

Synthesen und Strukturen neuer
Trifluormethylchalkogen-Verbindungen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln
vorgelegt von

Dipl. Chem. Hendrik T. M. Fischer

aus Leverkusen

M & S COPY-Druckhaus
Kerpener Straße 1, 50937 Köln

2007

Berichterstatter: Prof. Dr. D. Naumann

Priv-Doz. Dr. B. Hoge

Tag der mündlichen Prüfung: 06. Juli 2007

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Februar 2005 bis Mai 2007 am Lehrstuhl II für Anorganische und Allgemeine Chemie der Universität zu Köln unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. D. Naumann

angefertigt.

Herrn Prof. Dr. D. Naumann danke ich für die Bereitstellung des Themas, die förderlichen Diskussionen und die stete Motivation.

Herrn Priv.-Doz. Dr. B. Hoge danke ich für die Übernahme des Koreferates und die Hilfestellungen bei den quantenmechanischen Rechnungen.

Dank gebührt Herrn Dr. W. Tyrra für die stete Diskussionsbereitschaft, Anregungen im präparativen Bereich und für sein Wissen im Bereich der NMR-Spektroskopie.

Weiterer Dank gilt Herrn Dr. I. Pantenburg für Hilfestellungen im Bereich der Kristallstrukturanalyse; ihm und Fr. I. Müller danke ich für die unproblematische Nutzung der Messgeräte und ihr stetes Engagement.

Dank gebührt Frau Da. Naumann für die Aufnahme von NMR-Spektren, Frau N. Tosun und Frau S. Quadt für die Elementaranalysen und Frau A. Baum für die Aufnahme von IR-Spektren und massenspektrometrischen Untersuchungen.

Extra Dank sage ich meinen Kollegen Alex, Alfred, Astrid, Bert, Fr. Buslei, Daniela, Franz, Harald und Harald, Holger, Natalya, Nürgel, Patrick, Roland, Said, Silke, Sonja, Waldemar, Wieland und Yurii, die mich durch eine angenehme Arbeitsatmosphäre sehr unterstützten.

Nicht zuletzt bedanke ich mich von Herzen bei der großen Anteilnahme meiner Familie während der vergangenen 2 Jahre. Besonders meine Frau Kathrin hat durch Liebe und „viele Ertragen und Mittragen“ erreicht, dass ich mich ganz auf diese Arbeit konzentrieren konnte und trägt einen großen Anteil an derselbigen.

Abkürzungsverzeichnis

NMR-Spektroskopie

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
qi	Quintett
m	Multiplett
br	Breites Signal
δ	Chemische Verschiebung
J	Kopplungskonstante

Kristallstruktur-Bestimmung

a, b, c	Gitterkonstanten
α, β, γ	
Z	Formeleinheiten pro Elementar-Zelle
d	Bindungslänge
\angle	Winkel

Allgemein

RT	Raumtemperatur, i.d.R. 20 – 25°C	o	ortho
$h \cdot \nu$	Belichtung	m	meta
[PNP]	Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium	p	para
THF	Tetrahydrofuran	Ph	Phenyl
min	Minute(n)	Bz	Benzyl
h	Stunde(n)		
d	Tag(e)		
3z-4e-	3-Zentren-4-Elektronen-Bindung		
THF	Tetrahydrofuran		

Fluorberg Gemeint sind die fluorhaltigen Verbindungen des NMR-Gerätes (Teflon-Dichtungen), die in dem Bereich von ca. –130 ppm bis –180 ppm Resonanzen zeigen und einen „Berg“ im fourier-transformierten ^{19}F -NMR-Spektrum anzeigen. Dies führt dazu, dass in Proben geringer Konzentration die Integration der Signale, die im „Fluorberg“ liegen, nicht durchgeführt wird.

Inhaltsverzeichnis

1.0.0.0	Einleitung.....	3
2.0.0.0	Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse.....	7
2.1.0.0	Darstellung von [PNP][(TeCF ₃) ₃].....	7
2.2.0.0	Darstellung von [PNP][(TeCF ₃) ₂ SeCF ₃] und Versuch der Darstellung von [PNP][(TeCF ₃) ₂ SCF ₃] und [NMe ₄][(TeC ₆ F ₅) ₂ TeCF ₃].....	11
2.3.0.0	Darstellung von [PNP][(TeCF ₃) ₂ X], X = I, Br, Cl.....	16
2.4.0.0	Darstellung von [PNP][TeCF ₃ X ₂], X = I, Br, Cl.....	24
2.5.0.0	Darstellung von [PNP][TeCF ₃ F ₄] · MeCN.....	33
2.6.0.0	Darstellung von [NMe ₄][TeCF ₃ Cl ₄].....	38
2.7.0.0	Darstellung von [PNP][TeCF ₃ Br ₄].....	40
2.8.0.0	Darstellung von Te ₂ (CF ₃) ₂	46
2.9.0.0	Darstellung von Se ₂ (CF ₃) ₂	48
2.10.0.0	Umsetzung von Se ₂ (CF ₃) ₂ mit [NMe ₄][SeCF ₃].....	50
2.11.0.0	Umsetzung von Se ₂ (CF ₃) ₂ mit Halogeniden Cl ⁻ , Br ⁻ und I ⁻	51
2.12.0.0	Umsetzung von SeCF ₃ Br mit [PNP]X, X = Cl, Br.....	53
2.13.0.0	Umsetzung von [NMe ₄][SeCF ₃] mit Br ₂	59
2.14.0.0	Umsetzung von [NMe ₄][SeCF ₃] mit Chlorierungsmitteln.....	63
2.15.0.0	Umsetzung von [NMe ₄][SeCF ₃] mit XeF ₂	64
2.16.0.0	Quantenmechanische Rechnungen.....	65
3.0.0.0	Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen.....	68
4.0.0.0	Analyse- und Meßmethoden.....	71
5.0.0.0	Experimenteller Teil.....	73
5.1.0.0	Darstellung von [PNP][(TeCF ₃) ₃].....	73
5.1.1.0	Umsetzung von [NMe ₄][TeCF ₃] mit Te ₂ (CF ₃) ₂	73
5.1.2.0	Darstellung von [PNP][(TeCF ₃) ₃].....	74
5.1.3.0	Umsetzung von [NMe ₄][(TeCF ₃) ₃] mit [(15-K-5) ₂ Cs]I.....	75
5.1.4.0	Umsetzung von [PNP][(TeCF ₃) ₃] mit Te ₂ (CF ₃) ₂	75
5.2.0.0	Darstellung von [PNP][(TeCF ₃) ₂ SeCF ₃] und Versuch der Darstellung von [PNP][(TeCF ₃) ₂ SCF ₃] und [NMe ₄][(TeC ₆ F ₅) ₂ TeCF ₃].....	77
5.2.1.0	Darstellung von [PNP][(TeCF ₃) ₂ SeCF ₃].....	77
5.2.2.0	Umsetzung von [(15-K-5) ₂ Cs][SeCF ₃] mit Te ₂ (CF ₃) ₂	79
5.2.3.0	Versuch zur Darstellung von [PNP][(TeCF ₃) ₂ SCF ₃].....	80
5.2.4.0	Umsetzung von Te ₂ (C ₆ F ₅) ₂ mit [NMe ₄][TeCF ₃].....	81
5.3.0.0	Darstellung von [PNP][(TeCF ₃) ₂ X], X = I, Br, Cl.....	83
5.3.1.0	Darstellung von [PNP][(TeCF ₃) ₂ I].....	83
5.3.2.0	Darstellung von [PNP][(TeCF ₃) ₂ Br].....	84
5.3.3.0	Darstellung von [PNP][(TeCF ₃) ₂ Cl].....	85
5.4.0.0	Darstellung von [PNP][TeCF ₃ X ₂], X = I, Br, Cl.....	87
5.4.1.0	Darstellung von [PNP][TeCF ₃ I ₂].....	87
5.4.2.0	Darstellung von [PNP][TeCF ₃ Br ₂].....	89
5.4.3.0	Darstellung von [PNP][TeCF ₃ Cl ₂].....	91
5.5.0.0	Darstellung von [PNP][TeCF ₃ F ₄] · MeCN.....	94
5.6.0.0	Darstellung von [NMe ₄][TeCF ₃ Cl ₄].....	98
5.6.1.0	Umsetzung von [NMe ₄][TeCF ₃] mit Cl ₂	98
5.6.2.0	Umsetzung von [NMe ₄][TeCF ₃] mit Oxalylchlorid.....	99
5.6.3.0	Umsetzung von [NMe ₄][TeCF ₃ Cl ₂] mit PhICl ₂	100

5.7.0.0	Darstellung von [PNP][TeCF ₃ Br ₄]	103
5.8.0.0	Versuche zur Darstellung von Te ₂ (CF ₃) ₂	106
5.8.1.0	Umsetzung von [NMe ₄][TeCF ₃] mit [Cp ₂ Fe][BF ₄] in MeCN, 3:2	106
5.8.2.0	Umsetzung von [NMe ₄][TeCF ₃] mit [Cp ₂ Fe][BF ₄] in MeCN, 1:1	106
5.8.3.0	Umsetzung von [NMe ₄][TeCF ₃] mit [Cp ₂ Fe][BF ₄] in Pentan	108
5.9.0.0	Versuche zur Darstellung von Se ₂ (CF ₃) ₂	109
5.9.1.0	Umsetzungen von [NMe ₄][SeCF ₃] mit I ₂ in MeCN, 1:1	109
5.9.2.0	Umsetzungen von [NMe ₄][SeCF ₃] mit I ₂ in MeCN, 2:1	110
5.9.3.0	Darstellung von Se ₂ (CF ₃) ₂ , lösemittelfrei	111
5.10.0.0	Umsetzung von Se ₂ (CF ₃) ₂ mit [NMe ₄][SeCF ₃]	113
5.11.0.0	Umsetzung von Se ₂ (CF ₃) ₂ mit Halogeniden Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	114
5.11.1.0	Umsetzung von Se ₂ (CF ₃) ₂ mit [PNP]Cl	114
5.11.2.0	Umsetzung von Se ₂ (CF ₃) ₂ mit [PNP]Br·CH ₂ Cl ₂	114
5.11.3.0	Umsetzung von Se ₂ (CF ₃) ₂ mit [(15-K-5) ₂ Cs]I	115
5.11.4.0	Umsetzung von Se ₂ (CF ₃) ₂ mit NaI	115
5.11.5.0	Konzentrationsabhängige Umsetzung von Se ₂ (CF ₃) ₂ mit Cl ⁻	116
5.11.6.0	Konzentrationsabhängige Umsetzung von Se ₂ (CF ₃) ₂ mit Br ⁻	117
5.11.7.0	Konzentrationsabhängige Umsetzung von Se ₂ (CF ₃) ₂ mit I ⁻	118
5.11.8.0	Lösemittelfreie Umsetzung von Se ₂ (CF ₃) ₂ mit Halogeniden Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	119
5.12.0.0	Umsetzung von SeCF ₃ Br mit [PNP]X, X = Cl, Br	120
5.12.1.0	Umsetzung von SeCF ₃ Br mit [PNP]Cl	120
5.12.2.0	Umsetzung von SeCF ₃ Br mit [PNP]Br·CH ₂ Cl ₂	121
5.13.0.0	Umsetzung von [NMe ₄][SeCF ₃] mit Br ₂ 1:1	122
5.14.0.0	Umsetzung von [NMe ₄][SeCF ₃] mit Chlorierungsmitteln	128
5.15.0.0	Umsetzung von [NMe ₄][SeCF ₃] mit XeF ₂	131
6.0.0.0	Zusammenfassung	133
7.0.0.0	Literatur	137
	Anhang	144

1.0.0.0 Einleitung

Zentrale Thematik dieser Arbeit ist die Synthese und strukturelle Analyse neuer trifluormethylierter Selen(II)- und Tellur(II)-Halogenide. Im Speziellen werden die Halogenierungsprodukte (Iodierung, Bromierung, Chlorierung und Fluorierung) von Trifluormethylchalkogenaten(0), $[\text{ECF}_3]^-$ (E = Te, Se) beschrieben.

Ein Jahrhundert nach der Darstellung der ersten Organo-Element-Verbindung $\text{Et}_2\text{Te(II)}$ durch Wöhler im Jahre 1840^[1] gelang es der Gruppe um Emeléus und Haszeldine, die ersten Perfluororgano-Element-Verbindungen ICF_3 und IC_2F_5 zu synthetisieren^[2]. Durch diese Pionierarbeit sowie die Darstellung von $\text{Hg}(\text{CF}_3)\text{I}$ und $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ ^[3, 4] konnten sie und ihre Mitarbeiter in den Jahren 1949 bis 1958 die Trifluormethyl-Gruppe auf eine Vielzahl von Hauptgruppenelementen übertragen^[5, 6, 7, 8, 9] und weitere Arbeitsgruppen inspirieren, neuartige perfluorierte Verbindungen^[10, 11, 12] und Perfluoralkylgruppen-Überträger^[13, 14, 15, 16] bzw. Überträger-Systeme^[17, 18, 19] zu entwickeln.

Die Chemie der Perfluoralkyl-Chalkogen-Verbindungen begann 1950 mit den Darstellungen von $\text{S}(\text{CF}_3)\text{F}_5$, $\text{E}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{E}_2(\text{CF}_3)_2$ (E = S, Se)^[9, 20, 21, 22] und weiterer Verbindungen^[23]. 30 Jahre später konnten Naumann und Mitarbeiter gezielt $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ ^[12a] und erstmalig $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$ ^[24, 25] darstellen. Zwar ist schon 1963 ein Verfahren zur Darstellung von $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$ von Bell et al. ^[26] beschrieben worden, doch ist dieses Verfahren für die Darstellung größerer Mengen nicht geeignet.

Ein Großteil dieser Arbeit beschreibt Umsetzungen mit den Salzen $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$ ^[27, 28] und $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ ^[27, 29], in denen das Chalkogen die formale Oxidationsstufe 0 besitzt.

Dargestellt werden sie analog zu $[\text{NMe}_4][\text{SCF}_3]$ ^[30] durch Umsetzung von $[\text{NMe}_4]\text{F}$, Chalkogen und Me_3SiCF_3 .



Neben $[\text{TDAE}][\text{ECF}_3]$ (E = Se, Te) (TDAE = [Bis(dimethylamino)ethandiyliden]-bis(dimethylammonium) und $[\text{NMe}_4][\text{ECF}_3]$ sind nur vom Schwefel-Derivat weitere salzartige Verbindungen bekannt^[31]. Kovalent gebundene Trifluormethylselen(0)-

Verbindungen, z.B. $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$ ^[9], CuSeCF_3 ^[32] und AgSeCF_3 ^[33, 34], sind zahlreicher und auch schon seit längerem beschrieben. Die ersten kovalenten Trifluormethyltellur(0)-Element-Verbindungen publizierten Naumann und Kischkewitz ($\text{Hg}(\text{TeCF}_3)_2$ und $\text{Cd}(\text{TeCF}_3)_2$ ^[35]), Gall^[36] postulierte die Bildung von $\text{Zn}(\text{TeCF}_3)_2$ auf Grund ¹⁹F-NMR-spektroskopischer Hinweise, Haas et al.^[37] beschreiben $\text{Me}_3\text{SnTeCF}_3$ als Trifluormethyltellurylierungsmittel.

Die hier dargestellten Verbindungen werden im Weiteren auch in Bezug auf das Paraelement-Konzept diskutiert.

Unter Paraelementen werden nach Haas^[38, 39] diejenigen perfluorierten Molekülreste verstanden, welche einerseits durch die Vergleichbarkeit ihrer elektronischen Eigenschaften, andererseits durch formale Analogie-Betrachtungen bestimmten Elementen zuzuordnen sind. Historisch entwickelte sich das Paraelement-Konzept aus allgemeinen Sätzen. So aus dem Grimm'schen Hydrid-Verschiebungs-Satz^[40]: „Die bis zu vier Stellen vor einem Edelgas stehenden Elemente verändern ihre Eigenschaften durch Aufnahme von $a = 1, 2, 3$ und 4 Wasserstoffatomen derart, dass die entstehenden Molekülreste sich wie Pseudoatome verhalten, die den Elementen der im Periodensystem um a Gruppen rechts von ihnen stehenden Bezugselementen ähnlich sind.“, siehe Tabelle 1.1.

Tabelle 1.1: Schematische Darstellung des Grimm'schen Hydrid-Verschiebungs-Satzes.

C	N	O	F	Ne
	$\equiv\text{CH}$	$=\text{NH}$	$-\text{OH}$	FH
		$=\text{CH}_2$	$-\text{NH}_2$	OH_2
			$-\text{CH}_3$	NH_3
				CH_4

In Anlehnung an den Begriff der Pseudoelemente entwickelten Birkenbach und Kellermann 1925 den Begriff der Pseudohalogene, da bestimmte Molekülreste halogenähnliche Eigenschaften zeigen^[41]. Haas veröffentlichte 1982 das Periodensystem funktioneller Gruppen, in dem er einen Fluorid-Verschiebungssatz vorstellte: Diese daraus entwickelten „Ersatzelemente“ sind nicht isoelektronisch oder isoprotonisch zu ihren Bezugselementen und somit als Paraelemente zu bezeichnen. „Jedes Paraelement kann seinerseits nun als Ligand auftreten, d.h. man bekommt z.B. bei Verwendung des halogenähnlichen CF_3 -Restes (...) Paraelemente 1. Ableitung.(...) Setzt man Paraelemente 1. Ableitung als Ligand ein, so führt dieser Formalismus zu solchen 2. Ableitung.“

Tabelle 1.2: Schematische Darstellung Paraelemente nach A. Haas.

C	N	O	F	Ne
	$\equiv\text{CF}$	$=\text{NF}$	$-\text{OF}$	F_2
		$=\text{CF}_2$	$-\text{NF}_2$	OF_2
			$-\text{CF}_3$	NF_3
				CF_4

Tabelle 1.3: Schematische Darstellung Paraelemente 1. Ableitung nach A. Haas.

C	N	O	F	Ne
	$\equiv\text{CCF}_3$	$=\text{NCF}_3$	$-\text{OCF}_3$	$(\text{CF}_3)_2$
		$=\text{C}(\text{CF}_3)_2$	$-\text{N}(\text{CF}_3)_2$	$\text{O}(\text{CF}_3)_2$
			$-\text{C}(\text{CF}_3)_3$	$\text{N}(\text{CF}_3)_3$
				$\text{C}(\text{CF}_3)_4$

Beispielhaft werden die CF_3 -Gruppe als Paraelement bzw. die OCF_3 -Gruppe als Paraelement 1. Ableitung zu Fluor aufgefasst (siehe Tabelle 1.2 und Tabelle 1.3). Überträgt man diesen Gedanken weiter auf die Elemente höherer Perioden, folgt die in Tabelle 1.4 aufgeführte Analogie von Halogenen und Trifluormethylchalkogenen(0), der im Rahmen dieser Arbeit besondere Aufmerksamkeit geschenkt wird.

Tabelle 1.4: Trifluormethylchalkogen(0)-Gruppen als Parahalogene.

Element	Para-Element
F	OCF_3
Cl	SCF_3
Br	SeCF_3
I	TeCF_3
At	PoCF_3

Neuere, dieses Konzept unterstützende Ergebnisse veröffentlichten Naumann et al. in den Jahren 2004 bis 2006. So konnten $[\text{Au}(\text{TeCF}_3)_2]^{-[42]}$, $[\text{Au}(\text{SeCF}_3)_2]^{-[43]}$ sowie $[\text{Pt}_2(\text{ECF}_3)_6]^{2-[44]}$ (E = Se, Te) dargestellt und charakterisiert werden und sind in Bezug auf ihren Aufbau und ihre strukturellen Parameter direkt mit den analogen $[\text{AuX}_2]^{-[45, 46]}$ und $[\text{Pt}_2\text{X}_6]^{2-[47, 48]}$ (X = Br, I) vergleichbar (siehe Abbildung 1.1).

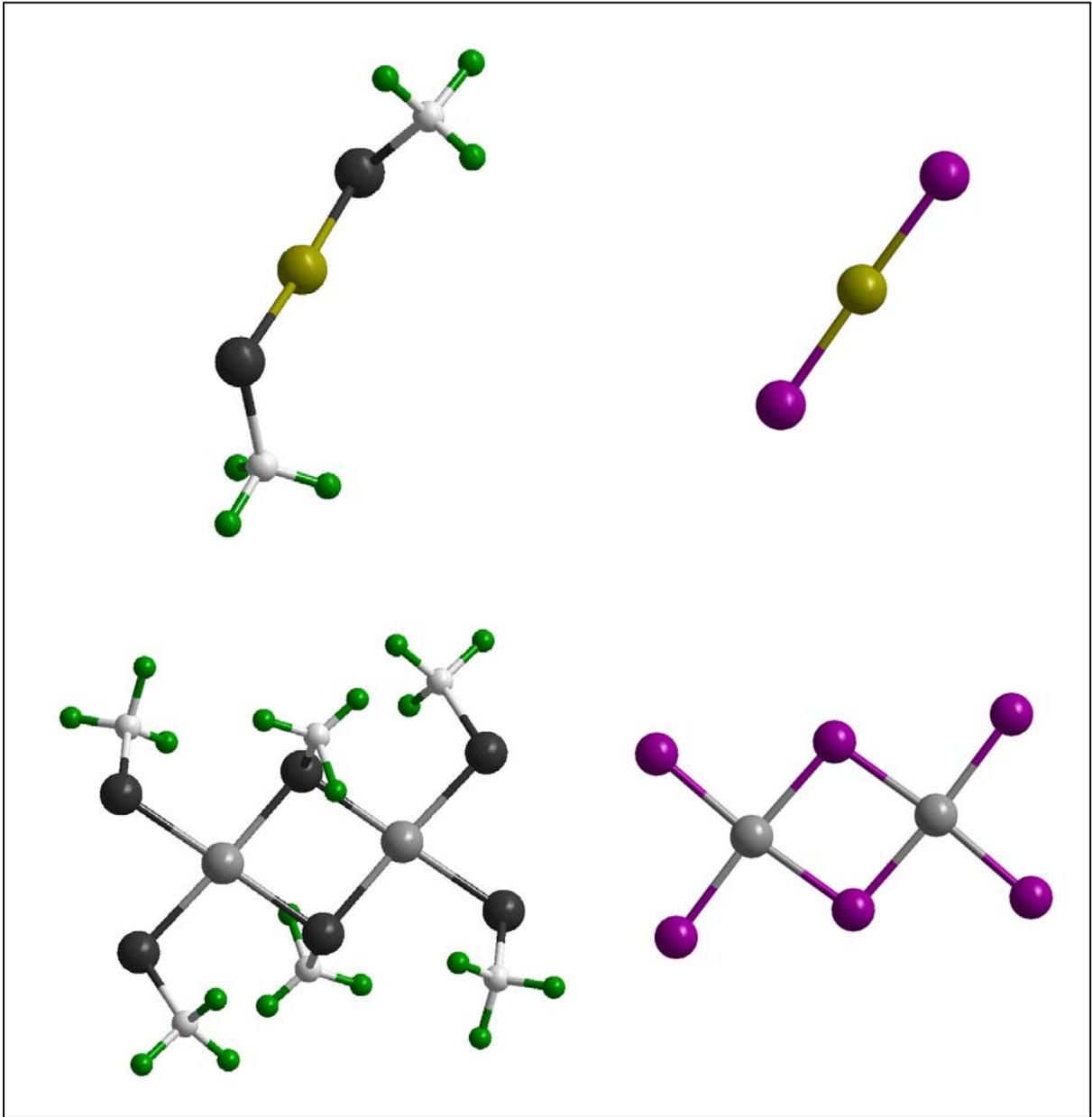


Abbildung 1.1: Analoge Struktur motive in $[\text{Au}(\text{TeCF}_3)_2]^-$ (links oben) und $[\text{AuI}_2]^-$ (rechts oben), sowie in $[\text{Pt}_2(\text{TeCF}_3)_6]^{2-}$ (links unten) und $[\text{Pt}_2\text{I}_6]^{2-}$ (rechts unten).

2.0.0.0 Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse

2.1.0.0 Darstellung von [PNP][(TeCF₃)₃]

Tris(trifluormethyltellurat)(1-) wird durch Reaktion von Bis(trifluormethyl)ditellur(I) (TeCF₃)₂ mit Trifluormethyltellurat(0) [TeCF₃]⁻ dargestellt^[49].

Neben zahlreichen Polytelluriden^[50, 51, 52] so zum Beispiel Te₃²⁻ und Te₃⁴⁻, sind Tri(organotellurate) mit einer linearen Te-Te-Te-Einheit nur im Fall des [(TePh)₃]⁻ beschrieben worden. Dargestellt wird [(TePh)₃]⁻ zum einen durch Reduktion von Diphenylditellur(I) mittels eines Samarium-Komplexes^[53] bzw. durch NaBH₄^[54], zum anderen durch Addition von LiTePh an (TePh)₂^[53].

[(TeCF₃)₃]⁻ kann als [NMe₄]⁻, bzw. [PNP]-Salz isoliert werden. Dabei zeigt sich, dass das [PNP]-Salz wesentlich stabiler in Bezug auf thermische Belastbarkeit und Zersetzung an Luft ist. Aus diesem Grund wurden NMR-spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen an dem PNP-Salz durchgeführt. [PNP][(TeCF₃)₃] ist gut löslich in Nitrilen, Essigsäureethylester, THF, Dichlormethan und Benzol, weniger löslich in Toluol und Diethylether und unlöslich in Alkanen und Wasser. Es kann mehrere Tage unter Wasser ohne sichtbare Zersetzung gelagert werden. In einer wässrigen Acetonitril-Lösung zersetzt es sich jedoch in TeO₂, CF₃H und weitere, nicht identifizierte Komponenten.

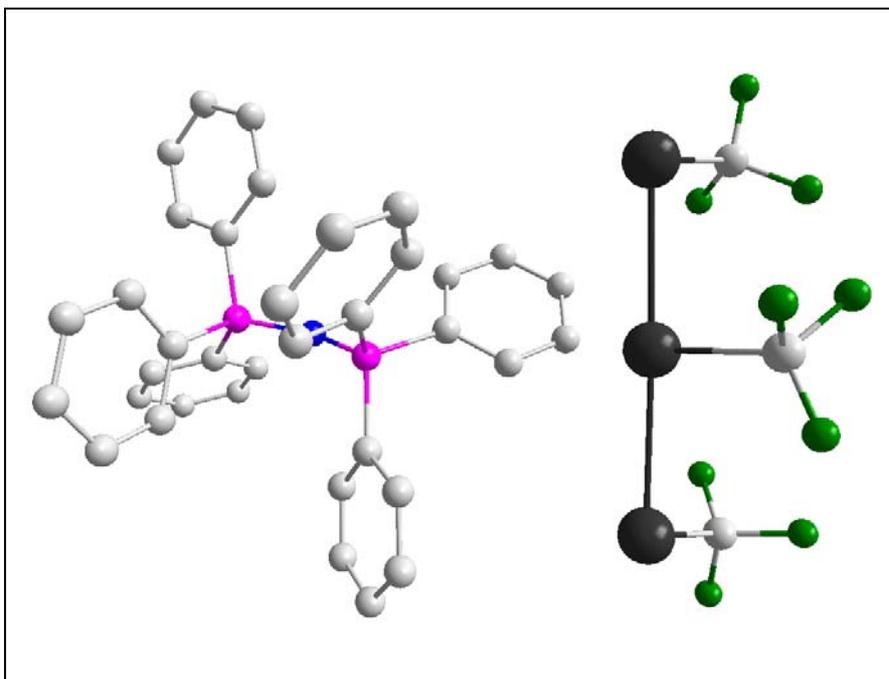


Abbildung 2.1: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von [PNP][(TeCF₃)₃].

Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-tris(trifluormethyltellurat)(1-) wird durch Kristallisation bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ als roter, kristalliner Feststoff erhalten und besitzt einen Zersetzungspunkt von 80 bis $82\text{ }^{\circ}\text{C}$. Das Salz kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 (Nr. 2) mit folgenden Zellparametern: $a = 1094,4(1)$, $b = 1170,4(1)$, $c = 1666,3(1)$ pm, $\alpha = 82,03(1)$, $\beta = 78,80(1)$, $\gamma = 84,59(1)^{\circ}$ und $Z = 2$. Die Kristallstruktur wird durch verzerrt lineare Einheiten des Anions (nahezu C_{2v} -Symmetrie) aufgebaut, die in ein $[\text{PNP}]^+$ -Netz eingearbeitet sind. Dabei werden keine signifikant kurzen Abstände zwischen dem Anion und dem Kation beobachtet; die kürzeste Te-H-Bindungslänge beträgt 338,8 pm und ist länger als die Summe der van-der-Waals-Radien^[55] (siehe Abbildung 2.1). Die Tellur-Tellur Bindungslängen betragen 296,9(1) und 298,3(1) pm und sind charakteristisch für trimere, linear verknüpfte Tellur-Einheiten^[53, 54] (siehe Abbildung 2.2).

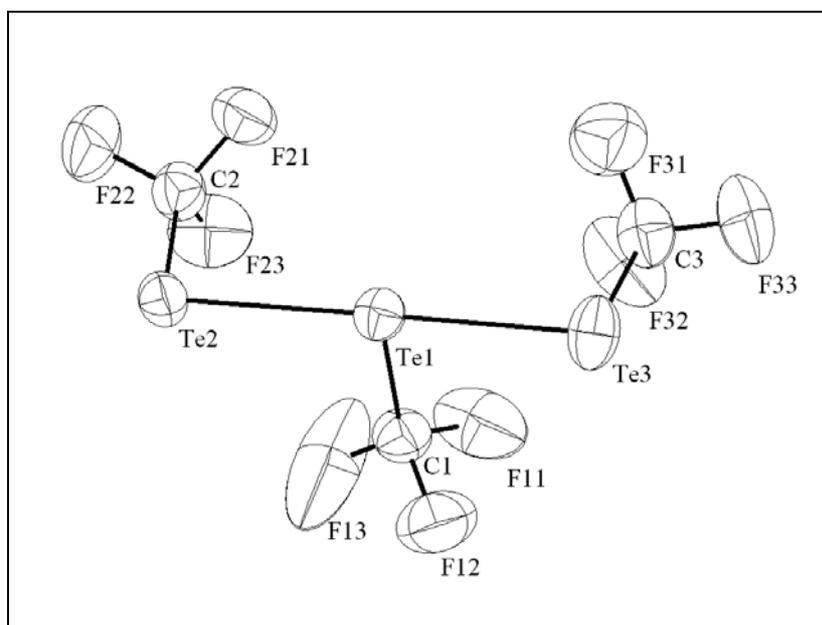
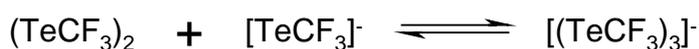


Abbildung 2.2: Molekülstruktur des Tris(trifluormethyltellurat)(1-)-Anions.

Die Te-C-Bindungslänge der zentralen TeCF_3 -Einheit unterscheidet sich von denen der terminalen TeCF_3 -Einheiten: So ist die Bindungslänge Te1-C1 (218,0(5) pm) wesentlich länger als die von Te2-C2 (214,1(5) pm) und Te3-C3 (213,7(7) pm). Die Te-Te-Bindungslängen betragen 296,9(1) und 298,3(1) pm. Im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen $(\text{TeCF}_3)_2$ und $[\text{TeCF}_3]^-$ entspricht die Te-C-Bindungslänge der zentralen TeCF_3 -Einheit (218,0(5) pm) der in $(\text{TeCF}_3)_2$ ^[56] (218,6(6) und 217,5(6) pm), während die Te-C-Bindungslänge der terminalen TeCF_3 -Einheiten vergleichbar mit dem kurzen Te-C-Abstand in isoliertem $[\text{TeCF}_3]^-$ ^[27] (212,1(4) pm) ist. Desweiteren sind die Tellur-Tellur-Bindungslängen in Vergleich zu $(\text{TeCF}_3)_2$ um ca. 30 bis 31 pm verlängert. Diese

Befunde können mit dem Vorliegen einer 3z-4e-Bindung erklärt werden, während die pseudotrigonal-bipyramidale Struktur dieses AB₂CE₂-Moleküls den Regeln des VSEPR-Modells folgt. Im Feststoff kann das Anion somit als ein Trifluormethylbis(trifluormethyltellurato(0))tellurat(II), [(F₃C)Te^{II}(Te⁰CF₃)₂]⁻, beschrieben werden.

In Lösung wird sowohl in den ¹⁹F-, ¹³C- und ¹²⁵Te-NMR-Spektren ausschließlich ein Signal für das Anion detektiert, δ(¹⁹F) = -17,8 (s) ppm, ²J(¹⁹F-¹²⁵Te) = 227, ²J(¹⁹F-¹²³Te) = 189 Hz, δ(¹³C) = 94,3 (q) ppm, ¹J(¹³C-¹⁹F) = 355 Hz, δ(¹²⁵Te) = 684 ppm (q, breit). Ein Herabsetzen der Messtemperatur auf bis zu -80 °C (MeCN / EtCN-Gemisch als Lösemittel) führt nicht zu einer Aufspaltung des Signals. Dies lässt den Schluß zu, dass in Lösung ein dynamisches Gleichgewicht zwischen [(TeCF₃)₃]⁻, (TeCF₃)₂ und [TeCF₃]⁻ vorliegt und die Austauschprozesse relativ schnell stattfinden. Ein analoges Gleichgewicht wird auch für [I₃]⁻ in Lösung formuliert:



Tris(trifluormethyltellurat)(1-) stellt dabei den Anfangspunkt eines fließenden Übergangs hin zum Triiodid dar, dessen Zwischenstufen [(TeCF₃)₂I]⁻ und [TeCF₃I₂]⁻ im Rahmen dieser Arbeit erstmalig beschrieben und in den weiteren Kapiteln behandelt werden (siehe Abbildung 2.3 und Kapitel 2.3.0.0 und 2.4.0.0).

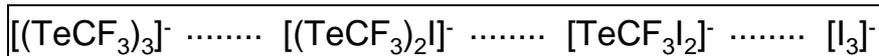


Abbildung 2.3: Der fließende Übergang von Tris(trifluormethyltellurat)(1-) zum Triiodid.

Bezug nehmend auf das Paraelement-Konzept^[38, 39] ist [PNP][(TeCF₃)₃] direkt vergleichbar mit [PNP][I₃], dessen Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung Tebbe und Krauss 1990 publizierten^[57]. Beide Salze kristallisieren in der Raumgruppe P-1, die Gitterparameter sind nahezu identisch. Betrachtet man Ausschnitte der Kristallstrukturen in Blickrichtung der b-Achsen (siehe Abbildung 2.4), so können keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Obwohl beide Verbindungen nicht isostrukturell sind, so wird doch mit dieser Gegenüberstellung die Analogie von I und TeCF₃ in einer Verbindung erneut bestätigt.

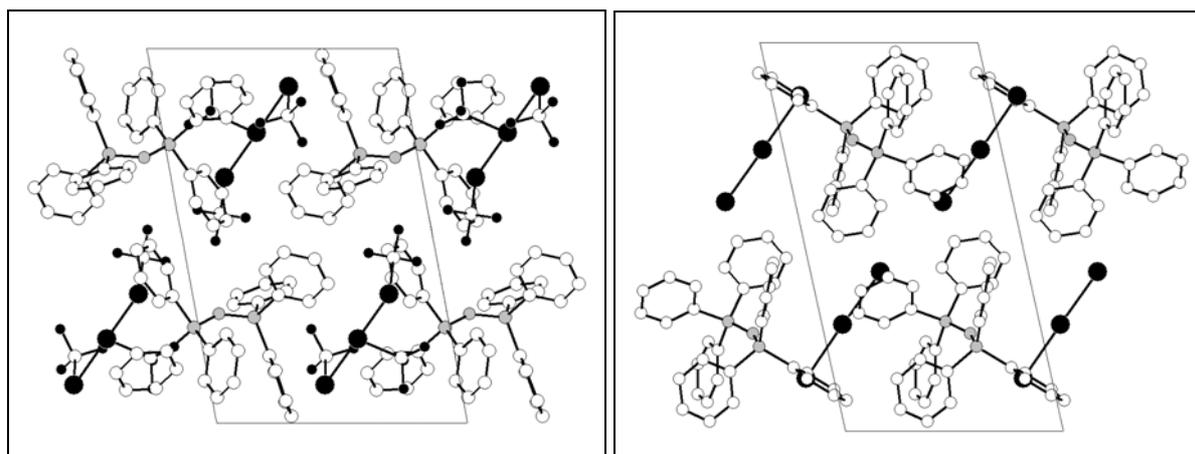


Abbildung 2.4: Ausschnitt aus den Kristallstrukturen von $[PNP][(TeCF_3)_3]$ (links) und $[PNP][I_3]$ (rechts) in Blickrichtung der b-Achse. H-Atome der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt.

Versuche zur Isolation von $[(15-K-5)_2Cs][(TeCF_3)_3]$ (siehe 5.1.3.0) führten nicht zum Erfolg. Die Substanz schmilzt bei dem Isolationsversuch und zeigt schnell eine Trübung, die eine Einkristallstruktur-Analyse selbst bei tieferen Temperaturen nicht mehr möglich macht.

Tabelle 2.1: ^{19}F -NMR-Daten unterschiedlicher trifluormethylierter Tellur-Verbindungen.

Verbindung	Formale Oxidationsstufe des Tellurs	δ [ppm]	$^2J(^{125}Te-^{19}F)$ [Hz]	Verweis
$[TeCF_3]^-$	0	+ 0,1	244,1	
$[(TeCF_3)_3]^-$	+ 1/3	- 17,8	227,4	5.1.2.0
$[(TeCF_3)_5]^-$	+ 1/5	- 19,5	198,1	5.1.4.0
$Te_2(CF_3)_2$	+ 1	- 26,6	126,3	[58]

Durch die Umsetzung von $[PNP][(TeCF_3)_3]$ mit $Te_2(CF_3)_2$ im Verhältnis 1:1 (siehe 5.1.4.0) wurde versucht, $[(TeCF_3)_5]^-$ darzustellen. Der Nachweis in Substanz gelingt nicht. Durch Abkühlen auf -78 °C kann kein Feststoff isoliert werden, weiter führt Einengen der Lösung im Hochvakuum zu einer Entfernung von $Te_2(CF_3)_2$ aus dem Reaktionsansatz. In Lösung ist die Existenz eines Anion der Zusammensetzung $[(TeCF_3)_5]^-$ jedoch wahrscheinlich. Der Verlauf der NMR-spektroskopischen Daten (siehe Tabelle 2.1) ist regelmäßig und somit ein Argument für die Existenz des $[(TeCF_3)_5]^-$ in Lösung. Als weiteres Argument für die Existenz eines $[(TeCF_3)_5]^-$ ist, dass die nach dem Para-Element-Konzept analoge Verbindung $[I_5]^-$ und höhere Polyiodide^[59] bekannt und strukturell charakterisiert sind.

2.2.0.0 Darstellung von [PNP][(TeCF₃)₂SeCF₃] und Versuch der Darstellung von [PNP][(TeCF₃)₂SCF₃] und [NMe₄][(TeC₆F₅)₂TeCF₃]

Durch die Umsetzung von [NMe₄][SeCF₃] mit Te₂(CF₃)₂ im Verhältnis 1:1 wird [NMe₄][(TeCF₃)₂SeCF₃] dargestellt. Durch Umsalzen mit [PNP]Cl kann das entsprechende [PNP]-Salz isoliert werden. Kristallisationsversuche von [(15-K-5)₂Cs][(TeCF₃)₂SeCF₃] waren im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgreich.

Im ¹⁹F-NMR-Spektrum werden für das Anion in MeCN zwei Resonanzen detektiert, $\delta(^{19}\text{F}) = -20,5$ (s) ppm mit $^2J(^{19}\text{F}-^{77}\text{Se}) = 59$ und $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 326$ Hz, sowie $\delta(^{19}\text{F}) = -23,2$ (s) ppm mit $^2J(^{19}\text{F}-^{125}\text{Te}) = 209$, $^2J(^{19}\text{F}-^{123}\text{Te}) = 175$, $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 356$ Hz.

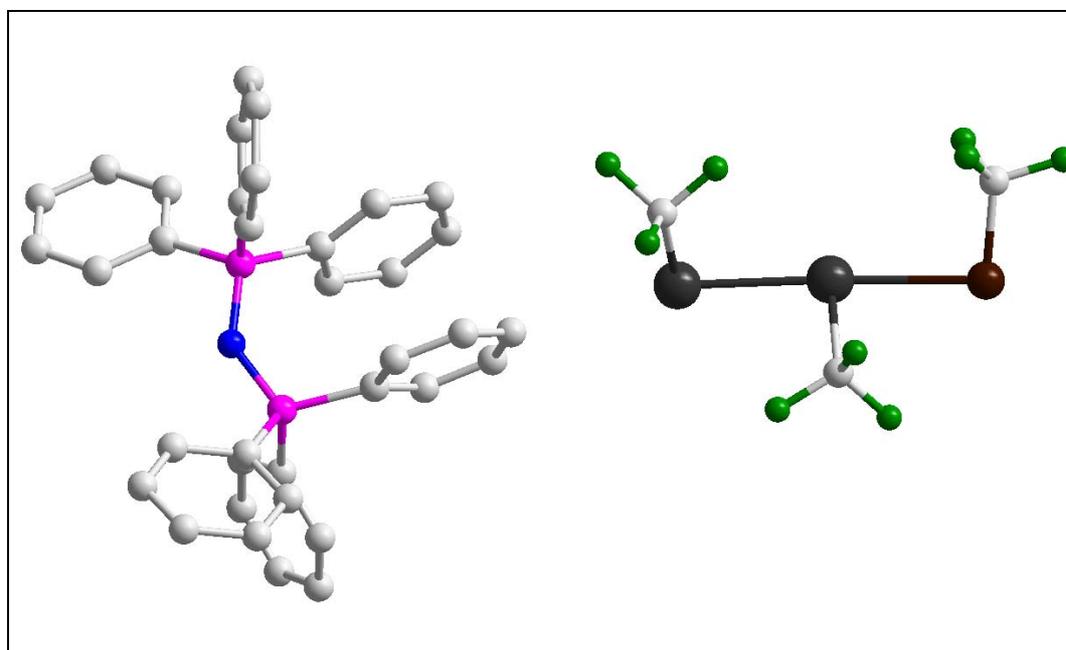


Abbildung 2.5: Asymmetrische Einheit von [PNP][(TeCF₃)₂SeCF₃].

Nach wenigen Tagen erfolgt die Kristallisation von [PNP][(TeCF₃)₂SeCF₃] aus einer ca. -30°C kalten MeCN-Lösung. Rote, durchscheinende Einkristalle konnten isoliert und einer Röntgenstrukturanalyse zugänglich gemacht werden. Die entsprechende Kristallstruktur ist in der Raumgruppe P-1 mit $a = 986,0(1)$, $b = 1348,7(2)$, $c = 1658,1(2)$ pm, $\alpha = 82,47(1)$, $\beta = 76,74(1)$, $\gamma = 71,52(1)^\circ$, $Z = 2$ gelöst und verfeinert worden.

Schon aus der Reaktionsführung folgernd, die analog zur Darstellung von [(TeCF₃)₃] (2.1.0.0) und [(TeCF₃)₂X] X = I, Br, Cl (2.3.0.0) ausgeführt wurde, sollte [(TeCF₃)₂SeCF₃] einen ähnlichen Aufbau aufweisen. Dies bestätigt der Vergleich der strukturellen Parameter (siehe Tabelle 2.2). Wie in Abbildung 2.6 zu erkennen ist, liegt eine nahezu lineare Anordnung von Te-Te-Se (175,3(1)°) vor. Die Bindungslänge Te-Te ist ein wenig geringer

als in $[(\text{TeCF}_3)_3]^-$, jedoch noch größer als in $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$ bzw. in $[(\text{TeCF}_3)_2\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$). Die Bindungslänge Te-Se innerhalb des Anion ist mit 290,9(1) pm größer als die von Te-Te. Dies ist auf Grund des geringeren Atomradius des Selens zunächst auffallend. Begründet werden muss dies mit einer nur schwachen Wechselwirkung der SeCF_3 -Gruppe mit der $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$ -Einheit. Eine vergleichbar schwache Wechselwirkung eines Halogenides mit $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$ wird in 2.3.0.0 diskutiert. Die Schwäche der vorliegenden Te-Se CF_3 -Bindung äußert sich auch im Verhalten bei Druckerniedrigung: Durch Einengen von Salzen des $[(\text{TeCF}_3)_2\text{SeCF}_3]^-$ in Lösung im Hochvakuum wird zunehmend $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$ in einer -196°C kalten Kühlfalle aufgefangen. Desweiteren wird der typische Geruch von $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$ über isolierten Kristallen der $[(\text{TeCF}_3)_2\text{SeCF}_3]^-$ -Salze intensiv bemerkt. Eine nach dem Paraelement-Konzept zu $[(\text{TeCF}_3)_2\text{SeCF}_3]^-$ analoge Verbindung ist $[(\text{TeCF}_3)_2\text{Br}]^-$. Hier findet man eine Te-Br-Bindungslänge von 302,3(1) pm.

Tabelle 2.2: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [$^\circ$] der Anionen $[(\text{TeCF}_3)_2\text{X}]^-$.

X =	TeCF₃	SeCF₃	I	Br	Cl
d (Te-Te)	296,9(1)	284,8(1)	277,6(1)	277,3(1)	278,1(1)
d (Te-X)	298,3(1)	290,9(1)	323,9(1)	302,3(1)	283,5(1)
\angle (Te-Te-X)	177,82(1)	175,3(1)	177,4(1)	177,7(1)	175,0(1)

Senkrecht zu dieser trimeren Einheit stehen die CF_3 -Gruppen. Im Gegensatz zu $[(\text{TeCF}_3)_3]^-$ sind die terminalen CF_3 -Gruppen nicht parallel, sondern um ca. -38° gegeneinander verdreht.

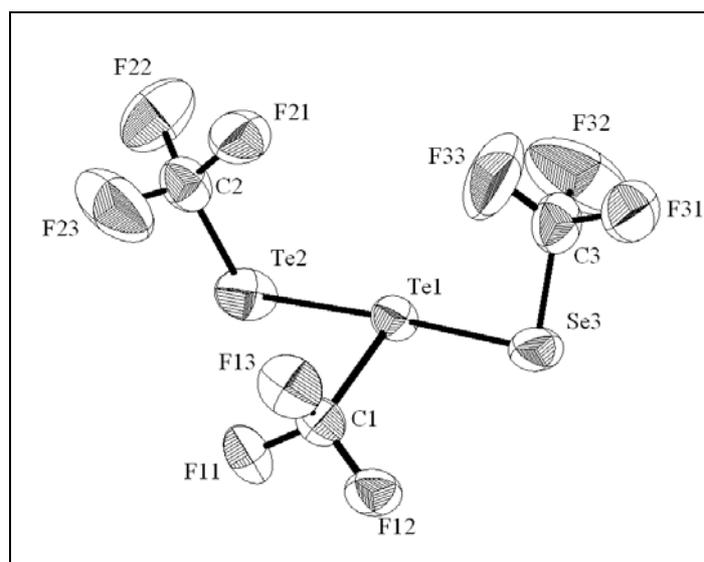


Abbildung 2.6: Molekülstruktur des Anions von $[\text{PNP}][(\text{TeCF}_3)_2\text{SeCF}_3]$.

Es werden jeweils eine größere ($d(\text{Te1-C1}) = 220,4(8) \text{ pm}$) und eine geringere ($d(\text{Te2-C2}) = 211,7(10) \text{ pm}$) Te-C-Bindungslänge beobachtet; dies entspricht einem allgemeinem Trend innerhalb des hier vorgestellten Systems $[(\text{TeCF}_3)_2\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{TeCF}_3, \text{SeCF}_3, \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$). Das Anion (siehe Abbildung 2.7) liegt isoliert innerhalb eines $[\text{PNP}]^+$ -Netzwerkes, signifikante Anionen-Kationen-Wechselwirkungen, d.h. $\text{P}\cdots\text{F}$ -Kontakte werden nicht beobachtet.

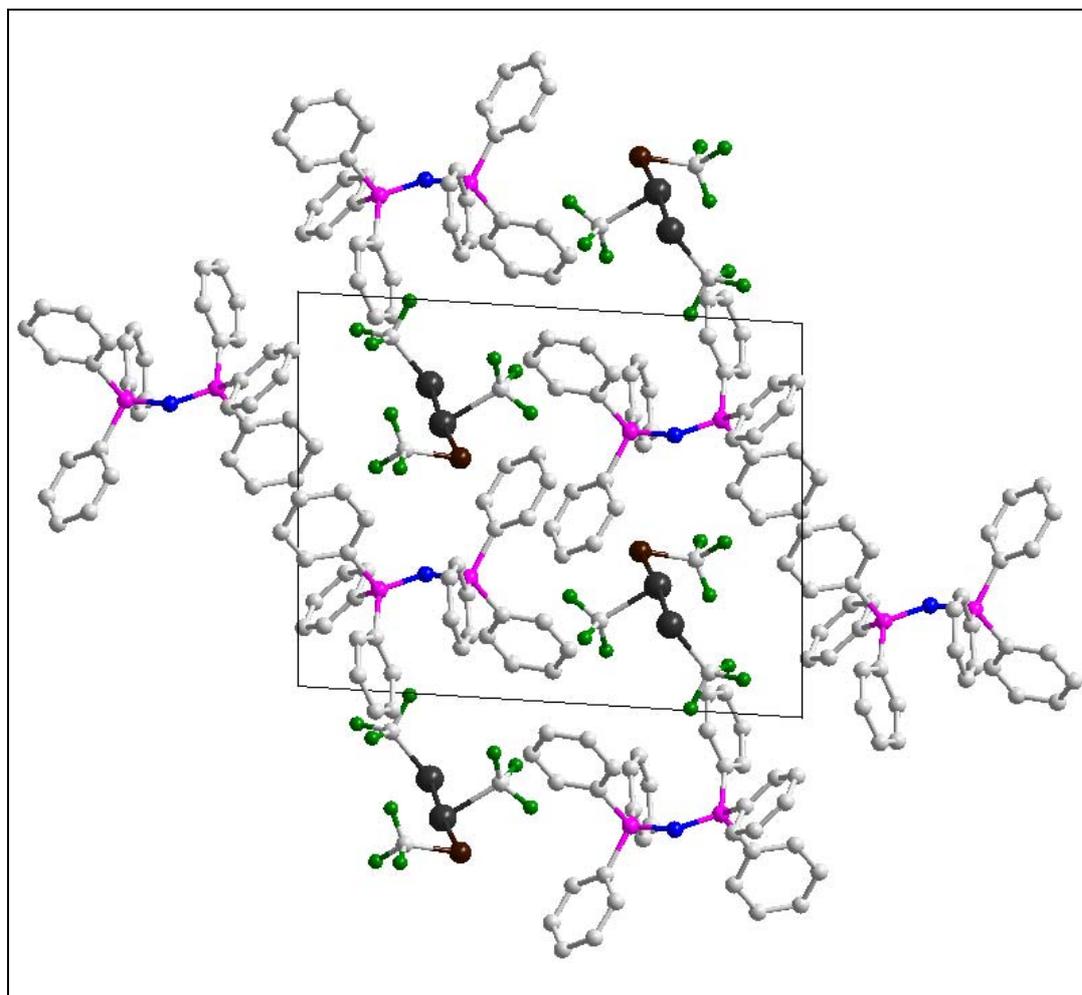


Abbildung 2.7: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{PNP}][(\text{TeCF}_3)_2\text{SeCF}_3]$ in Blickrichtung der a-Achse.

Bei dem Versuch der Darstellung von $[(\text{TeCF}_3)_2\text{SCF}_3]^-$ wurden Bis(trifluormethyl)ditellur(I) und $[\text{NMe}_4][\text{SCF}_3]$ in einem Glas-Gefäß umgesetzt und anschließend von der Reaktionslösung ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen. Das Signal bei $-24,3 \text{ ppm}$, welches am intensivsten ist, kann zunächst im Vergleich mit den ^{19}F -NMR-Verschiebungen des $[(\text{TeCF}_3)_2\text{SeCF}_3]^-$ -Anions einem $[(\text{TeCF}_3)_2\text{SCF}_3]^-$ -Anion zugeordnet werden. Diese Zuordnung ist jedoch nicht sicher: Einerseits erwartet man analog zu $[(\text{TeCF}_3)_2\text{SeCF}_3]^-$ zwei Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum. Dies wird jedoch nicht beobachtet. Das Signal bei $-18,1 \text{ ppm}$ kann nicht den Resonanzen der SCF_3 -Gruppe zugeordnet werden, da in diesem Fall ein

Verhältnis der Integrale von 1:2 beobachtet werden müsste. Andererseits kann ein dynamisches System wie in $[(\text{TeCF}_3)_3]^-$, in dem nur ein Signal im ^{19}F -NMR-Spektrum beobachtet wird, nicht vollständig ausgeschlossen werden. Es wird postuliert, dass in dem Anion der Zusammensetzung $[(\text{TeCF}_3)_2\cdots\text{SCF}_3]^-$ die Bindung der $(\text{TeCF}_3)_2$ -Einheit zur SCF_3 -Gruppe sehr schwach ist und im Trend mit der Abnahme der $(\text{TeCF}_3)_2\cdots\text{ECF}_3$ -Bindungsstabilität ($\text{E} = \text{Te}, \text{Se}, \text{S}$) liegt. Dieser Stabilitätsverlust kann mit der zunehmenden Härte (nach dem HSAB-Konzept^[60]) des zunehmend leichteren Chalkogens in Trifluormethylchalkogenaten begründet werden. Tellur wird in dieser elektronischen Umgebung als recht weich betrachtet. Es werden neben den drei Signalen bei -0,8 ppm, -18,1 ppm und -24,3 ppm, die im Bereich niedervalenter trifluormethylierter Chalkogenate liegen, eine Vielzahl weiterer Verbindungen detektiert: $[\text{TeCF}_3\text{F}_4]$, $[\text{BF}_4]$, CF_3H und weitere, nicht identifizierte Verbindungen. Bei dieser Umsetzung finden also schon nach wenigen Minuten derlei Redox-Prozesse und Reaktionen statt, dass Tellur(IV)-Spezies entstehen, und sogar ein Angriff der Glaswand nicht unwahrscheinlich ist (Nachweis von $[\text{BF}_4]$). Bei dem anschließenden Umsalzungs-Versuch mit $[\text{PNP}]\text{Cl}$ kann kristallin ausschließlich $[\text{PNP}][\text{TeCF}_3\text{F}_4]\cdot\text{MeCN}$ erhalten werden. Das Signal bei -0,8 ppm wird $[\text{TeCF}_3]$ zugeordnet, das Signal bei -18,1 ppm liegt im Verschiebungsbereich des $[(\text{TeCF}_3)_3]^-$. Dies sind mögliche Reduktionsprodukte des $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$ und sie treten mit annähernd gleicher Intensität wie das Oxidationsprodukt $[\text{TeCF}_3\text{F}_4]$ auf. Die oben diskutierte Instabilität eines möglichen $[(\text{TeCF}_3)_2\text{SCF}_3]^-$ scheint also zu einer Disproportionierung führen.

Allgemein ist festzuhalten, dass die Reaktion von $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$ mit $[\text{TeCF}_3]^-$ glatt abläuft, quasi auch als ausschließliche Addukt-Bildung verstanden werden kann, dagegen die Reaktion mit den leichteren Trifluormethylchalkogenaten(0) $[\text{SeCF}_3]^-$ und $[\text{SCF}_3]^-$ zu einer Vielzahl an Nebenprodukten führt. Die Bildung von $[(\text{TeCF}_3)_2\text{SCF}_3]^-$ kann nicht ausgeschlossen werden, experimentelle Befunde für dieses Anion fehlen bislang jedoch. Als Lösung dieses präparativen Problemes böte sich die Reaktion in Teflon-Gefäßen (Verhinderung der Reaktion mit der Glaswand), bei tieferen Temperaturen und / oder unter Variation des Lösemittels an.

Bei dem Versuch zur Darstellung von $[(\text{TeC}_6\text{F}_5)_2\text{TeCF}_3]^-$ wurden in Acetonitril bei RT Bis(pentafluorphenyl)ditellur(I) mit $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$ im Verhältnis 1:1 in Analogie zur Darstellung von $[(\text{TeCF}_3)_3]^-$ (siehe 2.1.0.0) umgesetzt. Schon nach wenigen Minuten Reaktionszeit kann NMR-spektroskopisch der Abbau des $\text{Te}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ und Bildung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ und einer Vielzahl von nicht identifizierten Produkten beobachtet werden. Nach Ablauf von einer Stunde ist der Abbau von $\text{Te}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ vollständig, im fluoraromatischen Bereich werden

ausschließlich Resonanzen des Pentafluorbenzol C_6F_5H detektiert, während $[TeCF_3]^-$ nahezu unverändert vorliegt. Es wird angenommen, dass $Te_2(C_6F_5)_2$ mit Acetonitril unter Protonen-Abstraktion vollständig abreagiert. Der Ansatz wurde verworfen und keine weitere Analytik durchgeführt.

2.3.0.0 Darstellung von [PNP][(TeCF₃)₂X], X = I, Br, Cl

Die Darstellung von [PNP][(TeCF₃)₂X]^[49, 61], X = I, Br, Cl gelingt über die Reaktion von äquimolaren Mengen (TeCF₃)₂ mit dem entsprechenden [PNP]-Halogenid ([PNP]Cl, [PNP]Br·CH₂Cl₂ und [PNP]I) bei RT in Acetonitril. Formal können die Anionen nach dem Paraelement-Konzept^[38, 39] Tri-Halogeniden ([I₂X]⁻, X = I, Br, Cl) zugeordnet werden. [(TeCF₃)₂I]⁻ ist somit ein Tri-Paraiodid und kann in den fließenden Übergang vom Tris(trifluormethyltellurat)(1-) zum Triiodid eingeordnet werden (siehe Abbildung 2.3). Alle drei Verbindungen [PNP][(TeCF₃)₂X], X = I, Br, Cl, zeigen ein vergleichbares dynamisches Verhalten in Lösung. Sie kristallisieren isostrukturell in der triklinen Raumgruppe P-1. Dabei ändern sich die Zellparameter mit der Größe des Halogenides.

In Lösung ist das Addukt aus Bis(trifluormethyl)ditellur(I) und dem Halogenid im dynamischen Gleichgewicht mit den dissoziierten Teilchen.



Dies zeigt sich durch den Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten, welche in identischem Lösungsmittel (CD₃CN) und bei gleicher Konzentration (47 mmol/L) aufgenommen wurden (siehe Tabelle 2.3). Die ¹²⁵Te-NMR-Verschiebungen sind identisch im Falle der drei Anionen und unterscheiden sich signifikant von dem Wert des Bis(trifluormethyl)ditellurs(I), was auf ein schwaches Addukt in Lösung schließen lässt.

Tabelle 2.3: NMR-Daten von [PNP][(TeCF₃)₂X] (X = I, Br, Cl) und (TeCF₃)₂ in CD₃CN, 47mmol/L.

	X =	I	Br	Cl	(TeCF₃)₂
δ ¹⁹ F / ppm		-26.5	-26.6	-26.6	-26.6
δ ¹³ C / ppm		92.0	89.6	89.9	89.4
δ ¹²⁵ Te / ppm		739	738	739	724
² J(¹²⁵ Te, ¹⁹ F) / Hz		154	162	168	124
¹ J(¹³ C, ¹⁹ F) / Hz		360	358	358	358

Die Tatsache, dass die ¹⁹F-NMR Daten sich nicht signifikant voneinander unterscheiden, macht es jedoch wahrscheinlich, dass das obige Gleichgewicht nahezu auf der Seite der

dissoziierten Teilchen liegt. Der Vergleich der Kristallparameter (siehe Tabelle 2.4) zeigt an, dass es sich um isostrukturelle Verbindungen handelt.

Tabelle 2.4: Zellparameter von $[PNP][(TeCF_3)_2X]$, isostrukturell in P-1.

	X = I	Br	Cl
a / pm	1053,3	1045,1	1037,1
b / pm	1310,5	1298,3	1305,0
c / pm	1542,5	1540,7	1530,6
$\alpha / ^\circ$	68,87	68,06	67,44
$\beta / ^\circ$	89,08	88,51	87,56
$\gamma / ^\circ$	83,26	82,87	82,20
$V / 10^6 \cdot \text{pm}^3$	1969,7	1923,7	1895,2
Farbe	Rot-orange	Orange	Gelb

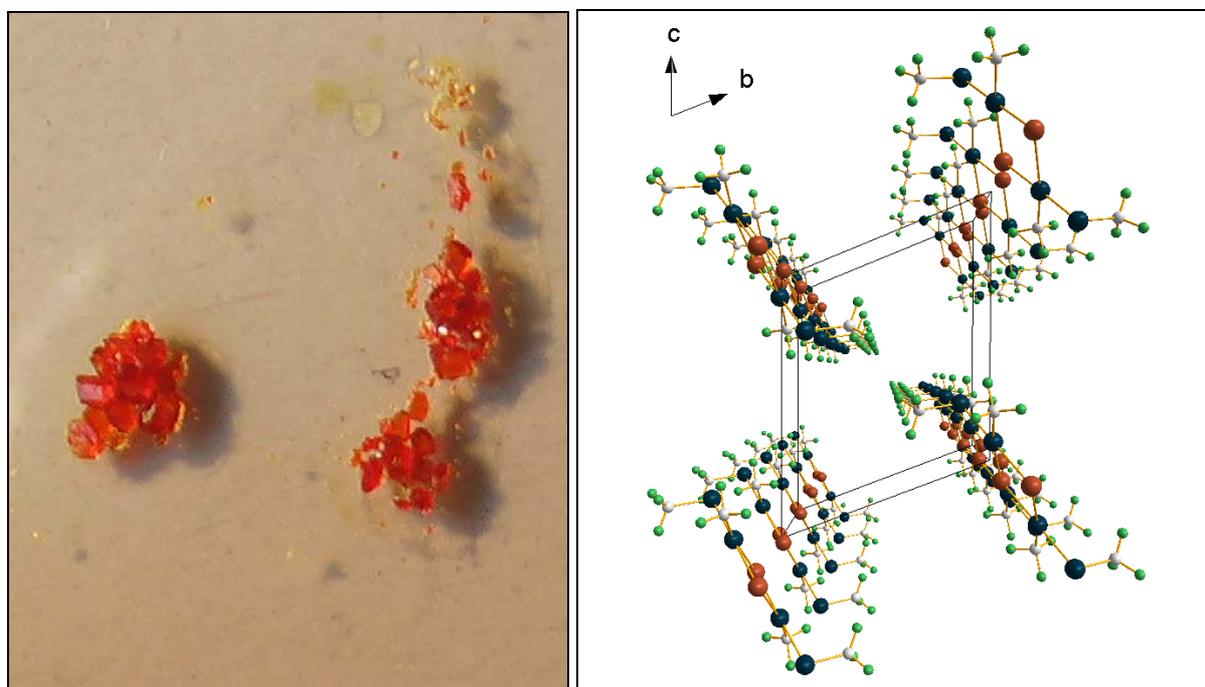


Abbildung 2.8: Links: Kristalle des $[PNP][(TeCF_3)_2I]$ auf einem Objektträger. Rechts: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[PNP][(TeCF_3)_2Br]$ in Blickrichtung der a-Achse. Die $[PNP]^+$ -Kationen sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Dabei ändert sich das Zellvolumen mit der Größe des Halogenides. Auch die a-Achse verkürzt sich in regelmäßigen Schritten ausgehend vom Iod-Derivat hin zum Chlor-Derivat.

