



Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie der  
Ludwig-Maximilians-Universität München

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER  
PSEUDOHALOGENIDE DES TELLURS

vorgelegt von  
INGO SCHWAB  
aus  
Essen  
2005



## Für meine Eltern und die kleine Waldfee

We must not cease from  
exploration. And the end of  
all our exploring will be to  
arrive where we began and  
to know the place for the  
first time.

---

*(T.S. Elliot)*



## **Erklärung**

Diese Dissertation wurde im Sinne von §13 Abs.3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. Thomas M. KLAPÖTKE betreut.

## **Ehrenwörtliche Versicherung**

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 14. März 2005



(Unterschrift)

Dissertation eingereicht am 14. 03. 2005

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Thomas M. KLAPÖTKE
  2. Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Heinrich NÖTH
- Mündliche Prüfung am 22. 04. 2005

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2002 bis Februar 2005 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Anleitung von

Prof. Dr. Thomas M. KLAPÖTKE

angefertigt.

Mein Dank gilt an vorderster Stelle meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. rer. nat. T. M. KLAPÖTKE, FRSC für das Interesse an dieser Arbeit, die Bereitstellung des Themas, seine stete Bereitschaft zu Diskussion und Hilfe sowie die mir gewährte Forschungsfreiheit.

## Danksagung

Herr Prof. Dr. Dr. h.c. mult. H. NÖTH hat dankenswerterweise die Zweitberichterstattung der vorliegenden Dissertation übernommen und einige der beschriebenen Röntgenstrukturanalysen ausgeführt.

Besonderer Dank gebührt Dr. B. KRUMM für die Aufnahme der allermeisten NMR-Spektren, „fruchtbare“ Diskussionen, Geduld bei der Korrektur zahlreicher Publikationen, eine verschworene Laborgemeinschaft und unseren dankwürdigen Ausflug nach New Orleans, Louisiana (USA).

Des weiteren möchte ich mich bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises und der analytischen Abteilung bedanken, die mir geholfen haben, diese Arbeit anzufertigen. Besonders seien hier Frau I. SCHECKENBACH, Dr. A. HAMMERL, G. SPIESS, sowie die Kristallographen Dres. J.-C. GÁLVEZ-RUIZ, P. MAYER, K. POLBORN und M. SUTER genannt.

Unvergessen werden mir meine F-Praktikanten M. RAUSCHER, B. KINDLER, M. SCHERR und J.-C. RYBAK bleiben, die sich als ungewöhnlich fähig erwiesen haben.

Zu den schönsten Erinnerungen als Verwalter der Dienstgeschäfte eines Vertragsassistenten zählt die Zeit im AC1-Praktikum mit C. VOGLER, R. BETZ und Dr. B. TERCZKI, sowie den Belegschaften unserer F-Säle.

Dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften gebührt Dank für die reichliche Bemessung von Kapazitäten an den Cluster-Rechenanlagen, dabei speziell Dr. L. PALM für die Betreuung in der Anfangszeit, zudem Dr. F. WEIGEND (Forschungszentrum Karlsruhe) für eine modifizierte Version des RIMP2-Modules in TURBOMOLE, Prof. D. NAUMANN (Universität zu Köln) für die Überlassung von  $(\text{CF}_3)_2\text{TeF}_2$  und  $(\text{CF}_3\text{Te})_2$ , Prof. B. SILVI (Université Pierre et Marie Curie, Paris), Prof. L. Visscher (Vrije Universiteit Amsterdam) und Prof. K. FÆGRI JR. (Universitetet i Oslo) für hilfreiche Korrespondenz zur *ELF*-Analyse bzw. zu vollrelativistischen 4-Komponenten-Rechnungen.

Für finanzielle Mittel danke ich dem Fonds der Chemischen Industrie und der Universität, der HANS-RUDOLPH-Stiftung für ein Stipendium und dem Dekanat der Fakultät für großzügige Zuweisung von Reisemitteln aus der Lautrach-Schenkung.

Gedankt sei auch allen meinen Freunden und Bekannten, die zu mir hielten ohne zu verstehen was ich hier eigentlich mache. Bei den meisten von Euch weiß ich es auch nicht.



## Abstract

This thesis focuses on the experimental and theoretical investigation of tellurium pseudohalides, especially azides. Tellurium tetraazide,  $\text{Te}(\text{N}_3)_4$ , was prepared directly from  $\text{TeF}_4$  with  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  as an extremely sensitive solid; and azidation of pentafluorotellurate(IV)  $\text{TeF}_5^-$  gave the pentaazidotellurate(IV) anion. The crystal structure of the pyridinium salt  $[\text{pyH}][\text{Te}(\text{N}_3)_5]$  consists of  $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^-$  units, considerably distorted from ideal square pyramidal symmetry and linked by  $\text{Te} \cdots \text{N}$  interactions between two anions.

The labile tellurium cyanide species  $\text{Te}(\text{CN})_2$  and  $\text{Te}(\text{CN})_4$  have been prepared by treatment of tellurium(IV) tetrahalides with cyanide. Both are thermosensitive solids and in addition, the tetracyanide was found to be pyrophoric. Fluorination of  $\text{R}_2\text{Te}$  ( $\text{R} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2 (= \text{Mes}), 2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2 (= \text{Trip})$ ) with xenon difluoride afforded the sterically demanding diorganotellurium(IV) difluorides  $\text{R}_2\text{TeF}_2$ . The reaction of  $\text{R}_2\text{TeF}_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{Mes}, \text{Trip}$ ) with trimethylsilyl cyanide resulted in the formation of either  $\text{R}_2\text{Te}(\text{CN})_2$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Mes}$ ) or the tellanes  $\text{R}_2\text{Te}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Trip}$ ). The crystal structure of  $\text{Te}(\text{CN})_2$ , a binary tellurium cyanide and  $(\text{Mes}_2\text{TeCN})_2\text{O}$  have been determined. All structures of  $\text{Te}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Te}(\text{CN})_4$ , and  $\text{Te}(\text{CN})_6$  have been calculated at various levels of theory.

The perfluoroaryl tellurolates  $\text{C}_6\text{F}_5\text{TeLi}$  and  $4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{TeLi}$  were prepared. These intermediates were identified by NMR spectroscopy and may form, depending on the reaction conditions, either the corresponding ditellanes  $(\text{C}_6\text{F}_5\text{Te})_2$  and  $(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{Te})_2$  by subsequent oxidation, or a telluranthrene  $(\text{C}_6\text{F}_4\text{Te})_2$  depending on the reaction conditions. The halogenation products of  $(\text{C}_6\text{F}_4\text{Te})_2$ ,  $(\text{C}_6\text{F}_4\text{Te})_2\text{F}_4$ ,  $(\text{C}_6\text{F}_4\text{Te})_2\text{Cl}_4$ ,  $(\text{C}_6\text{F}_4\text{Te})_2\text{Br}_4$ , as well as the azidation product  $(\text{C}_6\text{F}_4\text{Te})_2(\text{N}_3)_4$  were synthesized. Furthermore, in pursuit of our recent work on tellurium azides, the syntheses and properties of  $\text{R}_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$  ( $\text{R} = \text{CF}_3, \text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ ) and  $\text{RTe}(\text{N}_3)_3$  ( $\text{R} = \text{CF}_3$  and  $\text{C}_6\text{F}_5$ ) are reported. The crystal structures of  $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{Te})_2$ ,  $(\text{C}_6\text{F}_4\text{Te})_2\text{Br}_4$ , and  $(\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$  were determined.

The reaction of azide with organotellurium(VI) halides  $\text{Ph}_5\text{TeBr}$  and  $(\text{biphen})_2\text{TeF}_2$  ( $\text{biphen} = 2,2'\text{-biphenyldiyl}$ ) resulted in the formation and isolation of  $\text{Ph}_5\text{TeN}_3$  and  $(\text{biphen})_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ , which are the first tellurium(VI)-pseudohalide species. In addition to spectroscopic data, both crystal structures have been determined. Furthermore, the stability of possible  $\text{Te}(\text{VI})$

species with higher azide contents  $\text{Ph}_x\text{Te}(\text{N}_3)_{6-x}$  and  $\text{Me}_x\text{Te}(\text{N}_3)_{6-x}$  as well as the syntheses and properties of their  $\text{Ph}/\text{Me}_x\text{TeF}_y$  precursors were investigated, including the crystal structure determination of *trans*- $\text{Ph}_2\text{TeF}_4$ . *Ab initio* and density functional studies of all molecules regarding the structures and electronic populations were performed.

The first tellurium compounds containing the extremely bulky tris(phenyl dimethylsilyl)methyl (Tpsi) and 2,6-bis(2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)phenyl (2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) moieties have been synthesized and isolated. Careful oxidation of the tellurolate TpsiTeLi resulted in the formation of the crowded ditellane (TpsiTe)<sub>2</sub>; subsequent iodination gave the alkanetellurenyl iodide TpsiTeI. In a similar fashion, the terphenyl substituted ditellane (2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Te)<sub>2</sub> and the arenetellurenyl iodide 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>TeI were prepared. Reaction of the tellurenyl iodides TpsiTeI, 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>TeI, as well as TripTeI, Mes\*TeI and the donor-stabilized 2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>TeI with AgN<sub>3</sub> resulted in the formation and isolation of the corresponding tellurenyl azides TpsiTeN<sub>3</sub>, TripTeN<sub>3</sub>, Mes\*TeN<sub>3</sub>, 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>TeN<sub>3</sub>, and 2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>TeN<sub>3</sub>. Furthermore, the tris(ethyl dimethylsilyl)methyl (Tesi) tellurium compounds (TesiTe)<sub>2</sub>, TesiTeI, and TesiTeN<sub>3</sub> have been prepared, but could not be isolated in pure form. The crystal structures of TpsiTeLi, (TpsiTe)<sub>2</sub>, TpsiTeN<sub>3</sub>, 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>TeI, 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>TeN<sub>3</sub>, and 2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>TeN<sub>3</sub> have been determined by X-ray diffraction. Additionally, computational studies of the molecules for which experimental structural data were available, were performed.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>xv</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>xvii</b>
<b>I. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1. Historischer Überblick</b>	<b>3</b>
<b>2. Aufgabenstellung</b>	<b>7</b>
<b>II. Gang der Untersuchungen</b>	<b>9</b>
<b>3. Binäre Tellur-Stickstoff-Verbindungen</b>	<b>11</b>
3.1. Frühere Untersuchungen . . . . .	11
3.2. Das Tellurtetraazid . . . . .	12
3.3. Das Pentaazidotellurat . . . . .	13
<b>4. Tellurcyanide</b>	<b>19</b>
4.1. Das Tellurdicyanid . . . . .	19
4.2. Das Tellurtetracyanid . . . . .	22
4.3. Theoretische Untersuchungen . . . . .	24
4.4. Untersuchungen über Organotellur(IV)dicyanide . . . . .	27
4.4.1. Kenntnisstand . . . . .	27
4.4.2. Darstellung und Stabilität . . . . .	27
4.4.3. Kristallstrukturen . . . . .	29
<b>5. Versuche zur Darstellung von Tellur(I)-Pseudohalogeniden</b>	<b>33</b>
5.1. Kenntnisstand . . . . .	33
5.2. Ergebnisse und Diskussion . . . . .	33
5.2.1. Die Ditellurdihalogenide . . . . .	33
5.2.2. Reaktivität . . . . .	36
5.3. Quantenchemische Rechnungen . . . . .	37

<b>6. Tellur(vi)azide und -halogenide</b>	<b>41</b>
6.1. Kenntnisstand . . . . .	41
6.2. Stabile Aryltellur(vi)azide . . . . .	41
6.3. Organotellur(vi)fluoride und ihr Verhalten bei Azidierung . . . . .	48
6.4. Rechnungen an $\text{Me}_x\text{TeF}_{6-x}$ und $\text{Me}_x\text{Te}(\text{N}_3)_{6-x}$ ( $x = 0-6$ ) . . . . .	52
<b>7. Poly- und Perfluororganotellur(iv)azide</b>	<b>61</b>
7.1. Kenntnisstand . . . . .	61
7.2. Erzeugung und Reaktionen der Tellurolate $\text{R}_F\text{TeLi}$ . . . . .	61
7.3. $5\lambda^4, 10\lambda^4$ -Perfluortelluranthren-Derivate . . . . .	64
7.4. $(\text{CF}_3)_n\text{Te}(\text{IV})$ - und Fluorphenyltellur(iv)azide . . . . .	65
<b>8. Tellur(ii)azide und -halogenide</b>	<b>71</b>
8.1. Kenntnisstand . . . . .	71
8.2. Tpsi-Derivate . . . . .	72
8.2.1. TpsiTeLi – ein monomeres Alkyltellurolat . . . . .	72
8.2.2. $(\text{TpsiTe})_2$ – ein planares Dialkylditellan . . . . .	74
8.2.3. TpsiTeI – ein monomeres Tellurenyliodid . . . . .	77
8.3. Sperrige Aryl- und Terphenyl-Derivate . . . . .	77
8.4. Stabile Alkan- und Arentellurenylazide . . . . .	79
8.5. Rechnungen an ausgewählten Verbindungen . . . . .	87
<b>9. Quantenchemische Untersuchungen</b>	<b>91</b>
9.1. Allgemeines . . . . .	91
9.2. RI-Methoden . . . . .	92
9.3. Relativistische Wellengleichungen . . . . .	94
9.3.1. Die KLEIN-GORDON-Gleichung . . . . .	94
9.3.2. Die DIRAC-Gleichung . . . . .	96
9.4. Hypervalenz . . . . .	99
9.5. Die ELF-Analyse . . . . .	101
9.5.1. Die ELF-Funktion . . . . .	101
9.5.2. Becken im ELF-Gradientenfeld . . . . .	102
9.5.3. Basin-Populationsanalyse . . . . .	104
<b>10. Zusammenfassung</b>	<b>107</b>
 <b>III. Experimenteller Teil</b>	 <b>113</b>

<b>11. Allgemeines</b>	<b>115</b>
11.1. Apparatives . . . . .	115
11.2. Chemikalien . . . . .	115
11.3. Analytik . . . . .	116
11.4. Vorsichtsmassnahmen . . . . .	117
<b>12. Versuchsbeschreibungen</b>	<b>119</b>
12.1. Binäre Te–N-Verbindungen . . . . .	119
12.1.1. Synthese von $\text{Te}(\text{N}_3)_4$ . . . . .	119
12.1.2. Synthese von $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Te}(\text{N}_3)_5]$ . . . . .	119
12.1.3. Synthese von $[\text{pyH}][\text{Te}(\text{N}_3)_5]$ . . . . .	119
12.2. Synthese der Tellurcyanide . . . . .	120
12.2.1. Synthese von $\text{Te}(\text{CN})_2$ . . . . .	120
12.2.2. Synthese von $\text{Te}(\text{CN})_4$ . . . . .	120
12.2.3. Synthese der sperrigen Aryltellane . . . . .	121
12.2.4. Synthese der sperrigen Diaryltellur(IV)difluoride . . . . .	122
12.2.5. Reaktionen der Organotellurfluoride mit Trimethylsilylazid und -cyanid . . . . .	123
12.3. Synthese der Organotellur(VI)azide . . . . .	125
12.3.1. Synthese von $\text{Ph}_5\text{TeN}_3$ . . . . .	125
12.3.2. Synthese von <i>cis</i> - $\text{biphen}_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ . . . . .	125
12.3.3. Synthese von $\text{Ph}_2\text{TeF}_4$ . . . . .	126
12.3.4. Synthese von <i>mer</i> - $\text{Ph}_3\text{TeF}_3$ . . . . .	126
12.3.5. Synthese von $\text{PhTeF}_5$ . . . . .	127
12.3.6. Synthese von <i>cis</i> - $\text{Me}_4\text{TeF}_2$ . . . . .	127
12.3.7. Synthese von <i>mer</i> - $\text{Me}_3\text{TeF}_3$ . . . . .	127
12.3.8. Synthese von <i>trans</i> - $\text{Me}_2\text{TeF}_4$ . . . . .	127
12.3.9. Versuchte Synthese von $\text{MeTeF}_5$ . . . . .	128
12.3.10. Versuchte Synthese von $\text{Me}_5\text{TeHal}$ . . . . .	128
12.3.11. Versuchte Synthese von <i>cis</i> - $\text{Me}_4\text{TeCl}_2$ . . . . .	128
12.4. Synthese der Poly- und Perfluororganotellur(IV)-Verbindungen . . . . .	129
12.4.1. Synthese von $(\text{R}_F\text{Te})_2$ . . . . .	129
12.4.2. Synthese von $(\text{C}_6\text{F}_4\text{Te})_2$ . . . . .	130
12.4.3. Synthese von $(\text{C}_6\text{F}_4\text{Te})_2\text{F}_4$ . . . . .	130
12.4.4. Synthese von $(\text{C}_6\text{F}_4\text{Te})_2\text{Cl}_4$ . . . . .	131
12.4.5. Synthese von $(\text{C}_6\text{F}_4\text{Te})_2\text{Br}_4$ . . . . .	131
12.4.6. Synthese von $(\text{C}_6\text{F}_4\text{Te})_2(\text{N}_3)_4$ . . . . .	132
12.4.7. Synthese von $(\text{CF}_3)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ . . . . .	132
12.4.8. Synthese von $(\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ . . . . .	133
12.4.9. Synthese von $\text{CF}_3\text{Te}(\text{N}_3)_3$ . . . . .	133

12.4.10. Synthese von $C_6F_5Te(N_3)_3$ . . . . .	134
12.5. Synthese der Organotellur(II)azide und -Halogenide . . . . .	134
12.5.1. Synthese von $TpsiTeLi$ . . . . .	134
12.5.2. Synthese von $(TpsiTe)_2$ . . . . .	134
12.5.3. Synthese von $TpsiTeI$ . . . . .	135
12.5.4. Synthese von $TpsiTeN_3$ . . . . .	135
12.5.5. Synthese von $TesiTeI$ . . . . .	136
12.5.6. Synthese von $TesiTeN_3$ . . . . .	136
12.5.7. Synthese von $TripTeN_3$ . . . . .	137
12.5.8. Synthese von $Mes^*TeN_3$ . . . . .	137
12.5.9. Synthese von $(2,6-Trip_2C_6H_3Te)_2$ . . . . .	137
12.5.10. Synthese von $2,6-Trip_2C_6H_3TeI$ . . . . .	138
12.5.11. Synthese von $2,6-Trip_2C_6H_3TeN_3$ . . . . .	139
12.5.12. Synthese von $2-Me_2NCH_2C_6H_4TeI$ . . . . .	140
12.5.13. Synthese von $2-Me_2NCH_2C_6H_4TeN_3$ . . . . .	140
12.6. Synthese der Organotellur(I)-Verbindungen . . . . .	141
12.6.1. Versuchte Darstellung von Ditellurdifluorid . . . . .	141
12.6.2. Versuchte Darstellung von Ditellurdiiodid . . . . .	141
12.6.3. Darstellung von Dicyanoditellan . . . . .	142
12.6.4. Darstellung von Diazidoditellan . . . . .	142
<b>A. Details zu den quantenchemischen Rechnungen der einzelnen Kapitel</b>	<b>145</b>
A.1. Rechnungen an Tellurcyaniden . . . . .	145
A.2. Rechnungen an Tellur(VI)-Verbindungen . . . . .	146
A.2.1. Kartesische Koordinaten der Aryltellur(VI)-Verbindungen . . . . .	148
A.2.2. Kartesische Koordinaten für $Me_xTeF_{6-x}$ und $Me_xTe(N_3)_{6-x}$ ( $x = 0-6$ ) . . . . .	151
A.3. Rechnungen im Kapitel 8 . . . . .	157
A.4. Praktische Durchführung von <i>ELF</i> -Analysen . . . . .	157
<b>B. Kristallstrukturanalysen</b>	<b>161</b>
<b>C. NMR-Daten</b>	<b>169</b>
<b>D. Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>173</b>
<b>E. Literaturverzeichnis</b>	<b>175</b>

## Abbildungsverzeichnis

1.1.	F. J. MÜLLER VON REICHENSTEIN . . . . .	4
1.2.	TH. CURTIUS . . . . .	4
3.1.	Berechnete Strukturen von $\text{Te}(\text{N}_3)_6$ und $\text{Te}(\text{N}_3)_4$ . . . . .	13
3.2.	Molekülstruktur des $[\text{TeO}_2\text{F}_6]^{2-}$ . . . . .	15
3.3.	Elementarzelle der Kristallstruktur von $[\text{pyrH}]_4[\text{TeF}_5]_2[\text{Te}_2\text{O}_2\text{F}_6]$ . . . . .	15
3.4.	Molekülstruktur des Pentaazidotellurat-Anions . . . . .	16
3.5.	Te··N-Wechselwirkungen zwischen Pentaazidotellurat-Anionen . . . . .	17
4.1.	Schwingungsspektren von $\text{Te}(\text{CN})_2$ . . . . .	20
4.2.	Molekülstruktur von $\text{Te}(\text{CN})_2$ . . . . .	22
4.3.	ELF-Isofläche für fünf $\text{Te}(\text{CN})_2$ -Moleküle . . . . .	23
4.4.	Elementarzelle von $\text{Te}(\text{CN})_2$ . . . . .	23
4.5.	Berechnete Molekülstruktur von $\text{Te}(\text{CN})_4$ . . . . .	25
4.6.	Molekülstruktur von $\text{Mes}_2\text{Te}$ . . . . .	29
4.7.	Molekülstruktur von $\text{Mes}_2\text{TeF}_2$ . . . . .	30
4.8.	Molekülstruktur von $(\text{Mes}_2\text{TeCN})_2\text{O}$ . . . . .	31
5.1.	$^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum von $\text{Te}_2(\text{CN})_2$ mit $\text{Te}(\text{CN})_2$ . . . . .	35
5.2.	$^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum von $\text{Te}_2(\text{N}_3)_2$ . . . . .	36
5.3.	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Li}[\text{Ag}(\text{CN})_2] \cdot 2\text{MeCN}$ . . . . .	37
5.4.	ELF-Darstellung von $\text{Te}_2\text{Br}_2$ . . . . .	38
6.1.	Molekülstruktur von $\text{Ph}_5\text{TeN}_3$ . . . . .	42
6.2.	Schwingungsspektren von $\text{Ph}_5\text{TeN}_3$ und <i>cis</i> -biphen $_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ . . . . .	44
6.3.	$^{14}\text{N}$ NMR Spektren von $\text{Ph}_x\text{Te}(\text{N}_3)_y$ . . . . .	45
6.4.	Molekülstruktur von <i>cis</i> -biphen $_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ . . . . .	46
6.5.	$^{125}\text{Te}$ NMR-Spektrum von <i>trans</i> -Me/Ph $_2\text{TeF}_4$ . . . . .	49
6.6.	Molekülstruktur von <i>trans</i> -Ph $_2\text{TeF}_4$ . . . . .	50
6.7.	Reaktionen der Organotellur(vi)fluoride mit $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ . . . . .	51
6.8.	VB-Strukturen des $\text{TeF}_6$ . . . . .	55
6.9.	ELF von <i>trans</i> -Me $_2\text{TeF}_4$ und <i>cis</i> -Me $_4\text{Te}(\text{N}_3)_2$ . . . . .	57
7.1.	Mögliche Seitenreaktionen bei der Synthese von $(\text{C}_6\text{F}_5\text{Te})_2$ . . . . .	62

## Abbildungsverzeichnis

7.2.	Molekülstruktur von $(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{Te})_2$ . . . . .	63
7.3.	Synthese der $5\lambda^4,10\lambda^4$ -Telluranthren-Derivate . . . . .	65
7.4.	Molekülstruktur von $(\text{C}_6\text{F}_4\text{Te})_2\text{Br}_4$ . . . . .	66
7.5.	Molekülstruktur von $(\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ . . . . .	67
7.6.	Te··N Kontakte in der Struktur des $(\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ . . . . .	68
8.1.	Molekülstruktur eines Ionenpaares in $\text{TpsiTeLi}(\text{THF})_4$ . . . . .	73
8.2.	Molekülstruktur von $(\text{TpsiTe})_2$ . . . . .	75
8.3.	Molekülstruktur von $\text{TpsiTeI}$ . . . . .	76
8.4.	Molekülstruktur von 2,6-Trip <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> TeI . . . . .	80
8.5.	Reaktionsschema zur Synthese der Terphenyltellur-Verbindungen	80
8.6.	Molekülstruktur von $\text{Mes}^*\text{TeI}$ . . . . .	81
8.7.	$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren von 2-Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Se/TeN <sub>3</sub> . . . . .	83
8.8.	Molekülstruktur von $\text{TpsiTeN}_3$ . . . . .	84
8.9.	Molekülstruktur von 2,6-Trip <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> TeN <sub>3</sub> . . . . .	85
8.10.	Molekülstruktur von 2-Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> TeN <sub>3</sub> . . . . .	86
9.1.	H. HELLMANN . . . . .	91
9.2.	Abbildung der relativistischen Wahrscheinlichkeitsdichte . . . . .	99
9.3.	Kanonische LEWIS-Strukturen . . . . .	100
9.4.	ELF-Isflächen- und Isoliniendarstellung für Tetramethyltellur . . . . .	104
10.1.	Molekülstruktur des Pentaazidotellurat-Anions . . . . .	107
10.2.	Molekülstruktur von $\text{Te}(\text{CN})_2$ . . . . .	108
10.3.	Molekülstruktur von <i>cis</i> -biphen <sub>2</sub> Te(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	109
10.4.	Das zyklische Tetraazid $(\text{C}_6\text{F}_4\text{Te})_2(\text{N}_3)_4$ . . . . .	110
10.5.	Molekülstruktur von $\text{TpsiTeN}_3$ . . . . .	110
10.6.	Reaktionsschema zur Synthese der Terphenyltellur-Verbindungen	111
A.1.	Berechnete Strukturen von $\text{Ph}_5\text{TeN}_3$ , <i>cis/trans</i> -biphen <sub>2</sub> Te(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> und $\text{Ph}_2\text{TeF}_4$ . . . . .	148
A.2.	Berechnete Strukturen von $\text{Me}_x\text{TeF}_{6-x}$ und $\text{Me}_x\text{Te}(\text{N}_3)_{6-x}$ ( $x = 0-6$ )	150

## Tabellenverzeichnis

3.1. Experimentelle und berechnete Parameter von $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^-$ , $E$ [Hartree], ZPE [kJ mol <sup>-1</sup> ]. Schwingungsfrequenzen unskaliert [cm <sup>-1</sup> ]. . . . .	17
4.1. Experimentelle und berechnete Werte für $\text{Te}(\text{CN})_2$ ( <b>3</b> ), $\text{Te}(\text{CN})_4$ ( <b>4</b> ) und $\text{Te}(\text{CN})_6$ . . . . .	26
5.1. Übersicht über die durchgeführten Rechnungen für X-Te-Te-X . . . . .	38
6.1. Quantenchemische Rechnungen für $\text{Ph}_5\text{TeN}_3$ , <i>cis/trans</i> -biphen <sub>2</sub> $\text{Te}(\text{N}_3)_2$ und $\text{Ph}_2\text{TeF}_4$ . . . . .	47
6.2. Quantenchemische Rechnungen für die <i>cis/trans</i> - bzw. <i>fac/mer</i> -Isomere der $\text{Me}_x\text{TeF}_{6-x}$ und $\text{Me}_x\text{Te}(\text{N}_3)_{6-x}$ ( $x = 0-6$ ) Moleküle . . . . .	53
6.3. Geometrische und populationsanalytische Daten für die $\text{Me}_x\text{TeF}_{6-x}$ und $\text{Me}_x\text{Te}(\text{N}_3)_{6-x}$ ( $x = 0-6$ ) Moleküle . . . . .	58
8.1. <sup>125</sup> Te NMR-Verschiebungen der Tellurenyliodide, -azide und Polytellane. . . . .	82
8.2. Die aufgefundenen Minima für $(\text{TsiTe})_2$ . . . . .	87
8.3. Quantenchemische Rechnungen an $\text{TpsiTe}^-$ , $(\text{TsiTe})_2$ , $\text{TpsiTeN}_3$ und $2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{TeN}_3$ . . . . .	89
9.1. Pseudopotentiale für Tellur. . . . .	92
9.2. Liste der gefundenen Becken ( <i>basins</i> ) am Beispiel des Tetramethyltellurs . . . . .	103
A.1. Berechnete Werte für die NMR-Verschiebung von $\text{Te}(\text{CN})_2$ bezogen auf $\text{Me}_2\text{Te}$ . . . . .	146
B.1. Kristallstrukturdaten für $[\text{pyH}][\text{Te}(\text{N}_3)_5]$ ( <b>2b</b> ), $[\text{pyrH}]_4[\text{TeF}_5]_2[\text{Te}_2\text{O}_2\text{F}_6]$ und $\text{Te}(\text{CN})_2$ ( <b>3</b> ). . . . .	162
B.2. Kristallstrukturdaten für $\text{Me}_3\text{Te}$ ( <b>5</b> ), $\text{Me}_3\text{TeF}_2$ ( <b>7</b> ) und $(\text{Me}_3\text{TeCN})_2\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ( <b>12</b> ). . . . .	163

## Tabellenverzeichnis

B.3. Kristallstrukturdaten für $\text{Ph}_5\text{TeN}_3$ ( <b>13</b> ), $\text{biphen}_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ ( <b>14</b> ) und <i>trans</i> - $\text{Ph}_2\text{TeF}_4$ ( <b>15</b> ). . . . .	164
B.4. Kristallstrukturdaten für $(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{Te})_2$ ( <b>19</b> ), $(\text{C}_6\text{F}_4\text{Te})_2\text{Br}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ ( <b>23</b> ) und $(\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ ( <b>26</b> ). . . . .	165
B.5. Kristallstrukturdaten für $\text{TpsiTeLi}\cdot 4\text{ THF}$ ( <b>29</b> ), $(\text{TpsiTe})_2$ ( <b>30</b> ) und $\text{TpsiTeN}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ ( <b>37</b> ). . . . .	166
B.6. Kristallstrukturdaten für $\text{Mes}^*\text{TeI}$ ( <b>36</b> ) und $\text{TpsiTeI}$ ( <b>31</b> ). . . . .	167
B.7. Kristallstrukturdaten für $2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeI}$ ( <b>35</b> ), $2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeN}_3$ ( <b>40</b> ) und $2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{TeN}_3$ ( <b>41</b> ). . . . .	168
C.1. NMR-Verschiebungen ausgewählter Tellurverbindungen . . . . .	169

**I.**

**Einleitung**



## 1. Historischer Überblick

Nach der Entdeckung des Tellurs im Jahre 1782 durch MÜLLER VON REICHENSTEIN<sup>1\*</sup> war es WÖHLER, der mit der Synthese des Diethyltellans 1840 die Chemie des Tellurs mit organischen Substituenten begründet und damit ein sehr frühes Beispiel für elementorganische Verbindungen überhaupt gegeben hat.<sup>2</sup> In den folgenden Jahrzehnten hat sich die Tellurchemie nur schleppend fortentwickelt, was sowohl auf die damals schlechte Verfügbarkeit dieses Elements als auch die geringe Stabilität vieler seiner Verbindungen zurückzuführen ist. Erst mit der grosstechnischen Kupferraffination fiel soviel Tellur im Anodenschlamm an, dass Tellur-Chemie nicht mehr auf einige wenige Forscher begrenzt blieb. Zum anderen besitzen vor allem die leichtflüchtigen Dialkyltellane einen lange Zeit anhaftenden und abstoßenden Geruch, bei dem es auch heute noch manchem Chemiker schwerfällt mit diesen Substanzen zu arbeiten, wie schon WÖHLER vom Dimethyltellan zu berichten wusste:

„Auch nehmen wir für die kleine Arbeit, die wir im Folgenden mittheilen wollen, nur das Verdienst in Anspruch, uns den Widerwärtigkeiten unterzogen zu haben, die mit der Untersuchung eines so übel riechenden Körpers unvermeidlich verbunden sind. [...] Sein Geruch ist höchst unangenehm, knoblauchartig, sehr intensiv und so lange haftend, daß selbst der Athem bei der Beschäftigung damit auf einige Zeit den Geruch annimmt.“<sup>3</sup>

Th. Curtius berichtete als erster im Jahr 1890 über die Erstsynthese einer Polystickstoffwasserstoffverbindung der Zusammensetzung  $\text{HN}_3$ , der Stickstoffwasserstoffsäure.<sup>4</sup> Durch diese Entdeckung war der Weg zur Synthese einer Vielzahl ionischer und kovalenter Azidverbindungen  $\text{RN}_3$  freigegeben. Durch einfache Umsetzung von Alkalisalzen des  $\text{N}_3^-$ -Ions (z. B.  $\text{LiN}_3$ ,  $\text{NaN}_3$ ) mit  $\text{XHal}$  ( $\text{X}$  = Element,  $\text{Hal}$  = Cl, Br, I) sind Elementazide in großer Zahl zugänglich.<sup>5,6</sup> Kovalente Azide sind, besonders in reiner Form und mit zunehmendem Stickstoffgehalt meist mehr oder weniger explosiv, und erfordern daher beim präparativen Arbeiten stets Sicherheitsvorkehrungen wie das Tragen von Gesichtsschildern, Lederschutzkleidung, Handschuhen sowie Gehörschutz. Man arbeitet zudem mit kleinen Ansatzgrößen um die Gefährdung noch weiter zu verringern, nicht zuletzt auch wegen der Toxizität der Stickstoffwasserstoffsäure und

\*Der Name des Elementes stammt von Martin H. KLAPROTH, der MÜLLERS Entdeckung vor dem Vergessen bewahrte.

## 1. Historischer Überblick



**Abbildung 1.1.:** Briefmarke der Republik Österreich zum 250. Geburtstag von Franz Joseph MÜLLER von REICHENSTEIN, dem Entdecker des Tellurs („metallum problematicum“) in transsylvanischen Erzen (Ausgabe: 27. März 1992, Nennwert 5 ATS).

vieler ihrer Derivate, wie z.B.  $\text{CH}_3\text{N}_3$  oder  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ , die eine mit Blausäure vergleichbare Giftigkeit aufweisen und bekanntermaßen zu starkem Kopfschmerz reizen.

Seit längerem beschäftigt sich unsere Arbeitsgruppe mit der Chemie der kovalenten Hauptgruppenelementazide. Dabei handelt es sich oft um kleine hochenergetische Stoffe, die mit Hilfe moderner spektroskopischer Methoden und quantenmechanischen Berechnungen charakterisiert werden. Als Beispiel seien hier Strukturbestimmungen der Halogenazide  $\text{BrN}_3$  und  $\text{IN}_3$ , die Synthese von  $\text{N}_4\text{O}$  sowie die Isolierung von Polyazidometallaten wie dem  $[\text{As}(\text{N}_3)_6]^-$  zu nennen.<sup>7,8</sup>



**Abbildung 1.2.:** THEODOR CURTIUS, Begründer der Azidchemie.

Vergleichsweise wenig war aber zu Beginn dieser Arbeit über kovalente Chalkogenazide bekannt. Die Schwefelazide sind von allen Chalkogenaziden am besten untersucht. So kennt man etwa  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}_3$ ,<sup>9</sup>  $\text{CF}_3\text{SN}_3$ ,<sup>10</sup>  $\text{ClSO}_2\text{N}_3$  und  $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{N}_3$ ,<sup>11</sup> das Diazid  $\text{SO}_2(\text{N}_3)_2$ <sup>12</sup> sowie das Azidosulfit-Anion,<sup>13,14</sup> jedoch bislang keine binäre Verbindung. Im Gegensatz dazu waren kovalente Selenazide vollkommen unbekannt, bis KRUMM im Jahre 2003 die erste Isolierung einer intramolekular durch Donor-Koordination stabilisierten Spezies  $2\text{-Me}_2\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SeN}_3$  gelang.<sup>15</sup> Auch mit sperrigen Resten lassen sich die Verbindungen  $\text{RSeN}_3$  NMR-spektroskopisch nachweisen, ihre Isolierung gelingt jedoch aufgrund des raschen Zerfalls in die Diselane nicht. Die berichtete Isolierung von  $2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SeN}_3$ , hat sich im Nachhinein als nicht reproduzierbar erwiesen, und wurde auch von BACK *et al.* im selben Jahr zurückgezogen.<sup>16,17</sup> Ionische Selenoniumazide  $[\text{R}_3\text{Se}]\text{N}_3$  (R = Me, Ph) sind vom Autor dargestellt und vollständig charakterisiert worden.<sup>18,19</sup> Die ersten Vertreter der kovalenten Tellurazide,  $\text{TeCl}_3\text{N}_3$  und  $\text{TeCl}_2(\text{N}_3)_2$ , hat N. WIBERG darstellen können,<sup>20</sup> fertigte jedoch wegen der hohen Gefährlichkeit lediglich Schwingungsspektren an. Neben ionischen Telluroniumaziden  $[\text{R}_3\text{Te}]\text{N}_3$  (R = Me, Ph)<sup>18,21,22</sup> existierten bis vor kurzem relativ wenige Tellurazide. So hat PASSMORE beim Versuch der Synthese von  $[\text{Te}_2\text{N}]^+$  unerwartet aus  $[\text{Te}_4][\text{SbF}_6]$  das Triazidotelluroniumkation  $[\text{Te}(\text{N}_3)_3]^+$  erhalten.<sup>23</sup> Als überzeugendem Beweis der kinetischen Stabilisierung von sperrigen Organotellurenyl-Verbindungen konnte SLADKY kurze Zeit später das Organotellurenylazid  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CTeN}_3$  isolieren. Neben  $[\text{Te}(\text{N}_3)_3][\text{SbF}_6]$  liegt auch für  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeN}_3]_2\text{O}$  eine Röntgenstrukturanalyse vor.<sup>24</sup> Im Rahmen der Untersuchungen in unserer Arbeitsgruppe betreffend die Tellurazide konnte RUSCITTI aus den entsprechenden Fluoriden die Organotellur(IV)-di- und -triazide  $\text{R}_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$  bzw.  $\text{RTe}(\text{N}_3)_3$  gewinnen und vollständig charakterisieren.<sup>25,26</sup> Abschließend sei noch darauf hingewiesen, dass ein Sauerstoffdiazid, für das mit verschiedenen *ab initio*-Methoden intrinsische Stabilität gefunden wird, obwohl als kurzlebiges Intermediat wahrscheinlich, präparativ nicht fassbar zu sein scheint.<sup>27</sup>

## *1. Historischer Überblick*

## 2. Aufgabenstellung

Nachdem bereits die Organotellur(IV)azide näher untersucht worden waren, sollte abschließend jeweils ein Vertreter mit einem Perfluoralkyl-Substituenten untersucht und besonders die Chemie der kovalenten Azide des Tellurs auf binäre Spezies ausgeweitet werden. Zudem galt es der Frage nachzugehen, inwiefern sich Tellurazide in den andere gängigen Oxidationsstufen II und VI darstellen und bezüglich Struktur und Stabilität klassifizieren lassen. Während von den Tellurenylaziden zumindest zwei Vertreter beschrieben waren, davon das erwähnte  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CTeN}_3$  spektroskopisch – wenn auch nicht strukturell – gut charakterisiert, lagen über die Isolierung von Tellur(VI)-Pseudohalogeniden keine Erkenntnisse vor. Mit dem weiteren Studium der Tellurazide sollte auch zur Fortentwicklung des Forschungsgebietes der Tellur-Stickstoff-Chemie allgemein beigetragen werden, welches besonders in jüngster Zeit beachtliche Fortschritte erlebt hat.<sup>28–37</sup>

Die Chemie der Cyanide des Tellurs ist, obwohl es sich auch hier um Pseudohalogenid-Derivate handelt, nicht nur anders entwickelt, sondern auch anders geartet. Ebenso wie bei den Telluraziden, war keine binäre Spezies hinreichend charakterisiert. Zwar kennt man schon seit beinahe hundert Jahren das Dicyanotellur  $\text{Te}(\text{CN})_2$ ,<sup>38–40</sup> das nach dem Pseudohalogenkonzept<sup>41,42</sup> als gemischtes Pseudohalogen (formales Produkt der Reduktion aus den Cyanid- und Tellurocyanat-Anionen) gelten kann, dieses war jedoch modernen analytischen Methoden nicht unterzogen worden und ist zudem sehr empfindlich. Eine eingehende Untersuchung des  $\text{Te}(\text{CN})_2$ , zusammen mit der strukturellen Charakterisierung der verglichen mit den analogen Aziden weniger stabilen Organotellur(IV)dicyaniden schien erstrebenswert. Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen ausgewählter Vertreter typischer Verbindungen, sowie die Kombination mit quantenchemischen Methoden sollen Einblicke in die Struktur und Bindungsverhältnisse dieser Moleküle liefern und vollständige Charakterisierung mittels Schwingungs- und Multikern-NMR-Spektroskopie für möglichst alle neuen Verbindungen erbringen.