Dies kann man mit der Ausrichtung der Halogenide in Richtung der *a*-Achse erklären (siehe Abbildung 2.8, rechts).

Die Ähnlichkeit der drei Strukturen wird ebenfalls in Abbildung 2.9 sichtbar.

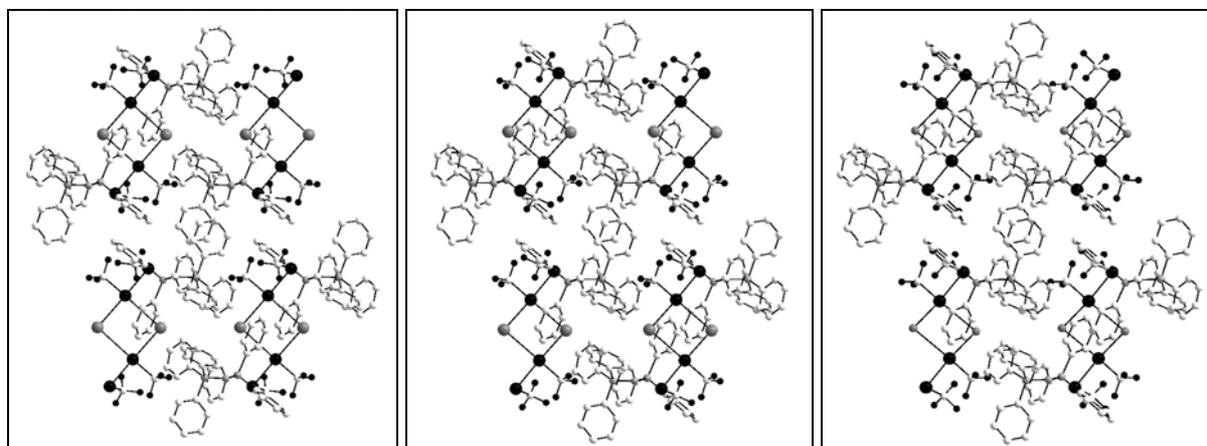


Abbildung 2.9: Ausschnitt aus den Kristallstrukturen von $[PNP][(TeCF_3)_2I]$ (links), $[PNP][(TeCF_3)_2Br]$ (Mitte) und $[PNP][(TeCF_3)_2Cl]$ (rechts) entlang der *b*-Achse. H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

Die drei monomeren Einheiten, bzw. die dimeren Anionen der Halogen-Derivate unterscheiden sich nicht prinzipiell voneinander und sind in Abbildung 2.10 allgemein dargestellt.

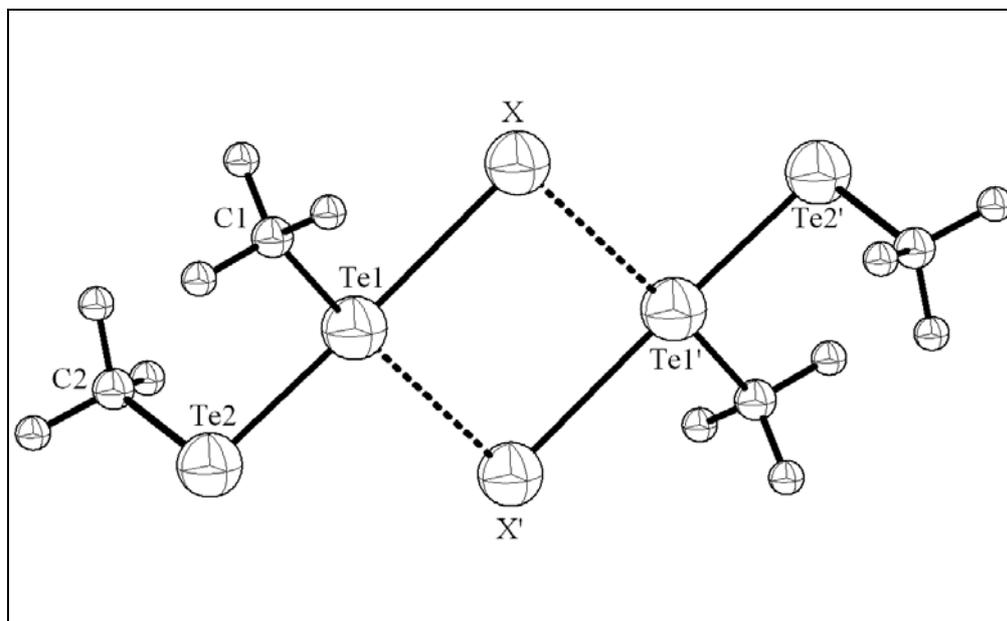


Abbildung 2.10: Allgemeiner Aufbau der monomeren Anionen $[(TeCF_3)_2X]^-$, und Erweiterung zum Dimer $\{[(TeCF_3)_2X]_2\}^{2-}$, $X = I, Br, Cl$.

Die monomere Einheit besteht aus einer annähernd linearen Anordnung von Te, Te und kovalent gebundenem Halogenid. Der Winkel (siehe Tabelle 2.5) schwankt zwischen 175,0(1) und 177,7(1)°. Nahezu senkrecht zu dieser dreikernigen Einheit stehen die zwei CF₃ Gruppen. Das Dimer wird durch eine Erweiterung der Te-Koordinationssphäre aufgebaut. Te ist dann quasi quadratisch planar umgeben. Die Winkelsummen um das zentrale Tellur-Atom betragen Werte zwischen 360,1(1) und 360,3(1)°. Die Winkel zwischen C1, Te1 und dem verbrückenden Halogenid liegen im Bereich von 170,2(1) bis 172,1(1)° und sind noch als linear zu diskutieren.

Tabelle 2.5: Ausgewählte Winkel [°] in den monomeren Anionen [(TeCF₃)₂X], bzw. in den Dimeren {[(TeCF₃)₂X]₂}²⁻.

	X = I	Br	Cl
∠ (Te2-Te1-X)	177,4(1)	177,7(1)	175,0(1)
∠ (C1-Te1-X')	171,9(1)	172,1(1)	170,2(1)
∠ (C2-Te2-Te1)	96,1(1)	97,6(2)	97,6(2)
∠ (C1-Te1-Te2)	92,8(1)	92,0(1)	91,9(1)
∠ (C1-Te1-X)	87,0(1)	85,9(1)	83,2(1)
Σ(∠ Te1)	360,3(1)	360,2(1)	360,1(1)

Zunächst ist festzuhalten, dass die Te-Te-Bindungslängen (siehe Tabelle 2.6) mit 277,3(1) bis 278,1(1) pm wie zu erwarten größer als in Bis(trifluormethyl)ditellur(I)^[56] sind (266,9 pm). Zusätzlich sind die Te-C-Bindungslängen der verbrückenden C1-Te1...X'-Einheiten mit 219,7(5) bis 221,2(4) pm wesentlich größer als in den terminalen TeCF₃ Gruppen oder in isoliertem [TeCF₃]. Diese Befunde sprechen für das Vorliegen zweier orthogonal zueinander liegenden 3z-4e Bindungen. Weiter beobachtet man eine regelmäßige Verkürzung der kovalenten Te-Halogenid-Bindungen von 323,9(1) (I), über 302,3(1) (Br) hinzu 283,5(1) pm (Cl). Dies liegt im Trend der Abnahme des Ionen-Radius des Halogenides.

Die Bindung des zentralen Telluratoms zum verbrückenden Halogenid, d.h. der Abstand Te1...X' ist wesentlich länger. Der Abstand Te1...X' nimmt ebenfalls ausgehend vom Iod-Derivat (353,6(1) pm), über das Brom-Derivat (338,5(1) pm) bis zum Chlor-Derivat ab (337,0(1) pm); gerade der letzte Schritt ist jedoch weniger stark ausgeprägt: Die Bindungen Te1...Br' und Te1...Cl' sind nahezu gleich lang.

Tabelle 2.6: Ausgewählte Bindungslängen [pm] in den monomeren Anionen $[(\text{TeCF}_3)_2\text{X}]^-$, bzw. in den Dimeren $\{[(\text{TeCF}_3)_2\text{X}]_2\}^{2-}$.

X =	I	Br	Cl
d (Te1-Te2)	277,6(1)	277,3(1)	278,1(1)
d (Te1-X)	323,9(1)	302,3(1)	283,5(1)
d (Te1-X')	353,6(1)	338,5(1)	337,0(1)
d (Te1-Cl)	221,2(4)	220,4(5)	219,7(5)
d (Te2-C2)	214,3(4)	213,1(6)	215,0(5)

Versteht man die hier beschriebenen Anionen als Tri-Parahalogenide, so müssen sie mit $[\text{I}_3]^-$, $[\text{I}_2\text{Br}]^-$ und $[\text{I}_2\text{Cl}]^-$ verglichen werden können.

Für das Triiodid werden im Feststoff in Abhängigkeit vom Kation asymmetrische^[62, 63] oder symmetrische Realisierungen vorgefunden^[57]. $[(\text{TeCF}_3)_2\text{I}]^-$ ist auf Grund der großen Tellur-Iod-Bindungslänge und des, in Bezug auf $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$, kaum erweiterten Te-Te-Abstandes als asymmetrisch zu diskutieren, auch wenn eine nahezu lineare Anordnung der Schweratome vorhanden ist.

Diiodbromide werden häufig als Anionen in supraleitenden Materialien (Thiofulvaven-, bzw. Selenafulvaven-Trihalogenide und Derivate) beschrieben und in Bezug auf ihre elektronischen und magnetischen Eigenschaften untersucht^[64]. Einkristallstruktur-Untersuchungen konnten bislang an den Salzen $\text{Cs}[\text{I}_2\text{Br}]^{[65]}$, $[\text{PPh}_4][\text{I}_2\text{Br}]^{[66]}$ und $[\text{PPh}_3\text{R}][\text{I}_2\text{Br}]$ (R = 3-Carboxypropyl)^[67] durchgeführt werden. Dabei liegt wie erwartet eine quasi lineare Verknüpfung der drei Schweratome vor, unterschiedliche Abstände lassen eine Einteilung in asymmetrische, bzw. symmetrische Trihalogenide zu (siehe Tabelle 2.7). Eine Dimerisierung im Festkörper, wie bei $[(\text{TeCF}_3)_2\text{I}]^-$ wird bei keinem Diiodbromid beobachtet.

Tabelle 2.7: Vergleich struktureller Parameter bekannter Diiodbromide mit dem Di-(Paraiod)bromid $[(\text{TeCF}_3)_2\text{Br}]^-$, Bindungslängen [pm] und Winkel $[\text{°}]$.

	d (I-I)	d (I-Br)	\angle (I-I-Br)	
$\text{Cs}[\text{I}_2\text{Br}]$	277,7(5)	290,7(5)	178,0(5)	asymmetrisch
$[\text{PPh}_4][\text{I}_2\text{Br}]$	285(2)	277(2)	173,2(10)	*
$[\text{PPh}_3\text{R}][\text{I}_2\text{Br}]$	283,1(1)	280,7(1)	178,95(4)	symmetrisch

	d (Te-Te)	d (Te-Br)	\angle (Te-Te-Br)	
$[\text{PNP}][(\text{TeCF}_3)_2\text{Br}]$	277,3(1)	302,3(1)	177,7(1)	asymmetrisch

* Hier liegt eine statistische Fehlordnung der beiden endständigen Schweratome I und Br vor.

Diiodchloride werden seltener beschrieben. Das einzige kristallographisch untersuchte $[I_2Cl]^-$ -Fragment wird in Bis(1,10-phenanthrolin-1-ium)**chlordiiodid(1-)**dichloriodid(1-)^[68] gefunden. Die strukturellen Parameter sind vergleichbar mit dem asymmetrischen $[(TeCF_3)_2Cl]^-$ (siehe Tabelle 2.8), im Gegensatz zu einer Dimerisierung im Feststoff tritt hier jedoch eine Kettenverknüpfung über einen längeren $Cl \cdots I$ -Kontakt auf.

Tabelle 2.8: Vergleich struktureller Parameter von Diiodchlorid mit dem Di-(Paraiod)chlorid $[(TeCF_3)_2Cl]^-$, Bindungslängen [pm] und Winkel [°].

	d (I-I)	d (I-Cl)	d (Cl-I*)	∠ (I-I-Cl)
$^\infty[I_2Cl]^-$	273,72(4)	304,03(9)	315,84(9)	172,11(2)
	d (Te-Te)	d (Te-Cl)	d (Te-I*)	∠ (Te-Te-Cl)
$[(TeCF_3)_2Cl]^-$	278,1(1)	283,5(1)	337,0(1)	175,0(1)

* Kontakt zum Dimer $[(TeCF_3)_2Cl]^-$, bzw. zum nächsten Kettenglied $[I_2Cl]^-$.

Das Motiv eines Dimers im Festkörper kann bei vergleichbaren Halogen(organo)tellur(II)-Spezies beobachtet werden: Die Arbeitsgruppe Vikane aus Bergen beschreibt eine monomere und eine dimere Modifikation des $PhTe(II)Br(etu)^{[69]}$ (etu = ethylenthioharnstoff). Dabei ist der kovalente Te-Br-Abstand im dimeren Molekül signifikant größer als im Monomer und korreliert mit dem Te-Br-Abstand in $[(TeCF_3)_2Br]^-$. Ebenfalls kann man den Einfluß der CF_3 -Gruppe am zentralen Tellur-Atom feststellen: Die stark elektronenziehende Wirkung führt zu einer Verkürzung des Abstandes zwischen Tellur und dem verbückenden Brom-Atom. Veröffentlicht sind weitere Derivate mit Ethylenselenoharnstoff und Thioharnstoff als Komplexligand, die vergleichbare strukturelle Motive im Festkörper realisieren.

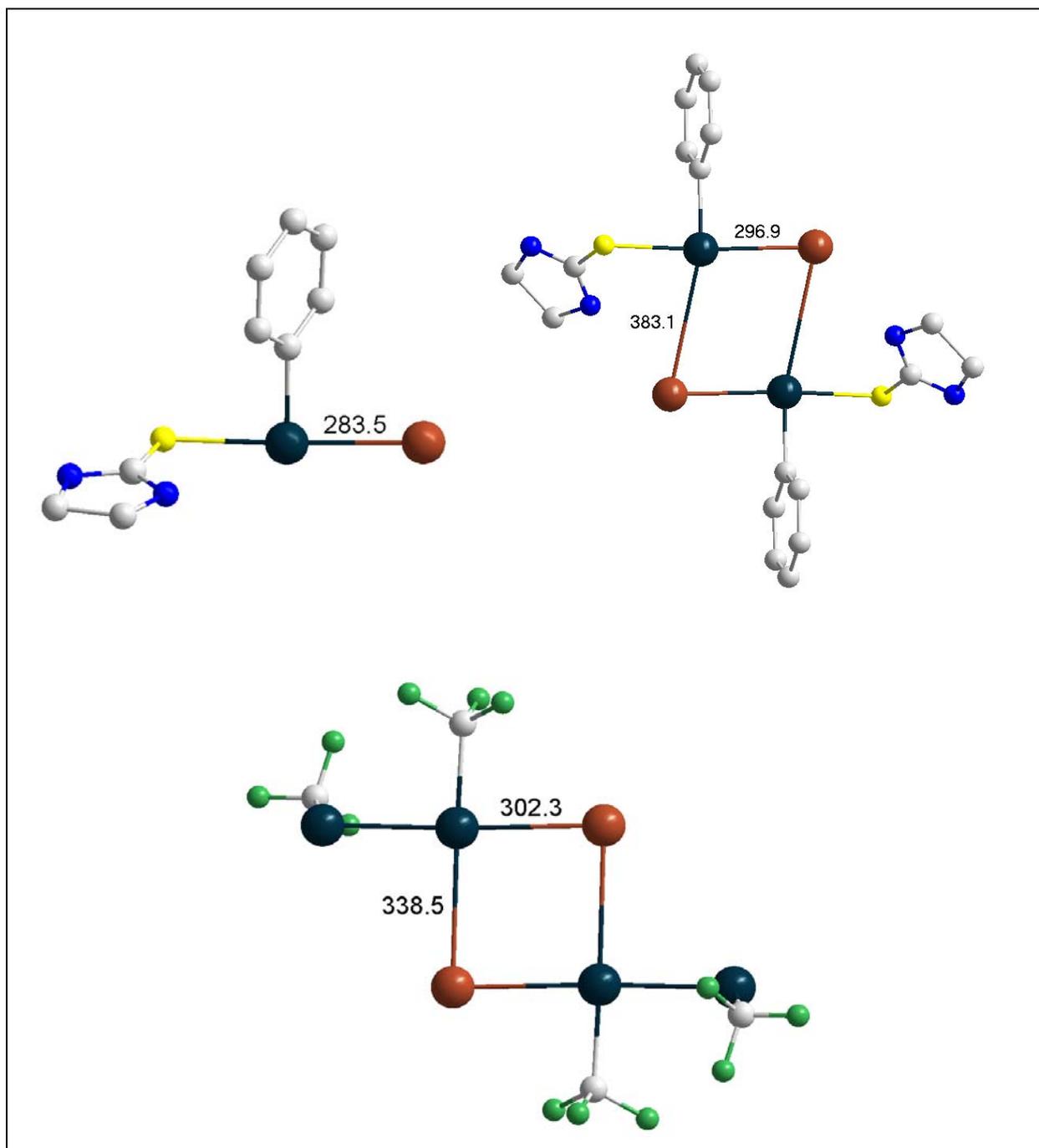


Abbildung 2.11: Vergleichende Darstellung von PhTe(II)Br(etu) , monomer (links oben) und dimer (rechts oben) sowie $\{[(\text{TeCF}_3)_2\text{Br}]_2\}^{2-}$ (unten), Bindungslängen [pm].

Chlor(organo)tellur(II)-Verbindungen des gleichen Typs sind ebenfalls in der Literatur beschrieben, und weisen Parallelen zu den Brom-Derivaten auf: In monomeren Anionen, z.B. $\text{PhTe(II)Cl(tmtu)}^{[70]}$ (tmtu = tetramethylthioharnstoff) findet man eine geringere Te-Cl Bindungslänge als in den dimeren Anionen $\{\text{PhTe(II)Cl(et)}\}_2^{[71]}$, bzw. in $\{[(\text{TeCF}_3)_2\text{Cl}]_2\}^{2-}$. Auch in diesen Beispiel bewirkt die Substitution der CF_3 -Gruppe gegen die Phenyl-Gruppe am zentralen Telluratome eine Verkürzung der $\text{Te}\cdots\text{Cl}^*$ -Bindungslänge.

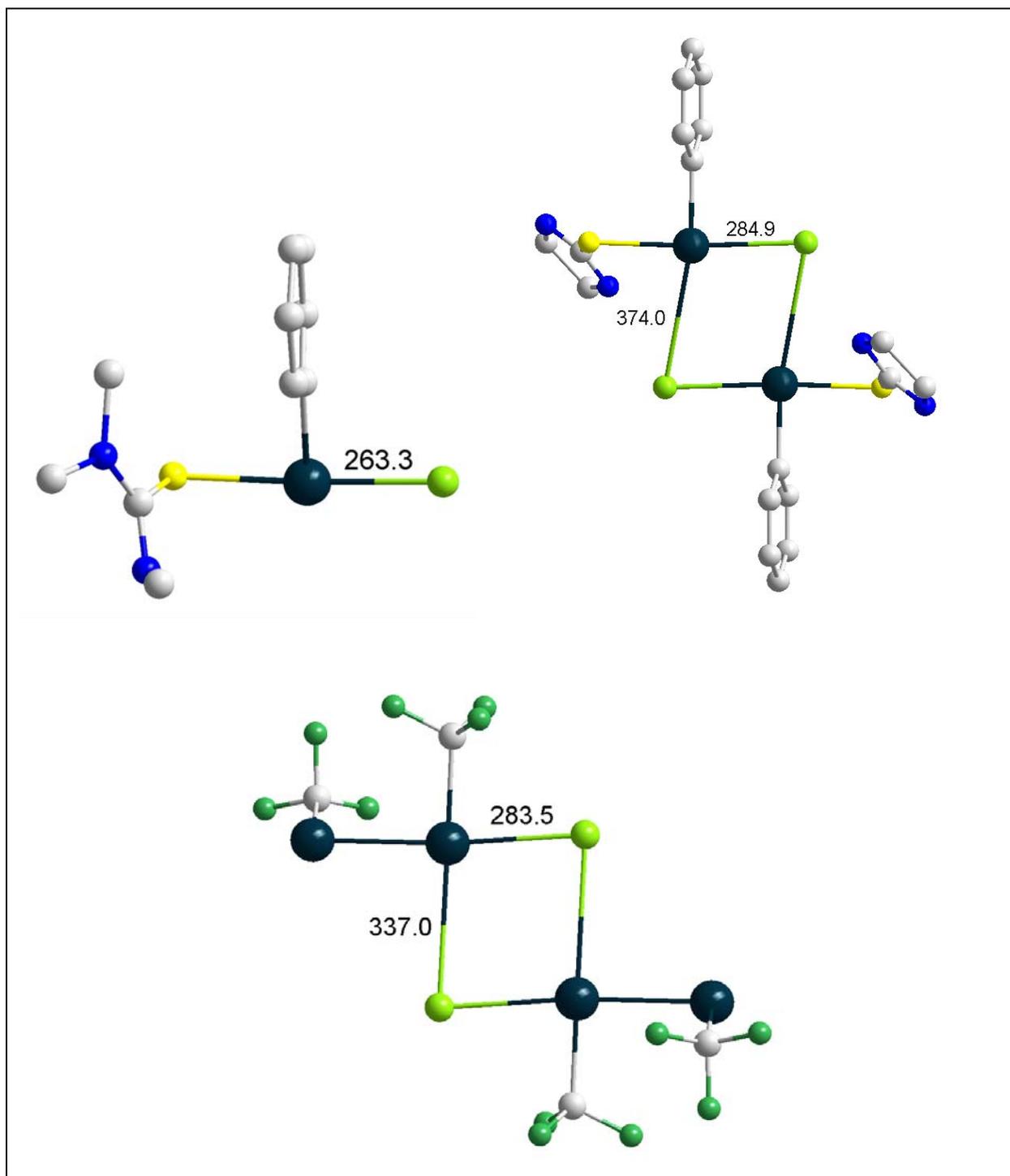


Abbildung 2.12: Vergleichende Darstellung von PhTe(II)Cl(tmtu) (links oben), PhTe(II)Cl(etu) (rechts oben) sowie $\{[(\text{TeCF}_3)_2\text{Cl}]_2\}^{2-}$ (unten), Bindungslängen [pm].

2.4.0.0 Darstellung von [PNP][TeCF₃X₂], X = I, Br, Cl

Dihalogenotrifluormethyltellurate(II) werden durch Oxidation von Trifluormethyltellurat(0) mit I₂, Br₂ oder C₂Cl₆ dargestellt. Dabei findet bei der Umsetzung mit I₂ in MeCN ausschließlich Oxidation zu [TeCF₃I₂]⁻ statt. Dies ist auch bei Erhöhung der I₂-Menge der Fall. Iod kann im Überschuß eingesetzt werden. Aus Gründen der leichteren Aufarbeitung ist jedoch eine 1:1-Umsetzung durchgeführt worden.

Durch Umsetzung mit Brom kann je nach Stöchiometrie [TeCF₃Br₂]⁻ (siehe 5.4.2.0) oder [TeCF₃Br₄]⁻ (siehe 5.7.0.0) erhalten werden.

Hexachlorethan ist ein geeignetes und leicht zu dosierendes Chlorierungsmittel und wird im Verhältnis 1:1 eingesetzt (siehe 5.4.3.0). Das bei dieser Reaktion anfallende C₂Cl₄ wird durch Einengen der Reaktions-Lösung bis zur Trockne als flüchtiger Bestandteil entfernt.

Tabelle 2.9: NMR-spektroskopische Daten (chemische Verschiebung [ppm] und Kopplungskonstante [Hz]) der Serie [TeCF₃X₂]⁻ in MeCN.

X =	I	Br	Cl
δ ¹⁹ F	-23,8	-29,6	-32,6
δ ¹³ C	84,6	93,6	101,7
δ ¹²⁵ Te	963 (breit)	724,8	878,6
² J(¹²⁵ Te- ¹⁹ F)	264	226	199
² J(¹²³ Te- ¹⁹ F)	n.b.	185	166
¹ J(¹³ C- ¹⁹ F)	354	359	357

Die ¹⁹F-NMR- und ¹³C-NMR-Verschiebungen (siehe Tabelle 2.9) der Anionen in MeCN verändern sich regelmäßig mit der Ordnungszahl des Halogens. Der gleiche Effekt wird bei den Tetrahalogenotrifluormethyltelluraten(IV) beobachtet (siehe Tabelle 2.16). Dies ist mit der Änderung des elektronischen Einflusses des Halogens zu erklären. Die ²J(¹²⁵Te-¹⁹F)-Kopplungskonstante ist ebenfalls stark von der Basizität des Halogens abhängig. Dies ist im System [(TeCF₃)₂X]⁻ (X = I, Br, Cl) (siehe Tabelle 2.3) weniger stark ausgeprägt und lässt den Schluß, dass die Te-X-Bindung in [TeCF₃X₂]⁻ wesentlich stärker ist als in [(TeCF₃)₂X]⁻. Gestützt wird dies durch Vergleiche der Te-X-Bindungslängen (vgl. Tabelle 2.6 mit Tabelle 2.11 und Tabelle 2.13).

[PNP]-Salze der Anionen [TeCF₃X₂]⁻ werden durch Umsalzen mit [PNP]-Halogeniden erhalten. Triebkraft ist die Schwerlöslichkeit der [NMe₄]-Halogenide in MeCN.

Im Gegensatz zur isostrukturellen Serie [PNP][(TeCF₃)₂X] (X = I, Br, Cl) (siehe 2.3.0.0) werden in [PNP][TeCF₃X₂] (X = I, Br, Cl) unterschiedliche strukturelle Motive verwirklicht (siehe Tabelle 2.10). In [PNP][TeCF₃I₂]^[49] bauen schwache Te···I-Kontakte ein Dimer auf, [TeCF₃Br₂]⁻ und [TeCF₃Cl₂]⁻ liegen jedoch monomer vor.

Tabelle 2.10 Kristallparameter der Verbindungen [PNP][TeCF₃X₂], X = I, Br, Cl.

	[PNP][TeCF ₃ I ₂]	[PNP][TeCF ₃ Br ₂]	[PNP][TeCF ₃ Cl ₂]
Raumgruppe	P 2 ₁ /c (Nr. 14)	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	P 2 ₁ /c (Nr. 14)
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
<i>a</i> [pm]	1143.22(5)	1117.2(1)	1101.3(1)
<i>b</i> [pm]	1844.15(7)	1204.9(1)	1283.3(1)
<i>c</i> [pm]	1805.20(9)	1363.9(2)	2576.0(4)
α [°]	90.00	75.19(1)	90.00
β [°]	108.16(4)	81.09(1)	106.41(1)
γ [°]	90.00	82.72(1)	90.00
<i>V</i> [10 ⁶ · pm ³]	3616.2(3)	1746.2(3)	3492.2(8)
<i>Z</i>	4	2	4
Meßtemperatur [K]	170	120	293
R(int) / R(σ)	0.0513 / 0.0271	0.0509 / 0.0455	0.0711 / 0.0747
R ₁ / wR ₂ [I > 2 σ (I)]	0.0259 / 0.0337	0.0394 / 0.0680	0.0505 / 0.1004
R ₁ / wR ₂ (alle Daten)	0.0627 / 0.0647	0.0904 / 0.1031	0.0955 / 0.1090
S _{all}	1.024	1.020	0.934

2.4.1.0 Kristallstruktur von $[\text{PNP}][\text{TeCF}_3\text{I}_2]$

Analog zu den bisher beschriebenen Kristallstrukturen ist das Anion in ein $[\text{PNP}]^+$ -Netzwerk eingearbeitet (siehe Abbildung 2.13) und zeigt keine signifikanten Kontakte zum Kation.

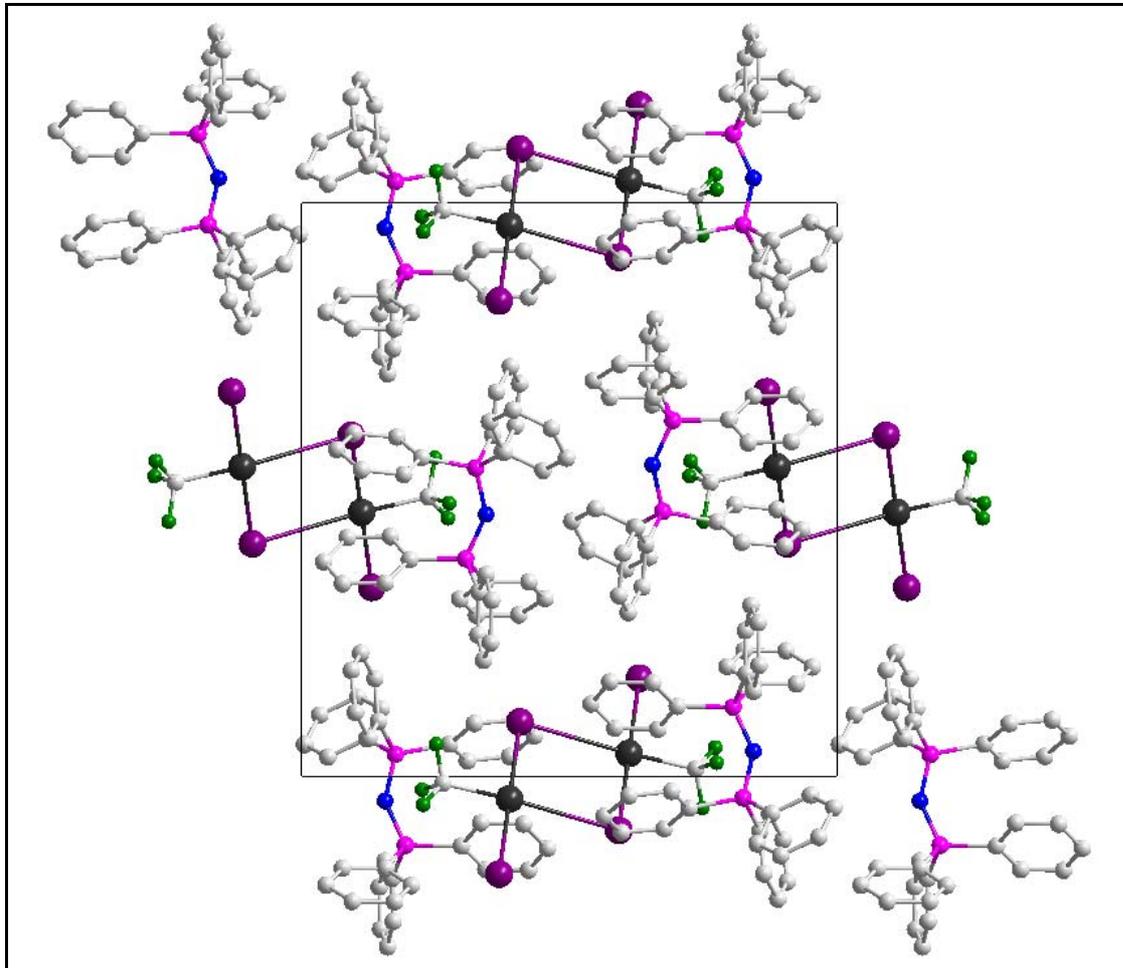


Abbildung 2.13: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{PNP}][\text{TeCF}_3\text{I}_2]$ in Blickrichtung der a-Achse.



Abbildung 2.14: Kristalle von $[\text{PNP}][\text{TeCF}_3\text{I}_2]$ auf einem Objektträger.

Im Festkörper führen schwache Tellur-Iod-Wechselwirkungen zu einer Vergrößerung der Koordinationszahl des Tellur-Atoms auf 4. Tellur ist quasi quadratisch-planar umgeben, die Winkelsumme beträgt $360,4^\circ$ (siehe Tabelle 2.11).

Tabelle 2.11: Strukturelle Parameter des Anions $\{[\text{TeCF}_3\text{I}_2]_2\}^{2-}$, Bindungslängen [pm] und Winkel $[\circ]$.

Te1-I2	293,74(3)	I2-Te1-I3	178,1(1)
Te1-I3	293,74(3)	I2-Te1-C1	91,4(9)
Te1-C1	220,5(3)	I3-Te1-C1	88,1(8)
C1-F1	132,0(4)	C1-Te1-I3*	165,7(1)
C1-F2	131,4(5)	Σ (Te1)	360,4
C1-F3	132,4(4)		
Te1-I3*	385,8(1)	I2-Te1-C1-F3	13,8(2)

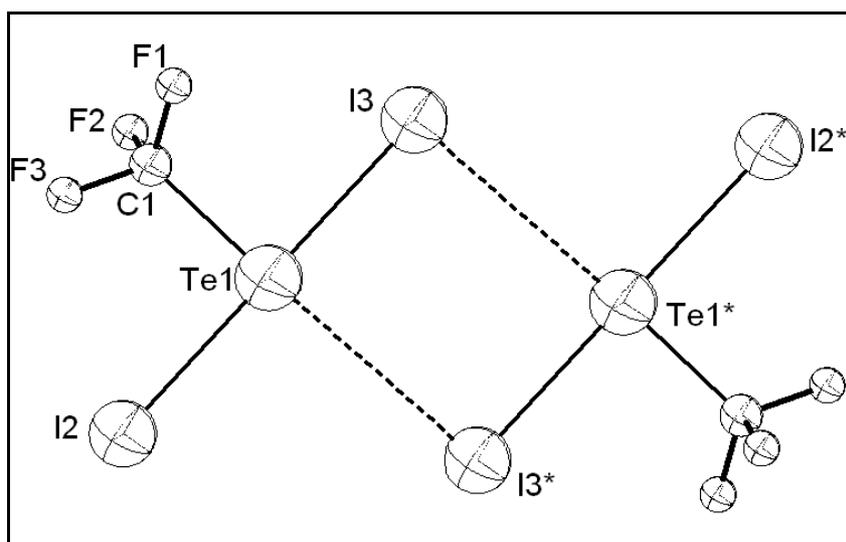


Abbildung 2.15: Molekülstruktur des dimeren Trifluormethyldiiodotellurates(II).

Die linearen Anordnungen I2-Te1-I3 und die verbrückende C1-Te1-I3* können als 3z-4e Bindungen diskutiert werden (siehe Abbildung 2.15). Die Wechselwirkung des verbückenden Iod-Atoms mit dem zentralen Tellur-Atom führt zu einer Vergrößerung der Te-C-Bindungslänge (220,5(3) pm). Zum Vergleich beträgt die Te-C-Bindungslänge der zentralen TeCF_3 -Einheit im monomeren $[(\text{TeCF}_3)_3]^{-[49]}$ 218,0(5) pm, in den terminalen TeCF_3 -Gruppen des $[(\text{TeCF}_3)_3]^-$ 214,1(5) pm, bzw. 213,7(7) pm und im isolierten $[\text{TeCF}_3]^{-[27]}$ sogar nur 212,1(4) pm.

Die hier beschriebenen sekundären $\text{Te}\cdots\text{I}$ -Kontakte sind recht lang, jedoch noch typisch für dimere Anordnungen in Organo-Iod-Tellur(II)-Verbindungen und innerhalb der van-der-

Waals-Radien^[72]. Verbindungen mit vergleichbaren sekundären Te⋯I-Kontakten (siehe Tabelle 2.12) sind $\{R_N\text{TeI}_2\}_2$ ^[73] ($R_N = 1,3\text{-diethyl-1,2-dihydro-4,5-dimethyl-2H-imidazol-2-yliden}$), $[\text{TeI}_2(\mu\text{-I})_2\text{TeI}_2]^{2-}$ ^[74] und $\{[(\text{mes})\text{TeI}_2]_2\}^{2-}$ ^[75] ($\text{mes} = 2,4,6\text{-Trimethyl-benzyl}$).

Tabelle 2.12: Kovalente Bindungen und sekundäre Kontakte [pm] in vergleichbaren dimeren (Organo)-Iod-Tellur(II)-Verbindungen.

	$[\text{PNP}][\text{TeCF}_3\text{I}_2]$	$\{R_N\text{TeI}_2\}_2$	$[\text{TeI}_2(\mu\text{-I})_2\text{TeI}_2]^{2-}$	$\{[(\text{mes})\text{TeI}_2]_2\}^{2-}$
Te-I	293,74(3)	289,7(1)	280,4(1)	289,76(10)
		298,9(1)	281,8(1)	304,77(10)
Te⋯I*	385,8(1)	356,4(1)	316,1(1)	407,12(16)
			217,8(1)	

In einer Publikation von Yagupolskii, Naumann et al. (2001) wird die Kristallstruktur von $[\text{TAS}]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Te}(\mu\text{-Cl})_2\text{Te}(\text{CF}_3)_2]$ ^[76] beschrieben. Hier liegen Chlor-verbrückte Te-Cl-Einheiten vor, welche die erste hypervalente Alkyl-[12-Te-4]-Spezies aufbauen. Auch $\{[\text{TeCF}_3\text{I}_2]_2\}^{2-}$ kann im Feststoff als eine solche Spezies diskutiert werden, doch sind die verbrückenden Kontakte sehr schwach und in Lösung existiert kein Hinweis für eine Dimerisierung.

Verknüpfungen zu ein-, bzw. zwei-dimensionalen Netzwerken werden in den Strukturen von $[\text{mesTeI}(\mu\text{-I})_2(\text{TeImes})_2]_n$, bzw. $\{(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3[(\text{mesTeI}_3)(\mu\text{-I})(\text{TeI}_3\text{mes})](\text{I}_3)_2\}_n$ ^[77] realisiert, die Bindungslängen Te-I liegen zwischen 275,1(7) und 314,8(7) pm, bzw. 291,9(6) und 297,4(6) pm für kovalente Bindungen und zwischen 329,7(1) und 334,0(1) pm, bzw. 392,4(3) pm für sekundäre Kontakte.

Die monomere Einheit kann unter Berücksichtigung der Bindungslängen und -winkel als Trifluormethyldiiodtellurat(II) bezeichnet werden. Vergleichbare Te-I-Bindungslängen und I-Te-I-Bindungswinkel werden in Alkyldiiodtelluraten(II) beobachtet (siehe Tabelle 2.13).

Tabelle 2.13: Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in vergleichbaren monomeren Organo-Iod-Tellur(II)-Verbindungen.

	$[\text{TeCF}_3\text{I}_2]^-$	$[\text{PhTeI}_2]^{-[78]}$	$[(2,4,6\text{-}i\text{-Pr}_3\text{-C}_6\text{H}_2)\text{TeI}_2]^{-[79]}$
Te-I	293,74(3)	294,6(1)	295,9(8)
		296,3(1)	
I-Te-I	178,1(1)	178,03(4)	180,00

2.4.2.0 Kristallstrukturen von $[\text{PNP}][\text{TeCF}_3\text{Br}_2]$ und $[\text{PNP}][\text{TeCF}_3\text{Cl}_2]$

$[\text{TeCF}_3\text{Br}_2]^-$ und $[\text{TeCF}_3\text{Cl}_2]^-$, dargestellt durch Oxidation des $[\text{TeCF}_3]$ mit Br_2 bzw. C_2Cl_6 , liegen monomer und isoliert von den $[\text{PNP}]^+$ -Kationen in der Kristallstruktur vor. Die Anion-Kation-Separierung wird in Abbildung 2.16 und Abbildung 2.17 deutlich.

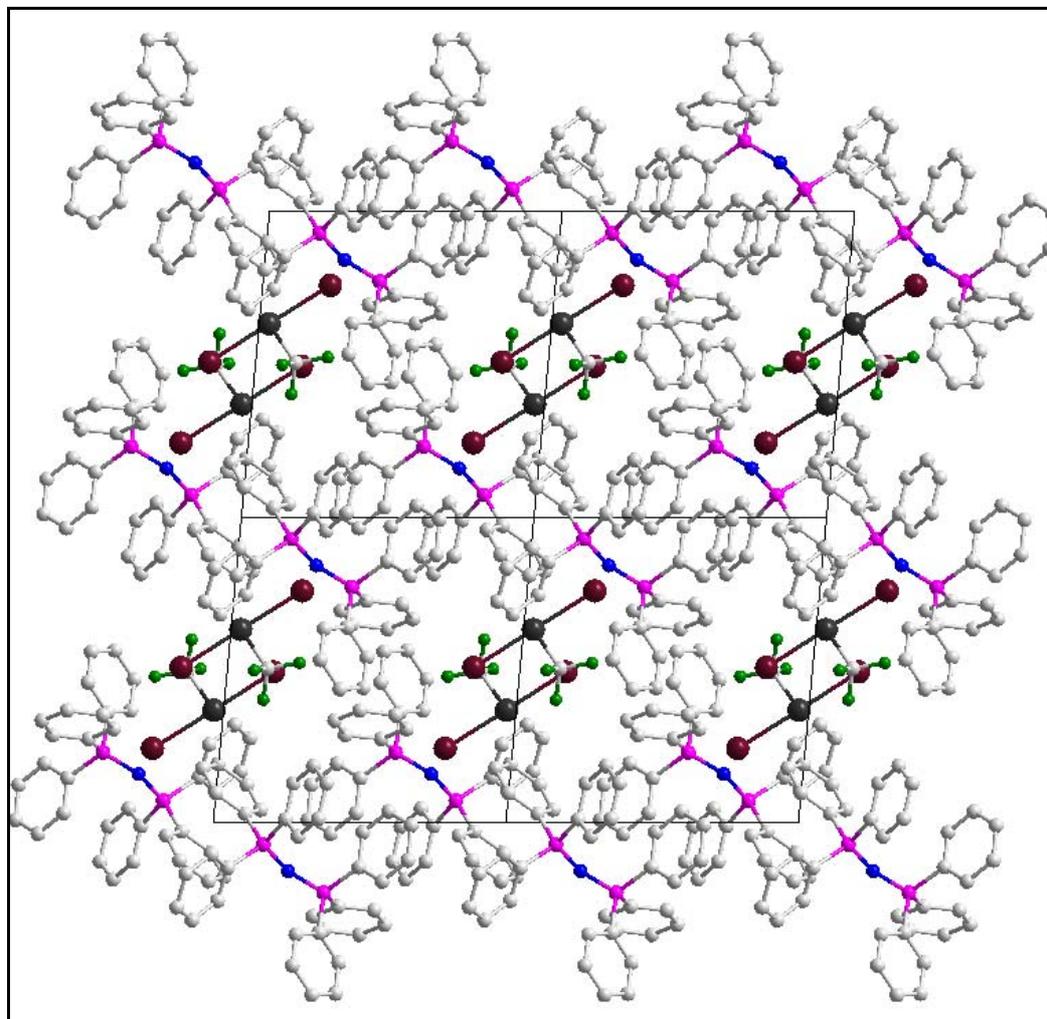


Abbildung 2.16: Darstellung von 2×2 Elementarzellen der Kristallstruktur von $[\text{PNP}][\text{TeCF}_3\text{Br}_2]$ in Blickrichtung der c -Achse.

Dabei zeigen die vergleichenden Darstellungen entlang der c -Achse, dass beide Verbindungen nicht isostrukturell kristallisieren. Der scheinbar dimere Aufbau von $[\text{TeCF}_3\text{Br}_2]^-$ in Abbildung 2.16 entspricht nicht der Realität. Sekundäre $\text{Te} \cdots \text{Br}$ -Kontakte (bzw. $\text{Te} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte in der Kristallstruktur des $[\text{TeCF}_3\text{Cl}_2]^-$) werden erst jenseits von 500 pm beobachtet.

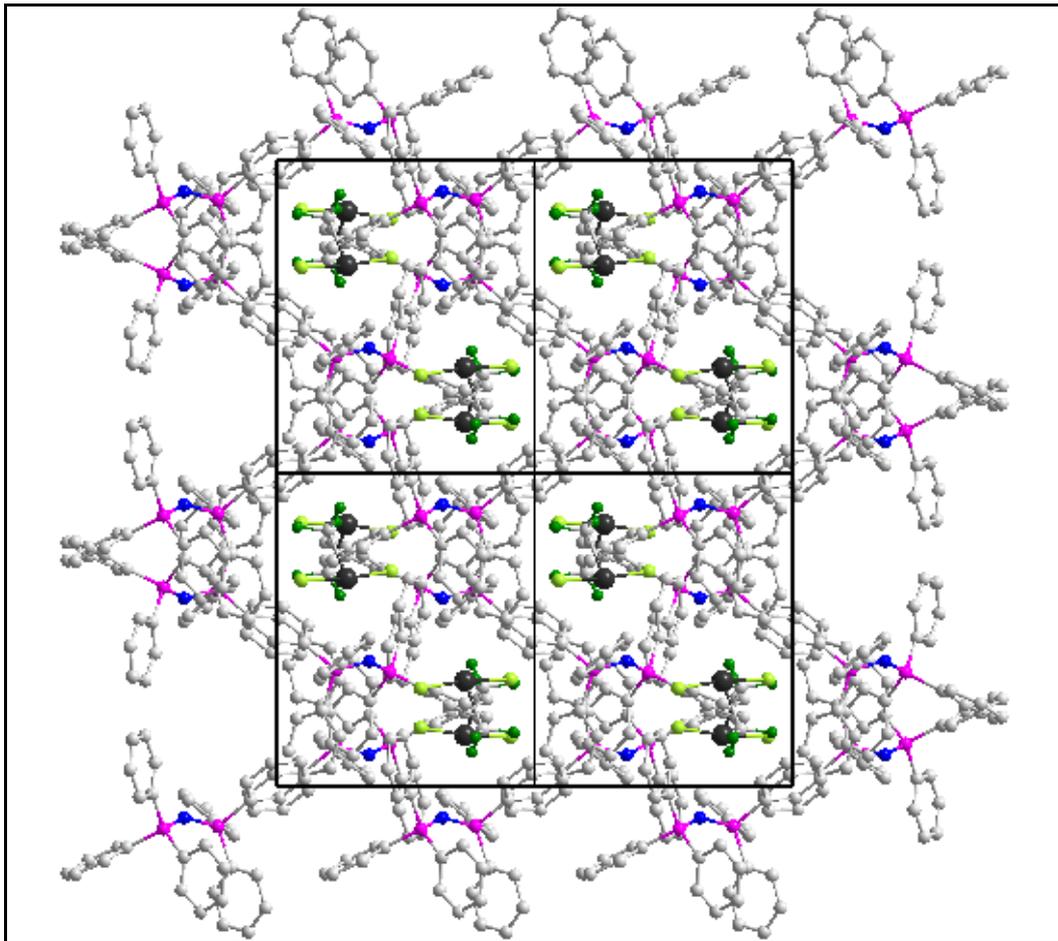


Abbildung 2.17: Darstellung von 2x2 Elementarzellen der Kristallstruktur von $[\text{PNP}][\text{TeCF}_3\text{Cl}_2]$ in Blickrichtung der c-Achse.

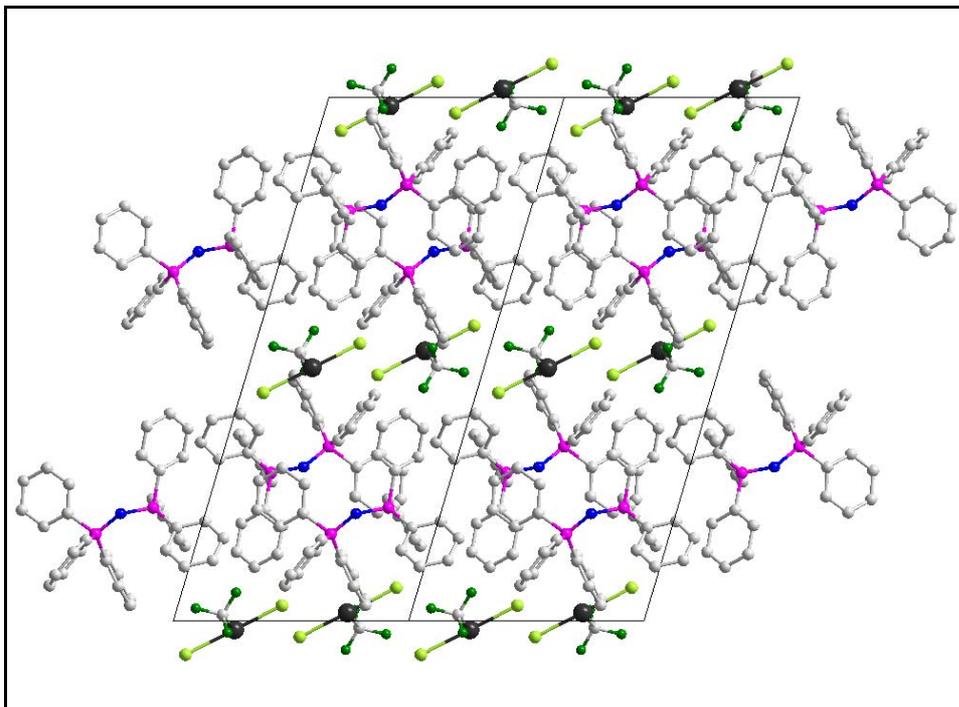


Abbildung 2.18: Darstellung von 2 Elementarzellen der Kristallstruktur von $[\text{PNP}][\text{TeCF}_3\text{Cl}_2]$ in Blickrichtung der b-Achse.

Das [PNP]⁺-Netzwerk bildet Hohlräume entlang der c-Achse, die von den Anionen besetzt werden. In der Kristallstruktur von [PNP][TeCF₃Cl₂] wird zusätzlich eine Schichtfolge Anion-Kation-Anion-.... beobachtet (Abbildung 2.18).

[TeCF₃Br₂]⁻ und [TeCF₃Cl₂]⁻ sind T-förmig aufgebaut, wie es für Moleküle des Typs AB₂CE₂ nach der VSEPR-Theorie^[80] vorausgesagt wird: Die CF₃-Gruppe und die zwei freien Elektronenpaare besetzen äquatoriale Positionen, während die Halogene axial angeordnet sind.

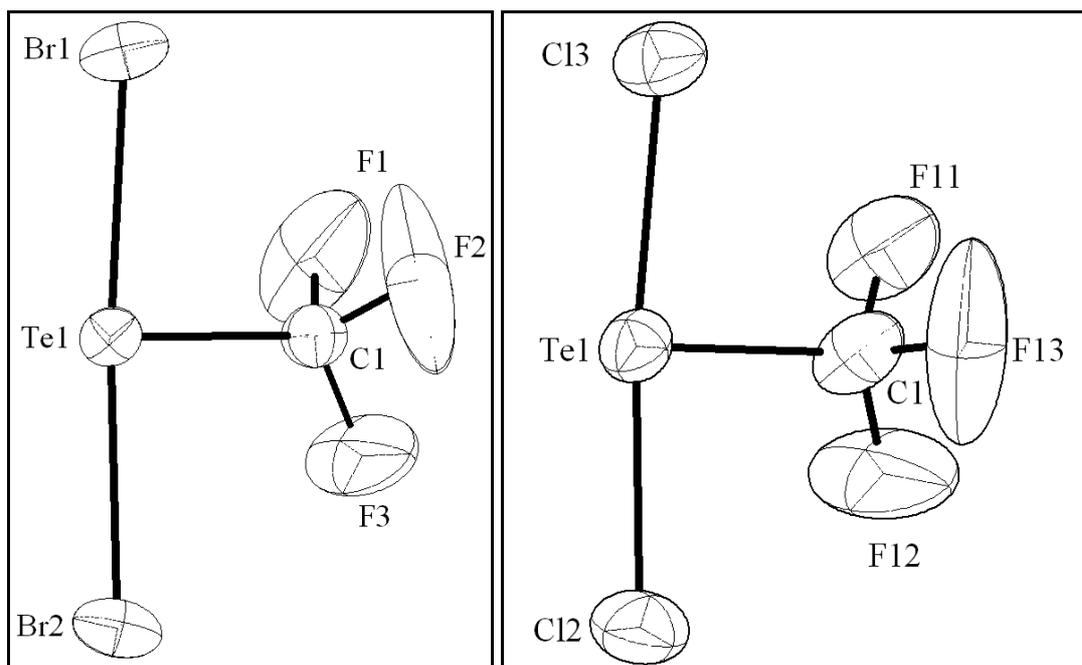


Abbildung 2.19: Molekülstrukturen von [TeCF₃Br₂]⁻ (links) und [TeCF₃Cl₂]⁻ (rechts).

Die Bindungen X-Te-X sind nahezu linear, die Winkel betragen 175,92(2)° im Fall des Brom-Derivates und 174,45(5)° im Fall des Chlor-Derivates (siehe Tabelle 2.14). Die Te-X-Bindungslängen differieren erwartungsgemäß und spiegeln die unterschiedlichen Atomradien der Halogene Brom und Chlor wieder^[55]. In beiden Derivaten sind die Halogene zu der CF₃-Gruppe orientiert, die Winkel X-Te-C sind kleiner als 90°. Die freien Elektronenpaare besitzen also einen größeren sterischen Anspruch als die Halogen-Atome. Auf Grund des geringeren Atomradius des Chlors ist dieser Effekt in [TeCF₃Cl₂]⁻ wesentlich stärker ausgeprägt als in [TeCF₃Br₂]⁻.

Der Abstand Te1-Br2 ist mit 274,03(6) pm wesentlich größer als der Abstand Te1-Br1 (268,50(6) pm), zusätzlich ist der Winkel Br2-Te1-C1 mit 89,3(1)° größer als der Winkel Br1-Te1-C1 (87,9(1)°). F3 liegt nahezu in der Ebene, die durch die Atome Br2, Te1 und C1 aufgespannt wird (Diederwinkel Br2-Te1-C1-F3 = 4,2(4)°). Die daraus resultierenden abstoßenden Kräfte zwischen F und Br führen zu den oben beschriebenen unterschiedlichen

Bindungslängen und -winkeln, sowie zu einem kurzen (312,8(5) pm) und zwei langen (337,1(5) pm und 349,6(7) pm) F \cdots Br-Kontakten.

Analoge Aussagen können im Fall des [TeCF₃Cl₂]⁻ nicht getroffen werden: Die Fluoratome der CF₃-Gruppe orientieren sich regelmäßig von den Chlor-Atomen weg, das Anion besitzt annähernd C_{2v}-Symmetrie, die Spiegel-Ebene verläuft durch die Atome F13, C1 und Te1. Als Folge dieser Orientierung werden zwar unterschiedlich Te-Cl Bindungslängen (252,5(2) pm und 257,7(2) pm) und Bindungswinkel (\angle Cl-Te1-C1 = 88,2(2) und 86,8(2)°) beobachtet, andererseits führt diese Kombination der strukturellen Parameter zu zwei vergleichbar kurzen (301,7(7) und 312,2(4) pm) und zwei langen (371,4(6) und 387,5(6) pm) Cl \cdots F-Kontakten.

Das System [TeCF₃X₂]⁻ realisiert sich im Festkörper also in zwei unterschiedlichen, stabilen Rotationsisomeren (bezogen auf die Rotation der CF₃-Gruppe um die C-Te-Achse). Quantenmechanische Berechnungen (siehe 2.16.0.0) ergeben jeweils als optimierte Struktur nur das in [TeCF₃Br₂]⁻ gefundene Strukturmotiv. Die Unterschiede können mit der gewählten Rechenmethode, bzw. Wahl des Basissatzes und natürlich mit der Tatsache erklärt werden, dass die Ergebnisse der Einkristallstruktur-Analyse die Realität im Festkörper widerspiegeln, während die gewählte Ab-initio-Methode ein Anion in der Gasphase beschreibt.

Tabelle 2.14: Strukturelle Parameter der Anionen [TeCF₃X₂]⁻ (X = Br, Cl), Bindungslängen [pm], Winkel [°] und Diederwinkel [°].

Te1-Br1	268,50(6)	Te1-Cl3	257,7(2)
Te1-Br2	274,03(6)	Te1-Cl2	252,5(2)
Te1-C1	217,2(5)	Te1-C1	217,7(5)
C1-F1	127,2(7)	C1-F11	129,1(6)
C1-F2	129,3(7)	C1-F12	127,2(10)
C1-F3	124,9(7)	C1-F13	128,3(7)
Br2-Te1-Br1	175,92(2)	Cl3-Te1-Cl2	174,45(5)
Br2-Te1-C1	89,3(1)	Cl3-Te1-C1	86,8(1)
Br1-Te1-C1	87,9(1)	Cl2-Te1-C1	88,2(2)
Br2-Te1-C1-F3	4,2(4)	Cl2-Te1-C1-F13	-94,3(4)

2.5.0.0 Darstellung von [PNP][TeCF₃F₄] · MeCN

[TeCF₃]⁻ ist eine leicht oxidierbare Verbindung. Neben den Oxidationsreaktionen mit [Cp₂Fe][BF₄] zu [(TeCF₃)₃]⁻ und Te₂(CF₃)₂ (je nach Stöchiometrie, siehe 2.8.0.0) kann die Reaktion gezielt zu den Oxidationsstufe +II und +IV erfolgen.

[TeCF₃]⁻ reagiert mit je einem Äquivalent C₂Cl₆, Br₂ oder I₂ (auch im Überschuß) zu den Verbindungen [TeCF₃X₂]⁻, X = Cl, Br, I (siehe Kapitel 2.4.0.0). [TeCF₃F₂]⁻ ist bislang nicht beschrieben worden, andere Tellur(II)fluoride konnten bislang ebenfalls noch nicht strukturell charakterisiert werden.

Durch Änderung der Stöchiometrie und Einsatz stärkerer Oxidationsmittel erfolgt die Reaktion zu Tellur(IV)-Spezies. [TeCF₃]⁻ reagiert mit je 2 Äquivalenten XeF₂, Cl₂ bzw. PhICl₂ und Br₂ zu den Verbindungen [TeCF₃X₄]⁻, X = F, Cl, Br. Dies soll im Folgenden (sowie in 2.6.0.0 und 2.7.0.0) erläutert werden.

Die Umsetzung von [TeCF₃]⁻ mit XeF₂ wurde zunächst in der Stöchiometrie 1:1 durchgeführt. Der Nachweis einer Spezies der Zusammensetzung [TeCF₃F₂]⁻ gelang nicht, NMR-spektroskopisch wurden Signale einer nicht identifizierten Spezies (-18,8 ppm, im Verschiebungsbereich des [(TeCF₃)₃]⁻) sowie für [TeCF₃F₄]⁻ (-65,6 und -68,3 ppm) und andere Nebenprodukte, CF₃H (-78,8 ppm) und Verunreinigung aus dem Edukt (-74,3 ppm), detektiert. Die chemische Verschiebung von -18,8 ppm im ¹⁹F-NMR-Spektrum kann einer Te-CF₃-Spezies, zugeordnet werden, in der Tellur wahrscheinlich die Oxidationsstufe 0 bis +1 besitzt. Ein Beispiel dafür könnte das Anion [(TeCF₃)₃]⁻ (siehe 2.1.0.0) darstellen. Die Bildung von [TeCF₃F₄]⁻ nach Zugabe von nur einem Äquivalent XeF₂ spricht für das hohe Oxidationspotential des XeF₂. Es kann allerdings auch ein Hinweis darauf sein, dass möglicherweise primär gebildetes [TeCF₃F₂]⁻ unter den gewählten Bedingungen nicht stabil ist und einer Disproportionierungs-Reaktion unterliegen könnte. Das zweite Disproportionierungs-Produkt könnte somit [(TeCF₃)₃]⁻ sein. Dies ist jedoch nur spekulativ. Durch Zugabe eines weiteren Äquivalentes XeF₂ wird die Oxidation zu [TeCF₃F₄]⁻ nahezu vollständig erreicht. Von dem Reaktionsansatz werden die flüchtigen Bestandteile entfernt, anschließend das Kation durch Umsalzung mit [PNP]Br·CH₂Cl₂ getauscht und [PNP][TeCF₃F₄]·MeCN in Form farbloser Kristalle erhalten. Die Fluorierung mit XeF₂ kann auch direkt bei RT durch Zugabe von 2 Äquivalenten XeF₂ in einer Portion durchgeführt werden. Auf Grund der stark exothermen Reaktion und einer beachtlichen Gasentwicklung ist jedoch die Zugabe in kleinen Mengen ratsam.

[PNP][TeCF₃F₄]·MeCN kristallisiert monoklin, die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte in der Raumgruppe P c (Nr. 7) mit $a = 1856,7(2)$, $b = 1413,5(1)$, $c = 1536,8(1)$ pm, $\beta =$

110,63(1)° und $Z = 4$. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei unterschiedliche Einheiten $[\text{PNP}][\text{TeCF}_3\text{F}_4]\cdot\text{MeCN}$. Kationen, Anionen und Lösemittelmoleküle (MeCN) liegen getrennt voneinander vor, intensive Kontakte werden nicht beobachtet (siehe Abbildung 2.20). Die Atome eines MeCN-Moleküls (N21, C22 und C23) weisen nach der Strukturverfeinerung sehr große anisotrope Auslenkungsparameter auf, die durch gängige Methoden nicht korrigiert werden konnten.

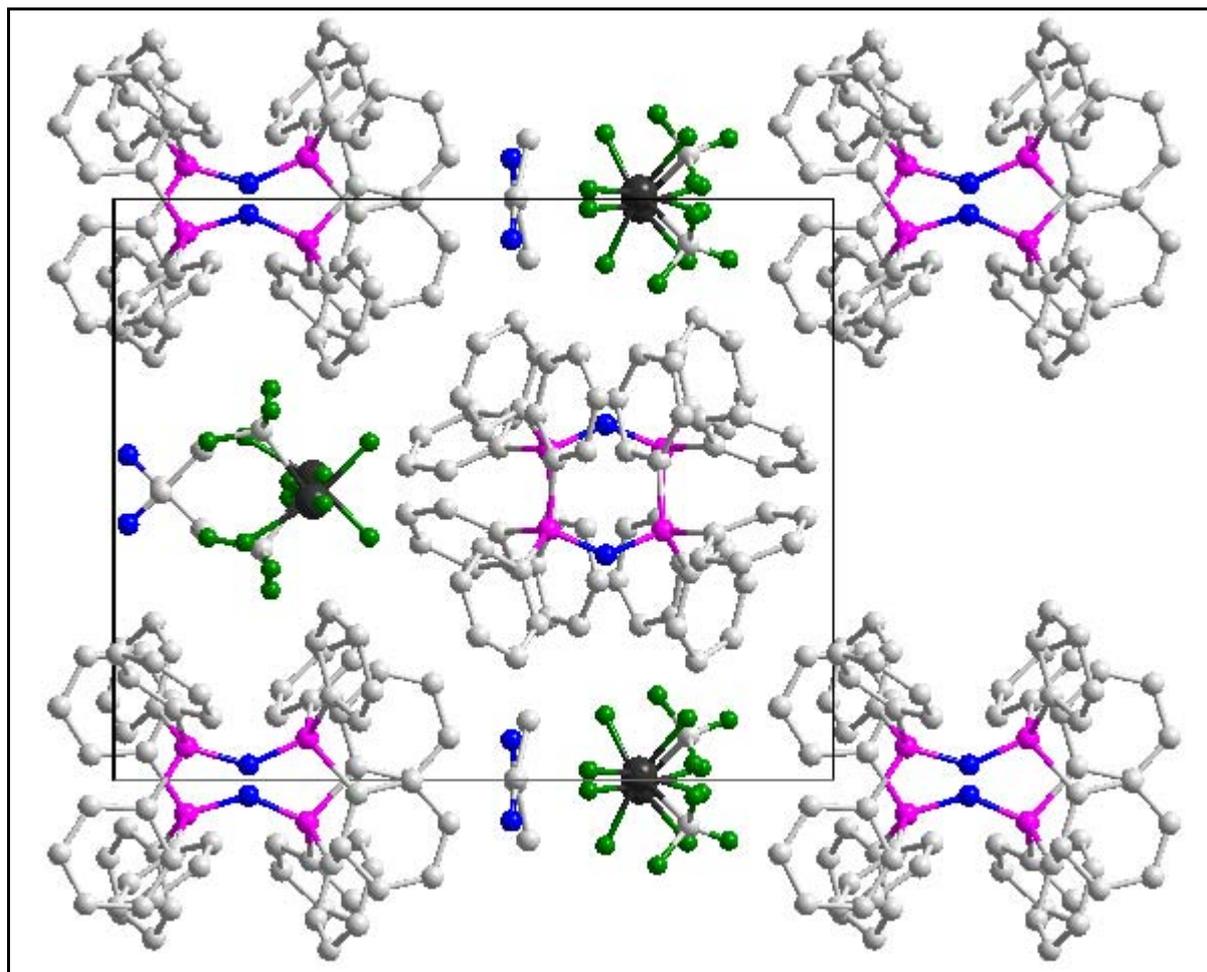


Abbildung 2.20: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{PNP}][\text{TeCF}_3\text{F}_4]\cdot\text{MeCN}$ in Blickrichtung der c -Achse.

Im Weiteren soll die Struktur eines Anions der asymmetrischen Einheit diskutiert werden, da die Abweichungen der strukturellen Parameter in Bezug auf das zweite Anion der asymmetrischen Einheit nicht wesentlich sind.

Die Molekülstruktur ist ψ -oktaedrisch, wie erwartet für ein AB_4CE -System. Die vier Fluoratome liegen in der Ebene, die CF_3 -Gruppe und das freie Elektronenpaar dieser Tellur(IV)-Spezies axial. Das freie Elektronenpaar besitzt einen größeren sterischen Anspruch als die CF_3 -Gruppe. Als Folge davon ist die optimale Planarität der F-Te-F-Ebene aufgehoben

und die Linearität der axialen F-Te-F Bindungen geringfügig verringert. Die Winkel F11-Te1-F14 und F12-Te1-F13 betragen $163,0(2)$ und $163,5(2)^\circ$ (siehe Abbildung 2.21).

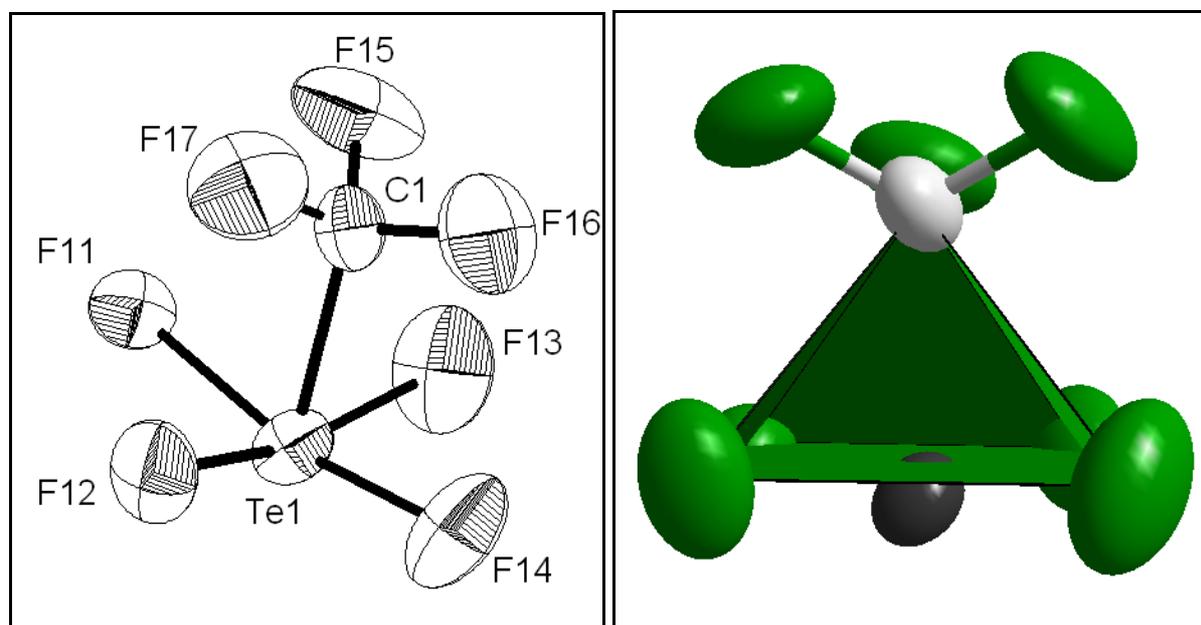


Abbildung 2.21: Molekülstruktur des Anions $[\text{TeCF}_3\text{F}_4]^-$ in $[\text{PNP}][\text{TeCF}_3\text{F}_4]\cdot\text{MeCN}$.

Die weiteren F-Te-F Winkel innerhalb der Ebene liegen zwischen $88,2(2)$ und $91,8(2)^\circ$. Der sterische Anspruch des freien Elektronenpaares führt zu einer Verringerung des F-Te1-C1-Winkels von optimal 90° auf Werte zwischen $79,5(2)$ und $84,0(3)^\circ$. F \cdots H-Kontakte (von $229,3(5)$ pm bis $259,9(4)$ pm) zwischen den axialen Fluoratomen des Anions und den Wasserstoff-Atomen des Kations werden beobachtet, doch korrelieren diese Kontakte nicht mit beobachteten geringeren ($191,2(6)$ pm) oder größeren ($198,1(4)$ pm) Te-F-Bindungslängen. Eine signifikante Wechselwirkung zwischen Anion und Kation wird ausgeschlossen.

$[\text{TeCF}_3\text{F}_4]^-$ konnte hier erstmalig durch eine Einkristall-Strukturanalyse charakterisiert werden; Gall^[36] beschreibt $[\text{TeCF}_3\text{F}_4]^-$ als Produkt der Umsetzung von $\text{Te}(\text{CF}_3)\text{F}_3$ mit NaF, bzw. von $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$ mit dem oxidierenden Metallfluorid AgF; v. Foullon^[81] konnte bei der Reaktion von Perfluororgano-Tellur(IV)difluoriden mit Me_3SiCF_3 und Fluorid ebenfalls $[\text{TeCF}_3\text{F}_4]^-$ als Nebenprodukt NMR-spektroskopisch nachweisen. In Tellurtetrafluorid ordnen sich TeF_4 -Einheiten in ψ -Oktaeder-Symmetrie über Fluor-Brücken zu einer unendlichen Kette an. Dieses Bauprinzip, d.h. die ψ -oktaedrische, bzw. quadratisch-pyramidale Umgebung des Tellurs wird auch in $[\text{TeF}_5]^-$ gefunden, so wie es für ein AB_5E -System nach dem VSEPR-Modell vorhergesagt wird.

Verbindungen des Types $M[(CF_3)_2TeX_3]$, mit $M =$ Alkalimetall und $X = F, Cl, Br$ wurden erstmalig im Jahre 1988 von D. Naumann und B. Wilkes beschrieben^[82]. 1992 wurde die Synthese von $[Te(CF_3)_4F]^-$ publiziert^[83]. Diese beiden Anionen konnten bislang nur ^{19}F -NMR- und massenspektroskopisch untersucht werden, eine Isolierung gelang ausschließlich im Fall von Salzen des Bis(trifluormethyl)-trifluortellurates(IV).



Spektroskopische Daten und die Analogie mit der Struktur des $[TeF_5]^-$ legen für $[(CF_3)_2TeX_3]$ und $[Te(CF_3)_4F]^-$ eine ψ -oktaedrische Struktur nahe, die ebenfalls in dem hier beschriebenen $[TeCF_3F_4]^-$ beobachtet wird.

Neutrale Perfluoralkyl-, bzw. Aryl-Tellur(IV)fluoride sind häufiger und auch mittels Einkristallstrukturanalysen charakterisiert worden.

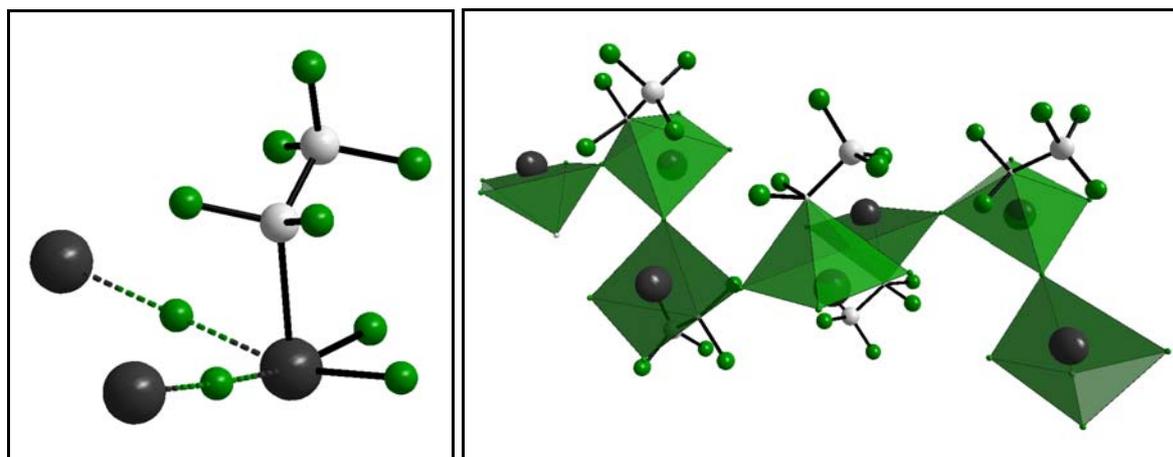


Abbildung 2.22 Darstellung eines $Te(C_2F_5)F_3$ -Moleküls mit verbrückenden Fluoratomen (links) und der Sekundärstruktur (rechts).

So publizierten Passmore et al.^[84] 1984 erstmalig die Kristallstruktur von $Te(C_2F_5)F_3$, in der zwei cis-ständige Fluoratome zu Telluratomen benachbarter Moleküle koordinieren und eine eckenverknüpfte, rechtsdrehende Schraube von ψ -Oktaedern aufbauen (siehe Abbildung 2.22). Wenig später konnte die Struktur des $Te(C_6F_5)_2F_2$ ^[85] aufgeklärt werden, im Weiteren gelang es Mitarbeitern der Arbeitsgruppe um D. Naumann, $Te(CF_3)_2F_2$ ^[86] und $Te(C_2F_5)_2F_2$ ^[87] zu synthetisieren und vollständig zu charakterisieren. Die strukturellen Parameter dieser Perfluororgano-tellur(IV)fluoride liegen im Bereich des $[TeCF_3F_4]^-$ (siehe Tabelle 2.15).

Tabelle 2.15: Vergleich struktureller Parameter von Perfluororgano-Tellur(IV)fluoriden, Bindungslängen [pm] und Winkel [°].

	[TeCF ₃ F ₄] ⁻	Te(C ₂ F ₅)F ₃	Te(C ₂ F ₅) ₂ F ₂	Te(C ₆ F ₅) ₂ F ₂	Te(CF ₃) ₂ F ₂
Te-F	191,2(6) – 198,1(4)	187,0(7) – 187,4(7)	195,7(6) – 198,9(6)	193,2(10) – 199,6(11)	197,3(4) – 197,9(3)
Te···F		219,0(1) –		284,6(13) –	290,7(2) –
verbrückend		219,6(8)		295,2(13)	300,3(3)
Te-C	218,0(7)	220(2)	217,6(13) – 225,3(10)	206,5(17) – 215,8(23)	218,1(6) – 219,0(6)
F-Te-F	85,7(2) – 91,8(2) und 163,0(2) – 163,5(2)	85,1(6) – 99,9(5) und 163,2(4) – 164,2(3)	159,7(3) – 161,2(2)	161,6(4) – 164,1(4)	157,6(1) – 160,3(1)
F-Te-C	79,5(2) – 84,0(3)	75,7(7) – 90,9(8)	78,7(3) – 88,4(3)	82,9(6) – 86,1(5)	79,9(2) – 86,1(2)
Literatur	diese Arbeit	[84]	[87]	[85]	[86]

Den analogen quadratisch-pyramidalen Aufbau zeigt I(CF₃)F₄. I(CF₃)F₄ ist isoelektronisch zu [TeCF₃F₄]⁻ und wurde erstmals von Chambers, Oates und Winfield im Jahr 1972 synthetisiert^[88]. 1994 gelang es Minkwitz et al. die Kristallstruktur aufzuklären^[89]. Iod ist quadratisch planar von vier Fluoratomen im Abstand von 190,4(6) bis 192,5(5) pm umgeben, die CF₃-Gruppe befindet sich in axialer Position (d I-C = 222(1) pm). Die Winkel zwischen der CF₃-Gruppe und den äquatorial positionierten Fluoratomen sind signifikant kleiner als 90° (80,9(3) - 83,6(4)°), die Winkel F-I-F sind kleiner als 180° (163,4(3) und 165,1(3)°). Somit wird der größere sterische Anspruch des freien Elektronenpaares gegenüber der CF₃-Gruppe in [TeCF₃F₄]⁻ und ICF₃F₄ gleichermaßen offensichtlich.

2.6.0.0 Darstellung von [NMe₄][TeCF₃Cl₄]

Es wurde die Oxidation des [TeCF₃]⁻ mit den Chlorierungsmittels Cl_{2(g)} und Oxalylchlorid (C₂Cl₂O₂), bzw. des [TeCF₃Cl₂]⁻ mit PhICl₂ untersucht. In allen Fällen kann die Bildung des [TeCF₃Cl₄]⁻-Anions spektroskopisch nachgewiesen werden, eine Isolation in Form eines weißen Feststoffes gelingt über die Oxidation von [TeCF₃Cl₂]⁻ mit PhICl₂. Die Umsetzung von [TeCF₃]⁻ mit dem milderen Oxidationsmittel C₂Cl₆ führt nur zur Tellur(II)-Spezies [TeCF₃Cl₂]⁻ (siehe 2.4.0.0). Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst die Umsetzung von [TeCF₃]⁻ mit Cl_{2(g)} durchgeführt. NMR-spektroskopisch kann parallel die Bildung einer trifluormethylierten Tellur-Spezies (wahrscheinlich [(TeCF₃)₂Cl]⁻) und [TeCF₃Cl₄]⁻ beobachtet werden (siehe Tabelle 5.37). Diese Zuordnung zu [(TeCF₃)₂Cl]⁻ ist zwar nicht eindeutig, aber auf Grund der chemischen Verschiebung von -27 ppm bei einer Kopplungskonstanten ²J(¹²⁵Te-¹⁹F) von ca. 200 Hz unter Berücksichtigung von 2.3.0.0 wahrscheinlich. Bei weiterer Zugabe schreitet die Oxidation und Chlorierung zu [TeCF₃Cl₄]⁻ unter gleichzeitigem Abbau des postulierten [(TeCF₃)₂Cl]⁻ weiter fort (siehe Tabelle 5.38). Führt man dem System weiter Cl_{2(g)} zu, entsteht ein intensiv gelb-gefärbter Niederschlag, der im Rahmen einer Einkristallstruktur-Analyse als [NMe₄]₂[TeCl₆] analysiert wird. Es findet somit eine vollständige Chlorierung des Tellurs unter Abbau von [TeCF₃Cl₄]⁻ und verstärkter Bildung von CF₃H statt (siehe Tabelle 5.39). Die Bildung von [TeCF₃Cl₂]⁻ wird nicht beobachtet. Cl₂ oxidiert somit [TeCF₃]⁻ in eine niedrige (+I) und eine hohe Oxidationsstufe (+IV). Dabei ist anzunehmen, dass die Chlorierung des [(TeCF₃)₂Cl]⁻ zu [TeCF₃Cl₄]⁻ ebenfalls stattfindet. Doch scheint dieser Reaktionsschritt langsamer als die Chloridierung des [TeCF₃Cl₄]⁻ zum Hexachlorotellurat(IV) abzulaufen und dies führt zu einem Abbau des [TeCF₃Cl₄]⁻. Es ist ratsam, die Umsetzung mit Chlorgas langsamer und in geringeren Portionen und / oder bei tieferer Temperatur durchzuführen, um die Bildung von [TeCl₆]²⁻ zu vermeiden. Ebenfalls ist es erforderlich, die Stöchiometrie 1:2 exakt einzuhalten.

Dazu wurde im Weiteren C₂Cl₂O₂ als einfach zu dosierendes und weniger starkes Oxidationsmittel eingesetzt. Die Bildung von [TeCF₃Cl₂]⁻ wird nachgewiesen, selbst im Überschuss (1:4) ist bei RT die Oxidation zu [TeCF₃Cl₄]⁻ jedoch nur untergeordnet. Die Reaktion wird abgebrochen, als [NMe₄]₂[TeCl₆] erneut als gelber Feststoff ausfällt und die Bildung von CF₃H beobachtet wird.

Führt man die Oxidation mit PhICl₂ ausgehen von [TeCF₃Cl₂]⁻ durch, wird [TeCF₃Cl₄]⁻ bei Zugabe exakt stöchiometrischer Mengen als Hauptprodukt nachgewiesen. Dazu wurde bei RT eine Lösung von [NMe₄][TeCF₃Cl₂] in MeCN solange mit einer Lösung von PhICl₂ in MeCN versetzt, bis die Lösung sich vollständig entfärbte und NMR-spektroskopisch [TeCF₃Cl₂]⁻

nicht mehr nachgewiesen wird. Bei Übertitration wird augenblicklich das Auftreten von $[\text{NMe}_4]_2[\text{TeCl}_6]$ als gelber Feststoff beobachtet. Bei den Versuchen zur Umsalzung mit [PNP]-Halogeniden wird eine starke CF_3H -Entwicklung und die Bildung eines gelben Feststoffes beobachtet. Der erstrebte Kationen-Austausch mit [PNP]-Halogeniden (unter Ausnutzung der Schwerlöslichkeit der $[\text{NMe}_4]$ -Halogenide in MeCN) wird auf Grund der Halogenidierung (Bildung von Hexahalogenotelluraten(IV)) nicht erreicht. Zusammenfassend ist zu sagen, dass durch Zugabe von Chlor ($\text{Cl}_2(\text{g})$), Chlor-Überträgern ($\text{C}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$ und PhICl_2) und Halogeniden zu $[\text{TeCF}_3\text{Cl}_4]^-$ eine Chloridierung zu $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ stattfindet. Dieses Phänomen wird auch bei der Bromierung des $[\text{TeCF}_3]^-$ zu $[\text{TeCF}_3\text{Br}_4]^-$ beobachtet, doch ist es weniger stark ausgeprägt, die Umsalzung zu $[\text{PNP}][\text{TeCF}_3\text{Br}_4]$ mit $[\text{PNP}]\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ gelingt (siehe 2.7.0.0).

Tabelle 2.16: Chemische Verschiebung [ppm] und Kopplungskonstante [Hz] des Systems $[\text{TeCF}_3\text{X}_4]^-$.

X =	F	Cl	Br
$\delta^{19}\text{F}$	-66,6 (qi)	-61,5 (s)	-57,1 (s)
$\delta^{13}\text{C}$	137,1	120,8	102,8
$\delta^{125}\text{Te}$	1200	1175	1201
$^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$	299	62	171
$^2J(^{123}\text{Te}-^{19}\text{F})$	265	n.b.	142
$^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$	360	366	369

$[\text{TeCF}_3\text{Cl}_4]^-$ ordnet sich mit seinen NMR-spektroskopischen Parametern in die Reihe bisher bekannter und strukturell untersuchter Tetrahalogeno-trifluormethyltellurate(IV) ein (siehe Tabelle 2.16). Mit Substitution zunehmend schwererer Halogene verändert sich die Fluor-chemische Verschiebung zu tieferem Feld, während sich die Kohlenstoff-chemische Verschiebung zu höherem verändert. Die Resonanzen im ^{125}Te -Spektrum verbleiben nahezu gleich. Geeignete Einkristalle zur Strukturbestimmung konnten bislang nicht gezüchtet werden. Es ist jedoch zu erwarten, dass $[\text{TeCF}_3\text{Cl}_4]^-$ ebenso wie $[\text{TeCF}_3\text{F}_4]^-$ (Abbildung 2.21) und $[\text{TeCF}_3\text{Br}_4]^-$ (Abbildung 2.25) einen ψ -oktaedrischen Aufbau besitzt.

2.7.0.0 Darstellung von [PNP][TeCF₃Br₄]

Durch Bromierung von [TeCF₃]⁻ mit elementarem Brom können drei unterschiedliche Substanzen isoliert werden, [TeCF₃Br₂]⁻ (siehe 2.4.0.0), [TeCF₃Br₄]⁻ und [TeBr₆]²⁻. Dabei kann einerseits die Oxidationsstufe der resultierenden Tellur-Spezies durch die Wahl der Stöchiometrie eingestellt werden, andererseits führt die Zugabe von Br₂ schon in geringem Überschuß zu einer Bromidierung des [TeCF₃Br₄]⁻ unter Abstraktion der CF₃-Gruppe.



Bei der Darstellung von [TeCF₃Br₄]⁻ kann die beginnende Bildung von [TeBr₆]²⁻ anhand des Auftretens eines intensiv roten Niederschlages beobachtet werden. Desweiteren wird CF₃H erst nach vollständiger Zugabe von Br₂ nachgewiesen. Durch Umsalzen mit [PNP]Br·CH₂Cl₂ werden die jeweiligen [PNP]-Salze erhalten. Die Trennung erfolgt durch fraktionierte Kristallisation - [PNP]₂[TeBr₆] ist wesentlich schwerer löslich in MeCN als [PNP][TeCF₃Br₄] - oder durch Sortieren der unterschiedlich farbigen Einkristalle unter dem Mikroskop.

[PNP][TeCF₃Br₄] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P 2₁ (Nr. 4) mit $a = 1094,6(2)$, $b = 1290,5(1)$, $c = 1395,3(2)$ pm, $\beta = 103,07(2)^\circ$ und $Z = 2$. In der Elementarzelle liegen zwei [TeCF₃Br₄]⁻-Anionen isoliert neben zwei [PNP]⁺-Kationen vor. Kontakte zwischen den Fluoratomen der CF₃-Gruppe und den Wasserstoffatomen der Phenylringe sind relativ schwach (F···H Abstände zwischen 272,3(7) und 285,1(7) pm) und korrelieren nicht mit Unregelmäßigkeiten der Strukturparameter des Anions, so dass eine intensive Kation-Anion-Wechselwirkung ausgeschlossen wird. Die Anionen liegen in Lücken einer durch [PNP]⁺-Kationen aufgebauten Netz-Struktur (siehe Abbildung 2.23). Damit ähnelt diese Anordnung der Kristallstruktur des [PNP][TeCF₃F₄]·MeCN.

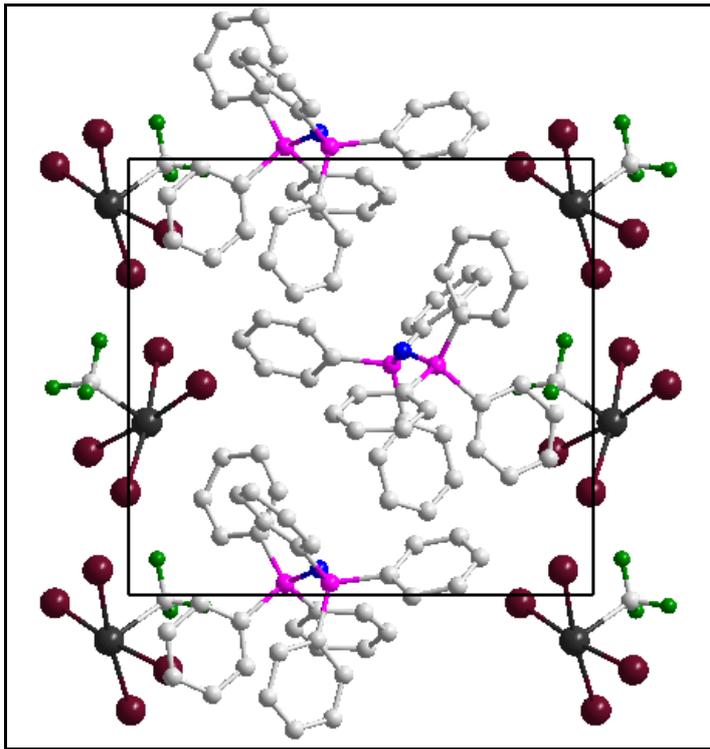


Abbildung 2.23: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[PNP][TeCF_3Br_4]$ in Blickrichtung der a -Achse.

Zusätzlich findet man als Strukturmotiv eine Kationen-Anionen-Schichtfolge, die in Blickrichtung der b -Achse deutlich wird (siehe Abbildung 2.24).

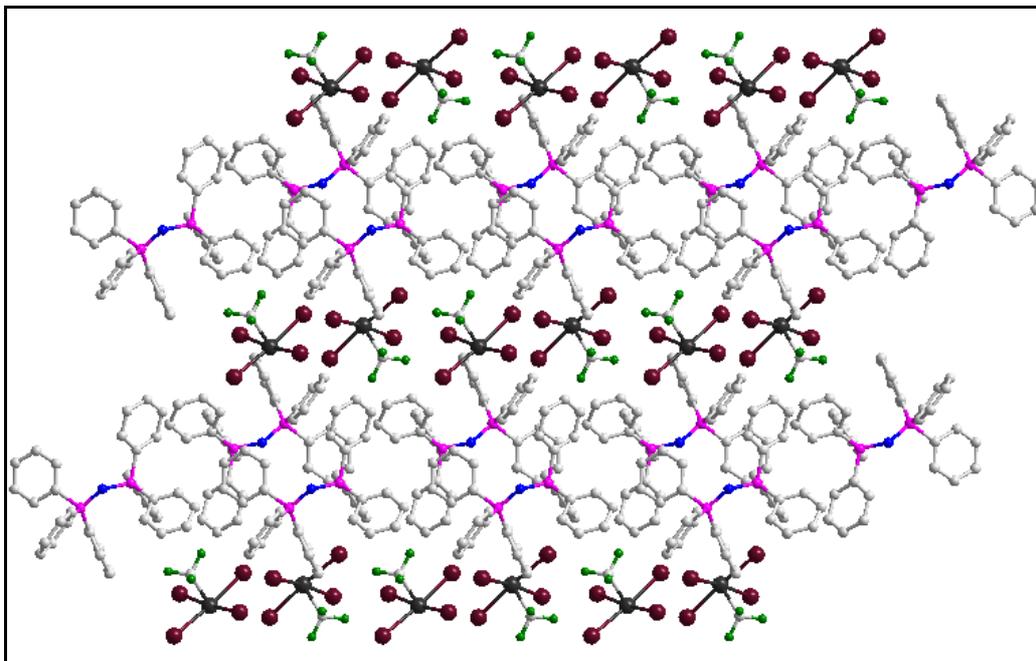


Abbildung 2.24: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[PNP][TeCF_3Br_4]$ entlang der b -Achse.

Analog zu $[\text{TeCF}_3\text{F}_4]^-$ (siehe 2.5.0.0) folgt die Struktur des $[\text{TeCF}_3\text{Br}_4]^-$ den Regeln des VSEPR-Modells und ist ψ -oktaedrisch. Der sterische Effekt des in axialer Position befindlichen freien Elektronenpaares ist zwar spürbar, doch wesentlich geringer als in dem Fluor-Derivat.

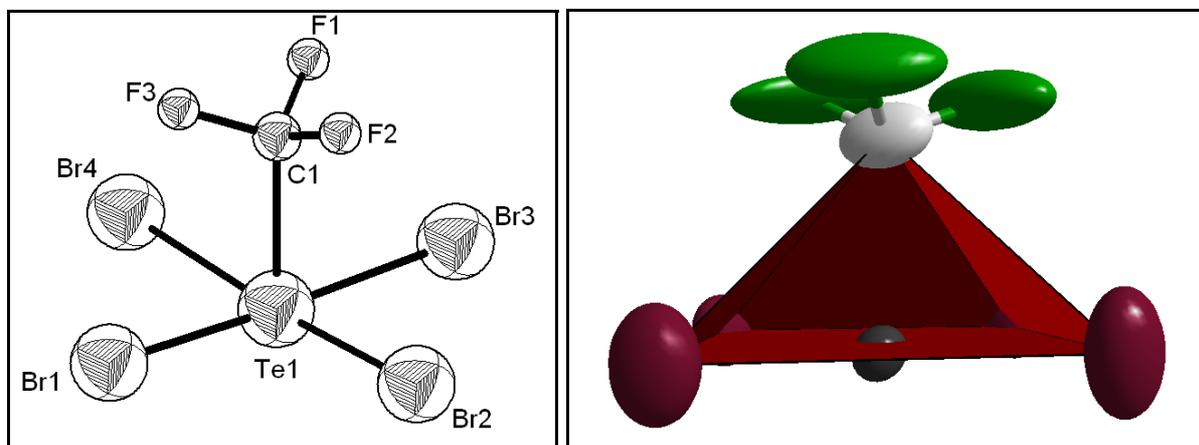


Abbildung 2.25: Molekülstruktur des $[\text{TeCF}_3\text{Br}_4]^-$ -Anions.

Der Winkel zwischen den trans-ständigen Fluoratomen ist kleiner als 180° ($173,6(5)$ und $173,7(5)^\circ$), die Winkel zwischen den cis-ständigen Fluoratomen schwankt um 90° ($87,03(4)$ bis $92,59(5)^\circ$). Während im Fluor-Derivat (F_3C)-Te-F-Winkel von maximal $84,0(3)^\circ$ beobachtet werden, liegen die (F_3C)-Te-Br-Winkel mit Werten zwischen $84,5(4)$ und $89,4(4)^\circ$ näher an 90° . In diesem System kann man die unterschiedlichen (F_3C)-Te-X-Winkel mit dem sterischen Effekt der Abstoßung von $\text{X}\cdots\text{F}$ erklären, die im Falle des Brom-Derivates größer ist. Deutlich wird dies zusätzlich durch eine Vergrößerung des Te-C-Bindungsabstandes. Hier beträgt er $226,2(11)$ pm, in den beiden Anionen der Verbindung $[\text{PNP}][\text{TeCF}_3\text{F}_4]\cdot\text{MeCN}$ $215,6(7)$ und $218,0(7)$ pm. Diese Unterschiede lassen sich auf die unterschiedlichen Atomradien von Br und F zurückführen. Diesem sterischen Effekt steht jedoch der elektronische Effekt, d.h. die Abstoßung der Fluoratome der CF_3 -Gruppe von den axial angeordneten Halogenatomen (Br, bzw. F) entgegen, welche im Falle des Fluor-Derivates auf Grund der höheren Elektronendichte an den Fluoratomen größer ist.

Die stereochemische Wirksamkeit des freien Elektronenpaares in Elementhalogeniden der allgemeinen Zusammensetzung AX_5E nimmt mit steigender Periodennummer des Elementes E beständig ab. Dies lässt sich auch am Beispiel der geringer werdenden Stabilität der Hexahalogenotellurate $[\text{TeX}_6]^{2-}$ belegen, wobei die Chlor-, Brom- und Iod-Derivate im Gegensatz zum Fluor-Derivat regulär oktaedrisch aufgebaut sind. Auch ist der Winkel $\text{F}_{\text{axial}}-\text{Br}-\text{F}_{\text{äquatorial}}$ in BrF_5 mit 85° kleiner als der optimale Wert von 90° ^[90]. Die in dieser Arbeit

erhaltenen experimentellen Befunde ordnen sich also in den oben geschilderten allgemeinen Trend ein.

Neben einer großen Anzahl von Organo-Tellur(IV)chloriden und -iodiden sind Verbindungen des Types $[\text{RTeBr}_4]^-$, mit $\text{R} = \text{Me}^{[91]}$, $p\text{-EtOC}_6\text{H}_4$ und $\text{Ph}^{[92], [93], [94]}$, sowie eine zwitterionische Spezies $\text{Ph}_3\text{PO}(\text{CH}_2)_4\text{TeBr}_4^{[95]}$ beschrieben worden, die vergleichbare Struktur motive aufweisen (siehe Tabelle 2.17). Salze der Zusammensetzung $\text{M}[(\text{CF}_3)_2\text{TeBr}_3]$ wurden (analog zu $\text{M}[(\text{CF}_3)_2\text{TeF}_3]$ siehe 2.5.0.0) von D. Naumann et. al beschrieben ^[82]. Kristallstrukturen neutraler Organo-Tellur(IV)bromide der allgemeinen Formel R_2TeBr_2 , mit $\text{R} = \text{Me}^{[96]}$, $\text{Ph}^{[97]}$, $\text{C}_6\text{F}_5^{[98]}$ und $\text{CF}_3^{[87]}$ sind ebenfalls bekannt (siehe Tabelle 2.18).

Tabelle 2.17: Vergleich struktureller Parameter von Organotetrabromotelluraten(IV), Bindungslängen [pm], Winkel [°].

	$[\text{PNP}][\text{TeCF}_3\text{Br}_4]$	$\text{Cs}[\text{PhTeBr}_4]$	$\text{Ph}_3\text{PO}(\text{CH}_2)_4\text{TeBr}_4$
Te-Br	260,73(13) – 269,94(14)	263,84(11) – 269,73(11)	267,76(8) – 269,52(9)
Te-C	226,2(11)	213,8(8)	217,7(6)
Br-Te-Br	87,03(4) – 92,59(5) und 173,61(5) – 173,69(5)	88,43(4) – 91,63(4) und 175,87(4) – 178,13(4)	86,70(3) – 93,00(3) und 174,79(3) – 176,67(3)
Br-Te-C	84,5(4) – 89,4(4)	86,2(2) – 92,0(2)	86,1(2) – 92,5(2)
Literatur	diese Arbeit	[94]	[95]

Tabelle 2.18: Vergleich struktureller Parameter von Organo-Tellur(IV)bromiden, Bindungslängen [pm], Winkel [°].

	[PNP][TeCF ₃ Br ₄]	Me ₂ TeBr ₂	Ph ₂ TeBr ₂	Te(C ₆ F ₅)Br ₂	Te(CF ₃) ₂ Br ₂
Te-Br	260,73(13) – 269,94(14)	262,2(4) – 271,9(6)	268,2(2)	265,01(7) – 265,63(7)	262,7(3) – 264,3(3)
Te-Br verbrückend		354,0(11) – 366,1(4)	393,2(3)	363,1(1) – 384,7(1)	
Te-C	226,2(11)	210,1(19) – 222,3(22)	217,7(1)	211,1(5) – 212,5(4)	223,9(28) – 224,2(40)
Br-Te-Br	87,03(4) – 92,59(5) und 173,61(5) – 173,69(5)	173,9(1) – 173,6(9)	177,95(2)	174,35(2)	174,4(1)
Br-Te-C	84,5(4) – 89,4(4)	85,7(5) – 90,5(6)	90,65(2)	84,0(1) – 90,4(1)	84,9(8) – 90,5(8)
Literatur	diese Arbeit	[96]	[97]	[98]	[87]

Es zeigt sich, dass die Te-Br-Abstände der hier verglichenen Verbindungen in guter Übereinstimmung sind. Gleiches gilt für die gefundenen Winkel. Die strukturellen Parameter des [TeCF₃Br₄]⁻ sind typisch für Organo-Brom-Tellur(IV)-Verbindungen.

2.7.1.0 Kristallstruktur des [PNP]₂[TeBr₆]

Die Kristallstruktur von [PNP]₂[TeBr₆]⁻ wurde in der triklinen Raumgruppe P-1 ($a = 1115,1(2)$, $b = 1292,3(2)$, $c = 1343,7(2)$ pm, $\alpha = 63,02(2)$, $\beta = 87,06(2)$, $\gamma = 83,28(2)^\circ$ und $Z = 1$) gelöst und verfeinert. Die Telluratome liegen auf speziellen Lagen im Inversionszentrum. Br \cdots N-, bzw. Br \cdots P-Kontakte werden erst jenseits von 500 pm beobachtet, so dass Anionen-Kationen-Wechselwirkungen ausgeschlossen werden. Abriel^[99] diskutiert die Ausbildung symmetrischer, bzw. verzerrt-oktaedrischer Strukturen von AB₆E-Systemen und folgert, dass die Umgebungssymmetrie des Telluratoms in AB₆E-Systemen abhängig von Kationen-Anionen-Wechselwirkungen ist. Neben der in 2.7.0.0 geschilderten Abhängigkeit der Oktaeder-Symmetrie des Systems [TeX₆]²⁻ von der Ordnungszahl des Halogenides führt das Fehlen der Wechselwirkung von [PNP]⁺ mit [TeBr₆]²⁻ zu einer gleichmäßigen Umgebung der Bromatome um das zentrale Telluratom.

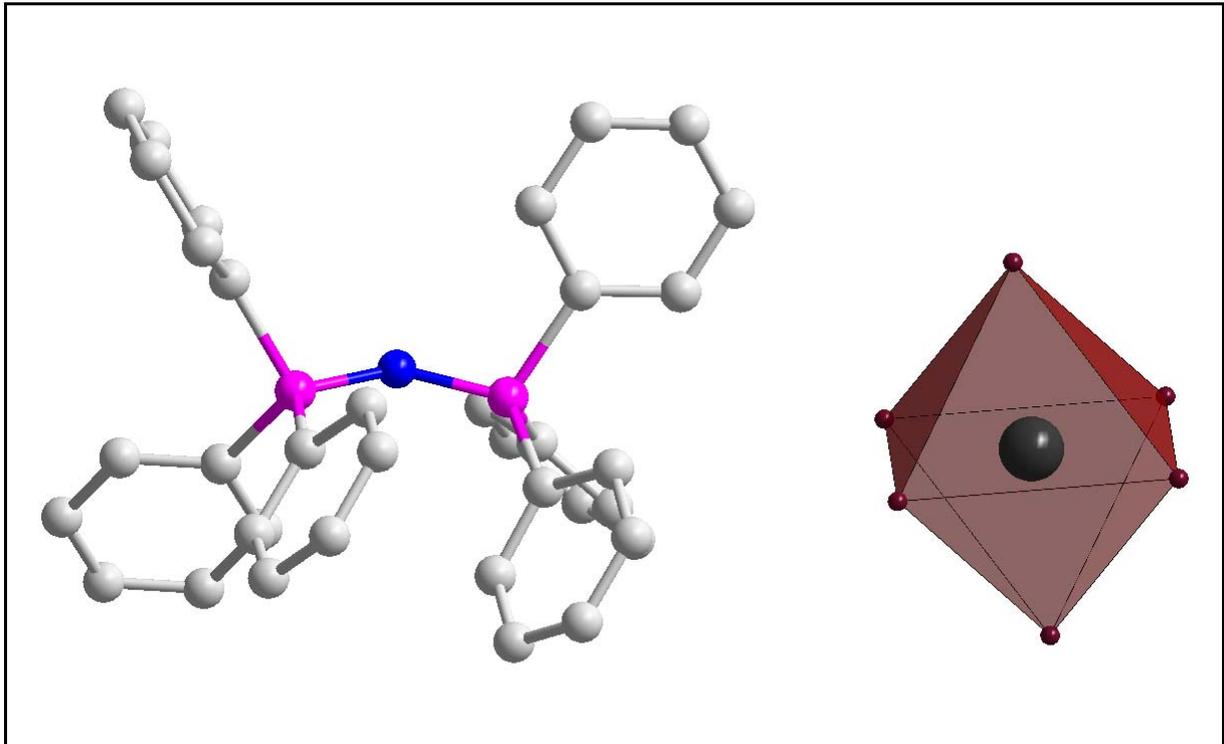


Abbildung 2.26: Darstellung von [PNP]- und [TeBr₆]-Einheiten aus der Kristallstruktur des [PNP]₂[TeBr₆].

Der Aufbau der Kristallstruktur erfolgt durch eine alternierende Anordnung von Anionen- und Kationen-Schichten. Dabei füllen [TeBr₆]²⁻-Einheiten diejenigen Lücken, die durch den Aufbau der Kationenstruktur entstehen.

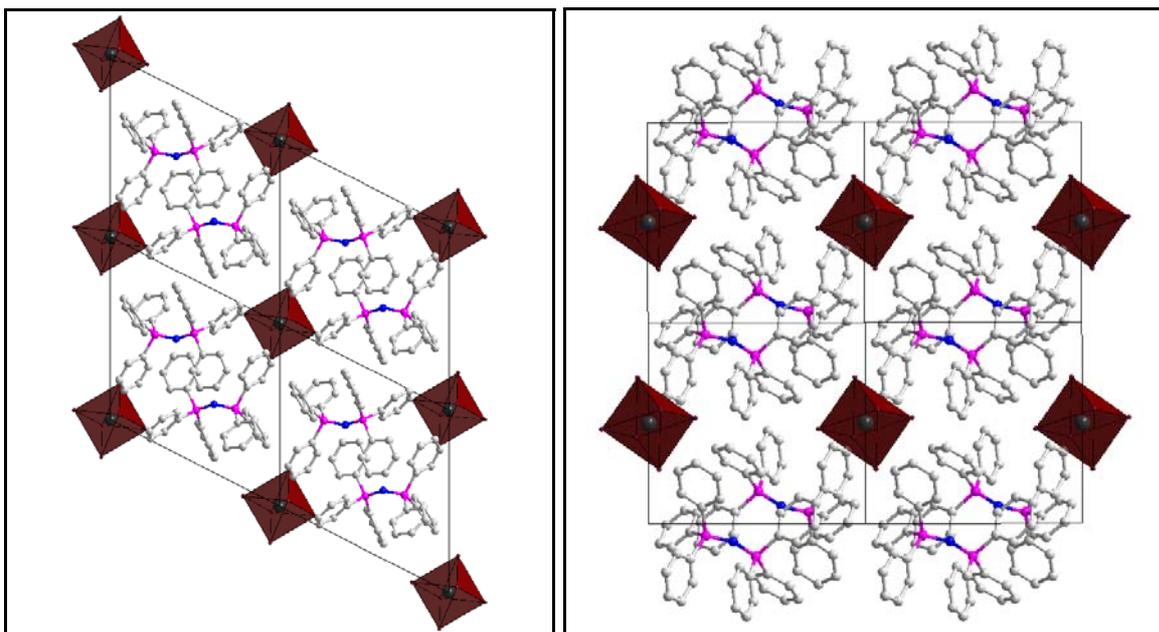
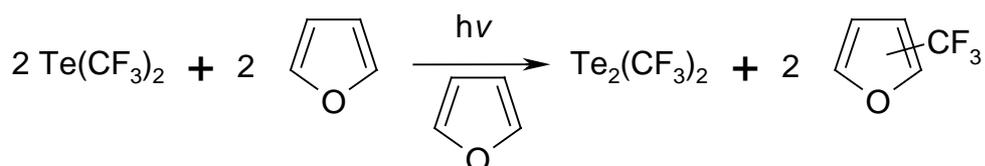


Abbildung 2.27: Ausschnitt aus der Kristallstruktur [PNP]₂[TeBr₆] (2x2 Elementarzellen) in Blickrichtung der a-Achse (links) und der b-Achse (rechts).

2.8.0.0 Darstellung von $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$

Bell^[26] publizierte 1963 die Bildung von $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$, damals die erste Perfluoralkyltellur-Verbindung.

Pohl^[100] beschreibt, in Anlehnung an Arbeiten von Kischkewitz und Naumann^[24], in seiner Dissertation ausführlich eine optimierte Darstellung von $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$ durch Belichtung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ in Furan.

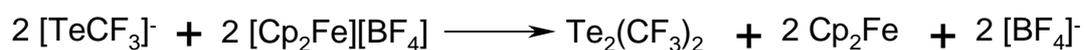


Dies ist bislang die beste Methode zur Synthese in präparativ sinnvollen Mengen und wurde auch zur Gewinnung des Eduktes in dieser Arbeit verwendet.

Trotz vieler Versuche zur Optimierung der Reaktionsbedingungen ist die Bildung von $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$ nicht quantitativ (Spuren von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ werden beobachtet), der Reinigungsschritt ist aufwendig und führt somit nur zu mäßigen Ausbeuten. Auch benötigt man zur Darstellung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ in hohen Ausbeuten kostspielige (CF_3I) oder stark toxische ($\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$) Ausgangsverbindungen. $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ wurde aus diesen Gründen in dieser Arbeit mittels einer Decarboxylierungs-Reaktion nach Boye^[124] dargestellt, jedoch nur in Ausbeuten von maximal 20%.

Auf Grund der oben genannten Schwierigkeiten bei der Darstellung von $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$ in präparativen Mengen wurde in dieser Arbeit eine weitere Reaktion erprobt: Die Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$ mit $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BF}_4]$ ^[101].

$[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BF}_4]$ wird in dieser Reaktion als 1-Elektronen-Oxidationsmittel eingesetzt. Durch Variation der Stöchiometrie kann $[\text{TeCF}_3]^-$, mit Tellur in der Oxidationsstufe 0, in unterschiedliche Oxidationsprodukte überführt werden:



Durch die Umsetzung in der Stöchiometrie 3:2 (siehe 5.8.1.0) wird das Telluratome formal in die Oxidationsstufe +2/3 überführt, realisiert in dem Anion $[(\text{TeCF}_3)_3]^-$, durch die Umsetzung in der Stöchiometrie 1:1 kann Bis(trifluormethyl)ditellur(I) synthetisiert werden.

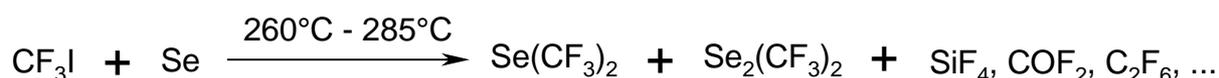
Die Umsetzung in der Stöchiometrie 1:1 in MeCN (siehe 5.8.2.0) führt nach wenigen Minuten zu $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$ (gelbe Lösung) und $[\text{NMe}_4][\text{BF}_4]$ (farbloser Niederschlag). Die Umsetzung wird zunächst in MeCN durchgeführt. Die Isolierung von $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$ gelingt jedoch nicht, sondern es bildet sich ein Azeotrop (MeCN / $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$), welches destillativ nicht aufgetrennt werden kann.

Ein Wechsel des Lösemittels zu Pentan (siehe 5.8.3.0) sollte das Problem der Azeotrop-Bildung umgehen, da in der Literatur die säulenchromatische Reinigung in Pentan beschrieben wird. Die Reaktion verläuft jedoch auf Grund der geringen Löslichkeit der Edukte in Pentan sehr langsam ab, erst nach 1,5 h kann eine leichte Gelb-Färbung der Reaktionslösung beobachtet werden. ^{19}F -NMR-spektroskopisch kann $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$ neben einer großen Menge CF_3H und einer weiteren, nicht identifizierten Spezies nachgewiesen werden. Die Reaktion in Pentan ist somit nicht zur Darstellung präparativer Mengen nutzbar.

$\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$ kann in Lösung einfach und schnell synthetisiert und weiteren Reaktionen in Lösung zugeführt werden. Als Ausblick bietet sich eine Feststoff-Reaktion von $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$ mit $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BF}_4]$, analog zu Darstellung von $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ (siehe 5.9.3.0) im Ultraschallbad und / oder bei erhöhten Temperaturen, an.

2.9.0.0 Darstellung von $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$

Die Darstellung von $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ wurde erstmalig von Dale, Emeléus und Haszeldine im Jahre 1958 publiziert^[9]. Durch eine Umsetzung von Trifluoriodmethan mit elementarem Selen, analog zur Umsetzung mit Schwefel, Tellur und anderen Hauptgruppenelementen^[3, 4, 5, 6], konnte $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ neben $\text{Se}(\text{CF}_3)_2$ bis zu einem Verhältnis von 1:4 isoliert werden.



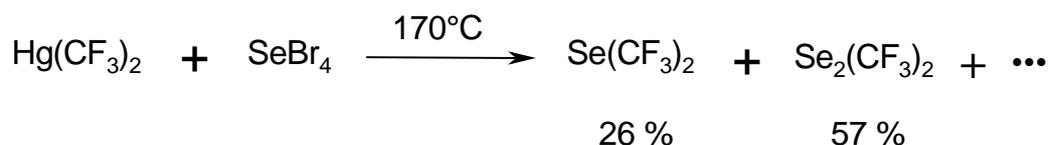
Ungünstige Faktoren dieser Darstellungsmethode sind der Einsatz von Stahl-Gefäßen, die erst einem Passivierungs-Schritt unterzogen werden mussten, die aufwändige Trennung der Produkte und das teure Ausgangsmaterial CF_3I .

Bereits ein Jahr später veröffentlichten Yarovenko et al. die Synthese von $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ ausgehenden von $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$ bzw. $\text{Ag}(\text{OCOCF}_3)$ und elementarem Selen, die im ersten Fall zu dem gewünschten Produkt, im zweiten Fall zu einem Gemisch aus der Selen(II)- und Selen(I)-Spezies führt^[102].

1965 beschreiben Emeléus et al.^[103] eine weitere Methode zur Darstellung von $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$. Die Umsetzung von SeO_2 mit dem Anhydrid der Trifluoressigsäure in geschlossenen Gefäßen bei hohen Temperaturen führt zu einem Produktgemisch, in dem jedoch die Zielverbindung nur in geringen Maße (Verhältnis $\text{SiF}_4 : \text{Se}(\text{CF}_3)_2 : \text{Se}_2(\text{CF}_3)_2 = 0,94 : 1,53 : 0,23$) vorliegt.

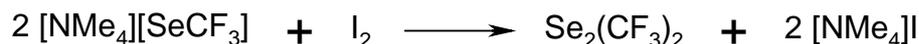


Morrison et al. postulieren 1988 die Bildung von $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ aus einer Reaktion von SeBr_4 mit $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ ^[104]. Der Einsatz von $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ als Trifluormethylierungsreagenz in Liganden-Austausch-Reaktionen an Halogeniden ist auf eine Reihe von Hauptgruppenelementen übertragbar und vielfach beschrieben^[105, 106, 107, 108].



Bei all diesen Synthesemethoden sind jedoch der Einsatz teurer Edukte (CF_3I), anspruchsvoller Techniken (hohe Temperaturen und drucksichere Gefäße) sowie die hohe Toxizität ($\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$) limitierende Faktoren.

Tyrra und Naumann^[109, 110] entwickelten zu Beginn dieses Jahrhunderts die Darstellung von $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ ausgehend von $[\text{SeCF}_3]^-$:



Ein Ziel dieser Arbeit war die Optimierung dieser Darstellungsmethode. Die Oxidation von $[\text{SeCF}_3]^-$ mit I_2 führt schon nach wenigen Minuten zu $\text{Se}_2(\text{CF}_2)_2$. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60°C und Verlängerung der Reaktionszeit auf drei Tage führt nicht zur Veränderung der Reaktionslösung. Weitere Oxidationsprodukte, so z.B. $[\text{SeCF}_3\text{I}_2]^-$ werden nicht gebildet (siehe 5.9.1.0). In MeCN fällt $[\text{NMe}_4]\text{I}$ als heller Feststoff aus. Die Bildung dieses schwerlöslichen Feststoffes in MeCN ist eine Triebkraft dieser Reaktion. Allerdings können MeCN und $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ nicht befriedigend voneinander getrennt werden, die Bildung eines azeotropen Gemisches wird beobachtet. Für eine stöchiometrische Umsetzung des $[\text{SeCF}_3]^-$ wurde die Reaktion mit I_2 im Verhältnis 2:1 durchgeführt (5.9.2.0) und die abkondensierte $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ -MeCN-Lösung in weiteren Umsetzungen verwendet. Die Azeotrop-Bildung und die daraus folgenden Aufarbeitungsprobleme können durch eine lösemittelfreie Umsetzung vermieden werden (5.9.3.0): Gründlich vermengte Gemische von $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ und I_2 reagieren im Ultraschall (US) oder bei höheren Temperaturen (70°C , unter intensiven Rühren) zur Zielverbindung. Iod wird im Unterschub eingesetzt, da eine vollständige Umsetzung des Iodes vor dem anschließenden Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile angestrebt wird. Die Umsetzung bei 70°C führt nach 3,5 h zur Bildung von $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ in annähernd 50%-iger Ausbeute. Die Bildung von $\text{Se}(\text{CF}_3)_2$ oder anderer flüchtiger Nebenprodukte wird nicht beobachtet. Das Produkt kann ohne Probleme abkondensiert und isoliert werden. Es handelt sich um eine gelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit, ^{19}F -NMR-spektroskopisch werden keine Verunreinigungen nachgewiesen.

Durch diese Methode ist es zum ersten Mal möglich, $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ in guten Ausbeuten, ohne großen präparativen Aufwand, ohne Nebenprodukte und ohne Einsatz stark toxischer, bzw. teurer Edukte im Gramm-Maßstab herzustellen.

2.10.0.0 Umsetzung von $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ mit $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$

In Anlehnung an die Darstellung von $[(\text{TeCF}_3)_3]^-$ (siehe 2.1.0.0) wurden bei RT in MeCN $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ mit $[\text{SeCF}_3]^-$ im Verhältnis 1:1 umgesetzt. In Lösung kann ausschließlich eine Verbindung (-23,5 ppm) detektiert werden. Auf Grund der Breite des Signals kann eine mögliche Se-F-Kopplung nicht beobachtet werden. Nach Einengen der Lösung bis zur Trockne wird $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ in der Kühlfalle und $[\text{SeCF}_3]^-$ im verbliebenen Rückstand ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Vergleicht man die chemischen Verschiebungen von $[\text{TeCF}_3]^-$, $[(\text{TeCF}_3)_3]^-$ und $(\text{TeCF}_3)_2$, so erkennt man, dass der Wert für $[(\text{TeCF}_3)_3]^-$ sich annähernd als arithmetisches Mittel aus den Werten der Edukte zusammensetzt. Vergleichbares kann zunächst auch für $[(\text{SeCF}_3)_3]^-$ angenommen werden.

Tabelle 2.19: Vergleich der chemischen Verschiebung [ppm] unterschiedlicher Trifluormethylchalkogen-Verbindungen.

	$[\text{TeCF}_3]^-$	$[(\text{TeCF}_3)_3]^-$	$(\text{TeCF}_3)_2$
$\delta^{19}\text{F}$	+0,1	-17,8	-26,6

	$[\text{SeCF}_3]^-$	$[(\text{SeCF}_3)_3]^-$	$(\text{SeCF}_3)_2$
$\delta^{19}\text{F}$	-5,4	-23,5	-37

Dieser empirische Zusammenhang ist ein Argument für die Bildung von $[(\text{SeCF}_3)_3]^-$ in Lösung. Gestützt wird dies durch das Verhalten des postulierten $[(\text{SeCF}_3)_3]^-$ bei Druckerniedrigung:



In der Literatur ist der Zerfall eines weiteren Tri(organoselenates)(1-), $[(\text{SeCN})_3]^-$ zu $\text{Se}_2(\text{CN})_2$ und $[\text{SeCN}]^-$ beschrieben^[121], welcher die obige Annahme der Bildung von $[(\text{SeCF}_3)_3]^-$ in Lösung stützt.

Eine Isolierung von $[\text{NMe}_4][(\text{SeCF}_3)_3]^-$ im Feststoff durch Abkondensieren des Lösemittels oder Lagerung des Reaktionsansatzes bei tieferen Temperaturen wurde nicht erreicht.

2.11.0.0 Umsetzung von $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ mit Halogeniden Cl^- , Br^- und I^-

In Anlehnung an 2.3.0.0 wurde versucht, Addukte des Bis(trifluormethyl)diselen(I) mit Halogeniden darzustellen. In unterschiedlicher Stöchiometrie und in bzw. ohne Lösemittel wurden die Reaktionsansätze realisiert. Dabei wird die Bildung von Anionen der Zusammensetzung $[(\text{SeCF}_3)_2\text{X}]^-$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ postuliert, jedoch nicht eindeutig nachgewiesen. Zu Beginn dieser Arbeit wurde $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ nicht lösemittelfrei dargestellt, bzw. eingesetzt (siehe 5.11.1.0 bis 5.11.4.0). Die Konzentration der $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ -Lösung wurde auf ca. 90 % abgeschätzt. Diese Unsicherheit führte wahrscheinlich zu nicht stöchiometrischen Umsetzungen. Die Reaktionsansätze wurden bei RT ca. 15 min gerührt und anschließend von den Reaktionslösungen ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen.

Tabelle 2.20: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten der Produkte der Umsetzung von $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ mit Halogeniden.

	[PNP]Cl	[PNP]Br·CH ₂ Cl ₂	[(15-K-5) ₂ Cs]I	NaI	$\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$
$\delta (^{19}\text{F})$ [pm]	-36,8 (s)	-36,3 (s)	-35,8 (s)	-36,3 (s)	-37,6

^{19}F -NMR-spektroskopisch können nur geringe Unterschiede bei der Reaktion des $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ mit den unterschiedlichen Halogeniden beobachtet werden. Dies ist vergleichbar mit den Reaktionen des $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$ mit Halogeniden: $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$ liegt in Lösung im Gleichgewicht mit Cl^- , Br^- bzw. I^- und einem Addukt $[(\text{TeCF}_3)_2\text{X}]^-$, wobei das Gleichgewicht auf der Seite der dissoziierten Teilchen liegt. Ein analoges Verhalten, d.h. die Bildung eines schwachen Adduktes $[(\text{SeCF}_3)_2\text{X}]^-$ in Lösung wird als Arbeitshypothese für weitere Versuche angenommen. Mit der Entwicklung eines Verfahrens zur lösemittelfreien Darstellung von $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ in guten Ausbeuten (siehe 2.9.0.0) konnten die obigen Reaktionen konzentrationsabhängig wiederholt werden (siehe 5.11.5.0 und Tabelle 2.21): Während die chemische Verschiebung nahezu unverändert bleibt, variiert die Kopplungskonstante mit der Konzentration und dem Gehalt des Halogenides. Bei Verringerung der Konzentration durch Zugabe von Lösemittel (MeCN) sinkt die Kopplungskonstante und nähert sich dem Wert des reinen $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ ($^2J(^{19}\text{F}-^{77}\text{Se}) < 15$ Hz in MeCN) an. Durch Zugabe von Halogenid erhöht sich wiederum der Wert der Kopplungskonstanten. Dies ist ein Hinweis auf die Existenz des Adduktes $[(\text{SeCF}_3)_2\text{X}]^-$, und eines dynamischen Gleichgewichtes zwischen $[(\text{SeCF}_3)_2\text{X}]^-$ und den dissoziierten Teilchen in Lösung.

Tabelle 2.21: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten des Hauptproduktes der Umsetzung von $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ mit Halogeniden.