## *2. Aufgabenstellung*

## **II.**

### **Gang der Untersuchungen**

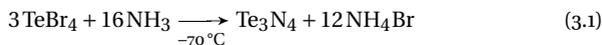


### 3. Binäre Tellur–Stickstoff-Verbindungen

Von zehn Versuchen zur Darstellung dieses Präparates (Tellurnitrid) endeten nur zwei nicht durch Explosion und lieferten eine schön zitronengelbe Substanz (Strecker 1925). Die zitronengelbe, zerreibliche Masse explodiert durch Stoß oder beim Erhitzen auf 200 Grad Celsius mit äußerster Heftigkeit unter Bildung eines außergewöhnlich feinen, schwarzen Staubes von Tellur (Mægner 1898). Explodiert, wenn dem Präparat kein Ammoniak mehr anhaftet, sehr heftig bei Bewegung des Glases (Damiens 1923).

#### 3.1. Frühere Untersuchungen

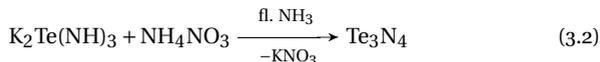
Von solchen frühen Berichten über die schwer fassbaren, extrem labilen Tellurnitride mit den Zusammensetzungen  $\text{TeN}$ ,  $\text{Te}_3\text{N}_4$  und  $\text{Te}_4\text{N}_4$ , sowie dem kürzlich dargestellten  $[\text{Te}_6\text{N}_8(\text{TeCl}_4)_4]$  abgesehen,<sup>36</sup> ist die einzige strukturell charakterisierte Te–N Spezies das Kation im Salz  $[\text{Te}(\text{N}_3)_3][\text{SbF}_6]$ ,<sup>23</sup> das bei einer versuchten Synthese von  $[\text{Te}_2\text{N}]^+$  durch PASSMORE *et al.* unerwartet entstand. In der älteren Literatur werden die angeblichen Nitride  $\text{TeN}$  und  $\text{Te}_3\text{N}_4$  als meist hochbrisante, gelbe Substanzen beschrieben, deren genaue Zusammensetzungen jedoch aufgrund der Unmöglichkeit ihrer Reindarstellung nicht mit Sicherheit ermittelt werden konnten. Möglicherweise sind alle jene von METZNER,<sup>43</sup> DAMIENS<sup>44</sup> und STRECKER<sup>45,46</sup> z. T. sehr aufwendig untersuchten Präparate identisch. Eine ausführliche Darstellung dieser frühen Versuche bis etwa 1935 findet sich in Lit.<sup>47</sup> So führt die Ammonolyse von  $\text{TeBr}_4$  laut STRECKER<sup>45</sup> zum  $\text{Te}_3\text{N}_4$  (Gl. 3.1).



Aus neueren Untersuchungen mit gleichen Edukten schloss GARCIA-FERNANDEZ<sup>48</sup> auf die Formulierung  $\text{Te}_4\text{N}_4$ , während SCHMITZ-DUMONT<sup>49</sup> anders vorging. Er will das Nitrid durch eine Umsetzung nach Gl. 3.2 in flüssigem Ammoniak als einziger rein erhalten haben. Damit bleiben die Befunde

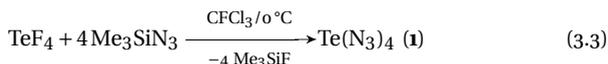
### 3. Binäre Tellur-Stickstoff-Verbindungen

über die Zusammensetzung dieser binären Tellur-Stickstoff-Verbindungen widersprüchlich.



#### 3.2. Das Tellurtetraazid $\text{Te}(\text{N}_3)_4$ (**1**)

Die Chemie der Tellurazide wurde von N. WIBERG in den 70er Jahren begründet.<sup>20</sup> Verschiedenartige Beispiele von homoleptischen Azidometallaten der Übergangsmetalle und Hauptgruppenpolyaziden sind beschrieben,<sup>50–56</sup> darunter aber keines aus der Gruppe der Chalkogene. WIBERG und PASSMORE jedoch wiesen in ihren Berichten bereits warnend auf die mögliche Existenz eines hochexplosiven  $\text{Te}(\text{N}_3)_4$  hin. Wie aus der Synthese von  $\text{TeCl}_3(\text{N}_3)$  und  $\text{TeCl}_2(\text{N}_3)_2$  bekannt,<sup>57</sup> und durch eigene Untersuchungen bestätigt ist, führt die Umsetzung von  $\text{TeCl}_4$  mit überschüssigem  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  nicht zu einer weiteren Substitution der Chloratome. Alle erfolgreichen Darstellungsweisen für  $\text{R}_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$  und  $\text{RTe}(\text{N}_3)_3$  (R = Alkyl, Aryl, Trifluormethyl und Perfluoraryl) verlaufen über die entsprechenden Tellurdi- und trifluoride  $\text{R}_2\text{TeF}_2$  and  $\text{RTeF}_3$ .<sup>25,26,58</sup> Daher wurden zur Synthese von  $\text{Te}(\text{N}_3)_4$  (**1**) und  $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^-$  (**2**) die fluorierten Spezies  $\text{TeF}_4$  und  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{TeF}_5]$  als Ausgangsmaterialien herangezogen. Tellurtetrafluorid reagiert in  $\text{CFCl}_3$ -Suspension bei  $0^\circ\text{C}$  rasch zu einem gelblichen Niederschlag (Gl. 3.3), **1**, der in DMSO löslich ist.\*



Bei einem Versuch, diesen Feststoff aus einer Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu erhalten, kam es beim Eindampfen in einem Falle zu einer heftigen Explosion ohne ersichtlichen Grund. Lösungen von **1** in DMSO- $\text{D}_6$  weisen eine sehr breite  $^{125}\text{Te}$  NMR-Resonanz bei  $\delta$  1380 ppm auf, entschirmt im Vergleich zu derjenigen von  $\text{TeF}_4$  ( $\delta$  1195 ppm). Die Resonanz von **1** ist mit jener identisch, die man bei einer Mischung der Dismutationsprodukte von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Te}(\text{N}_3)_3$  (**28**) beobachtet (neben **1** entsteht  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ , siehe dazu Kapitel 7 auf Seite 61).<sup>58</sup> Aufgrund der Erfahrungen mit der unberechenbaren Explosivität von trockenem **1** wurde auf Schwingungsspektren, Massenspektren und Elementaranalyse verzichtet, da in zwei unabhängigen Fällen mit kleinen Mengen des reinen, amorphen **1** dieses im Glasgefäß noch vor einer beabsichtigten Messung seines Ra-

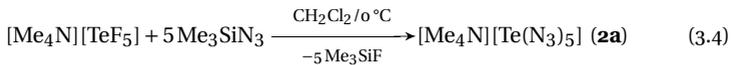
\*Unabhängig hiervon haben CHRISTE und Mitarbeiter **1** dargestellt, sowie die Struktur des  $[\text{Te}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ -Ions bestimmt.<sup>59</sup>

man-Spektrums explodierte und dabei beachtliche Schäden verursachte. Eine eingehende Darstellung der Schwingungsdaten von **1** findet sich in Lit.<sup>59</sup>

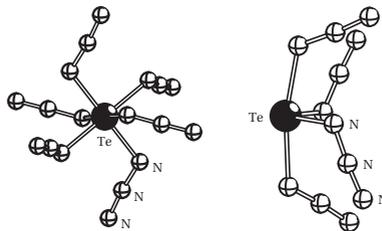
An dieser Stelle soll die berechnete Struktur des **1** eine kurze Erwähnung finden, da sie auch für die theoretische Beurteilung der möglichen Existenz des  $\text{Te}(\text{N}_3)_6$  von Belang ist. Wie erwartet, weist die berechnete Struktur des Hexaazids  $\mathcal{S}_6$  Symmetrie auf, und sein experimentell beobachteter, reduktiver Zerfall in **1** und drei Moleküle Distickstoff ist hochgradig exotherm. Auf dem MP2(FC)/cc-pVDZ-Niveau berechnet sich dafür eine Energiedifferenz  $\Delta E$  von  $-686.43 \text{ kJ mol}^{-1}$  (B3LYP/cc-pVTZ:  $-679.50 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Im Gegensatz zu der in Lit.<sup>59</sup> berichteten Struktur findet man jedoch eine andere Konformation, bei der die axialen Azidgruppen vom freien Elektronenpaar am Tellur weggedreht sind. Dazu muss gesagt werden, dass die Potentialhyperflächen bezüglich Drehung der Azidgruppen eines solchen Moleküls für gewöhnlich sehr „flach“ sind. Die gefundene Konformation kann daher relativ stark von Basisatz und/oder Methode abhängen.

### 3.3. Das Pentaazidotellurat $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^-$ (**2**)

Auf ähnliche Weise reagiert  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{TeF}_5]$  mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu einer gelben Lösung von  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Te}(\text{N}_3)_5]$  (**2a**) (Gl. 3.4), aus der durch Kühlen auf  $-20^\circ\text{C}$  gelbe Kristalle gezüchtet werden können.



In einigen Fällen scheidet sich ein extrem empfindliches gelbes Öl ab, das bereits beim Rühren der kalten Mischung explodieren kann. Für **2a** findet man



**Abbildung 3.1.:** Berechnete Strukturen der neutralen Tellurazide  $\text{Te}(\text{N}_3)_6$  (links) und  $\text{Te}(\text{N}_3)_4$  (rechts) auf MP2(FC)/cc-pVDZ-Niveau.

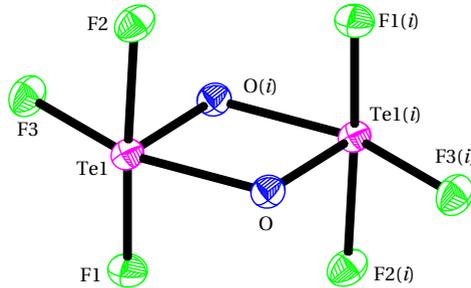
### 3. Binäre Tellur-Stickstoff-Verbindungen

eine scharfe  $^{125}\text{Te}$  NMR-Resonanz bei  $\delta$  1258 ppm ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ), ebenfalls bei tieferem Feld als für  $[\text{TeF}_5]^-$ .<sup>†</sup> Das Ramanspektrum von **2a** zeigt Banden bei 2105/2055 ( $\nu_{\text{asN}_3}$ ) und 409/347 ( $\nu_{\text{TeN}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ , im typischen Bereich für Tellurazide.<sup>25,26,58</sup> Eine Reaktion zwischen  $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{TeCl}_6]$  und  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  hingegen findet nicht statt, auch auf die Existenz des Anions  $[\text{TeF}_6]^{2-}$  gibt es nach wie vor keinen Hinweis.<sup>60</sup> In einem Versuch, das Tetraazid **1** zu stabilisieren, wurde ein Pyridin- $\text{TeF}_4$  Addukt eingesetzt, in der Hoffnung bezüglich der Charakterisierung zu einem beständigeren Produkt zu gelangen.

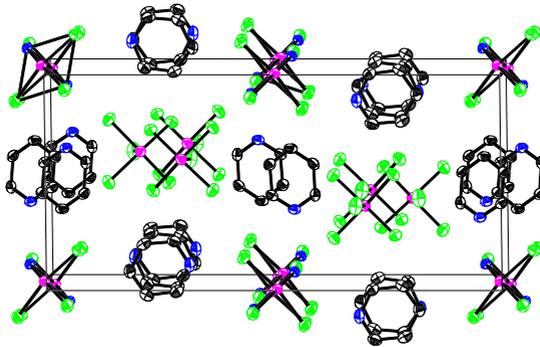
Solcherlei Addukte von  $\text{TeF}_4$  sind beschrieben, außer Elementaranalysen jedoch keine analytischen Daten auffindbar.<sup>61</sup> Um deren postulierte Zusammensetzung  $[\text{L}\cdot\text{TeF}_3][\text{TeF}_5]$  ( $\text{L} = \text{Me}_3\text{N}$ , Pyridin etc.) zu bestätigen,<sup>62</sup> war eine weitergehende Untersuchung erstrebenswert. Im Zuge der Darstellung eines solchen Pyridin- $\text{TeF}_4$  Adduktes haben die Ergebnisse einer Strukturauflklärung an Einkristallen *zunächst* überraschenderweise offenbart, dass hier eine komplexe Anordnung von Pyridiniumpentafluorotellurat(IV), dimeren  $\text{TeF}_4$ -Einheiten und Pyridin als Solvat vorliegt. Die Besonderheit der Struktur dieses Dimeren läge darin begründet, dass es sich hierbei *nicht* um einen Teil aus der polymeren Struktur des kristallinen  $\text{TeF}_4$  handelt,<sup>63,64</sup> sondern um ein anderes Verknüpfungsmuster: Während im  $\text{TeF}_4$  über je zwei apikale Fluoratomate verbundene Polymerketten ( $\text{F}-\text{TeF}_3-\text{F}-\text{TeF}_3-$ ) vorliegen, wären hierbei zwei  $\text{TeF}_4$ -Einheiten über je ein apikales und das basale Fluoratom verknüpft. Diese Anordnung resultiert wohl aus der Minimierung der Elektronenpaarabstoßung. Es findet in der Literatur bisher lediglich einmal ein diskretes  $\text{TeF}_4$ -Dimer Erwähnung, nämlich bei der theoretischen Behandlung von  $\text{EF}_4$ -Assoziaten ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) auf semiempirischem Niveau.<sup>65</sup> Angesichts dessen, dass semiempirische Methoden für 10-atomige Moleküle nicht mehr Stand der Technik sind, wurden quantenchemische Untersuchungen mit DFT- und MP2-Methoden durchgeführt. Diese stützen die experimentellen Werte aus der Kristallstruktur nur schlecht. So wird durch analytische Frequenzrechnung auf B3LYP/TZVP-Niveau zwar die Existenz eines Minimums mit  $\mathcal{C}_i$ -Symmetrie gefunden ( $\text{Te}-\text{F}_1/2$  1.946 Å,  $\text{Te}_1-\text{F}_3$  1.882 Å,  $\text{Te}-\text{F}_4$  1.927 Å), der Abstand  $\text{Te}_1-\text{F}_4(i)$  ist bei allen berechneten Strukturen jedoch sehr viel höher als im Kristall.

Bei näherer Betrachtung fällt auf, dass an allen Pyridinmolekülen N-H Wasserstoffatome gefunden werden, und das so entstehende Ladungsproblem mittels Ersatz der verbrückenden Fluoratomate ( $\text{F}_4$ ) durch Sauerstoffatome gelöst werden kann. Sowohl Temperaturfaktoren als auch R-Werte reagieren positiv, es handelt sich bei dem „dimeren“  $\text{TeF}_4$  daher in Wahr-

<sup>†</sup>Das  $^{125}\text{Te}$  NMR-Signal von  $[\text{TeF}_5]^-$  beobachtet man bei 25 °C in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und der Gegenwart von  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$  als ein Dublett von Quintetts bei  $\delta$  1161 ppm ( $^1J_{^{125}\text{Te}-\text{F}(\text{apical})} = 2918$  Hz,  $^1J_{^{125}\text{Te}-\text{F}(\text{basal})} = 1386$  Hz)



**Abbildung 3.2.:** Molekulare Struktur von  $[\text{TeO}_2\text{F}_6]^{2-}$  im Kristall  $[\text{pyrH}]_4[\text{TeF}_5]_2[\text{Te}_2\text{O}_2\text{F}_6]$ , thermische Schwingungsellipsoide entsprechen 40 % Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Te1–O 1.899(2), Te1–F1 2.007(2), Te1–F2 1.998(2), Te1–F3 1.964(2), Te1–O(i) 2.119(2); O–Te1–F1 84.17(9), O–Te1–F2 85.08(9), O–Te1–F3 83.22(9), F1–Te1–F2 168.16(8), F1–Te1–F3 87.64(9), F2–Te1–F3 86.18(8).



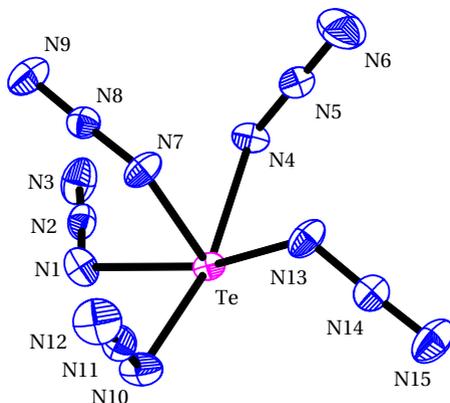
**Abbildung 3.3.:** Elementarzelle von  $[\text{pyrH}]_4[\text{TeF}_5]_2[\text{Te}_2\text{O}_2\text{F}_6]$  mit vollständigen Molekülen und Blick entlang der c-Achse (001). Thermische Schwingungsellipsoide entsprechen 40 % Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome nicht abgebildet.

### 3. Binäre Tellur-Stickstoff-Verbindungen

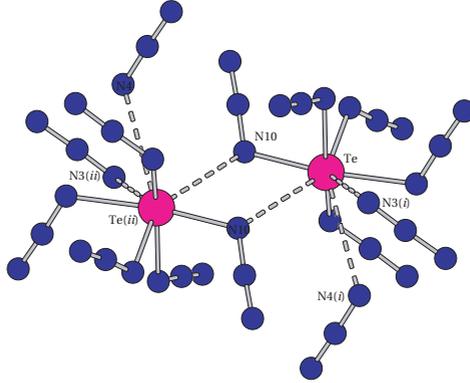
heit um  $[\text{Te}_2\text{O}_2\text{F}_6]^{2-}$  (siehe Abbildung 3.2); bei dem Kristallindividuum also um  $[\text{pyrH}]_4[\text{TeF}_5]_2[\text{Te}_2\text{O}_2\text{F}_6]$  (siehe Abbildung 3.3). Das  $[\text{Te}_2\text{O}_2\text{F}_6]^{2-}$  Anion ist kürzlich als Kaliumsalz  $\text{KTeOF}_3$  charakterisiert worden.<sup>66</sup> Eine für das  $[\text{TeO}_2\text{F}_6]^{2-}$ -Ion auf B<sub>3</sub>LYP/TZVP-Niveau durchgeführte Rechnung ergibt wesentlich bessere Übereinstimmung mit den im Kristall gefundenen Werten (Te–F<sub>1</sub> 2.070 Å, Te–F<sub>2</sub> 2.070 Å, Te–F<sub>3</sub> 2.028 Å, Te–O 1.891 Å, Te–O 2.246 Å).

Da Kristalle von **2a** aus der Reaktionslösung zum raschen Zerfließen neigen, wurde versucht aus einer gemischten Lösung von Pyridin und  $\text{TeF}_4$  mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  zu kristallisieren. Obwohl die so nach mehreren Wochen erhaltenen Kristalle als das Pyridiniumsalz  $[\text{pyH}][\text{Te}(\text{N}_3)_5]$  (**2b**) identifiziert werden konnten, das sich wahrscheinlich durch die Reaktion von  $\text{TeF}_4$  mit Fluoridionen zu  $[\text{TeF}_5]^-$  im verwendeten Glasgefäß bildet, bleibt das entstandene Pentaazidotellurat(IV)-Anion davon unberührt. Das Pyridiniumsalz **2b** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit verzerrter  $\Psi$ -oktaedrischer  $\text{TeEN}_5$ -Koordination (Abbildung 3.4), und ist damit das einzige fünffach koordinierte Polyazidion außer  $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^{2-}$ .<sup>67,68</sup>

Das Ion  $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^-$  stellt das erste strukturell charakterisierte anionische Tellurazid dar. Ähnlich wie bei neutralen Organotellur(IV)aziden,<sup>22,25,26</sup> so bilden auch hier lange  $\text{Te}\cdots\text{N}$ -Sekundärbindungen unterhalb des VAN-DEER-WAALS-



**Abbildung 3.4.:** Molekulare Struktur des Anions in  $[\text{pyH}][\text{Te}(\text{N}_3)_5]$  (**2b**), thermische Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Te–N1 2.185(2), Te–N4 2.256(2), Te–N7 2.075(2), Te–N10 2.175(2), Te–N13 2.242(2); N1–N2–N3 176.9(2), N7–N8–N9 175.8(2), N1–Te–N7 85.34(8), N7–Te–N13 74.53(7).



**Abbildung 3.5.:** Sekundäre Te···N-Wechselwirkungen zwischen  $[Te(N_3)_5]^-$ -Anionen in **2b**. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Te···N3(i) 3.324(2), Te···N4(i) 3.227(2), Te(ii)···N10 3.127(2) Å, wobei  $i = 1-x, 1-y, -z$ ;  $ii = -x, 1-y, -z$ .

**Tabelle 3.1.:** Experimentelle und berechnete Parameter von  $[Te(N_3)_5]^-$ ,  $E$  [Hartree], ZPE [kJ mol<sup>-1</sup>]. Schwingungsfrequenzen unskaliert [cm<sup>-1</sup>].

Methode	$E$	ZPE	d Te-N <sub>ap</sub>	d Te-N <sub>bas</sub> [Å]	$\nu_{asN_3}$
Experiment	–	–	2.075	2.175–2.256	2112–2037
RHF/SDD	–823.791	9.79	2.058	2.108–2.218	2311–2203
MPWiPW91/SDD	–828.642	9.05	2.124	2.159–2.218	2133–2097
B3LYP/SDD	–828.877	8.77	2.140	2.179–2.245	2067–2030
MP2(FC)/SDD	–825.815	8.72	2.113	2.156–2.238	2275–2144
RHF/SDB-cc-pVTZ <sup>69</sup>	–824.538	10.67	2.020	2.098–2.209	2488–2369
B3LYP/SDB-cc-pVTZ <sup>69</sup>	–829.440	9.53	2.077	2.159–2.229	2226–2171

Radius' (3.61 Å)<sup>70</sup> netzwerkartige Strukturen aus, die zu einer achtfachen Koordination der Telluratome in **2b** führen (Abbildung 3.5). Die Te–N Bindungslängen liegen zwischen 2.075(2) Å (Te–N<sub>7</sub>) für die apicale Azidgruppe und etwas verlängerten 2.175(2)–2.256(2) Å für die basalen Azidgruppen. Das apicale Azid weist die kürzesten  $N_\alpha$ – $N_\beta$ / $N_\beta$ – $N_\gamma$  Abstände und den geringsten N–N–N Winkel auf. Die N–Te–N Winkel reichen von 74.53(7)–165.99(8)°, die N–N–N Winkel erstrecken sich über 175.8(2)–177.9(3)°. Die ziemlich irreguläre quadratisch-pyramidale Struktur resultiert vermutlich aus elektrostatischen Abstoßungskräften zwischen den unterschiedlich polarisierten  $N_\alpha$  und  $N_\beta$  Atomen der Azidgruppen untereinander, sowie dem freien Elektronenpaar des Te(IV). Es existieren zwei Sätze beinahe identischer Te–N Abstände jeweils zweier gemi-

### 3. Binäre Tellur-Stickstoff-Verbindungen

naler Azidgruppen mit vier verschiedenen Orientierungen bezüglich der apicalen Position (siehe Abbildung 3.4 auf Seite 16).

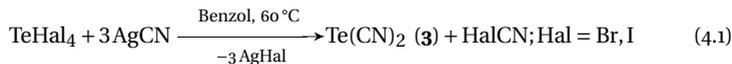
Die elektronische Struktur des  $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^-$  Ions wurde mittels *ab initio*- sowie Dichtefunktional-Methoden und zwei verschiedenen Basissätzen berechnet (siehe Tabelle 3.1 auf der vorherigen Seite). Alle Strukturen wurden im Rahmen der gewählten Methode voll optimiert und stellen Minima mit  $C_{1v}$ -Symmetrie in guter Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Kristallstruktur dar. Die besten Ergebnisse bezüglich Bindungslängen und Schwingungsfrequenzen erhält man mit der Kombination B3LYP/SDD. Dies jedoch ist möglicherweise auf eine zufällige Kompensation der Pseudopotential- bzw. Basissatzfehler zurückzuführen, was eine höhere Genauigkeit dieser weniger aufwendigen Methode suggeriert.<sup>71</sup>

## 4. Tellurcyanide

### 4.1. Das Tellurdicyanid $\text{Te}(\text{CN})_2$ (**3**)

Auf der Suche nach niedervalenten Tellur-Pseudohalogeniden stößt man auf vereinzelte Berichte über das Dicyanotellan  $\text{Te}(\text{CN})_2$  (**3**). Dieses beinahe „vergessene Molekül“ wurde zuerst von COCKSEGE im Jahre 1908 durch Reaktion von  $\text{TeBr}_4$  mit  $\text{AgCN}$  im Überschuß dargestellt,<sup>38</sup> und weist eine recht spärliche Publikationsgeschichte auf.<sup>39,40,72–76</sup> Zudem überrascht, dass **3** nur jeweils einmal IR-spektroskopisch untersucht<sup>75</sup> und erfolglos als Edukt eingesetzt wurde.<sup>76</sup> Die stabilen Dicyanide der leichteren Homologen des Tellurs,  $\text{S}(\text{CN})_2$  und  $\text{Se}(\text{CN})_2$ , sind demgegenüber eingehender untersucht worden,<sup>77,78</sup> während  $\text{O}(\text{CN})_2$  allem Anschein nach nur als Intermediat existiert und theoretisch bearbeitet worden ist.<sup>79–81</sup> Die Tellur(II)dihalogenide  $\text{TeHal}_2$  (Hal = Cl, Br, I) sind in kondensierter Phase gegenüber Disproportionierung nicht stabil,<sup>47,82,83</sup> wurden jedoch in der Gasphase untersucht;<sup>84,85</sup> auf die Existenz eines  $\text{TeF}_2$  gibt es keine Hinweise. Die strukturelle Charakterisierung von binären Hauptgruppencyaniden beschränkte sich bislang – von  $\text{HCN}$ ,  $(\text{CN})_2$  und den Halogencyanen  $\text{HalCN}$  abgesehen – auf jene von  $\text{P}(\text{CN})_3$ ,  $\text{As}(\text{CN})_3$ ,  $\text{S}(\text{CN})_2$ , und  $\text{Se}(\text{CN})_2$ , die allesamt aus den 1960er Jahren stammen.<sup>86–92</sup> Daher erschien die Aufklärung der strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften von **3** lohnenswert.

Ähnlich der von COCKSEGE angegebenen Originalvorschrift<sup>38</sup> lässt sich  $\text{Te}(\text{CN})_2$  (**3**) in analytisch reiner Form durch Reaktion von  $\text{TeBr}_4$  oder  $\text{TeI}_4$  mit  $\text{AgCN}$  durch Auswaschen mit  $\text{Et}_2\text{O}$  unter striktem Feuchtigkeitsausschluss darstellen (Gl. 4.1).



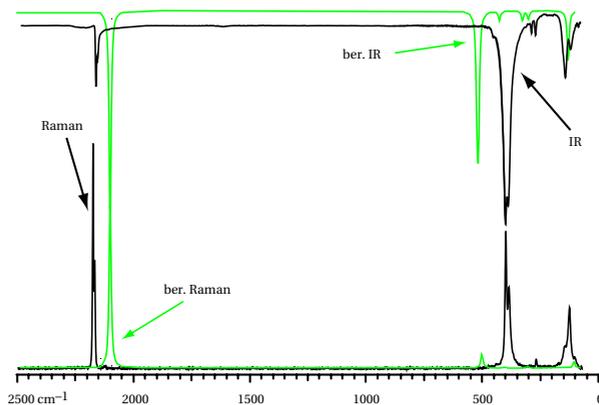
Nach dem Eindampfen dieser etherischen Lösung verbleibt ein leicht bräunlich gefärbter Rückstand, aus dem durch langsames Sublimieren bei unter  $80^\circ\text{C}$  und unter  $10^{-4}$  mbar (Vollglasverbindung, zugeschaltete Diffusionspumpe) ein beinahe farbloses Produkt erhalten wird, das sehr feuchtigkeitsempfindlich ist und sich oberhalb  $100^\circ\text{C}$  langsam in elementares Tellur und Dicyan zersetzt.

#### 4. Tellurcyanide

Die Schwingungsspektren von festem **3** (IR und Raman) zeigen symmetrische und antisymmetrische C≡N-Streckschwingungen bei 2176/2177 ( $\mathcal{A}_1$ ) und 2168/2170 ( $\mathcal{B}_1$ ), sowie Banden bei 410/409 ( $\mathcal{A}_1$  Te–C Str.), 398/395 ( $\mathcal{B}_2$  Te–C Str.), 296/– ( $\mathcal{B}_1$  TeCN Deformationsschwingung), 277/279 ( $\mathcal{A}_2$  TeCN Def.), und 147/136  $\text{cm}^{-1}$  ( $\mathcal{A}_1$  CTeC Def.) (siehe Abbildung 4.1). Die deutlichen Unterschiede zwischen den berechneten und gefundenen Frequenzen und Intensitäten resultieren wohl zum einen aus dem prinzipiellen Unterschied zwischen Gasphase und festem Zustand, in dem intermolekulare Wechselwirkungen vorliegen (*vide infra*), sowie der Tatsache, dass die unskalierten berechneten Schwingungsfrequenzen eine nichtlineare, systematische Abweichung bezüglich der Unterschiede jeweils der Te–C und C≡N Streckschwingungen aufweisen.

Im EI-Massenspektrum wird bei  $m/z$  182 das Molekülion gefunden, zusammen mit den Fragmenten  $[\text{TeCN}]^+$  bei  $m/z$  156 und  $\text{Te}_2^+$  bei  $m/z$  256. Im  $^{125}\text{Te}$  NMR-Spektrum misst man eine einzelne Resonanz bei  $\delta$  567 ppm in THF- $D_8$  ( $\delta$  585 ppm in  $\text{Et}_2\text{O}$ ). Im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum wird ein Signal bei  $\delta$  86.2 ppm mit einer  $^1J_{\text{C-Te}}$  von 330.2 Hz, im  $^{14}\text{N}$  NMR-Spektrum eine breite Resonanz bei  $\delta$  –70 ppm ( $\Delta\nu_{1/2}$  = 1300 Hz) gefunden. Spuren von Dicyan aus thermischem Zerfall werden bei  $\delta$  –123 ppm ( $\Delta\nu_{1/2}$  = 170 Hz) beobachtet.

Aus gesättigten Lösungen von **3** in frisch ketyliertem  $\text{Et}_2\text{O}$ , die mit  $n$ -Heptan überschichtet wurden, konnten nach ca. 18 Monaten unter peinlichstem Feuchtigkeitsausschluss bei –25 °C ganz leicht bräunlich durchscheinende Nadeln von **3** erhalten werden. Der Temperatur- bzw. Konzentrationsbereich



**Abbildung 4.1.:** Experimentelle und berechnete Schwingungsspektren für  $\text{Te}(\text{CN})_2$  (**3**), unskalierte Frequenzen auf dem MP2(FC)/MDF28-cc-pVQZ Niveau.

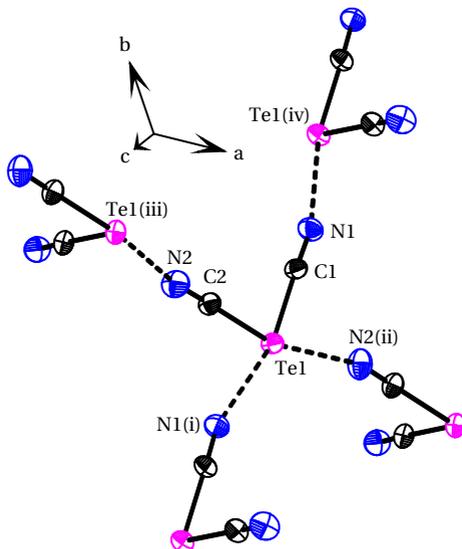
in dem geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gezüchtet werden können, erwies sich als sehr klein, durch Sublimation lassen sich zudem nur amorphe Pulver gewinnen. Darüberhinaus neigt **3** über so lange Zeiträume selbst bei diesen Temperaturen auch zum Zerfall, der dann mit der langsamen Kristallisation in Konkurrenz tritt; **3** kristallisiert im hexagonalen System, Raumgruppe  $R\bar{3}c$  mit  $Z = 36$ .

Während die berechneten Molekülstrukturen mit allen Methoden (siehe Tabelle 4.1 auf Seite 26) für die Gasphase die erwartete  $C_{2v}$ -Symmetrie mit einem C–Te–C Winkel um die  $95^\circ$  vorhersagen – ganz ähnlich dem  $\text{TeCl}_2$ -Molekül in der Gasphase mit  $97.0(6)^\circ$ ,<sup>85</sup> weist **3** im festen Zustand gemäß der Röntgenstrukturanalyse zwar zwei beinahe identisch lange Te–C Bindungslängen auf ( $2.090(5)$  und  $2.091(6)$  Å), jedoch sind die beiden C≡N Abstände deutlich verschieden ( $1.131(7)$  und  $1.149(7)$  Å) und der C–Te–C hier mit  $85.4(2)^\circ$  kleiner als  $90^\circ$  (siehe Abbildung 4.2 auf der nächsten Seite).

Die Te–C Bindungslängen in **3** liegen im Bereich derjenigen für Diaryltellane  $\text{Ar}_2\text{Te}$ ,<sup>93</sup> jedoch mit einem kleineren C–Te–C Winkel. Die verfügbaren strukturellen Daten für  $\text{S}(\text{CN})_2$  und  $\text{Se}(\text{CN})_2$ , sofern ihre relativ schlechte Qualität eine Diskussion zulässt, weisen im Gegensatz zu **3** auf C–S/Se–C Valenzwinkel von  $96$  bzw.  $99^\circ$  hin.<sup>77,90–92</sup> Die ungewöhnlich kleinen C–Te–C Winkel in festem **3** sind wahrscheinlich bedingt durch die quadratisch-planare Koordination um das Telluratom, zu den beiden kovalent gebundenen Cyanogruppen kommen noch jeweils zwei kurze Te $\cdots$ N-Kontakte ( $2.745(5)$  und  $2.758(5)$  Å) mit zwei Cyanogruppen benachbarter  $\text{Te}(\text{CN})_2$  Moleküle (siehe Abbildung 4.2 auf der nächsten Seite), die von den beiden einsamen Elektronenpaaren des  $\text{Te}(\text{II})$  zur Seite gedrängt werden, was anhand einer *ELF*-Analyse für denselben Ausschnitt aus der Kristallstruktur wie in Abbildung 4.2 verdeutlicht werden kann (siehe Abbildung 4.3 auf Seite 23). Diese Koordination spannt ein dreidimensionales Netzwerk auf, das alle Moleküle in kristallinem **3** verbindet. Bei Betrachtung entlang der *c*-Achse fallen kleine, röhrenförmige Hohlräume mit etwa 8 Å Durchmesser auf, in denen schwache Restelektronendichten gefunden werden. Diese wurden bei der Verfeinerung als Kohlenstoffatome von fehlgeordneten und unterbesetzten Solvatmolekülen ( $\text{Et}_2\text{O}$  oder *n*-Heptan) mit gleichem SOF (site occupation factor) angenommen (siehe Abbildung 4.4 auf Seite 23).

Der einzige Bericht über die Reaktivität von **3** ist derjenige über die versuchte Umsetzung mit  $\text{CN}^-$  in MeCN, bei der das erhoffte Tricyanotellurat(II) Anion,  $[\text{Te}(\text{CN})_3]^-$ , jedoch sofort wieder zerfällt.<sup>76</sup> Eigene Versuche zur Fluorierung von **3** mit  $\text{XeF}_2$  in MeCN oder EtCN führen zu bei  $-20^\circ\text{C}$  für einige Stunden stabilen, farblosen Lösungen. Bei höheren Temperaturen treten Dismutations- und Zerfallsreaktionen ein; aus den Rückständen gewinnt man durch Sublimation wieder **3** zurück.

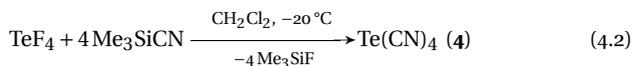
#### 4. Tellurcyanide



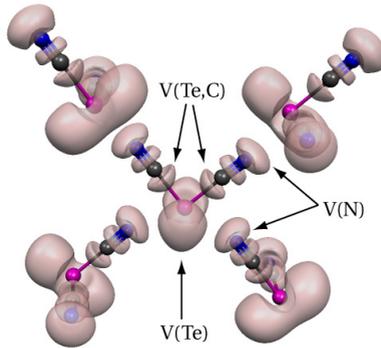
**Abbildung 4.2.:** ORTEP der Molekülstruktur von  $\text{Te}(\text{CN})_2$  (**3**) im Kristall mit thermischen Ellipsoiden bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Gezeigt ist mittig ein Molekül **3** mit seinen nächsten Nachbarn. Ausgewählte Bindungslängen [Å], Abstände [Å] und Winkel [°]:  $\text{Te1}-\text{C1}$  2.090(5),  $\text{Te1}-\text{C2}$  2.091(6),  $\text{N1}-\text{C1}$  1.131(7),  $\text{N2}-\text{C2}$  1.149(7);  $\text{C1}-\text{Te1}-\text{C2}$  85.4(2),  $\text{N1}-\text{C1}-\text{Te1}$  178.3(5),  $\text{N2}-\text{C2}-\text{Te1}$  179.2(5);  $\text{Te1}\cdots\text{N1}(\text{i})$  2.758(5),  $\text{Te1}\cdots\text{N2}(\text{ii})$ , 2.745(5);  $\text{C1}-\text{Te1}\cdots\text{N1}(\text{i})$  163.3(5),  $\text{C1}-\text{Te1}\cdots\text{N2}(\text{ii})$  77.8(5),  $\text{C2}-\text{Te1}\cdots\text{N1}(\text{i})$  78.0(5),  $\text{C2}-\text{Te1}\cdots\text{N2}(\text{ii})$  163.2(5),  $\text{N1}(\text{i})\cdots\text{Te1}\cdots\text{N2}(\text{ii})$  118.8(1), mit  $\text{i} = -1/3+x, -1/6+x-y, -1/6+z$ ;  $\text{ii} = 4/3-x+y, -1/3+y, -1/6+z$ ;  $\text{iii} = 1/3+x, -1/3+x-y, 1/6+z$ ;  $\text{iv} = 2/3-x+y, 1/3+y, -1/6+z$ .

#### 4.2. Das Tellurtetracyanid $\text{Te}(\text{CN})_4$ (**4**)

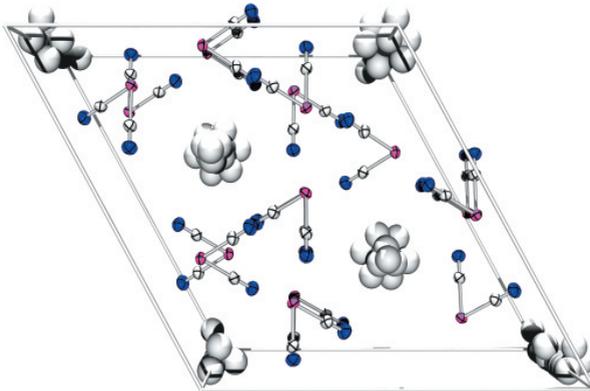
Die Reaktion von  $\text{TeF}_4$  mit  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  ähnlich der Darstellungsmethode des  $\text{Te}(\text{N}_3)_4$  (**1**) führt zum Tellur(iv)cyanid  $\text{Te}(\text{CN})_4$  (**4**) (Gl. 4.2), einer pyrophoren und thermisch wenig stabilen Substanz als farblosem Festkörper.



Über  $-20^\circ\text{C}$  beobachtet man rasche Zersetzung zu einem braunen Öl, das **3** enthält, wie durch  $^{125}\text{Te}$  NMR-Spektroskopie gezeigt werden konnte. Der thermische Zerfall unter reduktiver Eliminierung einer R-R Einheit gleicht demje-



**Abbildung 4.3.:** Kugel-Stäbchen Modell mit überblendeter ELF-Isofläche für fünf  $\text{Te}(\text{CN})_2$  (3) Moleküle wie in Abbildung 4.2, Rechnung auf B3LYP/MWB46-VDZ-Niveau mit experimentellen Koordinaten;  $\eta = 0.78$ , Gitterinkrement  $0.2 \text{ \AA}$ .