Stöchiometrie (Konzentration)	δ [ppm], alle (s)		
	$^2J(^{19}\text{F}-^{77}\text{Se})$ [Hz]		
	[PNP]Cl	[PNP]Br·CH ₂ Cl ₂	[(15-K-5) ₂ Cs]I
1:1 (0,27 mmol/ml)	-37,6	-36,9	-36,3
	25	23	27
1:1 (0,27 mmol/2ml)	-37,3	-37,2	-37,0
	20	18	20
1:2 (0,27 mmol/2 ml)	-37,1	-36,9	-36,5
	25	25	30

Nach dem Para-Element-Konzept ist $(\text{SeCF}_3)_2$ ein Br_2 -Analogon. Für eine mögliche Redox-Reaktion des $(\text{SeCF}_3)_2$ mit Iodid (in Analogie zur Oxidation des I durch Br_2) werden keine spektroskopischen Hinweise erhalten. Dies ist auch nicht zu erwarten, da als Redoxprodukte $[\text{SeCF}_3]^-$ und I_2 erhalten werden müssten. Die entsprechende Rückreaktion ist unter den gewählten Bedingungen jedoch bevorzugt (siehe 2.9.0.0). Bei Isolationsversuchen konnte in keinem der Fälle eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{M}[(\text{SeCF}_3)_2\text{X}]$ ($\text{M} = [\text{PNP}]$, $[(15\text{-K-5})_2\text{Cs}]$, $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) erhalten werden. Durch Einengen der Lösung im Vakuum wird neben MeCN auch $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ abkondensiert. Durch Abkühlen der Lösung fällt MX ($\text{M} = [\text{PNP}]$, $[(15\text{-K-5})_2\text{Cs}]$, $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) als weißer Feststoff aus und $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ wird in der Mutterlauge nachgewiesen. Im Weiteren sollte durch eine lösemittelfreie Reaktion bei erhöhten Temperaturen (5.11.8.0) eine Feststoffreaktion durchgeführt werden. Im Falle der Reaktion von $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ mit $[\text{PNP}]\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bzw. $[(15\text{-K-5})_2\text{Cs}]\text{I}$ wird das Wachstum von gelben, bzw. rötlichen Kristallen beobachtet. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es jedoch nicht, diese Kristalle in verwertbaren Mengen zu isolieren oder einer Einkristallstrukturanalyse zugänglich zu machen. Für die Bildung von $[(\text{SeCF}_3)_2\text{X}]^-$ existieren also spektroskopische Hinweise, die Bindung zwischen $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ und Halogenid scheint jedoch so schwach zu sein, dass eine Isolierung und Charakterisierung im Festkörper unter den gewählten Bedingungen nicht möglich ist.

2.12.0.0 Umsetzung von SeCF_3Br mit $[\text{PNP}]\text{X}$, $\text{X} = \text{Cl, Br}$

Die Umsetzungen wurden im Verhältnis 1:1 in MeCN durchgeführt. SeCF_3Br wurde vorgelegt und unter inerten Bedingungen mit dem entsprechenden $[\text{PNP}]$ -Halogenid versetzt. Erwartet wurde zunächst eine Addukt-Bildung, die zu den Anionen der Zusammensetzung $[\text{SeCF}_3\text{Br}_2]^-$ bzw. $[\text{SeCF}_3\text{BrCl}]^-$ führen sollte. Salze dieser Anionen konnte jedoch nicht isoliert werden.

2.12.1.0 Umsetzung von SeCF_3Br mit $[\text{PNP}]\text{Cl}$

Als ein Produkt der Umsetzung von SeCF_3Br mit $[\text{PNP}]\text{Cl}$ konnte $[\text{PNP}][\text{SeCF}_3\text{Cl}_2]$ isoliert werden. Dies kann mit einem Halogenaustausch erklärt werden: Chlorid könnte Bromid unter Bildung von SeCF_3Cl substituiert haben (1) (siehe Abbildung 2.28). Weiteres Chlorid lagert sich an und infolge der Temperaturniedrigung fällt $[\text{PNP}][\text{SeCF}_3\text{Cl}_2]$ aus (2a). Als Nebenreaktion könnte weiteres SeCF_3Br mit dem freigesetzten Bromid ein Molekül der Zusammensetzung $[\text{SeCF}_3\text{Br}_2]^-$ bilden (2b). Für die Existenz dieses Dibromotrifluormethylselenates(II) gibt es jedoch keine eindeutigen experimentellen Befunde. $[\text{SeCF}_3\text{Br}_2]^-$ wird auch als Zwischenprodukt der direkten Umsetzung von SeCF_3Br mit $[\text{PNP}]\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ diskutiert (siehe 2.12.2.0). Als weiteres isolierbares Produkt kann $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ als flüchtige Komponente beim Einengen der Reaktionslösung identifiziert werden. Dies ist ein Hinweis auf die Existenz eines $[\text{SeCF}_3\text{Br}_2]^-$ während der Reaktion (3a + 3b) und stützt die obige Annahme einer Halogenaustausch-Reaktion.

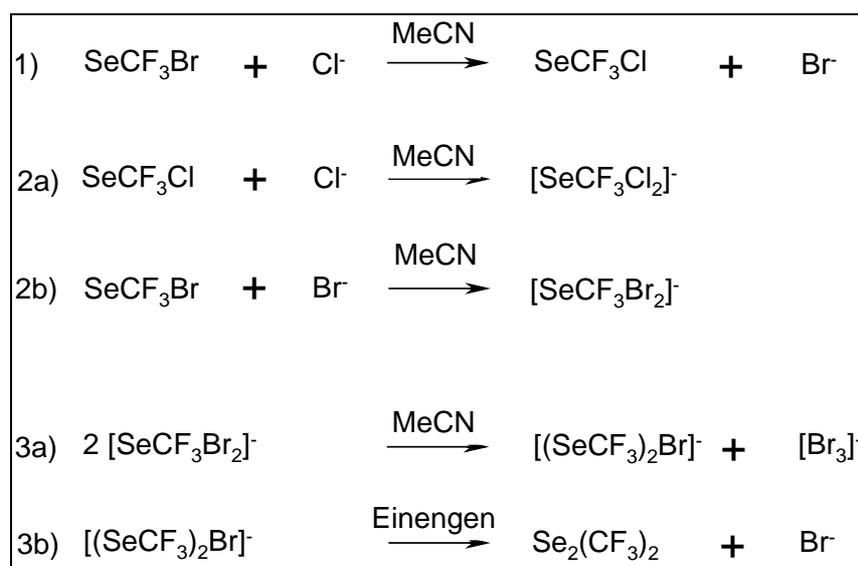


Abbildung 2.28: Postulierte Reaktionskaskade der Umsetzung von SeCF_3Br mit $[\text{PNP}]\text{Cl}$.

Als direkte Synthese von $[\text{SeCF}_3\text{Cl}_2]^-$ ist die Umsetzung von SeCF_3Cl mit einem Chlorid sinnvoll. Diese Synthese wurde nicht durchgeführt.

$[\text{PNP}][\text{SeCF}_3\text{Cl}_2]$ ist ein gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von $162\text{ }^\circ\text{C}$. Die Kristallstruktur wurde in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit $a = 1773,7(2)$, $b = 996,0(1)$, $c = 2120,8(3)$ pm, $\beta = 102,23(2)^\circ$ und $Z = 4$ gelöst und verfeinert. Es werden keine signifikanten Wechselwirkungen zwischen Anionen und Kationen beobachtet, das Anion liegt isoliert neben $[\text{PNP}]^+$ -Einheiten vor (siehe Abbildung 2.29). Analog zu $[\text{PNP}][\text{TeCF}_3\text{Cl}_2]$ und $[\text{PNP}][\text{TeCF}_3\text{Br}_2]$ und im Gegensatz zu $[\text{PNP}][\text{TeCF}_3\text{I}_2]$ liegt das Anion monomer vor, sekundäre Se-Cl-Kontakte treten erst jenseits von 500 pm auf. Die hier verglichenen Verbindungen kristallisieren nicht isostrukturell.

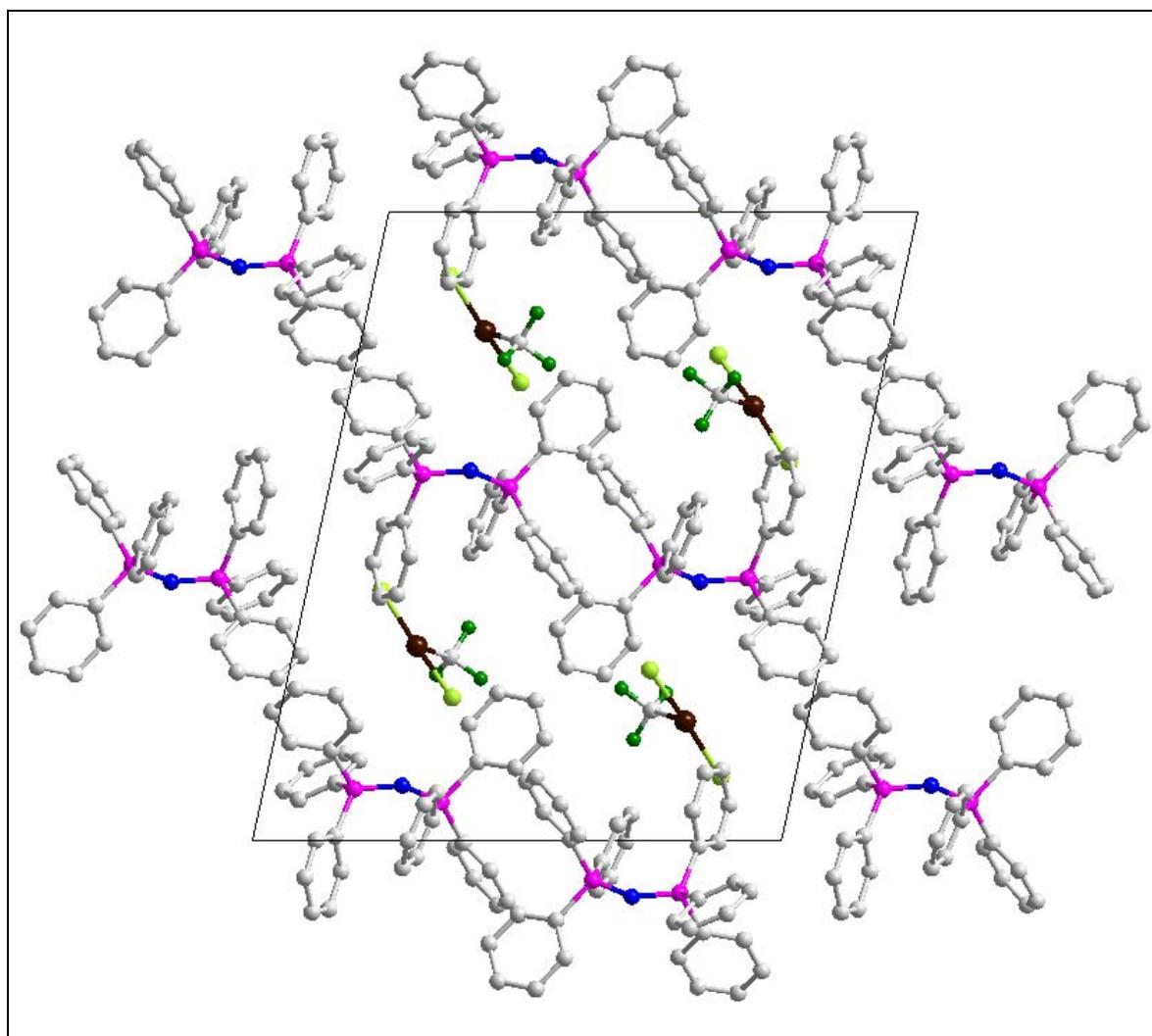


Abbildung 2.29: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{PNP}][\text{SeCF}_3\text{Cl}_2]$ in Blickrichtung der b -Achse.

Die Trennung von Kationen und Anionen in dieser Struktur offenbart sich auch in einer Schichtfolge Kation – Anion – Kation – ..., die in Abbildung 2.30 deutlich wird. Die Hohlräume, die das [PNP]⁺-Netzwerk aufbaut, besitzen Lücken von ca. 380 bis zu 630 pm, in der das Anion nahezu unbeeinflusst ist. Der kürzeste Cl...N-Kontakt beträgt 456,6(9) pm.

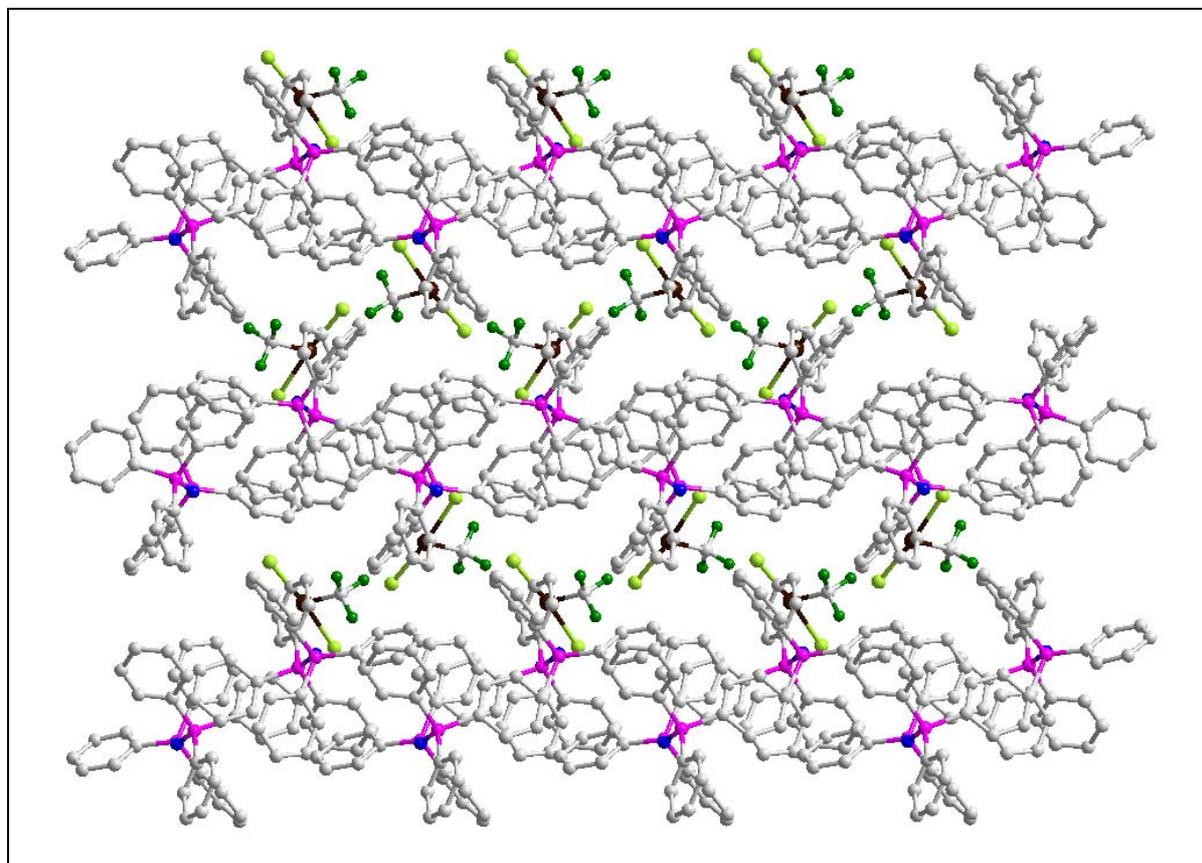


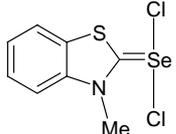
Abbildung 2.30: Schichtfolge in der Kristallstruktur von [PNP][SeCF₃Cl₂], Projektion entlang der a-Achse.

Dichloro(organo)selenate(II) sind selten untersucht worden. Erste Publikationen stammen aus dem Jahre 1974^[111], in denen die Darstellung von Alkylammonium Dihalogenocyanoselenaten(II) und Trihalogenoselenaten(II) durch Umsetzung von Cyanoselenat(II) [SeCN]⁻ mit SO₂Cl₂ bzw. Br₂ beschrieben werden. Die Kristallstruktur von [NMe₄][SeCNCl₂] ist 10 Jahre später publiziert worden^[112]. In *N*-methylbenzothiazol-2-selen(II)dichlorid wird ebenfalls eine lineare Cl-Se-Cl-Konfiguration beobachtet^[113]: Hier treten relativ kurze, sekundäre Cl...Cl-Kontakte (328,5(1) pm) auf, die zu einer kettenförmigen Anordnung von ...Cl-Se-Cl...Cl-Se-Cl... führen.

In [SeCF₃Cl₂]⁻ ist die Koordination am Selen-Atom ebenfalls T-förmig (siehe Abbildung 2.31) und kann mit dem Vorliegen einer 2z-2e-Bindung (Se-CF₃) und einer 3z-4e-Bindung (Cl-Se-Cl) beschrieben werden. Dieses Motiv ist typisch für ein [10-E-3]-System und stimmt

mit den Voraussagen des VSEPR-Modells überein. Der Winkel Cl1-Se1-Cl2 ist mit $174,45(5)^\circ$ noch als linear zu diskutieren, die Bindungslänge Se-Cl beträgt $248,2(3)$ bzw. $249,2(2)$ pm. Vergleichbare Werte werden auch in der Struktur des $[\text{SeCNCl}_2]^-$ gefunden (siehe Tabelle 2.22).

Tabelle 2.22: Vergleich struktureller Parameter von Dihalogeno(organo)chalkogenate(II), Bindungslängen [pm] und Winkel $[\circ]$ (E = Te, Se).

	$[\text{SeCF}_3\text{Cl}_2]^-$	$[\text{SeCNCl}_2]^-$		$[\text{TeCF}_3\text{Cl}_2]^-$
E-Cl	248,2(3) 249,2(2)	242,5(2)	236,5(1) 243,4(1)	252,5(1) 257,7(1)
E-C	190,5(14)	186,3(6)	190,1(4)	217,7(5)
Cl-E-Cl	174,8(1)	174,91(17)	172,48(4)	174,45(5)
C-E-Cl	91,4(5) 92,4(5)	87,45(3)	86,2(4)	86,9(1) 88,2(1)
Literatur	diese Arbeit	[112]	[113]	diese Arbeit

Bemerkenswert ist die räumliche Anordnung der Chloratome: In $[\text{SeCF}_3\text{Cl}_2]^-$ sind die Cl-Atome zum freien Elektronenpaar hin und nicht, wie im Falle der anderen, bekannten Dihalogeno(organo)chalkogenate(II), von den freien Elektronenpaaren weg orientiert.

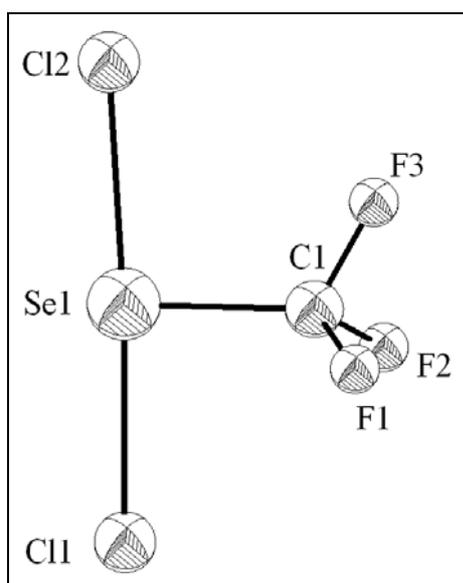


Abbildung 2.31: Molekülstruktur von $[\text{SeCF}_3\text{Cl}_2]^-$.

Packungseffekte sind als Grund dieses Effektes nahezu ausgeschlossen, da quantenmechanische Berechnungen zu vergleichbaren Ergebnissen führen (siehe 2.16.0.0) und signifikante Kontakte zwischen Anion und Kation nicht beobachtet werden. Das Ergebnis kann mit abstoßenden Effekten der Fluoratome der CF₃-Gruppe erklärt werden. Der im Gegensatz zu [TeCF₃Cl₂]⁻ geringere Se-C-Abstand führt zu einer Annäherung von Cl und F. Das System reagiert auf diese Abstoßungskräfte mit einer Vergrößerung der C-Se-Cl-Winkel, ausschließliche Rotation der Fluoratome um die Se-C-Achse führt nicht zu einer effektiven Verringerung der Se-F-Abstände.

2.12.2.0 Umsetzung von SeCF₃Br mit [PNP]Br·CH₂Cl₂

SeCF₃Br und [PNP]Br·CH₂Cl₂ werden in äquimolaren Mengen miteinander zur Reaktion gebracht. Nach Zugabe wird weder eine Farbänderung noch eine Änderung der Gefäßtemperatur beobachtet. NMR-spektroskopisch wird in der Reaktionslösung nach 20 min noch das Edukt-Signal (ca. 11 %) neben einem nicht eindeutig zuordbarem Signal bei -37,6 ppm beobachtet. Dies entspricht der chemischen Verschiebung von Se₂(CF₃)₂. Ebenfalls ist es möglich, dass hier die Resonanz eines (schon weiter oben postulierten, siehe 2.12.1.0) Adduktes [(SeCF₃)₂Br]⁻ beobachtet wird.

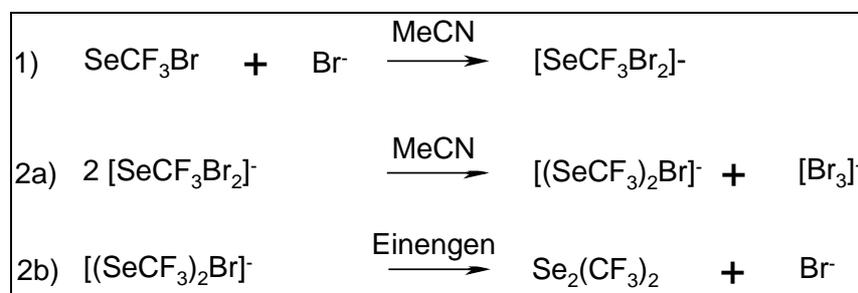


Abbildung 2.32: Postulierte Reaktionskaskade der Umsetzung von SeCF₃Br mit [PNP]Br·CH₂Cl₂.

Ein Argument für den hier beschriebenen Reaktionsverlauf (Abbildung 2.32) ist die Tatsache, dass als einzige isolierbare und eindeutig identifizierbare Komponenten nach Aufarbeitung Se₂(CF₃)₂ und [PNP][Br₃] nachgewiesen werden. Nach Kühlen auf -30°C fällt nicht [PNP][SeCF₃Br₂] sondern [PNP][Br₃] aus der Lösung als roter, kristalliner Feststoff aus. Beim Versuch, die Reaktionslösung einzuengen, wird als flüchtiger Bestandteil Se₂(CF₃)₂ in der Kühlfalle aufgefangen.

2.12.3.0 Kristallstruktur von [PNP][Br₃]

Die Kristallstruktur von [PNP][Br₃] wurde in der orthorhombischen Raumgruppe I b c a (Nr. 73) mit $a = 1610,6(1)$, $b = 2939,5(2)$, $c = 2950,8(2)$ pm und $Z = 16$ gelöst und verfeinert. In der Struktur liegen zwei unabhängige [Br₃]⁻ Moleküle isoliert in den Lücken, die von [PNP]⁺-Einheiten gebildet werden (Abbildung 2.33). Es werden keine signifikant kurzen Kontakte zwischen Anionen und Kationen beobachtet. Dies führt zu symmetrischen [Br₃]⁻-Einheiten. Der Winkel Br-Br-Br beträgt $175,96(12)$ bzw. $179,96(11)^\circ$, die Br-Br-Bindungs-längen sind mit $256,2(1)$ und $256,9(1)$ pm nahezu identisch.

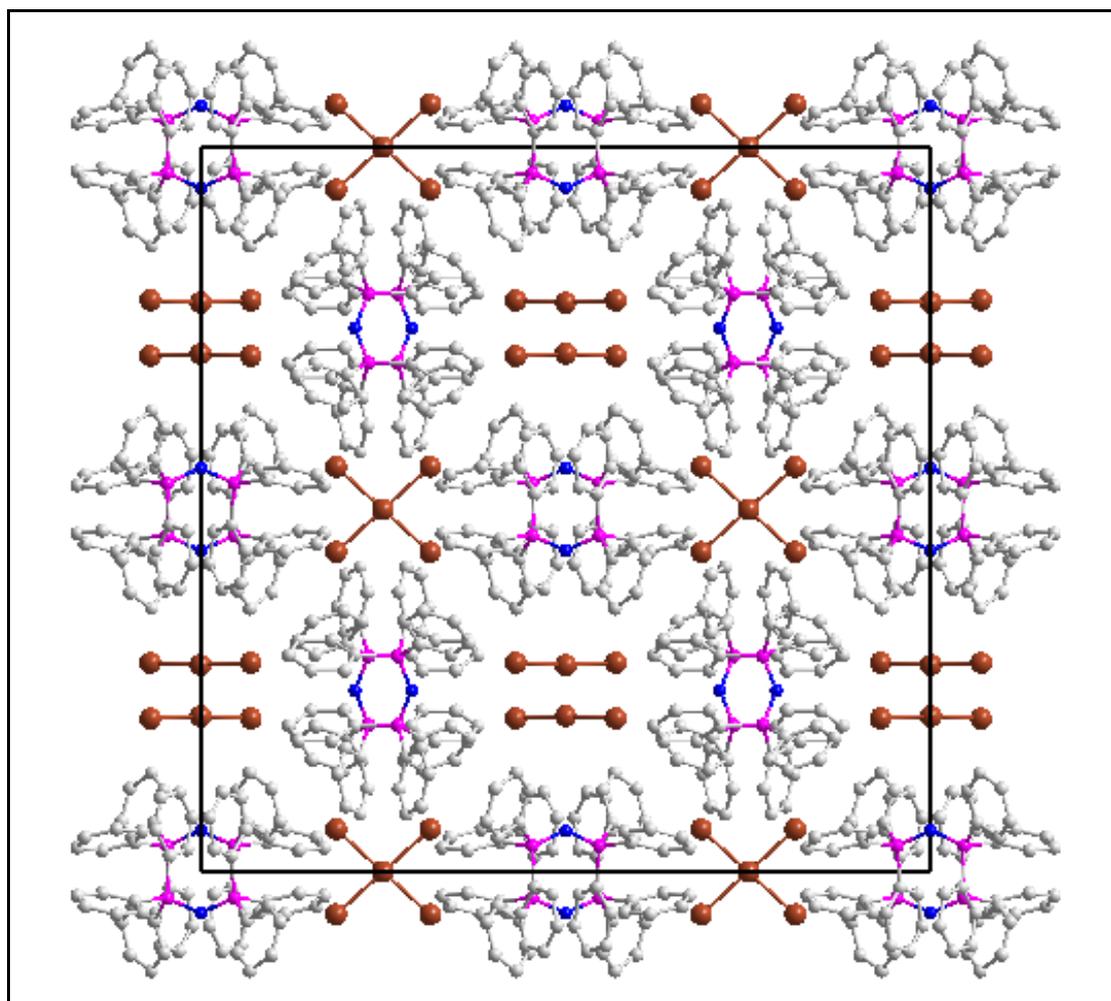


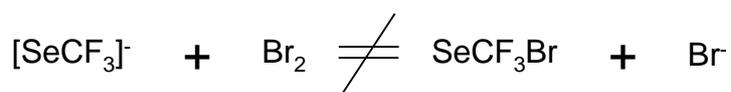
Abbildung 2.33: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [PNP][Br₃] in Blickrichtung der a-Achse.

Ebenfalls symmetrische Tribromide werden in [NMe₄][Br₃]^[114] und [Me₄P][Br₃]^[115], asymmetrische dagegen in den Salzen [NMe₄][Br₃]-SO₂^[116], Cs[Br₃]^[117] und [BzPh₃P][Br₃]^[118] gefunden. In diesen wird die Symmetrie auf Grund der Wechselwirkung mit SO₂, bzw. dem nicht abgeschirmten Kation Cs⁺ aufgehoben.

2.13.0.0 Umsetzung von [NMe₄][SeCF₃] mit Br₂

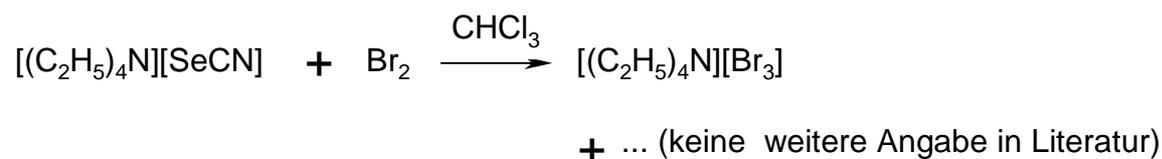
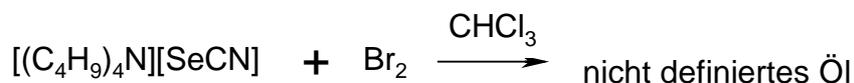
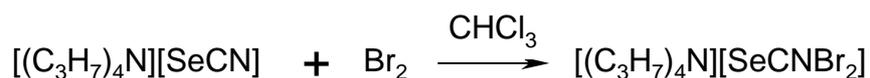
In einer ersten Versuchsvariation wurde [NMe₄][SeCF₃] mit Br₂ im Verhältnis 1:1 umgesetzt. Ziel war die Darstellung des Anions [SeCF₃Br₂]⁻. Bei RT, 40°C und 60°C Reaktionstemperatur konnte die Bildung einer trifluormethylierten Selen-Verbindung (-31,2 ppm) nachgewiesen werden (¹J(¹³C-¹⁹F) = 339 Hz und ²J(⁷⁷Se-¹⁹F) = 87, bzw. 83 Hz). Dabei handelt es sich wahrscheinlich jeweils um dieselbe Verbindung. Nicht identifizierte Produkte dieser Umsetzung zeigen Signale bei -75,0 ppm und im Bereich jenseits von -160 ppm. Bei 60°C Reaktionstemperatur werden Resonanzen im Bereich von -61,9 und -65,5 ppm detektiert, welche F₃C-Se(IV)-Verbindungen zugeordnet werden können. Eine genauere Charakterisierung gelingt nicht. Dieser spektroskopische Befund lässt jedoch den Schluss zu, dass bei erhöhter Temperatur die Oxidation des Trifluormethylselenates(0) über die Oxidationsstufe +II hinausgeht.

Bei der direkten Umsetzung von SeCF₃Br mit Bromiden (siehe 2.12.2.0), die ausgehend von der gewählten Stöchiometrie zu dem Anion [SeCF₃Br₂]⁻ führen sollte, wird in der Reaktionslösung ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von -37,6 ppm detektiert. Somit ist es unwahrscheinlich, dass bei den beiden Reaktionen primär dieselbe Verbindung entsteht.

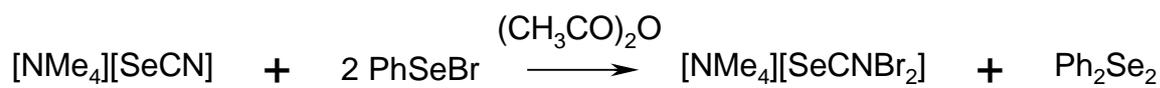


Bei dem Versuch zur Aufarbeitung kann als fluorhaltige Verbindung ausschließlich Se₂(CF₃)₂ als flüchtiger Bestandteil der Reaktionslösung nachgewiesen werden. Im nichtflüchtigen Rückstand verbleibt ein teilweise roter, teilweise farbloser Feststoff, der nicht fluorhaltig ist und wahrscheinlich ein Gemenge aus [NMe₄]Br und [NMe₄][Br₃] ist.

Erste Arbeiten zu Dibromo(organo)selenaten(II) wurden im Jahre 1974 veröffentlicht^[111]. Dargestellt wird [SeCNBr₂]⁻ durch äquimolare Umsetzung von [SeCN]⁻ mit Br₂. Dabei ist die Wahl des Kations und des Lösemittels entscheidend und führt je nach Auswahl zu [SeCNBr₂]⁻, [Br₃]⁻ oder schlicht zum Ausfallen eines Bromides:



Durch Reaktion von $[NMe_4][SeCN]$ mit $PhSeBr$ in Essigsäure-Anhydrid konnte $[NMe_4][SeCNBr_2]$ neben Diphenyldiselen(I) Ph_2Se_2 isoliert und durch eine Einkristallstruktur-Analyse charakterisiert werden^[112].



Bevor weitere Arbeitsgruppen im Jahre 1994 die Kristallstruktur von $[BEDT-TTF]_2[SeCNBr_2]$ (BEDT-TTF = Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalen)^[119] und 1998 von 1,2-Bis(3-methyl-4-imidazolin-2-ylidium dibromoseleanid)ethans^[120] publizierten, gelang es Hauge et al. $[PhMe_3N][SeCNBr_2]$ und $[PhMe_3N][(SeCN)_2Br]$ gezielt in Dichlormethan darzustellen^[121]. Als Zwischenprodukt wird $[(SeCN)_3]^-$ nachgewiesen, welches in Abhängigkeit vom Lösemittel im weiteren Verlauf der Reaktion zu $[SeCNBr_2]^-$ oder $[Se(SeCN)_3]^-$ reagiert^[122] (siehe Abbildung 2.34 bis Abbildung 2.36).



Abbildung 2.34: Bildung von $[(SeCN)_3]^-$ in Dichlormethan nach S. Hauge et al. [121].

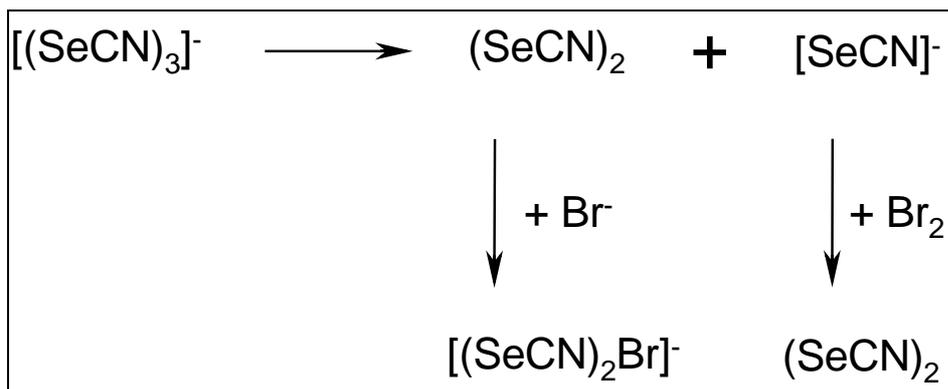


Abbildung 2.35: Bildung von $[(\text{SeCN})_2\text{Br}]^-$ in Dichlormethan nach S.Hauge et. al [121].

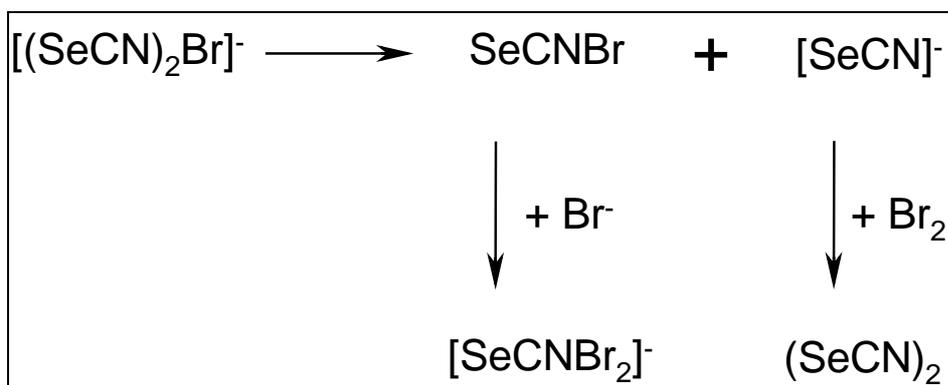


Abbildung 2.36: Bildung von $[\text{SeCNBr}_2]^-$ in Dichlormethan nach S.Hauge et. al [121].

Unter Berücksichtigung der Lösemittelabhängigkeit der Isolierung von $[\text{SeCNBr}_2]^-$ und $[(\text{SeCN})_2\text{Br}]^-$ sprechen die in dieser Arbeit erhaltenen experimentellen Ergebnisse dafür, dass MeCN als Lösemittel nicht geeignet ist, $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3\text{Br}_2]$ und $[\text{PNP}][(\text{SeCF}_3)_2\text{Br}]$ (als gewünschtes Produkt der Umsetzung von SeCF_3Br mit $[\text{PNP}]\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ siehe 2.12.2.0) als Feststoff zu isolieren. Ob sich die gewünschten Anionen in Lösung befinden, oder ob sich eventuell ein Anion der Zusammensetzung $[(\text{SeCF}_3)_3]^-$ bildet, kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden. In 2.10.0.0 wird die Bildung von $[(\text{SeCF}_3)_3]^-$ postuliert, welches eine chemische Verschiebung von $-23,5$ ppm im ^{19}F -NMR-Spektrum aufweist. Zwar wird ein Signal in diesem spektralen Bereich nicht detektiert, die Existenz als reaktive Zwischenstufe kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

In einer weiteren Variation der Stöchiometrie wurden $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ und Brom im Verhältnis 1:2 bei RT, 40°C und 60°C in Acetonitril miteinander umgesetzt. Ziel dieser Reaktion war, das Oxidationspotential von Br_2 in Bezug auf Trifluormethylselenat(0) auszutesten. Bei der Umsetzung bei RT können spektroskopisch keine fluorierten Organo-Selen(IV)-Verbindungen in der Reaktionslösung nachgewiesen werden. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von $-31,6$ ppm ist ebenfalls nicht eindeutig zuzuordnen. Als

Hauptprodukt wird $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ oder, da Bromid-Ionen in Lösung höchst wahrscheinlich sind, $[(\text{SeCF}_3)_2\text{Br}]^-$ (siehe 2.11.0.0) gebildet. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur werden fluorhaltige Substanzen gebildet, die Resonanzen im Bereich von $-57,8$ bis $-67,9$ ppm aufweisen und Selen(IV)-Verbindungen zugeordnet werden können. Der Umsatz ist jedoch sehr gering, eine eindeutige Zuordnung kann nicht getroffen werden. Gleiches trifft für die Umsetzung bei 60°C zu. In geringem Maße fällt $[\text{NMe}_4]_2[\text{SeBr}_6]$ als roter, kristalliner Feststoff beim Abkühlen der Reaktionslösung an. Die Analyse erfolgt über eine Einkristall-Struktur-Bestimmung. Die Bildung von $[\text{SeBr}_6]^{2-}$ ist auf die Oxidation des $[\text{SeCF}_3]^-$ zur Oxidationsstufe +IV und anschließender Bromidierung zurückzuführen. Hier kann der Vergleich mit der Bildung von $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ (siehe 2.6.0.0) und $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ (siehe 2.7.0.0) bei der Halogenierung des $[\text{TeCF}_3]^-$ gezogen werden. Die Bildung eines potentiellen $[\text{SeCF}_3\text{Br}_4]^-$ ist unter den hier gewählten Bedingungen jedoch sehr langsam, nicht eindeutig verifizierbar und durch den möglichen Abbau zu $[\text{SeBr}_6]^{2-}$ erschwert. Als Ausblick wird empfohlen, die Reaktion von $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ mit Br_2 in unterschiedlichen Lösemitteln, z.B. CH_2Cl_2 durchzuführen, und / oder das Kation zu wechseln.

2.14.0.0 Umsetzung von [NMe₄][SeCF₃] mit Chlorierungsmitteln

Analog zur Darstellung von [TeCF₃Cl₂]⁻ (2.4.0.0) wurde [NMe₄][SeCF₃] in MeCN mit einer äquimolaren Menge C₂Cl₆ umgesetzt. Neben nicht zuordbaren Signalen bei -74,2 und -84,1 ppm, die bei der Umsetzung von Trifluormethylchalkogenaten in MeCN häufig in geringen Mengen beobachtet werden, werden direkt nach Vereinigung der Edukte breite Signale bei einer chemischen Verschiebung von -6,3 und -149 ppm beobachtet. Diese verschieben sich im Laufe der Reaktion zu höherem Feld. Nach 12 h wird die Reaktion abgebrochen und der Reaktionsansatz zur Trockne eingengt. Im resultierenden, weißen Feststoff können nach erneuter Aufnahme in MeCN neben [BF₄]⁻ auch noch das Signal bei -74,9 ppm und eine weitere nicht identifizierbare Verbindung (-160,0 ppm) spektroskopisch nachgewiesen werden. Eine Zuordnung kann nicht getroffen werden. Als flüchtige Substanz kann neben Se₂(CF₃)₂ eine Verbindung aufgefangen werden, die bei -181,4 ppm Resonanz zeigt und ebenfalls nicht identifiziert wurde.

Der Nachweis von Se₂(CF₃)₂ in der Kühlfalle und das Signal bei -37,3 ppm im ¹⁹F-NMR-Spektrum (siehe Tabelle 5.82) ist ein Hinweis auf die Bildung von [(SeCF₃)₂Cl]⁻ in Lösung. Unter den gewählten Bedingungen ist die Oxidation von [SeCF₃]⁻ mit C₂Cl₆ zu [SeCF₃Cl₂]⁻ nicht erfolgt. Durch den Einsatz des stärkeren Oxidationsmittels Cl₂(g) wird die Oxidationsstufe +IV erhalten ([SeCF₃Cl₄]⁻):

In Acetonitril wurde [NMe₄][SeCF₃] mit Cl₂(g) versetzt. Bei dieser exothermen Reaktion tritt ein gelber Feststoff auf, welcher der Bildung von [SeCl₆]²⁻ zugeschrieben wird. Dies erscheint mit Verweis auf die Bildung von [TeCl₆]²⁻ bei der Chlorierung von [TeCF₃]⁻ (siehe 2.6.0.0) und [SeBr₆]²⁻ bei der Bromierung von [SeCF₃]⁻ (siehe) wahrscheinlich. Eine eindeutige Identifizierung ist jedoch nicht durchgeführt worden.

Sowohl in Lösung, als auch im Rückstand nach Einengen der Lösung bis zur Trockne wird neben nicht identifizierten Verbindungen (-65,2, -75,8, -158,6 , bzw. -174,0 ppm) - im ¹⁹F-NMR-Spektrum ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von -55,9, bzw. -56,9 ppm (²J(⁷⁷Se-¹⁹F) = 66, ¹J(¹³C-¹⁹F) = 340 Hz) detektiert und [SeCF₃Cl₄]⁻ zugeordnet. Diese Zuordnung ist im Vergleich mit den Werten des [TeCF₃Cl₄]⁻ (-61,5 ppm, siehe 5.6.3.0) und des [SeCF₃F₄]⁻ (-54,9 ppm, siehe 5.15.0.0) gerechtfertigt.

Unter Berücksichtigung bisheriger experimenteller Ergebnisse ist der Einsatz von PhICl₂ zu empfehlen. PhICl₂ ist im Vergleich zu C₂Cl₆ ein stärkeres Oxidationsmittel, jedoch einfacher zu dosieren als Cl₂(g). Eine schrittweise Oxidation von [SeCF₃]⁻ über [SeCF₃Cl₂]⁻ hin zu [SeCF₃Cl₄]⁻ könnte (unter Vermeidung der Bildung von [SeCl₆]²⁻) erreicht werden.

2.15.0.0 Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ mit XeF_2

$[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ wurde analog zu 2.5.0.0 mit zwei Äquivalenten XeF_2 in MeCN umgesetzt. In Lösung werden während und bei Abbruch der Reaktion (nach 12 h) dieser exothermen Reaktion eine Vielzahl fluorierter Verbindungen detektiert. $[\text{SeCF}_3\text{F}_4]^-$ wird über die erwarteten chemischen Verschiebungen (+40,9 und -54,9 ppm) und die entsprechenden Satellitenspektren nachgewiesen.

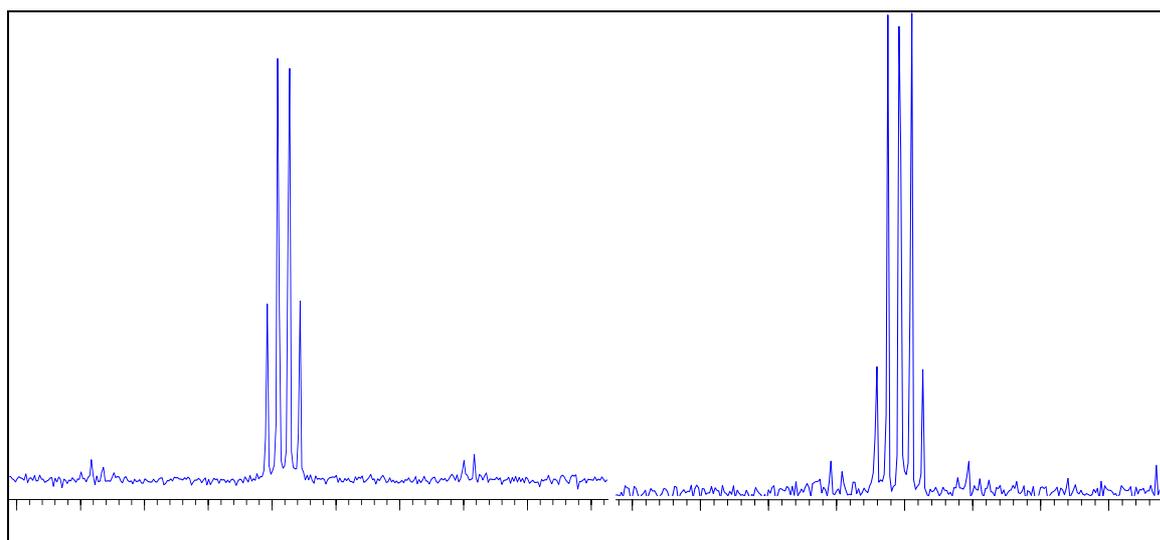


Abbildung 2.37: Ausschnitt aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ mit 2 XeF_2 : Signale des $[\text{SeCF}_3\text{F}_4]^-$ links (Signalmittelpunkt bei +40,9 ppm) und rechts (Signalmittelpunkt bei -54,9 ppm).

Die Zugehörigkeit der Signale bei +40,9 und -54,9 ppm zu einer Verbindung ist durch ein F_2F -COSY-Experiment bestätigt worden.

Neben $[\text{SeCF}_3\text{F}_4]^-$ werden eine Vielzahl weiterer, nicht identifizierter Verbindungen detektiert. Das Signal bei -68,4 ppm kann ebenfalls einer trifluormethylierten Selen(IV)-Verbindung zugeordnet werden. Da bei dieser Reaktion CF_3SeF_3 als Zwischenstufe gebildet werden könnte, und die Reaktivität des CF_3SeF_3 in Bezug auf Glas als sehr groß beschrieben wird, ist es wahrscheinlich, dass es sich bei dem Signal um ein trifluormethyliertes Selenol-Derivat handelt.

Aus diesem Grund ist es ratsam, die Reaktion in z.B. Teflon-Gefäßen durchzuführen. Prinzipiell besitzt die Umsetzung von $[\text{SeCF}_3]^-$ mit XeF_2 jedoch ein gutes Potential zur Synthese von $[\text{SeCF}_3\text{F}_4]^-$.

2.16.0.0 Quantenmechanische Rechnungen

Ziel dieser Untersuchungen war die Gegenüberstellung der strukturellen Parameter einiger in dieser Arbeit neu synthetisierten Anionen (erhalten aus Röntgenbeugungsexperimenten an Einkristallen) mit den Ergebnissen quantenmechanischer Rechnungen auf dem Niveau MPW1PW91_6311++G3d. Als Standardprogramm zur Durchführung dieser quantenmechanischen Rechnungen wurde das Programmpaket Gaussian 98 verwendet. Zur Reduktion des Rechenaufwandes wurden für die Atome Tellur und Iod sog. „core potential“ Basissätze verwendet, d.h. die kernnahen Elektronen der nach dem Bohr'schen Atommodell abgeschlossenen Schalen wurden zu einem effektiven Potentialterm zusammengefasst. Weiter ist zu beachten, dass sich die Berechnungen, die sich auf ein isoliertes Molekül in der Gasphase beziehen, nur bedingt zum Vergleich mit den Ergebnissen einer experimentellen Strukturbestimmung im Festkörper herangezogen werden können. Trotzdem soll mit den hier gesammelten Vergleichsdaten das Potential der gewählten Rechenmethode (im Zusammenhang mit den gewählten Basissätzen) ausgelotet werden, die strukturellen Parameter der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten, anionischen Teilchen vorherzusagen.

Im Weiteren erfolgt eine tabellarische Zusammenstellung der jeweiligen strukturellen Parameter (Bindungsabstände, Winkel).

Tabelle 2.23: Strukturparameter von $[SeCF_3Cl_2]^-$, Abstände [pm], Winkel [°].

	Berechnung	Röntgen- beugung		Berechnung	Röntgen- beugung
Se1-Cl2	244,27	249,2(2)	Cl2-Se1-C1	179,06	174,78(9)
Se1-Cl3	243,73	248,2(3)	Cl2-Se1-C1	87,02	91,4(4)
Se1-C1	198,82	190,4(14)	Cl3-Se1-C1	93,85	92,4(4)
C1-F2	134,03	122,8(24)	F2-C1-F1	106,95	106,1(16)
C1-F1	134,03	119,24(23)	F1-C1-F3	106,70	98,6(14)
C1-F3	133,11	122,5(19)	F3-C1-F2	106,70	97,2(16)
			Cl3-Se1-C1-F3	0,00	-10,0(14)

Tabelle 2.24: Strukturparameter von $[(TeCF_3)_3]$, Abstände [pm], Winkel [°] und Diederwinkel [°].

	Berechnung	Röntgen- beugung		Berechnung	Röntgen- beugung
Te1-Te3	305,78	298,33(4)	Te3-Te1-Te2	177,71	177,81(1)
Te1-Te2	305,78	296,91(4)	Te3-Te1-C1	87,52	89,09(13)
Te1-C1	220,79	218,0(5)	Te2-Te1-C1	93,74	91,86(13)
Te2-C2	216,94	214,1(5)	Te1-Te3-C3	96,84	93,97(16)
Te3-C3	216,98	213,7(7)	Te1-Te2-C2	96,39	97,03(13)
C1-F11	133,66	131,3(6)	F11-C1-F12	106,80	95,6(4)
C1-F12	134,26	137,9(7)	F12-C1-F13	106,64	103,4(6)
C1-F13	133,38	122,7(8)	F13-C1-F11	107,00	112,9(6)
C2-F21	134,46	134,9(6)	F21-C2-F22	106,01	104,5(4)
C2-F22	135,23	135,2(5)	F22-C2-F23	106,12	106,1(4)
C2-F23	134,34	132,9(6)	F23-C2-F21	106,05	105,3(4)
C3-F31	134,48	134,0(9)	F31-C3-F32	106,08	104,3(5)
C3-F32	134,26	131,7(6)	F32-C3-F33	106,11	106,6(5)
C3-F33	135,26	133,6(7)	F33-C3-F31	106,02	104,2(5)
			C2-Te2-Te3-C3	4,37	-2,5(2)
			Te2-Te1-C1-F13	-2,43	-2,3(5)
			Te1-Te2-C2-F22	-177,78	-160,8(3)
			Te1-Te3-C3-F33	174,13	179,1(4)

Tabelle 2.25: Strukturparameter von $[TeCF_3Br_2]$, Abstände [pm], Winkel [°] und Diederwinkel [°].

	Berechnung	Röntgen- beugung		Berechnung	Röntgen- beugung
Te1-Br2	267,39	274,03(6)	Br2-Te1-Br1	177,88	175,92(2)
Te1-Br1	276,41	268,50(6)	Br2-Te1-C1	91,74	89,32(13)
Te1-C1	220,21	217,2(5)	Br1-Te1-C1	86,13	87,89(13)
C1-F1	134,07	127,2(7)	F1-C1-F2	106,54	100,4(6)
C1-F2	134,06	129,3(7)	F2-C1-F3	106,85	104,1(5)
C1-F3	133,35	124,9(7)	F3-C1-F1	106,85	109,0(5)
			Br2-Te1-C1-F3	-0,02	4,2(4)

Tabelle 2.26: Strukturparameter von $[TeCF_3Cl_2]^-$, Abstände [pm], Winkel [$^\circ$] und Diederwinkel [$^\circ$].

	Berechnung	Röntgen- beugung		Berechnung	Röntgen- beugung
Te1-Cl2	259,08	252,5(2)	Cl2-Te1-Cl3	174,85	174,45(5)
Te1-Cl3	259,30	257,7(2)	Cl2-Te1-C1	90,35	88,2(2)
Te1-C1	219,93	217,7(5)	Cl3-Te1-C1	84,50	86,8(1)
C1-F11	134,17	129,1(6)	F11-C1-F12	106,80	105,4(5)
C1-F12	133,35	127,28(10)	F12-C1-F13	106,80	105,1(6)
C1-F13	134,16	128,3(7)	F13-C1-F11	106,41	104,6(5)
			Cl2-Te1-C1-F12	0,00	25,2(5)
			Cl3-Te1-C1-F13	59,70	83,2(4)

Tabelle 2.27: Strukturparameter von $[TeCF_3I_2]^-$, Abstände [pm], Winkel [$^\circ$] und Diederwinkel [$^\circ$].

	Berechnung	Röntgen- beugung		Berechnung	Röntgen- beugung
Te1-I2	307,06	293,74(3)	I2-Te1-I3	178,02	178,10(1)
Te1-I3	306,22	293,74(3)	I2-Te1-C1	94,09	91,44(9)
Te1-C1	220,06	220,5(3)	I3-Te1-C1	87,86	88,14(8)
C1-F1	133,86	132,0(4)	F1-C1-F2	106,74	105,6(3)
C1-F2	133,85	131,4(5)	F2-C1-F3	107,01	106,4(3)
C1-F3	133,36	132,4(4)	F3-C1-F1	107,02	104,1(3)
			I2-Te1-C1-F3	0,11	13,8(2)

Während die Bindungslängen im Vergleich der berechneten mit der experimentell gefundenen Struktur starken Schwankungen unterworfen sind, werden bei den Bindungswinkeln gute Übereinstimmungen gefunden. Berechnete und experimentell gefundene Strukturen lassen sich also in Bezug auf das generelle Strukturmotiv miteinander vergleichen.

3.0.0.0 Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen

Feste Substanzen werden entweder frisch sublimiert oder im Ölpumpenvakuum vorgetrocknet eingesetzt. Lösemittel wurden nach Standardverfahren getrocknet.

Tabelle 3.1: Herkunft der eingesetzten Chemikalien.

Substanz	Herkunft	Substanz	Herkunft
Brom	Unbekannt	Aceton	Riedel de Haen
Chlor	Gerling Holz + Co	Acetonitril	Merck
Ferrocen	Merck	Diethylether	Merck
Hydroxylamin- Hydrochlorid	Merck	1,2-Dimethoxyethan (= Monoglyme)	Acros
Kaliumfluorid	Merck	Furan	Riedel de Haen
Kupfer	Merck	Methanol	Merck
Natriumiodid	Acros Organics	Pentan	Merck
Natriumhydroxid	Acros Organics	Sulfolan	Riedel de Haen
Tellur	Acros Organics		
Triphenylphosphin	Merck		
Oxalylchlorid (98%)	Acros Organics		
CF ₃ COOH	Merck		
HBF ₄ (4 % in Et ₂ O)	Fluka		
[NMe ₄][BF ₄]	Fluka		
Me ₃ SiCF ₃	ABCR		

Xenondifluorid wurde dankenswerterweise von Dr. Patrick Eulgem und Dipl. Chem. Harald Schmidt zur Verfügung gestellt.

[(15-K-5)₂Cs][SeCF₃] und [PNP]Br·CH₂Cl₂ wurden dankenswerterweise von Silke Kremer zur Verfügung gestellt.

3.1.0.0 [NMe₄]F

[NMe₄]F wird durch Umsetzung äquimolarer Mengen von KF und [NMe₄][BF₄] in wasserfreiem Methanol gewonnen^[123]. [NMe₄]F wird im Ölpumpenvakuum bei 145 °C für mehrere Tage getrocknet und ist elementaranalytisch frei von Wasserstoff.

3.2.0.0 [NMe₄][TeCF₃]

[NMe₄][TeCF₃] wird nach einer Vorschrift von Tyrra und Naumann et al.^[28] durch Umsetzung von [NMe₄]F, Me₃SiCF₃ und einem Überschuß Te in Monoglyme dargestellt. [NMe₄][TeCF₃] wird durch Filtration von überschüssigem Te getrennt und zur Trockene eingengt und kann zur weiteren Aufreinigung in MeCN oder Monoglyme umkristallisiert werden.

3.3.0.0 [NMe₄][SeCF₃]

[NMe₄][SeCF₃] wird nach einer Vorschrift von Tyrra und Naumann et al.^[29] durch Umsetzung von [NMe₄]F, Me₃SiCF₃ und einem Überschuß Se in Monoglyme dargestellt. Die Lösung von [NMe₄][SeCF₃] in Monoglyme wird abpipettiert und verwahrt, der Rückstand wird mit Acetonitril extrahiert und anschließend verworfen. Die Extraktionslösung und die Monoglyme-Phase werden zur Trockne eingengt und der gelbe Feststoff in MeCN umkristallisiert.

3.4.0.0 Na(OCOFC₃)

Na(OCOFC₃) wird durch Neutralisation von wässriger Natronlauge mit Trifluoressigsäure dargestellt. Das Wasser wird destillativ entfernt, Na(OCOFC₃) wird im Ölpumpenvakuum bei ca 80 °C getrocknet und ist elementaranalytisch frei von Wasserstoff.

3.5.0.0 Te(CF₃)₂

Te(CF₃)₂ wird nach einer Vorschrift von Boye^[124] durch Decarboxylierung von Na(OCOFC₃) mit Tellur in Gegenwart katalytischer Mengen Kupfer in Sulfolan bei 180 °C bis 190 °C gewonnen. Die Rohprodukte werden in vier aufeinanderfolgenden Kühlfallen (-70 °C) aufgefangen und Te(CF₃)₂ durch mehrfaches Umkondensieren gereinigt.

3.6.0.0 Te₂(CF₃)₂

Te₂(CF₃)₂ wird nach einer Vorschrift von Kischkewitz und Naumann^[24] durch Belichtung von Te(CF₃)₂ in Furan dargestellt und nach Pohl^[100] säulenchromatographisch gereinigt.

3.7.0.0 [Cp₂Fe][BF₄]

Ferrocenyltetrafluoroborat^[125] wird dargestellt durch Umsetzung von Ferrocen mit Tetrafluoborsäure H[BF₄] in Diethylether. Der blauschwarze Feststoff wird erhalten durch Extraktion des Rohproduktes mit heißem Hexan und Diethylether, Umkristallisation in einem Acetonitril / Diethylether-Gemisch und anschließendem Entfernen der Lösungsmittel im Hochvakuum.

3.8.0.0 PhICl₂

Dichlorphenyl-λ-3-iodan wird nach Lucas und Kennedy^[126] durch Einleiten von Cl₂-Gas in eine Lösung von PhI in Pentan dargestellt. Das gelbe, in Pentan unlösliche Rohprodukt wird mehrfach mit kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

3.9.0.0 [PNP]Cl

[PNP]Cl^[127] wird durch Reaktion von Triphenylphosphin mit Hydroxylamin-Hydrochlorid und anschließender Aufarbeitung erhalten.

3.10.0.0 [PNP]I

[PNP]I wird durch Umsetzung von [PNP]Cl mit NaI in Aceton erhalten.

4.0.0.0 Analyse- und Meßmethoden

4.1.0.0 Kernresonanzspektren

NMR-Spektren sind mit den Spektrometern AC 200, AMX 300 und Avance 400 der Firma Bruker, Karlsruhe, aufgenommen worden. Die Messfrequenzen und Standardsubstanzen der unterschiedlichen Kerne sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Hochfeldverschobene Signale sind mit negativen, tieffeldverschobene Signale mit positiven Vorzeichen relativ zum entsprechenden Standard angegeben. Die Angaben der Kopplungskonstanten erfolgen ohne Berücksichtigung der Vorzeichen. Wenn nicht anders erwähnt, wurden alle NMR-Spektren bei RT aufgenommen.

Tabelle 4.1: Messfrequenzen und Standardsubstanzen für die NMR-Spektren

Kern	Meßgerät	Messfrequenz [MHz]	Standardsubstanz
^{13}C	AMX 300	75,4	TMS
^{19}F	AC 200	188,31	CCl_3F
	AMX 300	282,35	CCl_3F
^{77}Se	AMX 300	57,24	Me_2Se
^{125}Te	AMX 300	94,69	Me_2Te
	Avance 400	126,24	Me_2Te

4.2.0.0 Elementaranalysen

Die Elementar-Analysen (C, H, N) wurden mit dem Euro EA-CHNS Elementaranalysator der Firma HEKAtech GmbH, Wegberg, durchgeführt. Das Gerät verwendet Helium als Trägergas.

Fluor wurde durch Verbrennen der Substanz in Sauerstoff und anschließender potentiometrischen Messung mit einer fluorspezifischen Elektrode (Firma Metrohm, Schweiz), Bezugelektrode und NaF-Standardlösung bestimmt.

4.3.0.0 Röntgenstrukturanalyse

Die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten erfolgte mit einem Flächenzähler-Diffraktometer (IPDS I und IPDS II, Stoe & Cie., Mo $K\alpha$, $\lambda = 71,073$ pm, 50 kV, 40 mA). Für die Röntgenstrukturanalyse wurde jeweils die Güte eines geeigneten Einkristalls unter dem Polarisationsmikroskop bestimmt, derselbige in ein Markröhrchen überführt und mit wenig

Schliff fett fixiert. Schwingungsellipsoide in den Abbildungen der Molekülstrukturen sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeichnet.

4.4.0.0 Schmelzpunktbestimmung

Die Bestimmung erfolgte mit einem Gerät (Typ SMP10) der Firma Stuard Scientific, England.

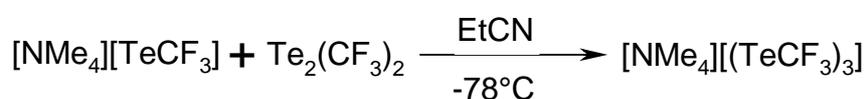
5.0.0.0 Experimenteller Teil

5.1.0.0 Darstellung von [PNP][(TeCF₃)₃]

5.1.1.0 Umsetzung von [NMe₄][TeCF₃] mit Te₂(CF₃)₂

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
[NMe ₄][TeCF ₃]	270,75	1,54 g (5,69 mmol)
Te ₂ (CF ₃) ₂	393,21	2,20 g (5,59 mmol)
EtCN	55,08	10 ml



In einem 100ml Schlenk-Kolben mit Rührfisch wird Te₂(CF₃)₂ in 10 ml EtCN vorgelegt und auf -78°C gekühlt (Isopropanol/Trockeneis-Bad). [NMe₄][TeCF₃] wird auf einmal zugegeben. Die gelbe Lösung wird augenblicklich intensiv rot. Innerhalb weniger Minuten löst sich [NMe₄][TeCF₃] auf. Der Reaktionsansatz wird auf RT erwärmt.

Tabelle 5.1: ¹⁹F-NMR-Spektrum der roten Reaktionslösung der Umsetzung von [NMe₄][TeCF₃] mit Te₂(CF₃)₂ nach 40 min bei RT.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-17,6 (s)	² J(¹²⁵ Te- ¹⁹ F) = 215 ² J(¹²³ Te- ¹⁹ F) = 178 ¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 355	100	[(TeCF ₃) ₃] ⁻
-25,1 (s)	² J(¹²⁵ Te- ¹⁹ F) = 97	2	R-TeCF ₃ ^{[100]*}
-40,8 (d)		Spuren	?
-54,9 (s)		Spuren	?
-63,9 (d)		Spuren	?
-70,4 (s)		Spuren	?
-74,9 (s)		Spuren	?
-79,0 (d)	² J(¹ H- ¹⁹ F) = 81	Spuren	CF ₃ H
-84,2 (s)		Spuren	?

* Verunreinigung des Te₂(CF₃)₂

Das Lösemittel wird im Vakuum abkondensiert und der Reaktionsansatz bis zur Trockne eingengt. In der auf -196 °C gekühlten Kühlfalle wird ausschließlich EtCN detektiert. Nach einer ersten Verbrennungs-Analyse wird das Rohprodukt in Dichlormethan umkristallisiert und der erhaltene Feststoff erneut einer Verbrennungs-Analyse zugeführt. $[\text{NMe}_4][(\text{TeCF}_3)_3]$ wird als roter Feststoff nahezu lösemittelfrei erhalten und in weiteren Umsetzungen eingesetzt.

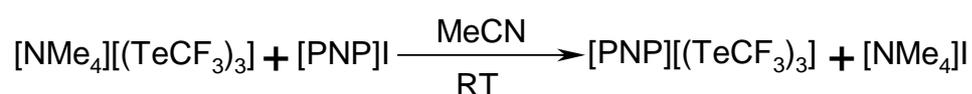
Tabelle 5.2: Verbrennungs-Analyse des Rückstandes der Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$ mit $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$ vor(a) und nach(b) Umkristallisation.

	N		C		H	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
$[\text{NMe}_4][(\text{TeCF}_3)_3]$ (gef.)	2,86	2,30	14,56	13,70	2,36	1,93
$[\text{NMe}_4][(\text{TeCF}_3)_3]$ (ber.)	2,11		12,66		1,82	

5.1.2.0 Darstellung von $[\text{PNP}][(\text{TeCF}_3)_3]$

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
$[\text{NMe}_4][(\text{TeCF}_3)_3]$	663,96	0,50 g (0,75 mmol)
$[\text{PNP}]\text{I}$	665,48	0,51 g (0,77 mmol)
MeCN	41,05	5 ml



In einem 10 ml Schlenk-Kolben mit N_2 -Zuleitung und Rührfisch werden 0,50 g (0,75 mmol) $[\text{NMe}_4][(\text{TeCF}_3)_3]$ in 3 ml MeCN gelöst und mit einer Lösung von $[\text{PNP}]\text{I}$ in 2 ml MeCN versetzt. Es fällt sofort ein gelber Feststoff ($[\text{NMe}_4]\text{I}$) aus. Der Reaktionsansatz wird 5 min stark gerührt, anschließend filtriert. Der Filter-Rückstand wird verworfen, das Filtrat im Vakuum stark eingengt und bei -30 °C gelagert. Nach 3 d kristallisiert $[\text{PNP}][(\text{TeCF}_3)_3]$ in Form roter, klarer Kristalle aus.

Ausbeute: 0,78 g (92,0 % bezogen auf $[\text{PNP}]\text{I}$).

Smp.: $80\text{ °C} - 82\text{ °C}$

Tabelle 5.3: Elementar-Analyse von [PNP][(TeCF₃)₃].

	N	C	H	F
[PNP][(TeCF ₃) ₃] (gef.)	1,26	42,63	2,67	13,64
[PNP][(TeCF ₃) ₃] (ber.)	1,24	41,51	2,68	15,15

Tabelle 5.4: NMR-Daten von [PNP][(TeCF₃)₃] in MeCN bei 10°C.

	δ / ppm	$^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ / Hz	$^2J(^{123}\text{Te}-^{19}\text{F})$ / Hz	$^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ / Hz
¹⁹ F	-17,8 (s)	227	189	
¹³ C	94,3 (q)			355
¹²⁵ Te	684 (q, breit)	227		

5.1.3.0 Umsetzung von [NMe₄][(TeCF₃)₃] mit [(15-K-5)₂Cs]I

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
[NMe ₄][(TeCF ₃) ₃]	663,96	0,30 g (0,45 mmol)
[(15-K-5) ₂ Cs]I	700,34	0,32 g (0,46 mmol)
MeCN	41,05	5 ml

In einem 10 ml Schlenk-Kolben mit N₂-Zuleitung und Rührfisch werden 0,30 g (0,75 mmol) [NMe₄][(TeCF₃)₃] in 3 ml MeCN gelöst und mit einer Lösung von 0,32 g (0,46 mmol) [(15-K-5)₂Cs]I in 2 ml MeCN versetzt. Es fällt sofort ein gelber Feststoff ([NMe₄]I) aus. Der Reaktionsansatz wird 5 min stark gerührt, anschließend abfiltriert. Der gelbe Filter-Rückstand wird verworfen, das Filtrat im Vakuum stark eingeeengt und bei – 30 °C gelagert. Nach 1 d kristallisieren rote, klare Kristalle aus, die sich bei RT auflösen und stark trüben. Es können keine geeigneten Kristalle für eine Struktur-Analyse präpariert werden.

5.1.4.0 Umsetzung von [PNP][(TeCF₃)₃] mit Te₂(CF₃)₂

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
Te ₂ (CF ₃) ₂	393,21	0,70 g (1,78 mmol)
[PNP][(TeCF ₃) ₃]	1128,40	2,01 g (1,78 mmol)
EtCN	55,08	5 ml

In einem 50 ml Schlenk-Rohr wurden 2,01 g (1,78 mmol) [PNP][(TeCF₃)₃] in 5 ml EtCN vorgelegt und mit 0,70 g (1,78 mmol) Te₂(CF₃)₂ versetzt. Der Reaktionsansatz wurde stark gerührt, von der klaren, roten Lösung ein ¹⁹F-NMR-Spektrum aufgenommen. Die Lösung wurde mehrere Wochen bei -78°C gelagert. Es wird keine Kristallisation eines Feststoffes beobachtet.

Tabelle 5.5: ¹⁹F-NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von [PNP][(TeCF₃)₃] mit Te₂(CF₃)₂ in MeCN.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-19,5 (s)	² J(¹²⁵ Te- ¹⁹ F) = 198 ² J(¹²³ Te- ¹⁹ F) = 163 ¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 352	100	[(TeCF ₃) ₅] ⁻
-24,6 (s)		2	R-TeCF ₃ ^{[100]*}
-77,3 (d)		Spuren	?
-79,0 (d)	² J(¹ H- ¹⁹ F) = 81	2	CF ₃ H
-82,7 (d)		2	?
-84,0 (s)		8	?

* Verunreinigung des Te₂(CF₃)₂.

Beim Versuch, die Lösung im Vakuum einzuengen, kondensiert Te₂(CF₃)₂ in die auf -196°C gekühlten Kühlfallen.

5.2.0.0 Darstellung von [PNP][(TeCF₃)₂SeCF₃] und Versuch der Darstellung von [PNP][(TeCF₃)₂SCF₃] und [NMe₄][(TeC₆F₅)₂TeCF₃]

5.2.1.0 Darstellung von [PNP][(TeCF₃)₂SeCF₃]

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
Te ₂ (CF ₃) ₂	393,21	1,38 g (3,51 mmol)
[NMe ₄][SeCF ₃]	222,11	0,78 g (3,51 mmol)
[PNP]Cl	547,30	1,92 g (3,51 mmol)
MeCN	41,05	20 ml

In ein austariertes Schlenk-Rohr werden 1,38 g Te₂(CF₃)₂ eingewogen, in MeCN aufgenommen und bei RT mit einer Lösung von 0,78 g [NMe₄][SeCF₃] in MeCN versetzt. Die Lösung wird stark gerührt und anschließend zur Reaktionskontrolle ein ¹⁹F-NMR-Spektrum der roten Lösung aufgenommen. Anschließend werden 1,92 g [PNP]Cl in einer Portion hinzugefügt, der Ansatz 20 min stark gerührt. Dabei fällt ein farbloser Feststoff ([NMe₄]Cl) aus. Der Reaktionsansatz wird über einen Papierfilter filtriert und der Filtrückstand verworfen. Das Filtrat wird im Vakuum stark eingengt und bei -30 °C gelagert. Wenige rote Kristalle werden gesammelt, mit iso-Octan gewaschen und für eine Einkristallstruktur-Analyse präpariert. Nach Einengen des Reaktionsansatzes im Hochvakuum wird eine gelbe Flüssigkeit (Te₂(CF₃)₂ und MeCN) in der auf -196°C gekühlten Kühlfalle aufgefangen.

Tabelle 5.6: ^{19}F -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$ mit $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ in MeCN.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-20,5 (s)	$^2J(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F}) = 59$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 326$	52	$[(\text{TeCF}_3)_2\text{SeCF}_3]^-$
-23,2 (s)	$^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}) = 209$ $^2J(^{123}\text{Te}-^{19}\text{F}) = 175$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 356$	100	$[(\text{TeCF}_3)_2\text{SeCF}_3]^-$
-26,6 (s)	$^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}) = 97$	8	$\text{R-TeCF}_3^{[100]*}$
-31,3 (s)	$^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}) = 142$	Spuren	?
-42,0 (s)		Spuren	?
-42,3 (s)		Spuren	?
-56,0 (s)		Spuren	?
-60,2 (s)		Spuren	?
-64,8 (s)		Spuren	?
-65,4 (s)		Spuren	?
-67,2 (m)		Spuren	?
-69,2 (m)		Spuren	?
-71,8 (s)		Spuren	?
-76,6 (s)		Spuren	?
-76,7 (s)		Spuren	?
-80,3 (d)	$^2J(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 81$	Spuren	CF_3H
-151,0 (s)		Spuren	$^{[10]}\text{BF}_4^-$
-151,0 (s)		Spuren	$^{[11]}\text{BF}_4^-$
-157,4 (breit)		13	?

* Verunreinigung des Eduktes

5.2.2.0 Umsetzung von [(15-K-5)₂Cs][SeCF₃] mit Te₂(CF₃)₂

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
Te ₂ (CF ₃) ₂	393,21	0,62 g (1,58 mmol)
[(15-K-5) ₂ Cs][SeCF ₃]	721,40	1,14 g (1,58 mmol)
MeCN	41,05	10 ml

In ein austariertes Schlenk-Rohr werden 0,62 g Te₂(CF₃)₂ eingewogen, in MeCN aufgenommen und bei RT mit einer Lösung von 1,14 g [(15-K-5)₂Cs][SeCF₃] in MeCN versetzt. Die Lösung wird stark gerührt und anschließend zur Reaktionskontrolle ein ¹⁹F-NMR-Spektrum der roten Lösung aufgenommen. Anschließend wird der Ansatz im Vakuum stark eingeeengt und bei -30 °C gelagert. Nach mehreren Wochen fällt ein mikrokristalliner Feststoff an, der jedoch einer Einkristallstruktur-Analyse nicht zugänglich ist.

Tabelle 5.7: ¹⁹F-NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von Te₂(CF₃)₂ mit [(15-K-5)₂Cs][SeCF₃] in MeCN.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-20,8 (breit)		55	[(TeCF ₃) ₂ SeCF ₃] ⁻
-23,4 (s)	² J(¹²⁵ Te- ¹⁹ F) = 212 ² J(¹²³ Te- ¹⁹ F) = n.b. ¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 353	100	[(TeCF ₃) ₂ SeCF ₃] ⁻
-27,5 (s)	² J(¹²⁵ Te- ¹⁹ F) = 102	9	?
-42,8 (s)		Spuren	?
-43,0 (s)		Spuren	?
-56,7 (s)		Spuren	?
-60,9 (s)		Spuren	?
-65,6 (s)		Spuren	?
-66,1 (s)		Spuren	?
-68,2 (m)		Spuren	?
-76,5 (s)		Spuren	?
-77,4 (m)		Spuren	?

5.2.3.0 Versuch zur Darstellung von [PNP][(TeCF₃)₂SCF₃]

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
Te ₂ (CF ₃) ₂ (90%-ig)	393,21	0,53 g (1,21 mmol)
[NMe ₄][SCF ₃]	175,22	0,21 g (1,20 mmol)
[PNP]Cl	547,30	0,69 g (1,26 mmol)
MeCN	41,05	20 ml

In ein austariertes Schlenk-Rohr werden 0,53 g Te₂(CF₃)₂ eingewogen, in MeCN aufgenommen und bei RT mit einer Lösung von 0,21 g [NMe₄][SCF₃] in MeCN versetzt. Die Lösung wird stark gerührt und anschließend zur Reaktionskontrolle ein ¹⁹F-NMR-Spektrum der roten Lösung aufgenommen. Anschließend werden 0,69 g [PNP]Cl fest hinzugefügt, der Ansatz 20 min stark gerührt und über einen Papierfilter filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum bis zur Sättigung eingeeengt und bei -30 °C gelagert. Nach wenigen Tagen wird die Bildung von roten, klaren Kristallen beobachtet, die durch eine Einkristallstruktur-Analyse als [PNP][TeCF₃F₄]·MeCN bestimmt werden.

Tabelle 5.8: ¹⁹F-NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von Te₂(CF₃)₂ mit [NMe₄][SCF₃] in MeCN.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-0,8 (s)		6	„[TeCF ₃] ⁻ “
-18,1 (breit)		10	„[(TeCF ₃) ₃] ⁻ “
-24,3 (s)	² J(¹²⁵ Te- ¹⁹ F) = 167	100	„[(TeCF ₃) ₂ ··SCF ₃] ⁻ “
-25,6 (s)	² J(¹²⁵ Te- ¹⁹ F) = 94	10	R-TeCF ₃ ^{[100]*}
-29,3 (s)		Spuren	?
-41,5 (s)		Spuren	?
-41,7 (s)		Spuren	?
-55,4 (s)		Spuren	?
-59,1 (s)		Spuren	?
-64,3 (s)		Spuren	?
-64,8 (s)		Spuren	?
-66,4 (qi)	³ J(¹⁹ F- ¹⁹ F) = 11	6	[(CF ₃)TeF ₄] ⁻
-68,6 (q)	³ J(¹⁹ F- ¹⁹ F) = 11	7	[(CF ₃)TeF ₄] ⁻
-74,2 (s)		Spuren	?

-75,2 (s)		Spuren	?
-76,0 (d)	${}^2J(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 81$	Spuren	CF_3H
-150,9 (s)		Spuren	$[\text{}^{10}\text{BF}_4]^-$
-151,0 (s)		Spuren	$[\text{}^{11}\text{BF}_4]^-$
-161,3 (breit)		29	?

* Verunreinigung des Eduktes.

5.2.4.0 Umsetzung von $\text{Te}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
$\text{Te}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	589,31	0,15 g (0,25 mmol)
$[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$	270,75	0,07 g (0,26 mmol)
MeCN	41,05	5 ml

In einem 20 ml Schlenk-Rohr mit Rührfisch und N_2 -Zuleitung werden eine Lösung von 0,15 g $\text{Te}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in Acetonitril und eine Lösung von 0,07 g $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$ in Acetonitril vereinigt und einige Minuten bei RT gerührt. Aus der Reaktionslösung wird nach 5 min und nach 60 min eine Probe zur Reaktionskontrolle entnommen, anschließend die flüchtigen Bestandteile im Vakuum vollständig entfernt. Da die Bildung von $[(\text{TeC}_6\text{F}_5)_2\text{TeCF}_3]^-$ nicht beobachtet wird, wird der erhaltene farblose Feststoff verworfen und nicht weiter analysiert.

Tabelle 5.9: ^{19}F -NMR-Daten von $\text{Te}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in MeCN.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-114,7 (dd)	${}^5J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 7$ ${}^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 25$	99	<i>o</i> - $\text{Te}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$
-151,3 (t)	${}^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 20$	56	<i>p</i> - $\text{Te}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$
-160,9 (t)	${}^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 22$	100	<i>m</i> - $\text{Te}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$

Tabelle 5.10: ^{19}F -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von $\text{Te}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$ nach 5 min Reaktionszeit.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-0,3 (s)	$^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}) = 246$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 354$	100	$[\text{TeCF}_3]^-$
-34,1 (s)		5	?
-35,1 (s)		1	?
-36,9 (s)		3	?
-74,2 (s)		10	?
-79,0 (d)	$^2J(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 81$	1	CF_3H
-112,9 (d)	$^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 28$	Spuren	?
-139,7 (m)		6	?
-155,3 (t)	$^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 20$	6	?
-159,9 (m)		6	?
-163,2 (m)		6	?
-164,1 (m)		8	?

Tabelle 5.11: ^{19}F -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von $\text{Te}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$ nach 60 min Reaktionszeit.

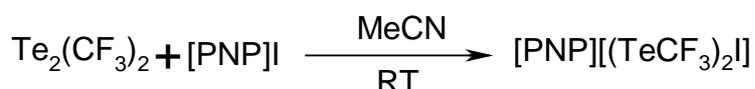
δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
0,9 (s)	$^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}) = 248$ $^2J(^{123}\text{Te}-^{19}\text{F}) = 200$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 351$	100	$[\text{TeCF}_3]^-$
-34,2 (s)	$^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}) = 162$	5	?
-35,3 (s)		Spuren	?
-37,6 (s)		2	?
-74,3 (s)		12	?
-79,2 (d)	$^2J(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 81$	4	CF_3H
-139,8 (m)	$^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 23$	9	<i>o</i> - $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$
-155,3 (t)	$^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 20$	5	<i>p</i> - $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$
-163,2 (m)	n.b.	9	<i>m</i> - $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$

5.3.0.0 Darstellung von [PNP][(TeCF₃)₂X], X = I, Br, Cl

5.3.1.0 Darstellung von [PNP][(TeCF₃)₂I]

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
Te ₂ (CF ₃) ₂	393,21	0,65 g (1,65 mmol)
[PNP]I	665,48	1,00 g (1,50 mmol)
MeCN	41,05	5 ml



In einem 10 ml Schlenk-Kolben mit N₂-Zuleitung wird Te₂(CF₃)₂ in ca. 2 ml MeCN aufgenommen und mit einer Lösung von [PNP]I in 3 ml MeCN versetzt. Die rot-orange Reaktionslösung wird mehrfach kräftig geschüttelt. Der Reaktionsansatz wird auf –30 °C gekühlt und mehrere Stunden ruhen gelassen. Nach ca. 5 h hat sich ein gelber Feststoff abgesetzt, nach weiteren 2 h kristallisiert [PNP][(TeCF₃)₂I] in Form orange-roter, klarer Kristalle aus. Wenige Kristalle werden aus der kalten Reaktionslösung entfernt, mit iso-Octan gewaschen und der weiteren Analytik zugänglich gemacht.

Ausbeute 1,50 g (1,42 mmol) entspricht 94,7 % bezogen auf [PNP]I).

Smp.: 125 °C und Beginn der Zersetzung.

Tabelle 5.12: Elementar-Analyse von [PNP][(TeCF₃)₂I].

	N	C	H
[PNP][(TeCF ₃) ₂ I] (gef.)	1,46	42,92	2,91
[PNP][(TeCF ₃) ₂ I] (ber.)	1,32	43,11	2,86

Tabelle 5.13: ¹⁹F-NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von Te₂(CF₃)₂ mit [PNP]I in MeCN.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-25,2 (s)	² J(¹²⁵ Te- ¹⁹ F) = 158 ² J(¹²³ Te- ¹⁹ F) = 129 ¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 356	100	[(TeCF ₃) ₂ I] ⁻
-79,0 (d)	² J(¹ H- ¹⁹ F) = 81	1	CF ₃ H

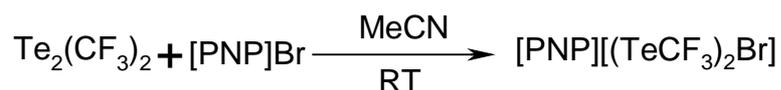
Tabelle 5.14: NMR-Daten von [PNP][(TeCF₃)₂I] in MeCN bei 10°C (und RT).

	δ / ppm	$^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ / Hz	$^2J(^{123}\text{Te}-^{19}\text{F})$ / Hz	$^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ / Hz
¹⁹ F	-26,4 (s) (-26,1)	161 (168)	134 (128)	356 (360)
¹³ C	91,1 (q) (92,0)			358
¹²⁵ Te	736 (q, breit) (743)	160		

5.3.2.0 Darstellung von [PNP][(TeCF₃)₂Br]

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
Te ₂ (CF ₃) ₂	393,21	0,22 g (0,56 mmol)
[PNP]Br · CH ₂ Cl ₂	703,41	0,39 g (0,55 mmol)
MeCN	41,05	5 ml



In einem 10 ml Schlenk-Kolben mit N₂-Zuleitung wird Te₂(CF₃)₂ in ca. 2 ml MeCN aufgenommen und mit einer Lösung von [PNP]Br · CH₂Cl₂ in 3 ml MeCN versetzt. Die orange Reaktionslösung wird mehrfach kräftig geschüttelt. Der Reaktionsansatz wird stark im Hochvakuum eingeeengt und anschließend bei -30°C gelagert. [PNP][(TeCF₃)₂Br] kristallisiert nach 30 Tagen in Form gelber, klarer Kristalle aus. Wenige Kristalle werden aus der kalten Reaktionslösung entfernt, mit iso-Octan gewaschen und der weiteren Analytik zugänglich gemacht.

Ausbeute 0,43 g (87,2 % bezogen auf [PNP]Br·CH₂Cl₂).

Smp.: 130 °C und Beginn der Zersetzung.

Tabelle 5.15Tabelle: Elementar-Analyse von [PNP][(TeCF₃)₂Br].

	N	C	H
[PNP][(TeCF ₃) ₂ Br] (gef.)	1,34	45,11	2,83
[PNP][(TeCF ₃) ₂ Br] (ber.)	1,38	45,11	2,99

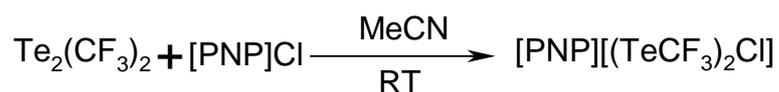
Tabelle 5.16: NMR-Daten von [PNP][(TeCF₃)₂Br] in MeCN.

	δ / ppm	$^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ / Hz	$^2J(^{123}\text{Te}-^{19}\text{F})$ / Hz	$^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ / Hz
¹⁹ F	-26,3 (s)	177	147	357
¹³ C{ ¹⁹ F}	89,8 (s)			
¹²⁵ Te{ ¹⁹ F}	744,5 (s)			

5.3.3.0 Darstellung von [PNP][(TeCF₃)₂Cl]

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
Te ₂ (CF ₃) ₂	393,21	0,34 g (0,86 mmol)
[PNP]Cl	574,03	0,49 g (0,85 mmol)
MeCN	41,05	5 ml



In einem 10 ml Schlenk-Kolben mit N₂-Zuleitung wird Te₂(CF₃)₂ in ca. 2 ml MeCN aufgenommen und mit einer Lösung von [PNP]Cl in 3 ml MeCN versetzt. Ein Farbumschlag der gelben Lösung wird nicht beobachtet. Der Reaktionsansatz wird durchgeschüttelt, anschließend im Hochvakuum auf das halbe Volumen eingengt und bei -30°C gelagert. [PNP][(TeCF₃)₂Cl] kristallisiert innerhalb weniger Stunden in Form gelber, klarer Kristalle aus. Wenige Kristalle werden aus der kalten Reaktionslösung entfernt, mit iso-Octan gewaschen und der weiteren Analytik zugänglich gemacht.

Ausbeute 0,71 g (85,9 % bezogen auf [PNP]Cl).

Smp.: 122 °C und Beginn der Zersetzung.

Tabelle 5.17: Elementar-Analyse von [PNP][(TeCF₃)₂Cl].

	N	C	H
[PNP][(TeCF ₃) ₂ Br] (gef.)	1,43	47,69	3,10
[PNP][(TeCF ₃) ₂ Br] (ber.)	1,45	47,19	3,13

Tabelle 5.18: NMR-Daten von $[PNP][(TeCF_3)_2Cl]$ in MeCN in 0,047 M-Lösung.

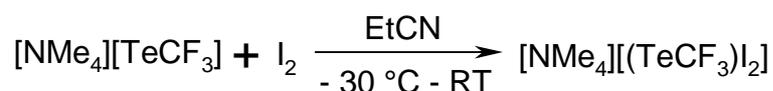
	δ / ppm	$^2J(^{125}Te-^{19}F)$ / Hz	$^2J(^{123}Te-^{19}F)$ / Hz	$^1J(^{13}C-^{19}F)$ / Hz
^{19}F	-26,4 (s)	177	148	358
^{13}C	89,9 (q)			356
^{125}Te	74,5 (q)	174		

5.4.0.0 Darstellung von [PNP][TeCF₃X₂], X = I, Br, Cl

5.4.1.0 Darstellung von [PNP][TeCF₃I₂]

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
[NMe ₄][TeCF ₃]	270,75	3,00 g (11,08 mmol)
I ₂	253,81	2,82 g (11,11 mmol)
EtCN	55,08	60 ml



In einem 250 ml Schlenk-Kolben mit N₂-Zuleitung und Rührfisch wird [NMe₄][TeCF₃] in ca. 10 ml EtCN bei – 30 °C vorgelegt und mit einer Lösung von Iod in 50 ml EtCN versetzt. Bei der Zugabe entsteht ein oranger Niederschlag, der sich bei weiterer Zugabe auflöst. Nach der vollständigen Zugabe der I₂-Lösung und Erwärmen auf RT ist die Reaktionslösung rot und es wird 12 h weiter gerührt. Anschließend wird das Lösemittel abkondensiert und der Reaktionsansatz im Vakuum zur Trockne eingeengt.

Tabelle 5.19: Elementar-Analyse von [NMe₄][TeCF₃I₂].

	N	C	H
[NMe ₄][TeCF ₃ I ₂] (gef.)	2,81	12,04	2,25
[NMe ₄][TeCF ₃ I ₂] (ber.)	2,67	11,45	2,31

Tabelle 5.20: ¹⁹F-NMR von [NMe₄][TeCF₃I₂] in d₃-MeCN.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-22,6 (s)	² J(¹²⁵ Te- ¹⁹ F) = 264 ¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 360	100	[TeCF ₃ I ₂] ⁻
-65,3 (m)		2	[TeCF ₃ F ₄] ⁻
-68,1 (m)		3	[TeCF ₃ F ₄] ⁻
-74,9 (s)		2	?
-77,6 (s)		3	?

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
[NMe ₄][TeCF ₃ I ₂]	524,56	0,65 g (1,24 mmol)
[PNP]I	665,48	0,83 g (1,25 mmol)
MeCN	41,05	5 ml

In einem 50 ml Becherglas mit Rührfisch wird [NMe₄][TeCF₃I₂] in 3 ml MeCN gelöst und mit einer Lösung von [PNP]I in 2 ml MeCN versetzt. Nach Vereinigung der beiden Lösungen fällt ein gelblicher Feststoff ([NMe₄I]) aus und die Lösung wird orange. Der Feststoff wird abfiltriert und verworfen, das orange Filtrat eingeeengt und auf – 30 °C gekühlt. Nach 2-3 h kristallisiert [PNP][(TeCF₃)I₂] in roten, klaren Kristallen aus, die Lösung hat sich entfärbt. Ausbeute 1,08 g (87,9 % bezogen auf [PNP]I).

Smp.: 155 °C und Beginn der Zersetzung

Tabelle 5.21: Elementar-Analyse von [PNP][(TeCF₃)I₂].

	N	C	H
[PNP][(TeCF ₃)I ₂] (gef.)	1,55	45,57	3,23
[PNP][(TeCF ₃)I ₂] (ber.)	1,42	44,93	3,06

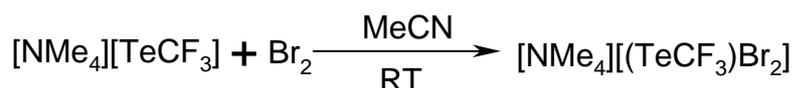
Tabelle 5.22: NMR-Daten von [PNP][(TeCF₃)I₂] in MeCN bei 10°C.

	δ / ppm	$^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ / Hz	$^2J(^{123}\text{Te}-^{19}\text{F})$ / Hz	$^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ / Hz
¹⁹ F	-23,8 (s)	264	n.b.	
¹³ C	84,6 (q)			354
¹²⁵ Te	963 (breit)	174		

5.4.2.0 Darstellung von [PNP][TeCF₃Br₂]

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
[NMe ₄][TeCF ₃]	270,75	0,36 g (1,33 mmol)
Br ₂	159,81	0,21 g (1,33 mmol)
MeCN	41,05	10 ml



In einem 50 ml Schlenk-Kolben mit Stickstoff-Zuleitung und Rührfisch wird [NMe₄][TeCF₃] in ca. 5 ml MeCN bei RT vorgelegt und mit einer Lösung von Brom in 5 ml MeCN in 3 Portionen versetzt. Bei der Zugabe entsteht zunächst ein gelb-oranger Niederschlag ([NMe₄]Br), der sich bei weiterer Zugabe auflöst. Nach der vollständigen Zugabe ist die Reaktionslösung rot und es wird 12 h weiter gerührt. Anschließend wird der Reaktionsansatz über einen Papierfilter filtriert und der Filtrerrückstand verworfen. Filtrat und Wasch-Lösung (MeCN) werden vereinigt und im Vakuum zur Trockne eingeeengt. Der gelbe Feststoff wird in MeCN umkristallisiert.

Ausbeute: 0,55 g eines gelben Feststoffes, in welchem ¹⁹F-NMR-spektroskopisch [NMe₄][TeCF₃Br₂] und geringe Anteile [NMe₄][TeCF₃Br₄] (ca. 5%) nachgewiesen werden.

Smp.: > 300 °C. Ab 190 °C Beginn einer Verfärbung (dunkler), ab ca. 250 °C intensive Verfärbung (dunkelbraun), Bildung eines grauen Films (Schmelzpunktkapillare).

Tabelle 5.23: Elementar-Analyse des Rohproduktes der Umsetzung von [NMe₄][TeCF₃] mit Br₂.

	N	C	H
[NMe ₄][(TeCF ₃)Br ₂] (gef.)	2,87	12,21	2,13
[NMe ₄][(TeCF ₃)Br ₂] (ber.)	3,25	13,95	2,81

Tabelle 5.24: ^{19}F -NMR-Spektrum der Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$ mit Br_2 in $d_3\text{-MeCN}$ Reaktionslösung nach 12 h Reaktionszeit.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-29,6 (s)	$^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}) = 225$ $^2J(^{123}\text{Te}-^{19}\text{F}) = 187$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 357$	100	$[\text{TeCF}_3\text{Br}_2]^-$
-57,0 (s)	$^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}) = 173$ $^2J(^{123}\text{Te}-^{19}\text{F}) = 143$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 369$	5	$[\text{TeCF}_3\text{Br}_4]^-$
-58,3 (s)	$^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}) = 147$	1	?
-61,0 (s)		Spuren	?
-62,3 (s)		Spuren	?
-64,9 (s)		Spuren	?
-66,4 (s)		Spuren	?
-66,6 (s)		Spuren	?
-68,9 (s)		Spuren	?
-85,7 (s)		Spuren	?
-109,8 (s)		Spuren	?
-138,3 (s)		Spuren	?
-151,0 (s)		Spuren	$[\text{BF}_4]^-$

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
$[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3\text{Br}_2]$	430,56	0,45 g (1,05 mmol)
$[\text{PNP}]\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$	703,41	0,74 g (1,05 mmol)
MeCN	41,05	5 ml

In einem 50 ml Schlenk-Kolben mit Rührfisch werden 0,45 g (1,05 mmol) des in 5.4.2.0 erhaltenen Rohproduktes von $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3\text{Br}_2]$ (siehe oben) in 3 ml MeCN gelöst und mit einer Lösung von 0,74 g (1,05 mmol) $[\text{PNP}]\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ in 2 ml MeCN versetzt. Nach Vereinigung der beiden Lösungen fällt ein gelblicher Feststoff ($[\text{NMe}_4]\text{Br}$) aus und die Lösung ist orange. Der Feststoff wird abfiltriert und verworfen, das orange Filtrat eingengt und auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Nach 2-3 h kristallisiert $[\text{PNP}][\text{TeCF}_3\text{Br}_2]$ in roten, klaren Kristallen aus, die Lösung hat sich entfärbt.

Ausbeute 0,77 g (81,9 % bezogen auf $[\text{PNP}]\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$).

Smp.: $145\text{ }^\circ\text{C}$ - $150\text{ }^\circ\text{C}$ und Beginn der Zersetzung

Tabelle 5.25: Elementar-Analyse von [PNP][TeCF₃Br₂].

	N	C	H
[PNP][TeCF ₃ Br ₂] (gef.)	1,70	50,74	3,40
[PNP][TeCF ₃ Br ₂] (ber.)	1,57	49,65	3,38

Tabelle 5.26: NMR-Daten von [PNP][(TeCF₃)Br₂] in CD₃CN, 0,047 M Lösung.

	δ / ppm	² J(¹²⁵ Te- ¹⁹ F) / Hz	² J(¹²³ Te- ¹⁹ F) / Hz	¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) / Hz
¹⁹ F	-29,6	226	185	359
¹³ C	93,6			
¹²⁵ Te	724,8			

5.4.3.0 Darstellung von [PNP][TeCF₃Cl₂]

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
[NMe ₄][TeCF ₃]	270,75	0,21 g (0,78 mmol)
C ₂ Cl ₆	236,74	0,18 g (0,76 mmol)
MeCN	41,05	10 ml



In einem 50 ml Schlenk-Kolben mit N₂-Zuleitung und Rührfisch werden 0,21 g (0,78 mmol) [NMe₄][TeCF₃] in ca. 5 ml MeCN bei RT vorgelegt und mit einer Lösung von 0,18 g (0,76 mmol) C₂Cl₆ in 5 ml MeCN versetzt. Bei Zugabe entsteht ein gelb-oranger Niederschlag, der sich bei weiterer Zugabe auflöst. Nach vollständiger Zugabe ist die Reaktionslösung rot gefärbt und es wird 12 h weiter gerührt. Anschließend wird der Reaktionsansatz über einen Papierfilter filtriert, Filtrat und Wasch-Lösung (MeCN) vereinigt und im Vakuum zur Trockne eingengt. Im trockenen Zustand bei Raumtemperatur wird ein Chlorgeruch am fahlgelben Feststoff wahrgenommen.

Ausbeute: 0,18 g (0,53 mmol) entspricht 67,9 % bezogen auf [NMe₄][TeCF₃].

Smp.: Zersetzung ab 171 °C. Sublimation eines weißen Feststoffes. Blasenentwicklung.

Tabelle 5.27: Elementar-Analyse von $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3\text{Cl}_2]$.

	N	C	H
$[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3\text{Cl}_2]$ (gef.)	4,56	19,43	3,61
$[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3\text{Cl}_2]$ (ber.)	4,10	17,58	3,54

Tabelle 5.28: ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$ mit C_2Cl_6 in d_3 -MeCN nach 12 h Reaktionszeit.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-32,5 (s)	$^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}) = 199$ $^2J(^{123}\text{Te}-^{19}\text{F}) = 164$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 366$	100	$[\text{TeCF}_3\text{Cl}_2]^-$
-61,9 (s)		Spuren	?
-63,7 (s)		Spuren	?
-65,7 (s)		Spuren	?
-66,5 (qi)	$^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 11$	Spuren	$[\text{TeCF}_3\text{F}_4]^-$
-66,6 (m)		Spuren	?
-68,9 (q)	$^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 11$	Spuren	$[\text{TeCF}_3\text{F}_4]^-$

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
[NMe ₄][TeCF ₃ Cl ₂]	341,66	0,10 g (0,29 mmol)
[PNP]Cl	574,03	0,17 g (0,30 mmol)
MeCN	41,05	5 ml

In einem 20 ml Schlenk-Kolben mit Rührfisch wird [NMe₄][TeCF₃Cl₂] in 3 ml MeCN gelöst und mit einer Lösung von [PNP]Cl in 2 ml MeCN versetzt. Nach Vereinigung der beiden Lösungen fällt ein gelblicher Feststoff aus. Der Feststoff wird abfiltriert, das gelbe Filtrat eingengt und auf – 30 °C gekühlt. Nach 2-3 h kristallisiert [PNP][TeCF₃Cl₂] in gelben, trüben Kristallen aus, die Lösung hat sich entfärbt.

Ausbeute 0,14 g (58,6 % bezogen auf [PNP]Cl).

Smp.: 153 °C und Beginn der Zersetzung, Blasenentwicklung

Tabelle 5.29: Elementar-Analyse von [PNP][TeCF₃Cl₂].

	N	C	H
[PNP][TeCF ₃ Cl ₂] (gef.)	2,32	54,49	3,56
[PNP][TeCF ₃ Cl ₂] (ber.)	1,74	55,13	3,75

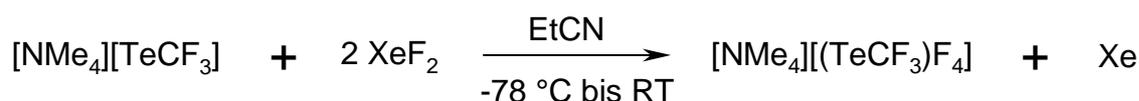
Tabelle 5.30: NMR-Daten von [PNP][TeCF₃Cl₂] in CD₃CN, 0,047 M Lösung.

	δ / ppm	² J(¹²⁵ Te- ¹⁹ F) / Hz	² J(¹²³ Te- ¹⁹ F) / Hz	¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) / Hz
¹⁹ F	-32,6	199	166	357
¹³ C	101,7			
¹²⁵ Te	878,6			

5.5.0.0 Darstellung von $[\text{PNP}][\text{TeCF}_3\text{F}_4] \cdot \text{MeCN}$

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
$[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$	270,75	0,34 g (1,26 mmol)
XeF_2 (1. Zugabe)	169,29	0,20 g (1,18 mmol)
XeF_2 (2. Zugabe)	169,29	0,23 g (1,36 mmol)
EtCN	55,08	30 ml



In einem 100 ml Schlenk-Kolben wird $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$ in 30 ml EtCN vorgelegt und auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend wird unter Rühren 0,20 g XeF_2 in einer Portion hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wird innerhalb 30 min unter Rühren auf RT erwärmt, anschließend von der Reaktionslösung ein ^{19}F -NMR-Spektrum (siehe Tabelle 5.31) aufgenommen. Nach Zugabe einer weiteren Portion XeF_2 (0,23 g) bei RT wird der Ansatz 15 min gerührt, anschließend von der Reaktionslösung ein ^{19}F -NMR-Spektrum (siehe Tabelle 5.32) aufgenommen und der Ansatz im Vakuum zur Trockne eingengt. Ein farbloser Feststoff wird isoliert.

Tabelle 5.31: ^{19}F -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$ mit XeF_2 in EtCN.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-18,7 (s, breit)		100	$[(\text{TeCF}_3)_3]^{-}$
-30,6 (s)		4	?
-65,6 (qi)	$^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 10$	14	$[\text{TeCF}_3\text{F}_4]^{-}$
-68,3 (q)	$^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 11$	17	$[\text{TeCF}_3\text{F}_4]^{-}$
-74,3 (s)		3	*
-78,8 (d)	$^2J(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 81$	3	CF_3H

*Verunreinigung des Eduktes.

Tabelle 5.32: ^{19}F -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$ mit 2 XeF_2 in EtCN .

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-25,1 (s)		3	?
-65,8 (qi)	$^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 10$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 305$	100	$[\text{TeCF}_3\text{F}_4]^-$
-68,5 (q)	$^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F})10$ $^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 269$	100	$[\text{TeCF}_3\text{F}_4]^-$
-79,1 (d)	$^2J(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 77$	1	CF_3H
-151,8 (s)		*	$[\text{BF}_4]^-$
-169,9 (s)		*	?

* = Fluorberg

Ausbeute: 0,42 g (1,21 mmol) entspricht 96,0 % bezogen auf $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$.

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
$[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$	270,75	0,70 g (2,59 mmol)
XeF_2	169,29	0,86 g (5,08 mmol)
MeCN	41,05	20 ml

In einem 100ml-Schlenk-Rohr mit N_2 -Zuleitung und Rührfisch werden 0,70 g $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$ in 20 ml MeCN vorgelegt und in einer Portion mit 0,86 g XeF_2 versetzt. Die gelbe Lösung entfärbt sich fast vollständig, eine beträchtliche Wärme- und Gasblasenentwicklung wird beobachtet. Der Reaktionsansatz wird bis zur Abkühlung auf RT gerührt, zur Reaktionskontrolle ein ^{19}F -NMR-Spektrum von der Reaktionslösung aufgenommen und anschließend über einen Papierfilter filtriert. Der Filtrerrückstand wird verworfen, das Filtrat wird im Vakuum stark eingeeengt; anschließend kristallisiert in der Kälte (Eisbad) ein weißer Feststoff. Die gelbliche Mutterlösung wird abpipettiert und verworfen, der weiße Feststoff mit kaltem MeCN gewaschen und anschließend im Vakuum das Lösemittel entfernt.

Ausbeute: 0,72 g (2,08 mmol, 81,9 % bezogen auf XeF_2).

Smp.: 138 °C unter Zersetzung (intensive Grau-Färbung)

Tabelle 5.33: Elementar-Analyse von $[NMe_4][TeCF_3F_4]$.

	N	C	H
$[NMe_4][TeCF_3F_4]$ (gef.)	4,31	17,73	4,46
$[NMe_4][TeCF_3F_4]$ (ber.)	4,04	17,32	3,49

Tabelle 5.34: ^{19}F -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von $[NMe_4][TeCF_3]$ mit 2 XeF_2 in MeCN.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-26,8 (s)		6	?
-27,7 (s)		7	?
-56,6 (s)		2	?
-65,5 (qi)	$^3J(^{19}F-^{19}F) = 10$ $^2J(^{125}Te-^{19}F) = 310$	97	$[TeCF_3F_4]^-$
-67,8 (q)	$^3J(^{19}F-^{19}F) = 10$ $^1J(^{125}Te-^{19}F) = 250$	100	$[TeCF_3F_4]^-$
-79,0 (d)	$^2J(^1H-^{19}F) = 77$	6	CF_3H
-151,1 (s)		4	$[BF_4]^-$

Tabelle 5.35: NMR-Daten von $[NMe_4][TeCF_3F_4]$ in MeCN.

	δ / ppm		$^3J(^{19}F-^{19}F)$ / Hz	$^1J(^{13}C-^{19}F)$ / Hz
^{19}F	-66,6 (qi)	$^2J(^{125}Te-^{19}F) = 299$ Hz	11	360
		$^2J(^{123}Te-^{19}F) = 265$ Hz		
	-68,6 (q)	$^1J(^{125}Te-^{19}F) = 246$ Hz	11	-
		$^1J(^{123}Te-^{19}F) = 212$ Hz		
^{13}C	137,1 (s)*			
^{125}Te	1200 (m)			

* entnommen aus einem C,F-Korrelations-Spektrum (^{19}F -entkoppelt).

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
[NMe ₄][TeCF ₃ F ₄]	346,74	0,29 g (0,84 mmol)
[PNP]Br·CH ₂ Cl ₂	703,41	0,59 g (0,84 mmol)
MeCN	41,05	ca. 3 ml

In einem 20 ml Schlenk-Rohr mit Rührfisch und N₂-Zuleitung werden 0,29 g [NMe₄][TeCF₃F₄] in wenig MeCN gelöst, mit einer gesättigten Lösung von [PNP]Br·CH₂Cl₂ versetzt und 5 min bei RT gerührt. Anschließend wird der Reaktionsansatz über einen Papierfilter filtriert, der Filtrerrückstand verworfen und das Filtrat stark eingengt. Nach 3 Wochen kristallisiert ein farbloser Feststoff aus, in dem [PNP][TeCF₃F₄]·MeCN durch eine Einkristall-Struktur-Analyse nachgewiesen wird. ¹⁹F-NMR-spektroskopisch wird [TeCF₃F₄]⁻ als einzige fluorhaltige Spezies nachgewiesen. Die Elementar-Analyse zeigt jedoch eine starke Verunreinigung an. Umkristallisieren in MeCN führt im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht zu einer Aufreinigung des [PNP][TeCF₃F₄].

Tabelle 5.36: Elementar-Analyse des isolierten Feststoffes nach der Umsatzung von [NMe₄][TeCF₃F₄].

	N	C	H
? (gef.)	3,31	35,17	4,10
[PNP][TeCF ₃ F ₄]·MeCN (ber.)	3,29	54,96	3,90
[NMe ₄][TeCF ₃ F ₄] (ber.)	4,04	17,32	3,49

5.6.0.0 Darstellung von [NMe₄][TeCF₃Cl₄]

5.6.1.0 Umsetzung von [NMe₄][TeCF₃] mit Cl₂

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
[NMe ₄][TeCF ₃]	270,75	0,28 g (1,03 mmol)
Cl ₂	70,90	
MeCN	41,05	30 ml

In einem 50ml Schlenk-Rohr mit Rührfisch und Silikonöl-Blasen-Zähler werden 0,28 g (1,03 mmol) [NMe₄][TeCF₃] in ca. 20 ml MeCN vorgelegt und bei RT mittels eines Silikon-Diaphragmas und Stahl-Kanüle mit Cl₂(g) versetzt. Dabei tritt eine Erwärmung der Gefäßwand auf und eine leichte Aufhellung der Reaktionslösung wird beobachtet. Der Reaktionsansatz wird im Folgenden bis zur Bildung eines intensiv gelb gefärbten Niederschlages etappenweise (A-C) mit Cl₂ versetzt, jeweils 5 min bei RT gerührt und ein ¹⁹F-NMR Spektrum zur Reaktionskontrolle aufgenommen.

Tabelle 5.37: ¹⁹F-NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von [NMe₄][TeCF₃] mit Cl₂ in MeCN A.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-27,8 (s, br)		32	„[(TeCF ₃) ₂ Cl]“
-47,6 (s)		5	?
-48,0 (s)		2	
-60,7 (s)	² J(¹²⁵ Te- ¹⁹ F) = 66 ¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 366	100	[TeCF ₃ Cl ₄] ⁻
-75,8 (s)		10	? *
-78,9 (d)	² J(¹ H- ¹⁹ F) = 81,5	3	?

* Verunreinigung des Eduktes

Tabelle 5.38: ^{19}F -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$ mit Cl_2 in MeCN nach weiterer Cl_2 -Zugabe B.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-27,8 (s, br)		22	„ $[(\text{TeCF}_3)_2\text{Cl}]^{-}$ “
-47,5 (d)	64	8	?
-60,7 (s)	$^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}) = 66$	100	$[\text{TeCF}_3\text{Cl}_4]^-$
-68,7 (s)		2	?
-75,8 (s)		7	?*
-78,9 (d)	$^2J(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 77$	9	?

* Verunreinigung des Eduktes

Tabelle 5.39: ^{19}F -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$ mit Cl_2 in MeCN nach weiterer Cl_2 -Zugabe C.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-27,8 (s)	$^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}) = 200$	100	„ $[(\text{TeCF}_3)_2\text{Cl}]^{-}$ “
-47,5 (s)		Zusammen 17	?
-47,6 (d)	30,6	Zusammen 17	?
-60,6 (s)	$^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}) = 65$	25	$[\text{TeCF}_3\text{Cl}_4]^-$
-68,7 (s)		6	?
-75,8 (s)		5	?*
-78,9 (d)	$^2J(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 76$	13	CF_3H

* Verunreinigung des Eduktes

Die Reaktion wird abgebrochen, als ein intensiv gelber Feststoff ausfällt. Dieser wird abfiltriert und in MeCN umkristallisiert. Geeignete Einkristalle werden für eine Strukturanalyse präpariert und als $[\text{NMe}_4]_2[\text{TeCl}_6]$ bestimmt. Der restliche Reaktionsansatz wird verworfen.

5.6.2.0 Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$ mit Oxalylchlorid

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage	[g/ml]
$[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$	270,75	0,16 g (0,59 mmol)	
$(\text{Cl}(\text{O})\text{C})_2$ (98%)	126,93	0,33 g (2,52 mmol)	1,478
		0,22 ml	
MeCN	55,08	10 ml	

In einem 20 ml Schlenk-Rohr mit N₂-Zuleitung und Rührfisch werden 0,16 g (0,59 mmol) [NMe₄][TeCF₃] in 10 ml MeCN vorgelegt und bei RT auf einmal mit 0,11 ml (1,26 mmol) C₂Cl₂O₂ versetzt. Eine starke Gasentwicklung und Erwärmung der Reaktionslösung wird beobachtet. Nach Reaktionskontrolle wird erneut eine Menge von 0,11 ml C₂Cl₂O₂ hinzugefügt, dabei fällt ein intensiv gelb-gefärbter Niederschlag aus ([NMe₄]₂[TeCl₆], siehe 5.6.1.0). Auf Grund des intensiven Auftretens von [NMe₄]₂[TeCl₆] wird der Reaktionsansatz verworfen.

Tabelle 5.40: ¹⁹F-NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von [NMe₄][TeCF₃] mit 2 C₂Cl₂O₂ in MeCN nach ca. 5 min.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-26,2 (s)	² J(¹²⁵ Te- ¹⁹ F) = 151 ² J(¹²³ Te- ¹⁹ F) = 122 ¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 360	100	?-TeCF ₃
-31,5 (s)	² J(¹²⁵ Te- ¹⁹ F) = 198 ² J(¹²³ Te- ¹⁹ F) = 160 ¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 357	96	[TeCF ₃ Cl ₂] ⁻

Tabelle 5.41: ¹⁹F-NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von [NMe₄][TeCF₃] mit 4 C₂Cl₂O₂ in MeCN nach ca. 15 min.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-26,7 (s)		10	?-TeCF ₃
-31,5 (s)	² J(¹²⁵ Te- ¹⁹ F) = 199 ² J(¹²³ Te- ¹⁹ F) = 168 ¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 356	100	[TeCF ₃ Cl ₂] ⁻
-60,6		2	[TeCF ₃ Cl ₄] ⁻
-78,9	² J(¹ H- ¹⁹ F) = 76	Spuren	CF ₃ H

5.6.3.0 Umsetzung von [NMe₄][TeCF₃Cl₂] mit PhICl₂

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
[NMe ₄][TeCF ₃ Cl ₂]	341,66	0,15 g (0,44 mmol)
PhICl ₂	274,91	0,12 g (0,44 mmol)
MeCN	55,08	40 ml

In einem 10 ml Schlenk-Kolben mit N₂-Zuleitung, Rührfisch und Tropftrichter mit Druckausgleich werden 0,15 g (0,44 mmol) [NMe₄][TeCF₃Cl₂] in 10 ml MeCN vorgelegt und schrittweise (A-F) mit einer Lösung von 0,12 g PhICl₂ in 30 ml MeCN versetzt. Nach jeder Zugabe von PhI₂-Lösung wird der Reaktionsansatz ca. 20 min gerührt, anschließend ein ¹⁹F-NMR-Spektrum von der Reaktionslösung aufgenommen. Mit zunehmender PhICl₂-Zugabe entfärbt sich die Reaktionslösung. Die Menge der PhI₂-Zugabe wird zum Ende der Reaktion regelmäßig verringert und beendet, als kein [TeCF₃Cl₂]⁻ in Lösung mehr beobachtet wird. Der Gesamtverbrauch der PhICl₂-Lösung liegt bei 29,5 ml, was auf eine geringfügige Verunreinigung des Eduktes zurückgeführt wird. Von der Lösung wird eine geringe Menge abpipettiert und mit der restlichen PhI₂-Lösung versetzt. Dabei fällt ein intensiv gelber Feststoff aus ([NMe₄]₂[TeCl₆]).

Tabelle 5.42: ¹⁹F-NMR-Spektren der Produkte der Umsetzung von [NMe₄][TeCF₃Cl₂] mit PhICl₂.

	δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
A	-26,7 (s)		2	?*
	-31,5 (s)	² J(¹²⁵ Te- ¹⁹ F) = 200 ² J(¹²³ Te- ¹⁹ F) = 163 ¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 357	100	[TeCF ₃ Cl ₂] ⁻
B	-26,7 (s)		2	?*
	-31,5 (s)	² J(¹²⁵ Te- ¹⁹ F) = 198 ² J(¹²³ Te- ¹⁹ F) = 160 ¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 357	100	[TeCF ₃ Cl ₂] ⁻
	-60,6 (s)	² J(¹²⁵ Te- ¹⁹ F) = 66 ¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 357	46	[TeCF ₃ Cl ₄] ⁻
	- 62,7	10	3	?
C	-26,7 (s)		1	?*
	-31,5 (s)	² J(¹²⁵ Te- ¹⁹ F) = 199 ² J(¹²³ Te- ¹⁹ F) = 163 ¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 360	51	[TeCF ₃ Cl ₂] ⁻
	-60,6 (s)	² J(¹²⁵ Te- ¹⁹ F) = 66 ¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 366	100	[TeCF ₃ Cl ₄] ⁻
	- 62,7	10	4	?
D	- 31,5 (s)	² J(¹²⁵ Te- ¹⁹ F) = 199	7	[TeCF ₃ Cl ₂] ⁻
	- 60,6 (s)	² J(¹²⁵ Te- ¹⁹ F) = 62 ¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 366	100	[TeCF ₃ Cl ₄] ⁻
	- 62,7	10	2	?
E	- 31,5 (s)		Spuren	[TeCF ₃ Cl ₂] ⁻
	- 60,7 (s)	² J(¹²⁵ Te- ¹⁹ F) = 63 ¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 366	100	[TeCF ₃ Cl ₄] ⁻
	- 62,7	10	2	?

F	- 60,7 (s)	${}^2J({}^{125}\text{Te}-{}^{19}\text{F}) = 63$ ${}^1J({}^{13}\text{C}-{}^{19}\text{F}) = 366$	100	$[\text{TeCF}_3\text{Cl}_4]^-$
	- 62,7	10	2	?

* Verunreinigung des Eduktes

Nach Abschluss der Titration hat sich der Reaktionsansatz vollständig entfärbt. Er wird im Vakuum zur Trockne eingengt und ein farbloser Feststoff isoliert.

Ausbeute: 0,16 g (0,39 mmol, 88,6 % bezogen auf $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3\text{Cl}_2]$).

Smp.: > 300°C, Beginn der Zersetzung unter Grau-Färbung ab 230 °C, intensive Gelb-Färbung ab 280°C.

Tabelle 5.43: NMR-Daten von $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3\text{Cl}_4]$ in MeCN.

	δ / ppm	${}^2J({}^{125}\text{Te}-{}^{19}\text{F})$ / Hz	${}^2J({}^{123}\text{Te}-{}^{19}\text{F})$ / Hz	${}^1J({}^{13}\text{C}-{}^{19}\text{F})$ / Hz
${}^{19}\text{F}$	-61,5 (s)	62	n.b.	366
${}^{13}\text{C}$	120,8 (s)*			
${}^{125}\text{Te}$	1175 (m)			

* entnommen aus einem C,F-Korrelations-Spektrum (${}^{19}\text{F}$ -entkoppelt).

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
$[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3\text{Cl}_4]$	412,56	3 x 0,05 g (0,44 mmol)
$[\text{PNP}]\text{Cl}$	574,03	0,09 g (0,16 mmol)
$[\text{PNP}]\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$	703,41	0,11 g (0,16 mmol)
$[\text{PNP}]\text{I}$	656,48	0,10 g (0,15 mmol)
MeCN	41,05	30 ml

Je 0,05 g $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3\text{Cl}_4]$ werden in drei verschiedenen 50 ml Schlenk-Rohren mit Rührfisch und N_2 -Zuleitung in MeCN gelöst und jeweils mit einer Lösung von $[\text{PNP}]\text{Cl}$, $[\text{PNP}]\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$, bzw. $[\text{PNP}]\text{I}$ in MeCN versetzt. Dabei fällt ein intensiv gelber Feststoff aus ($[\text{NMe}_4]_2[\text{TeCl}_6]$) und eine Gasentwicklung (CF_3H) wird beobachtet. Die Reaktionsansätze werden verworfen.

5.7.0.0 Darstellung von [PNP][TeCF₃Br₄]

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
[NMe ₄][TeCF ₃]	270,75	0,28 g (1,03 mmol)
Br ₂	159,81	0,34 g (2,13 mmol)
MeCN	41,05	30 ml

In einem 50ml Schlenk-Rohr mit Rührfisch und N₂-Zuleitung werden 0,28 g (1,03 mmol) [NMe₄][TeCF₃] in ca. 20 ml MeCN vorgelegt und bei RT mit einer Lösung von 0,34 g (2,13 mmol) Br₂ in 10 ml MeCN portionsweise versetzt. Nach 5 min Rühren wird von der Lösung ein ¹⁹F-NMR-Spektrum aufgenommen.

Tabelle 5.44: ¹⁹F-NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von [NMe₄][TeCF₃] mit 2 Br₂ in MeCN nach 5 Minuten.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-28,6 (s)	² J(¹²⁵ Te- ¹⁹ F) = 209 ¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 356	84	[TeCF ₃ Br ₂] ⁻
-44,2 (s)		7	?
-56,1 (s)	² J(¹²⁵ Te- ¹⁹ F) = 173 ² J(¹²³ Te- ¹⁹ F) = 145 ¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 376	100	[TeCF ₃ Br ₄] ⁻
-60,0 (d)	10,0	8	?
-75,6 (s)		12	*

*Verunreinigung des Eduktes

Die Zugabe der Br₂-Lösung wird portionsweise fortgesetzt. Am Ende der Zugabe fällt in geringem Maße ein roter Feststoff ([NMe₄]₂[TeBr₆]) aus. Nach weiteren 5 min wird von der Brom-farbigen Lösung ein ¹⁹F-NMR-Spektrum aufgenommen.

Tabelle 5.45: ^{19}F -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$ mit 2Br_2 in MeCN nach 10 Minuten nach vollständiger Zugabe von Br_2 .

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-18,5 (s)		6	?
-43,9 (s)		2	?
-45,5 (s)		Spuren	?
-56,1 (s)	$^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}) = 171$	100	$[\text{TeCF}_3\text{Br}_4]^-$
-75,9 (s)		1	*
-79,1 (d)	$^2J(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 81$	6	CF_3H

*Verunreinigung des Eduktes

Der Ansatz wird über einen Papierfilter filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingengt. Es verbleibt ein gelber Feststoff ($[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3\text{Br}_4]$), der mit geringen Spuren eines roten Feststoffes ($[\text{NMe}_4]_2[\text{TeBr}_6]$) durchzogen ist.

Ausbeute: 0,35 g des Rohproduktes.

Smp.: ab 200 °C unter intensiver Verfärbung nach braun und Bildung einer bräunlichen Flüssigkeit im kühlen Bereich des Schmelzpunkt-Bestimmung-Röhrchens.

Tabelle 5.46: Elementar-Analyse von $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3\text{Br}_4]$.

	N	C	H
$[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3\text{Br}_4]$ (gef.)	2,43	10,43	2,06
$[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3\text{Br}_4]$ (ber.)	2,37	10,17	2,05

Tabelle 5.47: NMR-Daten von $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3\text{Br}_4]$ in MeCN.

	δ / ppm	$^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F})$ / Hz	$^2J(^{123}\text{Te}-^{19}\text{F})$ / Hz	$^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ / Hz
^{19}F	-57,1 (s)	171	142	369
^{13}C	102,8 (s)*			
^{125}Te	1201 (m)			

* entnommen aus einem C,F-Korrelations-Spektrum (^{19}F -entkoppelt).

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
[NMe ₄][TeCF ₃ Br ₄]	590,37	0,10 g (0,17 mmol)
[PNP]Br·CH ₂ Cl ₂	703,41	0,12 g (0,17 mmol)
MeCN	41,05	5 ml

In einem 10ml Schlenk-Kolben werden 0,10 g des gelben Rohproduktes in wenig MeCN gelöst und mit einer Lösung von 0,12 g [PNP]Br·CH₂Cl₂ in MeCN versetzt. Bei Zugabe fällt ein farbloser Feststoff ([NMe₄]Br) aus. Der Ansatz wird über einen Papierfilter filtriert, das gelbe Filtrat im Vakuum auf ein Viertel eingengt und bei -30 °C gelagert. Nach wenigen Stunden fällt [PNP][TeCF₃Br₄] als gelber Feststoff an. Dieser nicht einkristalline Feststoff wird erneut in MeCN gelöst und innerhalb weniger Tage an der Luft auskristallisiert. Gelbe Einkristalle ([PNP][TeCF₃Br₄]) werden neben wenigen roten, kubischen Einkristallen ([PNP]₂[TeBr₆]) isoliert und beide einer Röntgenstrukturanalyse zugänglich gemacht. Die unterschiedlich farbigen Kristalle werden mechanisch unter einem Mikroskop voneinander getrennt.

Ausbeute: 0,12 g eines gelben Feststoffes (0,11 mmol), entsprechend 64,7 % bezogen auf [NMe₄][TeCF₃Br₄].

Smp.: 172°C unter Zersetzung, beginnende Rotfärbung ab 140°C.

Tabelle 5.48: Elementar-Analyse von [PNP][TeCF₃Br₄].

	N	C	H
[PNP][(TeCF ₃)Br ₄] (gef.)	1,82	45,09	3,37
[PNP][(TeCF ₃)Br ₄] (ber.)	1,33	42,13	2,87

5.8.0.0 Versuche zur Darstellung von $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$

5.8.1.0 Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$ mit $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BF}_4]$ in MeCN, 3:2

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
$[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$	270,75	0,20 g (0,74 mmol)
$[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BF}_4]$	272,84	0,14 g (0,51 mmol)
MeCN	41,05	10 ml

In einem 20 ml Schlenk-Rohr mit Rührfisch und N_2 -Zuleitung werden 0,20 g $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$ in 5 ml MeCN bei RT vorgelegt und mit einer Lösung von 0,14 g $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BF}_4]$ in 5 ml MeCN versetzt. Bei Zugabe fällt ein farbloser Niederschlag ($[\text{NMe}_4][\text{BF}_4]$) aus und die vormals gelbe Lösung färbt sich rot. Nach 10 min wird zur Analyse ein ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aufgenommen.