**Abbildung 4.4.:** Elementarzelle des kristallinen  $\text{Te}(\text{CN})_2$  (3), Atome innerhalb  $0.5 \leq z \leq -1$  nicht abgebildet, Blick entlang der c-Achse (001). Die Restelektronendichten (C11–C15, SOF = 0.207) der Solvatmoleküle sind als graue Kugeln in den röhrenförmigen Zwischenräumen abgebildet, C11, C12 und C13 liegen auf einer dreizähligen Achse.

#### 4. Tellurcyanide

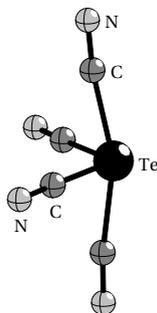
nigen anderer  $R_4Te$  Verbindungen.<sup>94</sup> Nach dem Abpumpen aller flüchtigen Komponenten nach der Darstellung von **4** in  $CH_2Cl_2$ -Suspension bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  wurde beim Umfüllen des pulverartigen Produkts unter Argon in zwei Fä-llen eine spontane Verpuffung beobachtet, die den Reaktionskolben zerstörte und vermutlich durch thermischen Zerfall infolge des raschen Erwärms bei der Handhabung auftrat. Die Charakterisierung von **4** ist auf ein schnell bei tiefer Temperatur aufgenommenes Raman-Spektrum beschränkt, da alle anderen Analysemethoden aufgrund der thermischen Empfindlichkeit oder der Unlöslichkeit der Substanz versagten. Die Tatsache, dass vier Äquivalente  $Me_3SiCN$  bei der Umsetzung verbraucht wurden, legt jedoch den Austausch aller vier Fluoratome des  $TeF_4$  nahe, was zu **4** führt. Im experimentellen Raman-Spektrum erkennt man vier verschiedene  $C\equiv N$ -Streckschwingungen, was mit der Annahme zweier verschiedener Cyanogruppen (axial und äquatorial) im Einklang ist. Um ein Derivat von **4** zu erhalten, wurde zudem die Existenz eines denkbaren Pentacyanotellurats(IV)  $[Te(CN)_5]^-$  überprüft. Leider führt die Reaktion von  $[Me_4N][TeF_5]$  mit  $Me_3SiCN$  lediglich zur sofortigen Zersetzung in Tellur, Cyanid und Dicyan.

Die Umsetzung von  $TeF_6$  mit zwei Äquivalenten  $Me_3SiCN$  in  $CD_3CN$  führt überraschenderweise erst nach einigen Stunden bei Raumtemperatur zu einer deutlichen Reaktion, NMR-spektroskopisch zeigt sich in der Reaktionslösung eine langsame Zunahme des  $Me_3SiF$ -Gehaltes. Nach beendeter Reaktion liegt nur noch eine tellurhaltige Spezies vor, die anhand ihrer  $^{13}C$  und  $^{125}Te$  NMR-Resonanzen eindeutig als  $Te(CN)_2$  (**3**) identifiziert werden kann ( $\delta$   $^{125}Te$ : 569 ppm;  $\delta$   $^{13}C$ : 85.4 ppm ( $CD_3CN$ )). Zum gegenwärtigen Zeitpunkt sind aber keine definitiven Aussagen über den genauen Reaktionsverlauf möglich. Mögliche isolierbare Verbindungen des Typs  $Te(CN)F_5$  oder auch  $Te(CN)_2F_4$  werden Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein.

#### 4.3. Theoretische Untersuchungen

Da sowohl **4** als auch  $Te(N_3)_4$  (**1**) hochsensible Verbindungen darstellen, wurde wie für das hypothetische  $Te(N_3)_6$  die mögliche Existenz von  $Te(CN)_6$  mit theoretischen Methoden untersucht. Die elektronischen Strukturen von  $Te(CN)_2$  (**3**),  $Te(CN)_4$  (**4**) und  $Te(CN)_6$  wurden mit verschiedenen *ab initio*- und Dichtefunktional-Methoden untersucht (siehe Tabelle 4.1 auf Seite 26). Alle Strukturen wurden zunächst in  $\mathcal{C}_1$ -Symmetrie voll optimiert und dann in der erreichten Symmetrie neu optimiert bis keine imaginären Frequenzen verblieben. (**3** und **4**:  $\mathcal{C}_{2v}$ ;  $Te(CN)_6$ :  $\mathcal{O}_h$ )

Der reduktive Zerfall der  $Te(CN)_x$  Moleküle ergibt dabei jeweils energetische Differenzen für die Produkte  $Te(CN)_{x-2}$  und ein Molekül Dicyan von 75.78



**Abbildung 4.5.:** Berechnete Molekülstruktur von  $\text{Te}(\text{CN})_4$  (**4**,  $C_{2v}$ ) auf MP2(FC)/MDF28-cc-pVTZ-Niveau. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:  $\text{Te}-\text{C}_{\text{eq}}$  2.042,  $\text{C}_{\text{eq}}-\text{N}_{\text{eq}}$  1.177,  $\text{Te}-\text{C}_{\text{ax}}$  2.180,  $\text{C}_{\text{ax}}-\text{N}_{\text{ax}}$  1.179;  $\text{C}_{\text{eq}}-\text{Te}-\text{C}_{\text{eq}}$  105.60,  $\text{C}_{\text{ax}}-\text{Te}-\text{C}_{\text{ax}}$  158.50,  $\text{Te}-\text{C}_{\text{eq}}-\text{N}_{\text{eq}}$  177.73,  $\text{Te}-\text{C}_{\text{ax}}-\text{N}_{\text{ax}}$  172.21.

$\text{kJ mol}^{-1}$  ( $x = 2$ ),  $-357.81 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $x = 4$ ) und  $-343.32 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $x = 6$ ) auf dem MP2(FC)/MDF28-cc-pVDZ-Niveau (korrigiert um die molare Atomisierungsenergie des Tellurs von  $196.7 \text{ kJ}$ ). Dies untermauert die gefundene Instabilität von **4** und mehr noch jene des hypothetischen  $\text{Te}(\text{CN})_6$  im Vergleich zu **3**. Zusätzlich wurden vollrelativistische Allelektronenrechnungen auf dem DIRAC-HARTREE-FOCK-Niveau für **3** mit einem energieoptimierten, relativistischen Basissatz unter Annahme einer endlichen Kerngröße mit gaussförmiger Ladungsverteilung (Exponent:  $1.8193056289 \cdot 10^8$ )<sup>95</sup> durchgeführt (für Details siehe Kapitel A.1 auf Seite 145).

#### 4. Tellurcyanide

**Tabelle 4.1.: Experimentelle und berechnete Werte für  $\text{Te}(\text{CN})_2$  (3),  $\text{Te}(\text{CN})_4$  (4) und  $\text{Te}(\text{CN})_6$  in der Gasphase.**

Molekül	Methode	PP	$E$ [Hartree]	$\text{zpe}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$d$ Te-C [Å]	$d$ C-N [Å]	$\angle$ C-Te-C [°]	$\nu_{\text{CN}}$ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>
$\text{Te}(\text{CN})_2$ (3, $\%_{2v}$ )	exp. <sup>b</sup>	-	-	-	2.090(5)	1.93(7)	85.4(4)	2170/2177 <sup>c</sup>
	B <sub>3</sub> LYP/ cc-pVTZ	MWB46	-193.8048	41.08	2.091(6)	1.149(7)	94.90	2270/2279
	B <sub>3</sub> LYP/ cc-pVTZ	MDF28	-453.9274	40.63	2.057	1.154	94.45	2267/2275
	B <sub>3</sub> LYP/ cc-pVQZ	MDF28	-453.8442	40.57	2.054	1.153	94.46	2266/2274
	MP2/cc-pVTZ	MWB46	-193.3315	38.90	2.036	1.177	93.21	2099/2100
	MP2/cc-pVTZ	MDF28	-452.5439	38.95	2.030	1.177	93.13	2099/2100
	MP2/cc-pVQZ	MDF28	-452.6322	39.05	2.021	1.177	93.19	2100/2101
	CCD/cc-pVTZ	MDF28	-452.2726	40.90	2.064	1.171	93.19	2281/2285
	CCD/cc-pVTZ	MDF28	-452.5324	41.58	2.041	1.156	93.48	2300/2304
	CCD/cc-pVQZ	MDF28	-452.6691	- <sup>d</sup>	2.023	1.152	93.57	- <sup>d</sup>
	LL-DHF/ cc-pVDZ <sup>e</sup>	-	-6796.2623	-	2.059	1.138	94.06	- <sup>f</sup>
	DHF/ cc-pVDZ <sup>e</sup>	-	-6978.4023	-	2.059	1.138	93.75	-
	LL-MP2/ cc-pVDZ <sup>e</sup>	-	-6796.9235	-	2.046	1.191	93.60	-
	$\text{Te}(\text{CN})_4$ (4, $\%_{2v}$ )	B <sub>3</sub> LYP/ cc-pVTZ	MDF28	-639.4585	88.91	2.074/2.227	1.152/1.155	84.35/104.06
MP2(TC)/ cc-pVTZ		MDF28	-637.7936	77.00	2.042/2.180	1.176/1.180	83.53/105.60	2053/2057 2086/2089
B <sub>3</sub> LYP/ cc-pVTZ		MDF28	-825.0674	125.49	2.118	1.153	90	2292-2297
MP2(TC)/ cc-pVTZ		MDF28	-823.0421	118.69	2.078	1.179	90	2062-2070

<sup>a</sup> unskalierte Schwingungsfrequenzen. <sup>b</sup> Bindungslängen verschieden aufgrund erniedrigter Symmetrie im Kristall. <sup>c</sup> Raman-Frequenzen. <sup>d</sup> Frequenzanalyse unmöglich aufgrund zu hohen Speicherbedarfs (über 250 GB). <sup>e</sup> Mit (20s19p11d+1s1p1d) Basis. <sup>f</sup> Das vollrelativistische Programmsystem DIRAC unterstützt momentan noch keine Frequenzberechnungen.

## 4.4. Untersuchungen über Organotellur(IV)dicyanide

### 4.4.1. Kenntnisstand

Nach der erfolgreichen Charakterisierung des  $\text{Te}(\text{CN})_2$  (**3**) und der bewiesenen Existenz des binären Tellur(IV)cyanides  $\text{Te}(\text{CN})_4$  (**4**) war eine neuerliche Untersuchung von Diorganotellur(IV)dicyaniden, formalen Derivaten von **4** reizvoll. Während in der Klasse der Tellurazide die Te(IV)-Verbindungen im Allgemeinen stabiler sind als die Te(II)- und Te(VI)azide (vgl. Kapitel 6 und 8), sind Organotellur(II)cyanide  $\text{RTeCN}$  schon länger bekannt und besser charakterisiert.<sup>97-99</sup> Vor einiger Zeit wurde aus unserer Arbeitsgruppe über Diorganotellur(IV)dicyanide  $(\text{R}_F)_2\text{Te}(\text{CN})_2$  ( $\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_5$ , *p*- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4$ ) berichtet,<sup>100</sup> die unter reduktivem Zerfall in Dicyan  $(\text{CN})_2$  und die entsprechenden Monotellane  $(\text{R}_F)_2\text{Te}$  leiden. Dies wird durch die stark elektronenziehenden Eigenschaften ihrer perfluorierten Arylsubstituenten möglicherweise noch erleichtert und hat ihre Charakterisierung durch Kristallstrukturanalyse auch aufgrund der geringeren Löslichkeit bisher verhindert. Durch die Verwendung von weniger elektronegativen und sterisch anspruchsvolleren, substituierten Phenylderivaten sollten wesentlich stabilere Verbindungen  $\text{R}_2\text{Te}(\text{CN})_2$  zugänglich sein, die sich auch besser charakterisieren und mit den z. T. bekannten Difluoriden und Diaziden vergleichen lassen.

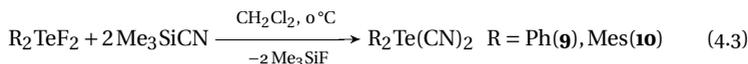
### 4.4.2. Darstellung und Stabilität

Der Zugang zur Einführung von Cyanogruppen am Tellur erfolgt in Anlehnung an die bewährte Methode zur Darstellung der Diorganotellur(IV)diazide durch Umsetzung von Diorganotellur(IV)difluoriden mit  $\text{Me}_3\text{SiCN}$ . Als Ausgangsmaterialien für die benötigten Diaryltellur(IV)difluoride wurden die Tellane  $\text{Mes}_2\text{Te}$  (**5**,  $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ )<sup>101-105</sup> und  $\text{Trip}_2\text{Te}$  (**6**,  $\text{Trip} = 2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) dargestellt, letzteres wurde erst kürzlich ohne Angabe von analytischen Daten erwähnt.<sup>106</sup> In beiden Fällen lieferte Detellurierung der Ditellane  $(\text{MesTe})_2$  und  $(\text{TripTe})_2$  mit Kupferpulver bei hohen Temperaturen die Monotellane in analytisch reiner Form. Die Fluorierung zu den entsprechenden Diaryltellur(IV)difluoriden  $\text{Mes}_2\text{TeF}_2$  (**7**) und  $\text{Trip}_2\text{TeF}_2$  (**8**) gelingt problemlos mit Xenondifluorid. Im Vergleich zu  $\text{Ph}_2\text{TeF}_2$  und  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TeF}_2$  verursacht die Alkylierung am Arylsubstituenten eine deutlich erhöhte Löslichkeit. In Lösung zeigen **7** und **8** dynamische NMR-Phänomene, die durch die eingeschränkte Rotation um die Te-C-Bindung verursacht werden,<sup>100</sup> worauf hier jedoch nicht näher eingegangen werden soll.

Die Reaktion von  $\text{R}_2\text{TeF}_2$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{Mes}$  (**7**),  $\text{Trip}$  (**8**)) mit  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  führte

#### 4. Tellurcyanide

zu den Diaryltellur(IV)dicyaniden  $\text{Ph}_2\text{Te}(\text{CN})_2$  (**9**) und  $\text{Mes}_2\text{Te}(\text{CN})_2$  (**10**), nicht aber zum erwünschten  $\text{Trip}_2\text{Te}(\text{CN})_2$  (Gl. 4.3).



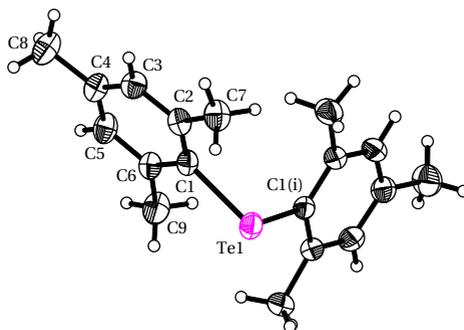
Stattdessen wurde nur  $\text{Trip}_2\text{Te}$  (**6**), das Produkt des reduktiven Zerfalls isoliert. Im Gegensatz zu einem Bericht über ein angeblich stabiles  $\text{Me}_2\text{Te}(\text{CN})_2$ ,<sup>107</sup> ergibt die Reaktion von  $\text{Me}_2\text{TeF}_2$  mit  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  auch bei tiefen Temperaturen ebenfalls nur  $\text{Me}_2\text{Te}$ , das als einzige tellurhaltige Substanz in der Reaktionslösung <sup>125</sup>Te NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Man beobachtet bei Zugabe von  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  im Unterschuss neben jener von  $\text{Me}_2\text{TeF}_2$  eine schwache Resonanz, die einem  $\text{Me}_2\text{Te}(\text{CN})\text{F}$  ( $\delta$  <sup>125</sup>Te: 641 ppm,  $^1J_{\text{Te-F}} = 896$  Hz) zugeordnet werden konnte, aber keinen Hinweis auf die Existenz eines  $\text{Me}_2\text{Te}(\text{CN})_2$ . Reduktiver Zerfall wird auch für **9**, wenn auch in geringerem Maße, beobachtet und führt dazu, dass nach einem Tag in DMSO bei Raumtemperatur ca. 5 %  $\text{Ph}_2\text{Te}$  ( $\delta$  <sup>125</sup>Te: 704 ppm) neben Spuren weiterer, nicht identifizierbarer Zerfallsprodukte vorliegen. Ältere Berichte über die Verbindungen  $\text{R}_2\text{Te}(\text{CN})_2$  (R = Alkyl, Phenyl) und weitere derartige Pseudohalogenide des Tellur(IV) muss man als zweifelhaft ansehen,<sup>107–109</sup> da sie sich nicht nur hier, sondern auch schon früher als nicht reproduzierbar erwiesen haben.\* So soll etwa das  $\text{Ph}_2\text{Te}(\text{CN})_2$  einen Schmelzpunkt von 70 °C und eine breite CN-Streckschwingung (IR) bei  $2100\text{ cm}^{-1}$  aufweisen.<sup>109</sup> Das aus dem Difluorid  $\text{Ph}_2\text{TeF}_2$  dargestellte, analysenreine **9** jedoch schmilzt erst bei 154 °C unter Zersetzung und weist eine  $\nu\text{CN}$  bei  $2137\text{ cm}^{-1}$  auf. Man kann daher sagen, dass es sich bei **10** um die bisher stabilste der  $\text{R}_2\text{Te}(\text{CN})_2$  Verbindungen handelt. Während **9** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CH}_3\text{CN}$  unlöslich ist, und nur in  $\text{DMSO-D}_6$  NMR-spektroskopisch vermessen werden konnte, ist **10** schon in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wesentlich besser löslich. Wie die Kristallstruktur von **7** belegt, so ist wahrscheinlich auch bei **10** der räumliche Anspruch der Mesitylsubstituenten so hoch, dass höhere Assoziation behindert und eine leichtere Löslichkeit die Folge ist. Die Reaktion von **7** mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  ergibt analog zum Dicyanid **10** das Diazid  $\text{Mes}_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$  (**11**), ein recht stabiles Tellur(IV)diazid. Darstellung und Stabilität von **11** zeigen somit, dass Mesitylsubstitution allgemein gut für die Stabilisierung und Untersuchung verschiedener Organotellur(IV)-(Pseudo)halogenide geeignet ist.

\* So berichteten SRIVASTAVA *et al.* über die Darstellung von  $\text{Me}_2\text{TeX}_2$  (X = CN, N<sub>3</sub>, NCO).<sup>107</sup> Das Dimethyltellur(IV)diazid wurde in unserer Arbeitsgruppe analysenrein dargestellt und ist nicht mit dem zuvor beschriebenen Präparat identisch.<sup>26</sup>

Das Studium der  $^{125}\text{Te}$  NMR-Resonanzen in der Serie der Mesitylderivate zeigt die erwartete Tendenz bezüglich der Oxidation am Telluratome von  $\text{Mes}_2\text{Te}$  (**5**) nach  $\text{Mes}_2\text{TeX}_2$ . Das Difluorid  $\text{Mes}_2\text{TeF}_2$  (**7**) weist mit  $\delta$  1206 ppm vs.  $\delta$  276 ppm (**5**) die größte Entschirmung auf, das Signal des Diazids **11** wird bei etwas höherem Feld gefunden ( $\delta$  908 ppm) und eine deutliche Hochfeldverschiebung zeigt sich für das Dicyanid **10** mit  $\delta$  320 ppm. Ähnlich verhält es sich bei den Phenylderivaten, mit chemischen Verschiebungen zwischen  $\delta$  1128–601 ppm. Verglichen mit  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{CN})_2$  ( $\delta$  177 ppm)<sup>100</sup> liegen die Resonanzen von **9** und **10** bei höherem Feld.

#### 4.4.3. Kristallstrukturen

Da ein 2,4,6-tri-*isopropylphenyl*-substituiertes Tellur(IV)dicyanid sich als nicht stabil gegenüber Reduktion erwiesen hatte, und die Kristallisation von **9** wegen seiner sehr schlechten Löslichkeit nicht aussichtsreich war, erschien der strukturelle Vergleich von **5**, **7** und **10** am sinnvollsten. Geeignete Einkristalle von **5** lassen sich aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch Eindunsten gewinnen und kristallisieren im monoklinen System, Raumgruppe  $C2/c$  mit  $Z = 4$  (siehe Abbildung 4.6), die einzelnen Moleküle liegen dabei auf zweizähligen Achsen durch das Telluratome als monomere Einheiten ohne intermolekulare Wechselwirkungen vor. Die Te–C Bindungen sind etwas kürzer als in  $(2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Te}^{\text{II}}$  und  $(2,4,6\text{-}(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Te}^{\text{III}}$  (2.140(3) vs 2.156(5)/2.151(5) Å), der C–Te–C Winkel ist dabei



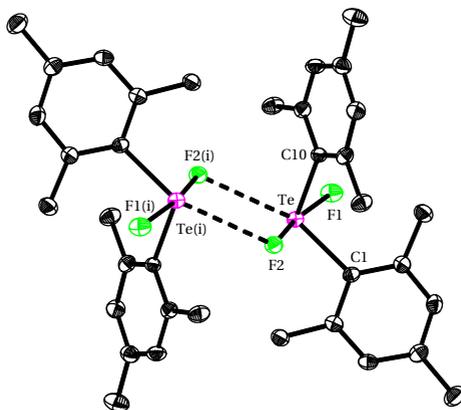
**Abbildung 4.6.:** ORTEP der Molekülstruktur von  $\text{Mes}_2\text{Te}$  (**5**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Te1–C1 2.140(3), Te1–C1(i) 2.140(3), C–C 1.386(4)–1.508(4); C1–Te1–C1(i) 101.0(1), C6–C1–Te1 119.9(2), C2–C1–Te1 119.7(2), mit  $i = -x, y, 1/2 - z$ .

#### 4. Tellurcyanide

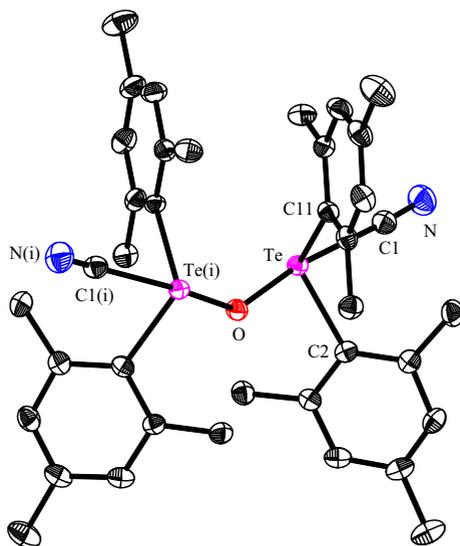
kleiner als in diesen noch stärker sterisch überladenen Tellanen (101.0(1) vs. 107.3(2)/107.4(2) °).

Während von (2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Te bekannt war, dass es für oxidative Additionsreaktionen zu sperrig ist,<sup>110</sup> ist das Difluorderivat **7** ohne Weiteres zugänglich und fällt durch Übersichten gesättigter Lösungen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit *n*-Hexan einkristallin im triklinen System, Raumgruppe *P* $\bar{1}$  mit *Z* = 2 an. Im Gegensatz zu den meisten R<sub>2</sub>TeF<sub>2</sub> Verbindungen bildet es im festen Zustand keine polymere Kettenstruktur, sondern diskrete zentrosymmetrische Dime-re mit  $\Psi$ -trigonal-bipyramidaler Koordination um das Telluratom aus (siehe Abbildung 4.7). Die Te··F2(*i*) Abstände (3.069(1) Å) sind ähnlich wie jene in Fluoraryltellur(IV)difluoriden (R<sub>F</sub>)<sub>2</sub>TeF<sub>2</sub> (R<sub>F</sub> = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>),<sup>25,112</sup> aber kürzer als in Ph<sub>2</sub>TeF<sub>2</sub> (2.9–3.0 Å bzw. 3.2 Å).<sup>113</sup> Dies zeigt, dass der elektronische Einfluss des elektronegativen Substituenten nicht notwendigerweise entscheidenden Einfluss auf die Assoziation der Moleküle im Festkörper hat.

Beim Versuch, auch von **10** Einkristalle zu erhalten, erwies sich der vermessene Kristall unerwarteterweise bereits als partielles Hydrolyseprodukt (Mes<sub>2</sub>TeCN)<sub>2</sub>O·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**12**), das sich während der längeren Wachstumszeit der Kristalle in der Lösung gebildet haben muss. Die Kristallstruktur von **12**



**Abbildung 4.7.:** ORTEP der Molekülstruktur von Mes<sub>2</sub>TeF<sub>2</sub> (**7**) im Kristall, Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Te–F1 2.007(2), Te–F2 2.007(2), Te–C1 2.129(3), Te–C10 2.125(3), Te··F2(*i*) 3.069(1); F1–Te–F2 167.23(8), F1–Te–C1 85.6(1), F2–Te–C1 86.7(1), F1–Te–C10 87.1(1), F2–Te–C10 86.0(1), C10–Te–C1 110.1(1), F2(*i*)–Te–F2 66.1(1), Te(*i*)–F2–Te 113.9(1), mit *i* = –*x*, –*y*, –*z*.



**Abbildung 4.8.:** ORTEP der Molekülstruktur von  $(\text{Mes}_2\text{TeCN})_2\text{O}$  (**12**) im Kristall, Wasserstoffatome und Solvatmoleküle der Übersichtlichkeit wegen nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Te–C1 2.365(4), Te–C2 2.141(4), Te–C11 2.134(4), Te–O 2.003(1), C1–N 1.129(6); Te–C1–N 173.6(4), C1–Te–C2 84.5(2), O–Te–C2 88.1(1), O–Te–C11 90.4(1), O–Te–C1 168.9(1), C11–Te–C1 85.1(1), C11–Te–C2 113.5(2), Te(i)–O–Te 137.9(2), mit  $i = -x, y, 1/2 - z$ .

zeigt eine ähnlich Anordnung wie bei  $(\text{Ph}_2\text{TeN}_3)_2\text{O}$ , dem ersten Organotellurazid für das eine Strukturanalyse vorlag.<sup>24</sup> Die  $(\text{Mes}_2\text{TeCN})_2\text{O}$  Moleküle liegen auf zweizähligen Achsen durch die verbrückenden Sauerstoffatome ( $C_2$ -Symmetrie), es werden aber keine intermolekularen Te $\cdots$ N-Kontakte ausgebildet. Die molekulare Struktur kann als über das gemeinsame axiale Sauerstoffatom verknüpfte Anordnung zweier leicht verzerrter  $\Psi$ -trigonaler Bipyramiden (O–Te–C1 168.9(1)°) beschrieben werden. Die Te–C<sub>aryl</sub> Bindungslängen sind dabei jenen im Diphenyltellur(IV)diazid  $\text{Ph}_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$  ähnlich (ca. 2.1 Å), die Te–CN<sub>axial</sub> Abstände sind gegenüber jenen in  $\text{Te}(\text{CN})_2$  (**3**) deutlich verlängert (2.365(4) vs. 2.09 Å), wobei die Te–C–N Einheiten von der Linearität leicht abweichen (173.6(4)°, berechnet für  $\text{Te}(\text{CN})_4$ : 172.2°, siehe Abbildung 4.5 auf Seite 25). Die C–Te–C Winkel von  $\text{Mes}_2\text{Te}$  (**5**, 101.0°),  $\text{Mes}_2\text{TeF}_2$  (**7**, 110.1°) und  $(\text{Mes}_2\text{TeCN})_2\text{O}$  (**12**, 113.5°) werden mit der Oxidation am Telluratome immer grö-

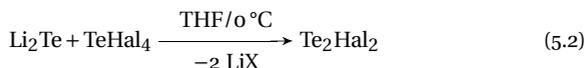
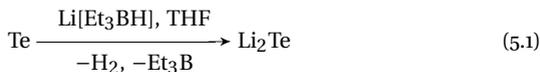
#### 4. Tellurcyanide

ßer. Das Dimesityltellur(IV)diazid (**11**) wurde in Anbetracht der Fülle an Verbindungen dieses Typs nicht strukturell untersucht.

## 5. Versuche zur Darstellung von Tellur(II)-Pseudohalogeniden

### 5.1. Kenntnisstand

Während in der Reihe der Tellur(IV)halogenide die  $\text{TeHal}_4$ -Vertreter (Hal = F, Cl, Br, I) lange bekannt sind, existiert für das Tellur(VI) lediglich das binäre  $\text{TeF}_6$  neben den ternären Spezies  $\text{TeF}_5\text{Cl}$  und  $\text{TeF}_5\text{Br}$ .<sup>47</sup> Die divalenten Tellurhalogenide  $\text{TeHal}_2$  sind gegenüber Disproportionierung in kondensierter Phase nicht stabil (siehe dazu auch Kapitel 4 auf Seite 19). Subhalogenide des Tellurs jedoch, z. B.  $\text{TeI}$ ,<sup>114</sup>  $\text{Te}_2\text{Br}$  und  $\text{Te}_3\text{Cl}_2$ <sup>115</sup> sind durch Komproportionierung mittels Festkörperreaktion darstellbar.<sup>116</sup> Vor einigen Jahren berichteten LAITINEN *et al.* außerdem über die erfolgreiche Darstellung der molekularen Halogenide  $\text{Te}_2\text{Hal}_2$  (Hal = Cl, Br) durch Komproportionierung in Lösung (siehe Gln. 5.1 und 5.2).<sup>117,118</sup>



NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen lagen vor, außer einer Umsetzung zur Ringsynthese von  $1,2\text{-Te}_2\text{E}_5$  (E = S, Se) war über die Reaktivität dieser Halogenide jedoch nichts bekannt. Nach der Darstellung des Tellurtetraazids (1) und der Charakterisierung des Tellurdicyanids (3) war insbesondere die mögliche Existenz der unbekanntenen Tellur(II)pseudohalogenide  $\text{Te}_2(\text{N}_3)_2$  und  $\text{Te}_2(\text{CN})_2$  von Interesse. Zudem lag es nahe, auch nach Hinweisen auf die Halogenide  $\text{Te}_2\text{F}_2$  und  $\text{Te}_2\text{I}_2$  zu suchen. Ein  $\text{Te}_2(\text{CN})_2$  wurde zwar als instabile Zwischenstufe bei der elektrochemischen Oxidation des Tellurocyanats  $\text{TeCN}^-$  erwähnt,<sup>119</sup> weitere Informationen über dieses Pseudohalogen waren jedoch nicht verfügbar.

### 5.2. Ergebnisse und Diskussion

#### 5.2.1. Die Ditellurdihalogenide $\text{Te}_2\text{Hal}_2$

Sowohl  $\text{Te}_2\text{Cl}_2$  als auch  $\text{Te}_2\text{Br}_2$  waren wie beschrieben durch Reaktion von  $\text{Li}_2\text{Te}$  (*in situ* mit  $\text{Li}[\text{BEt}_3\text{H}]$  hergestellt) mit dem entsprechenden Tetrahalo-

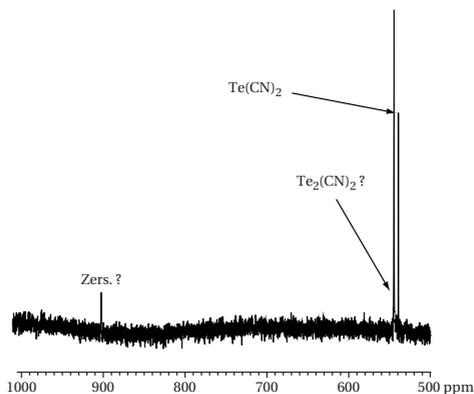
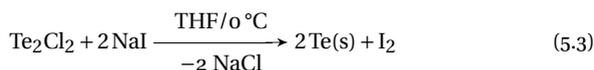
## 5. Versuche zur Darstellung von Tellur(II)-Pseudohalogeniden

genid  $\text{TeHal}_4$  (Hal = Cl, Br) darstellbar und wurden als Maßlösungen aufbewahrt. Durch Verbesserung der Aufarbeitung konnte die Ausbeute jeweils auf 54 bzw. 63 % gesteigert werden; die Verbindungen sind stabiler als erwartet. Bei eingehender Untersuchung zeigt sich, dass die erhaltenen hochviskosen Öle ( $\text{Te}_2\text{Cl}_2$ : gelb,  $\text{Te}_2\text{Br}_2$ : orange) sich auch beim Evakuieren auf  $10^{-6}$  mbar bei Raumtemperatur nicht verfestigen lassen. Erstaunlicherweise erfolgte jedoch bei der Extraktion der Reaktionsrückstände mit  $\text{CS}_2$  (Li-Salze, Te und  $\text{TeHal}_4$  bleiben zurück) durch Kühlung der gesättigten Lösungen teilweise Kristallisation, wobei die Färbung der Kristalle den Lösungen entspricht. Werden die Kristalle jedoch der  $\text{CS}_2$ -Atmosphäre der Mutterlauge entnommen, tritt sofortige Verölung ein, die sich auch durch Verwendung von Perfluoretheröl bei  $-40^\circ\text{C}$  nicht verhindern ließ. Vermutlich handelt es sich bei den erhaltenen Kristallen um hochgradig solvathaltige Individuen. Nach mehreren Monaten bei  $-25^\circ\text{C}$  aus Toluol erhaltene, gelbe Nadeln aus einem Ansatz nach Gl. 5.2 (Hal = Br) konnten nach röntgendiffraktometrischer Untersuchung als  $\text{Li}_2[\text{TeBr}_4]$  identifiziert werden. Die Kristallqualität erlaubt zwar keine genaue Bestimmung der Lithium-Atomlagen, eine Pattersonsynthese liefert jedoch eindeutig quadratisch-planare  $[\text{TeBr}_4]^{2-}$ -Einheiten, deren Te–Br Bindungslängen gut mit jenen aus der Strukturbestimmung von  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{TeBr}_4]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  übereinstimmen.<sup>120</sup>

Die  $^{125}\text{Te}$  NMR-Spektren der beiden Ditellurdihalogenide,  $\text{Te}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Te}_2\text{Br}_2$ , zeigen beide nur ein Hauptsignal bei  $\delta$  1297 ( $\text{Te}_2\text{Cl}_2$ ) und 1254 ppm ( $\text{Te}_2\text{Br}_2$ ), in Übereinstimmung mit den Literaturdaten.<sup>118</sup> PIETIKÄINEN und LAITINEN folgerten daraus, dass diese Verbindungen in einer offenkettigen Struktur der Form X–Te–Te–X vorliegen und nicht in einer verzweigten Struktur der Form  $\text{X}_2\text{Te}=\text{Te}$ . In aufgearbeiteten Maßlösungen beider Verbindungen fällt jedoch ein zweites Signal von variierender Intensität und einer chemischen Verschiebung bei  $\delta$  940–820 ppm auf. Da diese Resonanz mit zunehmender Alterung der Probe an Intensität gewinnt, kann angenommen werden, dass sie einem Produkt der Zersetzung von  $\text{Te}_2\text{Br}_2$  und  $\text{Te}_2\text{Cl}_2$  zuzuordnen ist. Nach Lit.<sup>118</sup> könnte es sich bei diesem Zersetzungsprodukt um  $\text{Te}_8$  handeln, worauf jedoch konkrete Hinweise fehlen. Zu bemerken ist hier, dass PIETIKÄINEN und LAITINEN für  $\text{Te}_2\text{Br}_2$  und  $\text{Te}_2\text{Cl}_2$  das gleiche Zerfallsprodukt postulieren. Der im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen gemessene Unterschied in der chemischen Verschiebung der Zersetzungsprodukte beträgt ca. 120 ppm. Anhand dieser Daten ist es eher unwahrscheinlich, dass es sich beim Zerfallsprodukt von  $\text{Te}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Te}_2\text{Br}_2$  um dieselbe Verbindung handelt, zudem im jeweils gleichen Lösungsmittel gemessen wurde. Wohl handelt es sich eher um eine halogenhaltige Spezies, was die unterschiedliche Verschiebung erklären könnte. Nochmalige  $^{125}\text{Te}$  NMR-spektroskopische Messung der

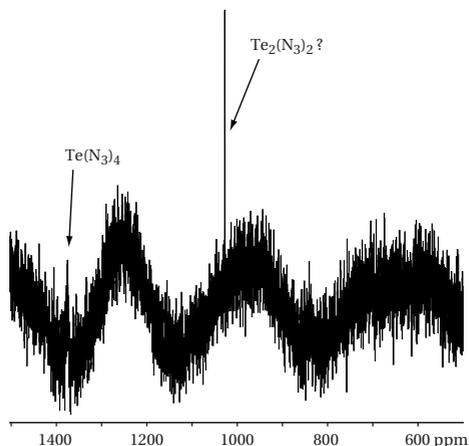
als  $\text{Li}_2[\text{TeBr}_4]$  identifizierten Kristalle und ihrer Mutterlauge ergab wiederum nur eine Resonanz mit derselben chemischen Verschiebung von  $\delta$  1254 ppm. Da von den entsprechenden  $[\text{TeHal}_4]^{2-}$ -Anionen (Hal = Cl, Br), leider keine  $^{125}\text{Te}$  NMR-Verschiebungen bekannt waren, wurden zum Vergleich die Salze  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{TeBr}_4]$  und  $[\textit{n}\text{-Bu}_4\text{N}]_2[\text{TeBr}_4]$  nach der bekannten Methode dargestellt.<sup>120</sup> Diese sind in MeCN-Lösung stabil, zeigen jedoch übereinstimmend mehr oder weniger breite Resonanzen bei  $\delta$  1355 ppm, was signifikant von den für „ $\text{Te}_2\text{Br}_2$ “ gemessenen Verschiebungen abweicht.

Die Durchführung analoger Reaktionen mit  $\text{TeF}_4$  und  $\text{TeI}_4$  (Gl. 5.2, Hal = F, I) ergab keine Hinweise auf stabile Te(I)halogenide. Die Stabilität von  $\text{Te}_2\text{F}_2$  war von vornherein als gering einzuschätzen, auch da die analoge Selenverbindung  $\text{Se}_2\text{F}_2$  zwar durch Direktfluorierung von Selendampf zugänglich ist, aber bei tiefen Temperaturen abgefangen werden muss.<sup>121</sup> Führt man alternativ zur Darstellung von  $\text{Te}_2\text{I}_2$  die Reaktion von  $\text{Te}_2\text{Cl}_2$  mit NaI durch, so tritt eine augenblickliche Redoxreaktion unter Bildung von Iod und Tellurabscheidung ein (Gl. 5.3).



**Abbildung 5.1.:**  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach Gl. 5.5 und Zugabe von  $\text{Te}(\text{CN})_2$  (3).

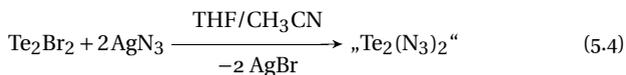
## 5. Versuche zur Darstellung von Tellur(II)-Pseudohalogeniden



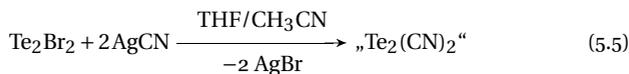
**Abbildung 5.2.:**  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach Gl. 5.4, man erkennt zusätzlich bei ca. 1380 ppm eine breite Resonanz, vermutlich  $\text{Te}(\text{N}_3)_4$  (1).

### 5.2.2. Reaktivität

Die Halogenide  $\text{Te}_2\text{Hal}_2$  (Hal = Cl, Br), nach Lit.<sup>118</sup> erhalten, wurden mit  $\text{AgX}$ ,  $\text{NaX}$  und  $\text{Me}_3\text{SiX}$  (X = CN,  $\text{N}_3$ ) umgesetzt. Die chlorhaltige Spezies erwies sich dabei als weniger reaktiv und zudem aufgrund ihrer geringeren Haltbarkeit als weniger geeignet. Bei Verwendung von  $\text{Te}_2\text{Br}_2$  und den entsprechenden Silber-salzen findet vollständiger Umsatz statt, und es lässt sich reproduzierbar jeweils ein neues  $^{125}\text{Te}$  NMR-Signal bei  $\delta$  539–537 (X = CN) bzw. 1033–1028 ppm (X =  $\text{N}_3$ ) beobachten (siehe Abbildung 5.1 auf der vorherigen Seite sowie 5.2).