Tabelle 5.49: ^{19}F -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$ mit $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BF}_4]$ nach 10 min.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-18,9 (s)	$^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}) = 202$ $^2J(^{123}\text{Te}-^{19}\text{F}) = 167$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 354$	100	$[(\text{TeCF}_3)_3]^-$
-74,3 (s)		Spuren	?
-83,9 (s)		Spuren	?
-151,0 (s)		28	$[\text{BF}_4]^-$

5.8.2.0 Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$ mit $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BF}_4]$ in MeCN, 1:1

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
$[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$	270,75	0,50 g (1,85 mmol)
$[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BF}_4]$	272,84	0,51 g (1,87 mmol)
MeCN	41,05	20 ml

In einem 50 ml Schlenk-Rohr mit Rührfisch und N_2 -Zuleitung werden 0,50 g $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$ in 10 ml MeCN bei RT vorgelegt und mit einer Lösung von 0,51 g $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BF}_4]$ in 10 ml

MeCN versetzt. Bei Zugabe fällt ein Niederschlag ($[\text{NMe}_4][\text{BF}_4]$) aus und die vormalig gelbe Lösung wird rot. Nach 5 min wird zur Analyse ein ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aufgenommen. Anschließend wird das Schlenk-Rohr mit einer Vigreux-Kolonnen- und Zinke-Apparatur bestückt und die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Dazu wird die Badtemperatur über einen Zeitraum von 3 h auf 135°C erhöht. Im gleichen Maße erhöht sich die Kopf-temperatur kontinuierlich von 60°C auf 120°C und ein gelbes Destillat (Gemisch aus MeCN und $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$) wird aufgefangen. Im Schlenk-Rohr verbleibt ein grauer Feststoff (wahrscheinlich ein Gemisch aus $[\text{NMe}_4][\text{BF}_4]$, elementarem Tellur und $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3\text{F}_4]$), weiter scheidet sich ein silbriger Spiegel (Tellur) und in den kühleren Bereichen ein orangefarbener Feststoff (Ferrocen) an der Glasinnenwand ab. Da eine Trennung des $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$ von MeCN auf Grund der Bildung eines Azeotropes destillativ nicht möglich ist, werden der Rückstand des Reaktionskolbens und das gelbe Destillat verworfen.

Tabelle 5.50: ^{19}F -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$ mit $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BF}_4]$ nach 5 min.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-24,6 (s)		4	?
-26,8 (s)	$^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}) = 131$ $^2J(^{123}\text{Te}-^{19}\text{F}) = \text{n.b.}$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 360$	100	$\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$
-37,9 (m)		Spuren	?
-59,8 (s)		Spuren	?
-66,3 (m)		Spuren	$[\text{TeCF}_3\text{F}_4]^-$
-68,5 (m)		Spuren	$[\text{TeCF}_3\text{F}_4]^-$
-75,2 (s)		Spuren	?
-83,9 (s)		Spuren	?
-85,2 (s)		Spuren	?
-151,0 (s)		*	$[\text{BF}_4]^-$

5.8.3.0 Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$ mit $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BF}_4]$ in Pentan

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
$[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$	270,75	0,50 g (1,85 mmol)
$[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BF}_4]$	272,84	0,51 g (1,83 mmol)
Pentan	72,15	20 ml

In einem 50 ml Schlenk-Rohr mit Rührfisch und N_2 -Zuleitung werden 0,50 g $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$ in 10 ml Pentan bei RT aufgeschlemmt und mit einer Lösung von 0,51 g $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BF}_4]$ in 10 ml Pentan versetzt. Die Reaktionsmischung wird 8 h bei RT gerührt. Die Lösung wird zunehmend gelb und ein grauer Feststoff ($[\text{NMe}_4][\text{BF}_4]$) fällt aus. Nach 1 ½ h wird zur Analyse ein ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aufgenommen. Anschließend wird das Schlenk-Rohr mit einer Vigreux-Kolonnen- und Zinke-Apparatur bestückt und die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Dazu wird die Badtemperatur über einen Zeitraum von 3 h auf 135°C erhöht. Im gleichen Maße erhöht sich die Kopftemperatur kontinuierlich von 35°C auf 60°C und ein gelbes Destillat (Gemisch aus Pentan und $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$) wird aufgefangen. Im Schlenk-Rohr verbleibt ein grauer Feststoff (wahrscheinlich ein Gemisch aus $[\text{NMe}_4][\text{BF}_4]$ und elementarem Tellur), weiter scheidet sich ein silbriger Spiegel (Tellur) und geringe Mengen eines orangen Feststoffes (Ferrocen) an der Glasinnenwand ab. Rückstand und Destillat werden verworfen.

Tabelle 5.51: ^{19}F -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$ mit $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BF}_4]$ in Pentan nach 1 ½ h.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-21,0 (s)		29	?
-26,3 (s)	$^2J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}) = 80$	100	$\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$
-78,6 (d)	$^2J(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 83$	29	CF_3H

5.9.0.0 Versuche zur Darstellung von $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$

5.9.1.0 Umsetzungen von $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ mit I_2 in MeCN, 1:1

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
$[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$	222,11	0,30 g (1,35 mmol)
I_2	253,81	0,34 g (1,34 mmol)
MeCN	41,05	30 ml

In einem 50 ml Schlenk-Kolben mit N_2 -Zuleitung und Rührfisch wird $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ in 30 ml MeCN vorgelegt und mit I_2 versetzt. Es wird ca. 5 min bei RT gerührt, anschließend von der Reaktionslösung ein ^{19}F -NMR-Spektrum zur Reaktionskontrolle aufgenommen. Der Reaktionsansatz wird weitere 3 Tage bei 60°C gerührt. Dabei verändert sich die Farbe der Lösung nicht. Es wird ein ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aufgenommen.

Tabelle 5.52: ^{19}F -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ mit I_2 in MeCN nach 5 min.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-37,6 (s)		100	$\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$
-76,8 (s)		3	?
-150,3(s)		*	$[\text{BF}_4]^-$
-167,0(s, breit)		*	?

*Bestimmung wegen Fluorberg nicht möglich.

Tabelle 5.53: ^{19}F -NMR-Daten der Produkte der Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ mit I_2 in MeCN nach 3 Tagen bei 60°C .

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-37,6 (s)	$^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 336$	100	$\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$
-76,8 (s)		2	?
-150,3 (s)		*	$[\text{BF}_4]^-$
-167,0 (s, breit)		*	?

*Bestimmung wegen Fluorberg nicht möglich.

Da sich die Zusammensetzung der Reaktionslösung nicht wesentlich verändert, wird der Reaktionskolben mit einer Vigreux-Kolonnen und Zinke-Apparatur bestückt und die

flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Dazu wird die Badtemperatur über einen Zeitraum von 2 h auf 135°C erhöht. Die Kopftemperatur erhöht sich kontinuierlich auf ca. 100°C unter Destillation einer gelben Lösung (Se₂(CF₃)₂ in MeCN). Destillat und nicht flüchtiger Rückstand werden verworfen.

5.9.2.0 Umsetzungen von [NMe₄][SeCF₃] mit I₂ in MeCN, 2:1

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
[NMe ₄][SeCF ₃]	222,11	0,60 g (2,70 mmol)
I ₂	253,81	0,34 g (1,34 mmol)
MeCN	41,05	30 ml

In einem 50 ml Schlenk-Kolben mit N₂-Zuleitung und Rührfisch wird [NMe₄][SeCF₃] in 30 ml MeCN vorgelegt und mit I₂ versetzt. Es wird ca. 20 min bei RT gerührt, anschließend von der Reaktionslösung ein ¹⁹F-NMR-Spektrum zur Reaktionskontrollen aufgenommen.

Tabelle 5.54: ¹⁹F-NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von 2 [NMe₄][SeCF₃] mit I₂ in MeCN nach 20 min.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-36,7 (s)		Spuren	?
-37,6 (s)	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 337	100	Se ₂ (CF ₃) ₂
-76,8 (s)		3	?
-82,6 (s)		Spuren	?
-150,3 (s)		*	[BF ₄] ⁻
-165,4 (s, breit)		*	?

*Bestimmung wegen Fluorberg nicht möglich.

Nach Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile im Vakuum verbleibt im Kolben ein weißer Feststoff ([NMe₄]I), in dem NMR-spektroskopisch keine fluorhaltige Verbindung nachgewiesen werden kann. Als flüchtige Bestandteile werden NMR-spektroskopisch MeCN und Se₂(CF₃)₂ in der auf -196 °C gekühlten Vorlage nachgewiesen. Diese Se₂(CF₃)₂-Lösung in MeCN wird in weiteren Umsetzungen (siehe 5.11.1.0, 5.11.2.0, 5.11.3.0 und 5.11.4.0) eingesetzt.

5.9.3.0 Darstellung von $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$, lösemittelfrei

5.9.3.1 Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ mit I_2 mittels Ultraschall

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
$[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$	222,11	1,14 g (5,13 mmol)
I_2	253,81	0,38 g (1,50 mmol)

$[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ und I_2 werden in einem 50 ml Schlenk-Kolben innig vermengt und für 12 h im Ultraschallbad zur Reaktion gebracht. Das bräunliche Gemenge hellt sich zunehmend auf, nach Ablauf der Reaktion sind keine I_2 -Dämpfe mehr zu beobachten. Die flüchtigen Bestandteile werden in eine auf -196 °C gekühlte, tarierte Vorlage umkondensiert und von der gelben Lösung ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen.

Ausbeute: 0,11 g (0,37 mmol $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$), entspricht 24,7 % bezogen auf I_2 .

Tabelle 5.55: ^{19}F -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ mit I_2 (Unterschuß) mittels Ultraschall in $d_3\text{-MeCN}$.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-37,8 (s)	$^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 337$	100	$\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$
-59,1(s)		1	?
-76,0 (s)		4	?

5.9.3.2 Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ mit I_2 bei 70 °C

Reaktionsansatz

Ansatz	Verbindung	[g/mol]	Einwaage	Reaktionsdauer
1	$[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$	222,11	1,80 g (8,10 mmol)	12 h
	I_2	253,81	0,51 g (2,01 mmol)	
2	$[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$	222,11	2,40 g (10,81 mmol)	2 h
	I_2	253,81	1,00 g (3,94 mmol)	
3	$[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$	222,11	5,13 g (23,10 mmol)	3,5 h
	I_2	253,81	1,50 g (5,91 mmol)	

[NMe₄][SeCF₃] und I₂ werden in drei unterschiedlichen Ansätzen jeweils in einem 50 ml Schlenk-Kolben mit Rührfisch innig vermennt und bei 70 °C unter starken Rühren zur Reaktion gebracht. Das bräunliche Gemenge hellt sich zunehmend auf, in den kühleren Zonen des Reaktionsgefäßes schlägt sich eine gelbe Flüssigkeit nieder. Nach Ablauf der Reaktion sind keine I₂-Dämpfe mehr zu beobachten. Die flüchtigen Bestandteile (Se₂(CF₃)₂) werden in eine auf –196 °C gekühlte, tarierte Vorlage umkondensiert. Im Reaktionsgefäß verbleibt ein hellbeiger Feststoff ([NMe₄]I).

Ausbeute: 1) 0,28 g (0,95 mmol Se₂(CF₃)₂), entspricht 47,3 % bezogen auf I₂.
 2) 0,47 g (1,59 mmol Se₂(CF₃)₂), entspricht 40,4 % bezogen auf I₂.
 3) 0,86 g (2,91 mmol Se₂(CF₃)₂), entspricht 49,2 % bezogen auf I₂.

Tabelle 5.56: ¹⁹F-NMR-Spektrum des flüchtigen Produktes der Umsetzung von 2 [NMe₄][SeCF₃] mit I₂ bei 70°C in d₃-MeCN.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-37,6 (s)	¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 336	100	Se ₂ (CF ₃) ₂

Das isolierte Se₂(CF₃)₂ ist ¹⁹F-NMR-spektroskopisch frei von Nebenprodukten und wird ohne weitere Reinigung verwendet.

5.10.0.0 Umsetzung von $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ mit $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
$\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$	295,93	0,48 g (1,62 mmol)
$[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$	222,11	0,36 g (1,62 mmol)
MeCN	41,05	10 ml

In einem 20 ml Schlenk-Rohr mit Rührfisch und N_2 -Zuleitung wurde $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ vorgelegt und mit einer Lösung von 0,36 g $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ versetzt. Die goldfarbene Reaktionslösung wurde 10 Minuten gerührt und ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen.

Tabelle 5.57: ^{19}F -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ mit $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$.

δ / ppm	Kopplung / Hz	Integral	Zuordnung
-23,5 (s, breit)		100	$[(\text{SeCF}_3)_3]^-$

Anschließend wurde der Ansatz zur Trockne bei Raumtemperatur eingengt. Dabei wurde eine gelbe Flüssigkeit ($\text{Se}_2\text{CF}_3)_2$) abkondensiert, es verblieb ein graugelber Feststoff, in dem $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ als einzige fluorhaltige Verbindung ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Der Ansatz wurde mehrere Monate bei -30 °C gelagert, ohne das Auskristallisieren eines Feststoffes beobachten zu können.

5.11.0.0 Umsetzung von $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ mit Halogeniden Cl^- , Br^- , I^-

Nach Vorschrift 5.9.2.0 werden 4,00g (18,01 mmol) $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ und 2,29 g (9,00 mmol) I_2 zur Reaktion gebracht. Der Reaktionsansatz wird ca. 15 min bei RT gerührt, anschließend die flüchtigen Bestandteile in einen auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Schlenk-Kolben umkondensiert. Von dem Kondensat wird ein ^{19}F -NMR-Spektrum zur Reaktionskontrolle aufgenommen.

Tabelle 5.58: ^{19}F -NMR-Spektrum des Kondensats der Umsetzung von $2[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ mit I_2 in MeCN nach 15 min bei RT.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-37,6 (s)		100	$\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$

Bei einer angenommenen Ausbeute von 90 % $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ werden 8,10 mmol $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ erhalten. Das Kondensat wird gleichmäßig auf vier 20 ml Schlenk-Kolben aufgeteilt. Somit werden in den folgenden Umsetzungen (siehe 5.11.1.0 bis 5.11.4.0) jeweils 2,03 mmol $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ mit einer äquimolaren Menge des Halogenides umgesetzt:

5.11.1.0 Umsetzung von $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ mit $[\text{PNP}]\text{Cl}$

In einem 20 ml Schlenk-Kolben mit Rührfisch und N_2 -Zuleitung wird die in 5.11.0.0 erhaltene $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ -Lösung vorgelegt und mit 1,16 g (2,03 mmol) $[\text{PNP}]\text{Cl}$ versetzt. Der Reaktionsansatz wird 15 min bei RT gerührt und von der Reaktionslösung ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen.

Tabelle 5.59: ^{19}F -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ mit $[\text{PNP}]\text{Cl}$ in MeCN nach 15 min bei RT.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-36,8 (s)	$^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 340$	100	„ $[(\text{SeCF}_3)_2\text{Cl}]^-$ “

5.11.2.0 Umsetzung von $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ mit $[\text{PNP}]\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$

In einem 20 ml Schlenk-Kolben mit Rührfisch und N_2 -Zuleitung wird die in 5.11.0.0 erhaltene $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ -Lösung vorgelegt und mit 1,43 g (2,03 mmol) $[\text{PNP}]\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ versetzt. Der Reaktionsansatz wird 15 min bei RT gerührt und von der Reaktionslösung ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen.

Tabelle 5.60: ¹⁹F-NMR-Daten der Produkte der Umsetzung von Se₂(CF₃)₂ mit [PNP]Cl in MeCN nach 15 min bei RT.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-36,3 (s)	¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 332	100	„[(SeCF ₃) ₂ Br] ⁻ “

5.11.3.0 Umsetzung von Se₂(CF₃)₂ mit [(15-K-5)₂Cs]I

In einem 20 ml Schlenk-Kolben mit Rührfisch und N₂-Zuleitung wird die in 5.11.0.0 erhaltene Se₂(CF₃)₂-Lösung vorgelegt und mit 1,42 g (2,03 mmol) [(15-K-5)₂Cs]I versetzt. Bei Zugabe beobachtet man eine Intensivierung der Gelb-Färbung der Lösung. Der Reaktionsansatz wird 15 min bei RT gerührt und von der Reaktionslösung ein ¹⁹F-NMR-Spektrum aufgenommen.

Tabelle 5.61: ¹⁹F-NMR-Daten der Produkte der Umsetzung von Se₂(CF₃)₂ mit [(15-K-5)₂Cs]I in MeCN nach 15 min bei RT.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-35,8 (s)	¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 340	100	„[(SeCF ₃) ₂ I] ⁻ “

5.11.4.0 Umsetzung von Se₂(CF₃)₂ mit NaI

In einem 20 ml Schlenk-Kolben mit Rührfisch und N₂-Zuleitung wird die in 5.11.0.0 erhaltene Se₂(CF₃)₂-Lösung vorgelegt und mit 0,30 g (2,03 mmol) NaI versetzt. Bei Zugabe beobachtet man eine Intensivierung der Gelb-Färbung der Lösung. Der Reaktionsansatz wird 15 min bei RT gerührt und von der Reaktionslösung ein ¹⁹F-NMR-Spektrum aufgenommen.

Tabelle 5.62: ¹⁹F-NMR-Daten der Produkte der Umsetzung von Se₂(CF₃)₂ mit NaI in MeCN nach 15 min bei RT.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-36,3 (s)		100	„[(SeCF ₃) ₂ I] ⁻ “

5.11.5.0 Konzentrationsabhängige Umsetzung von $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ mit Cl^-

Reaktionsansatz A

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
$\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$	295,93	0,08 g (0,27 mmol)
[PNP]Cl	574,03	2 x 0,15 g (0,52 mmol)
$\text{d}_3\text{-MeCN}$	44,07	2 x 1 ml

In einem 20 ml Schlenk-Kolben mit Rührfisch und N_2 -Zuleitung werden 0,08 g lösemittelfreies $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ in 1 ml $\text{d}_3\text{-MeCN}$ vorgelegt und mit 0,15 g [PNP]Cl versetzt (A). Die Reaktionslösung wird mit 1 ml $\text{d}_3\text{-MeCN}$ verdünnt (B) und erneut mit 0,15 g [PNP]Cl versetzt (C). Nach jeder Zugabe von [PNP]Cl, bzw. $\text{d}_3\text{-MeCN}$ wird der Ansatz 5 min bei RT gerührt und zur Reaktionskontrolle ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen (A-C).

Tabelle 5.63: ^{19}F -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ mit [PNP]Cl.

Ansatz	δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
A	-37,6 (s)	$^2J(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F}) = 25$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 336$	100	„ $[(\text{SeCF}_3)_2\text{Cl}]^-$ “
B	-37,3 (s)	$^2J(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F}) = 20$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 336$	100	„ $[(\text{SeCF}_3)_2\text{Cl}]^-$ “
C	-37,1 (s)	$^2J(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F}) = 25$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 335$	100	„ $[(\text{SeCF}_3)_2\text{Cl}]^-$ “

Anschließend wird der Reaktionsansatz geteilt. Jeweils eine Hälfte wird im Vakuum zu Trockne eingengt (C), die andere Hälfte bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert (D):

C: Als einzige fluorhaltige, flüchtige Verbindung wird $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ neben MeCN NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Als Rückstand verbleibt im Reaktions-Gefäß ein weißer Feststoff, der NMR-spektroskopisch keine fluorhaltigen Verbindungen enthält.

D: Nach 2-4 Tagen kristallisiert jeweils ein farbloser Feststoff aus, der mit MeCN gewaschen wird und NMR-spektroskopisch keine fluorhaltigen Verbindungen enthält. In der Waschlösung, sowie der Mutterlösung wird $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ in MeCN NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

5.11.6.0 Konzentrationsabhängige Umsetzung von $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ mit Br^-

Reaktionsansatz A

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
$\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$	295,93	0,08 g (0,27 mmol)
$[\text{PNP}]\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$	703,41	2 x 0,19 g (0,54 mmol)
$\text{d}_3\text{-MeCN}$	44,07	2 x 1 ml

In einem 20 ml Schlenk-Kolben mit Rührfisch und N_2 -Zuleitung werden 0,08 g lösemittelfreies $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ in 1 ml $\text{d}_3\text{-MeCN}$ vorgelegt und mit 0,19 g $[\text{PNP}]\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ versetzt (A). Die Reaktionslösung wird mit 1 ml $\text{d}_3\text{-MeCN}$ verdünnt (B) und erneut mit 0,19 g $[\text{PNP}]\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ versetzt (C). Nach jeder Zugabe von $[\text{PNP}]\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$, bzw. $\text{d}_3\text{-MeCN}$ wird der Ansatz 5 min bei RT gerührt und zur Reaktionskontrolle ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen (A-C).

Tabelle 5.64: ^{19}F -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ mit $[\text{PNP}]\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Ansatz	δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
A	-36,9 (s)	$^2J(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F}) = 23$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 335$	100	„ $[(\text{SeCF}_3)_2\text{Br}]^-$ “
B	-37,2 (s)	$^2J(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F}) = 18$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 337$	100	„ $[(\text{SeCF}_3)_2\text{Br}]^-$ “
C	-36,9 (s)	$^2J(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F}) = 25$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 338$	100	„ $[(\text{SeCF}_3)_2\text{Br}]^-$ “

Anschließend wird der Reaktionsansatz geteilt. Jeweils eine Hälfte wird im Vakuum zu Trockne eingengt (C), die andere Hälfte bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert (D):

C: Als einzige fluorhaltige, flüchtige Verbindung wird $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ neben MeCN NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Als Rückstand verbleibt im Reaktions-Gefäß ein weißer Feststoff, der NMR-spektroskopisch keine fluorhaltigen Verbindungen enthält.

D: Nach 2-4 Tagen kristallisiert jeweils ein farbloser Feststoff aus, der mit MeCN gewaschen wird und NMR-spektroskopisch keine fluorhaltigen Verbindungen enthält. In der Waschlösung, sowie der Mutterlösung wird $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ in MeCN NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

5.11.7.0 Konzentrationsabhängige Umsetzung von $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ mit I

Reaktionsansatz A

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
$\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$	295,93	0,08 g (0,27 mmol)
$[(15\text{-K-5})_2\text{Cs}]\text{I}$	700,34	2 x 0,19 g (0,54 mmol)
$\text{d}_3\text{-MeCN}$	44,07	2 x 1 ml

In einem 20 ml Schlenk-Kolben mit Rührfisch und N_2 -Zuleitung werden 0,08 g lösemittelfreies $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ in 1 ml $\text{d}_3\text{-MeCN}$ vorgelegt und mit 0,19 g $[(15\text{-K-5})_2\text{Cs}]\text{I}$ versetzt (A). Die Reaktionslösung wird mit 1 ml $\text{d}_3\text{-MeCN}$ verdünnt (B) und erneut mit 0,19 g $[(15\text{-K-5})_2\text{Cs}]\text{I}$ versetzt (C). Nach jeder Zugabe von $[(15\text{-K-5})_2\text{Cs}]\text{I}$, bzw. $\text{d}_3\text{-MeCN}$ wird der Ansatz 5 min bei RT gerührt und zur Reaktionskontrolle ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen (A-C).

Tabelle 5.65: ^{19}F -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ mit $[(15\text{-K-5})_2\text{Cs}]\text{I}$.

Ansatz	δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
A	-36,3 (s)	$^2J(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F}) = 27$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 340$	100	„ $[(\text{SeCF}_3)_2\text{I}]^-$ “
B	-37,0 (s)	$^2J(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F}) = 20$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 335$	100	„ $[(\text{SeCF}_3)_2\text{I}]^-$ “
C	-36,5 (s)	$^2J(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F}) = 30$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 337$	100	„ $[(\text{SeCF}_3)_2\text{I}]^-$ “

Anschließend wird der Reaktionsansatz geteilt. Jeweils eine Hälfte wird im Vakuum zu Trockne eingengt (C), die andere Hälfte bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert (D):

C: Als einzige fluorhaltige, flüchtige Verbindung wird $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ neben MeCN NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Als Rückstand verbleibt im Reaktions-Gefäß ein weißer Feststoff, der NMR-spektroskopisch keine fluorhaltigen Verbindungen enthält.

D: Nach 2-4 Tagen kristallisiert jeweils ein farbloser Feststoff aus, der mit MeCN gewaschen wird und NMR-spektroskopisch keine fluorhaltigen Verbindungen enthält. In der Waschlösung, sowie der Mutterlösung wird $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ in MeCN NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

5.11.8.0 Lösemittelfreie Umsetzung von $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ mit Halogeniden Cl^- , Br^- , I^-

Reaktionsansatz

Ansatz	Verbindung	[g/mol]	Einwaage
1	$\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$	295,93	0,16 g (0,54 mmol)
	[PNP]Cl	574,03	0,28 g (0,49 mmol)
2	$\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$	295,93	0,24 g (0,81 mmol)
	[PNP]Br· CH_2Cl_2	703,41	0,53 g (0,75 mmol)
3	$\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$	295,93	0,20 g (0,68 mmol)
	[(15-K-5) $_2$ Cs]I	700,34	0,43 g (0,61 mmol)

In drei 10 ml Schlenk-Kolben mit Rührfisch und N_2 -Zuleitung werden jeweils $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ lösemittelfrei mit Halogeniden im leichten Unterschub versetzt, innig vermennt und zunächst bei RT, dann bei 50°C und mehrere Stunden bei 70°C gerührt. Es werden keine sichtbare Veränderungen der Farbe oder der Konsistenz der Reaktionsansätze auch nach Rühren bei 70°C über 60 h beobachtet. Erst nach ca. 2 Monaten Lagerung bei RT wird bei den Umsetzungen von $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ mit [PNP]Br· CH_2Cl_2 und [(15-K-5) $_2$ Cs]I das Wachstum von sehr kleinen, gelben bzw. rötlichen Kristallen beobachtet. Auf Grund der geringen Menge kann keine weitere Analytik durchgeführt werden.

5.12.0.0 Umsetzung von SeCF_3Br mit $[\text{PNP}]\text{X}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$

5.12.1.0 Umsetzung von SeCF_3Br mit $[\text{PNP}]\text{Cl}$

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
SeCF_3Br	227,87	0,87 g (3,82 mmol)
$[\text{PNP}]\text{Cl}$	574,03	2,19 g (3,82 mmol)
MeCN	41,05	5 ml

In ein austariertes 50 ml Schlenk-Rohr mit Young-Hahn, Rührfisch und N_2 -Zuleitung wurden 0,87 g SeCF_3Br einkondensiert und bei RT unter Rühren mit einer Lösung von 2,19 g $[\text{PNP}]\text{Cl}$ in MeCN auf einmal versetzt. Die vormals rote Lösung hellt sich auf und wird orange. Der Reaktionsansatz wird ca. 20 min bei RT gerührt, anschließend von der Reaktionslösung ein ^{19}F -NMR-Spektrum zur Reaktionskontrolle aufgenommen.

Tabelle 5.66: ^{19}F -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von SeCF_3Br mit $[\text{PNP}]\text{Cl}$ nach 20 min.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-36,6 (s)	$^2J(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F}) = 56$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 336$	100	?
-38,7 (s, br)	$^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 339$	36	SeCF_3Br

Der Reaktionsansatz wird für mehrere Stunden auf -30°C gekühlt. Dabei fällt ein hellgelber, kristalliner Feststoff aus, die Lösung entfärbt sich zunehmend. Der Feststoff wird isoliert, mit kaltem MeCN gewaschen. Geeignete Kristalle werden einer Einkristallstruktur-Analyse zugeführt. Bei dem Feststoff handelt es sich um $[\text{PNP}][\text{SeCF}_3\text{Cl}_2]$. Nach Einengen der Mutterlösung zur Trockne im Vakuum wird $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ als flüchtiger Bestandteil ^{19}F -NMR-spektroskopisch identifiziert. Der Rückstand wird ohne weitere Analytik verworfen.

Smp.: 162°C , ab ca. 230°C Zersetzung unter Blasenbildung

Ausbeute: 1,10 g (1,45 mmol, entspricht ca. 38,0 %).

Tabelle 5.67: NMR-Daten von $[\text{PNP}][\text{SeCF}_3\text{Cl}_2]$ in d_3 -MeCN.

	δ / ppm	$^2J(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F})$ / Hz	$^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ / Hz
^{19}F	-34,5 (s)	79	336
^{13}C	108,4 (s)		
^{125}Te	824,4 (s)		

5.12.2.0 Umsetzung von SeCF_3Br mit $[\text{PNP}]\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
SeCF_3Br	227,87	1,18 g (5,18 mmol)
$[\text{PNP}]\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$	703,41	3,64 g (5,17 mmol)
MeCN	41,05	10 ml

In ein austariertes 50 ml Schlenk-Rohr mit Young-Hahn, Rührfisch und N_2 -Zuleitung wurden 1,18 g SeCF_3Br einkondensiert und bei RT unter Rühren mit einer Lösung von 3,64 g $[\text{PNP}]\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ in 10 ml MeCN auf einmal versetzt. Der Reaktionsansatz wird ca. 20 min bei RT gerührt, anschließend von der Reaktionslösung ein ^{19}F -NMR-Spektrum zur Reaktionskontrolle aufgenommen.

Tabelle 5.68: ^{19}F -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von SeCF_3Br mit $[\text{PNP}]\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ nach 20 min.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-37,6 (s, br)	$^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 332$	100	?
-38,7 (s, br)	$^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 339$	13	SeCF_3Br

Der Reaktionsansatz wird für mehrere Stunden auf -30°C gekühlt. Dabei fällt ein roter, kristalliner Feststoff aus, die Lösung entfärbt sich zunehmend. Der Feststoff wird isoliert, mit kaltem MeCN gewaschen. Geeignete Kristalle werden einer Einkristallstruktur-Analyse zugeführt. Der isolierte, rote Feststoff ist nicht fluorhaltig (^{19}F -NMR-Experiment einer MeCN-Lösung) und wird als $[\text{PNP}][\text{Br}_3]$ im Röntgenbeugungsexperiment bestimmt. $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ kann in der verbliebenen Lösung und als flüchtiger Bestandteil (durch Umkondensieren in eine auf -196°C gekühlte Vorlage) als einzige fluorhaltige Komponente nachgewiesen werden.

5.13.0.0 Umsetzung von [NMe₄][SeCF₃] mit Br₂ 1:1

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
[NMe ₄][SeCF ₃]	222,11	0,20 g (0,90 mmol)
Br ₂	159,81	0,14 g (0,88 mmol)
MeCN	41,05	10 ml

In einem 50 ml Schlenk-Kolben mit N₂-Zuleitung und Rührfisch wird [NMe₄][SeCF₃] in 5 ml MeCN vorgelegt und mit einer Lösung von Br₂ in 5 ml MeCN versetzt. Es wird ca. 30 min bei RT gerührt, anschließend von der Reaktionslösung ein ¹⁹F-NMR-Spektrum zur Reaktionskontrolle aufgenommen. Der Reaktionsansatz wird weitere 30 min bei 40°C, bzw. 30 min bei 60°C gerührt und jeweils ¹⁹F-NMR-Spektren zur Reaktionskontrolle aufgenommen.

Tabelle 5.69: ¹⁹F-NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von [NMe₄][SeCF₃] mit Br₂ in MeCN nach 30 min.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-31,2 (s)		100	?
-75,0 (s)		7	?
-165,4 (s, breit)		*	?

**Bestimmung wegen Fluorberg nicht möglich.*

Tabelle 5.70: ¹⁹F-NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von [NMe₄][SeCF₃] mit Br₂ in MeCN nach 30 min bei 40°C.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-31,3 (s)	² J(⁷⁷ Se- ¹⁹ F) = 87 ¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 339	100	?
-75,0 (s)		6	?
-150,3 (s)		*	[BF ₄] ⁻
-168,3 (s, breit)		*	?

**Bestimmung wegen Fluorberg nicht möglich.*

Tabelle 5.71: ^{19}F -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ mit Br_2 in MeCN nach 30 min bei 60°C .

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-31,2 (s)	$^2J(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F}) = 83$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 339$	100	?
-61,9 (s)		Spuren	?
-65,5 (s)		Spuren	?
-75,0 (s)		2	?
-150,2 (s)		*	$[\text{BF}_4]^-$
-173,0 (s, breit)		*	?

*Bestimmung wegen Fluorberg nicht möglich.

Da sich die Zusammensetzung der Reaktionslösung nicht wesentlich ändert, wird der Reaktionsansatz zur Trockne eingengt. Im Reaktions-Kolben verbleibt ein roter Feststoff, in dem keine fluorhaltigen Verbindungen nachgewiesen werden. In einer auf -196°C gekühlten Vorlage wird $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ als flüchtige, fluorhaltige Komponente nachgewiesen.

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
$[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$	222,11	0,11 g (0,50 mmol)
Br_2	159,81	0,16 g (1,00 mmol)
MeCN	41,05	10 ml

In einem 50 ml Schlenk-Kolben mit N_2 -Zuleitung und Rührfisch wird $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ in 5 ml MeCN vorgelegt und mit einer Lösung von Br_2 in 5 ml MeCN versetzt. Es wird ca. 30 min bei RT gerührt, anschließend von der Reaktionslösung ein ^{19}F -NMR-Spektrum zur Reaktionskontrollen aufgenommen.

Tabelle 5.72: ^{19}F -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ mit 2 Br_2 in MeCN nach 30 min.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-31,6 (s)		Spuren	?
-37,3 (s)		100	„ $[(\text{SeCF}_3)_2\text{Br}]^-$ “
-75,7 (s)		4	?
-181,8(s, breit)		*	?

Der Reaktionsansatz wird weitere 30 min bei 40°C gerührt. Dabei fällt ein roter Feststoff aus.

Der Reaktionsansatz wird geteilt:

A) Die Reaktionslösung des einen Teils wird vom roten Feststoff abdekantiert, derselbige mit MeCN gewaschen. Waschlösung und Dekantationslösung werden vereinigt und zur Trockne im Vakuum eingengt. In der auf -196°C gekühlten Vorlage wird $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ als Hauptkomponente nachgewiesen.

Tabelle 5.73: ^{19}F -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ mit 2 Br_2 in MeCN nach 30 min bei 40°C.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-31,6 (s)		Spuren	?
-35,9 (s)	$^2J(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F}) = 40$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 334$	100	„ $[(\text{SeCF}_3)_2\text{Br}]^{-}$ “
-57,8 (s)		3	?
-58,9 (s)		3	?
-62,4 (s)		4	?
-63,3 (s)		6	?
-63,7 (s)		4	?
-64,6 (s)		4	?
-65,7 (s)		3	?
-66,7 (s)		4	?
-67,7 (s)		2	?
-67,9 (s)		1	?
-71,5 (s)		2	?
-75,9 (s)		3	?
-82,0 (s)		Spuren	?
-137,0 (s,br)		42	?
-149,9 + -150,0 (s)		14	$[\text{BF}_4]^-$
-181,9 (s, br)		28	?

Tabelle 5.74: ^{19}F -NMR-Spektrum des isolierten Feststoffes der Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ mit 2 Br_2 nach 30 min bei 40°C

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-57,8 (s)		1	?
-58,9 (s)		3	?
-62,4 (s)		2	?
-63,3 (s)		5	?
-63,7 (s)		2	?
-64,6 (s)		2	?
-65,7 (s)		Spuren	?
-66,7 (s)		2	?
-67,7 (s)		Spuren	?
-67,9 (s)		Spuren	?
-71,5 (s)		Spuren	?
-75,9 (s)		1	?
-82,0 (s)		Spuren	?
-150 (s)		100	$[\text{BF}_4]^-$

Tabelle 5.75: ^{19}F -NMR-Spektrum der flüchtigen Bestandteile der Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ mit 2 Br_2 in MeCN nach 30 min bei 40°C

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-37,9 (s)	$^2J(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F}) = 18$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 336$	100	$\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$

B) Der andere Teil wird weitere 30 min bei 60°C gerührt, anschließend die Reaktionslösung analysiert, der Ansatz zur Trockne eingengt und die flüchtigen Bestandteile in einer auf -196°C gekühlten Vorlage aufgefangen. Innerhalb weniger Minuten kristallisieren beim Abkühlen dunkel-rote, durchscheinende Kristalle aus, die durch eine Röntgenstrukturanalyse als $[\text{NMe}_4]_2[\text{SeBr}_6]$ bestimmt werden.

Tabelle 5.76: ^{19}F -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ mit 2 Br_2 in MeCN nach 30 min bei 60°C .

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-36,1 (s)	$^2J(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F}) = 38$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 337$	100	„ $[(\text{SeCF}_3)_2\text{Br}]^{-}$ “
-57,8 (s)		2	?
-58,9 (s)		2	?
-62,4 (s)		3	?
-63,3 (s)		5	?
-63,6 (s)		5	?
-64,5 (s)		4	?
-65,7 (s)		3	?
-66,7 (s)		2	?
-67,6 (s)		1	?
-67,9 (s)		1	?
-71,4 (s)		3	?
-75,8 (s)		2	?
-82,0 (s)		Spuren	?
-136,8 (s,br)		32	?
-149,9 + -150,0 (s)		12	$[\text{BF}_4]^-$

Tabelle 5.77: ^{19}F -NMR-Spektrum des isolierten Feststoffes der Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ mit 2Br_2 in MeCN nach 30 min bei 60°C .

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-57,8 (s)		Spuren	?
-58,9 (s)		1	?
-62,4 (s)		2	?
-63,3 (s)		4	?
-63,7 (s)		2	?
-64,6 (s)		2	?
-65,7 (s)		Spuren	?
-66,7 (s)		2	?
-67,7 (s)		Spuren	?
-67,9 (s)		Spuren	?
-71,5 (s)		Spuren	?
-75,9 (s)		1	?
-82,0 (s)		Spuren	?
-149,9(s)		100	$[\text{BF}_4]^-$

Tabelle 5.78: ^{19}F -NMR-Spektrum der flüchtigen Bestandteile der Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ mit 2Br_2 in MeCN nach 30min bei 60°C .

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-37,8 (s)	$^2J(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F}) = 18$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 335$	100	$\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$

5.14.0.0 Umsetzung von [NMe₄][SeCF₃] mit Chlorierungsmitteln

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
[NMe ₄][SeCF ₃]	222,11	0,49 g (2,21 mmol)
C ₂ Cl ₆	236,74	0,53 g (2,24 mmol)
MeCN	41,05	20 ml

In einem 50 ml Schlenk-Kolben mit N₂-Zuleitung und Rührfisch werden 0,49 g [NMe₄][SeCF₃] in ca. 5 ml MeCN vorgelegt und mit einer Lösung von 0,53 g C₂Cl₆ in 15 ml MeCN versetzt. Es wird die Bildung eines farblosen Niederschlages beobachtet, der sich im Laufe der Reaktion auflöst. Nach wenigen Minuten wird ein ¹⁹F-NMR-Spektrum zur Reaktionskontrolle aufgenommen. Die Reaktionslösung wird langsam auf 60 °C erwärmt, anschließend nach 2h, 4h und 12h von der Reaktionslösung ein ¹⁹F-NMR-Spektrum aufgenommen. Anschließend wird der Reaktionsansatz zur Trockne eingengt und die flüchtigen Komponenten aufgefangen.

Tabelle 5.79: ¹⁹F-NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von [NMe₄][SeCF₃] mit C₂Cl₆ nach wenigen Minuten.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-6,3 (s, br)		100	?
-74,2 (s)		Spuren	?
-84,1 (s)		Spuren	?
-149 (s, br)		42	?

Tabelle 5.80: ¹⁹F-NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von [NMe₄][SeCF₃] mit C₂Cl₆ nach 2 h.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-24,6 (s)		100	?
-74,2 (s)		2	?
-84,0 (s)		1	?
-158,8 (s, br)		60	?

Tabelle 5.81: ^{19}F -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ mit C_2Cl_6 nach 4 h.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-30,7 (s)		100	?
-74,7 (s)		2	?
-84,3 (s)		1	?
-160,9 (s, br)		85	?

Tabelle 5.82: ^{19}F -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ mit C_2Cl_6 nach 12 h.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-37,3 (s)		50	„ $[(\text{SeCF}_3)_2\text{Cl}]^-$ “
-74,9 (s)		Spuren	?
-84,3 (s)		1	?
-164,7 (s, br)		100	?

Tabelle 5.83: ^{19}F -NMR-Spektrum der flüchtigen Produkte der Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ mit C_2Cl_6 .

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-37,6 (s)		100	$\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$
-181,4 (s, br)		40	?

Tabelle 5.84: ^{19}F -NMR-Spektrum der nichtflüchtigen Produkte der Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ mit C_2Cl_6 .

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-74,9 (s)		Spuren	?
-149,8 und -150,0 (s)		Spuren	$[\text{BF}_4]^-$
-166,0 (s, br)		100	?

<i>Reaktionsansatz</i>		
Verbindung	[g/mol]	Einwaage
[NMe ₄][SeCF ₃]	222,11	0,50 g (2,25 mmol)
Cl ₂ (g)	70,91	Überschuß
MeCN	41,05	30 ml

In einem 50ml Schlenk-Rohr mit Rührfisch und Silikonöl-Blasen-Zähler werden 0,50 g (2,25 mmol) [NMe₄][SeCF₃] in ca. 30 ml MeCN vorgelegt und bei RT mittels eines Silikon-Diaphragmas und Stahl-Kanüle mit Cl₂ (g) versetzt. Dabei tritt eine Erwärmung der Gefäßwand auf, und eine leichte Aufhellung der Reaktionslösung wird beobachtet. Der Reaktionsansatz wird im Folgenden bis zur Bildung eines intensiv gelben Niederschlages ([NMe₄]₂[SeCl₆] mit Cl₂ versetzt, 20 min bei RT gerührt und ein ¹⁹F-NMR Spektrum zur Reaktionskontrolle aufgenommen. Der Reaktionsansatz wird im Vakuum zur Trockne eingengt und der hellgelbe Rückstand erneut in MeCN aufgenommen.

Tabelle 5.85: ¹⁹F-NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von [NMe₄][SeCF₃] mit Cl₂ in MeCN.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-55,9 (s)	² J(⁷⁷ Se- ¹⁹ F) = 66 ¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 340	100	[SeCF ₃ Cl ₄] ⁻
-65,2 (s)		11	?
-75,8 (s)		21	?
-174,0 (s, br)		79	?

Tabelle 5.86: ¹⁹F-NMR des Rückstandes aus der Umsetzung von [NMe₄][SeCF₃] mit Cl₂ in MeCN.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
-56,9 (s)	² J(⁷⁷ Se- ¹⁹ F) = 66	100	[SeCF ₃ Cl ₄] ⁻
-65,2 (s)	² J(⁷⁷ Se- ¹⁹ F) = 50	28	?
-75,8 (s)		10	?
-158,6 (s)		43	?

5.15.0.0 Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ mit XeF_2

Reaktionsansatz

Verbindung	[g/mol]	Einwaage
$[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$	222,11	0,40 g (1,80 mmol)
XeF_2	169,29	0,62 g (3,66 mmol)
MeCN	41,05	30 ml

In einem 50ml Schlenk-Rohr mit Rührfisch und Druckausgleich werden 0,40 g (1,80 mmol) $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ in ca. 30 ml MeCN vorgelegt und bei RT mit XeF_2 in einer Portion versetzt. Dabei tritt eine Erwärmung der Gefäßwand auf und eine leichte Aufhellung der Reaktionslösung wird beobachtet. Der Reaktionsansatz wird 20 min bei RT gerührt und ein ^{19}F -NMR Spektrum zur Reaktionskontrolle aufgenommen. Anschließend wird der Reaktionsansatz für 3 h auf ca. 40°C erwärmt. Der Reaktionsansatz wird im Vakuum zur Trockne eingeeengt und der hellgelbe Rückstand erneut in MeCN aufgenommen.

Tabelle 5.87: ^{19}F -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ mit 2 XeF_2 in MeCN.

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
+41,0 (q)	$^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 32$ $^1J(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F}) = 1090$	8	$[\text{SeCF}_3\text{F}_4]^-$
-29,5 (s, br)		41*	?
-31,7 (s)		*	?
-55,2 (qi)	$^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 33$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 365$	7	$[\text{SeCF}_3\text{F}_4]^-$
-68,4 (s)	$^2J(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F}) = 91$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 342$	21	?
-72,1 (s)		4	?
-75,3 (s)		3	?
-144,0 (s, br)		100*	?
-150,0 + -150,1 (s)		*	$[\text{BF}_4]^-$
-177,5 (s)	$^1J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 6535$	6	XeF_2

* Signale laufen ineinander, werden zusammen integriert.

Tabelle 5.88: ^{19}F -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ mit 2 XeF_2 in MeCN nach 3h bei 40°C .

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
+ 79,5 (d)	$^2J(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F}) = 228$	2	?
+40,9 (q)	$^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 32$ $^1J(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F}) = 1098$	12	$[\text{SeCF}_3\text{F}_4]^-$
-30,2 (s, br)		29*	?
-31,4 (s)		*	
-54,9 (qi)	$^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 32$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 351$	8	$[\text{SeCF}_3\text{F}_4]^-$
-68,2 (s)	$^2J(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F}) = 93$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 340$	20	?
-71,7 (s)		1	?
-72,2 (s)		1	?
-74,5 (s)		Spuren	?
-75,1 (s)		2	?
-150,2 (s, br)		100*	?
-157,0 + -150,8 (s)		*	$[\text{BF}_4]^-$
-177,2 (s)	$^1J(^{129}\text{Xe}-^{19}\text{F}) = 6535$	3	XeF_2

Tabelle 5.89: ^{19}F -NMR-Spektrum des Rückstandes aus der Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ mit 2 XeF_2 in MeCN .

δ / ppm	Kopplungen / Hz	Integral	Zuordnung
+ 91,0 (d)	$^2J(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F}) = 228$	Spuren	?
+41,5 (q)	$^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 32$ $^1J(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F}) = 1098$	22	$[\text{SeCF}_3\text{F}_4]^-$
-54,7 (qi)	$^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 32$ $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 351$	15	$[\text{SeCF}_3\text{F}_4]^-$
-72,3 (s)		3	?
-74,7 (s)		Spuren	?
-75,2 (s)		52	?
-150,0 (s)		9	$[\text{BF}_4]^-$
-170,6 (s, br)		100	?

6.0.0.0 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuer, trifluormethylierter Komplexanionen der Chalkogene. Im Wesentlichen wurden Umsetzungen von Trifluormethylchalkogenaten(0) mit gängigen Oxidations-, bzw. Halogenierungsmitteln wie Cl_2 , Br_2 , I_2 , XeF_2 u.a. durchgeführt.

Sämtliche hier neu vorgestellten, kristallographisch untersuchten Anionen konnten in Form ihrer [PNP]-Salze erhalten und der weiteren Analytik zugänglich gemacht werden. Das $[\text{PNP}]^+$ -Kation wurde gewählt, da es mit linearen und quadratisch planaren Anionenstrukturen stabile und einfach zu kristallisierende Salze zu bilden vermag. Mit der Vereinheitlichung des Kations konnte darüber hinaus die Isostrukturalität einiger Verbindungen aufgezeigt werden. Desweiteren führt die Abschirmung der positiven Ladung des Kations durch die Phenylgruppen zu einer optimalen Separierung der Ionen im Festkörper, so dass die hier vorgestellten Anionen nahezu unabhängig von Packungseffekten und unabhängig von Kation-Anion-Wechselwirkungen diskutiert werden können.

Zunächst konnte durch eine Umsetzung von $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$ mit $[\text{TeCF}_3]^-$ das erste trifluormethylierte Tellur-Analogon des Triiodides, $[(\text{TeCF}_3)_3]^-$ dargestellt und kristallographisch untersucht werden. In diesem Anion liegt eine lineare Verknüpfung der drei Telluratome vor, die CF_3 -Gruppen stehen senkrecht zu der Achse dieser trimeren Einheit. Bindungswinkel und -längen stehen im Einklang mit den erwarteten Werten dieses Triorganotellurates(1-). $[(\text{TeCF}_3)_3]^-$ als Startpunkt eines fließenden Überganges hin zum $[\text{I}_3]^-$ ist ein erneuter experimenteller Beweis für die Aussagen des Haas'schen Paraelement-Konzeptes. Die formalen Bindeglieder $[(\text{TeCF}_3)_2\text{I}]^-$ und $[\text{TeCF}_3\text{I}_2]^-$ konnten ebenfalls vollständig charakterisiert werden (s.u.).

Versuche, Addukte des Bis(trifluormethyl)ditellurs(I) mit den leichteren Trifluormethylchalkogenaten(0) zu erhalten, waren nur im Fall des $[(\text{TeCF}_3)_2\text{SeCF}_3]^-$ -Anions erfolgreich, welches auch einkristallin erhalten werden konnte. Sowohl das Verhalten gegenüber Druckerniedrigung als auch die beobachteten Bindungslängen geben Hinweise auf eine äußerst schwache Bindung der SeCF_3 -Gruppe an die $(\text{TeCF}_3)_2$ -Einheit. Generell wurde bei diesen Umsetzungen eine größere Anzahl an Nebenprodukten festgestellt.

Durch Anlagerung von Halogeniden an Bis(trifluormethyl)ditellur(I) wurden Anionen der Zusammensetzung $[(\text{TeCF}_3)_2\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) synthetisiert. NMR-Studien der Anionen bei konstanter Konzentration führten zu der Erkenntnis, dass in Lösung ein dynamisches Gleichgewicht besteht und dasselbige weit auf der Seite der dissoziierten Teilchen liegt. Diese Anionen liegen im Festkörper als über Halogen-Brücken aufgebaute Dimere vor. Die

Verbindungen sind isostrukturell und in Abhängigkeit von dem Halogenid verändern sich die Gitterparameter und Bindungslängen innerhalb der Anionen auf regelmäßige Art.

Dihalogenotrifluormethyltellurate(II) werden durch Oxidation des Trifluormethyltellurates(0) mit I₂, Br₂ und C₂Cl₆ dargestellt. Dabei findet durch die schwächeren Oxidationsmittel I₂ und C₂Cl₆ ausschließlich Oxidation zur Stufe +II statt, während bei der Umsetzung mit Br₂ die Stöchiometrie entscheidend für das Erreichen einer höheren Oxidationsstufe (+IV) ist. Die Anionen des Systems [TeCF₃X₂]⁻ (X = I, Br, Cl) kristallisieren nicht isostrukturell, besitzen in Lösung jedoch einen analogen Aufbau: Die T-förmigen Moleküle besitzen eine lineare Verknüpfung X-Te-X, senkrecht dazu liegt die äquatorial angeordnete CF₃-Gruppe. Die Anionen folgen in ihrem molekularen Aufbau also den Vorgaben des VSEPR-Modells. Im Feststoff wird bei [TeCF₃I₂]⁻ analog zu den Addukten des Bis(trifluormethyl)ditellurs(I) mit Halogeniden eine Dimerisierung über schwache Tellur-Iod-Kontakte beobachtet. [TeCF₃Br₂]⁻ und [TeCF₃Cl₂]⁻ liegen im Festkörper monomer vor. Allgemein findet eine regelmäßige Veränderung der strukturellen Parameter abhängig von der Größe des Halogenides statt. Bindungslängen und -winkel entsprechen weitestgehend den Werten schon beschriebener Dihalogeno(organo)tellurate(II). Der unterschiedliche elektronische Einfluß der terminal gebundenen Halogene äußert sich ebenfalls in einer regelmäßigen Änderung der spektralen Parameter.

Höher oxidierte Trifluormethyltellurate wurden durch den Einsatz von Br₂ (im Überschuss), Cl₂, bzw. PhICl₂ und XeF₂ erhalten. Dabei konnten von [TeCF₃F₄]⁻ und [TeCF₃Br₄]⁻ die Strukturbestimmungen an Einkristallen durchgeführt werden, während bei [TeCF₃Cl₄]⁻ die Identifikation über den Vergleich der NMR-Daten erfolgte. Erschwerend bei den Chlorierungs- und Bromierungsreaktionen war die Bildung der binären Halogeno-Tellurate [TeX₆]²⁻ (X = Cl, Br), die schon im Falle geringerer Überdosierung des Oxidationsmittels auftraten. In Lösung konnte die ψ-oktaedrische Struktur des [TeCF₃F₄]⁻ mittels der NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum wird für die axial stehende CF₃-Gruppe ein Quintett, für die vier in äquatorialer Position befindlichen Fluoratome ein Quartett detektiert. Dieses Bauprinzip wird auch im Festkörper gefunden und steht im Einklang mit den Erwartungen für ein AB₄CE-System. Die Bindungslängen variieren analog zu dem System [TeCF₃X₂]⁻ regelmäßig mit der Änderung der Atomradien der beteiligten Halogene.

Mit der Umsetzung von [NMe₄][SeCF₃] mit I₂ im Verhältnis 2:1 wurde ein System optimiert, Bis(trifluormethyl)diselen(I) lösemittelfrei in guten Ausbeuten und im Gramm-Maßstab darzustellen. Diese Methode ersetzt die bislang gängigen Synthesen zur Darstellung von Se₂(CF₃)₂ ausgehend von teuren oder stark toxischen Edukten. Versuche, die Darstellung von

Bis(trifluormethyl)ditellur(I) zu optimieren, führen nicht zum Erfolg. Durch die Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{TeCF}_3]$ mit Ferrocenyltetrafluoroborat in der Stöchiometrie 1:1 wird zwar $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$ erhalten, die Aufarbeitung aus Lösung war jedoch nicht erfolgreich. Eine lösemittelfreie Umsetzung im Ultraschallbad oder bei erhöhten Temperaturen böte wahrscheinlich eine viel versprechende Isolationsmöglichkeit in präparativen Mengen.

Die Bildung von $[(\text{SeCF}_3)_3]^-$ analog zu $[(\text{TeCF}_3)_3]^-$ und $[(\text{SeCN})_3]^-$ durch Reaktion von $(\text{SeCF}_3)_2$ mit $[\text{SeCF}_3]^-$ wird postuliert. Die chemische Verschiebung von $\delta^{19}\text{F} = -23,5$ ppm liegt im erwarteten Bereich. Eine Isolation im Feststoff und Bestätigung der Struktur gelang unter den gewählten Bedingungen jedoch nicht. Ein Wechsel des Lösemittels und / oder des Gegenkations böte eine gute Möglichkeit, Salze des $[(\text{SeCF}_3)_3]^-$ zu kristallisieren. Bei den Reaktionen des $(\text{SeCF}_3)_2$ mit Halogeniden Cl^- , Br^- und I^- sind wahrscheinlich Addukte der Zusammensetzung $[(\text{SeCF}_3)_2\text{X}]^-$ in Lösung gebildet worden: Konzentrationsabhängige NMR-Experimente geben Hinweise, dass in Lösung analog zu $[(\text{TeCF}_3)_2\text{X}]^-$ ein dynamisches Gleichgewicht vorliegt, welches auf der Seite der dissoziierten Teilchen liegt.

Bei den Reaktionen von SeCF_3Br mit $[\text{PNP}]\text{Cl}$ und $[\text{PNP}]\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ werden $[\text{PNP}][\text{SeCF}_3\text{Cl}_2]$, $[\text{PNP}][\text{Br}_3]$ und $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ als Hauptprodukte isoliert. Vor der Bildung dieser Anionen finden wahrscheinlich eine Vielzahl an Halogenaustausch-Reaktionen und Umlagerungen statt, die ebenfalls bei der Bildung der nach dem Paraelement-Konzept analogen Verbindungen $[\text{SeCNX}_2]^-$, $[(\text{SeCN})_2\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) und $(\text{SeCN})_2$ diskutiert werden. $[\text{SeCF}_3\text{Cl}_2]^-$ ist das dritte, kristallographisch untersuchte Dichloro(organo)selenat(II) und das erste mit fluorierter Alkylgruppe. Die Fluoratome der CF_3 -Gruppe führen auf Grund der Abstoßungskräfte zwischen Cl und F zu einer Überdehnung des Cl-Te-Cl -Winkels hin zu den freien Elektronenpaaren. Während in den hier beschriebenen Dihalogenotrifluormethylchalkogenaten(II) die $\text{F}_3\text{C-Te-X}$ -Winkel kleiner als 90° sind ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$), liegen die Winkel $\text{F}_3\text{C-Se-Cl}$ oberhalb 90° .

Durch Umsetzung von $[\text{NMe}_4][\text{SeCF}_3]$ mit Br_2 in unterschiedlichen Stöchiometrien wurde versucht, $[\text{SeCF}_3\text{Br}_2]^-$ bzw. $[\text{SeCF}_3\text{Br}_4]^-$ darzustellen. Die Bildung von $[\text{SeCF}_3\text{Br}_4]^-$ in signifikanten Mengen kann nicht beobachtet werden. Während zwar in geringen Maße die Oxidation zu $[\text{SeBr}_6]^{2-}$ gelingt und durch eine Einkristallstruktur-Analyse verifiziert wird, werden bei der Umsetzung die Hauptprodukte im Bereich trifluormethylierter Selen(II)-Verbindungen detektiert. Eine Isolierung von $[\text{SeCF}_3\text{Br}_2]^-$ gelingt nicht. Dies ist im Weiteren jedoch nicht endgültig, sondern durch die richtige Wahl der Reaktionsbedingungen noch zu erreichen: Auf Grund der Lösemittel- und Kationenabhängigkeit der Kristallisationsfähigkeit

vergleichbarer Halogenocyanoselenate, ist es ratsam, die Reaktionen in Dichlormethan und / oder in Gegenwart unterschiedlicher Kationen erneut durchzuführen.

Anionen der Zusammensetzung $[\text{SeCF}_3\text{Cl}_4]^-$ und $[\text{SeCF}_3\text{F}_4]^-$ konnten in ersten, orientierenden Experimenten NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Als Ausblick ist zu sagen, dass die Darstellung von $[\text{SeCF}_3\text{Cl}_4]^-$ analog zur Darstellung von $[\text{TeCF}_3\text{Cl}_4]^-$ ausgehend von jetzt zur Verfügung stehenden $[\text{SeCF}_3\text{Cl}_2]^-$ durch Umsetzung mit PhICl_2 durchzuführen ist. Die Umsetzungen zu $[\text{SeCF}_3\text{F}_4]^-$ sollten im Hinblick auf die Bildung eines sehr reaktiven SeCF_3F_3 unbedingt in Teflongefäßen durchgeführt werden, um einen Angriff der Glaswand zu vermeiden.

Abschließend wird festgehalten, dass mit den hier vorgestellten Verbindungen eine Vielzahl trifluormethylierter Halogenochalkogenate dargestellt und charakterisiert werden konnte.

7.0.0.0 Literatur

- [1] F. Wöhler, Liebigs Ann. Chem. **35** (1840) 111.
- [2] A.A. Banks, H.J. Emeléus, R.N. Haszeldine, V. Kerrigan, J. Chem. Soc. (1948) 2188.
- [3] H.J. Emeléus, R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc. (1949) 2948.
- [4] H.J. Emeléus, R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc.. (1949) 2953.
- [5] F.W. Bennett, H.J. Emeléus, R.N. Haszeldine, J.Chem. Soc. (1953) 1565.
- [6] G.R.A. Brandt, H.J. Emeléus, R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc. (1952) 2552.
- [7] J.W. Dale, H.J. Emeléus, R.N. Haszeldine, J.H. Moss, J. Chem. Soc. (1957) 3708.
- [8] G.R.A. Brandt, H.J. Emeléus, R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc. (1952) 2198.
- [9] J.W. Dale, H.J. Emeléus, R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc. (1958) 2939.
- [10] a) L.J. Krause, J.A. Morisson, J. Am. Chem. Soc. **103** (1981) 2995;
b) H. Lange, D. Naumann, J. Fluorine Chem. **26** (1984) 1.
- [11] Z.-H. Choi, W. Tyrra, A. Adam, Z. Anorg. Allg. Chem. **625** (1999) 1287.
- [12] a) S. Herberg, D. Naumann, Z. Anorg. Allg. Chem. **402** (1982) 95;
b) E.A. Ganja, C.D. Ontiveros, J.A. Morisson, Inorg. Chem. **27** (1988) 453;
c) R. Eujen, U. Thurmann, J. Organomet. Chem. **433** (1992) 63.
- [13] D.J. Burton, Z.-Y. Yang, Tetrahedron **48** (1992) 189.
- [14] M.A. McClinton, D.A. McClinton, Tetrahedron **48** (1992) 6555.
- [15] G.K.S. Prakash, A.K. Yudin, Chem. Rev. **97** (1997) 757.
- [16] R.P. Singh, J.M. Shreeve, Tetrahedron **56** (2000) 7613.
- [17] a) D. Naumann, W. Tyrra, B. Kock, W. Rudolph, B. Wilkes, J. Fluorine Chem. **67** (1994) 9;
b) W. Tyrra, D. Naumann, J. Prakt. Chem. **338** (1996) 283.
- [18] I. Ruppert, K. Schlich, W. Volbach, Tetrahedron Lett. **25** (1984) 2195.
- [19] D. Naumann, W. Strauß, W. Tyrra, J. Organomet. Chem. **407** (1991) 1.
- [20] G.A. Silvey, G.H. Cady, J. Am. Chem. Soc. **72** (1950) 3624.
- [21] F.W. Bennett, G.R.A. Brandt, H.J. Emeléus, R.N. Haszeldine, Nature **166** (1950) 225.
- [22] Gmelin, Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, CF Comp. 2. Suppl. 2, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1995) und dort zit. Lit.
- [23] A. Haas, J. Fluorine Chem. **32** (1986) 415.
- [24] a) J. Kischkewitz, Dissertation, Universität Dortmund (1986);
b) J. Kischkewitz, D. Naumann, Z. Anorg. Allg. Chem. **547** (1987) 167.
- [25] D. Naumann, Phosphorus Sulfur and Silicon **171** (2001) 113.

-
- [26] T.N. Bell, B.J. Pullmann, B.O. West, *Austr. J. Chem.* **16** (1963) 722.
- [27] W. Tyrra, D. Naumann, H. Pohl, I. Pantenburg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629** (2003) 1039-1043.
- [28] W. Tyrra, N.V. Kirij, D. Naumann, Yu.L. Yagupolskii, *J. Fluorine Chem.* **125** (2004) 1437-1440.
- [29] W. Tyrra, D. Naumann, Yu.L. Yagupolskii, *J. Fluorine Chem.* **123** (2003) 183-187.
- [30] W. Tyrra, D. Naumann, B. Hoge, Yu.L. Yagupolskii, *J. Fluorine Chem.* **109** (2003) 101-107.
- [31] W.B. Farnham, W.J. Middleton, US Patent 4 628 094 (1986).
- [32] N.V. Kondratenko, A.A. Kolomeytsev, V.I. Popov, L.M. Yagupolskii, *Synthesis* (1985) 667-669.
- [33] A. Darmadi, A. Haas, B. Koch, *Z. Naturforsch.* **35b** (1980) 526-529.
- [34] a) W. Tyrra, *J. Fluorine Chem.* **112** (2001) 149-152;
b) W. Tyrra, *Heteroat. Chem.* **13** (2002) 561-566.
- [35] J. Kischkewitz, D. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **547** (1987) 167.
- [36] F. Gall, Dissertation, Universität Dortmund (1986).
- [37] a) A. Haas, C. Limberg, *Chimica* **46** (1992) 78;
b) R. Boese, A. Haas, C. Limberg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1993) 2547;
c) A. Haas, H. Heuduk, C. Monse, L.M. Yagupolskii, *J. Fluorine Chem.* **94** (1999) 195.
- [38] A. Haas, *Chem.-Ztg.*, **106** (1982) 239-248.
- [39] A. Haas, *Pure Appl. Chem.* **63** (1991) 1577-1590.
- [40] H. Grimm, *Z. Elektrochem.* **31** (1925) 474.
- [41] L. Birkenbach, K. Kellermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **58** (1925) 786
- [42] N.V. Kirij, W. Tyrra, D. Naumann, Yu.L. Yagupolskii, I. Pantenburg, M. Schäfer, *J. Fluorine Chem.* **125** (2004) 1933-1938.
- [43] D. Naumann, W. Tyrra, S. Quadt, S. Buslei, I. Pantenburg, M. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631** (2005) 2733-2737.
- [44] N.V. Kirij, W. Tyrra, I. Pantenburg, D. Naumann, H. Scherer, D. Naumann, Yu.L. Yagupolskii, *J. Organomet. Chem.* **691** (2006) 2679-2685.
- [45] G. Helgeson, S. Jagner, *Acta. Chem. Scand.* **A41** (1987) 556-561.
- [46] P. Braunstein, A. Müller, H. Bögge, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2104-2106.
- [47] F.P. Intini, L. Maresca, G. Natile, C. Pacifico, *Acta Cryst.* **C55** (1999) 712-714.
- [48] D.R. Russel, P.A. Tucker, C. Whittaker, *Acta Cryst.* **B31** (1975) 2530-2531.

-
- [49] H.T.M. Fischer, D. Naumann, W. Tyrra, *Chem. Eur. J.* **12** (2006) 2515-2519.
- [50] A. Cisar, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 632 – 635.
- [51] M.G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **107** (1995) 2281 –2283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 2109 –2111.
- [52] Q. Liu, N. Goldberg, R. Hoffmann, *Chem. Eur. J.* **2** (1996) 390 –397.
- [53] A. C. Hillier, S.-Y. Liu, A. Sella, M. R. J. Elsegood, *Angew. Chem.* **111** (1999) 2918 – 2920; *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 2745 –2747.
- [54] D. Witthaut, K. Kirschbaum, O. Conrad, D. M. Giolando, *Organometallics* **19** (2000) 5238 –5240.
- [55] a) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 441-451;
b) S. C. Nyburg, C. H. Faerman, *Acta Crystallogr. Sect. B* **41** (1985) 274-279.
- [56] W. Dukat, F. Gall, C. Meyer, D. Mootz, D. Naumann, G. Nowicki, K. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622** (1996) 617 – 621.
- [57] K.-F. Tebbe, N. Krauss, *Acta Crystallogr. Sect. C* **46** (1990) 878 – 880.
- [58] W. Dukat, Dissertation, Universität Dortmund (1986).
- [59] P.H. Svensson, L. Kloo, *Chem. Rev.* **103** (2003) 1646 und dort zitierte Literatur.
- [60] R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3533.
- [61] H.T.M. Fischer, D. Naumann, W. Tyrra, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **633** (2007) 127-131.
- [62] G.H. Cheesman, A.J.T. Finney, *Acta Crystallogr. Sect. B* **26** (1970) 904-906.
- [63] I. Pantenburg, *Z. Kristallogr. Suppl.* **22** (2005) 174.
- [64] Als Auswahl: a) M. Mas-Torrent, E. Ribera, V. Tkacheva, I. Mata, E. Molins, J. Vidal-Gancedo, S. Khasanov, L. Zorina, R. Shibaeva, R. Wojciechowski, J. Ulanski, K. Wurst, J. Veiciana, V. Laukhin, E. Canadell, E. Laukhina, C. Rovira, *Chemistry of Materials* **14** (2002) 3295-3304; b) T. Fujikawa, K. Tashiro, W. Krone, G. Kaindl, *Journal of the Physical Society of Japan* **57** (1988) 320-8; c) T.J. Emge, P.C. Leung, M.A. Beno, H.H. Wang, M.A. Firestone, K.S. Webb, K.D. Carlson, J.M. Williams, E.L. Venturini, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **132** (1986) 363-83; d) P.C.W. Leung, T.J. Emge, A.J. Schultz, M.A. Beno, K.D. Carlson, H.H. Wang, M.A. Firestone, J.M. Williams, *Solid State Communications* **57** (1986) 93-7; e) H. Bando, M. Tokumoto, K. Murata, H. Anzai, G. Saito, K. Kajimura, T. Ishiguro, *Journal of the Physical Society of Japan* **54** (1985) 4265-70.
- [65] G.B. Carpenter, *Acta Cryst.* **20** (1966) 330-4.

-
- [66] O.N. Kazheva, G.G. Aleksandrov, O.A. D'yachenko, M.S. Chernov'yants, S.S. Simonyan, E.O. Lykova, Russian Journal of Coordination Chemistry **30** (2004) 739-746.
- [67] O.N. Kazheva, G.G. Aleksandrov, O.A. D'yachenko, M.S. Chernov'yants, S.S. Simonyan, E.O. Lykova, Russian Journal of Coordination Chemistry **29** (2003) 819-827.
- [68] Y.-Q. Wang, Z.-M. Wang, C.-S. Liao, C.-H. Yan, Acta Crystallogr. **C55** (1999) 1503-1506.
- [69] O. Vikane, Acta Chem. Scand. **A29** (1975) 738-744.
- [70] S. Hauge, O. Vikane, Acta Chem. Scand. **A39** (1985) 553-562.
- [71] O. Vikane, Acta Chem. Scand. **A29** (1975) 763-770.
- [72] a) A. Bondi, J. Phys. Chem. **68** (1964) 441-451;
b) S.C. Nyburg, C.H. Faerman, Acta Crystallogr. Sect. B **41** (1985) 274-279.
- [73] N. Kuhn, Th. Kratz und G. Henkel, Z. Naturforsch. **51b** (1996) 295-297.
- [74] M. Fujiwara, N. Tajima, T. Imakubo, M. Tamura und R. Kato, J. Solid State Chem. **168** (2002) 396-407.
- [75] G. Manzoni de Oliveira, E. Faoro, E. Schulz Lang, G. A. Casagrande, Z. Anorg. Allg. Chem. **632** (2006) 659-663.
- [76] N.V. Kirij, Yu.L. Yagupolskii, N. Maggiorosa, W. Tyrra, D. Naumann, J. Fluorine Chem. **112** (2001) 213-218.
- [77] E. Faoro, G. Manzoni de Oliveira, E. Schultz Lang, J. Organomet. Chem. **691** (2006) 5879-5884.
- [78] S. Hauge, O. Vikane, Acta Chem. Scand. A **37** (1983) 723-728.
- [79] W.-W. Du Mont, H.-U. Meyer, S. Kubiniok, S. Pohl, W. Saak, Chem. Ber. **125** (1992) 761-766.
- [80] a) R.J. Gillespie, R.S. Nyholm, Quart. Rev., Chem. Soc. **11** (1957) 339;
b) R.J. Gillespie, J. Chem. Educ. **40** (1963) 295-301.
- [81] A. v. Foullon, D. Naumann, unveröffentlichte Arbeiten (2005).
- [82] D. Naumann, B. Wilkes, Z. Anorg. Allg. Chem. **560** (1988) 147-152.
- [83] D. Naumann, H. Butler, J. Fischer, J. Hanke, J. Mogias, B. Wilkes, Z. Anorg. Allg. Chem. **608** (1992) 69-72.
- [84] C. Lau, J. Passmore, E.K. Richardson, T.K. Whidden, P.S. White, Can. J. Chem. **63** (1985) 2273-2280.

-
- [85] J. Aramini, R. J. Batchelor, C.H.W. Jones, F.W.B. Einstein, R.D. Sharma, *Can. J. Chem.* **65** (1987) 2643.
- [86] H. Preut, B. Wilkes, D. Naumann, *Acta Crystallogr. Sect.C: Cryst. Struct. Commun.* **46** (1990) 1113.
- [87] T. Roesberg, D. Naumann, I. Pantenburg, W. Tyrra, unveröffentlichte Arbeiten (2003).
- [88] O.R. Chambers, G. Oates, J.M. Winfield, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1972) 839.
- [89] R. Minkwitz, R. Bröchler, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621** (1995) 1247-1250.
- [90] A.F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin **101. Aufl.** (1995) 321 und 633.
- [91] H.D.K. Drew, *J. Chem. Soc.* (1929) 560.
- [92] N. Petragani, L. Torres Castellanos, *J. Organomet. Chem.* **55** (1973) 295-307.
- [93] N. Petragani, J.V. Comasseto, Y. Kawano, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38** (1976) 608-612.
- [94] E. Schulz Lang, G. Manzoni de Oliveira, R.M. Fernandes Jr., E.M. Vázquez-López, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630** (2004) 717-721.
- [95] S.M. Kunnari, R. Oilunkaniemi, R.S. Laitinen, M. Ahlgrén, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2001) 3417-3418.
- [96] a) P.C. Srivastava, A. Sinha, S. Bajpai, H.G. Schmidt, M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.* **575** (1999) 261;
b) J.E. Drake, L.N. Khasrou, A.G. Mislankar, R. Ratnani, *Inorg. Chem.* **38** (1999) 3994.
- [97] G.D. Christofferson, J.D. McCullough, *Acta Crystallogr.* **11** (1958) 249.
- [98] D. Naumann, L. Ehmanns, K.-F. Tebbe, W. Crump, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619** (1993) 1269.
- [99] W. Abriel, *ACTA Cryst.* **B42** (1986) 449-453.
- [100] H. Pohl, Dissertation, Universität zu Köln (2002).
- [101] Persönliche Mitteilung W. Tyrra (2006).
- [102] N.N.Yarovenko, V.N. Shemanina, G.B. Gazieva, *Zhurnal Obshchei Khim* **29** (1959) 942-945.
- [103] H.J. Emeléus, M.J. Dunn, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27** (1965) 752.
- [104] E.A. Ganja, X.D. Ontiveros, J.A. Morrison, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 4535-8.
- [105] R.J. Lagow, R. Eujen, L.L. Gerchmann, J.A. Morisson, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1722.
- [106] a) L.J. Krause, J.A. Morisson, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 604;
b) L.J. Krause, J.A. Morisson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1980) 671;

-
- c) L.J. Krause, J.A. Morisson, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2995.
- [107] S. Herberg, D. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **492** (1982) 95.
- [108] C.D. Ontiveros, J.A. Morisson, *Organometallics*, **5** (1986) 1446.
- [109] W. Tyrra, *J. Fluorine Chem.* **112** (2001) 149-152.
- [110] W. Tyrra, D. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629** (2003) 1039.
- [111] K.J. Wynne, J. Golen, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 185-189.
- [112] S. Blørnevåg, P.U. Gahre, S. Hauge, O. Vikane, *Acta Chem. Scand.* **A38** (1984) 175-181.
- [113] P.D. Boyle, S.E. Davidson, S.M. Godfrey, R.G. Pritchard, *Inorg. Chim. Acta* **325** (2001) 211-214.
- [114] G.R. Burns, R.M. Renner, *Spectrochim Acta* **47A** (1991) 991.
- [115] K.N. Robertson, P.K. Bakshi, T.S. Cameron, O. Knop, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623** (1997) 104.
- [116] A. Kornath, O. Blecher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 570.
- [117] G.L. Breneman, R.D. Willett, *Acta Cryst.* **B25** (1969) 1073.
- [118] J. Hübner, D. Wulff-Molder, H. Vogt, M. Meisel, *Z. Naturforsch.* **52b** (1997) 1321.
- [119] U. Geiser, H.H. Wang, J.A. Schlueter, J.M. Williams, J.L. Smart, A.C. Cooper, S.K. Kumar, M. Caleca, J.D. Dudek, K.D. Carlson, J. Ren, M.-H. Whangbo, J.E. Schirber, W.R. Bayless, *Inorg. Chem.* **33** (1994) 5101-5107.
- [120] F. Bigoli, P. Depilano, F.A. Devillanova, V. Lippolis, M.L. Mercuri, M.A. Pellinghelli, E.F. Trogu, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998) 137-141.
- [121] S. Hauge, K. Marøy, *Acta Chem. Scand.* **46** (1992) 1166-1169.
- [122] S. Hauge, *Acta Chem. Scand.* **25** (1971) 3081.
- [123] H. T. M. Fischer, Diplomarbeit, Universität zu Köln (2004).
- [124] S. Boye, Dissertation, Universität zu Köln (1996).
- [125] H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **290** (1985) C34-C36.
- [126] H.J. Lucas, E.R. Kennedy, *Org. Synth. Coll. Vol.* 3.
- [127] A. Martinsen, J. Songstad, *Acta Chem. Scand.* **A31** (1977) 645-650.
- [128] X-RED 1.22, Stoe Data Reduction Programm © (2001) STOE & Cie GmbH Darmstadt.
- [129] X-SHAPE 1.06, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction © (1999) STOE & Cie GmbH Darmstadt.
- [130] SIR-92 A programm for crystal structure solution: A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, *J. Appl. Crystallogr.* **26** (1993) 343-350.

-
- [131] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programs for Crystal Structure Analysis, University of Göttingen, Göttingen, Germany (1997).
- [132] H.D. Flack, *Acta Cryst.* **A39** (1983) 876-881.

Anhang Kristallstrukturanalysen

Tabelle	Verbindung	Seite
A1.1-A1.3	[PNP][(TeCF ₃) ₃]	145ff
A2.1-A2.3	[PNP][(TeCF ₃) ₂ SeCF ₃]	149ff
A3.1-A3.3	[PNP][(TeCF ₃) ₂ I]	153ff
A4.1-A4.3	[PNP][(TeCF ₃) ₂ Br]	157ff
A5.1-A5.3	[PNP][(TeCF ₃) ₂ Cl]	161ff
A6.1-A6.3	[PNP][TeCF ₃ I ₂]	165ff
A7.1-A7.3	[PNP][TeCF ₃ Br ₂]	169ff
A8.1-A8.3	[PNP][TeCF ₃ Cl ₂]	173ff
A9.1-A9.3	[PNP][SeCF ₃ Cl ₂]	177ff
A10.1-A10.3	[NMe ₄] ₂ [SeBr ₆]	181ff
A11.1-A11.3	[PNP][Br ₃]	183ff
A12.1-A12.3	[PNP][TeCF ₃ F ₄]·MeCN	187ff
A1.1-A1.3	[PNP] ₂ [TeBr ₆]	193ff
A1.1-A1.3	[PNP][TeCF ₃ Br ₄]	197ff

A1 [PNP][(TeCF₃)₃]

Tabelle A1.1 Kristalldaten und Strukturbestimmung von [PNP][(TeCF₃)₃].

Summenformel	C ₃₉ H ₃₀ F ₉ N P ₂ Te ₃	
Molmasse (g mol ⁻¹)	1128,38	
Gitterparameter	<i>a</i> (pm)	1094,4(1)
	<i>b</i> (pm)	1170,4(1)
	<i>c</i> (pm)	1666,3(1)
	α (°)	82,03(1)
	β (°)	78,80(1)
	γ (°)	84,59(1)
Zellvolumen (10 ⁶ pm ³)	2068,3(2)	
Formeleinheiten	2	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P -1 (Nr. 2)	
Kristallform	prismatisch	
Farbe	rot	
Messtemperatur (K)	170	
Messgerät	IPDS II (Stoe & Cie)	
Messgeometrie	0 ≤ ω ≤ 180°; ψ = 0°	
	0 ≤ ω ≤ 106°; ψ = 90°	
	$\Delta\omega$ = 1°	
	286 Bilder	
Belichtungszeit (min)	2	
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristalloptimierung ^[128, 129]	
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	2,248	
T _{min/max}	0,2029 / 0,7278	
Messbereich 2 θ _{min/max} (°)	3,46 / 58,97	
Indexbereich	<i>h</i> _{min/max}	-15 / 15
	<i>k</i> _{min/max}	-15 / 16
	<i>l</i> _{min/max}	-23 / 22
F(000)	1076	

Fortsetzung Tabelle A1.1

Dichte D_x (g cm^{-3})	1,812
$R(\text{int}) / R(\sigma)$	0,0577 / 0,0453
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 ^[130] / SHELXL-97 ^[131]
gemessene Reflexe	32553
unabhängige Reflexe	11444
beobachtete Reflexe	7920
σ -Schranke	$I > 2\sigma$
Goof (beob. / sämtl. Daten)	1,058 / 1,058
R_1 "	0,0493 / 0,0662
wR_2 "	0,1440 / 0,1536
$\Delta\rho_{\text{max/min}}$ (10^6 e pm^{-3})	1,822 / -1,059
Extinktionskoeffizient	0,0105(6)
Wichtung a / b	0,088 / 0
Anzahl Parameter	491
Hinterlegungsnummer	CCDC-283546

Tabelle A1.2: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm^2) von [PNP]/[(TeCF₃)₃].

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Te1	0,37438(2)	0,41561(2)	0,22444(2)	0,0494(1)
Te2	0,21541(3)	0,25319(3)	0,34359(2)	0,0567(1)
Te3	0,53908(3)	0,57112(3)	0,10165(2)	0,0684(1)
C1	0,2141(5)	0,4984(4)	0,1739(3)	0,062(1)
F11	0,2075(4)	0,6119(3)	0,1661(3)	0,120(2)
F12	0,2287(5)	0,4901(4)	0,0908(3)	0,113(1)
F13	0,1131(4)	0,4580(8)	0,2026(5)	0,246(6)
C2	0,1706(4)	0,3596(4)	0,4414(3)	0,060(1)
F21	0,2679(3)	0,4136(3)	0,4535(2)	0,0791(9)
F22	0,1301(4)	0,2979(3)	0,5151(2)	0,093(1)
F23	0,0820(4)	0,4431(3)	0,4308(3)	0,098(1)
C3	0,5136(5)	0,7071(5)	0,1779(4)	0,071(1)
F31	0,5520(5)	0,6777(4)	0,2501(3)	0,111(1)
F32	0,3967(3)	0,7472(3)	0,1984(3)	0,109(2)

Fortsetzung: Tabelle A1.2

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
F33	0,5785(4)	0,7977(3)	0,1422(3)	0,110(1)
P1	0,01845(8)	0,97427(8)	0,25526(6)	0,0358(2)
P2	0,77198(8)	0,10961(8)	0,28227(6)	0,0361(2)
N1	0,9099(3)	0,0628(3)	0,2910(2)	0,0436(7)
C11	0,7406(3)	0,1336(3)	0,1785(2)	0,0395(7)
C12	0,7270(3)	0,7270(3)	0,1388(2)	0,0439(8)
C13	0,7048(4)	0,0565(4)	0,0592(3)	0,0489(9)
C14	0,6956(4)	0,1670(4)	0,0184(3)	0,056(1)
C15	0,7087(5)	0,2604(4)	0,0563(3)	0,059(1)
C16	0,7313(4)	0,2447(4)	0,1367(2)	0,0492(9)
C21	0,7445(3)	0,2478(3)	0,3207(2)	0,0375(7)
C22	0,8447(3)	0,3155(3)	0,3158(2)	0,0450(8)
C23	0,8229(4)	0,4258(4)	0,3404(3)	0,0523(9)
C24	0,7030(4)	0,4680(4)	0,3692(3)	0,054(1)
C25	0,6031(4)	0,4010(4)	0,3747(3)	0,0516(9)
C26	0,6227(3)	0,2917(3)	0,3503(2)	0,0445(8)
C31	0,6584(3)	0,0143(3)	0,3414(2)	0,0389(7)
C32	0,5387(3)	0,0171(4)	0,3236(3)	0,0476(9)
C33	0,4528(4)	0,9452(4)	0,3711(3)	0,057(1)
C34	0,4847(4)	0,8699(4)	0,4363(3)	0,062(1)
C35	0,6028(4)	0,8665(4)	0,4543(3)	0,060(1)
C36	0,6890(4)	0,9392(4)	0,4074(3)	0,0488(9)
C41	0,0819(3)	0,8866(3)	0,3372(2)	0,0374(7)
C42	0,0805(4)	0,9297(4)	0,4107(3)	0,0472(8)
C43	0,1330(4)	0,8617(4)	0,4725(3)	0,057(1)
C44	0,1881(4)	0,7530(4)	0,4600(3)	0,055(1)
C45	0,1928(4)	0,7117(4)	0,3864(3)	0,0578(11)
C46	0,1392(4)	0,7784(3)	0,3248(3)	0,0513(9)
C51	0,9745(3)	0,8739(3)	0,1957(2)	0,0410(7)
C52	0,8962(4)	0,7868(4)	0,2360(3)	0,0508(9)
C53	0,8606(5)	0,7086(4)	0,1917(4)	0,065(1)
C54	0,9010(5)	0,7153(5)	0,1082(4)	0,072(1)

<i>Fortsetzung</i>		<i>Tabelle A1.2</i>		
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
C55	0,9772(5)	0,8016(5)	0,0679(3)	0,069(1)
C56	0,0149(4)	0,8799(4)	0,1115(3)	0,0519(9)
C61	0,1443(3)	0,1443(3)	0,1908(2)	0,0385(7)
C62	0,2668(3)	0,0046(4)	0,1850(3)	0,0513(9)
C63	0,3615(4)	0,0634(5)	0,1333(3)	0,064(1)
C64	0,3368(5)	0,1649(5)	0,0872(3)	0,064(1)
C65	0,2152(5)	0,2113(4)	0,0922(3)	0,060(1)
C66	0,1194(4)	0,1546(3)	0,1437(3)	0,0496(9)

Tabelle A1.3: Ausgewählte Abstände (pm), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von [PNP][(TeCF₃)₃].

Abstand			Winkel			
Te1	Te2	2,9691(4)	Te2	Te1	Te3	177,82(1)
Te1	Te3	2,9832(5)	C1	Te1	Te2	91,9(1)
Te1	C1	2,180(4)	C1	Te1	Te3	89,1(2)
Te2	C2	2,142(5)	C2	Te2	Te1	97,0(1)
Te3	C3	2,137(6)	C3	Te3	Te1	94,0(2)
C1	F11	1,314(6)	P1	N1	P2	141,1(2)
C1	F12	1,378(7)				
C1	F13	1,227(7)				
C2	F21	1,349(5)				
C2	F22	1,352(6)				
C2	F23	1,328(6)				
C3	F31	1,340(7)	Diederwinkel			
C3	F32	1,318(6)	C2	Te2	Te3	C3
C3	F33	1,336(7)				-2,5(2)

A 2 [PNP][(TeCF₃)₂SeCF₃]

Tabelle A2.1: Kristalldaten und Strukturbestimmung von [PNP][(TeCF₃)₂SeCF₃].

Summenformel	C ₃₉ H ₃₀ F ₉ N P ₂ Se Te ₂	
Molmasse (g mol ⁻¹)	1079,74	
Gitterparameter	a (pm)	986,0(1)
	b (pm)	1348,7(2)
	c (pm)	1658,1(2)
	α (°)	82,47(1)
	β (°)	76,74(1)
	γ (°)	71,52(1)
Zellvolumen (10 ⁶ pm ³)	2031,4(4)	
Formeleinheiten	2	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P -1 (Nr. 2)	
Kristallform	prismatisch	
Farbe	orange	
Messtemperatur (K)	120	
Messgerät	IPDS II (Stoe & Cie)	
Messgeometrie	0 ≤ ω ≤ 180°; ψ = 0°	
	0 ≤ ω ≤ 180°; ψ = 90°	
	Δω = 2°	
	180 Bilder	
Belichtungszeit (min)	10	
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristalloptimierung ^[128, 129]	
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	2,481	
T _{min/max}	0,1197 / 0,3845	
Messbereich 2θ _{min/max} (°)	3,46 / 58,97	
Indexbereich	h _{min/max}	-12 / 12
	k _{min/max}	-17 / 17
	l _{min/max}	-21 / 21
F(000)	1040	
Dichte Dx (g cm ⁻³)	1,765	
R(int) / R(σ)	0,0762 / 0,0634	

Fortsetzung Tabelle A2.1

Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 ^[130] / SHELXL-97 ^[131]
gemessene Reflexe	32278
unabhängige Reflexe	9016
beobachtete Reflexe	5424
σ -Schranke	$I > 2\sigma$
GooF (beob. / sämtl. Daten)	1,022 / 1,022
R ₁ "	0,0589 / 0,1022
wR ₂ "	0,1570 / 0,1810
$\Delta\rho_{\max/\min}$ (10^6 e pm ⁻³)	2,353 / -1,356
Extinktionskoeffizient	0,0046(6)
Wichtung a / b	0,1000 / 0
Anzahl Parameter	489

Tabelle A2.2: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm²) von [PNP][(TeCF₃)₂SeCF₃].

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Te1	0,74339(5)	0,31180(4)	0,28695(3)	0,0487(2)
Te2	0,05049(6)	0,21437(6)	0,26170(4)	0,0692(2)
Se3	0,4269(1)	0,39618(9)	0,32148(5)	0,0723(3)
C1	0,7015(9)	0,2140(6)	0,4017(5)	0,052(2)
F11	0,8218(5)	0,1665(4)	0,4316(3)	0,066(1)
F12	0,6054(5)	0,2705(4)	0,4613(3)	0,066(1)
F13	0,6470(6)	0,1385(4)	0,3892(3)	0,077(2)
C2	0,0540(9)	0,0995(7)	0,1850(5)	0,062(2)
F21	0,9435(6)	0,1204(5)	0,1469(4)	0,090(2)
F22	0,1684(7)	0,0868(6)	0,1173(5)	0,110(2)
F23	0,062(1)	0,0053(6)	0,2219(5)	0,143(4)
C3	0,405(1)	0,3840(8)	0,2119(6)	0,071(2)
F31	0,2674(7)	0,4317(5)	0,2022(4)	0,095(2)
F32	0,484(1)	0,432(1)	0,1545(5)	0,175(5)
F33	0,442(1)	0,2953(7)	0,1848(7)	0,179(5)
P1	0,7789(2)	0,6981(1)	0,34076(9)	0,0344(3)
N1	0,8877(6)	0,6959(4)	0,2533(3)	0,040(1)

<i>Fortsetzung</i>	<i>Tabelle A2.2</i>			
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
P2	0,8794(2)	0,7428(1)	0,16139(9)	0,0369(4)
C11	0,8030(6)	0,7868(5)	0,4046(3)	0,035(1)
C12	0,9015(7)	0,8423(6)	0,3757(4)	0,043(1)
C13	0,9205(8)	0,9100(6)	0,4249(5)	0,052(2)
C14	0,8424(9)	0,9206(6)	0,5053(5)	0,054(2)
C15	0,7423(8)	0,8650(6)	0,5369(4)	0,050(2)
C16	0,7218(8)	0,7974(6)	0,4874(4)	0,045(2)
C21	0,8241(7)	0,5697(5)	0,3917(4)	0,038(1)
C22	0,9677(7)	0,5032(6)	0,3702(4)	0,045(2)
C23	0,0091(9)	0,4081(6)	0,4132(5)	0,055(2)
C24	0,9106(9)	0,3743(6)	0,4754(4)	0,051(2)
C25	0,7688(9)	0,4399(6)	0,4968(4)	0,054(2)
C26	0,7257(8)	0,5373(6)	0,4547(4)	0,043(2)
C31	0,5883(7)	0,7389(5)	0,3352(4)	0,039(1)
C32	0,5260(8)	0,6676(6)	0,3154(4)	0,045(2)
C33	0,3861(8)	0,7018(7)	0,3005(5)	0,055(2)
C34	0,3084(8)	0,8053(8)	0,3036(5)	0,062(2)
C35	0,3669(8)	0,8765(7)	0,3248(5)	0,059(2)
C36	0,5063(7)	0,8438(6)	0,3411(4)	0,046(2)
C41	0,8515(7)	0,6536(6)	0,0998(4)	0,042(1)
C42	0,8600(9)	0,6761(6)	0,0143(4)	0,056(2)
C43	0,8277(1)	0,6116(8)	0,9670(5)	0,065(2)
C44	0,790(1)	0,5246(8)	0,0036(5)	0,069(2)
C45	0,785(1)	0,4999(8)	0,0884(5)	0,074(3)
C46	0,8159(9)	0,5652(7)	0,1353(4)	0,056(2)
C51	0,7369(7)	0,8642(6)	0,1533(4)	0,042(1)
C52	0,6186(8)	0,8706(6)	0,1188(5)	0,051(2)
C53	0,5047(9)	0,9634(7)	0,1195(6)	0,065(2)
C54	0,5104(8)	0,0510(7)	0,1538(5)	0,056(2)
C55	0,6262(8)	0,0449(6)	0,1873(4)	0,051(2)
C56	0,7400(8)	0,9526(6)	0,1878(4)	0,047(2)
C61	0,0517(7)	0,7659(5)	0,1140(4)	0,040(1)

A 3 [PNP][(TeCF₃)₂I]

Tabelle A3.1: Kristalldaten und Strukturbestimmung von [PNP][(TeCF₃)₂I].

Summenformel	C ₃₈ H ₃₀ F ₆ I N P ₂ Te ₂	
Molmasse (g mol ⁻¹)	1058,67	
Gitterparameter	a (pm)	1052,32(7)
	b (pm)	1310,45(8)
	c (pm)	1542,5(1)
	α (°)	68,87(1)
	β (°)	89,08(1)
	γ (°)	83,26(1)
Zellvolumen (10 ⁶ pm ³)	1969,7(2)	
Formeleinheiten	2	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P -1 (Nr. 2)	
Kristallform	prismatisch	
Farbe	orange	
Messtemperatur (K)	170	
Messgerät	IPDS II (Stoe & Cie)	
Messgeometrie	0 ≤ ω ≤ 180°; ψ = 0°	
	0 ≤ ω ≤ 106°; ψ = 90°	
	Δω = 1°	
	286 Bilder	
Belichtungszeit (min)	3	
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristalloptimierung ^[128, 129]	
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	2,402	
T _{min/max}	0,2862 / 0,6308	
Messbereich 2θ _{min/max} (°)	2,86 / 54,08	
Indexbereich	h _{min/max}	-13 / 13
	k _{min/max}	-16 / 16
	l _{min/max}	-19 / 19
F(000)	1012	
Dichte Dx (g cm ⁻³)	1,812	
R(int) / R(σ)	0,0348 / 0,0284	

Fortsetzung Tabelle A3.1

Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 ^[130] / SHELXL-97 ^[131]
gemessene Reflexe	24520
unabhängige Reflexe	8560
beobachtete Reflexe	7408
σ -Schranke	$I > 2\sigma$
GooF (beob. / sämtl. Daten)	1,055 / 1,055
R ₁ "	0,0290 / 0,0346
wR ₂ "	0,0686 / 0,0719
$\Delta\rho_{\max/\min}$ (10^6 e pm ⁻³)	1,232 / -1,020
Extinktionskoeffizient	-
Wichtung a / b	0,0344 / 2,1819
Anzahl Parameter	574
Hinterlegungsnummer	CCDC-283545

Tabelle A3.2: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm²) von [PNP][(TeCF₃)₂I].

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
I1	0,22039(2)	0,52525(2)	0,00108(2)	0,03298(6)
Te1	0,03282(2)	0,40547(2)	0,16559(1)	0,02759(6)
Te2	0,87701(2)	0,29366(2)	0,30636(2)	0,03598(6)
C1	0,1915(4)	0,3876(3)	0,2643(2)	0,0413(8)
F11	0,2330(3)	0,4851(3)	0,2497(2)	0,096(1)
F12	0,2896(3)	0,3229(4)	0,2585(3)	0,117(2)
F13	0,1604(3)	0,3576(3)	0,3524(2)	0,0774(9)
C2	0,9701(4)	0,1318(3)	0,3271(3)	0,0472(9)
F21	0,9567(5)	0,0999(3)	0,2558(3)	0,123(2)
F22	0,0912(4)	0,1185(3)	0,3365(5)	0,182(4)
F23	0,9226(5)	0,0556(3)	0,3934(3)	0,159(3)
P1	0,77062(7)	0,76379(6)	0,24727(5)	0,0246(2)
P2	0,54022(7)	0,90913(6)	0,25995(5)	0,0215(1)
N1	0,6870(2)	0,8631(2)	0,2646(2)	0,0274(5)
C11	0,9059(3)	0,7225(2)	0,3275(2)	0,0277(6)
C12	0,9759(3)	0,6182(3)	0,3522(2)	0,0336(7)

<i>Fortsetzung</i>	<i>Tabelle A3.2</i>			
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
C13	0,0815(3)	0,5913(3)	0,4123(2)	0,0398(8)
C14	0,1178(4)	0,6670(3)	0,4473(3)	0,0458(9)
C15	0,0496(4)	0,7695(4)	0,4226(3)	0,0474(9)
C16	0,9436(3)	0,7982(3)	0,3629(2)	0,0380(7)
C21	0,8314(3)	0,8068(2)	0,1317(2)	0,0266(6)
C22	0,9067(3)	0,7319(3)	0,1007(3)	0,0374(7)
C23	0,9552(4)	0,7670(3)	0,0129(3)	0,0432(8)
C24	0,9312(3)	0,8761(3)	0,9554(3)	0,0419(8)
C25	0,8583(3)	0,9512(3)	0,9854(3)	0,0401(8)
C26	0,8077(3)	0,9168(2)	0,0735(2)	0,0301(6)
C31	0,6901(3)	0,6437(2)	0,2670(2)	0,0315(7)
C32	0,6486(4)	0,6150(3)	0,1946(3)	0,0415(8)
C33	0,5781(4)	0,5266(3)	0,2139(4)	0,054(1)
C34	0,5502(4)	0,4669(3)	0,3035(4)	0,057(1)
C35	0,5911(4)	0,4942(3)	0,3756(3)	0,052(1)
C36	0,6606(3)	0,5825(3)	0,3584(3)	0,0405(8)
C41	0,5207(3)	0,0548(2)	0,1958(2)	0,0226(5)
C42	0,6203(3)	0,1157(2)	0,1980(2)	0,0256(6)
C43	0,6038(3)	0,2296(3)	0,1543(2)	0,0318(7)
C44	0,4889(3)	0,2829(2)	0,1096(2)	0,0328(7)
C45	0,3890(3)	0,2233(3)	0,1071(2)	0,0329(7)
C46	0,4049(3)	0,1090(2)	0,1501(2)	0,0289(6)
C51	0,5866(3)	0,8915(2)	0,3752(2)	0,0264(6)
C52	0,3661(3)	0,9398(3)	0,3882(2)	0,0367(7)
C53	0,3277(4)	0,9294(4)	0,4771(3)	0,0464(9)
C54	0,4088(4)	0,8717(3)	0,5523(2)	0,0469(9)
C55	0,5276(4)	0,8259(3)	0,5400(2)	0,0486(9)
C56	0,5679(4)	0,8341(3)	0,4516(2)	0,0364(7)
C61	0,4366(3)	0,8495(2)	0,2052(2)	0,0243(5)
C62	0,3466(4)	0,7826(3)	0,2532(2)	0,0381(8)
C63	0,2753(4)	0,7336(3)	0,2078(3)	0,0497(9)
C64	0,2946(4)	0,7493(3)	0,1158(3)	0,0437(8)

A 4 [PNP][(TeCF₃)₂Br]

Tabelle A4.1: Kristalldaten und Strukturbestimmung von [PNP][(TeCF₃)₂Br].

Summenformel	C ₃₈ H ₃₀ F ₆ Br N P ₂ Te ₂	
Molmasse (g mol ⁻¹)	1011,67	
Gitterparameter	a (pm)	1045,1(1)
	b (pm)	1298,3(1)
	c (pm)	1540,7(2)
	α (°)	68,06(1)
	β (°)	88,51(1)
	γ (°)	82,87(1)
Zellvolumen (10 ⁶ pm ³)	1923,7(3)	
Formeleinheiten	2	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P -1 (Nr. 2)	
Kristallform	kubisch	
Farbe	gelb	
Messtemperatur (K)	170	
Messgerät	IPDS II (Stoe & Cie)	
Messgeometrie	0 ≤ ω ≤ 180°; ψ = 0°	
	0 ≤ ω ≤ 180°; ψ = 90°	
	Δω = 2°	
	180 Bilder	
Belichtungszeit (min)	2	
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristalloptimierung ^[128,129]	
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	2,695	
T _{min/max}	0,4428 / 0,7300	
Messbereich 2θ _{min/max} (°)	2,86 / 54,14	
Indexbereich	h _{min/max}	-13 / 13
	k _{min/max}	-16 / 16
	l _{min/max}	-19 / 19
F(000)	976	
Dichte Dx (g cm ⁻³)	1,747	
R(int) / R(σ)	0,0419 / 0,0321	

Fortsetzung Tabelle A4.1

Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 ^[130] / SHELXL-97 ^[131]
gemessene Reflexe	30312
unabhängige Reflexe	8507
beobachtete Reflexe	6638
σ -Schranke	$I > 2\sigma$
GooF (beob. / sämtl. Daten)	1,065 / 1,065
R ₁ "	0,0401 / 0,0531
wR ₂ "	0,1010 / 0,1074
$\Delta\rho_{\max/\min}$ (10^6 e pm ⁻³)	1,169 / -1,237
Extinktionskoeffizient	0,0046(3)
Wichtung a / b	0.0526 / 2.5272
Anzahl Parameter	452

Tabelle A4.2: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm²) von [PNP][(TeCF₃)₂Br].

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Te1	0,03394(3)	0,91140(2)	0,15361(2)	0,03485(9)
Te2	0,87815(3)	0,79865(3)	0,29748(2)	0,0449(1)
Br1	0,21314(4)	0,02995(4)	0,00190(4)	0,0472(1)
C1	0,1895(5)	0,8975(4)	0,2527(3)	0,048(1)
F11	0,2802(5)	0,8239(7)	0,2595(4)	0,177(4)
F12	0,1537(4)	0,8787(5)	0,3395(3)	0,106(2)
F13	0,2385(8)	0,9880(6)	0,2328(4)	0,199(4)
C2	0,9777(6)	0,6347(5)	0,3304(4)	0,058(1)
F21	0,9249(7)	0,5578(4)	0,3904(5)	0,172(3)
F22	0,0877(7)	0,6199(5)	0,368(1)	0,268(7)
F23	0,0080(12)	0,6028(5)	0,2668(4)	0,246(6)
P1	0,54453(9)	0,41592(8)	0,25707(7)	0,0281(2)
P2	0,77930(9)	0,27110(8)	0,24317(7)	0,0313(2)
N1	0,6927(3)	0,3719(3)	0,2581(2)	0,0342(7)
C11	0,4419(3)	0,3527(3)	0,2047(3)	0,0299(8)
C12	0,3536(4)	0,2828(4)	0,2552(3)	0,043(1)
C13	0,2865(5)	0,2291(5)	0,2115(4)	0,054(1)

<i>Fortsetzung</i>	<i>Tabelle A4.2</i>			
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
C14	0,3070(4)	0,2440(4)	0,1191(3)	0,049(1)
C15	0,3931(4)	0,3141(4)	0,0691(3)	0,0376(9)
C16	0,4608(4)	0,3690(3)	0,1109(3)	0,0329(8)
C21	0,5198(4)	0,5641(3)	0,1919(3)	0,0296(7)
C22	0,6176(4)	0,6283(3)	0,1905(3)	0,0329(8)
C23	0,5963(4)	0,7436(4)	0,1454(3)	0,0388(9)
C24	0,4793(5)	0,7952(4)	0,1028(3)	0,045(1)
C25	0,3803(4)	0,7319(4)	0,1044(3)	0,0407(9)
C26	0,4006(4)	0,6165(4)	0,1489(3)	0,0363(9)
C31	0,4929(4)	0,3938(3)	0,3745(3)	0,0341(8)
C32	0,5759(5)	0,3338(4)	0,4503(3)	0,044(1)
C33	0,5375(6)	0,3207(5)	0,5397(3)	0,057(1)
C34	0,4171(6)	0,3649(5)	0,5548(3)	0,057(1)
C35	0,3336(5)	0,4251(5)	0,4806(3)	0,053(1)
C36	0,3713(4)	0,4407(4)	0,3904(3)	0,044(1)
C41	0,8439(4)	0,3151(3)	0,1276(3)	0,0339(8)
C42	0,9285(4)	0,2411(4)	0,1001(3)	0,044(1)
C43	0,9770(5)	0,2758(5)	0,0106(4)	0,050(1)
C44	0,9432(5)	0,3841(5)	0,9488(3)	0,051(1)
C45	0,8611(4)	0,4579(4)	0,9752(3)	0,045(1)
C46	0,8113(4)	0,4235(4)	0,0648(3)	0,0380(9)
C51	0,9124(4)	0,2275(3)	0,3258(3)	0,0334(8)
C52	0,9491(4)	0,3042(4)	0,3609(3)	0,046(1)
C53	0,0532(5)	0,2742(5)	0,4227(4)	0,054(1)
C54	0,1205(4)	0,1682(5)	0,4501(3)	0,050(1)
C55	0,0850(4)	0,0919(4)	0,4157(3)	0,045(1)
C56	0,9807(4)	0,1209(4)	0,3531(3)	0,0384(9)
C61	0,6989(4)	0,1493(3)	0,2620(3)	0,0379(9)
C62	0,6669(5)	0,1182(4)	0,1892(4)	0,048(1)
C63	0,5971(5)	0,0285(4)	0,2066(4)	0,058(1)
C64	0,5597(5)	0,9703(4)	0,2960(5)	0,061(2)
C65	0,5912(5)	0,0000(4)	0,3697(4)	0,058(1)

<i>Fortsetzung</i>		<i>Tabelle A4.2</i>		
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
C66	0,6610(4)	0,0899(4)	0,3534(4)	0,047(1)

Tabelle A4.3: Ausgewählte Abstände (pm), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von [PNP][(TeCF₃)₂Br].

Abstand			Winkel			Diederwinkel	
Te1	Te2	277,25(5)	Te2	Te1	Br1	177,70(2)	
Te1	I1	302,31(6)	C1	Te1	Te2	92,0(1)	
Te1	C1	220,4(4)	C1	Te1	Br1	85,9(1)	
Te2	C2	213,1(6)	C2	Te2	Te1	97,7(1)	
C1	F11	123,6(6)	P1	N1	P2	138,1(2)	
C1	F12	132,0(6)					
C1	F13	126,7(7)					
C2	F21	125,5(7)	Diederwinkel				
C2	F22	125,9(9)	C1	Te1	Te2	C2	74,6(2)
C2	F23	121,9(7)					
P1	N1	158,1(3)					
P2	N1	158,3(3)					
P1	C11	179,8(4)					
P1	C21	179,5(4)					
P1	C31	180,2(4)					
P2	C41	179,7(4)					
P2	C51	179,8(4)					
P2	C61	180,7(4)					

A 5 [PNP][(TeCF₃)₂Cl]

Tabelle A5.1: Kristalldaten und Strukturbestimmung von [PNP][(TeCF₃)₂Cl].

Summenformel	C ₃₈ H ₃₀ F ₆ Cl N P ₂ Te ₂	
Molmasse (g mol ⁻¹)	967,22	
Gitterparameter	a (pm)	1037,1(1)
	b (pm)	1305,0(1)
	c (pm)	1530,6(2)
	α (°)	67,44(1)
	β (°)	87,56(1)
	γ (°)	82,20(1)
Zellvolumen (10 ⁶ pm ³)	1895,2(3)	
Formeleinheiten	2	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P -1 (Nr. 2)	
Kristallform	prismatisch	
Farbe	gelb	
Messtemperatur (K)	170	
Messgerät	IPDS II (Stoe & Cie)	
Messgeometrie	0 ≤ ω ≤ 180°; ψ = 0°	
	0 ≤ ω ≤ 180°; ψ = 90°	
	Δω = 2°	
	180 Bilder	
Belichtungszeit (min)	3	
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristalloptimierung ^[128, 129]	
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	1,752	
T _{min/max}	0,2073 / 0,7292	
Messbereich 2θ _{min/max} (°)	3,29 / 58,98	
Indexbereich	h _{min/max}	-14 / 14
	k _{min/max}	-18 / 18
	l _{min/max}	-21 / 21
F(000)	940	
Dichte Dx (g cm ⁻³)	1,695	
R(int) / R(σ)	0,0504 / 0,0352	

Fortsetzung Tabelle A5.1

Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 ^[130] / SHELXL-97 ^[131]
gemessene Reflexe	37145
unabhängige Reflexe	10538
beobachtete Reflexe	8138
σ -Schranke	$I > 2\sigma$
GooF (beob. / sämtl. Daten)	1,082 / 1,082
R ₁ "	0,0466 / 0,0610
wR ₂ "	0,1216 / 0,1337
$\Delta\rho_{\max/\min}$ (10^6 e pm ⁻³)	1,670 / -1,368
Extinktionskoeffizient	0,0080(5)
Wichtung a / b	0,0657 / 2,5842
Anzahl Parameter	453

Tabelle A5.2: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm²) von [PNP]((TeCF₃)₂Cl).

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Cl1	0,7113(1)	0,53245(9)	0,5089(9)	0,0499(2)
Te1	0,53522(2)	0,41635(2)	0,64557(2)	0,03592(9)
Te2	0,7923(3)	0,29867(2)	0,79221(2)	0,0451(1)
C1	0,6844(4)	0,4117(4)	0,7452(3)	0,0457(9)
F11	0,6469(3)	0,3798(4)	0,8357(2)	0,080(1)
F12	0,7916(3)	0,3534(5)	0,7430(3)	0,128(2)
F13	0,7101(5)	0,5153(4)	0,7299(3)	0,107(2)
C2	0,4977(6)	0,1386(4)	0,8356(4)	0,057(1)
F21	0,5863(8)	0,1242(5)	0,9009(5)	0,176(3)
F22	0,5690(6)	0,1153(4)	0,7756(3)	0,142(2)
F23	0,4350(7)	0,0576(4)	0,8826(6)	0,182(4)
P1	0,94892(8)	0,07900(7)	0,24335(6)	0,0294(2)
P2	0,71189(8)	0,22345(8)	0,26115(7)	0,0324(2)
N1	0,7992(3)	0,1221(3)	0,2466(2)	0,0358(6)
C11	0,9770(3)	0,9307(3)	0,3086(2)	0,0310(6)
C12	0,0990(3)	0,8782(3)	0,3491(3)	0,0364(7)
C13	0,1208(4)	0,7629(3)	0,3955(3)	0,0427(9)

<i>Fortsetzung</i>	<i>Tabelle A5.2</i>			
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
C14	0,0219(4)	0,6997(3)	0,4018(3)	0,0451(9)
C15	0,8999(4)	0,7507(3)	0,3618(3)	0,0427(8)
C16	0,8771(3)	0,8656(3)	0,3150(3)	0,0354(7)
C21	0,9980(4)	0,1043(3)	0,1231(3)	0,0356(7)
C22	0,1210(4)	0,0597(4)	0,1040(3)	0,0438(9)
C23	0,1573(5)	0,0796(4)	0,0116(3)	0,052(1)
C24	0,0710(6)	0,1426(5)	0,9379(4)	0,060(1)
C25	0,9495(6)	0,1848(5)	0,9567(3)	0,061(1)
C26	0,9120(4)	0,1657(4)	0,0492(3)	0,0463(9)
C31	0,0528(3)	0,1419(3)	0,2940(2)	0,0305(6)
C32	0,1411(4)	0,2119(4)	0,2418(3)	0,0430(9)
C33	0,2074(4)	0,2665(4)	0,2838(3)	0,050(1)
C34	0,1856(4)	0,2529(4)	0,3770(3)	0,0435(9)
C35	0,0995(3)	0,1817(3)	0,4301(3)	0,0377(8)
C36	0,0330(3)	0,1262(3)	0,3890(3)	0,0345(7)
C41	0,7931(3)	0,3442(3)	0,2425(3)	0,0382(8)
C42	0,8380(4)	0,4023(4)	0,1523(4)	0,049(1)
C43	0,9072(5)	0,4917(4)	0,1367(4)	0,060(1)
C44	0,9319(5)	0,5226(4)	0,2107(5)	0,0619(14)
C45	0,8865(5)	0,4665(4)	0,2996(4)	0,0614(14)
C46	0,8174(4)	0,3767(4)	0,3170(4)	0,0492(10)
C51	0,6442(3)	0,1793(3)	0,3780(3)	0,0349(7)
C52	0,6836(3)	0,0723(3)	0,4440(3)	0,0384(8)
C53	0,6329(4)	0,0385(4)	0,5349(3)	0,0439(9)
C54	0,5447(4)	0,1116(4)	0,5600(3)	0,049(1)
C55	0,5041(4)	0,2180(4)	0,4947(3)	0,048(1)
C56	0,5531(4)	0,2515(4)	0,4039(3)	0,0438(9)
C61	0,5796(3)	0,2698(3)	0,1764(3)	0,0338(7)
C62	0,5409(4)	0,1935(4)	0,1430(3)	0,0457(9)
C63	0,4389(4)	0,2244(5)	0,0786(4)	0,054(1)
C64	0,3751(4)	0,3346(4)	0,0477(3)	0,051(1)
C65	0,4114(4)	0,4089(4)	0,0817(3)	0,0460(9)

Fortsetzung	Tabelle A5.2			
Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
C66	0,5151(3)	0,3781(3)	0,1459(3)	0,0389(8)

Tabelle A5.3: Ausgewählte Abstände (pm), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von [PNP][(TeCF₃)₂Cl].

Abstand			Winkel				Diederwinkel
Te1	Te2	278,10(5)	Te2	Te1	C11	175,02(2)	
Te1	C11	283,5(1)	C1	Te1	Te2	91,9(1)	
Te1	C1	219,7(4)	C1	Te1	C11	83,2(1)	
Te2	C2	215,0(5)	C2	Te2	Te1	97,7(1)	
C1	F11	134,1(6)	P1	N1	P2	138,3(2)	
C1	F12	126,6(5)					
C1	F13	134,3(6)	Diederwinkel				
C2	F21	132,8(8)	C1	Te1	Te2	C2	71,3(2)
C2	F22	125,6(6)					
C2	F23	127,3(7)					
P1	N1	158,4(3)					
P2	N1	158,1(3)					
P1	C11	179,3(4)					
P1	C21	180,3(4)					
P1	C31	179,9(3)					
P2	C41	180,8(4)					
P2	C51	179,8(4)					
P2	C61	180,4(4)					

A 6 [PNP][TeCF₃I₂]

Tabelle A6.1: Kristalldaten und Strukturbestimmung von [PNP][TeCF₃I₂].

Summenformel	C ₃₇ H ₃₀ F ₃ I ₂ N P ₂ Te	
Molmasse (g mol ⁻¹)	988,96	
Gitterparameter	a (pm)	1143,22(5)
	b (pm)	1844,15(7)
	c (pm)	1805,20(9)
	α (°)	90,00
	β (°)	108,163(4)
	γ (°)	90,00
Zellvolumen (10 ⁶ pm ³)	3616,2(3)	
Formeleinheiten	4	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P 2 ₁ /c (Nr. 14)	
Kristallform	prismatisch	
Farbe	rot	
Messtemperatur (K)	170	
Messgerät	IPDS II (Stoe & Cie)	
Messgeometrie	0 ≤ ω ≤ 180°; ψ = 0°	
	0 ≤ ω ≤ 102°; ψ = 90°	
	Δω = 1°	
	222 Bilder	
Belichtungszeit (min)	2	
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristalloptimierung ^[128, 129]	
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	2,661	
T _{min/max}	0,1173/ 0,5925	
Messbereich 2θ _{min/max} (°)	3,04 / 54,17	
Indexbereich	h _{min/max}	-13 / 14
	k _{min/max}	-23 / 23
	l _{min/max}	-23 / 23
F(000)	1896	
Dichte Dx (g cm ⁻³)	1,816	
R(int) / R(σ)	0,0513 / 0,0271	

Fortsetzung Tabelle A6.1

Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 ^[130] / SHELXL-97 ^[131]
gemessene Reflexe	47374
unabhängige Reflexe	7937
beobachtete Reflexe	6600
σ -Schranke	$I > 2\sigma$
GooF (beob. / sämtl. Daten)	1,024 / 1,024
R ₁ "	0,0259 / 0,0337
wR ₂ "	0,0627 / 0,0647
$\Delta\rho_{\max/\min}$ (10^6 e pm ⁻³)	0,593 / -1,001
Extinktionskoeffizient	-
Wichtung a / b	0,0393 / 0
Anzahl Parameter	535
Hinterlegungsnummer	CCDC-283547

Tabelle A6.2: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm²) von [PNP][TeCF₃I₂].

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Te1	0,17830(2)	0,96033(1)	0,61166(1)	0,03001(5)
I2	0,33066(2)	0,82916(1)	0,63104(1)	0,03883(6)
I3	0,03313(2)	0,09440(1)	0,59241(1)	0,03702(6)
C1	0,2573(3)	0,9873(2)	0,7363(2)	0,0363(6)
F1	0,2917(3)	0,0557(1)	0,7489(1)	0,0892(9)
F2	0,1791(2)	0,9764(2)	0,7753(1)	0,0833(9)
F3	0,3578(2)	0,9501(2)	0,7730(1)	0,0820(8)
P1	0,82139(5)	0,87935(3)	0,80628(3)	0,0212(1)
P2	0,78343(6)	0,03800(3)	0,82505(4)	0,0212(1)
N1	0,8241(2)	0,9566(1)	0,8444(1)	0,0256(4)
C11	0,7810(2)	0,8781(1)	0,7015(1)	0,0225(5)
C12	0,6819(2)	0,8373(1)	0,6562(2)	0,0257(5)
C13	0,6564(2)	0,8357(2)	0,5760(2)	0,0300(6)
C14	0,7281(3)	0,8740(2)	0,5407(2)	0,0308(6)
C15	0,8257(3)	0,9162(2)	0,5854(2)	0,0308(6)
C16	0,8519(2)	0,9182(2)	0,6656(2)	0,0271(5)

<i>Fortsetzung</i>	<i>Tabelle A6.2</i>			
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
C21	0,9717(2)	0,8389(1)	0,8434(1)	0,0236(5)
C22	0,0298(3)	0,8391(2)	0,9241(2)	0,0355(6)
C23	0,1460(3)	0,8097(2)	0,9547(2)	0,0385(7)
C24	0,2062(3)	0,7812(2)	0,9058(2)	0,0331(6)
C25	0,1501(3)	0,7808(2)	0,8266(2)	0,0413(7)
C26	0,0321(3)	0,8089(2)	0,7951(2)	0,0368(6)
C31	0,7126(2)	0,8214(1)	0,8310(1)	0,0237(5)
C32	0,6094(2)	0,8518(2)	0,8446(2)	0,0287(5)
C33	0,5184(3)	0,8068(2)	0,8551(2)	0,0347(6)
C34	0,5302(3)	0,7324(2)	0,8527(2)	0,0348(6)
C35	0,6332(3)	0,7020(2)	0,8398(2)	0,0347(6)
C36	0,7245(3)	0,7463(2)	0,8290(2)	0,0297(5)
C41	0,6812(2)	0,0652(2)	0,8787(1)	0,0253(5)
C42	0,5921(3)	0,1182(2)	0,8510(2)	0,0318(6)
C43	0,5171(3)	0,1387(2)	0,8950(2)	0,0414(7)
C44	0,5320(3)	0,1068(2)	0,9665(2)	0,0443(8)
C45	0,6219(3)	0,0552(2)	0,9950(2)	0,0451(8)
C46	0,6964(3)	0,0333(2)	0,9511(2)	0,0338(6)
C51	0,9164(2)	0,0959(1)	0,8566(1)	0,0251(5)
C52	0,9021(3)	0,1704(2)	0,8635(2)	0,0306(6)
C53	0,0047(3)	0,2147(2)	0,8900(2)	0,0404(7)
C54	0,1211(3)	0,1846(2)	0,9074(2)	0,0488(9)
C55	0,1360(3)	0,1111(2)	0,8996(2)	0,0482(8)
C56	0,0336(3)	0,0662(2)	0,8748(2)	0,0349(6)
C61	0,7045(2)	0,0559(1)	0,7240(1)	0,0235(5)
C62	0,7630(2)	0,0918(2)	0,6775(2)	0,0262(5)
C63	0,7026(3)	0,0983(2)	0,5974(2)	0,0284(5)
C64	0,5859(2)	0,0701(2)	0,5652(2)	0,0286(5)
C65	0,5275(3)	0,0344(2)	0,6116(2)	0,0302(6)
C66	0,5865(2)	0,0266(2)	0,6907(2)	0,0270(5)

Tabelle A6.3: Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) von [PNP][TeCF₃I₂].

Abstand			Winkel			
Te1	I2	293,74(3)	I2	Te1	I3	178,098(8)
Te1	I3	293,74(3)	C1	Te1	I2	91,44(8)
Te1	C1	220,5(3)	C1	Te1	I3	88,14(8)
C1	F1	132,0(4)	P1	N1	P2	142,9(2)
C1	F2	131,4(4)				
C1	F3	132,5(4)				
P1	N1	157,9(2)				
P2	N1	157,7(2)				
P1	C11	180,2(2)				
P1	C21	180,1(3)				
P1	C31	179,8(2)				
P2	C41	180,5(2)				
P2	C51	179,8(3)				
P2	C61	179,6(2)				

A 7 [PNP][TeCF₃Br₂]

Tabelle A7.1: Kristalldaten und Strukturbestimmung von [PNP][TeCF₃Br₂].

Summenformel	C ₃₇ H ₃₀ Br ₂ F ₃ N P ₂ Te	
Molmasse (g mol ⁻¹)	894,98	
Gitterparameter	a (pm)	1117,2(1)
	b (pm)	1204,9(1)
	c (pm)	1363,9(2)
	α (°)	75,19(1)
	β (°)	81,09(1)
	γ (°)	82,72(1)
Zellvolumen (10 ⁶ pm ³)	1746,2(3)	
Formeleinheiten	2	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P -1 (Nr. 2)	
Kristallform	prismatisch	
Farbe	gelb	
Messtemperatur (K)	120	
Messgerät	IPDS II (Stoe & Cie)	
Messgeometrie	0 ≤ ω ≤ 180°; ψ = 0°	
	0 ≤ ω ≤ 154°; ψ = 90°	
	Δω = 2°	
	167 Bilder	
Belichtungszeit (min)	5	
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristalloptimierung ^[128, 129]	
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	3,276	
T _{min/max}	0,2148 / 0,3346	
Messbereich 2θ _{min/max} (°)	3,08 / 58,93	
Indexbereich	h _{min/max}	-15 / 15
	k _{min/max}	-16 / 16
	l _{min/max}	-18 / 18
F(000)	876	
Dichte Dx (g cm ⁻³)	1,702	
R(int) / R(σ)	0,0509 / 0,0455	

Fortsetzung Tabelle A7.1

Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 ^[130] / SHELXL-97 ^[131]
gemessene Reflexe	31717
unabhängige Reflexe	9723
beobachtete Reflexe	6616
σ -Schranke	$I > 2\sigma$
GooF (beob. / sämtl. Daten)	1,020 / 1,020
R ₁ "	0,0394 / 0,0680
wR ₂ "	0,0904 / 0,1031
$\Delta\rho_{\max/\min}$ (10^6 e pm ⁻³)	1,325 / -1,070
Extinktionskoeffizient	0,0045(4)
Wichtung a / b	0,0506 / 0,7481
Anzahl Parameter	536

Tabelle A7.2: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm²) von [PNP][TeCF₃Br₂].

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Te1	0,96677(2)	0,36814(2)	0,28659(2)	0,03164(8)
Br1	0,15816(4)	0,49296(3)	0,21430(4)	0,0453(1)
Br2	0,76896(4)	0,24222(4)	0,34622(4)	0,0480(1)
C1	0,8635(4)	0,4953(4)	0,1802(4)	0,0488(11)
F1	0,8681(5)	0,5984(3)	0,1858(5)	0,139(2)
F2	0,9082(6)	0,5025(7)	0,0857(3)	0,190(4)
F3	0,7550(4)	0,4778(4)	0,1835(5)	0,146(3)
P1	0,39916(7)	0,77053(7)	0,19867(6)	0,0226(2)
P2	0,17764(7)	0,92811(7)	0,23828(6)	0,0228(2)
N1	0,2707(3)	0,8411(2)	0,1887(2)	0,0269(6)
C11	0,5121(3)	0,8540(3)	0,2191(3)	0,0255(6)
C12	0,5951(3)	0,8074(3)	0,2880(3)	0,0347(8)
C13	0,6777(4)	0,8761(4)	0,3041(4)	0,045(1)
C14	0,6771(4)	0,9907(4)	0,2518(4)	0,044(1)
C15	0,5960(4)	0,0366(3)	0,1813(4)	0,0429(9)
C16	0,5143(3)	0,9688(3)	0,1645(3)	0,0343(8)
C21	0,4529(3)	0,7261(3)	0,0818(2)	0,0254(6)

<i>Fortsetzung</i>	<i>Tabelle A7.2</i>			
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
C22	0,5768(3)	0,7137(3)	0,0483(3)	0,0323(7)
C23	0,6176(4)	0,6662(3)	0,9645(3)	0,0392(9)
C24	0,5346(4)	0,6330(3)	0,9149(3)	0,0401(9)
C25	0,4115(4)	0,6483(3)	0,9465(3)	0,0390(8)
C26	0,3694(4)	0,6938(3)	0,0308(3)	0,0323(7)
C31	0,3961(3)	0,6389(3)	0,2989(3)	0,0255(6)
C32	0,4728(3)	0,5413(3)	0,2863(3)	0,0295(7)
C33	0,4705(4)	0,4406(3)	0,3627(3)	0,0360(8)
C34	0,3906(4)	0,4364(3)	0,4523(3)	0,0361(8)
C35	0,3148(4)	0,5322(3)	0,4659(3)	0,0338(8)
C36	0,3176(3)	0,6336(3)	0,3892(3)	0,0292(7)
C41	0,0633(3)	0,8520(3)	0,3306(3)	0,0254(6)
C42	0,0391(3)	0,7446(3)	0,3220(3)	0,0304(7)
C43	0,9580(3)	0,6806(3)	0,3964(3)	0,0351(8)
C44	0,9015(3)	0,7232(3)	0,4784(3)	0,0328(7)
C45	0,9230(3)	0,8318(3)	0,4855(3)	0,0312(7)
C46	0,0037(3)	0,8960(3)	0,4120(3)	0,0286(7)
C51	0,1051(3)	0,0291(3)	0,1380(3)	0,0258(6)
C52	0,1571(3)	0,0421(3)	0,0363(3)	0,0328(7)
C53	0,1033(4)	0,1237(4)	0,9600(3)	0,0391(8)
C54	0,9984(4)	0,1915(3)	0,9856(3)	0,0399(9)
C55	0,9463(4)	0,1774(3)	0,0856(3)	0,0375(8)
C56	0,9993(3)	0,0965(3)	0,1628(3)	0,0312(7)
C61	0,2462(3)	0,0108(3)	0,3049(2)	0,0246(6)
C62	0,2938(3)	0,9544(3)	0,3948(3)	0,0291(7)
C63	0,3581(3)	0,0123(3)	0,4425(3)	0,0334(7)
C64	0,3750(3)	0,1279(3)	0,3995(3)	0,0339(8)
C65	0,3250(3)	0,1857(3)	0,3119(3)	0,0316(7)
C66	0,2612(3)	0,1281(3)	0,2637(3)	0,0287(7)

Tabelle A7.3: Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) von [PNP][TeCF₃Br₂].