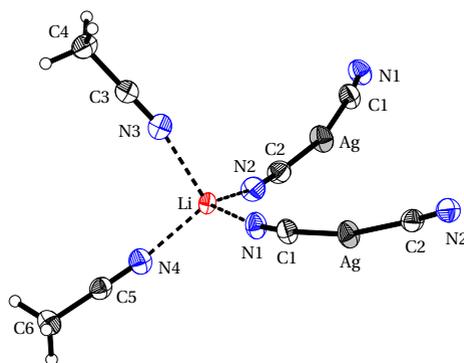
Durch Zugabe von  $\text{Te}(\text{CN})_2$  (**3**, siehe Kapitel 4.1 auf Seite 19) wurde sichergestellt, dass es sich bei dem isolierten Produkt (Gl. 5.5) nicht um **3** handeln kann. Von allen erhaltenen Produkten konnten leider keine aussagefähigen Schwingungs- oder Massenspektren aufgenommen werden. In einem Falle, nach Durchführung der Synthese nach Gl. 5.5 wurden farblose Prismen erhalten, die durch Röntgenstrukturanalyse als  $\text{Li}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  identifiziert wurden (siehe Abbildung 5.3 auf der nächsten Seite). Das enthaltene Lithium stammt aus der Reduktion mit  $\text{Li}[\text{Et}_3\text{BH}]$ .



Sowohl im Falle der Umsetzung mit Silbercyanid, als auch mit Silberazid kann nicht mit absoluter Sicherheit davon ausgegangen werden, dass es sich bei den isolierten Produkten tatsächlich um  $\text{Te}_2(\text{CN})_2$  bzw.  $\text{Te}_2(\text{N}_3)_2$  handelt. Die Daten aus den NMR-Spektren lassen zwar eine derartige Deutung zu, jedoch würden letztendlich nur eindeutige Schwingungs- oder Massenspektren, sowie eine Strukturanalyse Sicherheit bringen. Die angefertigten Massenspektren waren jedoch in dieser Hinsicht nicht verwertbar, die Kristalle nicht beständig (s. o.). In diesem Zusammenhang sei nochmals auf die nicht vollständig und zweifelsfrei charakterisierten  $\text{Te}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Te}_2\text{Br}_2$  verwiesen.

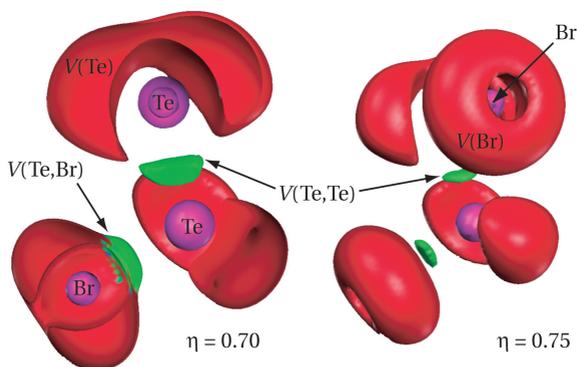
### 5.3. Quantenchemische Rechnungen

Die theoretischen Untersuchungen zur Struktur der Moleküle  $\text{X-Te-Te-X}$  ( $\text{X} = \text{F, Cl, Br, I, CN, N}_3$ ) mithilfe der Programmpakete TURBOMOLE5.7<sup>125</sup> und GAUSSIANO3<sup>126</sup> wurden auf dem IA32 Cluster des Leibniz-Rechenzentrums durchgeführt. Alle Moleküle wurden zunächst in  $\mathcal{C}_2$ -Symmetrie mit TURBOMOLE interaktiv auf dem RI-MP2(FC)/TZVPNiveau voroptimiert,<sup>127,128</sup> Te und I unter Verwendung von large-core MWB46-Pseudopotentialen.<sup>129</sup> Die dabei er-



**Abbildung 5.3.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Li}[\text{Ag}(\text{CN})_2] \cdot 2\text{MeCN}$ . Die Verbindung  $\text{Li}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  ist beschrieben,<sup>122,123</sup> strukturelle Informationen konnten aber weder in ICSD noch CCDC gefunden werden. Man kennt jedoch die Strukturen von Komplexen der Rubidium- und Cäsiumdicyanoargentate mit 18-Krone-6.<sup>124</sup>

## 5. Versuche zur Darstellung von Tellur(II)-Pseudohalogeniden



**Abbildung 5.4.:** ELF-Darstellung von  $\text{Te}_2\text{Br}_2$  bei zwei verschiedenen Werten für  $\eta(\mathbf{r})$ . Monosynaptische Becken in rot, Kernbecken in magenta und disynaptische Becken in grün dargestellt. Geometrie und Wellenfunktions-Input aus MP2(FC)/cc-pVTZ Rechnung mit MDF10(Br) und MDF28(Te). Im Schnittbild (links) erkennt man gut die Polarität der Te-Br-Bindung und den small-core Charakter der Pseudopotentiale, die eine Schalenstruktur für das obere Telluratom erzeugen.

**Tabelle 5.1.:** Übersicht über die durchgeführten Rechnungen für  $X\text{-Te-Te-X}$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{N}_3$ ), mit vollständigen Strukturparametern [ $\text{\AA}^\circ$ ].

Molekül	Methode	PP (Atom)	$E$	Te-X	Te-Te	Te-Te-X	Torsion
$\text{Te}_2\text{F}_2$	RI-MP2/TZVP	MWB46 (Te)	-214.994	1.967	2.639	102.6	95.9
	MP2/cc-pVTZ	MDF28 (Te)	-733.921	1.930	2.563	102.9	89.4
$\text{Te}_2\text{Cl}_2$	RI-MP2/TZVP	MWB46 (Te)	-935.256	2.389	2.656	103.5	98.7
	MP2/cc-pVTZ	MDF28 (Te)	-1453.925	2.352	2.606	103.1	88.0
$\text{Te}_2\text{Br}_2$	RI-MP2/TZVP	MWB46 (Te)	-5161.065	2.546	2.663	103.7	99.6
	MP2/cc-pVTZ	MDF28 (Te)	-1366.066	2.496	2.615	102.9	87.0
		MDF10 (Br)					
	CCD/cc-pVTZ	MDF28 (Te)	-1366.072	2.503	2.642	102.4	87.3
		MDF10 (Br)					
$\text{Te}_2\text{Br}_2\text{-Y}$	MP2/cc-pVTZ	MDF28 (Te)	-1366.052	2.535	2.514	-	-
		MDF10 (Br)					
$\text{Te}_2\text{I}_2$	RI-MP2/TZVP	MWB46 (Te, I)	-38.550	2.759	2.681	104.2	101.4
	MP2/cc-pVTZ	MDF28 (Te, I)	-1128.318	2.699	2.635	102.7	84.8
$\text{Te}_2(\text{CN})_2$	RI-MP2/TZVP	MWB46 (Te)	-201.180	2.057	2.732	96.92	93.3
	MP2/cc-pVTZ	MDF28 (Te)	-719.800	2.036	2.681	96.5	90.2
$\text{Te}_2(\text{N}_3)_2$	RI-MP2/TZVP	MWB46 (Te)	-343.617	2.108	2.662	100.6	93.7
	MP2/cc-pVTZ	MDF28 (Te)	kein Minimum gefunden				

haltenen Geometrien wurden dann mit GAUSSIAN03 auf MP2(FC)/cc-pVTZ-Niveau weiter optimiert, wobei jetzt die neuen small-core MDF10 bzw. MDF28-Pseudopotentiale für Br, Te und I zur Anwendung kamen.<sup>130,131</sup> Analytische Frequenzrechnung auf diesem Niveau zeigte für keines der Moleküle imaginäre Frequenzen. Eine Übersicht der Rechnungen gibt Tabelle 5.1 auf der vorherigen Seite. Zum Vergleich möglicher Konstitutionsisomere wurde für das System  $\text{Te}_2\text{Br}_2$  auch ein Y-Isomer berechnet, das jedoch eine negative Frequenz aufwies (Sattelpunkt) und nach weiterer Relaxation entlang dieser Mode in eine pyramidale Struktur optimierte. Diese weist eine signifikant höhere Energie als das  $\text{H}_2\text{O}_2$ -analoge Isomer auf. Der Vergleich der erhaltenen Geometrien zeigt den starken Einfluß der Basissatz- und Pseudopotentialfehler auf die Bindungslängen dieser Moleküle. Die durch Vergleichsrechnung auf CCD(FC)/cc-pVTZ-Niveau (analytische 2. Ableitungen in GAUSSIAN verfügbar) für  $\text{Te}_2\text{Br}_2$  bestimmten Bindungslängen sind wieder etwas länger. Zur Verdeutlichung der Lage der freien Elektronenpaare wurde eine ELF-Analyse für  $\text{Te}_2\text{Br}_2$  durchgeführt, die Abbildung mit dem Programm SciAN erstellt (siehe Abbildung 5.4 auf der vorherigen Seite).<sup>132</sup>

## 5. Versuche zur Darstellung von Tellur(II)-Pseudohalogeniden

## 6. Te(vI)azide und -halogenide

### 6.1. Kenntnisstand

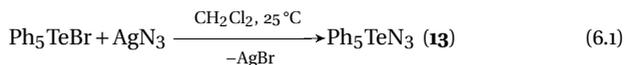
Seit der Entdeckung von  $\text{Me}_6\text{Te}$  und  $\text{Ar}_6\text{Te}$ ,<sup>133,134</sup> sind derartige hyperkoordinierte Te(vI)-Verbindungen Gegenstand kontinuierlichen Interesses, sowohl was ihre Synthese als auch ihre theoretische Beschreibung betrifft.<sup>135–143</sup> Sieht man von den schon länger bekannten homoleptischen Verbindungen  $\text{TeF}_6$  und  $\text{Te}(\text{OR})_6$  ab, so sind einige  $\text{Ph}_x\text{TeF}_y$  Spezies,<sup>144–151</sup> sowie *trans*- $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{TeF}_4$ ,<sup>152</sup> *cis*- $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TeF}_4$ ,<sup>153</sup>  $\text{ClCF}_2\text{CH}_2\text{TeF}_5$ ,<sup>154</sup> *cis*- $\text{Me}_4\text{TeF}_2$  und *mer*- $\text{Me}_3\text{TeF}_3$ <sup>133</sup> bislang bekannt, aber nicht immer vollständig charakterisiert worden, und nur wenig ist über Te(vI)pseudohalogenide bekannt. Betrachtet man einmal die Entwicklung der Chemie der Tellurazide, die mit den Te(IV)aziden  $\text{TeCl}_3(\text{N}_3)$  und  $\text{TeCl}_2(\text{N}_3)_2$  beginnend<sup>20</sup> über Te(II), d. h.  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CTeN}_3$ <sup>98,155</sup> verlief, so fällt auf, dass selbst die Synthese vieler Organotellurazide in den letzten Jahren eines vollständig vernachlässigt hat: Te(vI)azide. Der einzige Bericht bezüglich dieser Substanzklasse ist die <sup>19</sup>F NMR-spektroskopische Untersuchung von  $\text{TeF}_6/\text{Me}_3\text{SiN}_3$ -Mischungen,<sup>156</sup> in deren Verlauf jedoch keine einzige Verbindung isoliert wurde.

### 6.2. Stabile Aryltellur(vI)azide

Kürzlich wurde von AKIBA über die Eintopfsynthese von Tellur(vI)-Verbindungen des Typs  $\text{Ph}_5\text{TeHal}$  (Hal = F, Cl, Br) berichtet, die in eleganter Weise die Isolierung des intermediären  $\text{Ph}_4\text{Te}$  umgeht. Aufgrund eigener Erfahrung mit der Isolierung dieser seit den 50er Jahren bekannten Verbindung, der ersten Tetraorganotellur-Spezies überhaupt,<sup>157</sup> deren nebenproduktfreie Synthese sich als unerwartet schwierig erwies, erschien diese neue Synthesemethode als sehr vielversprechend. Zur Darstellung von Organotellur(vI)aziden wurde zunächst die bewährte Umsetzung des Fluorids  $\text{Ph}_5\text{TeF}$  mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  in Erwägung gezogen. Behindert wird dieser Ansatz jedoch nicht nur durch die unerwartete Labilität der  $\text{Ph}_5\text{TeHal}$ -Moleküle in Lösung: <sup>125</sup>Te NMR-Spektroskopie in  $\text{CDCl}_3$  lässt stets auch Verunreinigung ( $\text{Ph}_5\text{TeCl}$  und  $[\text{Ph}_3\text{Te}]^+$ ) durch Halogen-Austausch erkennen, zudem tritt langsame Zersetzung im Vakuum ein. Bei der berichteten Darstellung von  $\text{Ph}_5\text{TeF}$  durch Metathese aus  $\text{KF}$  und  $\text{Ph}_5\text{TeBr}$  entsteht ein Produktgemisch, das auch von

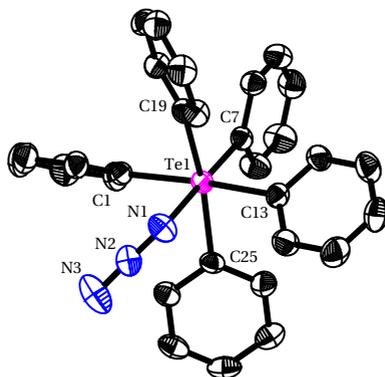
## 6. Tellur(vI)azide und -halogenide

AKIBAS Arbeitsgruppe nur durch HPLC getrennt werden konnte. Es stellte sich jedoch heraus, dass das leichter zugängliche Bromderivat  $\text{Ph}_5\text{TeBr}$  mit  $\text{AgN}_3$  zum in Lösung beinahe farblosen  $\text{Ph}_5\text{TeN}_3$  (**13**) reagiert (Gl. 6.1).



Azidopentaphenyl- $\lambda^6$ -tellan (**13**) ist stabil und neigt lediglich im Vakuum zu langsamer Zersetzung; Kristallisation ist die einzig aufgefundene Reinigungsmethode. Langsames Abdunsten einer Lösung von **13** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ergibt gelbe Plättchen die sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen (siehe Abbildung 6.1).

Die Molekülstruktur zeigt ein oktaedrisch umgebenes Telluratom mit einem Te–N-Abstand von 2.292(4) Å, der verglichen mit denjenigen in Organotellur(IV)aziden<sup>25,26</sup> um 0.25 Å deutlich verlängert ist. Eine ähnliche Streckung des Te–Hal-Abstandes findet man auch in den Strukturen der  $\text{Ph}_5\text{TeHal}$ -Moleküle (Hal = F, Cl, Br)<sup>141,158</sup> in Bezug auf Organotellur(IV)halogenide. Dies ist zudem in Einklang mit Werten aus DFT- und *ab initio*-Rechnungen (2.271 Å, s. u.). Bemerkenswert sind weiter die recht ähnlichen N1–N2 und N2–N3-

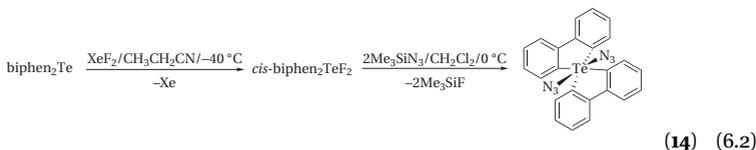


**Abbildung 6.1.:** Molekülstruktur von  $\text{Ph}_5\text{TeN}_3$  (**13**) im Kristall, Wasserstoffatome zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Te1–C1 2.200(4), Te1–C7 2.159(4), Te1–C13 2.196(4), Te1–C19 2.196(4), Te1–C25 2.195(4), Te1–N1 2.292(4), N1–N2 1.161(5), N2–N3 1.158(6), N1–N2–N3 175.6(5), C1–Te1–N1 88.1(2), C13–Te1–N1 84.2(2), C19–Te1–N1 82.3(1), C25–Te1–N1 85.4(1), C7–Te1–N 178.4(1), C1–Te1–C13 172.3(2).

Abstände, die bereits auf einen erhöhten ionischen Charakter der Azidogruppe hindeuten. Die Bindungswinkel aus der leicht verzerrt-oktaedrischen Koordination um das Telluratome von **13** ähneln stark den  $\text{Ph}_5\text{TeHal}$ -Derivaten.<sup>158</sup>

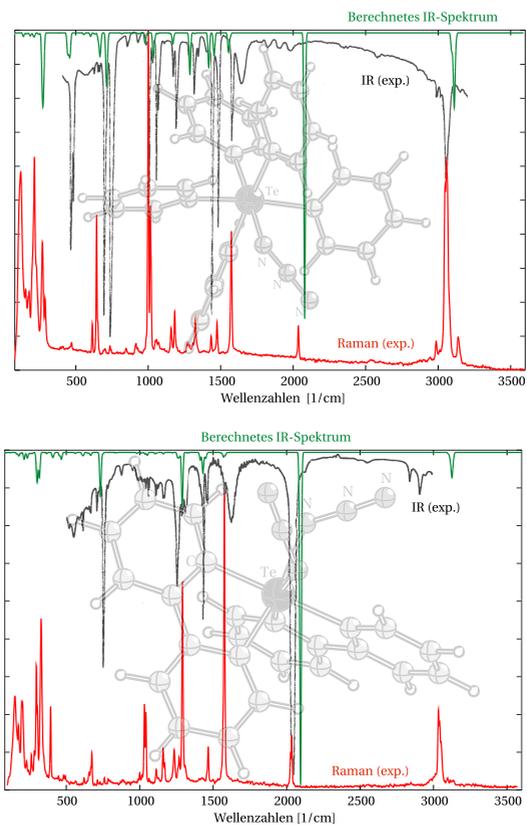
Das Raman-Spektrum von **13** zeigt die  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Strettschwingung bei  $2035\text{ cm}^{-1}$ , die jedoch im IR-Spektrum fehlt, obwohl sie aus DFT-Rechnungen mit hoher Intensität zu erwarten wäre (siehe Abbildung 6.2 auf der nächsten Seite). Die Te–N-Strettschwingung, normalerweise mit hoher Intensität zwischen  $420$  ( $\text{TeCl}_3\text{N}_3$ ) und  $330\text{ cm}^{-1}$  ( $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ ) auffindbar, kann auch durch Vergleich mit den berechneten Werten weder in den IR- noch den Raman-Spektren eindeutig zugeordnet werden. Dies widerspricht in gewissem Maße den drei im  $^{14}\text{N}$  NMR-Spektrum aufgefundenen, mehr oder weniger breiten Resonanzen, die man typischerweise für kovalente Azide erwartet. Dies macht deutlich, dass es sich bei **13** um einen Grenzfall zwischen einem rein kovalenten und ionischen Tellurazid handeln muss (siehe Abbildung 6.3 auf Seite 45). Die kovalente Natur von **13** wird klarer, wenn man bedenkt, dass  $\text{Ph}_5\text{TeF}$  im  $^{125}\text{Te}$  NMR-Spektrum ein Dublett aufgrund von  $^{125}\text{Te}$ – $^{19}\text{F}$ -Kopplung zeigt, und zudem die  $^{125}\text{Te}$  NMR-Resonanz von rein ionischem  $[\text{Ph}_5\text{Te}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  in  $\text{CDCl}_3$  mit  $\delta$  659 ppm bei deutlich tieferem Feld als alle  $\text{Ph}_5\text{TeX}$  ( $\text{X} = \text{Hal}, \text{N}_3$ ) mit  $\delta$  564–580 ppm erscheint.

In ganz ähnlicher Weise, wie bei der bewährten Prozedur zur Darstellung der Organotellur(IV)azide kann das sterisch stabilisierte Organotellur(VI)diazid *cis*-biphen<sub>2</sub>Te(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (biphen = 2,2'-biphenyldiyl, **14**) aus dem entsprechenden Difluorid *cis*-biphen<sub>2</sub>TeF<sub>2</sub><sup>159</sup> durch Reaktion mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  dargestellt werden (Gl. 6.2). Das Fluorid wird zuvor durch Umsetzung von biphen<sub>2</sub>Te<sup>160,161</sup> mit  $\text{XeF}_2$  gewonnen.

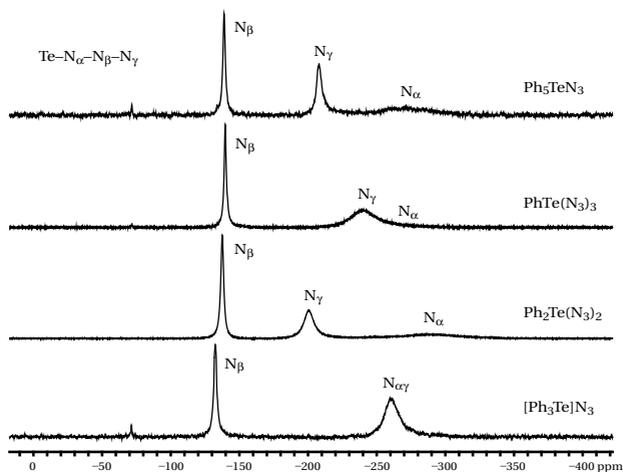


Ogleich sowohl in Lösung als auch im Festkörper viele stabile Tellur(IV)azide existieren, stellt **14** das bisher einzige Dipseudohalogenid des Tellurs(VI) dar, welches in reiner Form isoliert und charakterisiert werden konnte. Beide Organotellur(VI)azide **13** und **14** sind im festen Zustand zumindest einige Wochen haltbar, das Diazid **14** jedoch unterliegt in Lösung einem langsamen, reduktivem Zerfall und lässt sich nicht unzersetzt schmelzen. Obwohl der Stickstoffgehalt von **14** im Vergleich zu den meisten anderen Telluraziden geringer ist,

## 6. Tellur(vi)azide und -halogenide



**Abbildung 6.2.:** Schwingungsspektren von  $Ph_5TeN_3$  (**13**) und  $cis-biphen_2Te(N_3)_2$  (**14**).

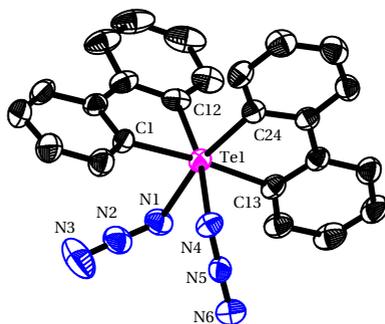


**Abbildung 6.3.:**  $^{14}\text{N}$  NMR Spektren der Verbindungen  $\text{Ph}_x\text{Te}(\text{N}_3)_y$  in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25^\circ\text{C}$  (die Resonanz bei  $-71$  ppm ist  $\text{N}_2$  aus reduktivem Zerfall oder  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln).

so bemerkt man doch ein deutliches Spratzeln beim Einbringen in eine Brennerflamme. Im Gegensatz zur Reaktion mit Azid führt die Umsetzung von *cis*-biphen $_2$ TeF $_2$  mit  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  nicht zu einem Te(vi)dicyanid und ein Tetramethyltellur(vi)diazid ist ganz im Gegensatz zu **14** nicht stabil gegenüber reduktivem Zerfall (siehe Schema 6.7 auf Seite 51). Wie bereits angedeutet, stellt die Reindarstellung von *cis*-Ph $_4$ TeF $_2$  – als Alternative zu *cis*-biphen $_2$ TeF $_2$  als Tetraorganotellur(vi)-Quelle – nach der Literaturvorschrift ein Problem dar, dass bisher nicht bewältigt werden konnte, da das Ph $_4$ Te dafür nicht in ausreichender Reinheit und v. a. nicht frei von Diethylether und Ph $_2$ Te aus der Reaktionslösung erhalten werden konnte. Wegen seiner aufwendigen Synthese ist **14** nur in geringen Mengen darstellbar, konnte aber dennoch vollständig und eindeutig charakterisiert werden.

Während die strukturellen und spektroskopischen Merkmale von **13** in gewisser Hinsicht auf einen  $\lambda^5$ -Telluronium-artigen Bau schließen lassen, also verlängerte Te–N Bindung und fehlende Te–N-Streckschwingung, so weist das Organotellur(vi)diazid **14** stärker kovalente Natur auf: Die Te–N-Abstände sind kürzer im Vergleich zu **13** und in den Schwingungsspektren findet man die antisymmetrischen Streckschwingungen der Azidgruppen ( $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ ) als starke (IR)

## 6. Tellur(vi)azide und -halogenide



**Abbildung 6.4.:** Molekülstruktur von *cis*-biphen<sub>2</sub>Te(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**14**), Wasserstoffatome nicht gezeigt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Te1–C1 2.134(3), Te1–C12 2.109(3), Te1–C13 2.129(3), Te1–C24 2.109(3), Te1–N1 2.209(3), Te1–N4 2.220(3), N1–N2 1.197(5), N2–N3 1.129(5), N4–N5 1.206(4), N5–N6 1.141(4); N1–Te1–N4 87.2(1), N1–N2–N3 177.6(5), N4–N5–N6 177.7(4), C1–Te1–N1 88.4(1), C1–Te1–N4 88.2(1), C1–Te1–C13 174.7(1), C12–Te1–C24 96.8(1).

bzw. mittelstarke (Raman) Banden zwischen 2054 und 2037 cm<sup>-1</sup>. Die berechneten Werte für die Te–N-Bindungslängen von 2.225 Å (B<sub>3</sub>LYP/cc-pVDZ) stimmen zudem gut mit jenen aus der Kristallstrukturbestimmung überein (Te1–N<sub>1</sub> 2.209(3), Te1–N<sub>4</sub> 2.220(3) Å) und der Unterschied zwischen den N<sub>α</sub>–N<sub>β</sub> und N<sub>β</sub>–N<sub>γ</sub>-Abständen ist in **14** wesentlich stärker ausgeprägt. Weder **13** noch **14** bilden im festen Zustand irgendwie geartete intermolekulare Wechselwirkungen wie etwa Te···N-Kontakte aus. Die Koordination um das Telluratome ist daher bemerkenswerterweise in diesen Organotellur(vi)aziden niedriger als in allen bisher strukturell charakterisierten Tellur(vi)aziden.<sup>25,26,58</sup>

**Tabelle 6.1.:** Energien [Hartree], ZPE-Korrektur [kJ/mol] und relative Energien  $\Delta E$  [kJ/mol] von  $\text{Ph}_5\text{TeN}_3$ , cis/trans-biphen<sub>2</sub>Te(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und  $\text{Ph}_2\text{TeF}_4$  mit verschiedenen Methoden und Basissätzen.

	RI-BP86/SVP		RI-BP86/TZVP		ZPE	RI-MP2/SVP		RI-MP2/TZVP	
	E	$\Delta E$	E	$\Delta E$		E	$\Delta E$	E	$\Delta E$
$\text{Ph}_5\text{TeN}_3$	-1329.459	-	-1330.880	-	1181.7 <sup>a</sup>	-1320.436	-	-1321.869	-
trans-biphen <sub>2</sub> Te(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-1259.731	0	-1261.059	0	-	-1251.346	-	-1252.692	-
cis-biphen <sub>2</sub> Te(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-1259.753	-57.71	-1261.081	-58.24	875.0 <sup>a</sup>	-1251.378	-84.72	-1252.725	-85.36
cis- $\text{Ph}_2\text{TeF}_4$ ( $\mathcal{G}_1$ )	-870.105	0	-871.092	0	-	-865.093	0	-866.060	0
trans- $\text{Ph}_2\text{TeF}_4$ ( $\mathcal{G}_2$ ) <sup>c</sup>	-870.114	-24.81	-871.105	-32.55	480.44 <sup>b</sup>	-865.073	-51.38	-866.075	-41.23

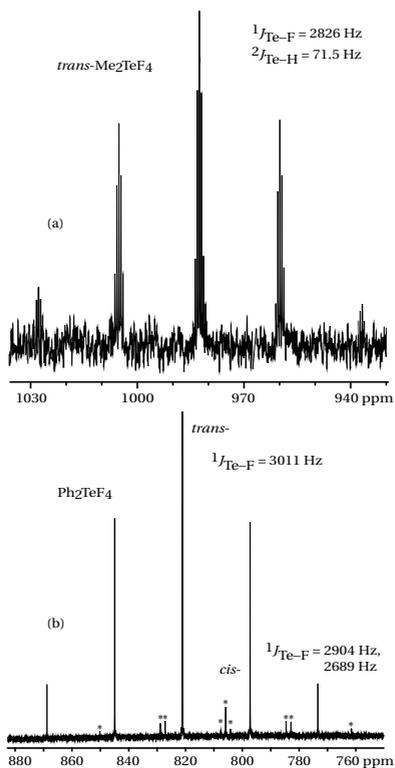
<sup>a</sup> Numerische Frequenzberechnung mit SNE; <sup>b</sup> Analytische Frequenzberechnung mit Aorforce; <sup>c</sup> ZPE für trans- $\text{Ph}_2\text{TeF}_4$  ( $\mathcal{G}_2$ ) auf dem RI-BP86/SVP Niveau: 484.77 kJ/mol, <sup>b</sup> auf dem RI-MP2/SVP Niveau: 529.44 kJ/mol, <sup>b</sup> auf dem RI-MP2/TZVP Niveau: 527.49 kJ/mol.

### 6.3. Organotellur(VI)-Fluoride $R_xTeF_{6-x}$ und ihr Verhalten bei Azidierung

Nach der erfolgreichen Synthese der stabilen Azide **13** und **14** sind weitere, höhersubstituierte Organotellur(vI)azide denkbar, weshalb als Edukte die Darstellung aller Moleküle der Typen  $Me_xTeF_{6-x}$  ( $x = 1-5$ ) and  $Ph_xTeF_{6-x}$  ( $x = 1, 2, 3$ ) durchgeführt wurde, die z. T. bereits beschrieben waren. Die bekannten Methoden für die Herstellung der Verbindungen  $Ph_xTeF_{6-x}$  ( $x = 1, 2, 3$ ) erwiesen sich dabei auch für die Darstellung präparativer Mengen als brauchbar, selbst dann wenn lediglich NMR-Experimente beschrieben waren.<sup>144,145,149,151</sup> Eine elegante Verbesserung zur Synthese der  $R_3TeF_3$ -Derivate ermöglicht dabei die Fluorierung des entsprechenden Triorganotelluronium-Azides  $[R_3Te]N_3$ <sup>18,22</sup> unter Umgehung der problematischen Darstellung der  $[R_3Te]F$ -Verbindungen.<sup>164</sup> Außer *cis*- $Me_4TeF_2$ , das als Ausgangsmaterial in der Synthese von  $Me_6Te$  Verwendung fand,<sup>133</sup> ist bisher kein weiteres  $Me_xTeF_{6-x}$  ( $x = 1-5$ ) Derivat dargestellt worden. Wie MORRISON *et al.* bereits berichtet haben, wandelt sich *cis*- $Me_4TeF_2$  bei Gegenwart von HF aus der Reaktionslösung langsam in *mer*- $Me_3TeF_3$  um, das durch seine <sup>19</sup>F NMR-Signale identifiziert worden ist.

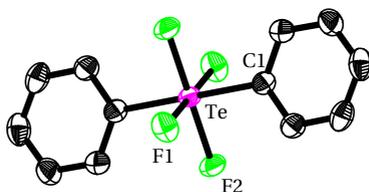
Wie sich herausgestellt hat, kann der experimentelle Ansatz zur Synthese der Phenyltellur(vI)fluoride auch für die analogen Methylverbindungen erfolgreich angewendet werden. Im allgemeinen verlaufen diese Eintopfsynthesen von  $Me_xTeF_{6-x}$  und  $Ph_xTeF_{6-x}$  ( $x = 1, 2$ ) über eine erste, schnelle Fluorierung zum Tellur(IV) mit  $XeF_2$ . Die darauf folgende, wesentlich langsamere Weiterreaktion zum Te(vI) kann durch Zugabe von  $[Et_4N]Cl$  deutlich beschleunigt werden, ohne dass messbare Kontamination durch Chlor in den Produkten eintritt. Sowohl für die Methyl- als auch die Phenyltellur(vI)fluoride beobachtet man die gleiche stereochemische Präferenz, d.h. nur die *mer*- $R_3TeF_3$  ( $R = Ph$  oder  $Me$ ) Isomere werden gebildet, ein *fac*-Isomeres wurde auch für die sperrigere Phenylverbindung, die langsamere Isomerisierung zeigen sollte, niemals aufgefunden. Die Verbindungen des Typs  $R_2TeF_4$  wandeln sich in Lösung in die jeweiligen *trans*-Isomere um ( $R = Me$ : schnell;  $R = Ph$ : langsam), wohingegen  $Me_xTeF_{6-x}$  und  $Ph_xTeF_{6-x}$  ( $x = 3, 4$ ) von vornherein nur als *mer*- bzw. *cis*-Isomer gebildet werden. Die bei der Herstellung von  $Me_2TeF_4$  benötigten langen Reaktionszeiten zusammen mit der schnellen Isomerisierung verhindern den Nachweis und die Isolierung von *cis*- $Me_2TeF_4$  vollständig. Diese stereochemische Präferenz wird auch von *ab initio*-Berechnungen auf dem MP2(FC)/cc-pVDZ-Niveau vorhergesagt, die *mer*- $Me_3TeF_3$  mit 15,9 kJ/mol begünstigen. Im Falle der *cis*- und *trans*-Isomere von  $Me_4TeF_2$  und  $Me_2TeF_4$  beträgt die Energiedifferenz (siehe Tabelle 6.2 auf Seite 53) entsprechend 14,5 bzw. 33,6 kJ/mol.

### 6.3. Organotellur(vi)fluoride und ihr Verhalten bei Azidierung



**Abbildung 6.5.:**  $^{125}\text{Te}$  NMR Spektrum von  $trans\text{-Me}_2\text{TeF}_4$  ((a) gemessen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ), mit  $^1J_{\text{Te-F}}$  (quin, 2826 Hz) und  $^2J_{\text{Te-H}}$  (sept, 71.5 Hz) Kopplungen. Im  $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum konnte im Gegensatz zu  $\text{Ph}_2\text{TeF}_4$  ((b) gemessen in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) keine Spur des *cis*-Isomeren gefunden werden. *trans* 84 (Quintett) : *cis* 16 (Triplett von Triplets \*) Isomerengemisch.

## 6. Tellur(vi)azide und -halogenide



**Abbildung 6.6.:** Molekülstruktur von *trans*-Ph<sub>2</sub>TeF<sub>4</sub> (**15a**), Wasserstoffatome nicht gezeigt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Te–F1 1.900(2), Te–F2 1.896(2), Te–Cl1 2.088(3); F1–Te–F2 89.6(1), F2–Te1–Cl1 89.8(1), F1–Te1–Cl1 89.9(1), Cl1–Te–Cl1 180.00.

Als schwieriger in der Reindarstellung erwiesen sich *mer*-Me<sub>3</sub>TeF<sub>3</sub> und *mer*-Ph<sub>3</sub>TeF<sub>3</sub>, da sie leichter in die recht stabilen Telluroniumfluoride [Me<sub>3</sub>Te]F und [Ph<sub>3</sub>Te]F zerfallen können. Versuche, Me<sub>5</sub>TeF analog zu Ph<sub>5</sub>TeCl/Br durch Eintropfsynthese über „Me<sub>5</sub>TeLi“ bei sehr tiefen Temperaturen bis –120 °C herzustellen, sind allesamt fehlgeschlagen. Stattdessen wurden in mehreren Versuchen jeweils Mischungen von Me<sub>6</sub>Te, Me<sub>4</sub>Te, und Me<sub>2</sub>Te durch <sup>125</sup>Te NMR-Spektroskopie identifiziert, ein Beweis für eine Reaktion von Me<sub>4</sub>Te mit MeLi in Diethylether oder THF zwischen –90 und +25 °C konnte nicht erbracht werden. Im Gegensatz zur Darstellung von PhTeF<sub>5</sub>, die bereits beschrieben war, ist MeTeF<sub>5</sub> nicht erfolgreich isoliert worden. Hinweise auf eine hochreaktive Spezies ergaben sich jedoch aus einer überaus heftigen Reaktion von XeF<sub>2</sub> mit (MeTe)<sub>2</sub>, aus der lediglich das Hydrolyseprodukt *trans*-MeTeF<sub>4</sub>OH isoliert werden konnte. Dieses lässt sich durch ein Quintett von Quartetts bei δ 832 ppm im <sup>125</sup>Te NMR-Spektrum und ein Singulett bei δ –32.1 ppm (mit den <sup>125</sup>Te-Satelliten) im <sup>19</sup>F NMR-Spektrum identifizieren. Für PhTeF<sub>4</sub>OH, das bekannte Hydrolyseprodukt von PhTeF<sub>5</sub>, findet man eine Mischung aus *cis*- und *trans*-Isomeren.<sup>146</sup> Dennoch konnten bei der Reaktion von [Me<sub>3</sub>Te]N<sub>3</sub> mit XeF<sub>2</sub> kleine Mengen von MeTeF<sub>5</sub> <sup>19</sup>F NMR-spektroskopisch durch ihr Quintett und Quartett bei δ –21.4 bzw. –36.2 ppm nachgewiesen werden. Neben MeTeF<sub>5</sub> ist bislang nurmehr eine weitere Alkyl–TeF<sub>5</sub>-Verbindung, nämlich das mäßig stabile ClCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>TeF<sub>5</sub> von SEPPELT *et al.* beschrieben.<sup>154</sup>

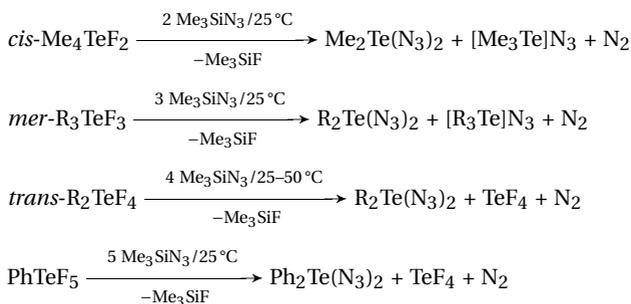
Die Substitution durch Azidgruppen verursacht für die Aryltellur(vi)-Verbindungen eine Tendenz zur Hochfeldverschiebung der <sup>125</sup>Te NMR-Resonanzen im Vergleich zu den Halogeniden Ph<sub>5</sub>TeHal (Hal = F: δ 580 ppm; Br = 571 ppm) und *cis*-biphen<sub>2</sub>TeF<sub>2</sub>, ähnlich wie bei den entsprechenden Or-

### 6.3. Organotellur(vi)fluoride und ihr Verhalten bei Azidierung

ganotellur(IV)aziden und -Fluoriden).<sup>25,26,58</sup> Der Verschiebungsunterschied ist dabei offensichtlich für **13** ( $\delta$  568 ppm) kleiner als für **14** ( $\delta$  633 ppm). Für die Serie  $\text{Ph}_x\text{TeF}_{6-x}$  ( $x = 1-5$ ) findet man die  $^{125}\text{Te}$  NMR-Resonanzen in der Region zwischen  $\delta$  580 und 725 ppm mit  $^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}$ -Kopplungskonstanten von 1500–3600 Hz. Für die Methylderivate  $\text{Me}_x\text{TeF}_{6-x}$  ( $x = 1-4$ ) liegen sowohl die chemischen Verschiebungen als auch die Kopplungskonstanten bei sehr ähnlichen Werten.

Während im Falle von *cis*- $\text{Me}_4\text{TeF}_2$  und *trans*- $\text{Me}_2\text{TeF}_4$  alle bei  $-25^\circ\text{C}$  erhaltenen Kristalle ungeeignet waren, konnten von *trans*- $\text{Ph}_2\text{TeF}_4$  (**15a**) selbst durch Eindampfen an Luft für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Kristallstruktur von **15a** (siehe Abbildung 6.6 auf der vorherigen Seite) weist ein Inversionszentrum auf, somit liegt annähernd  $\mathcal{D}_{4h}$ -Koordination um das Telluratome vor. *Ab initio*- und Dichtefunktional-Rechnungen für die Gasphase zeigen jedoch, dass hier für **15a**  $\mathcal{D}_2$ -Symmetrie zu erwarten wäre, da die beiden Phenylringe nicht koplanar zueinander stehen sollten. Die beiden in der Kristallstruktur gefundenen Te–F Abstände (1.896(2), 1.900(2) Å) weichen nur geringfügig voneinander ab und sind dabei wesentlich kleiner als jene in typischen Te(IV)-Verbindungen ( $\approx 2.0$  Å).<sup>93</sup> Etwas größere Differenzen für die Te–F-Bindungen finden sich naturgemäß aufgrund der verschiedenen Struktur in der Gasphase für  $\mathcal{D}_2$ -Symmetrie (Te–F 1.951/1.962 Å, B3LYP/cc-pVDZ).

Während die Aryltellur(vi)azide **13** und **14** recht stabil sind, waren alle Versuche zur Darstellung von Methyltellur(vi)aziden durch Umsetzung der entsprechenden Fluoride mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  bei verschiedenen Reaktionsbedingungen leider erfolglos. In allen Fällen erhält man als Zersetzungsprodukte nach Abspaltung von molekularem Stickstoff entsprechend Diazidodimethyl- $\lambda^4$ -tellan<sup>26</sup>



**Abbildung 6.7.:** Nachgewiesene Produkte der Reaktion von Organotellur(vi)fluoriden mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ ; R = Ph, Me.

## 6. Tellur(vi)azide und -halogenide

und Trimethyltelluronium-Azid, die durch ihre NMR-Resonanzen in den Reaktionslösungen nachgewiesen wurden.<sup>18,22</sup> Im Falle der Reaktionen von  $\text{PhTeF}_5$  und  $\text{R}_2\text{TeF}_4$  mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  wurde zudem die Bildung von  $\text{TeF}_4$  nachgewiesen, dessen Azidierungsprodukt, das Tetraazid  $\text{Te}(\text{N}_3)_4$  (**1**), jedoch nicht beobachtet werden konnte. Möglicherweise wurde bei dieser Reaktion das Azidierungsreagens  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  schon zuvor als Reduktionsmittel verbraucht. Höher azidierte Phenyltellur(vi)-Derivate als das Diazid **14** wurden nicht nachgewiesen und zerfielen ebenfalls reduktiv zu Tellur(iv)-Verbindungen. Abbildung 6.7 auf der vorherigen Seite verdeutlicht qualitativ die auftretenden Reaktionen der Organotellur(vi)fluoride mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ . Die Neigung zum reduktiven Zerfall dieser Verbindungen ist im Einklang mit demjenigen für die Reaktion von  $\text{TeF}_6$  mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ .<sup>59,156</sup> Weiterhin konnte leider kein Beweis für die Existenz von  $\text{Me}_4\text{TeCl}_2$  erbracht werden, da bei der Reaktion von  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{Me}_4\text{Te}$  selbst bei sehr tiefen Temperaturen – ähnlich wie für die Umsetzung von *cis*- $\text{Me}_4\text{TeF}_2$  mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  – stets reduktive Zersetzung zu  $[\text{Me}_3\text{Te}]\text{Cl}$  beobachtet wurde.

### 6.4. Quantenchemische Untersuchungen an Molekülen der Typen $\text{Me}_x\text{TeF}_{6-x}$ und $\text{Me}_x\text{Te}(\text{N}_3)_{6-x}$ ( $x = 0-6$ )

Zum besseren Verständnis wurde die Berechnung der Strukturen und die topologische *ELF/AIM* bzw. die *NPA*-Analyse der Moleküle vom Typ  $\text{Me}_x\text{TeF}_{6-x}$  und  $\text{Me}_x\text{Te}(\text{N}_3)_{6-x}$  ( $x = 0-6$ ) durchgeführt. Dies auch, um die substituierten Verbindungen mit  $\text{TeF}_6$  vergleichen zu können, für das bereits z. T. recht alte theoretische Untersuchungen vorlagen.<sup>165-167</sup> Alle Strukturen wurden dazu in internen Koordinaten voll optimiert bis Strukturen ohne imaginäre Frequenz erreicht waren; Tabelle 6.2 auf der nächsten Seite gibt eine Übersicht.

6.4. Rechnungen an  $\text{Me}_x\text{TeF}_{6-x}$  und  $\text{Me}_x\text{Te}(\text{N}_3)_{6-x}$  ( $x = 0-6$ )

**Tabelle 6.2.:** Energien [Hartree], ZPE-Korrekturen [kJ/mol] und relative Energien  $\Delta E$  [kJ/mol] der cis/trans- bzw. fac/mer-Isomere der  $\text{Me}_x\text{TeF}_{6-x}$  und  $\text{Me}_x\text{Te}(\text{N}_3)_{6-x}$  ( $x = 0-6$ ) Moleküle mit verschiedenen Methoden und Basissätzen.

	B3LYP		MP2(FC)		CCSD(T)		MP2(FC)	
	E	ZPE	$\Delta E$	E	ZPE	$\Delta E$	E	$\Delta E$
$\text{TeF}_6$	-867.124*	38.14	-	-864.870	39.92	-	-864.8610 <sup>†</sup>	-
$\text{MeTeF}_5$	-807.208	131.12	-	-805.017	131.11	-	-805.029	-7148.768
$\text{Me}_2\text{Te}(\text{N}_3)_5$	-1128.938	262.98	-	-1125.732	264.85	-	-1125.762	-7470.954
<i>cis-</i>	-747.269	216.00	0	-745.146	221.80	0	-745.177	-7090.325
$\text{Me}_2\text{TeF}_4$	-747.285	216.33	-42.37	-745.158	222.44	-33.62	-745.191	-36.20
<i>trans-</i>	-1004.645	327.20	0	-1001.714	330.34	0	-1001.133	0
<i>cis-</i>	-1004.646	325.69	-3.59	-1001.716	329.38	-5.80	-1001.759	-7346.883
$\text{Me}_2\text{Te}(\text{N}_3)_4$	-687.318	304.97	0	-685.264	312.29	0	-685.315	0
<i>fac-</i>	-687.327	305.15	-24.11	-685.270	312.65	-15.93	-685.322	-18.52
<i>mer-</i>	-880.346	387.87	0	-877.690	393.64	0	-877.747	0
$\text{Me}_3\text{TeF}_3$	-880.348	388.51	-5.28	-877.693	393.36	-7.50	-877.748	-7222.819
<i>fac-</i>	-627.358	391.94	0	-625.374	401.50	0	-625.445	0
<i>mer-</i>	-627.363	394.13	-11.93	-625.379	402.04	-14.51	-625.449	-12.57
$\text{Me}_3\text{Te}(\text{N}_3)_3$	-627.363	394.13	-11.93	-625.379	402.04	-14.51	-625.449	-12.57
<i>trans-</i>	-627.363	394.13	-11.93	-625.379	402.04	-14.51	-625.449	-12.57
$\text{Me}_4\text{TeF}_2$	-627.363	394.13	-11.93	-625.379	402.04	-14.51	-625.449	-12.57
<i>cis-</i>	-627.363	394.13	-11.93	-625.379	402.04	-14.51	-625.449	-12.57
$\text{Me}_4\text{TeF}_2$	-627.363	394.13	-11.93	-625.379	402.04	-14.51	-625.449	-12.57

 \* Basissatz = cc-pVDZ ((86p6d)/(4s2pd)) mit dem MDF28 *small-core*-Pseudopotential. <sup>131</sup>

† In optimierten Geometrien aus vorangegangenen MP2(FC) Berechnungen.

 ‡ Basissatz = TZVPall. <sup>168</sup>

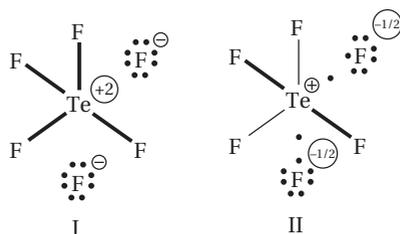
## 6. Tellur(VI)azide und -halogenide

**Tabelle 6.2.:** Energien [Hartree], ZPE-Korrekturen [k/mol] und relative Energien  $\Delta E$  [k/mol] der cis/trans- bzw. fac/mer-Isomere der  $\text{Me}_x\text{TeF}_{6-x}$  und  $\text{Me}_x\text{Te}(\text{N}_3)_{6-x}$  ( $x = 0-6$ ) Moleküle mit verschiedenen Methoden und Basissätzen (Fortsetzung).

	B3LYP			MP2(FC)			CCSD(T)			MP2(FC)		
	E	ZPE	$\Delta E$	E	ZPE	$\Delta E$	E	ZPE	$\Delta E$	E	ZPE	$\Delta E$
<i>trans-</i> $\text{Me}_4\text{Te}(\text{N}_3)_2$	-756.037	448.30	0	-753.656	456.38	0	-753.729		0	-7098.737		0
<i>cis-</i> $\text{Me}_4\text{Te}(\text{N}_3)_2$	-756.043	450.14	-18.16	-753.662	456.50	-16.68	-753.733		-10.12	-7098.744		-18.94
$\text{Me}_5\text{TeF}$	-567.388	479.74	-	-565.478	489.73	-	-565.567		-	-6910.516		-
$\text{Me}_5\text{TeN}_3$	-631.729	509.03	-	-629.622	518.26	-	-629.710		-	-6974.659		-
$\text{Me}_6\text{Te}$	-507.406	566.39	-	-505.571	577.71	-	-505.678		-	-6850.564		-
$\text{Te}(\text{N}_3)_6$	-1253.222	199.41	-	-1249.736	199.53	-	-1249.581		-	-7595.011		-

Der AIM-Code in Gaussian03 erlaubt leider keine Verwendung von Pseudopotentialen, weshalb zunächst versucht wurde, die AIM-Analyse mit AHLRICHS TZVPall Allelektronen-Basissatz für Tellur durchzuführen. Dabei stößt jedoch das Programm wiederum an die Grenze der maximalen Anzahl von Integrationsdomänen, die vermutlich von den polaren Te-F Bindungen hervorgerufen wird. Kleinere Allelektronen-Basissätze sind qualitativ in der Beschreibung der Moleküle bei weitem nicht befriedigend, so dass als einziger Ausweg die Verwendung des AIM-Modules im ToPMoD-Paket bleibt, das den Einsatz von Pseudopotentialen ermöglicht. Dies sollte in Kombination mit den verwendeten *small-core* Pseudopotentialen zu quantitativ brauchbaren Ergebnissen führen. Die Moleküle der  $\text{Me}_x\text{TeF}_{6-x}$  Serie weisen eine zunehmende Anzahl von stark ionischen Te-F Bindungen auf, weshalb das Hauptaugenmerk der Untersuchung auf der Bindungssituation des Tellurs und der theoretischen Vorhersage der experimentell gefundenen Präferenz für bestimmte Konfigurationsisomere lag. Ein weiteres, immer noch kontrovers angesehenes Thema ist die angebliche „Hypervalenz“ dieser hochkoordinierten Chalkogenverbindungen. Während beispielsweise  $\text{EF}_6$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) in der Vergangenheit als klassische Beispiele für die Verletzung der Oktettregel nach LEWIS galten, die man mit einer *spd*-artigen Hybridisierung erklärte, so haben weitere theoretische Studien ergeben, dass d-Orbitale nicht im erwarteten Sinne an den Bindungen teilhaben, sondern eher als Polarisationsfunktionen dienen.<sup>169-173</sup> Dennoch bereitet der Begriff der „Hypervalenz“ weiterhin Schwierigkeiten, da er – obwohl von vielen Theoretikern als hinreichend genau definiert angesehen – oftmals ungerechtfertigterweise verwendet wird. Man sollte hierbei nicht vergessen, dass selbst das in weiten Kreisen anerkannte *NBO*-Konzept von WEINHOLD nicht unangreifbar ist.<sup>143,174,175</sup>

Die Beschreibung der Moleküle  $\text{TeF}_6$ ,  $\text{Me}_6\text{Te}$  und  $\text{Te}(\text{N}_3)_6$  ohne 5d Atomorbitale als Hybridisierungsfunktionen führt zu 4-Elektronen-3-Zentren-



**Abbildung 6.8.:** Je eine KEKULÉ (I) und increased-valence-Struktur (II) des  $\text{TeF}_6$

## 6. Tellur(vI)azide und -halogenide

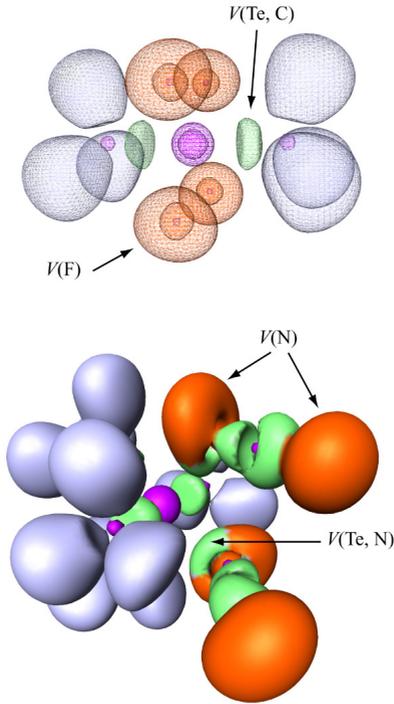
Bindungen. Wie für  $\text{TeF}_6$  schon früher gezeigt, kann man ausgehend von der KEKULÉ-Typ LEWIS-Struktur (I) durch Einelektronen-Delokalisation aus zwei  $\text{F}^-$ -Ionen in bindende MOs der  $\text{F}^-$ - $\text{Te}^{2+}$ -Einheiten die *increased-valence* Struktur (II) erzeugen (siehe Abbildung 6.8 auf der vorherigen Seite).<sup>176–179</sup> Mit  $\mathcal{O}_h$ -Symmetrie für  $\text{TeF}_6$  ergeben sich 12 äquivalente *increased-valence*-Strukturen die in Resonanz miteinander stehen. Das Telluratom in  $\text{TeF}_6$  betätigt zwei sp-Hybridorbitale und bildet in jeder der VB-Strukturen „normale“ Te-F-Bindungen aus. Die verbleibenden 5p Atomorbitale beteiligen sich an den 4-Elektronen-3-Zentren-Bindungen. In Lit.<sup>176,177</sup> sind die *increased-valence*-Strukturen des  $\text{SF}_6$  ( $\text{TeF}_6$  kann analog behandelt werden) mit der Erweiterung des Valenzraumes angegeben.

Die Entwicklung topologischer Methoden bezüglich der Elektronendichte<sup>180</sup> und der Elektronenlokalisationsfunktion<sup>142,143,181–183</sup> bietet eine Alternative zur NBO-Analyse, weitaus zuverlässiger und weniger abhängig vom verwendeten Basissatz als die althergebrachte Diskussion der MULLIKEN-Population.<sup>184</sup> Für  $\text{Me}_6\text{Te}$  und andere permethylierte Elemente haben neuere ELF-Untersuchungen gezeigt, dass die Besetzung der Valenzschale dabei durchaus acht überschreiten kann und somit die Oktettregel „nicht von fundamentaler Bedeutung“ ist.<sup>142,143</sup>

Die topologische Analyse der ELF für die  $\text{Me}_x\text{TeF}_{6-x}$  und  $\text{Me}_x\text{Te}(\text{N}_3)_{6-x}$  ( $x = 0-6$ ) Moleküle (zu Grundlagen der ELF-Analyse vgl. Kapitel 9.5 auf Seite 101) führt zum einen zu der Einsicht, dass hier Me-Te Bindungen von deutlich kovalentem Charakter vorliegen, mit einem disynaptischen Becken<sup>§</sup> sehr nahe der exakten Mitte der Kernverbindungsachse und mit einer Besetzung nahe zwei. Die hauptsächlich ionischen Te-F und Te-N Bindungen jedoch führen dazu, dass man zwar für Te-N das disynaptische Becken nahe dem Stickstoffatom auffindet; die  $V(\text{Te}, \text{F})$  jedoch sind im Gegensatz zu den S-F-Bindungen des  $\text{SF}_6$  mit dem monosynaptischen  $V(\text{F})$  vereinigt (siehe Abbildung 6.9 auf der nächsten Seite). Die Ergebnisse der ELF-, AIM- und NPA-Analysen sind in Tabelle 6.3 auf Seite 58 wiedergegeben. Wenn man die Unterschiede der Elektro-negativitäten und ionischen Bindungsanteile der Bindungen bedenkt, können damit die Verbindungen  $\text{Me}_x\text{TeF}_{6-x}$  und  $\text{Me}_x\text{Te}(\text{N}_3)_{6-x}$  ( $x = 0-6$ ) aber keineswegs einfach in zwei Kategorien eingeteilt werden, was die Anzahl der in den Valenzschalen aufgefundenen Elektronen anbelangt, da all diese Moleküle sich recht ähnlich sind und auch in ihren chemischen Eigenschaften, etwa auch der NMR-Verschiebung stark ähneln.

<sup>§</sup>Der originäre englische Ausdruck „basin“ wurde hierzu mit „Becken“ übersetzt

6.4. Rechnungen an  $\text{Me}_x\text{TeF}_{6-x}$  und  $\text{Me}_x\text{Te}(\text{N}_3)_{6-x}$  ( $x = 0-6$ )



**Abbildung 6.9.:** Drahtnetzdarstellung der ELF-Isflächen für  $\text{trans-Me}_2\text{TeF}_4$  (oben), mit den disynaptischen Becken  $V(\text{Te}, \text{C})$  die einer kovalenten  $\text{Te}-\text{C}$ -Bindung entsprechen (grün), und mit den in hohem Maße ionischen  $\text{Te}-\text{F}$ -Bindungen, für die man lediglich mit den monosynaptischen  $V(\text{F})$  vereinigte Becken findet ( $N(\Omega_{\text{F}1}) = 7.8$ , rot). Gerenderte ELF-Isfläche und Zuordnung der Becken für  $\text{cis-Me}_4\text{Te}(\text{N}_3)_2$  (unten) mit den disynaptischen Becken für die  $\text{Te}-\text{C}$  und  $\text{Te}-\text{N}_\alpha$ -Bindungen (grün), sowie den monosynaptischen Becken  $V(\text{N})$  an  $\text{N}_\alpha$  und  $\text{N}_\gamma$  (rot). Attraktorpositionen:  $\text{Te}-V(\text{Te}, \text{Cl})$  1.351 Å,  $V(\text{Te}, \text{Cl})-\text{Cl}$  0.814 Å,  $N(\Omega_{\text{Te}, \text{Cl}})$  2.00;  $\text{Te}-V(\text{Te}, \text{N}_1)$  1.553 Å,  $V(\text{Te}, \text{N}_1)-\text{N}_1$  0.665 Å,  $N(\Omega_{\text{Te}, \text{N}_1})$  1.47,  $N_v(\text{Te})$  10.78. Darstellung mit  $\eta = 0.75$ , Gitterinkrement 0.1 Å, Kernbecken in magenta, protonierte Becken blau dargestellt.

## 6. Tellur(VI)azide und -halogenide

**Tabelle 6.3.:** Te-F Bindungslängen [Å], Te-N $\alpha$  Bindungslängen [Å], Te-C Bindungslängen [Å], ELF Valenzschalenpopulation N $_v$ (Te), AIM- und NPA-Atomladungen sowie NPA Elektronenkonfigurationen (ELKF) für die Me $_x$ TeF $_{6-x}$  und Me $_x$ Te(N $_3$ ) $_{6-x}$  ( $x = 0-6$ ) Moleküle mit verschiedenen Methoden und Basissätzen.

	Te-F	Te-N $\alpha$	Te-C	N $_v$ (Te)	AIM $q$ (Te)	NPA $q$ (Te)	NPA ELKF (Te)
TeF $_6$	1.880	-	-	-	+3.89	+3.24	5s(1.05) 5p(1.41) 6s(0.01)
MeTeF $_5$	1.886 1.904	-	2.080	-	+3.56	+3.18	5d(0.13) 5s(1.12) 5p(1.52) 6s(0.01)
MeTe(N $_3$ ) $_5$		2.078, 2.090, 2.095, 2.118, 2.146	2.105	9.22	+3.32	+2.50	5d(0.12) 5s(1.31) 5p(2.08) 6s(0.01)
<i>trans</i> -Me $_2$ TeF $_4$	1.935	-	2.079	-	+3.23	+2.98	5d(0.08) 5s(1.19) 5p(1.67) 6s(0.01) 5d(0.11)
<i>cis</i> -Me $_2$ TeF $_4$ (%)	1.915, 1.925	-	2.098	-	+3.39	+3.00	5s(1.16) 5p(1.68) 6s(0.01) 5d(0.11)
<i>trans</i> - Me $_2$ Te(N $_3$ ) $_4$	-	2.094, 2.118, 2.151 2.161	2.117, 2.122	9.53	+3.20	+2.41	5s(1.31) 5p(2.18) 6s(0.01)
<i>cis</i> - Me $_2$ Te(N $_3$ ) $_4$ (%)	-	2.119, 2.121	2.133	9.86	+2.89	+2.43	5d(0.08) 5s(1.31) 5p(2.16) 6s(0.01)
<i>mer</i> -Me $_3$ TeF $_3$	1.951, 1.961	-	2.102, 2.123	-	+3.02	+2.79	5d(0.08) 5s(1.20) 5p(1.86) 6s(0.01)
<i>fac</i> -Me $_3$ TeF $_3$	1.940	-	2.114	-	+3.19	+2.80	5d(0.10) 5s(1.18) 5p(1.89) 6s(0.01) 5d(0.09)

6.4. Rechnungen an  $Me_xTeF_{6-x}$  und  $Me_xTe(N_3)_{6-x}$  ( $x = 0-6$ )

**Tabelle 6.3.:** Te-F Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ], Te- $N_\alpha$  Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ], Te-C Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ], ELF Valenzschalenpopulation  $N_v(\text{Te})$ , AIM- und NPA-Atomladungen sowie NPA Elektronenkonfigurationen (EIKF) für die  $Me_xTeF_{6-x}$  und  $Me_xTe(N_3)_{6-x}$  ( $x = 0-6$ ) Moleküle mit verschiedenen Methoden und Basissätzen (Fortsetzung).

	Te-F	Te- $N_\alpha$	Te-C	$N_v(\text{Te})$	AIM $q(\text{Te})$	NPA $q(\text{Te})$	NPA EIKF (Te)
<i>mer</i> - $Me_3Te(N_3)_3$	-	2.129, 2.132, 2.193	2.127, 2.137, 2.156	10.10	+2.93	+2.33	5s(1.30) 5p(2.27) 6s(0.01)
	-	2.138, 2.150, 2.198	2.122, 2.134, 2.145	10.06	+3.10	+2.32	5d(0.07) 5s(1.30) 5p(2.29) 6s(0.01)
	1.983	-	2.124, 2.138	-	+2.91	+2.57	5d(0.07) 5p(2.10) 6s(0.01)
<i>trans</i> - $Me_4TeF_2$	1.969	-	2.144	-	+2.87	+2.62	5d(0.09) 5s(1.23) 5p(2.03) 6s(0.01)
	-	2.197, 2.215	2.138, 2.145, 2.147, 2.162	10.78	+3.06	+2.24	5d(0.09) 5s(1.29) 5p(2.39) 6s(0.01)
<i>cis</i> - $Me_4Te(N_3)_2$	-	2.155, 2.155	2.162, 2.162, 2.168, 2.168	10.60	+3.10	+2.29	5d(0.07) 5s(1.29) 5p(2.33) 6s(0.01)
	2.004	-	2.157, 2.163, 2.165, 2.166	-	+2.68	+2.38	5d(0.07) 5s(1.24) 5p(2.29) 6s(0.01)
<i>trans</i> - $Me_4Te(N_3)_2$	-	2.155, 2.155	2.162, 2.162, 2.168, 2.168	10.60	+3.10	+2.29	5d(0.07) 5s(1.29) 5p(2.33) 6s(0.01)
$Me_5TeF$	2.004	-	2.157, 2.163, 2.165, 2.166	-	+2.68	+2.38	5d(0.07) 5s(1.24) 5p(2.29) 6s(0.01)
							5d(0.08)

6. Tellur(VI)azide und -halogenide

**Tabelle 6.3.:** Te-F Bindungslängen [Å], Te-N<sub>α</sub> Bindungslängen [Å], Te-C Bindungslängen [Å], ELF Valenzschalenpopulation N<sub>v</sub>(Te), AIM- und NPA-Atomladungen sowie NPA Elektronenkonfigurationen (EIKf) für die Me<sub>x</sub>TeF<sub>6-x</sub> und Me<sub>x</sub>Te(N<sub>3</sub>)<sub>6-x</sub> (x = 0–6) Moleküle mit verschiedenen Methoden und Basissätzen (Fortsetzung).

	Te-F	Te-N <sub>α</sub>	Te-C	N <sub>v</sub> (Te)	AIM q(Te)	NPA q(Te)	NPA EIKf (Te)
Me <sub>5</sub> TeN <sub>3</sub>	-	2.244	2.155, 2.169,	10.79	+3.03	+2.19	5s(1.28)
			2.170, 2.177 2.181				5p(2.45)
Me <sub>6</sub> Te	-	-	2.192	11.04	+2.63	+2.17	5d(0.07)
							5s(1.25)
Te(N <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	-	2.080	-	8.89	+3.52	+2.62	5p(2.50)
							5d(0.07)
							6s(0.01)
							5d(0.09)

## 7. Poly- und Perfluororganotellur(IV)azide

### 7.1. Kenntnisstand

Obwohl Tellurverbindungen mit perfluorierten Aryl- oder Alkyl-Substituenten seit vielen Jahren bekannt und Ditellane im allgemeinen über viele verschiedene Wege leicht zugänglich sind,<sup>102,185</sup> so bereitet doch die Synthese von  $C_6F_5TeTeC_6F_5$  (**16**) im Besonderen einige Schwierigkeiten.<sup>100,186</sup> Zwar war über **16** schon 1968 berichtet worden,<sup>187</sup> die dabei angegebene Synthese scheint jedoch fragwürdig zu sein.<sup>186</sup> Nachdem NAUMANN *et al.* zunächst glaubten, eine geeignete Darstellungsmethode aufgefunden zu haben, hat sich aber auch diese als nicht reproduzierbar erwiesen. Somit blieb als einzige Möglichkeit die Reaktion nach Standardmethoden für nichtfluorierte Substituenten, was jedoch bekanntermaßen nur zu sehr geringen Ausbeuten deutlich unter 10% führt.<sup>100</sup> Davon abgesehen ist **16** aber bereits vollständig charakterisiert.

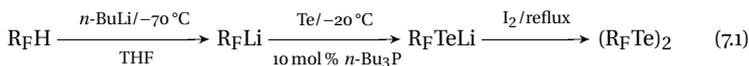
Da **16** als Edukt für die Synthese von  $C_6F_5TeF_3$ <sup>188</sup> und damit eines Pentafluorphenyltellur-Triazides unverzichtbar ist, wurden weitere, systematische Versuche unternommen um zu einer reproduzierbaren Darstellungsmethode für **16** in zumindest moderaten Ausbeuten zu gelangen. Dies stellt den Ausgangs- und Angelpunkt für die weitergehende Untersuchung von neuartigen Tellur(IV)diaziden und -triaziden mit stark elektronegativen Substituenten dar.

### 7.2. Erzeugung und Reaktionen der Tellurolate $R_FTeLi$

Der erste Schritt bei der Standardmethode zur Darstellung von Diarylditellanen ist die Reaktion von Lithiumarylen  $ArLi$  mit elementarem Tellur. Es ist bekannt, dass aus nicht genau bekannten Gründen diese Insertionsreaktion bei Verwendung von Perfluoraryl-Substituenten  $R_FLi$  versagt.<sup>100,189</sup> Seit einigen Jahren bereits ist vereinzelt über den Einsatz von Phosphantelluriden als lösliche Tellurquelle bzw. den Einsatz von Phosphanen als Aktivierungsreagenzien und Katalysatoren für Tellurinsertionsreaktionen berichtet worden. Neben  $Ph_3P$ <sup>190</sup> kamen dabei v. a. *t*- $Bu_3P$  und *n*- $Bu_3P$  zum Einsatz.<sup>191</sup> EDELMANN *et al.* berichteten über die Synthese von Bis[2,4,6-tris(trifluoromethyl)phenyl]ditellan mittels *n*- $Bu_3P$ Te, ohne jedoch experimentelle oder spektro-

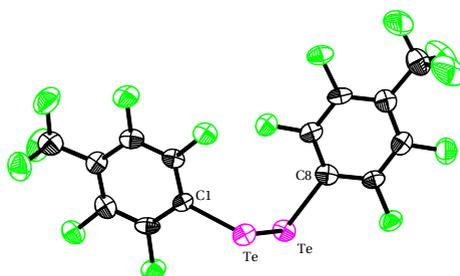


dem treten diverse Nebenreaktionen ein (siehe Abbildung 7.1 auf der vorherigen Seite).



Das Ditellan  $(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{Te})_2$  (**19**) kristallisiert im monoklinen System und der Raumgruppe  $C2/c$  mit  $Z = 8$  (siehe Abbildung 7.2), seine strukturellen Eigenschaften sind dabei den für  $(\text{C}_6\text{F}_5\text{Te})_2$  (**16**) gefundenen recht ähnlich.<sup>100</sup> Der Diederwinkel  $\text{C}-\text{Te}-\text{Te}-\text{C}$  ist mit  $100.7(3)^\circ$  vermutlich aufgrund des höheren Raumbedarfs des Perfluorotolyl-Substituenten etwas größer als in letzterem ( $91.8(1)^\circ$ ).

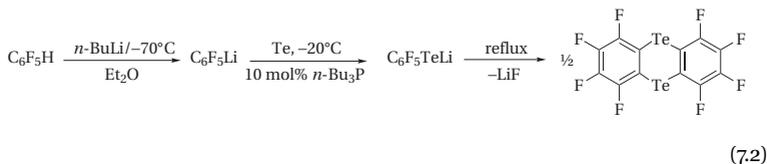
Wird hingegen für die Lithierung und Tellurininsertion  $\text{Et}_2\text{O}$  als Lösungsmittel verwendet, so tritt schon oberhalb von  $-20^\circ\text{C}$  ein anderer Reaktionsverlauf in den Vordergrund. Durch inter- oder intramolekulare  $\text{LiF}$ -Eliminierung wird Oktafluortelluranthren  $(\text{C}_6\text{F}_4\text{Te})_2$  (**20**) gebildet. Diese Reaktion verläuft entweder über einen  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ -Mechanismus und Additions-Eliminierungs-Schritte, oder zunächst über die Spaltung einer *ortho* C-F Bindung des Tellurolates **17** gefolgt von einem nucleophilen Angriff eines weiteren Moleküls **17**. Letzteres kann als ein Spezialfall einer  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion verstanden werden, bei der das intermediäre Zwitterion möglicherweise durch einen Nachbargruppeneffekt in Gestalt eines dreigliedrigen Tellurirens stabilisiert wird wie in Lit.<sup>189</sup> postuliert. Zwischen den möglichen Reaktionswegen kann aufgrund des Produktes **20** jedoch nicht unterschieden werden, da es auf beiden gleichermaßen gebildet werden kann. Im Falle des  $4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{TeLi}$  (**18**) wird bei gleichen Reaktionsbedingungen eine komplexe Mischung mehrerer Produkte gefunden, deren



**Abbildung 7.2.:** Molekülstruktur von  $(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{Te})_2$  (**16**). Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]:  $\text{Te1}-\text{Te2}$  2.6948(9),  $\text{Te1}-\text{C1}$  2.110(8),  $\text{Te2}-\text{C8}$  2.124(8),  $\text{C1}-\text{Te1}-\text{Te2}-\text{C8}$   $100.7(3)$ .

## 7. Poly- und Perfluororganotellur(IV)azide

Identifizierung und Trennung nicht zweifelsfrei gelang. Nach Rückflußkochen von **17** in Et<sub>2</sub>O stellt das Oktafluortelluranthren (C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Te)<sub>2</sub> (**20**) das Hauptprodukt dar und kann nach Flash-Chromatographie in reiner Form erhalten werden. Schon früher war **20**, allerdings durch eine aufwendigere Reaktion, ausgehend von 1,2-Diod-tetrafluorbenzol mit Tellur bei 300 °C und anschließender Reinigung über Derivatisierung in sein Tetrabromid (C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Te)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> dargestellt worden.<sup>193</sup> Demgegenüber stellt die hier vorgestellte Methode eine Verbesserung dar, da sie als Eintopfreaktion mit insgesamt über 30 % Ausbeute verläuft (Gl. 7.2).



### 7.3. 5λ<sup>4</sup>,10λ<sup>4</sup>-Perfluortelluranthren-Derivate

Da das Oktafluortelluranthren **20** auf die neue, oben beschriebene Weise nunmehr relativ leicht zugänglich ist, war es von Interesse, ob sich dieses zyklische, bifunktionelle Tellan gegenüber Halogenierung mit XeF<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Br<sub>2</sub> ebenso verhält wie andere Fluoraryltellane.<sup>93</sup> Es zeigte sich, dass ganz analog die Tetrahalogeno-5λ<sup>4</sup>,10λ<sup>4</sup>-Perfluortelluranthrene (C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Te)<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (**21**), (C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Te)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (**22**) und (C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Te)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> (**23**) dargestellt werden können, nicht jedoch das Tetraiodid. Alle diese Verbindungen zeigen eine im Vergleich zu **20** deutlich verringerte Löslichkeit, das Fluorid **21** ist selbst in DMSO-D<sub>6</sub> nur in geringem Maße löslich. Während **22** und **23** sehr stabil sind und einfach gehandhabt werden können, so ist **21** anders als etwa (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TeF<sub>2</sub> hochreaktiv gegenüber Glasgefäßen und muss in ihnen bei niedrigen Temperaturen oder alternativ in Teflonkolben gelagert werden. Mit vier Äquivalenten Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> tritt verhältnismäßig rasche und vollständige Substitution aller vier an Tellur gebundenen Fluoratome zum Tetraazid (C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Te)<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (**24**) ein. Alle Halogenderivate (**21–23**) sind thermisch bis über 330 °C belastbar, nur das Azid **24** zerfällt schon bei 180 °C. Obwohl es nicht reibungsempfindlich zu sein scheint, verpufft es doch beim Kontakt mit der Bunsenflamme.

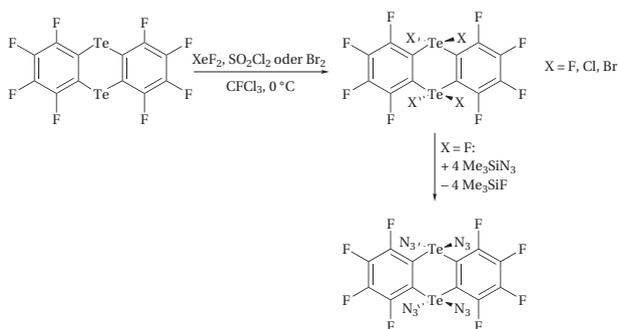
Im Vergleich zu **20** (δ <sup>125</sup>Te 762 ppm) liegen die <sup>125</sup>Te NMR-Resonanzen für die 5λ<sup>4</sup>,10λ<sup>4</sup>-Perfluortelluranthren-Derivate, wie für Tellur(IV)-Verbindungen erwartet, etwa um 300 ppm zu tiefem Feld verschoben. Etwas ungewöhnlich ist

dabei nur, dass entgegen dem sonst beobachteten Trend (normalerweise sind die Fluoride am stärksten entschirmt) das Signal des Tetrabromids **23** mit  $\delta$  1172 ppm (in DMSO- $D_6$  am weitesten tieffeldverschoben wird. In den  $^{19}F$  NMR-Spektren findet man zwei Sätze Fluorresonanzen, für **21** zusätzlich ein breites Signal bei  $\delta$  -63 ppm für die  $TeF_2$ -Einheiten.

Das Tetrabromid kristallisiert beim langsamen Abdunsten einer übersättigten Lösung in Benzol im monoklinen System, Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 2$ . Die Molekülstruktur von **23** ist in Abbildung 7.4 auf der nächsten Seite gezeigt. In ähnlicher Weise wie bei azyklischen Dibromdiorgano- $\lambda^4$ -tellanen<sup>93</sup> besetzen die Bromatome axiale Positionen, während die äquatorialen Positionen an den Telluratomen mit dem planaren Ringsystem verbunden sind. Im Gegensatz zu den Strukturen von **20** und anderen  $Te(II)$ -Telluranthrenen<sup>189,193</sup> ist der innere  $C_4Te_2$ -Ring planar, da das eine freie Elektronenpaar pro Telluratom nach außen orientiert werden kann. Das Ringsystem verhindert auch jeweils die üblichen sekundären Wechselwirkungen im festen Zustand, die bei  $R_2TeX_2$  stets gefunden werden und dort die effektive Koordination um das Telluratom erhöhen.<sup>93,113</sup> Die  $Te-Br$  Abstände wiederum sind denen in azyklischen  $R_2TeBr_2$  Verbindungen sehr ähnlich.<sup>93</sup>

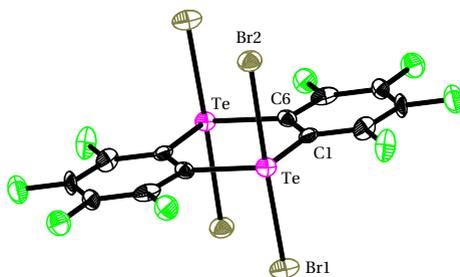
#### 7.4. Trifluormethyltellur(IV)- und Fluorphenyltellur(IV)azide

Bis(trifluormethyl)tellur(IV)diazid (**25**), Bis(2,6-difluorphenyl)tellur(IV)diazid (**26**) sowie die Trifluormethyltellur(IV)- und Pentafluorphenyltellur(IV)triazide



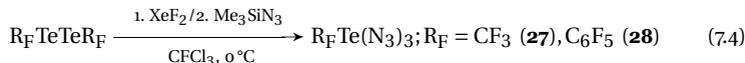
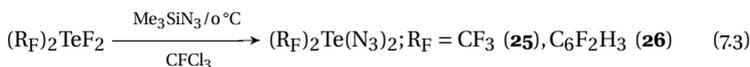
**Abbildung 7.3.:** Synthese der  $5\lambda^4,10\lambda^4$ -Telluranthren-Derivate von **20**.

## 7. Poly- und Perfluororganotellur(IV)azide



**Abbildung 7.4.:** Molekülstruktur von  $(C_6F_4Te)_2Br_4$  (**23**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Te–Br1 2.6201(11), Te–Br2 2.6615(10), Te–C1 2.120(8), Br1–Te–Br2 174.60(4).

**27** und **28** können analog zu nichtfluorierten Organotellur-Aziden dargestellt werden (Gln. 7.3 und 7.4).<sup>26</sup>



Das Diazid **26** wurde zur Überprüfung der strukturellen Einflüsse der Aryl-Substituenten dargestellt, was einen Vergleich mit  $Ph_2Te(N_3)_2$  und  $(C_6F_5)_2Te(N_3)_2$  erlaubt. Alle vier Verbindungen stellen gelbliche, feuchtigkeitsempfindliche Festkörper dar, wobei **25** unter allen Tellur(IV)diaziden das empfindlichste bezüglich Hydrolyse und Explosionsneigung darstellt. Dies wird wahrscheinlich durch den starken Polarisierungseffekt der  $CF_3$ -Gruppe verursacht, welcher die  $N_\alpha-N_\beta$  Bindung schwächt, und so die Abspaltung von molekularem Stickstoff erleichtert. Das Triazid  $CF_3Te(N_3)_3$  (**27**) ist sogar noch empfindlicher und war in reiner Form nicht darstellbar.

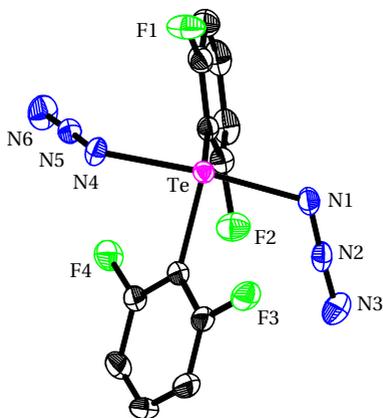
Das Pentafluorphenyltellur(IV)triazid  $C_6F_5Te(N_3)_3$  (**28**) wurde in einer Mischung mit  $(C_6F_5)_2Te(N_3)_2$  and  $Te(N_3)_4$  (**1**) erhalten. Das intermediär durch die Fluorierung von **16** gebildete  $C_6F_5TeF_3$  neigt bekanntermaßen zur Dismutation in  $(C_6F_5)_2TeF_2$  und  $TeF_4$ .<sup>188</sup> Bei der Umsetzung mit  $Me_3SiN_3$  werden daraus dann die entsprechenden Azide gebildet, die <sup>125</sup>Te NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit authentischen Proben in DMSO- $D_6$  eindeutig identifiziert wurden. Das Diazid  $(C_6F_5)_2Te(N_3)_2$  (916 ppm, DMSO- $D_6$ ) wurde dazu nach Lit.<sup>25</sup>, das Tetraazid  $Te(N_3)_4$  (1382 ppm, DMSO- $D_6$ )

durch direkte Synthese aus  $TeF_4$  mit  $Me_3SiN_3$  dargestellt (siehe Kapitel 3.2 auf Seite 12 und Lit.<sup>194</sup>).

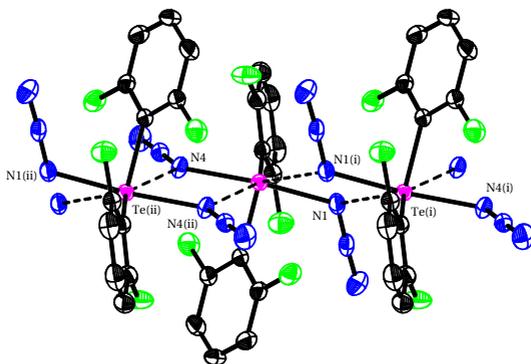
Die Tellurazide **24–28** zeigen asymmetrische Streckschwingungen ( $\nu_{as}N_3$ ) der Azidgruppen und intensive Te–N Valenzschwingungen in ihren Raman-Spektren. Für das Tetraazid **24** findet man zwischen 2100 und 2000  $cm^{-1}$  mehr als fünf unterschiedliche Banden für die  $\nu_{as}N_3$ . Im Vergleich zu  $Me_2Te(N_3)_2$ <sup>26</sup> sind bei  $(CF_3)_2Te(N_3)_2$  (**25**) sowohl die  $\nu_{as}N_3$  als auch die  $\nu_{Te-N}$  zu etwas höheren Wellenzahlen verschoben. Die  $\nu_{Te-C}$  Streckschwingung, die man für  $Me_2Te(N_3)_2$  bei 550  $cm^{-1}$  auffindet, wird nicht beobachtet. Drei unterschiedliche  $\nu_{as}N_3$  (axial „out of phase“, axial „in phase“, äquatorial) werden im Falle der Triazide **27** und **28** zwischen 2115 und 2048  $cm^{-1}$  gefunden. Im Vergleich zu  $Ph_2Te(N_3)_2$  and  $(C_6F_5)_2Te(N_3)_2$ <sup>25</sup> liegen die beiden diskreten Banden für die  $\nu_{as}N_3$  des  $(C_6F_2H_3)_2Te(N_3)_2$  (**26**) bei etwas höheren Wellenzahlen.

Die <sup>125</sup>Te NMR-Resonanzen der Diazide findet man normalerweise – und so auch hier – bei etwas höherem Feld als jene der entsprechenden Difluoride; so z. B. (in  $CDCl_3$ )  $\delta$  <sup>125</sup>Te 116 (**25**) im Vergleich mit 1200 ppm ( $(CF_3)_2TeF_2$ ). Die Signale der Triazide **27** und **28** liegen stets bei tieferem Feld als die der Diazide mit gleichem Substituenten.

Durch Überschichten einer gekühlten Lösung von **26** mit *n*-Hexan er-



**Abbildung 7.5.:** Molekülstruktur von  $(C_6F_2H_3)_2Te(N_3)_2$  (**26**). Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Te–N1 2.228(2), Te–N4 2.202(2), Te–C1 2.113(2), Te–C7 2.106(3), C–F 1.350(3)–1.362(3), N1–N2 1.213(3), N2–N3 1.142(3), N4–N5 1.229(3), N5–N6 1.136(3), N1–Te–N4 167.71(8), C1–Te–C7 106.56(10), N1–N2–N3 177.5(3), N4–N5–N6 177.1(3).



**Abbildung 7.6.:**  $\text{Te} \cdots \text{N}$  Kontakte in der Struktur des  $(\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$  (**26**). Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ]:  $\text{Te} \cdots \text{N1}(\text{i})$  3.287(2),  $\text{Te} \cdots \text{N4}(\text{ii})$  2.970(2); mit  $\text{i} = 1-x, 1-y, 1-z$ ;  $\text{ii} = -x, 1-y, 1-z$ .

hält man Einkristalle im triklinen System, Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$ . Die Unterschiede in der sterischen Orientierung zwischen  $\text{Ph}_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$  und  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ , die in der Ausrichtung der Azidgruppen in Bezug auf den Aryl-Substituenten liegt, ist bereits hinsichtlich des sterischen Anspruchs und elektrostatischer Wechselwirkungen der einsamen Elektronenpaare diskutiert worden.<sup>25</sup> Im Falle von **26** wird dieselbe Ausrichtung der Azidgruppen wie in  $\text{Ph}_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$  gefunden (siehe Abbildung 7.5 auf der vorherigen Seite), wenn auch in diesem Falle keine Isotypie vorliegt (**26**:  $P\bar{1}$ ,  $\text{Ph}_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ :  $Pbca$ ). Sowohl in **26** als auch in  $\text{Ph}_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$  sind die in axialen Positionen befindlichen Azidgruppen zu den Aryl-Substituenten gewandt; das Gegenteil trifft auf die Struktur des  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$  zu. Die Substitution zweier H-Atome gegen Fluoratom am Substituenten, die mit einer Erhöhung der Gruppenelektro negativität einhergeht, verursacht demnach noch keine Änderung der Orientierung. Auch die  $\text{Te}-\text{N}$  Abstände sind jenen in  $\text{Ph}_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$  recht ähnlich ( $\text{Te}-\text{N1}$  2.228(2),  $\text{Te}-\text{N4}$  2.202(2)  $\text{\AA}$ ). Die intermolekularen  $\text{Te} \cdots \text{N}$ -Kontakte ( $\text{Te} \cdots \text{N4}$  2.970(2),  $\text{Te} \cdots \text{N1}$  3.287(2)  $\text{\AA}$ ) in festem **26** sind zwar kürzer als jene in  $\text{Ph}_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$  ( $\text{Te} \cdots \text{N}$  3.141/3.497  $\text{\AA}$ ), erzeugen aber im Prinzip dasselbe Verknüpfungsmuster ( $\text{Te} \cdots \text{N}_\alpha-\text{Te}$ , aber in  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ :  $\text{Te} \cdots \text{N}_\gamma-\text{Te}$ , kein  $\text{Te} \cdots \text{N}_\alpha$ , siehe Abbildung 7.6). Daraus kann geschlossen werden, dass die Orientierung der Azidgruppen in Bezug auf den Arylsubstituenten nicht von den sterischen oder elektronischen Verhältnissen abhängt, da diese Effekte beide in bedeutendem Maße auch von den beiden *ortho*-Difluorphenyl Substituenten

#### 7.4. $(CF_3)_nTe(IV)$ - und Fluorphenyltellur(IV)azide

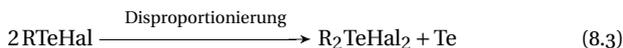
hervorgerufen werden. Vielmehr scheint es sich bei diesen Unterschieden um Packungseffekte zu handeln.

## 7. Poly- und Perfluororganotellur(IV)azide

## 8. Tellur(II)azide und -halogenide

### 8.1. Kenntnisstand

Während der letzten Jahre kam es zu einer raschen Entwicklung der Chemie der kovalenten Organotellur-Azide, die hauptsächlich die Te(IV)azide und dann auch Te(VI)azide (siehe Kapitel 6 auf Seite 41) betraf.<sup>20,23,24,26,59,93,195</sup> Das erste Organotellur-Azid jedoch, TsiTeN<sub>3</sub> (Tsi = (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>C), war bereits 1991 von SLADKY zusammen mit anderen Pseudohalogeniden dieses Typs dargestellt worden und verdankt seine Existenz dem außerordentlich sperrigen Alkylsubstituenten.<sup>98,155</sup> Leider waren keine strukturellen Daten berichtet, welche die Existenz einer monomeren TsiTeX (X = (Pseudo)halogenid) Einheit untermauern könnten. Ein großes Hindernis stellt dabei die bekanntermaßen hohe Neigung des Trisylrestes dar, Kristallisation zu erschweren und im festen Zustand Fehlorderungen auszubilden, was exemplarisch an der Struktur des Tritellans (TsiTe)<sub>2</sub>Te, einer Ausgangsverbindung für TsiTeN<sub>3</sub> ersichtlich ist.<sup>196</sup> Da Tellurenylhalogenide RTeHal (Hal = Cl, Br, I) üblicherweise raschen Disproportionierungs- oder Dismutationsgleichgewichten unterliegen, muss man sie entweder kinetisch durch möglichst sperrige Substituenten stabilisieren, oder durch funktionelle Gruppen intramolekular koordinieren.



Auf diese Weise sind bereits einige Verbindungen der Zusammensetzungen 2,4,6-R<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>TeHal (R = *i*-Pr (Trip), *t*-Bu (Mes\*); Hal = Br, I),<sup>197</sup> TsiTeHal (Hal = Cl, Br, I),<sup>198,199</sup> sowie einige donorstabilisierte Tellurenylhalogenide isoliert worden.<sup>200,201</sup> Das einzige strukturell charakterisierte Organotellurenyl-(pseudo)halogenid ohne zusätzliche Donorgruppen ist bislang das tetramere (PhTel)<sub>4</sub>.<sup>202,203</sup> Die terphenyl-substituierte Verbindung 2,4,6-Ph<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>TeI, vermutlich relativ stabil, ist nicht näher untersucht worden.<sup>204</sup> Die Verwendung von sperrigen Substituenten erbringt dabei nicht nur erhöhte kinetische Stabilität, sondern führt auch zu ungewöhnlichen strukturellen Eigenschaften der

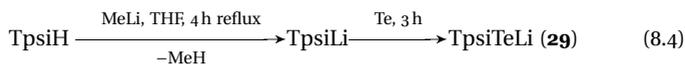
## 8. Tellur(II)azide und -halogenide

Edukt-Ditellane. Sowohl für  $(\text{TsiTe})_2$ <sup>196,205</sup> als auch für das Hypersilylditellan  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_2$ <sup>206</sup> ist eine ungewöhnliche, grüne Farbe in Lösung und im Festkörper beobachtet worden (normalerweise sind Ditellane immer orange bis rot gefärbt), die einer möglichen antiperiplanaren Konformation der  $\text{RTeTeR}$ -Einheit – verursacht durch den hohen Raumbedarf der Substituenten – zugeschrieben wird. Um auch strukturelle Einblicke zu ermöglichen, wurden die Tpsi (=  $(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{C}$ )<sup>207–210</sup> und Terphenyl (= 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sup>211–213</sup> Substituenten erstmalig in die Tellurchemie eingeführt, in der Hoffnung so kristalline Derivate zu erhalten. Zudem erlaubt der 2-Dimethylaminomethylphenyl-Substituent 2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>200,214</sup> den direkten Vergleich mit der entsprechenden Selenverbindung.

### 8.2. Tpsi-Derivate

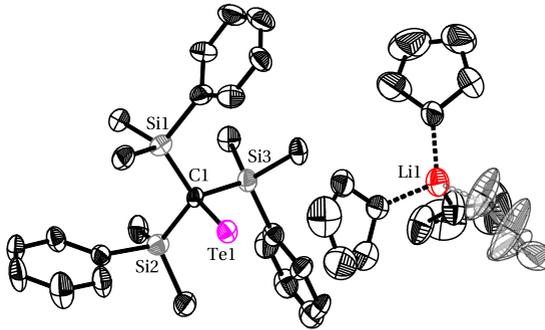
#### 8.2.1. TpsiTeLi – ein monomeres Alkyltellurolat

Der erste Schritt der Synthese von Ditellanen ist üblicherweise die Insertion von Tellurmetall in die entsprechende Organolithium-Verbindung zum Tellurolat (Tellanid)  $\text{RTeLi}$ , die normalerweise in hohen Ausbeuten verläuft, wobei perfluorierte Lithiumaryle eine Ausnahme darstellen (siehe Kapitel 7.2 auf Seite 61). Trotz der Sperrigkeit von  $\text{TpsiLi}$ <sup>209,215–217</sup> und 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Li<sup>213</sup> inseriert\* auch hier aktiviertes Tellur innerhalb einiger Stunden beinahe vollständig. Im Gegensatz zur Reaktion von  $\text{TsiLi}$  mit Tellur, bei der auch die Bildung des Ditellurolates  $\text{TsiTeTeLi}$  bestätigt werden konnte (<sup>125</sup>Te NMR:  $\delta$  –32 und –190 ppm),<sup>196</sup> beobachtet man für  $\text{TpsiLi}$  keine zweite Tellurinsertion bei Tellurüberschuß. Das Tellurolat  $\text{TpsiTeLi}$  (**29**, <sup>125</sup>Te NMR:  $\delta$  –141 ppm) kann in THF dargestellt (Gl. 8.4) und, wiederum in auffälligem Gegensatz zu  $\text{TsiTeLi}$ , durch Überschichten konzentrierter Lösungen mit gesättigten Kohlenwasserstoffen und Kühlen auf –25 °C kristallisiert werden.



Dabei fällt **29** in orangen Prismen im monoklinen System, Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $Z = 4$  an. Die Lithiumkationen in **29** sind tetraedrisch von vier Molekülen THF koordiniert, der kürzeste  $\text{Te} \cdots \text{Li}$  Abstand im Kristall beträgt über 6 Å (siehe Abbildung 8.1). Im Unterschied zu den anderen strukturell untersuchten Silyl- und Aryltellurolaten  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTeLi}(\text{THF})$ ,<sup>206</sup>

\*Die übliche Form des Wortes „insertieren“ aus „Insertion“ ist bezüglich der Ableitung aus dem Lateinischen nicht korrekt. Zwar wird das Substantiv aus dem Partizip Perfekt Passiv „sertum“ gebildet, das Stammverb ist jedoch „serere“ ohne „t“.<sup>218</sup>



**Abbildung 8.1.:** Molekülstruktur eines Ionenpaares in  $[TpsiTe][Li(THF)_4]$  (**29**), Wasserstoffatome nicht dargestellt. Das  $TpsiTe^-$ -Anion ist monomer, der nächste  $Te \cdots Li$ -Abstand beträgt 6.128(5) Å. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:  $Te1-C1$  2.270(4),  $C1-Si1$  1.874(5),  $C1-Si2$  1.866(5),  $C1-Si3$  1.884(5);  $Te1-C1-Si1$  104.4(2),  $Te1-C1-Si2$  105.0(2),  $Te1-C1-Si3$  105.0(2),  $Si1-C1-Si2$  114.4(2),  $Si1-C1-Si3$  114.2(2),  $Si2-C1-Si3$  112.5(2).

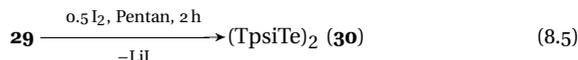
$Mes^*TeLi(THF)_3$  und  $2-Me_2NCH_2C_6H_4TeLi(DME)$ ,<sup>219</sup> bildet **29** weder  $Te \cdots Li$  Kontakte noch Koordination zu LEWIS-Basen aus. Ähnlich wie  $[(12-Krone-4)_2Li][TeSi(SiMe_3)_3]$ <sup>220</sup> besteht **29** im Kristall aus diskreten Ionenpaaren mit deutlich getrennten  $Li(THF)_4^+$  Kationen und „nackten“ Tellurolat-Anionen. Zusammen mit  $[n-BuTeLi(TMEDA)]_2$ ,<sup>221</sup> stellt **29** zwar das einzige strukturell charakterisierte Alkyltellurolat dar, weist aber eine vollkommen andere Struktur auf: Während im  $[n-BuTeLi(TMEDA)]_2$ -Dimer kurze  $Te \cdots Li$  Kontakte vorliegen (2.802(6)–2.824(6) Å), ganz ähnlich jenen in den oben erwähnten Aryl- und Silytellurolaten, liegt **29** monomer vor und sein Telluratom ist gewissermaßen „entblößt“; der einzige kurze Abstand ist das *ipso*-Kohlenstoffatom des Tpsi-Substituenten. Diese  $Te1-C1$  Bindung ist länger als jene in  $[n-BuTeLi(TMEDA)]_2$  (2.191(4) und 2.26(1) Å), alle weiteren bekannten  $Te-C$  Abstände in den Tellurolaten  $2-Me_2NCH_2C_6H_4TeLi(DME)$ ,  $Mes^*TeLi(THF)_3$ , und  $[CpFe(C_5H_3(CH_2NMe_2)TeLi(DME))]$ <sup>222</sup> (2.122(2)–2.184(4) Å) sind ebenfalls kürzer. Die Phenylreste der  $PhMe_2Si$ -Untereinheiten sind von der Mitte des Moleküls weggedreht, offensichtlich um so die sterische Belastung zu minimieren. Obwohl das Telluratom in **29** von seinem Tpsi-Substituenten nicht vollständig umgeben ist, und zudem als sehr weiches nucleophiles Zentrum angesehen werden kann, weist es zusätzlich zum Fehlen einer  $Te \cdots Li$ -Koordination keinerlei Wechselwirkung mit den Methyl- oder Phenylresten seines Substituenten auf. Von allen im Rahmen dieser Arbeit kristallographisch untersuchten

## 8. Tellur(II)azide und -halogenide

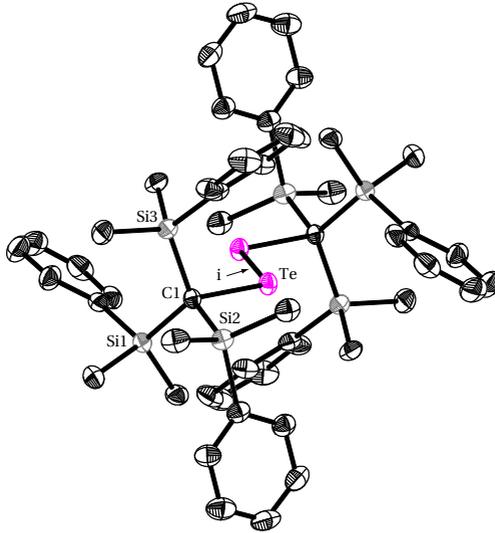
Verbindungen mit dem Tpsi-Substituenten zeigt jener in **29** die geringsten Abweichungen von der erwarteten geometrischen Gleichartigkeit der PhMe<sub>2</sub>Si-Untergruppen auf: die C<sub>1</sub>-Si Abstände sind sehr ähnlich, die Siliziumatome liegen beinahe genau in den Ebenen der Phenylringe, alle drei C<sub>1</sub>-Si-*ipso*C Winkel liegen um die 112° und die Me-Si-C<sub>1</sub>-Te Torsionswinkel sind 46 bzw. 166°.

### 8.2.2. (TpsiTe)<sub>2</sub> – ein planares Dialkylditellan

Die Oxidation von **29** zum entsprechenden Ditellan (TpsiTe)<sub>2</sub> (**30**) stellt sich als ungewöhnlich schwierig heraus. Obwohl die meisten Ditellane durch verschiedene Standardmethoden herstellbar sind, so z. B. (TsiTe)<sub>2</sub> aus TsiTeLi durch Oxidation an feuchter Luft,<sup>196,205</sup> führt dies im Falle von **29** nicht zu **30**, da bei Kontakt mit Feuchtigkeit sofort elementares Tellur abgeschieden wird. Reaktion mit molekularem Sauerstoff unter Feuchtigkeitsausschluß ergibt auch nicht das Ditellan, sondern eine Mischung von (TpsiTe)<sub>2</sub>Te und weiteren nicht identifizierbaren Tellurverbindungen. Auch alternative Verfahren wie die Umsetzung des Tellurolats mit HgCl<sub>2</sub> oder CuCl<sup>205,220</sup> waren erfolglos. Nach vielen Versuchen erwies sich die langsame Zugabe von Iod in Pentan zu frisch dargestellten Lösungen des Tellurolats **29** in THF (Gl. 8.5), wonach **30** in Form eines grünen Niederschlages isoliert werden kann, als einzig gangbarer Weg.



Bei dieser Synthese reagiert das durch Umsetzung von **29** mit Iod im Unterschluß gebildete TpsiTeI (**31**) mit noch vorhandenem **29** zum Ditellan **30**. Dieses ist verglichen mit (TsiTe)<sub>2</sub> und den Verunreinigungen aus seiner Darstellung in Pentan wesentlich schlechter löslich und kann daher auch vorteilhaft durch Waschen mit Pentan und MeOH gereinigt werden. Im Vergleich zu (TsiTe)<sub>2</sub> scheint **30** im festen Zustand wesentlich stabiler zu sein, wobei es jedoch in Lösung wesentlich empfindlicher ist. Festes **30** kann unzersetzt über ein Jahr aufbewahrt werden, (TsiTe)<sub>2</sub> verfärbt sich unter denselben Bedingungen braun und nimmt bei dieser Zersetzung einen widerlichen Geruch an. Lösungen von **30** sind bei Raumtemperatur nur einige wenige Stunden stabil, man beobachtet eine einzelne <sup>125</sup>Te NMR-Resonanz bei δ 442 ppm. Bereits nach drei Tagen im Dunklen bei 25 °C findet man in CDCl<sub>3</sub> vollständigen Zerfall unter Abscheidung elementaren Tellurs in das Tritellan (TpsiTe)<sub>2</sub>Te (<sup>125</sup>Te NMR: δ 519, 496 ppm). Dennoch lassen sich durch Eindunsten von gesättigten Lösungen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> grüne Prismen von **30** ohne Solvat erhalten. Sublimationsversuche



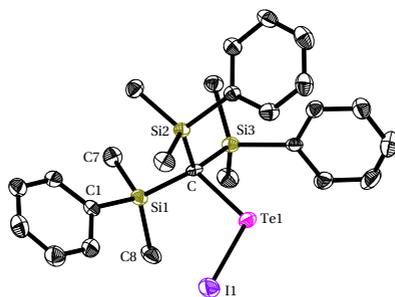
**Abbildung 8.2.:** Molekülstruktur von  $(TpsiTe)_2$  (**30**,  $\mathcal{C}_i$ ) im Kristall, Wasserstoffatome der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:  $Te1-Te1(i)$  2.7717(5),  $Te1-C1$  2.221(3),  $C1-Si1$  1.923(3),  $C1-Si2$  1.938(1),  $C1-Si3$  1.907(3);  $C1-Te1-Te1(i)$  106.71(9),  $Te1-C1-Si1$  112.5(2),  $Te1-C1-Si2$  97.8(1),  $Te1-C1-Si3$  104.9(1),  $Si1-C1-Si2$  110.6(2),  $Si1-C1-Si3$  116.5(2),  $Si2-C1-Si3$  112.9(2).

bei 30–100 °C/10<sup>-3</sup>–10<sup>-5</sup> mbar waren leider erfolglos, oberhalb 100 °C kommt es zu langsamem, thermischem Zerfall. Die ungewöhnliche grüne Farbe von **30** deutet bereits auf eine besondere Konformation hin.<sup>206</sup> Das Dialkylditelluran **30** kristallisiert dabei im monoklinen System, Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $Z = 2$  (siehe Abbildung 8.2).

Die Molekülgestalt von **30** wird erwartungsgemäß vom Raumanpruch der beiden extrem sperrigen Tpsi-Substituenten bestimmt, so dass die Phenylringe der  $PhMe_2Si$ -Untereinheiten gegenseitig auf Lücke stehen. Es wird klar, dass so eine antiperiplanare Konformation ( $\mathcal{C}_i$ -Symmetrie) günstig wird, bei der das Inversionszentrum ( $i$ ) mit der Mitte der Te-Te-Kernverbindungsachse zusammenfällt. Da die Spezies  $(RE)_2$  ( $E = O, S, Se, Te$ ) normalerweise R-E-E-R Diederwinkel um 100 ° und somit antiklinale (gauche) Konformation aufweisen, stellt der antiperiplanare Bau von **30** insofern eine Besonderheit dar. Die planaren Strukturen von  $(2-MeOC_6H_4COTe)_2$ <sup>223</sup> und  $(3-Cl-2-TeC_5H_3N)_2$  (tiefblau)<sup>224</sup>

## 8. Tellur(II)azide und -halogenide

werden im Gegensatz dazu höchstwahrscheinlich durch elektronischen Einfluß des Substituenten bzw. die funktionellen Gruppen verursacht; zudem findet man in  $(3\text{-Cl-2-TeC}_5\text{H}_3\text{N})_2$  einen ungewöhnlich kleinen C–Te–Te Winkel, der auf intramolekulare Te $\cdots$ N-Koordination hindeutet. Die einzige wirklich mit **30** vergleichbare Verbindung stellt das teilweise fehlgeordnete Trisylditellan (TsiSe) $_2$  dar,<sup>225</sup> womit **30** das einzige strukturell charakterisierte planare Dialkylditellan ist. Weiterhin fällt der besonders lange Te–Te Abstand in **30** auf (2.7717(5) Å), der nach einer Recherche (CCDC-Datenbank, 2004) der längste für Ditellane beobachtete Bindungsabstand zu sein scheint (Paulings Einfachbindung für Te: 2.74 Å<sup>226</sup>). Der C $_1$ –Te–Te(*i*) Winkel ist mit 106.71(9) ° gegenüber anderen Ditellanen (bei 100 ° gelegen) leicht aufgeweitet. Von einer Fußnote in Lit.<sup>199</sup> abgesehen, in der für (TsiTe) $_2$  ein Te–Te Abstand von 2.783 Å angegeben wird, finden sich keine Angaben über diese Struktur in der CCDC-Datenbank sowie in den Originalarbeiten aus der Arbeitsgruppe SLADKYS.<sup>198,205</sup> Verglichen mit **29** weisen die PhMe $_2$ Si-Untergruppen in **30** wesentlich stärkere geometrische Abweichungen voneinander auf: Die C $_1$ –Si Abstände liegen hier zwischen 1.938(1) und 1.907(3) Å, die Te–C–Si Winkel zwischen 97.8(1) und 112.5(2) °. Die Konformationen um die C $_1$ –Si Achse sind ebenfalls recht verschieden, was an den Te–C $_1$ –Si–Me Torsionswinkeln von 35.2(2)–58.6(2) ° bzw. 156.9(2)–179.1(2) ° deutlich wird.



**Abbildung 8.3.:** Molekülstruktur von TpsiTeI (**31**), Wasserstoffatome der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Te1–I1 2.6915(8), Te1–C 2.214(4), Si1–C1 1.880(5), Si1–C7 1.874(5), Si1–C8 1.866(5); C–Te1–I1 110.4(1), C–Si1–C1 115.5(2), C–Si1–C7 109.5(2), C–Si1–C8 111.6(2), C1–Si1–C7 104.0(2), C1–Si1–C8 105.7(2), C7–Si1–C8 110.3(2).

### 8.2.3. TpsiTeI – ein monomeres Tellurenyliodid

Durch Spaltung von **30** mit Iod kann das Alkantellurenyliodid TpsiTeI (**31**,  $^{125}\text{Te}$  NMR:  $\delta$  1199 ppm) analog zum bereits beschriebenen TsiTeI ( $^{125}\text{Te}$  NMR:  $\delta$  1182 ppm)<sup>198,199</sup> als dunkelgrüner Feststoff (blau in THF) dargestellt werden. Die starke kinetische Stabilisierung von **31** äußert sich im Fehlen des üblichen Zerfallsweges durch Dismutation in  $\text{I}_2$  und **30**; stattdessen zerfällt **31** in TpsiI unter Abscheidung elementaren Tellurs. So gelingt auch die Kristallisation von **31** nur gemeinsam mit TpsiI. Beide Verbindungen konnten röntgenkristallographisch identifiziert werden, wobei die Kristallstruktur von **31** auch verfeinert wurde. Die dunkelgrün bis schwarz gefärbten Quader kristallisieren im monoklinen System, Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 4$  (siehe Abbildung 8.3 auf der vorherigen Seite, vergleichende Diskussion der Tellurenyliodide auf Seite 79).

Als eine nur wenig sperrigere Alternative zum Tsi-Substituenten, mit eventuell höher Kristallisationsneigung, wurde auch die Eignung des Tesi (=  $(\text{EtMe}_2\text{Si})_3\text{C}$ ) Substituenten zur kinetischen Stabilisierung von Tellurenyliodiden und -aziden untersucht. Leider erwies sich jedoch die Reindarstellung der Verbindungen  $(\text{TesiTe})_2\text{Te}$ , TsiTeI (**32**) und TsiTeN<sub>3</sub> (**33**) als unmöglich. Dennoch wurden die Substanzen eindeutig durch  $^{125}\text{Te}$  NMR-Spektroskopie identifiziert (siehe Tabelle 8.1 auf Seite 82).

### 8.3. Sperrige Aryl- und Terphenyl-Derivate

Da aufgrund seiner verhältnismäßig schwachen Stabilität TpsiTeI (**31**) nicht in spektroskopisch reiner Form zugänglich war, ist daraus zu schließen, dass zwar der Tpsi-Substituent sperrig genug ist, um Dismutationsreaktionen zu unterbinden, jedoch ein aromatischer Rest von vergleichbarer oder besserer Raumerfüllung in Bezug auf die Stabilität der C–Te–I Gruppierung überlegen sein könnte. Daher wurde nicht nur die Eignung der bekannten Tellurenyliodide TripTeI und Mes\*TeI (Trip = 2,4,6-*i*-Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>; Mes\* = 2,4,6-*t*-Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>),<sup>197</sup> sondern auch jene von 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>TeI als mögliche Kandidaten für die erfolgreiche Synthese stabiler Organotellurenylazide untersucht.

Durchaus vergleichbar mit TpsiLi reagiert 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Li<sup>213</sup> mit aktiviertem Tellurpulver zu tiefroten Lösungen des Tellurolats 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>TeLi, das im Gegensatz zu TpsiTeLi (**29**) an feuchter Luft oxidiert werden kann, wobei Mischungen der Di- und Tritellane  $(2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Te})_2$  (**34**,  $^{125}\text{Te}$  NMR:  $\delta$  332 ppm) bzw.  $(2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Te})_2\text{Te}$  (554 *Te*–*Te*–*Te*; 425 ppm *Te*–*Te*–*Te*) entstehen. Umsetzung dieser Reaktionsmischungen mit überschüssigem Quecksilber in Analogie zur erfolgreichen Detellurierung von  $(\text{TsiTe})_2\text{Te}$  zu  $(\text{TsiTe})_2$  liefert das gewünschte Ditellan **34** nur in geringen Mengen. Stattdessen findet

## 8. Tellur(II)azide und -halogenide

man neben einer nicht identifizierten Verbindung bei  $\delta$  402 ppm das Insertionsprodukt  $(2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Te})_2\text{Hg}$ , das NMR-spektroskopisch eindeutig identifiziert werden konnte ( $^{199}\text{Hg}$  NMR:  $\delta$   $-1802$  ppm,  $^1J_{199\text{Hg}-125\text{Te}} = 7050$  Hz;  $^{125}\text{Te}$  NMR:  $\delta$  199 ppm, Kopplung zu  $^{199}\text{Hg}$  bestätigt dies). Da Terphenyldi- und -tritellan auch chromatographisch keiner präparativen Trennung zugänglich sind, wurden sie beide zunächst durch Titration mit Iod in das ungewöhnlich stabile Terphenyltellureniodid  $2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeI}$  (**35**,  $^{125}\text{Te}$  NMR:  $\delta$  944 ppm) umgewandelt. Alle Reaktionslösungen enthalten unglücklicherweise wechselnde Anteile an  $2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{I}$  aus unvollständiger Lithiierung, teilweiser Hydrolyse oder aus dem oxidativen Schritt (Tellurunterschluß bei der Umwandlung zum Tritellan). Die Trennung des  $2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{I}$  vom erwünschten **35** war nur durch Reduktion desselben mit Superhydrid<sup>®</sup> ( $\text{Li}[\text{BEt}_3\text{H}]$ ) zu **34** und anschließende Säulenchromatographie möglich. Das Ditellan **34** wird erstaunlicherweise sowohl von Superhydrid<sup>®</sup> als auch von Lithiummetall nicht weiter, d. h. nicht zu  $2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeLi}$  reduziert. Obgleich **34** und **35** bei Raumtemperatur und im Tageslicht sowohl im festen Zustand als auch in Lösung stabil sind, so erfolgt doch die gegenseitige Umwandlung, also die Spaltung von **34** in **35** mit Iod sowie die Reduktion von **35** in **34** mit  $\text{Li}[\text{BEt}_3\text{H}]$ , überraschend schnell. Im Vergleich zu  $(\text{TpsiTe})_2$  (**30**),  $\text{TpsiTeI}$  (**31**) und  $\text{Mes}^*\text{TeI}$ , die sich alle entweder in Lösung oder durch Bestrahlung zersetzen, ist die Stabilität von **34** und **35** gegenüber Luft, Feuchtigkeit, Licht und Dismutation bei Raumtemperatur sicherlich außergewöhnlich.

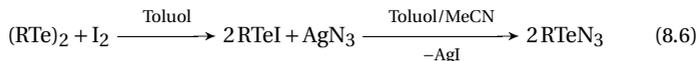
Durch langsames Eindunsten von Lösungen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$  kann **35** in dunkelblauen Plättchen, orthorhombisches System, Raumgruppe  $Pnma$  mit  $Z = 4$  kristallisiert werden (siehe Abbildung 8.4 auf Seite 80). Unter den zahlreichen Tellur-Iod-Verbindungen sind bislang lediglich zwei neutrale Organotellureniodide,  $(\text{PhTeI})_4$ <sup>202,203</sup> und  $2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{TeI}$ <sup>201</sup> kristallographisch untersucht worden. Das extrem sperrige terphenyl-substituierte Tellureniodid **35** stellt das erste kinetisch stabilisierte Beispiel seiner Art dar, für das eine Röntgenstrukturanalyse möglich war. Die  $\text{Te-I}$  Einheit darin kann als fehlgeordnet über die Spiegelebene des Gesamtmoleküls beschrieben werden. Die Verfeinerung gelang mit Tellur- und Iodatomen, weggerückt von besonderen Lagen auf der Spiegelebene mit einem SOF (site occupation factor) von 0.5. Der  $\text{Te-I}$  Abstand in **35** ist deutlich kürzer als jene in  $(\text{PhTeI})_4$  und  $2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{TeI}$  (2.617(1) vs. 2.799–2.842(4) und 2.898(4) Å), und der  $\text{C-Te-I}$  Winkel ist erwartungsgemäß deutlich größer als in der tetrameren Spezies (106.2(2) vs. 92.3–94.0°). Die *i*-Pr-Gruppen der Trip-Substituenten sind von den Schweratomen weggedreht, und ihre Ringebenen weichen dem Iodatome aus, um sterische Wechselwirkungen zu vermeiden. Weder die Tellur- noch die Iodatome in **35** zeigen intermolekulare, sekundäre Wechselwirkungen, weshalb die Kristall-

struktur als die erste monomere eines Tellurenylhalogenids angesehen werden muss. Die in der Röntgenstruktur aufgefundenen Trends werden auch durch Dichtefunktionalrechnungen bestätigt, die von einer idealisierten Struktur aus gestartet wurden.<sup>†</sup>

Im Rahmen dieser Untersuchungen gelangt auch die Bestimmung der Kristallstruktur von Mes\*TeI (**36**) (Siehe Abbildung 8.6 auf Seite 81), das in sehr dünnen, intensiv grün gefärbten Nadeln im monoklinen System, Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 4$  kristallisiert. Beim Vergleich des monomeren Alkantellurenyliodids TpsiTeI (**31**) mit den beiden Arentellurenyliodiden **36** und **35** finden sich Te–I Bindungslängen von 2.6915(8) Å bzw. 2.7179(7) Å und 2.617(1) Å. Während dieser Abstand für **31** und **36** relativ ähnlich ist, fällt er für **35** deutlich kürzer aus. Die Te–C Bindungslängen betragen 2.214(4) Å bzw. 2.136(6) Å und 2.154(4) Å, hierbei wirkt sich also eher der Unterschied zwischen Alkyl- und Aryl-Substituenten aus. Alle hier strukturell charakterisierten Tellurenyliodide liegen monomer mit gewinkelter C–Te–I Einheit vor (95.6–110.4°) und sind blau oder grün gefärbt. Signifikante Te···I-, Te···Te- oder I···I-Kontakte bestehen nicht. Die Struktur der zu **36** homologen Selenverbindung Mes\*SeI ist seit einiger Zeit bekannt,<sup>227</sup> ähnlich wie dort findet man auch für die Aryltelluro-Einheit in **36** leichte Abweichungen von der Planarität, die für 2,4,6-tri-*tert*-butylphenylsubstituierte Systeme jedoch nicht unüblich sind.<sup>228</sup>

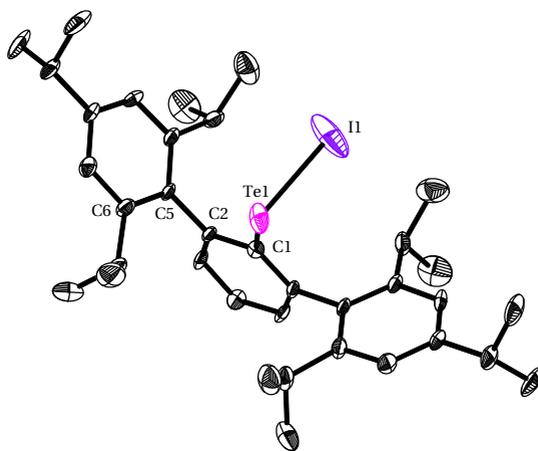
#### 8.4. Synthese und Charakterisierung stabiler Alkan- und Arentellurenylazide

Um die Stabilität von Tellurenylaziden im Allgemeinen vergleichen zu können, wurden drei Typen von gegenüber rascher Dismutation stabilen Tellurenyliodiden mit Silberazid in Toluol/Acetonitril umgesetzt: Die extrem sperrigen Alkantellurenyliodide TpsiTeI (**31**), TesiTeI (**32**) und TsiTeI,<sup>199</sup> die sterisch überladenen Arentellurenyliodide TripTeI, Mes\*TeI,<sup>197</sup> und 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>TeI (**35**), sowie das durch intramolekulare Koordination stabilisierte Arentellurenyliodid 2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>TeI.<sup>201</sup> In all diesen Reaktionen (Gl. 8.6) tritt vollständiger Umsatz zu den entsprechenden Tellurenylaziden TpsiTeN<sub>3</sub> (**37**), TesiTeN<sub>3</sub> (**33**), TsiTeN<sub>3</sub>,<sup>98</sup> TripTeN<sub>3</sub> (**38**), Mes\*TeN<sub>3</sub> (**39**), 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>TeN<sub>3</sub> (**40**) und 2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>TeN<sub>3</sub> (**41**) ein.

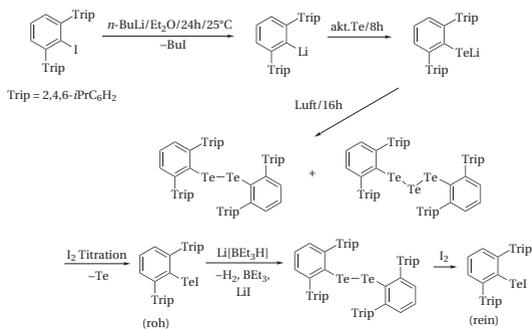


<sup>†</sup>Zum Zeitpunkt der Rechnungen lag die Röntgenstrukturanalyse noch nicht vor.

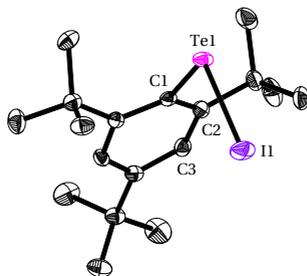
## 8. Tellur(II)azide und -halogenide



**Abbildung 8.4.:** Molekülstruktur von 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>TeI (**35**), Wasserstoffatome und die zweite, durch Fehlordnung über die kristallographische Spiegelebene erzeugte Te-I Einheit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Te1–I1 2.617(1), Te1–C1 2.136(6); C1–Te1–I1 106.2(2), I1–Te1–C1–C2 103.5(4), Te1–C1–C2–C3 170.4(3), C1–C2–C5–C6 83.8(6).



**Abbildung 8.5.:** Reaktionsschema zur Synthese der reinen Verbindungen (2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Te)<sub>2</sub> (**34**) und 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>TeI (**35**).



**Abbildung 8.6.:** Molekülstruktur von 2,4,6-*t*-Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>TeI (**36**), Wasserstoffatome nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Te1–I1 2.7179(7), Te1–C1 2.154(4); C1–Te1–I1 95.6(1), Te1–C1–C2–C3 162.5(1).

Schnelle Eintopfreaktionen von (PhTe)<sub>2</sub> und (MesTe)<sub>2</sub> (Mes = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) mit I<sub>2</sub> und anschließend mit AgN<sub>3</sub> zeigten, dass diese weniger sperrig substituierten Tellurenylazide nicht stabil gegenüber reduktivem Zerfall sind und man lediglich die eingesetzten Ditellane isolieren kann. Während Mes<sup>\*</sup>TeN<sub>3</sub> (**39**) für über ein Jahr bei –25 °C in Lösung weitgehend unzersetzt gelagert werden konnte, wird TripTeN<sub>3</sub> (**38**) bei gleichen Bedingungen vollständig in (TripTe)<sub>2</sub> umgewandelt. Ein noch stabileres Arentellurenylazid stellt 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>TeN<sub>3</sub> (**40**) dar, das bei Raumtemperatur ohne Zersetzung in Lösung gelagert werden kann und laut <sup>125</sup>Te NMR nach über zwei Monaten erst zu ca. 50 % Zerfall zeigt. In den <sup>125</sup>Te NMR-Spektren der Tellurenylazide findet man scharfe Resonanzen zwischen 2235 und 1630 ppm mit einer deutlichen Entschirmung in Bezug auf die entsprechenden Iodide (δ 2235 (**38**) vs. 842 (TripTeI) ppm, δ 1630 (**41**) vs. 1204 (2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Te) ppm) (siehe Tabelle 8.1 auf der nächsten Seite). Die für alle diese Azide aufgefundenen drei <sup>14</sup>N NMR-Resonanzen deuten auf kovalente Natur hin. Von allen Te(II)aziden im Rahmen dieser Untersuchungen weist **41** die geringste Tieffeldverschiebung im <sup>125</sup>Te NMR-Spektrum auf, was wohl von der starken Te···N-Koordination verursacht wird.

Die hohen Löslichkeiten von **41** und dem analogen Selenenylylazid 2-Me<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SeN<sub>3</sub> ermöglichten erstmals den direkten Vergleich der <sup>15</sup>N NMR-Spektren zweier homologer Chalkogenazide (siehe Abbildung 8.7 auf Seite 83). Während bei <sup>14</sup>N NMR-Spektren kovalenter Tellurazide die Resonanzen von N<sub>α</sub> und N<sub>γ</sub> immer mehr oder weniger verbreitert sind, was in einigen Fällen bis zur Unauffindbarkeit des N<sub>α</sub>-Signales führen kann (siehe Abbildung 6.3 auf Seite 45), findet man im Falle von **41** und 2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SeN<sub>3</sub> die <sup>15</sup>N-Resonanzen aller vier Stickstoffkerne als scharfe Signale. Der Ersatz von Selen

## 8. Tellur(II)azide und -halogenide

**Tabelle 8.1.:**  $^{125}\text{Te}$  NMR-Verschiebungen der Tellurenyliodide, -azide und Polytellane.

Substituent R =	Lm.	RTeTeTeR	RTeTeR	RTeI	RTeN <sub>3</sub>
Tpsi (= (PhMe <sub>2</sub> Si) <sub>3</sub> C)	CDCl <sub>3</sub>	519, 496	442 ( <b>30</b> )	1199( <b>31</b> )	1952 ( <b>37</b> )
Tsi (= (Me <sub>3</sub> Si) <sub>3</sub> C) <sup>a</sup>	CDCl <sub>3</sub>	504, 352	363	1182	2032
Tesi (= (EtMe <sub>2</sub> Si) <sub>3</sub> C)	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	498, 397	376	1195 ( <b>32</b> )	2031 ( <b>33</b> )
Trip (= 2,4,6- <i>i</i> -Pr <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ) <sup>a</sup>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	–	204	842	2235 ( <b>38</b> )
Mes* (= 2,4,6- <i>t</i> -Bu <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ) <sup>a</sup>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	–	568 <sup>b</sup>	1162	1981 ( <b>39</b> )
2,6-Trip <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	554, 425	332 ( <b>34</b> )	944 ( <b>35</b> )	1860 ( <b>40</b> )
2-Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>a</sup>	CDCl <sub>3</sub>	–	373	1204	1630 ( <b>41</b> )

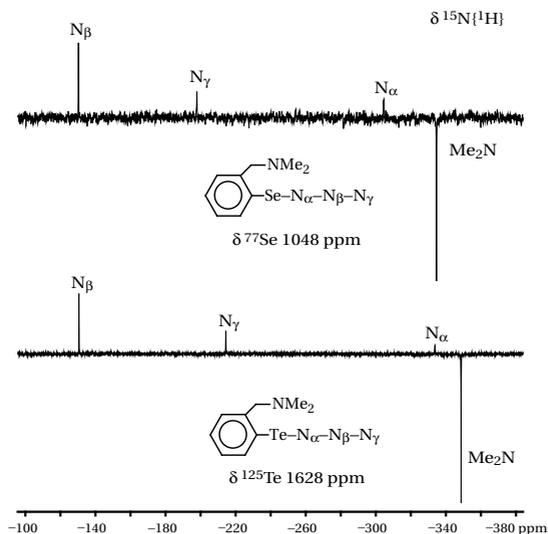
<sup>a</sup> Bei bekannten Verbindungen sind die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Werte angegeben.

<sup>b</sup> Der Shift von 320 ppm in Lit.<sup>197</sup> ist höchstwahrscheinlich fehlerhaft.

durch Tellur zeigt im Vergleich eine schwächere Entschirmung aller Kerne in **41** ausgenommen N<sub>β</sub>. Das Verhältnis  $\delta(^{125}\text{Te})/\delta(^{77}\text{Se})$  liegt bei etwa 1.55 und somit nahe den Verhältnissen aus dem Vergleich anderer homologer Verbindungen des Selen und Tellurs (1.6–1.8).<sup>229</sup>

Die baroloroten Lösungen des Alkantellurenylazids **37** unterliegen bei Raumtemperatur einer langsamen Zersetzung sowohl reduktiv in das entsprechende Ditellan **30** als auch, in geringerem Maße als bei TpsiTeI (**31**) beobachtet, in TpsiI. Um die spektroskopischen Eigenschaften von **37** vergleichen zu können, wurde auch das einzige andere bislang beschriebene Alkantellurenylazid, TsiTeN<sub>3</sub>,<sup>98</sup> dargestellt. Der Unterschied zwischen den beiden Verbindungen liegt nicht in ihrer Stabilität sondern in der Tatsache, dass ähnlich wie für das Tellurolat **29** und das Ditellan **30** gezeigt, nach einigen Monaten bei –25 °C aus Lösungen in Benzol/MeCN rote Nadeln von **37** erhalten werden konnten, die im orthorhombischen System, Raumgruppe *Pbca* mit *Z* = 4 und einem Molekül Benzol als Solvat kristallisierten. Der hohe Raumbedarf des Tpsi-Substituenten führt, ganz ähnlich wie in der Kristallstruktur von **31** zu einer monomeren RTeN<sub>3</sub>-Einheit. Die einzige strukturell charakterisierte Verbindung mit RTeX-Einheiten ohne weitere funktionelle Gruppen, das (PhTeI)<sub>4</sub>,<sup>202,204</sup> besteht aus tetrameren, quadratisch-planaren Einheiten, die über lange Te···I-Wechselwirkungen ein [Te<sub>4</sub>I<sub>4</sub>]<sub>n</sub>-Netzwerk aufspannen. Im Gegensatz dazu zeigt **37**, obwohl Te···N-Sekundärbindungen in Organotellur(IV)aziden wohlbekannt sind, lediglich zweifache Koordination am Telluratom. Damit ähnelt **37** in gewisser Weise mehr dem Organotellur(VI)azid (biphen)<sub>2</sub>Te(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**14**, siehe Abbildung 6.4 auf Seite 46), das ebenfalls keine Te···N-Wechselwirkungen aufweist. Gegenüber den bei Organotellur(IV)aziden gefundenen Te–N Abständen zwischen 2.0 und 2.2 Å ist die Te–N Bindung in **37** eher kurz (2.063(7) Å). Der Te<sub>1</sub>–N<sub>1</sub>–N<sub>2</sub> Winkel von 115.7(6) ° gleicht denen in [Te(N<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>–</sup> (**2**, siehe Abbildung 3.4 auf Seite 16) und **14**, ungewöhnlich

#### 8.4. Stabile Alkan- und Arentellurenylazide

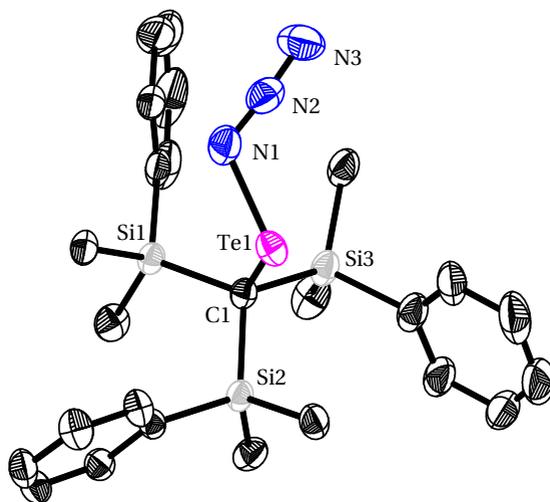


**Abbildung 8.7.:**  $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektren von  $2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SeN}_3$  (oben, Lit. <sup>15</sup>) und **41** (unten) in  $\text{CDCl}_3$  bei 25 °C. Die Resonanzen der  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppen erscheinen aufgrund eines großen NOE-Effektes mit anderem Vorzeichen.

sind die sehr ähnlichen  $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta$  und  $\text{N}_\beta\text{-N}_\gamma$  Abstände ( $\text{N}_1\text{-N}_2$  1.177(12),  $\text{N}_2\text{-N}_3$  1.168(12) Å), auch weil der  $\text{N}_1\text{-N}_2\text{-N}_3$  Winkel ganz im Rahmen des Üblichen für kovalente (Tellur)Azide liegt (175.4(9) °).

Im Gegensatz zu **37** gelang es nicht, von **38** oder **39** geeignete Einkristalle für eine Strukturanalyse zu züchten, da diese Verbindungen bei allen Versuchen nur als amorphe rote Pulver erhalten wurden. Dennoch war die strukturelle Charakterisierung eines Arentellurenylazides durch die besondere Stabilität und Löslichkeit des Terphenyltellurenylazids  $2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeN}_3$  (**40**) in gesättigten Kohlenwasserstoffen möglich. Durch Abkühlung einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung in *n*-Hexan kristallisierten dunkelbraune Quader im orthorhombischen System in der Raumgruppe *Pbcm* mit  $Z = 4$  (siehe Abbildung 8.9 auf Seite 85). Ganz ähnlich dem entsprechenden Arentellurenyliodid **35** findet man auch hier Fehlordnung über die kristallographische Spiegelebene. Zudem ist die Situation komplizierter, da offenbar aufgrund der sehr ähnlichen Eigenschaften von  $2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{I}$  (Verunreinigung aus der Herstellung) und **40** ein 25:75 Cokristallat von Terphenyliodid und Terphenyltellurenylazid vorliegt. Das Iodatome liegt dabei in spezieller Lage auf der Spiegelebene

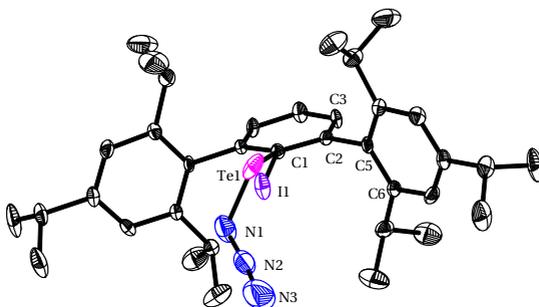
## 8. Tellur(II)azide und -halogenide



**Abbildung 8.8.:** Molekülstruktur von  $TpsiTeN_3$  (**37**), Wasserstoffatome weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:  $Te1-N1$  2.064(8),  $N1-N2$  1.18(1),  $N2-N3$  1.17(1),  $C1-Te1$  2.181(7),  $Si1-C1$  1.885(8),  $Si2-C1$  1.902(7),  $Si3-C1$  1.909(7);  $C1-Te1-N1$  103.5(3),  $Te1-N1-N2$  115.7(6),  $N1-N2-N3$  175.4(9),  $Te1-C1-Si1$  111.8(3),  $Te1-C1-Si2$  100.1(3),  $Te1-C1-Si3$  104.6(3),  $Si1-C1-Si2$  111.4(3),  $Si1-C1-Si3$  114.3(3),  $Si2-C1-Si3$  113.6(4).

und in der Ebene des zentralen Phenylrings ( $C1-I1$  2.088(5) Å vs. 2.102(6) Å in 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>I<sup>230</sup>), das Telluratom liegt zu jeweils 50 % links und rechts der Spiegelebene und oberhalb der Ringelebene, zusammen mit der gebundenen Azidgruppe. Die Konformation der äußeren Terphenylringe gleicht der in der Kristallstruktur von **35**, es liegen auch hier keine intermolekularen Wechselwirkungen vor. Damit stellt **40**, wie **37**, ein monomeres Organotellurenylazid dar.

Neben  $TsiTeN_3$ ,<sup>98</sup> existiert noch ein weiteres bekanntes Tellurenylazid, das donor-stabilisierte 2-Azidotellurenylbenzal-4'-methylamin, <sup>231</sup> das durch eine Halogen-Austauschreaktion darstellbar und aufgrund intramolekularer  $Te \cdots N$ -Koordination thermisch stabil ist. Unlängst gelang es in unserer Arbeitsgruppe mit einem ähnlichen Substituenten das erste stabile kovalente Selenazid, das Selenenylazid 2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SeN<sub>3</sub> vollständig einschließlich Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren.<sup>15</sup> Durch Darstellung der analogen Tellurverbindung 2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>TeN<sub>3</sub> (**41**) ist erstmals ein direkter Vergleich zweier äquivalenter kovalenter Chalcogenazide möglich, ähnlich wie für die ionischen Chalcogenoniumazide  $[Ph_3E]N_3$  und  $[Me_3E]N_3$  (E = Se, Te).<sup>18,22</sup> Das



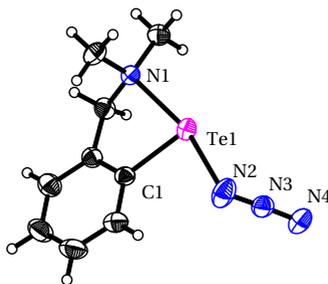
**Abbildung 8.9.:** Molekülstruktur von 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>TeN<sub>3</sub> (**40**), Wasserstoffatome und zweite, durch Fehlordnung und Symmetrie erzeugte Te-N<sub>3</sub>-Einheit nicht dargestellt. Die Kristalle enthielten ca. 25 % der Verunreinigung 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>I, wesentlich mehr als <sup>1</sup>H NMR-spektroskopisch in der Mutterlauge nachweisbar war. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Te1-N1 2.00(1), Te1-C1 2.134(4), N1-N2 1.20(1), N2-N3 1.14(1); N1-Te1-C1 102.2(3), Te1-N1-N2 Te1 114.0(7), N1-N2-N3 175(1), Te1-C1-C2-C3 167.5(3), C1-C2-C5-C6 91.3(4).

Tellurenylazid **41** wurde durch Reaktion des entsprechenden Iodids 2-Me<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>TeI mit AgN<sub>3</sub> dargestellt. Dieses Tellurenyliodid ist aus dem Ditellan (2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Te)<sub>2</sub> durch Iodspaltung zugänglich, war zuvor jedoch lediglich als Nebenprodukt bei der Synthese von 2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>TeMe erhalten und beschrieben worden.<sup>201</sup> Eine alternative Route zu **41** besteht grundsätzlich in der Umsetzung des Tellurenylfluorids 2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>TeF (<sup>19</sup>F NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ -238.3 ppm; <sup>125</sup>Te NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ 1960 ppm, <sup>1</sup>J<sub>Te-F</sub> = 1616 Hz) mit Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub>, die aber aufgrund von rascher Dismutation und der hohen Empfindlichkeit des Tellurenylfluorids für einen präparativen Zugang ausscheidet. Das Tellurenylazid **41** ist dabei deutlich stabiler als das analoge Selenenyliozid 2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SeN<sub>3</sub>, das auch im Kristall zu langsamer Zersetzung bei Raumtemperatur neigt, und kristallisiert isotyp zu diesem im orthorhombischen System, Raumgruppe *Pbca* mit *Z* = 8 (siehe Abbildung 8.10 auf der nächsten Seite). Beide Verbindungen sind sich daher auch strukturell sehr ähnlich, es fallen lediglich für **41** deutlich kürzere Te···Te Kontakte von 4.004 Å auf (2-Me<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SeN<sub>3</sub> Se···Se 4.213 Å). Man findet eine ganz gleich geartete Koordination des Aminomethyl-Stickstoffatoms zum Telluratome, was einen Fünfring mit T-förmiger, dreifacher Koordination für das Telluratome und vierfacher Koordination für die Amin-Untergruppe ergibt. Der Me<sub>2</sub>N···Te Abstand in **41** ist jenen in 2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>TeCl/I sehr ähnlich (2.355(3) vs. 2.362(3)/2.366(4) Å),<sup>201,232</sup> der Te-C1 Abstand ist etwas kürzer (2.112(4) vs. 2.120(3)/2.127(4) Å). Die Koordi-

## 8. Tellur(II)azide und -halogenide

nation um das Telluratombisatz vergleichbar mit der in 2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>TeCl/I wenn man die C<sub>1</sub>-Te<sub>1</sub>-N<sub>2</sub> (90.0(2) vs. 91.40(9)/95.6(1) °) und N<sub>1</sub>···Te<sub>1</sub>-N<sub>2</sub> Winkel (166.0(2) vs. 167.91(8)/172.08(8) °) vergleicht. Die im „ungestörten“ 2c-2e-System **37** gemessene Te-N<sub>3</sub> Bindungslänge (2.064(8) Å), bei Organotellur(IV)- und Organotellur(VI)aziden zwischen 2.0 und 2.2 Å, ist in **41** aufgrund der zusätzlichen Me<sub>2</sub>N···Te-Koordination auf 2.241(4) Å verlängert, der Te<sub>1</sub>-N<sub>2</sub>-N<sub>3</sub> Winkel bleibt davon jedoch unbeeinflusst (114.5(3) vs. 115.7(6) °). Im Gegensatz zur Struktur des Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SeN<sub>3</sub> findet man für **41** deutlicher voneinander abweichende N<sub>2</sub>-N<sub>3</sub> und N<sub>3</sub>-N<sub>4</sub> Abstände (N<sub>α</sub>-N<sub>β</sub> 1.198(6), N<sub>β</sub>-N<sub>γ</sub> 1.145(6) Å), die Azidgruppe ist erwartungsgemäß leicht gewinkelt (N<sub>α</sub>-N<sub>β</sub>-N<sub>γ</sub> 176.6(5) °).

Die EI-Massenspektren der Organotellurenylazide RTeN<sub>3</sub> spiegeln die steigende Stabilität dieser Verbindungen in Abhängigkeit vom Substituenten R wider. Während man für Mes<sup>\*</sup>TeN<sub>3</sub> (**39**) einen sehr schwachen Molekülionenpeak beobachtet, der von durch Zersetzung entstandenem Ditetlan begleitet ist, zeigt 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>TeN<sub>3</sub> (**40**) [M<sup>+</sup>] und [M<sup>+</sup> -N<sub>2</sub>] bei m/z 653 (30%) bzw. 625 (15%). Auch im Falle des 2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>TeN<sub>3</sub> (**41**) findet man [M<sup>+</sup>] bei m/z 306 mit 10% Intensität. In den Schwingungsspektren von TpsiTeN<sub>3</sub> (**37**) und **40** findet man die antisymmetrischen Streckschwingungen der Azidgruppen bei 2069 bzw. 2052 cm<sup>-1</sup>, beim Donor-stabilisierten **41** etwas niedriger bei 2039 cm<sup>-1</sup>. Die Te-N-Streckschwingungen für **37** und **40** liegen in den Raman-Spektren bei 425 bzw. 417 cm<sup>-1</sup>. Damit sind die Frequenzen der ν<sub>as</sub>N<sub>3</sub> ähnlich jenen in den Organotellur(VI)aziden Ph<sub>5</sub>TeN<sub>3</sub> (**13**) und biphen<sub>2</sub>Te(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**14**), die



**Abbildung 8.10.:** Molekülstruktur von 2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>TeN<sub>3</sub> (**41**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Te<sub>1</sub>-N<sub>1</sub> 2.355(3), Te<sub>1</sub>-N<sub>2</sub> 2.241(4), C<sub>1</sub>-Te<sub>1</sub> 2.112(4), N<sub>2</sub>-N<sub>3</sub> 1.198(6), N<sub>3</sub>-N<sub>4</sub> 1.145(6); C<sub>1</sub>-Te<sub>1</sub>-N<sub>1</sub> 76.4(1), C<sub>1</sub>-Te<sub>1</sub>-N<sub>2</sub> 90.0(2), N<sub>1</sub>-Te<sub>1</sub>-N<sub>2</sub> 166.0(2), Te<sub>1</sub>-N<sub>2</sub>-N<sub>3</sub> 114.5(3), N<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>-N<sub>4</sub> 176.6(5), N<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>-Te<sub>1</sub>-N<sub>1</sub> 130.20(2).

ebenfalls keine intermolekularen Wechselwirkungen der Azidgruppen im festen Zustand ausbilden.

### 8.5. Berechnete Strukturen von TpsiTeLi (29), (TsiTe)<sub>2</sub>, TpsiTeN<sub>3</sub> (37), 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>TeI (35) und 2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>TeN<sub>3</sub> (41)

Um die experimentell ermittelten Röntgenstrukturen von **29**, dem Ditellan **30**, **35** und den Tellurenylaziden **37** und **41** mit berechneten Strukturen vergleichen zu können, wurden quantenchemische Rechnungen auf verschiedenen theoretischen Niveaus angefertigt. Dabei war der rechnerische Aufwand für die theoretische Behandlung von (TpsiTe)<sub>2</sub> (**30**, 124 Atome) verglichen mit den minimal unterschiedlichen Ergebnissen im Vergleich mit dem weniger anspruchsvollen (TsiTe)<sub>2</sub> Molekül (82 Atome) unverhältnismäßig. Daher wurde versucht, mit der Untersuchung von (TsiTe)<sub>2</sub> das Verhalten von sperrigen Dialkylditellanen gegenüber Änderung ihrer Konformation durch Drehung um die Te–Te-Bindung in der Gasphase zu beleuchten.

Für (TsiTe)<sub>2</sub> wurden mehrere Minima bezüglich der Konformation der R<sub>3</sub>C–Te–Te–CR<sub>3</sub>-Untereinheit aufgefunden. Interessanterweise führt die Strukturoptimierung für (TsiTe)<sub>2</sub> auf dem BP86/SV(P)-Niveau zu einem Minimum (NIMAG = 0) mit Torsionswinkel 180°, d. h. Symmetrie  $\mathcal{C}_i$ , analog der Struktur von **30** im Kristall (siehe Abbildung 8.2 auf Seite 75). Erweitert man nun jedoch den Basissatz auf TZVP, so weist die antiperiplanare Struktur eine imaginäre Frequenz auf, die nicht totalsymmetrisch ( $\mathcal{A}_u$ ) ist und die Symmetrie des Moleküls auf  $\mathcal{C}_1$  erniedrigt. Optimiert man von der leicht entlang dieser Mode verzerrten Struktur aus weiter, so gelangt man zu Minima ohne imaginäre Frequenzen mit Torsionswinkeln von 158–166°. Auch manuelles Verdrehen der Inpugeometrien um die Te–Te-Achse auf 160 bzw. 170° führt im Folgenden zu Minima mit Torsionswinkeln von 161° (siehe Tabelle 8.2).

**Tabelle 8.2.:** Die aufgefundenen Minima für (TsiTe)<sub>2</sub>.

E [Hartree]	Quellstruktur	C–Te–Te–C [°]	Te–C [Å]
–2548.5684881560	tsi-170	161.81	Te–C 2.246 / 2.248
–2548.5684859710	tsi-160	161.40	Te–C 2.246 / 2.248
–2548.5684873230	tsi (screwler 50)	158.80	Te–C 2.247 / 2.249
–2548.5683772240	tsi (screwler 100)	166.38	Te–C 2.245 / 2.246
–2548.5684898080	tsi (screwler 150)	158.74	Te–C 2.247 / 2.249
<b>–2548.5685018330</b>	tsi (50tight)	160.14	Te–C 2.247 / 2.248
–2548.5683834620	tsi (100tight)	165.82	Te–C 2.245 / 2.246
–2548.5684917830	tsi (150tight)	158.83	Te–C 2.247 / 2.249
–2548.5684813380	tsi-cosmo	179.60	Te–C 2.246

## 8. Tellur(II)azide und -halogenide

Die berechneten Strukturen der Azide **37** und **41** stimmen recht gut mit den experimentellen Strukturparametern aus den Röntgenstrukturanalysen überein. Ein Vergleich der Te–C und Te–N Bindungslängen in **41** zeigt, dass die Beschreibung der Te··NMe<sub>2</sub>-Wechselwirkung durch Dichtefunktionaltheorie wie erwartet problematisch ist. Mit der korrelierten RI-MP2-Methode jedoch erreicht man eine deutliche Verkürzung des Te··N Abstandes sowie eine bessere Beschreibung des Moleküls *in toto*. Die Molekülstruktur des Tellurenyliodids **35** wurde zunächst von einer idealisierten Inputgeometrie ( $\mathcal{C}_s$ ) aus begonnen, da zu diesem Zeitpunkt keine Röntgenstrukturanalyse vorlag. Man gelangt so über eine imaginäre Frequenz, welche die Symmetrie bricht, nach Verzerrung und Reoptimierung zu einem Minimum, das die Trends der Molekülstruktur im Kristall bestätigt (siehe Abbildung 8.4 auf Seite 80). In der C–Te–I-Einheit liegt das Telluratom etwas über der mittleren Ringebe, die Te–I Bindung ist nicht mehr rechtwinklig zu dieser Ebene. Auch die Orientierung der *i*-Pr-Gruppen und der Kippwinkel zwischen innerem und äußeren Ringen sind sehr ähnlich (eine Übersicht über die Rechnungen gibt Tabelle 8.3 auf der nächsten Seite).

Der Einsatz sterisch extrem anspruchsvoller Substituenten im Rahmen dieser Untersuchungen hat Einblicke in die Stabilität und Struktur von solcherlei substituierten Tellurolaten, Ditellanen, Tellurenyliodiden und -aziden ermöglicht. Die so erreichte Stabilisierung von Organotellurenyl(II)iodiden und -aziden erlaubte eine vollständige Charakterisierung dieser Spezies. Zum ersten Mal war auch der direkte Vergleich zweier *ortho*-Amino-substituierter Chalkogenylazide REN<sub>3</sub> (E = Se, Te) möglich. Eine Isolierung von oligomeren Tellurenylaziden erscheint somit eher unwahrscheinlich, da die für die kinetische Stabilisierung dieser Verbindungen nötigen, sperrigen Substituenten auch eine intermolekulare Te··N-Koordination verhindern.

**Tabelle 8.3.:** Energien [Hartree], ZPE Korrekturen [kJ/mol] und ausgesuchte Bindungsparameter von **29**, (TsiTe)<sub>2</sub>, **37**, **35** und **41** auf verschiedenen theoretischen Niveaus (siehe auch Kapitel A.3).

Molekül	Methode	E	d C-Si [Å]	d C-Te [Å]	d Te-N/I [Å]
TpsiTe <sup>-</sup> ( <b>29</b> , % <sub>1</sub> )	exp.	-	1.866(5)-1.884(5)	2.270(4)	-
	MARIJ-BP86/TZVP	-1849.7422	1.924-1.929	2.290	-
TpsiTeN <sub>3</sub> ( <b>37</b> , % <sub>1</sub> )	exp.	-	1.885(7)-1.909(7)	2.180(6)	2.064(8)
	MARIJ-BP86/TZVP	-2013.9283	1.955-1.972	2.226	2.131
2,6-Trip2-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> TeI ( <b>35</b> , % <sub>1</sub> )	MARIJ-BP86/TZVPP	-2014.0142	1.948-1.960	2.210	2.107
	B3YLP/TZVPP	-2012.9646	1.949-1.963	2.216	2.087
	exp.	-	-	2.136(6)	2.617(1)
	MARIJ-BP86/TZVP	-1421.4556	-	2.166	2.784
2-Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> TeN <sub>3</sub> ( <b>41</b> , % <sub>1</sub> )	MARIJ-BP86/TZVPP	-1421.5240	-	2.140	2.740
	exp.	-	-	2.112(4)	2.241(4)/2.355(3)
	MARIJ-BP86/TZVP	-577.4671	-	2.141	2.193/2.550
	MARIJ-BP86/TZVPP	-577.5040	-	2.129	2.162/2.568
RI-MP <sub>2</sub> /TZVP	B3YLP/TZVPP	-577.0190	-	2.137	2.163/2.606
	RI-MP <sub>2</sub> /TZVP	-575.6324	-	2.125	2.163/2.470
RI-MP <sub>2</sub> /TZVPP	RI-MP <sub>2</sub> /TZVPP	-576.0123	-	2.107	2.139/2.440

## 8. Tellur(II)azide und -halogenide

## 9. Quantenchemische Untersuchungen

*„The underlying physical laws necessary for [...] the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble.“*

(P. A. M. DIRAC) <sup>233</sup>

### 9.1. Allgemeines

Die Untersuchung der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen mithilfe quantenchemischer Methoden wirft eine Reihe von Schwierigkeiten auf. Zunächst einmal ist die Durchführung von *ab initio* oder Dichtefunktionalrechnungen für Moleküle, die Telluratome enthalten durch die übliche Verwendung von Allelektronen-Basissätzen nicht praktikabel, auch da relativistische Effekte für das recht schwere Telluratom bereits wirksam werden. Es empfiehlt sich daher der Einsatz von Pseudopotentialen, deren Entwicklung auf H. HELLMANN zurückgeht (Gl. 9.1, das sog. „Zusatzpotential“ in HELLMANN'S „Kombiniertem Näherungsverfahren“). <sup>234,235</sup>

$$U(r) = -\frac{1}{r} + \frac{A}{r} e^{-2\kappa r} \quad (9.1)$$



**Abbildung 9.1.:** Einer der Pioniere der modernen Quantenchemie, H. HELLMANN (1903–1938), auf den die Idee zur Pseudopotentialmethode zurückgeht. Das Portrait zeigt ihn vor dem sogenannten HELLMANN-FEYNMAN-Theorem (Gemälde von T. Livshits, ausgestellt im Karpov-Institut, Moskau).

## 9. Quantenchemische Untersuchungen

Hierbei wird berücksichtigt, dass der Atomkern mit seinen Rumpfschalen nicht nur durch die elektrostatischen Coulomb-Potentiale anziehend wirkt, sondern dass das PAULI-Prinzip eine mehr oder weniger starke Trennung der Valenzelektronen vom Bereich der besetzten Atomrumpfschalen verursacht. Die Summe der Anteile aus Coulombpotential und abstoßendem Effekt durch das Besetzungsverbot wird Pseudopotential genannt. Das chemische Konzept der homologen Reihen findet so seine Übertragung in die Quantenchemie. Die für das Tellur verfügbaren Pseudopotentiale stammen z. T. bereits aus den siebziger Jahren und sind durchweg large-core, d. h. alle außer den  $5s^2$  und  $5p^4$  Elektronen werden in das Rumpfpotential mit einbezogen. Die einzige Ausnahme besteht in dem erst kürzlich veröffentlichten MDF28 von DOLG und STOLL (siehe Tabelle 9.1),<sup>131</sup> das bei der quantitativen Beschreibung der Bindungsverhältnisse mithilfe der ELF-Analyse herangezogen wurde (siehe Kapitel 6.4 auf Seite 52).

### 9.2. RI-Methoden

Eine weitere Schwierigkeit besteht v. a. in der theoretischen Behandlung der relativ großen Moleküle in Kapitel 8, TpsiTeLi (**29**), (TsiTe)<sub>2</sub>, TpsiTeN<sub>3</sub> (**37**), 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>TeI (**35**) und 2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>TeN<sub>3</sub> (**41**), die sperrige Substituenten tragen. Die Verwendung der Näherungsverfahren MARI-J und RI-MP2 ermöglicht mit TURBOMOLE dabei die Durchführung von DFT- bzw. *ab initio*-Berechnungen selbst für diese relativ großen Moleküle. Nachfolgend ist eine kleine Erläuterung zu diesen Verfahren gegeben, da sie noch recht neu und damit weniger etabliert als konventionelle Methoden sind.\*

\*RI-Methoden sind zudem zum gegenwärtigen Zeitpunkt in Gaussian noch nicht implementiert, in MOLPRO existieren aber ähnliche, sogenannte lokale MP2-Methoden.

**Tabelle 9.1.: Pseudopotentiale für Tellur.**

Bezeichnung	core	Basissätze	Methode
LANL2 <sup>236</sup>	[Kr] 4d <sup>10</sup>	DZ, DZdp	shape consistent
CRENBL <sup>237</sup>	[Kr] 4d <sup>10</sup>	(3s,3p,4d)	shape consistent
SBKJC <sup>238,239</sup>	[Kr] 4d <sup>10</sup>	VDZ	shape consistent
SDB-MWB46 <sup>129</sup>	[Kr] 4d <sup>10</sup>	cc-pVxZ	energy consistent
SDB-MDF46 <sup>240</sup>	[Kr] 4d <sup>10</sup>	cc-pVxZ	energy consistent
SDB-MDF28 <sup>131</sup>	[Ar] 3d <sup>10</sup>	cc-pVxZ	energy consistent

**RI-MP2**

In der MØLLER-PLESSET-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) lautet der Ausdruck für die MP2-Energie:

$$E_{\text{MP2}} = \frac{1}{4} \sum_{ijab} \frac{|\langle ij||ab \rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}, \quad (9.2)$$

wobei  $i$  und  $j$  besetzte,  $a$  und  $b$  virtuelle Orbitale darstellen. Gl. 9.2 enthält im Nenner die Energien der MOs ( $\epsilon_p$ ) und im Zähler die Elektron-Elektron-Wechselwirkungsintegrale ( $\langle ij||ab \rangle = \langle ij|ab \rangle - \langle ij|ba \rangle$ ), ebenfalls in der Basis der MOs. Diese erhält man durch Berechnung in der Basis der atomzentrierten Basisfunktionen (AO-Basis), skaliert mit  $N^4$  und anschließende Transformation in die MO-Basis mit den Lösungen des HARTREE-FOCK-Verfahrens (HF-SCF). Dies sind vier Rechenschritte, von denen jeder – zumindest formal – mit  $N^5$  skaliert. Für die Berechnung der MP2-Energie steigt der Aufwand an Rechenzeit daher mit  $N^5$ , der Bedarf an Ressourcen ist hoch, weshalb schon für recht kleine Moleküle die Berechnung der MP2-Korrektur aufwendiger ist als die Berechnung der HF-SCF-Energie. Eine Möglichkeit, durch ein Näherungsverfahren die Berechnung von Zweielektronenintegralen effizienter zu machen, ist die sogenannte RI-Näherung.

Zur Berechnung der MP2-Energie ist die Berechnung der Integrale ( $ia|jb$ ) nötig. Ganz offensichtlich ist die Verarbeitung einer vierfach indizierten Größe aufwendiger als diejenige einer dreifach indizierten. Die RI-Näherung ermöglicht die – näherungsweise – Berechnung der vierfach indizierten Größe ( $ia|jb$ ) durch drei- und zweifach indizierte Größen. Dazu nähert man die Produkte von Basisfunktionen  $\rho_{\nu\mu}(\mathbf{r}) = \varphi_\nu(\mathbf{r})\varphi_\mu(\mathbf{r})$  durch eine lineare Entwicklung nach sogenannten Auxiliärbasisfunktionen  $P(\mathbf{r})/Q(\mathbf{r})$  an:

$$\rho_{\nu\mu}(\mathbf{r}) = \varphi_\nu(\mathbf{r})\varphi_\mu(\mathbf{r}) \approx \tilde{\rho}_{\nu\mu}(\mathbf{r}) = \sum_P c_{\nu\mu}^P P(\mathbf{r}) \quad (9.3)$$

Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten  $c_{\nu\mu}^P$  mittels einer Fehlerfunktion und eines bezüglich  $c_{\nu\mu}^P$  stationären Funktionals ergibt schließlich<sup>127</sup>

$$(\nu\mu|\kappa\lambda) \approx (\nu\mu|\kappa\lambda)_{\text{RI}} = \sum_P c_{\nu\mu}^P (P|\kappa\lambda) = \sum_{Q,P} (\nu\mu|Q)(Q|P)^{-1}(P|\kappa\lambda). \quad (9.4)$$

Gl. 9.4 enthält formell eine Zerlegung der Einheit, daher der Name *resolution of the identity*. An die Stelle der Berechnung der Integrale  $(\nu\mu|\kappa\lambda)$  und ihrer anschließenden Transformation nach  $(ia|jb)$  tritt nun die Berechnung der Integrale  $(\nu\mu|P)$ , die Transformation nach  $(ia|P)$  sowie die Berechnung und Invertierung der Matrix  $(P|Q)$ . Effizienz und Genauigkeit der Näherung

## 9. Quantenchemische Untersuchungen

hängen offensichtlich von der Wahl einer geeigneten Auxiliärbasis ab. Solcherlei Basissätze wurden zusammen mit der Implementierung in das Programmpaket TURBOMOLE in der Arbeitsgruppe AHLRICHS optimiert und sind für alle Hauptgruppen- sowie Übergangsmetallatome verfügbar; das Verfahren führt zu 5–10-fachen Einspareffekten (abhängig von der Basissatzgröße).<sup>127,128,241</sup>

### MARI-J für DFT-Rechnungen

Das MARI-J-Verfahren für DFT-Rechnungen beschleunigt zusätzlich zum ebenfalls von AHLRICHS implementierten RI-J-Verfahren<sup>242</sup> die Berechnung der Coulombintegrale durch Aufteilung in Fern- und Nahwechselwirkungen. Behandlung der fernen Coulomb-Wechselwirkungen mittels einer Multipolentwicklung<sup>†</sup> (daher *multipole accelerated resolution of identity* = MARI) verringert den Rechenaufwand nochmals um etwa den Faktor 6.5.<sup>243</sup> Die Verwendung von RI-Näherungen für DFT-Rechnungen setzt die Verwendung reiner Funktionale ohne HF-Austauschterm voraus, daher wird normalerweise das BECKE-PERDEW-Funktional (BP86) verwendet.

Alle RI-Methoden führen zu sehr kleinen Fehlern, die gut dokumentiert sind und normalerweise unterhalb der Schwelle der Basissatzfehler liegen. Leider sind RI-MP2 und MARI-J für die DFT in TURBOMOLE bisher nicht parallelisiert (RI-MP2 ist z. B. eine  $N^5$ -Methode, die auf zwei Prozessoren für ein System nur um  $1/32$  leistungsfähiger wird), können aber dennoch für relativ aufwendige Rechnungen mit mehreren tausend Basissätzen noch seriell durchgeführt werden. Greift die RI-Näherung nicht, v. a. für Hybridfunktionale wie B3LYP, so profitiert man von der MPI-Parallelisierung in TURBOMOLE,<sup>244</sup> die mit beinahe linearer Skalierung auch für große Basissätze wirtschaftliche Rechnungen zulässt.<sup>‡</sup> Leider unterstützt TURBOMOLE momentan routinemäßig noch keine Pseudopotentiale mit  $\ell > 3$ , d. h. man ist für solcherlei Rechnungen auf GAUSSIAN angewiesen.

## 9.3. Relativistische Wellengleichungen

### 9.3.1. Die KLEIN-GORDON-Gleichung

Das einfachste physikalische System ist ein isoliertes, freies Teilchen im Raum, für das die nichtrelativistische Energie mit

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (9.5)$$

<sup>†</sup>Entwicklung des Potentials  $\Phi(\mathbf{r})$  einer Ladungsverteilung für große Entfernungen von der erzeugenden Ladungsverteilung  $\rho(\mathbf{r})$  nach Potenzen von  $1/r$ .

<sup>‡</sup>Derartige Rechnungen wurden mit TURBOMOLE5,6 auf dem Xeon-Cluster des Departments mit 8 oder 16 Prozessoren durchgeführt.

gegeben ist. Wie üblich geht man zur Quantenmechanik über durch die Substitution

$$\left\{ \begin{array}{l} E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \\ p_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \end{array} \right. \quad (9.6)$$

was zur nichtrelativistischen SCHRÖDINGER-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) \quad (9.7)$$

führt. Gl. 9.7 ist bezüglich einer LORENTZ-Transformation<sup>§</sup> nicht invariant,<sup>245</sup> weshalb zur Entwicklung einer streng invarianten Theorie anders vorgegangen werden muss. Über die Bedingung

$$E^2 = c^2 p^2 + m^2 c^4 \quad (9.8)$$

gelangt man zur Energie eines freien relativistisch betrachteten Teilchens

$$E = \sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4}, \quad (9.9)$$

gleichbedeutend mit

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \sqrt{c^2 \nabla^2 + m^2 c^4} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (9.10)$$

für eine analoge, quantenmechanische Betrachtung. Das Problem besteht nunmehr nicht in der Gleichung selbst, sondern in der Interpretation des Wurzeloperators auf ihrer rechten Seite. Um eine nichtlokale Theorie zu vermeiden, und mathematischer Einfachheit den Vorzug zu geben, wandelt man Gl. 9.10 um in

$$-\hbar \frac{\partial^2 \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = -(c^2 \nabla^2 + m^2 c^4) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (9.11)$$

die üblicherweise als KLEIN-GORDON-Gleichung bezeichnet wird.<sup>246,247</sup> Durch die Quadrierung des Energieausdrucks ergeben sich negative Lösungen für die Energie, die als Positronen interpretiert werden können.<sup>248</sup>

<sup>§</sup>Umrechnung der Koordinaten eines Ereignisses von einem Bezugssystem auf das andere im Sinne von EINSTEINS spezieller Relativitätstheorie.

### 9.3.2. Die DIRAC-Gleichung

Für die Beschreibung des Elektrons ist die KLEIN-GORDON-Gleichung nicht befriedigend, da sie den Elektronenspin nicht enthält und durch das Auftreten der zweiten Ableitung nach der Zeit die Einführung stationärer Zustände erschwert. Um zu einer alternativen Beschreibung zu gelangen, versuchte DIRAC eine LORENTZ-invariante Gleichung der Form

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}_D \psi \quad (9.12)$$

zu finden.<sup>249,250</sup> Gelingt dies, so kann wie im nichtrelativistischen Fall eine zeitunabhängige Gleichung der Form

$$\hat{H}_D \psi = E \psi \quad (9.13)$$

mit positiver Wahrscheinlichkeitsdichte erhalten werden. Solch eine Gleichung muss dann nicht nur linear bezüglich der Ableitung von  $t$ , sondern auch linear bezüglich der Raumkoordinaten sein.<sup>245</sup> Dies bedingt die Gestalt

$$i \frac{\partial \psi}{\partial t} = -ic \left( \alpha_1 \frac{\partial \psi}{\partial x_1} + \alpha_2 \frac{\partial \psi}{\partial x_2} + \alpha_3 \frac{\partial \psi}{\partial x_3} \right) + \beta mc^2 \psi \quad (9.14)$$

die unter Verwendung von Gl. 9.6 als

$$i \frac{\partial \psi}{\partial t} = c \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} \psi + \beta mc^2 \psi \quad (9.15)$$

formuliert werden kann, wobei  $\alpha_i$  ( $i = 1,2,3$ ) und  $\beta$  über zusätzliche Kriterien noch zu bestimmen sind. Dies wird möglich, wenn man sich klarmacht, dass Gl. 9.15 auch die KLEIN-GORDON-Gleichung (Gl. 9.11) erfüllen muss. Durch Umformung und Termvergleich mit Gl. 9.8 gelangt man zu

$$-\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = -c^2 \sum_{i,j=1}^3 \frac{\alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i \partial x_j} - imc^3 \sum_{i=1}^3 (\beta \alpha_i + \alpha_i \beta) \frac{\partial \psi}{\partial x_i} + \beta^2 m^2 c^4 \quad (9.16)$$

und folgenden Bedingungen:

$$\begin{cases} \alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i = 2\delta_{ij} \\ \beta \alpha_i + \alpha_i \beta = 0 \\ \beta^2 = 1 \end{cases} \quad (9.17)$$

zu deren Lösung skalare Größen  $\alpha_i$  und  $\beta$  nicht genügen, wohl aber die folgenden Matrizen:

$$\beta = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & 0 \\ 0 & -\mathbf{I} \end{pmatrix} \quad (9.18)$$

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix}. \quad (9.19)$$

Mit der  $2 \times 2$  Einheitsmatrix  $\mathbf{I}$  und den  $2 \times 2$  PAULI-Matrizen  $\sigma$

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (9.20)$$

erhält man in vollständiger Form

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (9.21)$$

und

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (9.22)$$

Da der DIRAC-Operator  $\hat{H}_D$   $4 \times 4$  Matrizen enthält ist er nur sinnvoll, wenn man annimmt, dass die Wellenfunktion einen 4-komponentigen Vektor darstellt. Solche 4-komponentigen Eielektronen-Wellenfunktionen werden „Spinoren“ genannt.

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}. \quad (9.23)$$

Schreibt man den HAMILTON-Operator des freien Elektrons aus Gl. 9.15 als  $4 \times 4$  Matrix

$$\hat{H}^{fe} = \beta mc^2 + \alpha \cdot \mathbf{pc} = \begin{pmatrix} mc^2 \mathbf{I} & \sigma \cdot \mathbf{pc} \\ \sigma \cdot \mathbf{pc} & -mc^2 \mathbf{I} \end{pmatrix} \quad (9.24)$$

so erhält die DIRAC-Gleichung folgende Struktur:

$$\hat{H}^{fe} \begin{pmatrix} \psi_L \\ \psi_S \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_L \\ \psi_S \end{pmatrix} \quad (9.25)$$

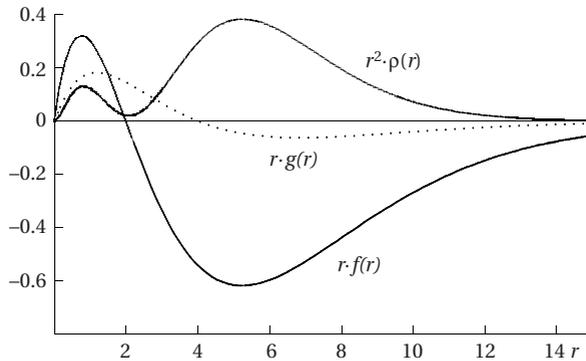
## 9. Quantenchemische Untersuchungen

mit

$$\psi_L = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \text{ und } \psi_S = \begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}. \quad (9.26)$$

Weil für elektronische Lösungen  $\psi_S$  stets einen wesentlich kleineren Beitrag hat als  $\psi_L$ , spricht man auch von großen und kleinen Komponenten (*large and small components*). Da die DIRAC-Gleichung vier Komponenten benötigt, ist sie wesentlich schwieriger zu lösen als die nichtrelativistische SCHRÖDINGER-Gleichung. Zudem taucht bei der Lösung elektronischer Zustände ein zusätzliches Problem auf: Normalerweise stellt das Variationsprinzip ein verlässliches Verfahren zum Auffinden der Grundzustände in der Quantenchemie dar. Durch die (beidseitige) Ungebundenheit des DIRAC-Operators (Anwesenheit eines Kontinuums bei positiven und negativen Energien) entstehen prinzipielle Probleme: Im Einelektronenfall sind dies der Variationskollaps (*variational collapse*<sup>251</sup>) und damit zusammenhängende Schwierigkeiten bei Verwendung nicht sachgemäß gewählter endlicher Einteilchenbasen (*finite basis set disease*<sup>252</sup>). Abhilfe schafft hierbei die Beachtung des richtigen „kinetischen Gleichgewichtes“ (*kinetic balance*) der Basis,<sup>253</sup> d. h. im Wesentlichen müssen die unteren Komponenten den Funktionsraum der Ableitungen der oberen Komponenten aufspannen.<sup>253</sup> Im Allgemeinen führt dann die Erzeugung der Basisfunktionen für die kleinen Komponenten aus derjenigen der großen Komponenten für eine  $l$  Bahnfunktion zum Entstehen von  $l - 1$  und  $l + 1$  Atomorbitalen für die kleine Komponente. Das führt dazu, dass die Basis der kleinen Komponente beinahe doppelt so groß werden kann wie die der großen Komponente. So erhält man mit *kinetic balance* für das Telluratom aus einem [20s16p10d1f] Basissatz für die große Komponente einen [16s30p17d10f1g] Basissatz für die kleine Komponente. Im Mehrelektronenfall kommt eine weitere Form des Variationskollaps hinzu, die als BROWN-RAVENHALL-Krankheit (BROWN-RAVENHALL *disease*<sup>254</sup>) bzw. Auflösung eines gebundenen Zustandes in ungebundene Zustände, d. h. Kontinuumszustände (*continuum dissolution*<sup>255</sup>), bekannt ist.

Eine interessante Konsequenz der vier-komponentigen Wellenfunktion ist eine Wahrscheinlichkeitsdichte, die sich additiv aus den Wahrscheinlichkeitsdichten der kleinen und großen Komponenten  $\psi_L$  und  $\psi_S$  zusammensetzt. Die Radialteile von  $\psi_L$  und  $\psi_S$  haben jedoch eine verschiedene Anzahl von Knotenflächen, die ganz allgemein nicht zusammenfallen, d. h. es haben zwar  $\psi_L^* \psi_L$  und  $\psi_S^* \psi_S$  für sich Knoten, ihre Summe ist aber *knotenfrei* (siehe Abbildung 9.2 auf der nächsten Seite). Ganz allgemein findet sich an Stelle der Knoten aus der nichtrelativistischen Behandlung ein endlicher Beitrag zur Wahrscheinlichkeitsdichte durch die kleine Komponente.<sup>257–259</sup> Dies beantwortet



**Abbildung 9.2.:** Plot der gewichteten Radialfunktionen  $g(r)$  und  $f(r)$  für die großen bzw. kleinen Komponenten und der resultierenden Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho(r) = g(r)^2 + f(r)^2$  für den  $2s_{1/2}$  Zustand des Telluratoms. Auf die Tatsache, dass sowohl Radial- als auch Winkelanteil der Lösungen der Dirac-Gleichung für wasserstoffähnliche Atome keine Nullstellen aufweisen, wird bereits in einer sehr frühen Arbeit hingewiesen,<sup>256</sup> dies fand aber lange Zeit keine breitere Wahrnehmung – insbesondere in Lehrbüchern.<sup>257</sup>

die häufig während des Chemiestudiums gehörte Frage: „Wie kommen die Elektronen durch die Knoten der Orbitale?“, da es solcherlei Knoten nicht gibt!

#### 9.4. Hypervalenz und hypervalente Verbindungen

Über den Begriff der hypervalenten Verbindungen, wichtig für die Diskussion der  $\text{Te}(\text{VI})$ -Verbindungen in Kapitel 6, besteht keineswegs Einigkeit. Vielfach werden Verbindungen wie  $\text{Ph}_5\text{P}$  und  $\text{Ph}_4\text{Te}$  als hypervalent bezeichnet, auch weil sie in vielerlei Hinsicht Besonderheiten aufweisen. So definiert etwa die „Encyclopedia of Computational Chemistry“ Hypervalenz als:

„The ability of an atom in a molecular entity to expand its valence shell beyond the limits of the LEWIS octet rule. [...] A typical example of a hypervalent bond is a linear 3-center, 4-electron bond, e. g.  $\text{F}_{\text{ax}}\text{-P-F}_{\text{ax}}$ .“

Diese Sichtweise herrscht in weiten Teilen der chemischen Forschungsgemeinde vor und kommt z. B. in der Einbeziehung sehr vieler hyperkoor-

## 9. Quantenchemische Untersuchungen

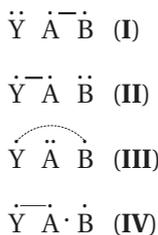
dinierter Verbindungen in dem Buch „The Chemistry of Hypervalent Compounds“ von AKIBA zum Ausdruck.<sup>137</sup> Dabei wird auf die Untersuchung der elektronischen Struktur im Einzelnen v. a. mit theoretischen Methoden meist gänzlich verzichtet. Das populäre Buch von KUTZELNIGG spricht von hypervalenten Molekülen, wenn „zumindest für ein Atom die Zahl der Nachbarn  $N_N$  größer als die Zahl der Valenz-AOs  $N_A$  ist“.<sup>169,260</sup> Die Unterscheidung in „hypervalente Verbindung 1. Art und 2. Art“ geht auf MUSER zurück und gründet in der Unterscheidung zwischen Verbindungen, die noch mit Hilfe von Dreizentrenbindungen und jenen, die nur durch völlig delokalisierte MOs beschrieben werden können.<sup>261</sup>

Eine andere Auffassung vertritt HARCOURT,<sup>176–179,262–266</sup> der von Hypervalenz nur dann spricht wenn, „die Valenz eines Atoms  $V_A = \sum BO_{AB}$  (BO = bond order) größer als vier ist“. Dies kann nur dann auftreten wenn entweder

- das Atom seine *valence shell* erweitert, um fünf Elektronenpaar-Bindungen zu betätigen ( $|\overline{F}-AF_3-\overline{F}|$ ), oder
- Ein-Elektronen-Bindungen ausbildet ohne dabei unbedingt zusätzliche Atomorbitale heranzuziehen (wie in  $|\overline{F}-AF_3 \cdot \overline{F}|$ ).

Hypervalenz in einer increased-valence Struktur kann somit auftreten, ohne dass ein Atom seine *valence shell* erweitert oder hyperkoordiniert ist (siehe  $O_3$ ,  $NO_2$  usw.). Jedes AO kann eine Valenz größer als eins betätigen, wenn es an der Ausbildung von PAULINGschen 3-Elektronen-Bindungen beteiligt ist.

Wie kann nun ein Atom hypervalent sein ohne seine *valence shell* zu erweitern? Sei die betreffende Bindung Y–A–B, z. B.  $F_{ax}-P-F_{ax}$  ( $PF_5$ ) oder  $F_{ax}-S-F_{ax}$  ( $SF_4$ ), dann liegt eine axiale 4e-3c-Bindung vor und in jeder der KEKULÉ-Strukturen **I** und **II** (siehe Abbildung 9.3) ist die Valenz von Atom A ( $V_A$ ) eins. Diese kann jedoch durch Resonanz mit der DEWAR-Struktur **III** erhöht sein.



**Abbildung 9.3.:** Kanonische LEWIS-Strukturen vom KEKULÉ (**I** und **II**), DEWAR (**III**) und increased-valence-Typ (**IV**).

Dies ist gleichbedeutend mit Gl. 9.27, wobei  $\Psi$  einbindendes A-B MO darstellt (Gln. 9.28 und 9.29). Die dieser Linearkombination entsprechende VB-Struktur ist die *increased-valence*-Struktur **IV**.

$$\Psi_{IV} = N_{IV} (|y^\alpha \Psi_{ab}^\alpha a^\beta b^\beta| + |a^\alpha b^\alpha y^\beta \Psi^\alpha| \equiv N_{IV} N_{ab} \{k(\Psi_I / N_I) + (\Psi_{III} / N_{III})\} \quad (9.27)$$

$$\Psi = N_{ab}(a + kb) \quad (9.28)$$

$$N_{ab} = \frac{1}{\sqrt{k^2 + 2kS_{ab} + 1}} \quad (9.29)$$

Damit ergeben sich die möglichen Fälle der Hypervalenz wenn:

- Die Valenz von Atom A ( $V_A$ ) 1 überschreitet:  $V_a = V_{ay} + V_{ab} > 1$ , oder
- die Summe aller Valenzen  $V_{ges}$  den Wert 1 übersteigt:  $V_{ges} = V_{ya} + V_{yb} + V_{ay} + V_{ab} + V_{by} + V_{ba} > 1$ .

## 9.5. Die ELF-Analyse

### 9.5.1. Die ELF-Funktion

Die Charakterisierung von chemischen Bindungen ist mehr eine qualitative denn eine quantitative Aufgabe, und es stellt sich die Frage, wie man durch Messung oder quantenchemische Rechnungen an die dafür relevanten Informationen gelangen kann. So hat BADER mit einem topologischen Ansatz für die Interpretation der Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$  versucht, die chemische Bindung zu beleuchten (AIM-Methode).<sup>180</sup> Die Elektronendichte alleine verdeutlicht jedoch noch nicht die Konsequenzen des PAULI-Prinzips für die chemische Bindung, wie sie z. B. mit der VSEPR-Theorie offenbar werden. Eine Möglichkeit dies zu tun, besteht mit der Elektronen-Lokalisationsfunktion (ELF), die von BECKE und EDGECOMBE entwickelt wurde,<sup>181</sup> um eine Beschreibung der Elektronen-Lokalisation zu erhalten, die orbitalunabhängig, d. h. invariant gegenüber Transformation in lokalisierte Molekülorbitale ist. Der Ausdruck für die ELF-Funktion ist:

$$\eta(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + \left(\frac{D_\sigma}{D_\sigma^0}\right)^2} \quad (9.30)$$

## 9. Quantenchemische Untersuchungen

wobei  $D_\sigma$  und  $D_\sigma^\circ$  die Verteilung der Elektronenpaardichte der Elektronen mit identischem Spin  $\sigma$  (das sog. FERMI-Loch) für das aktuelle System ( $D_\sigma$ ) beziehungsweise ein homogenes Elektronengas derselben Dichte ( $D_\sigma^\circ$ ) darstellen. Die analytische Form der *ELF*-Funktion begrenzt ihren Wert zwischen 0 und 1, ihre Herleitung betrachtet den Laplace-Operator der HARTREE-FOCK-Wahrscheinlichkeit für das Auffinden eines Elektrons mit  $\sigma$ -Spin in der Position  $\mathbf{r}_2$  wenn sich ein erstes Elektron bereits in Position  $\mathbf{r}_1$  befindet.

$$D_\sigma = (\nabla_2^2 P_{cond}^{\sigma\sigma}(1,2))_{1=2} = \sum_{i=1}^N |\nabla\varphi_i|^2 - \frac{1}{4} \frac{|\nabla\rho^\sigma(1)|^2}{\rho^\sigma(1)} \quad (9.31)$$

Je geringer die Wahrscheinlichkeit ist, ein zweites Elektron gleichen Spins nahe dem Bezugspunkt aufzufinden, desto besser lokalisiert ist das Bezugselektron. Geht  $D_\sigma$  in Gl. 9.30 gegen 0, so geht der Term  $\frac{D_\sigma}{D_\sigma^\circ}$  gegen 0, was perfekte Lokalisation bedeuten würde. Wie von SAVIN *et al.* gezeigt wurde,<sup>267</sup> ist dieser Ausdruck formal identisch mit der Differenz der positiven lokalen kinetischen Energie eines Systems von Fermionen ohne Wechselwirkungen  $T_s^\sigma[\rho]$  in der KOHN-SHAM-Gleichung<sup>268</sup> und dem VON WEIZSÄCKER-Funktional:<sup>269</sup>

$$D_\sigma = T_s^\sigma[\rho] - \frac{1}{4} \frac{|\nabla\rho^\sigma(1)|^2}{\rho^\sigma(1)} \quad (9.32)$$

### 9.5.2. Becken im *ELF*-Gradientenfeld

Die topologische Analyse des *ELF*-Gradientenfeldes beruht auf der formalen Analogie desselben mit einem Geschwindigkeitsfeld  $\nabla\eta(\mathbf{r}) = d\mathbf{r}/dt$ . Für jeden Punkt im molekularen Raum bestimmt die zeitliche Integration eine eindeutige Trajektorie, deren Anfang und Ende in der Umgebung von Punkten liegt für die  $\nabla\eta(\mathbf{r}) = 0$  gilt und die als  $\alpha$ - und  $\omega$ -Grenzen bezeichnet werden. Solche sogenannten kritischen Punkte werden mit ihren Indizes  $I(m)$ , der Anzahl der positiven Eigenwerte der Hessematrix, charakterisiert. Ein Punkt mit dem Index 0 ist ein lokales Maximum oder *Attraktor* und der Satz der Trajektorien, die zu diesem Punkt führen, wird als „Becken“ (engl. „basin“) des Attraktors bezeichnet. Eine beispielhafte Anwendung der Methode ist in Abbildung 9.4 auf Seite 104 und Tabelle 9.2 auf der nächsten Seite für das Molekül  $\text{Me}_4\text{Te}$  aufgeführt, für das im Gegensatz zu  $\text{Me}_6\text{Te}$  noch keine *ELF*-Analyse vorlag.<sup>143</sup>

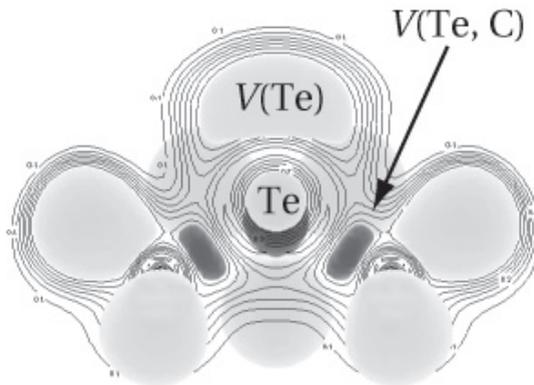
Es gibt zwei Arten von Becken: *Core basins*, die an den Nukliden zentriert sind und *valence basins* im übrigen Raum. Ein *valence basin* ist durch seine synaptische Ordnung charakterisiert, der Anzahl der *cores* mit denen es verbunden ist. Ein monosynaptisches Becken  $V(X)$  entspricht einem einsamen Elektronenpaar oder einer Gruppe solcher, ein disynaptisches Becken  $V(X, Y)$

**Tabelle 9.2.:** Liste der gefundenen basins am Beispiel des  $\text{Me}_4\text{Te}$ , mit Attraktorkoordinaten ( $\mathbf{r}$ ), max. ELF-Wert ( $\eta(\mathbf{r})$ ), Bezeichnung, Volumen ( $V(\Omega_i)$  für  $\int_{\Omega_i} d\mathbf{r} \geq 0.02$ ), Population ( $\tilde{N}(\Omega_i)$ ), Spindichte ( $S_z((\Omega_i))$ ) und Typ.

$i$	$\mathbf{r}$	$\eta(\mathbf{r})$	basin	$V(\Omega_i)$	$\tilde{N}(\Omega_i)$	$S_z((\Omega_i))$	Typ
1	0.00, 0.00, 0.63	0.09	C(Te)	9.36	12.11	6.06	core
2	0.00, 0.00, 1.36	0.81	C(Te)	1.64	1.89	0.94	core
3	0.00, 0.63, 0.24	0.81	C(Te)	1.50	1.47	0.73	core
4	0.00, -0.63, 0.24	0.81	C(Te)	1.66	1.91	0.96	core
5	0.74, 0.00, 0.56	0.81	C(Te)	0.22	0.04	0.02	core
6	-0.74, 0.00, 0.56	0.81	C(Te)	0.32	0.23	0.12	core
7	0.00, 3.40, -1.61	1.00	C(C1)	0.86	2.10	1.05	core
8	0.00, -3.40, -1.61	1.00	C(C2)	0.86	2.10	1.05	core
9	4.24, 0.00, -0.06	1.00	C(C3)	0.86	2.10	1.05	core
10	-4.24, 0.00, -0.06	1.00	C(C4)	0.86	2.10	1.05	core
11	0.00, 5.06, -0.26	1.00	V(H1,C1)	81.26	2.02	1.01	prot.
12	1.76, 3.46, -2.82	1.00	V(H2,C1)	72.70	2.04	1.02	prot.
13	-1.76, 3.46, -2.82	1.00	V(H3,C1)	72.70	2.04	1.02	prot.
14	-1.76, -3.46, -2.82	1.00	V(H4,C2)	72.70	2.04	1.02	prot.
15	1.76, -3.46, -2.82	1.00	V(H5,C2)	72.70	2.04	1.02	prot.
16	0.00, -5.06, -0.26	1.00	V(H6,C2)	81.27	2.02	1.01	prot.
17	5.09, 1.74, 0.85	1.00	V(H7,C3)	85.00	2.03	1.01	prot.
18	5.09, -1.74, 0.85	1.00	V(H8,C3)	85.00	2.03	1.01	prot.
19	4.77, 0.00, -2.15	1.00	V(H9,C3)	79.27	2.03	1.02	prot.
20	-5.09, -1.74, 0.85	1.00	V(H10,C4)	85.00	2.03	1.01	prot.
21	-5.09, 1.74, 0.85	1.00	V(H11,C4)	85.00	2.03	1.01	prot.
22	-4.77, 0.00, -2.15	1.00	V(H12,C4)	79.26	2.03	1.02	prot.
23	0.00, 0.00, 3.62	0.96	V(Te)	157.01	2.72	1.36	monosyn.
24	0.00, 2.16, -0.86	0.89	V(Te,C1)	31.54	1.76	0.88	disyn.
25	0.00, -2.16, -0.86	0.89	V(Te,C2)	31.68	1.78	0.89	disyn.
26	2.84, 0.00, 0.05	0.91	V(Te,C3)	26.80	1.67	0.83	disyn.
27	-2.84, 0.00, 0.05	0.91	V(Te,C4)	26.82	1.67	0.83	disyn.

einer Zwei-Zentren-Bindung, ein trisynaptisches Becken  $V(X, Y, Z)$  einer Drei-Zentren-Bindung usw. Je kovalenter eine Bindung wird, um so mehr wandert der Attraktor zwischen die Zentren und liegt im ideal kovalenten Fall symmetrisch zwischen diesen. Die Attraktorposition kann somit als quantitatives Maß für den Grad der Polarität einer Bindung genutzt werden. Solange der Attraktor noch auf der Verbindungsachse zwischen den Nukliden liegt und vom Kernbecken über eine Trajektorie getrennt werden kann oder diesen noch nicht einhüllt, entspricht das der Situation, die man üblicherweise als polare Kovalenz auffasst. Ist der Attraktor aber nahe am Rumpfbereich eines der Atome und nicht mehr auf der Verbindungsline, so kann eine ionische Formulierung in Frage kommen.

## 9. Quantenchemische Untersuchungen



**Abbildung 9.4.:** Exemplarische ELF-Isoflächen- und Isoliniendarstellung für  $\text{Me}_4\text{Te}$  (in  $\mathcal{C}_{2v}$  auf RMP2(FC)/cc-pVDZ-Niveau,  $PP_{\text{Te}} = \text{MDF28}$ ), Schnitt entlang der äquatorialen C–Te–C-Achse. Attraktorentfernungen [Å]: V(Te)–C(Te) 1.917, C(Te)–V(Te,C) 1.233/1.505. Die disynaptischen Becken V(Te,C) wurden dunkel eingefärbt,  $\eta = 0.75$ ,  $100 \times 100 \times 70$  Gitterpunkte, Darstellung mit dem Programm Vis5D.

### 9.5.3. Basin-Populationsanalyse

Auf quantitativer Basis werden die Eigenschaften der Lokalisations-Becken dadurch bestimmt, dass man die Dichte der Eigenschaft  $\rho_A(\mathbf{r})$  über das mit  $\Omega_i$  bezeichnete Volumen des Beckens integriert (Gl. 9.33), wobei  $\hat{A}$  dabei für den entsprechenden Eielektronenoperator der Eigenschaft steht.

$$\langle \hat{A}_{\Omega_i} \rangle = \int_{\Omega_i} \rho_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (9.33)$$

Die einfachste der integrierbaren Eigenschaften ist die Population des Beckens  $\bar{N}(\Omega_i)$ , die allgemein als Summe der Spinbeiträge formuliert werden kann (Gl. 9.34). Die atomare Valenzschale  $V_A$  („valence shell“) ist definiert als die Summe der Valenzbecken („valence basins“) die an das Kernbecken  $C(A)$  („core basin“) angrenzen.

$$\bar{N}(\Omega_i) = \sum_{\mu=1}^{\text{occ.}} n_{\mu} \langle \varphi_{\mu} | \varphi_{\mu} \rangle_{\Omega_i} \quad (9.34)$$

Durch Addition der durch ELF-Populationsanalyse für die Valenzbecken von  $\text{Me}_4\text{Te}$  am Telluratom erhaltenen Werte kommt man auf einen Wert für die Va-

lenschalenpopulation von  $N_V(\text{Te}) = 9.60$ , ähnlich jenen für  $\text{Me}_5\text{P}$  und  $\text{Me}_5\text{As}$ .<sup>¶</sup> Die erweiterte Oktettregel wird also auch von  $\text{Me}_4\text{Te}$  nicht befolgt. Die effektiven Ladungen der Atome können über die Aufteilung der Dichte in atomare Wirkungsbereiche ermittelt werden, und der kovalente Bindungsanteil wird über die Zahl der Elektronen im gemeinsamen elektronischen Wirkungsbereich/Attraktor (Teilung der ELF) erhalten.

Zur Durchführung von *ELF*-Analysen ist das freie Programmpaket *TOPMOD* aus der Arbeitsgruppe *SILVI* (Université Pierre et Marie Curie, Paris) verfügbar, das auf Unix/Linux Rechnern selbst kompiliert werden muss. Zur Steuerung der einzelnen Programmteile dient ein Perl-Skript, dessen Urfassung von A. CLARK erweitert und verbessert wurde.

---

<sup>¶</sup>Das Molekül  $\text{Me}_5\text{P}$  ist unbekannt,<sup>270</sup>  $\text{Me}_5\text{As}$  jedoch konnte von SCHMIDBAUR hergestellt und charakterisiert werden.<sup>271</sup>

## 9. Quantenchemische Untersuchungen

## 10. Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Darstellung und Charakterisierung von Pseudohalogeniden des Tellurs und dabei insbesondere mit seinen Aziden. Im Rahmen dieser Untersuchungen gelang die Synthese zweier bisher unbekannter, binärer Pseudohalogenide des Tellurs, des Tellurtetraazids  $\text{Te}(\text{N}_3)_4$  (**1**) sowie des Pentaazidotellurat-Anions  $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^-$  (**2**) direkt aus den entsprechenden Tellur(IV)fluoriden (Kapitel 3). Während das Tetraazid **1** von unberechenbar explosiver Natur, und daher praktisch nicht handhabbar ist, konnten vom ebenfalls brisanten **2** Einkristalle erhalten werden, deren Strukturanalyse eine verzerrte  $\Psi$ -oktaedrische  $\text{TeEN}_5$ -Koordination durch sterischen Einfluss des freien Elektronenpaares offenbarte (Abbildung 10.1). Das Anion in **2** ist das erste homoeleptische, anionische Chalkogenazid und das einzige fünffach koordinierte Polyazid-Ion außer  $[\text{Fe}(\text{N}_3)_5]^{2-}$ .\*

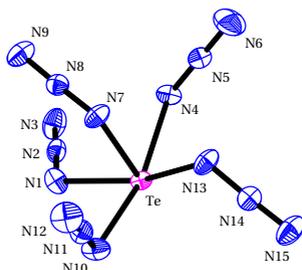


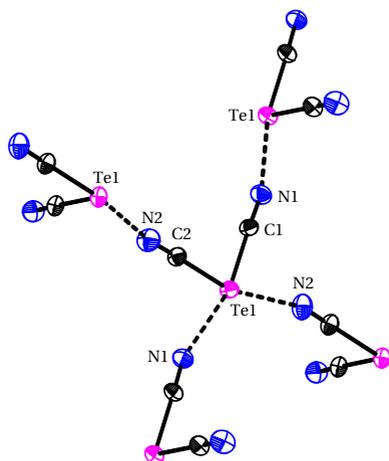
Abbildung 10.1.: Molekulare Struktur des Anions in  $[\text{pyH}][\text{Te}(\text{N}_3)_3]$  (**2b**).

Weiterhin konnte auch das zwar 1908 beschriebene, aber sehr empfindliche und kaum untersuchte Tellurdicyanid  $\text{Te}(\text{CN})_2$  (**3**) vollständig charakterisiert werden (Kapitel 4). Nach mehreren Monaten unter absolut trockenen Bedingungen gelang die Züchtung geeigneter Einkristalle dieses „vergessenen Moleküls“, deren Strukturanalyse ungewöhnlich kleine C–Te–C Winkel und quadratisch-planare Koordination mit kurzen  $\text{Te} \cdots \text{N}$ -Kontakten um das Telluratomb ergab (Abbildung 10.2 auf der nächsten Seite). Bei den anschließen-

\*Unabhängig hiervon haben zeitgleich CHRISTE und Mitarbeiter **1** dargestellt, sowie die Struktur des  $[\text{Te}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ -Ions bestimmt.<sup>59</sup>

## 10. Zusammenfassung

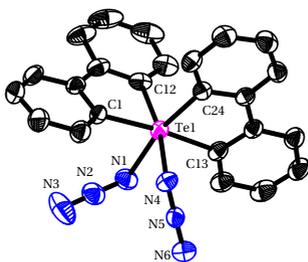
den Untersuchungen im System  $\text{Te}(\text{CN})_n$  konnte experimentell gezeigt werden, dass das Tellurtetracyanid  $\text{Te}(\text{CN})_4$  (**4**) zwar existiert, sich aber aufgrund seiner Labilität und Unlöslichkeit einer vollständigen Charakterisierung entzieht; Umsetzung von  $\text{TeF}_6$  mit  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  brachte keine Hinweise auf Tellur(vI)cyanide sondern ergab nach reduktivem Zerfall **3**. Zudem konnten in Lösung und im festen Zustand stabile Organotellur(IV)dicyanide mit Substituenten relativ hohen Raumbedarfs dargestellt und charakterisiert werden, was zur ersten Kristallstruktur eines Tellur(IV)cyanides geführt hat.



**Abbildung 10.2.:** ORTEP der Molekülstruktur von  $\text{Te}(\text{CN})_2$  (**3**) im Kristall. Gezeigt ist mitig ein Molekül **3** mit seinen nächsten Nachbarn. Diese Koordination spannt ein dreidimensionales Netzwerk auf, das alle Moleküle in kristallinem **3** verbindet.

Erstmalige präparative Untersuchungen zu Tellur(vI)aziden ergaben, dass Tellur(vI)- $\text{N}_3$  und Tellur(vI)- $(\text{N}_3)_2$ -Spezies mit Arylsubstituenten stabil, höher azidsubstituierte Moleküle dagegen nicht stabil bezüglich Reduktion zu Distickstoff und Tellur(IV) sind (Kapitel 6). Ebenfalls konnten keine Hinweise auf die Existenz von Methyltellur(vI)aziden gefunden werden, auch hier tritt reduktive Zersetzung beim Versuch ihrer Darstellung ein. Die für diese Studien benötigten Verbindungen  $\text{R}_x\text{TeF}_{6-x}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) wurden z. T. erstmalig hergestellt bzw. die bekannten Darstellungswege überprüft und analytisch bestätigt. Kristallstrukturanalysen an  $\text{Ph}_5\text{TeN}_3$  (**13**), *cis*-biphenyl $_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$  (**14**, Abbildung 10.3 auf der nächsten Seite) und *trans*- $\text{Ph}_2\text{TeF}_4$  (**15a**) zeigten den erwarteten oktaedrischen Bau dieser Moleküle sowie das Fehlen von sekundären

Te···N-Wechselwirkungen im festen Zustand, die bisher bei Organotellur(IV)-aziden stets beobachtet worden sind. Quantenchemische Strukturoptimierungen, Frequenz- und Populationsanalysen für **13** und alle denkbaren Isomere von  $\text{biphen}_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$  und  $\text{Ph}_2\text{TeF}_4$  sowie der Moleküle  $\text{R}_x\text{TeF}_{6-x}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) bestätigten die vorliegenden experimentellen Befunde. Topologische Analysen der Elektronenlokalisations-Funktion (ELF) für *trans*- $\text{Me}_2\text{TeF}_4$  und *cis*- $\text{Me}_4\text{Te}(\text{N}_3)_2$  – Modellverbindungen für **15a** und **14** – ermöglichten zusätzlichen Einblick in die vorliegende Bindungssituation bei Organotellur(VI)fluoriden bzw. -aziden.

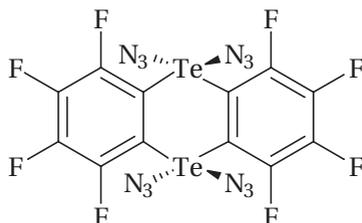


**Abbildung 10.3.:** Molekülstruktur von *cis*- $\text{biphen}_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$  (**14**).

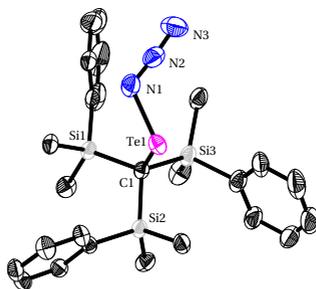
Zur Vervollständigung der vorliegenden Kenntnisse über Organotellur(IV)-diazide und -triazide wurde dieses um die Gruppe der Verbindungen mit stark elektronegativen Substituenten erweitert (Kapitel 7). Im Rahmen dieser Arbeiten konnten die Trifluormethyltellur(IV)derivate  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$  (**25**) und  $\text{CF}_3\text{Te}(\text{N}_3)_3$  (**27**) sowie das  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Te}(\text{N}_3)_3$  (**28**) dargestellt werden. Der starke Polarisierungseffekt der  $\text{CF}_3$ -Gruppe führt zu erhöhter Brisanz von **25** und **27**. Bei der Synthese des Triazids **28** wurde aufgrund einsetzender Dismutation erstmals das später auch direkt dargestellte  $\text{Te}(\text{N}_3)_4$  (**1**) in Lösung beobachtet. Im Laufe dieser Untersuchungen konnte nach mehreren Jahrzehnten endlich eine verlässliche und reproduzierbare Synthese für Pentafluorphenylditellan ( $\text{C}_6\text{F}_5\text{Te}$ )<sub>2</sub> (**16**) gefunden werden. Katalytische Mengen von *n*- $\text{Bu}_3\text{P}$  erlauben es, durch Tellurininsertion in Perfluoraryllithium-Verbindungen Perfluoraryltellurolate zu erzeugen. Diese zeigten sich je nach Wahl des Lösungsmittels als sehr reaktiv, was über eine Eintopfsynthese mit LiF-Eliminierung zur effizienten Darstellung von Oktafluortelluranthren ( $\text{C}_6\text{F}_4\text{Te}$ )<sub>2</sub> (**20**) nutzbar ist. Dieses bifunktionelle, zyklische Tellan kann durch Halogenierung mit  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Br}_2$  analog zu nichtzyklischen  $\text{R}_2\text{Te}$ -Verbindungen in seine Tetrahalogeno-

## 10. Zusammenfassung

Derivate **21–23** übergeführt und daraus das interessante, zyklische Te(IV)tetraazid  $(C_6F_4Te)_2(N_3)_4$  (**24**) dargestellt werden (Abbildung 10.4).

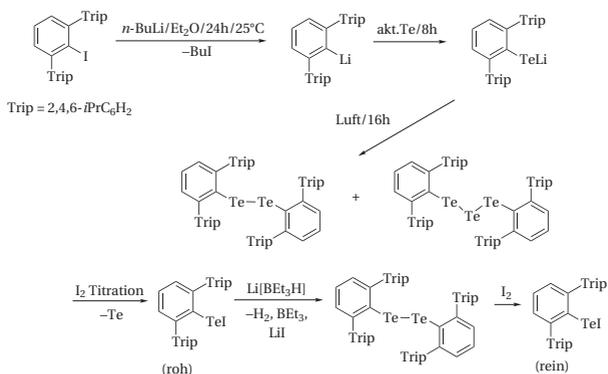


**Abbildung 10.4:** Das zyklische Tetraazid  $(C_6F_4Te)_2(N_3)_4$  (**24**).



**Abbildung 10.5:** Molekülstruktur von  $TpsiTeN_3$  (**37**).

Ein weiteres Forschungsgebiet dieser Arbeit besteht in der Verwendung extrem sperriger Alkyl- und Arylsubstituenten (Kapitel 8), um die ansonsten sehr labilen Tellurenyle  $RTeX$  ( $X =$  (Pseudo)halogen) zu stabilisieren. Der erstmalige Einsatz von Tpsi- (Tris(phenyldimethylsilyl)methyl) und extrem sperriger Terphenyl-Substituenten (Abbildung 10.6 auf der nächsten