Abstand			Winkel			
Te1	Br1	268,50(6)	Br1	Te1	Br2	175,92(2)
Te1	Br2	274,03(6)	C1	Te1	Br1	87,9(1)
Te1	C1	217,2(4)	C1	Te1	Br2	89,3(1)
C1	F1	127,2(6)	P1	N1	P2	142,1(2)
C1	F2	129,3(7)				
C1	F3	124,9(5)				
P1	N1	157,9(3)				
P2	N1	158,3(3)				
P1	C11	180,5(3)				
P1	C21	180,2(3)				
P1	C31	181,0(3)				
P2	C41	180,7(3)				
P2	C51	180,3(3)				
P2	C61	181,0(3)				

A 8 [PNP][TeCF₃Cl₂]

Tabelle A8.1: Kristalldaten und Strukturbestimmung von [PNP][TeCF₃Cl₂].

Summenformel	C ₃₇ H ₃₀ Cl ₂ F ₃ N P ₂ Te	
Molmasse (g mol ⁻¹)	806,06	
Gitterparameter	a (pm)	1101,3(1)
	b (pm)	1283,3(1)
	c (pm)	2576,0(4)
	α (°)	90,0
	β (°)	106,4(1)
	γ (°)	90,0
Zellvolumen (10 ⁶ pm ³)	3492,2(8)	
Formeleinheiten	4	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P 2 ₁ /c (Nr. 14)	
Kristallform	prismatisch	
Farbe	gelb	
Messtemperatur (K)	293	
Messgerät	IPDS I (Stoe & Cie)	
Messgeometrie	0 ≤ ω ≤ 200	
	Δω = 2°	
	100 Bilder	
Belichtungszeit (min)	6	
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristalloptimierung ^[128, 129]	
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	1,140	
T _{min/max}	0,5989 / 0,7656	
Messbereich 2θ _{min/max} (°)	4,8 / 55,9	
Indexbereich	h _{min/max}	-14 / 14
	k _{min/max}	-16 / 16
	l _{min/max}	-33 / 34
F(000)	1608	
Dichte Dx (g cm ⁻³)	1,533	
R(int) / R(σ)	0,0711 / 0,0747	
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 ^[130] / SHELXL-97 ^[131]	

Fortsetzung Tabelle A8.1

gemessene Reflexe	30863
unabhängige Reflexe	8408
beobachtete Reflexe	4881
σ -Schranke	$I > 2\sigma$
GooF (beob. / sämtl. Daten)	0,934 / 0,934
R_1 "	0,0505 / 0,1004
wR_2 "	0,0955 / 0,1090
$\Delta\rho_{\max/\min}$ (10^6 e pm^{-3})	0,806 / -0,538
Extinktionskoeffizient	0,0045(4)
Wichtung a / b	0,0531 / -
Anzahl Parameter	535

Tabelle A8.2: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm^2) von [PNP][(TeCF₃)Cl₂].

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Te1	0,27060(3)	0,66324(2)	0,01619(1)	0,0465(1)
Cl2	0,4426(1)	0,6871(1)	0,96995(6)	0,0710(4)
Cl3	0,9057(1)	0,6583(1)	0,06400(5)	0,0593(3)
C1	0,2010(5)	0,8176(4)	0,9874(2)	0,065(1)
F1	0,0796(3)	0,8275(3)	0,9753(2)	0,094(1)
F2	0,2305(6)	0,8445(5)	0,9450(3)	0,202(4)
F3	0,2442(5)	0,8904(3)	0,0218(3)	0,181(3)
P1	0,77096(9)	0,87258(7)	0,78337(4)	0,0303(2)
P3	0,56007(8)	0,86393(7)	0,83323(4)	0,0294(2)
N1	0,6410(3)	0,8996(2)	0,7945(1)	0,0359(7)
C11	0,4156(3)	0,8045(3)	0,7943(2)	0,0348(8)
C12	0,3840(4)	0,8049(4)	0,7381(2)	0,047(1)
C13	0,2699(5)	0,7643(4)	0,7077(2)	0,066(2)
C14	0,1882(5)	0,7217(4)	0,7324(3)	0,068(2)
C15	0,2166(5)	0,7193(5)	0,7877(3)	0,068(2)
C16	0,3312(4)	0,7604(4)	0,8191(2)	0,053(1)
C21	0,5168(3)	0,9759(3)	0,8656(1)	0,0319(8)
C22	0,5268(4)	0,0751(3)	0,8452(2)	0,0407(9)

<i>Fortsetzung</i>	<i>Tabelle A8.2</i>			
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
C23	0,4888(5)	0,1610(4)	0,8687(2)	0,052(1)
C24	0,4404(4)	0,1501(4)	0,9118(2)	0,050(1)
C25	0,4297(4)	0,0534(4)	0,9321(2)	0,049(1)
C26	0,4672(4)	0,9660(4)	0,9090(2)	0,0413(9)
C31	0,6393(3)	0,7736(3)	0,8849(1)	0,0338(8)
C32	0,6308(4)	0,6689(3)	0,87448(2)	0,0418(9)
C33	0,7056(5)	0,5987(4)	0,9111(2)	0,054(1)
C34	0,7883(5)	0,6353(4)	0,9581(2)	0,056(1)
C35	0,7954(4)	0,7390(4)	0,9693(2)	0,054(1)
C36	0,7218(4)	0,8106(4)	0,9333(2)	0,045(1)
C41	0,7521(3)	0,8913(3)	0,7121(2)	0,0345(8)
C42	0,8336(4)	0,8444(4)	0,68678(2)	0,0442(9)
C43	0,8186(5)	0,8632(4)	0,6320(2)	0,057(1)
C44	0,7234(6)	0,9270(4)	0,6036(2)	0,064(1)
C45	0,6418(6)	0,9729(5)	0,6279(2)	0,068(2)
C46	0,6560(5)	0,9562(4)	0,6829(2)	0,051(1)
C51	0,8238(3)	0,7418(3)	0,7987(2)	0,0339(8)
C52	0,7578(5)	0,6603(4)	0,7667(2)	0,049(1)
C53	0,7923(6)	0,5580(4)	0,7799(2)	0,060(1)
C54	0,8894(6)	0,5344(4)	0,8239(2)	0,063(1)
C55	0,9556(5)	0,6117(4)	0,8562(2)	0,060(1)
C56	0,9226(4)	0,7160(4)	0,8436(2)	0,044(1)
C61	0,8958(3)	0,9561(3)	0,8216(2)	0,0341(8)
C62	0,8797(4)	0,0127(3)	0,8647(2)	0,046(1)
C63	0,9774(5)	0,0736(4)	0,8956(2)	0,058(1)
C64	0,0906(5)	0,0783(4)	0,8840(2)	0,055(1)
C65	0,1081(4)	0,0230(4)	0,8417(2)	0,059(1)
C66	0,0108(4)	0,9625(4)	0,8096(2)	0,053(1)

Tabelle A8.3: Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) von [PNP][(TeCF₃)Cl₂].

Abstand			Winkel			
Te1	Cl2	252,5(1)	Cl2	Te1	Cl3	174,45(5)
Te1	Cl3	257,7(1)	C1	Te1	Cl2	88,2(1)
Te1	C1	217,7(5)	C1	Te1	Cl3	86,9(1)
C1	F1	129,0(6)	P1	N1	P3	138,9(2)
C1	F2	127,2(7)				
C1	F3	128,3(7)				
P1	N1	157,5(3)				
P3	N1	158,2(3)				
P1	C41	180,4(4)				
P1	C51	179,6(4)				
P1	C61	180,2(4)				
P3	C11	179,3(4)				
P3	C21	179,2(4)				
P3	C31	179,5(4)				

A 9 [PNP][SeCF₃Cl₂]

Tabelle A9.1: Kristalldaten und Strukturbestimmung von [PNP][SeCF₃Cl₂].

Summenformel	C ₃₇ H ₃₀ Cl ₂ F ₃ N P ₂ Se
Molmasse (g mol ⁻¹)	757,42
Gitterparameter	a (pm) 1773,7(2)
	b (pm) 996,0(1)
	c (pm) 2120,8(3)
	α (°) 90,00
	β (°) 102,23(2)
	γ (°) 90,00
Zellvolumen (10 ⁶ pm ³)	3578,3(8)
Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /c (Nr. 14)
Kristallform	Block
Farbe	gelb
Messtemperatur (K)	293
Messgerät	IPDS I (Stoe & Cie)
Messgeometrie	0 ≤ ω ≤ 200°
	Δω = 2°
	100 Bilder
Belichtungszeit (min)	5
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristalloptimierung ^[128, 129]
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	1,327
T _{min/max}	0,6840 / 0,7526
Messbereich 2θ _{min/max} (°)	4,9 / 50,9
Indexbereich	h _{min/max} -23 / 23
	k _{min/max} -12 / 12
	l _{min/max} -88 / 28
F(000)	1536
Dichte Dx (g cm ⁻³)	1,402
R(int) / R(σ)	0,1115 / 0,1473
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 ^[130] / SHELXL-97 ^[131]

Fortsetzung Tabelle A9.2

gemessene Reflexe	34483
unabhängige Reflexe	8375
beobachtete Reflexe	2936
σ -Schranke	$I > 2\sigma$
GooF (beob. / sämtl. Daten)	0,904 / 0,904
R_1 "	0,1045 / 0,2206
wR_2 "	0,2790 / 0,3331
$\Delta\rho_{\max/\min}$ (10^6 e pm^{-3})	2,312 / -0,810
Extinktionskoeffizient	0.000
Wichtung a / b	0,1845 / -
Anzahl Parameter	416

Tabelle A9.2: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm^2) von [PNP][SeCF₃Cl₂].

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Se1	0,76916(7)	0,7609(1)	0,80959(6)	0,0741(4)
Cl1	0,8589(1)	0,6380(2)	0,8981(1)	0,0514(6)
Cl2	0,6811(1)	0,9013(3)	0,7281(1)	0,0678(7)
C1	0,7007(7)	0,610(1)	0,7921(7)	0,089(4)
F1	0,7210(8)	0,516(1)	0,765(1)	0,27(1)
F2	0,679(1)	0,564(2)	0,8391(7)	0,31(1)
F3	0,6352(8)	0,627(1)	0,758(1)	0,30(1)
P1	0,6594(1)	0,2864(2)	0,5621(1)	0,0492(6)
P2	0,8291(1)	0,2152(3)	0,5826(1)	0,0500(6)
N1	0,7397(4)	0,2146(8)	0,5883(4)	0,059(2)
C11	0,6006(5)	0,1959(10)	0,4971(4)	0,056(2)
C12	0,6142(6)	0,0585(11)	0,4900(5)	0,068(3)
C13	0,5673(7)	0,987(1)	0,4411(6)	0,081(3)
C14	0,5099(7)	0,045(1)	0,3988(6)	0,084(4)
C15	0,4931(7)	0,179(2)	0,4049(6)	0,088(4)
C16	0,5385(6)	0,255(1)	0,4533(5)	0,077(3)
C21	0,6065(5)	0,295(1)	0,6257(4)	0,057(2)
C22	0,6385(6)	0,242(1)	0,6855(5)	0,070(3)

<i>Fortsetzung</i>		<i>Tabelle A9.2</i>		
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
C23	0,5965(9)	0,252(2)	0,7351(6)	0,103(5)
C24	0,5222(9)	0,314(2)	0,7226(7)	0,108(5)
C25	0,4897(7)	0,367(2)	0,6629(7)	0,096(4)
C26	0,5325(6)	0,357(2)	0,6164(6)	0,081(3)
C31	0,6689(5)	0,456(1)	0,5339(5)	0,056(2)
C32	0,6711(6)	0,565(1)	0,5770(6)	0,073(3)
C33	0,6900(7)	0,691(1)	0,5578(8)	0,099(4)
C34	0,7063(8)	0,714(2)	0,5008(9)	0,104(5)
C35	0,7052(8)	0,607(2)	0,4574(9)	0,119(6)
C36	0,6842(7)	0,476(1)	0,4743(6)	0,084(4)
C41	0,8888(5)	0,313(1)	0,6447(4)	0,055(2)
C42	0,9702(5)	0,304(1)	0,6567(5)	0,070(3)
C43	1,0159(7)	0,387(1)	0,7058(6)	0,086(4)
C44	0,9803(6)	0,470(1)	0,7412(6)	0,083(4)
C45	0,9018(8)	0,474(2)	0,7313(6)	0,101(5)
C46	0,8540(6)	0,398(1)	0,6841(5)	0,074(3)
C51	0,8461(5)	0,278(1)	0,5079(4)	0,055(2)
C52	0,8198(7)	0,206(1)	0,4521(5)	0,071(3)
C53	0,8274(9)	0,254(2)	0,3922(6)	0,092(4)
C54	0,8580(9)	0,377(2)	0,3873(7)	0,111(5)
C55	0,8858(8)	0,452(2)	0,4420(7)	0,095(4)
C56	0,8803(6)	0,403(1)	0,5013(6)	0,078(3)
C61	0,8661(5)	0,047(1)	0,5917(4)	0,053(2)
C62	0,9296(7)	0,007(1)	0,5657(5)	0,076(3)
C63	0,9617(8)	0,978(1)	0,5799(6)	0,087(4)
C64	0,9269(8)	0,789(1)	0,6152(6)	0,082(3)
C65	0,8626(7)	0,827(1)	0,6388(6)	0,080(3)
C66	0,8317(6)	0,958(1)	0,6284(5)	0,068(3)

Tabelle A9.3: Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) von [PNP][SeCF₃Cl₂].

Abstand			Winkel			
Se1	Cl1	249,2(2)	Cl1	Se1	Cl2	174,8(1)
Se1	Cl2	248,2(3)	C1	Se1	Cl1	91,4(5)
Se1	C1	190,4(14)	C1	Se1	Cl2	92,4(5)
C1	F1	119,1(15)	P1	N1	P2	142,0(5)
C1	F2	123,0(16)				
C1	F3	122,6(17)				
P1	N1	156,1(8)				
P2	N1	158,5(7)				
P1	C11	177,7(10)				
P1	C21	178,8(9)				
P1	C31	180,8(10)				
P2	C41	178,4(10)				
P2	C51	178,5(9)				
P2	C61	178,7(10)				

A 10 [NMe₄]₂[SeBr₆]

Tabelle A10.1: Kristalldaten und Strukturbestimmung von [NMe₄]₂[SeBr₆].

Summenformel	C ₈ H ₂₄ Br ₆ N ₂ Se	
Molmasse (g mol ⁻¹)	757,42	
Gitterparameter	a (pm)	2665,3(3)
	b (pm)	2665,3(3)
	c (pm)	2665,3(3)
	α (°)	90,00
	β (°)	90,00
	γ (°)	90,00
Zellvolumen (10 ⁶ pm ³)	18935(3)	
Formeleinheiten	48	
Kristallsystem	kubisch	
Raumgruppe	F d -3 c (Nr. 228)	
Kristallform	Prismatisch	
Farbe	rot	
Messtemperatur (K)	170	
Messgerät	IPDS II (Stoe & Cie)	
Messgeometrie	0 ≤ ω ≤ 180°, φ = 0°	
	0 ≤ ω ≤ 140°, φ = 90°	
	Δω = 2°	
	160 Bilder	
Belichtungszeit (min)	12	
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristalloptimierung ^[128, 129]	
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	17,557	
T _{min/max}	0.0745 / 0.1341	
Messbereich 2θ _{min/max} (°)	2,91 / 53,26	
Indexbereich	h _{min/max}	-34 / 34
	k _{min/max}	-34 / 33
	l _{min/max}	-34 / 34
F(000)	15840	
Dichte Dx (g cm ⁻³)	2,975	
R(int) / R(σ)	0,1679 / 0.0288	

Fortsetzung Tabelle A10.1

Strukturlösung / -verfeinerung	SHELXS-97 ^[130] / SHELXL-97 ^[131]
gemessene Reflexe	55180
unabhängige Reflexe	8375
beobachtete Reflexe	2936
σ -Schranke	$I > 2\sigma$
GooF (beob. / sämtl. Daten)	1,716 / 1,716
R ₁ "	0,1705 / 0,2123
wR ₂ "	0,4686 / 0,4933
$\Delta\rho_{\max/\min}$ (10^6 e pm ⁻³)	8,12 / -2,62
Extinktionskoeffizient	0,00002(2)
Wichtung a / b	0,20000 / -
Anzahl Parameter	907

Tabelle A10.2: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm²) von $[NMe_4]_2[SeBr_6]$.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Se1	0.0000	0.5000	0.0000	0.0599(16)
Br2	0.00879(11)	0.49087(11)	0.09581(10)	0.0756(15)
Cl	0.1374(15)	0.4107(18)	0.0781(14)	0.109(12)
N1	0.1250	0.3750	0.1250	0.067(11)
C2	0.0005(7)	0.4998(7)	0.2070(6)	0.048(8)
N2	0.1250	0.6250	0.1250	0.062(16)

Tabelle A10.3: Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) von $[NMe_4]_2[SeBr_6]$.

Abstand			Winkel			
Se1	Br2	2.576(3)	Br2	Se1	Br2*	89.30(9)

A 11 [PNP][Br₃]

Tabelle A11.1: Kristalldaten und Strukturbestimmung von [PNP][Br₃].

Summenformel	C ₃₆ H ₃₀ Br ₃ N P ₂	
Molmasse (g mol ⁻¹)	894,98	
Gitterparameter	a (pm)	1610,6(1)
	b (pm)	2939,5(2)
	c (pm)	2950,8(2)
	α (°)	90
	β (°)	90
	γ (°)	90
Zellvolumen (10 ⁶ pm ³)	13969,7(16)	
Formeleinheiten	16	
Kristallsystem	orthorhombic	
Raumgruppe	I b c a (Nr. 73)	
Kristallform	kubisch	
Farbe	rot	
Messtemperatur (K)	170	
Messgerät	IPDS II (Stoe & Cie)	
Messgeometrie	0 ≤ ω ≤ 180°; ψ = 0°	
	0 ≤ ω ≤ 180°; ψ = 90°	
	Δω = 2°	
	180 Bilder	
Belichtungszeit (min)	3	
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristalloptimierung ^[128, 129]	
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	3,582	
T _{min/max}	0,1614 / 0,2752	
Messbereich 2θ _{min/max} (°)	2,00 / 55,00	
Indexbereich	h _{min/max}	-20 / 20
	k _{min/max}	-37 / 37
	l _{min/max}	-38 / 38
F(000)	6208	
Dichte Dx (g cm ⁻³)	1,480	
R(int) / R(σ)	0,0998 / 0,0497	

Fortsetzung Tabelle A11.1

Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 ^[130] / SHELXL-97 ^[131]
gemessene Reflexe	105026
unabhängige Reflexe	7846
beobachtete Reflexe	4283
σ -Schranke	$I > 2\sigma$
GooF (beob. / sämtl. Daten)	1,020 / 1,020
R ₁ "	0,1158 / 0,1657
wR ₂ "	0,3196 / 0,3541
$\Delta\rho_{\max/\min}$ (10^6 e pm ⁻³)	2,190 / -1,214
Extinktionskoeffizient	0,002663(4)
Wichtung a / b	0,2000 / 0,000
Anzahl Parameter	382

Tabelle A11.2: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm²) von [PNP][Br₃].

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Br01	0,12739(8)	0,0000	0,2500	0,1176(10)
Br02	0,2500	0,71467(7)	0,5000	0,0908(6)
Br03	0,12744(7)	0,94117(6)	0,18560(6)	0,1187(8)
Br04	0,15280(12)	0,71160(6)	0,43135(5)	0,1080(6)
P005	0,21552(12)	0,96390(7)	0,45393(6)	0,0440(5)
P006	0,03213(12)	0,79734(7)	0,27022(7)	0,0452(5)
N007	0,2500	0,9432(3)	0,5000	0,046(2)
N008	0,0000	0,7500	0,2886(3)	0,048(2)
C11	0,0573(5)	0,7991(3)	0,2108(3)	0,051(2)
C12	0,1304(6)	0,7775(3)	0,1969(4)	0,064(2)
C13	0,1511(8)	0,7778(4)	0,1508(4)	0,079(3)
C14	0,0996(10)	0,7988(5)	0,1207(4)	0,090(4)
C15	0,0294(10)	0,8194(5)	0,1337(4)	0,094(4)
C16	0,0060(7)	0,8195(4)	0,1793(3)	0,069(3)
C21	0,9565(5)	0,8412(3)	0,2816(3)	0,045(2)
C22	0,8815(5)	0,8300(3)	0,3022(3)	0,049(2)
C23	0,8255(5)	0,8652(3)	0,3123(3)	0,057(2)

<i>Fortsetzung</i>	<i>Tabelle A11.2</i>			
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
C24	0,8442(5)	0,9098(3)	0,3015(3)	0,053(2)
C25	0,9183(5)	0,9205(3)	0,2815(3)	0,051(2)
C26	0,9754(5)	0,8857(3)	0,2716(3)	0,051(2)
C31	0,1245(5)	0,8139(3)	0,2996(3)	0,053(2)
C32	0,1814(6)	0,8457(3)	0,2790(3)	0,060(2)
C33	0,2496(7)	0,8595(4)	0,3042(4)	0,072(3)
C34	0,2601(6)	0,8456(3)	0,3476(4)	0,063(2)
C35	0,2061(6)	0,8154(3)	0,3681(3)	0,062(2)
C36	0,1377(6)	0,7995(3)	0,3432(3)	0,055(2)
C41	0,1262(6)	0,9323(4)	0,4365(3)	0,064(3)
C42	0,0681(7)	0,9524(5)	0,4065(4)	0,083(4)
C43	0,9973(8)	0,9306(6)	0,3915(4)	0,094(4)
C44	0,9944(9)	0,8832(7)	0,4031(4)	0,100(5)
C45	0,0467(9)	0,8634(5)	0,4327(5)	0,089(4)
C46	0,1172(7)	0,8877(4)	0,4495(4)	0,074(3)
C51	0,2918(5)	0,9595(3)	0,4098(3)	0,044(2)
C52	0,3717(5)	0,9441(3)	0,4194(3)	0,050(2)
C53	0,4299(5)	0,9413(3)	0,3847(3)	0,055(2)
C54	0,4090(5)	0,9524(3)	0,3414(3)	0,055(2)
C55	0,3296(6)	0,9669(3)	0,3310(3)	0,051(2)
C56	0,2707(5)	0,9705(3)	0,3652(3)	0,046(2)
C61	0,1814(5)	0,0218(3)	0,4576(3)	0,047(2)
C62	0,2252(6)	0,0570(3)	0,4386(3)	0,058(2)
C63	0,1982(8)	0,1020(4)	0,4451(3)	0,070(3)
C64	0,1265(8)	0,1097(4)	0,4705(4)	0,078(3)
C65	0,0827(7)	0,0748(4)	0,4880(4)	0,071(3)
C66	0,1095(6)	0,0307(4)	0,4818(3)	0,058(2)

Tabelle A11.3: Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) von [PNP][Br₃].

Abstand			Winkel			
Br01	Br03	256,9(2)	Br03	Br01	Br03	179,96(11)
Br02	Br04	261,8(17)	Br04	Br02	Br04	175,96(12)
P005	N007	158,9(4)	P005	N007	P005	135,1(7)
P005	C41	178,8(10)	P006	N008	P006	139,9(7)
P005	C51	179,2(9)				
P005	C61	179,5(8)				
P006	N008	158,1(4)				
P006	C11	179,0(9)				
P006	C21	179,9(9)				
P006	C31	180,5(8)				

A 12 [PNP][TeCF₃F₄].MeCN

Tabelle A12.1: Kristalldaten und Strukturbestimmung von [PNP][TeCF₃F₄].MeCN.

Summenformel		C ₃₇ H ₃₀ Br ₄ F ₃ N P ₂ Te ₁
Molmasse (g mol ⁻¹)		852,23
Gitterparameter	a (pm)	1856,7(2)
	b (pm)	1413,5(1)
	c (pm)	1536,8(1)
	α (°)	90,00
	β (°)	110,63(1)
	γ (°)	90,00
Zellvolumen (10 ⁶ pm ³)		3774,5(5)
Formeleinheiten		4
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		P c (Nr. 7)
Kristallform		prismatisch
Farbe		farblos
Messtemperatur (K)		170
Messgerät		IPDS II (Stoe & Cie)
Messgeometrie		0 ≤ ω ≤ 180, φ = 0°
		0 ≤ ω ≤ 180, φ = 90°
		Δω = 2°
		180 Bilder
Belichtungszeit (min)		6
Absorptionskorrektur		numerisch nach Kristalloptimierung ^[128,129]
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)		0,938
T _{min/max}		0,4813 / 0,7486
Messbereich 2θ _{min/max} (°)		2,73 / 54,11
Indexbereich	h _{min/max}	-23 / 23
	k _{min/max}	-18 / 18
	l _{min/max}	-19 / 19
F(000)		1704
Dichte Dx (g cm ⁻³)		1,500
R(int) / R(σ)		0,0575 / 0,0588

Fortsetzung Tabelle A12.1

Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 ^[130] / SHELXL-97 ^[131]
gemessene Reflexe	44464
unabhängige Reflexe	16384
beobachtete Reflexe	12139
σ -Schranke	$I > 2\sigma$
GooF (beob. / sämtl. Daten)	0,978/ 0,977
R_1	" 0,0514 / 0,0748
wR_2	" 0,1218 / 0.1367
$\Delta\rho_{\max/\min}$ (10^6 e pm^{-3})	1,496 / -1,090
Extinktionskoeffizient	0,0029(2)
FlackX-Parameter ^[132]	0,289(17)
Wichtung a / b	0,084800 / 0,0000
Anzahl Parameter	924

Tabelle A12.2: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm^2) von [PNP][TeCF₃F₄]-MeCN.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Te1	0,27741(2)	0,51995(3)	0,53624(3)	0,04721(12)
F11	0,3557(2)	0,4181(3)	0,5655(3)	0,0494(9)
F12	0,2916(3)	0,5246(4)	0,6686(3)	0,0693(12)
F13	0,2448(3)	0,4858(5)	0,4078(4)	0,0887(16)
F14	0,1825(3)	0,5910(4)	0,5168(4)	0,0892(16)
C1	0,2065(4)	0,3973(5)	0,5369(5)	0,0545(17)
F15	0,2187(3)	0,3270(4)	0,4887(5)	0,0941(19)
F16	0,1314(3)	0,4173(5)	0,5021(5)	0,103(2)
F17	0,2186(4)	0,3637(4)	0,6212(4)	0,0990(18)
N11	0,0205(5)	0,5592(6)	0,1420(7)	0,086(2)
C12	0,0667(4)	0,5048(6)	0,1699(6)	0,0565(18)
C13	0,1240(6)	0,4319(8)	0,2046(7)	0,080(3)
P11	0,26929(8)	0,07218(10)	0,11886(10)	0,0308(3)
N12	0,1879(3)	0,0265(3)	0,1015(4)	0,0360(9)
P12	0,10105(8)	0,05760(10)	0,08220(9)	0,0316(3)
C111	0,2749(3)	0,1377(4)	0,0204(4)	0,0351(12)

<i>Fortsetzung</i>	<i>Tabelle A12.2</i>			
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
C112	0,2269(4)	0,1114(5)	0,9313(4)	0,0450(14)
C113	0,2336(5)	0,1551(6)	0,8542(5)	0,063(2)
C114	0,2919(6)	0,2220(6)	0,8650(6)	0,070(2)
C115	0,3400(5)	0,2469(5)	0,9531(6)	0,059(2)
C116	0,3318(4)	0,2068(5)	0,0307(5)	0,0458(14)
C121	0,3380(3)	0,9774(4)	0,1355(4)	0,0336(11)
C122	0,3154(3)	0,8836(4)	0,1296(5)	0,0410(14)
C123	0,3683(4)	0,8127(5)	0,1372(5)	0,0496(15)
C124	0,4429(4)	0,8337(5)	0,1508(5)	0,0521(17)
C125	0,4659(4)	0,9260(5)	0,1568(6)	0,0538(17)
C126	0,4139(4)	0,9986(5)	0,1486(5)	0,0499(15)
C131	0,3027(3)	0,1445(4)	0,2208(4)	0,0325(12)
C132	0,3417(4)	0,1023(4)	0,3071(4)	0,0420(13)
C133	0,3598(4)	0,1536(5)	0,3878(5)	0,0495(15)
C134	0,3386(4)	0,2487(5)	0,3860(5)	0,0477(15)
C135	0,3001(4)	0,2909(5)	0,3008(5)	0,0446(14)
C136	0,2816(4)	0,2399(4)	0,2183(5)	0,0378(13)
C141	0,0861(3)	0,1222(4)	0,1757(4)	0,0328(11)
C142	0,0218(4)	0,1775(5)	0,1615(5)	0,0454(14)
C143	0,0062(4)	0,2174(5)	0,2342(5)	0,0562(18)
C144	0,0560(5)	0,2030(5)	0,3249(5)	0,0557(17)
C145	0,1200(4)	0,1482(5)	0,3408(5)	0,0503(16)
C146	0,1364(3)	0,1078(4)	0,2672(4)	0,0394(13)
C151	0,0601(3)	0,1254(4)	0,9774(4)	0,0335(11)
C152	0,0793(3)	0,2210(4)	0,9772(4)	0,0405(13)
C153	0,0563(4)	0,2719(5)	0,8947(5)	0,0446(14)
C154	0,0121(4)	0,2277(5)	0,8116(5)	0,0491(16)
C155	0,9927(4)	0,1342(5)	0,8108(4)	0,0502(16)
C156	0,0173(3)	0,0821(4)	0,8940(4)	0,0405(13)
C161	0,0461(3)	0,9510(4)	0,0716(4)	0,0337(11)
C162	0,9679(3)	0,9558(5)	0,0558(5)	0,0424(13)
C163	0,9256(3)	0,8739(5)	0,0520(5)	0,0435(14)

<i>Fortsetzung</i>	<i>Tabelle A12.2</i>			
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
C164	0,9419(3)	0,7868(4)	0,0661(4)	0,0416(13)
C165	0,0399(4)	0,7815(4)	0,0806(5)	0,0457(14)
C166	0,0813(4)	0,8637(4)	0,0825(4)	0,0410(13)
Te2	0,73067(3)	0,9897(1)	0,16258(3)	0,05475(14)
F21	0,7970(3)	0,8931(3)	0,2419(4)	0,0871(16)
F22	0,6600(4)	0,9825(5)	0,2315(6)	0,104(2)
F23	0,6829(3)	0,1124(4)	0,1114(4)	0,0771(13)
F24	0,8162(5)	0,0215(6)	0,1203(7)	0,138(3)
C2	0,7989(5)	0,0774(6)	0,2767(6)	0,072(2)
F25	0,7552(5)	0,1465(6)	0,2980(6)	0,148(4)
F26	0,8063(10)	0,0278(9)	0,3592(7)	0,228(7)
F27	0,8542(7)	0,1039(13)	0,2798(13)	0,298(11)
N21	0,5528(7)	0,0698(8)	0,4514(9)	0,121(4)
C22	0,5588(14)	0,9972(13)	0,4314(12)	0,173(9)
C23	0,576(3)	0,8978(16)	0,4005(12)	0,37(3)
P21	0,60413(8)	0,43188(9)	0,09807(9)	0,0294(3)
N22	0,6838(3)	0,3876(3)	0,1013(4)	0,0336(9)
P22	0,76362(8)	0,42929(10)	0,10483(9)	0,0295(3)
C211	0,7579(3)	0,5495(4)	0,0636(4)	0,0338(12)
C212	0,7123(3)	0,5662(5)	0,9716(4)	0,0403(13)
C213	0,6991(4)	0,6562(5)	0,9366(5)	0,0470(16)
C214	0,7311(4)	0,7328(5)	0,9925(6)	0,0475(17)
C215	0,7773(4)	0,7180(4)	0,0848(5)	0,0461(15)
C216	0,7893(3)	0,6266(4)	0,1203(4)	0,0369(12)
C221	0,7999(3)	0,3578(4)	0,0320(4)	0,0337(11)
C222	0,7815(4)	0,2618(4)	0,0217(4)	0,0390(13)
C223	0,8098(4)	0,2051(5)	0,9682(5)	0,0473(15)
C224	0,8584(4)	0,2439(5)	0,9250(5)	0,0486(15)
C225	0,8775(4)	0,3398(5)	0,9372(5)	0,0492(15)
C226	0,8488(4)	0,3955(5)	0,9897(4)	0,0436(14)
C231	0,8341(3)	0,4239(4)	0,2210(4)	0,0313(11)
C232	0,8150(3)	0,3800(5)	0,2905(4)	0,0405(13)

<i>Fortsetzung</i>		<i>Tabelle A12.2</i>		
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
C233	0,8696(4)	0,3733(6)	0,3793(5)	0,0494(16)
C234	0,9430(4)	0,4081(5)	0,3984(5)	0,0493(15)
C235	0,9612(3)	0,4526(5)	0,3276(4)	0,0424(13)
C236	0,9079(3)	0,4599(4)	0,2401(4)	0,0389(12)
C241	0,6125(3)	0,5518(4)	0,1400(4)	0,0318(11)
C242	0,6560(3)	0,5666(4)	0,2348(4)	0,0353(12)
C243	0,6722(4)	0,6573(5)	0,2697(5)	0,0448(15)
C244	0,6460(4)	0,7336(5)	0,2118(5)	0,0459(16)
C245	0,6037(4)	0,7202(4)	0,1178(5)	0,0418(14)
C246	0,5867(3)	0,6299(4)	0,0824(4)	0,0372(12)
C251	0,5352(3)	0,4270(4)	0,9823(4)	0,0343(11)
C252	0,5530(4)	0,3761(5)	0,9150(4)	0,0428(13)
C253	0,4994(4)	0,3656(5)	0,8268(5)	0,0505(16)
C254	0,4270(4)	0,4082(5)	0,8039(5)	0,0468(15)
C255	0,4083(4)	0,4580(5)	0,8697(4)	0,0429(14)
C256	0,4618(3)	0,4677(4)	0,9584(4)	0,0366(12)
C261	0,5663(3)	0,3617(4)	0,1699(4)	0,0305(10)
C262	0,5128(3)	0,3990(4)	0,2054(4)	0,0392(13)
C263	0,4831(4)	0,3413(5)	0,2580(5)	0,0470(15)
C264	0,5066(4)	0,2485(5)	0,2759(4)	0,0452(14)
C265	0,5591(4)	0,2113(5)	0,2397(5)	0,0457(14)
C266	0,5891(3)	0,2674(4)	0,1868(4)	0,0363(12)

Tabelle A12.3: Ausgewählte Abstände (pm), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von [PNP][TeCF₃F₄]·*MeCN.*

Abstand			Winkel			Diederwinkel
Te1	F11	198,1(4)	F11	Te1	F12	88,22(17)
Te1	F12	195,8(4)	F11	Te1	F13	89,5(2)
Te1	F13	191,2(6)	F11	Te1	F14	163,0(2)
Te1	F14	195,8(5)	F12	Te1	F13	163,5(2)
Te1	C1	218,0(7)	F12	Te1	F14	85,7(2)
C1	F15	130,7(9)	F13	Te1	F14	91,8(2)

Fortsetzung Tabelle A12.3

Abstand			Winkel				Diederwinkel
C1	F16	133,5(8)	C1	Te1	F11		79,5(2)
C1	F17	132,2(9)	C1	Te1	F12		83,2(3)
N11	C12	111,8(11)	C1	Te1	F13		80,3(3)
C12	C13	144,2(12)	C1	Te1	F14		84,0(3)
P11	N12	157,7(5)	N11	C12	C13		177,8(10)
P12	N12	159,5(5)	P11	N12	P12		139,8(3)
P11	C111	180,9(6)					
P11	C121	180,5(6)	Diederwinkel				
P11	C131	178,9(6)	F11	F12	F13	F14	179,6(3)
P12	C141	180,4(6)					
P12	C151	179,7(6)					
P12	C161	179,5(6)					
Abstand			Winkel				
Te2	F21	195,2(5)	F21	Te2	F22		91,3(3)
Te2	F22	195,8(6)	F21	Te2	F23		163,1(2)
Te2	F23	198,0(5)	F21	Te2	F24		87,7(3)
Te2	F24	196,7(6)	F22	Te2	F23		88,2(3)
Te2	C2	215,6(7)	F22	Te2	F24		164,4(4)
C2	F25	138,0(11)	F23	Te2	F24		88,3(3)
C2	F26	141,3(16)	C2	Te2	F21		80,4(3)
C2	F27	107,9(13)	C2	Te2	F22		84,5(4)
N21	C22	109(2)	C2	Te2	F23		82,7(3)
C22	C23	155(3)	C2	Te2	F24		80,0(5)
P21	N22	159,0(5)	N21	C22	C23		173(3)
P22	N22	157,8(5)	P21	N22	P22		134,9(3)
P21	C241	180,1(6)					
P21	C251	179,0(6)	Diederwinkel				
P21	C261	180,1(5)	F21	F22	F23	F24	0,9(3)
P22	C211	180,3(6)					
P22	C221	180,6(6)					
P22	C231	180,5(6)					

A 13 [PNP]₂[TeBr₆]

Tabelle A13.1: Kristalldaten und Strukturbestimmung von [PNP]₂[TeBr₆].

Summenformel	C ₇₂ H ₆₀ Br ₆ N ₂ P ₄ Te ₁	
Molmasse (g mol ⁻¹)	1684,18	
Gitterparameter	a (pm)	1115,1(2)
	b (pm)	1292,3(2)
	c (pm)	1343,7(2)
	α (°)	63,02(2)
	β (°)	87,06(2)
	γ (°)	83,28(2)
Zellvolumen (10 ⁶ pm ³)	1713,7(4)	
Formeleinheiten	1	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P -1 (Nr. 2)	
Kristallform	prismatisch	
Farbe	rot	
Messtemperatur (K)	293	
Messgerät	IPDS I (Stoe & Cie)	
Messgeometrie	0 ≤ ω ≤ 250	
	Δω = 2°	
	125 Bilder	
Belichtungszeit (min)	7	
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristalloptimierung ^[128, 129]	
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	4,485	
T _{min/max}	0,3117 / 0,5978	
Messbereich 2θ _{min/max} (°)	4,90 / 55,90	
Indexbereich	h _{min/max}	-14 / 14
	k _{min/max}	-17 / 17
	l _{min/max}	-17 / 17
F(000)	880	
Dichte Dx (g cm ⁻³)	1,756	
R(int) / R(σ)	0,1086 / 0,1641	
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 ^[130] / SHELXL-97 ^[131]	

Fortsetzung Tabelle A13.1

gemessene Reflexe	20763
unabhängige Reflexe	7682
beobachtete Reflexe	3500
σ -Schranke	$I > 2\sigma$
GooF (beob. / sämtl. Daten)	0,804 / 0,804
R_1 "	0,0528 / 0,1360
wR_2 "	0,1045 / 0,1281
$\Delta\rho_{\max/\min}$ (10^6 e pm^{-3})	0,932 / -2,156
Extinktionskoeffizient	n.b.
Wichtung a / b	0,055000 / 0,0000
Anzahl Parameter	386

Tabelle A13.2: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm^2) von $[\text{PNP}]_2[\text{TeBr}_6]$.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Te1	0,5000	0,0000	0,0000	0,0294(2)
Br1	0,43115(7)	0,22720(7)	0,94411(8)	0,0527(2)
Br2	0,52836(9)	0,95268(9)	0,21573(7)	0,0660(3)
Br3	0,72871(7)	0,05256(8)	0,95145(8)	0,0563(3)
P1	0,94224(15)	0,41026(15)	0,26251(14)	0,0290(4)
N1	0,9120(5)	0,3738(5)	0,3882(4)	0,0370(14)
P2	0,83904(15)	0,29406(16)	0,49326(14)	0,0300(4)
C11	0,8272(6)	0,3833(6)	0,1907(5)	0,0331(16)
C12	0,7076(7)	0,4249(7)	0,2000(7)	0,0459(19)
C13	0,6161(8)	0,4031(9)	0,1482(7)	0,062(2)
C14	0,6414(9)	0,3411(10)	0,0889(8)	0,074(3)
C15	0,7589(10)	0,2995(9)	0,0789(7)	0,066(3)
C16	0,8528(7)	0,3222(7)	0,1282(6)	0,0438(19)
C21	0,9601(6)	0,5631(6)	0,1916(5)	0,0302(15)
C22	0,0537(7)	0,6046(7)	0,2228(7)	0,050(2)
C23	0,0683(8)	0,7219(7)	0,1670(7)	0,056(2)
C24	0,9931(7)	0,7983(7)	0,0818(7)	0,0461(19)
C25	0,9025(7)	0,7585(7)	0,0513(7)	0,048(2)

<i>Fortsetzung</i>	<i>Tabelle A13.2</i>			
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
C26	0,8845(6)	0,6410(7)	0,1045(7)	0,0449(19)
C31	0,0839(6)	0,3379(6)	0,2470(6)	0,0343(16)
C32	0,1259(7)	0,2288(7)	0,3285(7)	0,049(2)
C33	0,2352(7)	0,1704(8)	0,3153(8)	0,057(2)
C34	0,3006(7)	0,2227(9)	0,2184(8)	0,057(2)
C35	0,2612(7)	0,3311(9)	0,1383(7)	0,060(2)
C36	0,1531(7)	0,3893(8)	0,1516(6)	0,052(2)
C41	0,7389(6)	0,2117(6)	0,4659(5)	0,0338(16)
C42	0,7840(7)	0,1388(7)	0,4198(7)	0,049(2)
C43	0,7049(9)	0,0851(8)	0,3851(7)	0,061(3)
C44	0,5825(8)	0,1010(8)	0,3994(7)	0,059(2)
C45	0,5385(7)	0,1691(8)	0,4481(8)	0,062(3)
C46	0,6133(7)	0,2259(8)	0,4803(7)	0,050(2)
C51	0,9414(6)	0,1935(6)	0,6011(5)	0,0334(16)
C52	0,0543(7)	0,2262(8)	0,6090(7)	0,052(2)
C53	0,1317(8)	0,1504(11)	0,6941(9)	0,068(3)
C54	0,1018(10)	0,0451(11)	0,7703(8)	0,073(3)
C55	0,9898(10)	0,0109(9)	0,7639(8)	0,071(3)
C56	0,9086(8)	0,0858(7)	0,6801(7)	0,051(2)
C61	0,7507(6)	0,3842(6)	0,5462(6)	0,0330(16)
C62	0,7440(7)	0,5035(7)	0,4859(7)	0,052(2)
C63	0,6790(9)	0,5736(9)	0,5279(9)	0,081(3)
C64	0,6214(9)	0,5236(10)	0,6270(9)	0,077(3)
C65	0,6266(8)	0,4057(9)	0,6874(8)	0,068(3)
C66	0,6914(6)	0,3345(7)	0,6475(6)	0,0426(18)

Tabelle A13.3: Ausgewählte Abstände (pm), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von $[PNP]_2[TeBr_6]$.

Abstand			Winkel			Diederwinkel
Te1	Br1	270,27(9)	Br3	Te1	Br3*	180,00
Te1	Br2	270,50(9)	Br1	Te1	Br3	88,67(3)
Te1	Br3	268,77(9)	Br1	Te1	Br3*	91,33(3)
P1	N1	1,56,3(5)	Br1	Te1	Br1*	180,00
P2	N1	157,4(6)	Br2	Te1	Br3	91,69(3)
P1	C11	179,9(7)	Br2	Te1	Br3*	88,31(3)
P1	C21	179,2(7)	Br1	Te1	Br2	90,85(3)
P1	C31	179,2(6)	Br1	Te1	Br2*	89,15(3)
P2	C41	178,7(7)	Br2	Te1	Br3*	88,31(3)
P2	C51	179,0(7)				
P2	C61	180,2(6)	P1	N1	P2	146,2(4)

A 14 [PNP][TeCF₃Br₄]

Tabelle A14.1: Kristalldaten und Strukturbestimmung von [PNP][(TeCF₃)Br₄].

Summenformel	C ₃₇ H ₃₀ Br ₄ F ₃ N P ₂ Te ₁	
Molmasse (g mol ⁻¹)	1054,80	
Gitterparameter	a (pm)	1094,6(2)
	b (pm)	1290,5(1)
	c (pm)	1399,3(2)
	α (°)	90,00
	β (°)	103,07(2)
	γ (°)	90,00
Zellvolumen (10 ⁶ pm ³)	1925,3(76)	
Formeleinheiten	2	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P 2 ₁ (Nr. 4)	
Kristallform	prismatisch	
Farbe	gelb	
Messtemperatur (K)	293	
Messgerät	IPDS I (Stoe & Cie)	
Messgeometrie	0 ≤ ω ≤ 200	
	Δω = 2°	
	100 Bilder	
Belichtungszeit (min)	25	
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristalloptimierung ^[128, 129]	
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	5,048	
T _{min/max}	0.3364 / 0.4292	
Messbereich 2θ _{min/max} (°)	5,00 / 51,50	
Indexbereich	h _{min/max}	-14 / 14
	k _{min/max}	-16 / 16
	l _{min/max}	-18 / 18
F(000)	1016	
Dichte Dx (g cm ⁻³)	1,819	
R(int) / R(σ)	0,1134 / 0,2007	
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 ^[130] / SHELXL-97 ^[131]	

Fortsetzung Tabelle A14.1

gemessene Reflexe	18595
unabhängige Reflexe	9041
beobachtete Reflexe	3851
σ -Schranke	$I > 2\sigma$
GooF (beob. / sämtl. Daten)	0,725 / 0,725
R_1 "	0,0459 / 0,1403
wR_2 "	0,0615 / 0,0780
$\Delta\rho_{\max/\min}$ (10^6 e pm^{-3})	0,689 / -0,708
Extinktionskoeffizient	0,0000(1)
Wichtung a / b	0,0000 / 0,0000
Anzahl Parameter	435

Tabelle A14.2: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} (10^{-4} pm^2) von [PNP][$(\text{TeCF}_3)\text{Br}_4$].

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Te1	0,71167(6)	0,39524(6)	0,95928(4)	0,03956(15)
Br1	0,56134(10)	0,55700(8)	0,93476(8)	0,0668(4)
Br2	0,58823(11)	0,32789(9)	0,08581(8)	0,0700(4)
Br3	0,86926(12)	0,23568(10)	0,00552(10)	0,0792(4)
Br4	0,84960(14)	0,48143(10)	0,84277(10)	0,0896(5)
C1	0,8383(11)	0,4868(12)	0,0802(9)	0,072(4)
F1	0,9504(6)	0,4639(6)	0,0913(5)	0,121(3)
F2	0,8114(8)	0,4750(9)	0,1614(5)	0,177(5)
F3	0,8315(9)	0,5825(8)	0,0618(7)	0,174(5)
P1	0,4403(2)	0,52653(19)	0,33706(16)	0,0340(6)
N1	0,3565(6)	0,5591(6)	0,4105(5)	0,0380(18)
P2	0,2272(2)	0,52745(19)	0,43340(16)	0,0337(6)
C11	0,4876(8)	0,6408(7)	0,2823(6)	0,036(2)
C12	0,4795(9)	0,7373(8)	0,3219(7)	0,052(3)
C13	0,5214(8)	0,8241(8)	0,2840(7)	0,050(2)
C14	0,5727(8)	0,8156(8)	0,2022(7)	0,047(3)
C15	0,5806(8)	0,7207(8)	0,1603(6)	0,045(2)
C16	0,5381(8)	0,6347(8)	0,1995(6)	0,045(3)

<i>Fortsetzung</i>	<i>Tabelle A14.2</i>			
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
C21	0,5796(8)	0,4640(6)	0,4066(6)	0,037(2)
C22	0,6057(9)	0,4595(8)	0,5075(7)	0,052(3)
C23	0,7155(9)	0,4144(10)	0,5576(8)	0,070(4)
C24	0,8027(10)	0,3769(10)	0,5112(9)	0,069(4)
C25	0,7764(8)	0,3799(10)	0,4090(9)	0,076(4)
C26	0,6694(8)	0,4236(7)	0,3577(7)	0,051(3)
C31	0,3685(9)	0,4404(8)	0,2415(7)	0,041(3)
C32	0,2945(9)	0,4810(9)	0,1548(7)	0,057(3)
C33	0,2278(10)	0,4151(13)	0,0834(8)	0,081(4)
C34	0,2341(11)	0,3122(13)	0,0957(10)	0,092(5)
C35	0,3071(12)	0,2723(10)	0,1806(11)	0,085(5)
C36	0,3711(9)	0,3348(9)	0,2522(8)	0,055(3)
C41	0,1818(7)	0,3963(8)	0,4051(5)	0,0354(18)
C42	0,2485(9)	0,3171(9)	0,4628(6)	0,052(3)
C43	0,2231(12)	0,2166(8)	0,4394(9)	0,064(3)
C44	0,1297(12)	0,1915(9)	0,3573(8)	0,064(4)
C45	0,0618(9)	0,2652(9)	0,3001(8)	0,058(3)
C46	0,0873(8)	0,3685(8)	0,3234(6)	0,052(3)
C51	0,2371(7)	0,5453(7)	0,5615(6)	0,036(2)
C52	0,3235(9)	0,6143(7)	0,6159(7)	0,046(3)
C53	0,3257(11)	0,6328(9)	0,7116(7)	0,067(3)
C54	0,2409(12)	0,5858(9)	0,7559(7)	0,068(3)
C55	0,1556(10)	0,5200(9)	0,7082(7)	0,058(3)
C56	0,1560(8)	0,4971(8)	0,6103(7)	0,048(3)
C61	0,1027(8)	0,6104(7)	0,3689(6)	0,035(2)
C62	0,1203(9)	0,6675(8)	0,2920(7)	0,050(3)
C63	0,0258(10)	0,7292(9)	0,2389(7)	0,060(3)
C64	0,9114(10)	0,7350(9)	0,2641(8)	0,065(3)
C65	0,8928(9)	0,6752(10)	0,3400(8)	0,068(3)
C66	0,9887(8)	0,6150(9)	0,3938(7)	0,056(3)

Tabelle A14.3: Ausgewählte Abstände (pm), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von [PNP][(TeCF₃)Br₄].

Abstand			Winkel				Diederwinkel
Te1	Br1	263,20(13)	Br1	Te1	Br2	87,03(4)	
Te1	Br2	260,73(13)	Br1	Te1	Br3	173,61(5)	
Te1	Br3	267,00(14)	Br1	Te1	Br4	90,75(5)	
Te1	Br4	269,94(14)	Br2	Te1	Br3	89,08(4)	
Te1	C1	226,2(11)	Br2	Te1	Br4	173,69(5)	
C1	F1	123,7(11)	Br3	Te1	Br4	92,59(5)	
C1	F2	124,6(13)	C1	Te1	Br1	86,7(3)	
C1	F3	126,0(14)	C1	Te1	Br2	89,4(4)	
P1	N1	158,1(6)	C1	Te1	Br3	88,2(3)	
P2	N1	157,4(7)	C1	Te1	Br4	84,5(4)	
P1	C11	179,2(9)	P1	N1	P2	138,1(5)	
P1	C21	180,4(9)					
P1	C31	177,9(10)	Diederwinkel				
P2	C41	178,3(11)	Br1	Br2	Br3	Br4	-179,25(5)
P2	C51	178,5(8)					
P2	C61	180,6(9)					

Strukturfaktoren

$$R_1 = \Sigma | |F_o| - |F_c| | / \Sigma |F_o|$$

$$wR_2 = [\Sigma w (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \Sigma w (|F_o|^2)^2]^{1/2}$$

$$GooF = [\Sigma w (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$$

Verbindung	w =
[PNP][(TeCF ₃) ₃]	1 / [σ ² (F _o) ² + (0,0881·P) ² + 0,0000·P]
[PNP][(TeCF ₃) ₂ SeCF ₃]	1 / [σ ² (F _o) ² + (0,1000·P) ² + 0,0000·P]
[PNP][(TeCF ₃) ₂ I]	1 / [σ ² (F _o) ² + (0,0344·P) ² + 2,1819·P]
[PNP][(TeCF ₃) ₂ Br]	1 / [σ ² (F _o) ² + (0,0526·P) ² + 2,5272·P]
[PNP][(TeCF ₃) ₂ Cl]	1 / [σ ² (F _o) ² + (0,0657·P) ² + 2,5842·P]
[PNP][TeCF ₃ I ₂]	1 / [σ ² (F _o) ² + (0,0393·P) ² + 0,0000·P]
[PNP][TeCF ₃ Br ₂]	1 / [σ ² (F _o) ² + (0,0506·P) ² + 0,7481·P]
[PNP][TeCF ₃ Cl ₂]	1 / [σ ² (F _o) ² + (0,0531·P) ² + 0,0000·P]
[PNP][SeCF ₃ Cl ₂]	1 / [σ ² (F _o) ² + (0,1845·P) ² + 0,0000·P]
[NMe ₄] ₂ [SeBr ₆]	1 / [σ ² (F _o) ² + (0,1000·P) ² + 0,0000·P]
[PNP][Br ₃]	1 / [σ ² (F _o) ² + (0,2000·P) ² + 0,0000·P]
[PNP][TeCF ₃ F ₄]·MeCN	1 / [σ ² (F _o) ² + (0,1000·P) ² + 0,0000·P]
[PNP] ₂ [TeBr ₆]	1 / [σ ² (F _o) ² + (0,0550·P) ² + 0,0000·P]
[PNP][TeCF ₃ Br ₄]	1 / [σ ² (F _o) ² + (0,0000·P) ² + 0,0000·P]

$$P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$$

$$F_c^* = k F_c [1 + 0,001 \cdot |F_c|^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$$

Kurzzusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit sind die Synthesen und strukturellen Untersuchungen neuer trifluormethylierter Komplexanionen der Chalkogene Selen und Tellur. Der Nachweis der Verbindungen gelang mittels NMR-Spektroskopie und Einkristallstruktur-Analysen. Mit $[(\text{TeCF}_3)_3]^-$ konnte ein perfluoriertes Tellur-Analogon des Triiodides $[\text{I}_3]^-$ dargestellt werden. Mit den Anionen $[(\text{TeCF}_3)_2\text{I}]^-$ und $[\text{TeCF}_3\text{I}_2]^-$ wurde ein fließender Übergang vom $[(\text{TeCF}_3)_3]^-$ zum $[\text{I}_3]^-$ vollzogen. Die Salze der Zusammensetzung $[\text{PNP}][(\text{TeCF}_3)_2\text{X}]$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) kristallisieren isostrukturell, Gitterkonstanten und strukturelle Parameter variieren regelmäßig mit der Größe des Halogenides. In Lösung existiert ein dynamisches Gleichgewicht zwischen $[(\text{TeCF}_3)_2\text{X}]^-$, $(\text{TeCF}_3)_2$ und X^- , wobei das Gleichgewicht auf der Seite der dissoziierten Teilchen liegt. Mit $[(\text{TeCF}_3)_2\text{SeCF}_3]^-$ konnte ein weiteres Addukt des $(\text{TeCF}_3)_2$ mit einem Trifluormethylchalkogenat(0) synthetisiert werden.

Die Reaktion des $[\text{TeCF}_3]^-$ mit schwächeren Oxidationsmitteln I_2 , Br_2 (im Verhältnis 1:1) bzw. C_2Cl_6 führt zu Anionen der Zusammensetzung $[\text{TeCF}_3\text{X}_2]^-$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$). Während in $[\text{TeCF}_3\text{I}_2]^-$ Iod-Tellur-Wechselwirkungen zum Aufbau eines dimeren Anions führen, liegen die Brom- und Chlor-Derivate monomer in der Kristallstruktur vor.

Durch die Reaktion von $[\text{TeCF}_3]^-$ mit stärkeren Oxidationsmitteln Br_2 (im Verhältnis 1:2), Cl_2 , PhICl_2 bzw. XeF_2 werden Anionen der Zusammensetzung $[\text{TeCF}_3\text{X}_4]^-$ dargestellt, deren ψ -oktaedrische Strukturen im Fall des Fluor- und des Brom-Derivates durch Untersuchungen am Einkristall bestätigt werden konnten.

Die Synthese des $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ wurde optimiert, Addukte der Zusammensetzung $[(\text{SeCF}_3)_2\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) sind wahrscheinlich in Lösung existent, eine Isolation oder Charakterisierung im Festkörper gelingt jedoch nicht. Spektroskopische Hinweise auf die Anionen $[\text{SeCF}_3\text{X}_4]^-$ werden durch Umsetzung des $[\text{SeCF}_3]^-$ mit Cl_2 bzw. XeF_2 erhalten, die Umsetzung mit I_2 führt zu $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$. Ausgehend von der Selen(II)-Verbindung SeCF_3Br wurde durch Reaktion mit Chlorid $[\text{SeCF}_3\text{Cl}_2]^-$ synthetisiert, in dem gewählten Lösemittel führt die analoge Reaktion mit Bromid zu $[\text{Br}_3]^-$.

Abstract

The present dissertation deals with the syntheses and investigations of new perfluorated anions of selenium and tellurium. Characterizations were carried out by NMR-spectroscopic and XRD methods. $[(\text{TeCF}_3)_3]^-$ is analogous to $[\text{I}_3]^-$ and with the complete series of compounds with the anions $[(\text{TeCF}_3)_{3-x}\text{I}_x]^-$ ($x = 0 - 2$) a fluent transition from $[(\text{TeCF}_3)_3]^-$ to $[\text{I}_3]^-$ has been prepared and characterised. The salts $[\text{PNP}][(\text{TeCF}_3)_2\text{X}]$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) are iso-structurally and show similar dynamic behaviour in solution. Cell dimensions and structural parameters differ slightly according to the sizes of the halogen atoms. A dynamic behaviour in solution according to an equilibrium of $[(\text{TeCF}_3)_2\text{X}]$, $(\text{TeCF}_3)_2$ and X^- is found and NMR studies are emphasizing that this equilibrium is strongly shifted to the dissociated molecules. A further complex of bis(trifluoromethyl)ditellurium(I) with a trifluoromethylchalcogenate(0) $[(\text{TeCF}_3)_2\text{SeCF}_3]^-$ has been prepared.

By reaction of $[\text{TeCF}_3]^-$ with mild oxidizing reagents I_2 , Br_2 (stoichiometry 1:1) or C_2Cl_6 anions $[\text{TeCF}_3\text{X}_2]^-$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) have been synthesized. While in $[\text{TeCF}_3\text{I}_2]^-$ weak secondary Te-I contacts build up dimeric square-planar units, the bromine and chlorine derivatives are monomeric in the solid state.

By reaction of $[\text{TeCF}_3]^-$ with stronger oxidizing reagents Br_2 (stoichiometry 1:2), Cl_2 or XeF_2 anions $[\text{TeCF}_3\text{X}_4]^-$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$) have been synthesized. The ψ -octahedronic motif has been proofed by XRD methods in the case of the bromine and fluorine derivatives.

After optimizing the synthesis of $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ attempts were made to build anions $[(\text{SeCF}_3)_2\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$). In solution the existence of these anions are probable but could not be proofed in the solid state. Spectroscopic hints of $[\text{SeCF}_3\text{X}_4]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$) have been collected by the reaction of $[\text{SeCF}_3]^-$ with Cl_2 or XeF_2 , the reaction with I_2 yields $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$. Further reaction of SeCF_3Br with Chloride leads to $[\text{SeCF}_3\text{Cl}_2]^-$, while by the analogous reaction with Bromide only $[\text{Br}_3]^-$ has been isolated in the solid state.

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt.

Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. D. Naumann betreut worden.

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile dieser Arbeit bereits publiziert:

- [1] H. T. M. Fischer, D. Naumann, W. Tyrra, Chem. Eur. J. **12** (2006) 2515-2519.
- [2] H. T. M. Fischer, D. Naumann, W. Tyrra, Z. Anorg. Allg. Chem. **633** (2007) 127-131.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Hendrik T. M. Fischer
Geburtstag: 21.08.1979
Geburtsort: Leverkusen
Anschrift: Am Stockbrunnen 1
51429 Bergisch Gladbach
Eltern: Ali Alois Fischer und Ingrid Monika Fischer, geb. Stripling
Nationalität: deutsch
Familienstand: verheiratet mit Anne Kathrin Fischer, geb. Roggendorf

Schulbesuch (12 Jahre)

1986 – 1989 Gemeinschafts Grundschule Hebborn, Bergisch Gladbach
1989 – 1998 Nicolaus Cusanus Gymnasium, Bergisch Gladbach
Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

Wehrersatzdienst (13 Monate)

1998 – 1999 Friedrich-Fröbel-Schule für Geistig Behinderte Kinder

Studium (5 Jahre)

10/1999 Chemie (Diplom), Universität zu Köln
05/2002 Vordiplom
06/2004 mündliche Diplomhauptprüfung
07-12/2004 Diplomarbeit „Versuche zur Synthese von Trifluormethyltellurat(0)-Verbindungen von Elementen der 5. Periode des PSE“

Promotion

02-12/2005 wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln
01/2006 – 07/2007 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln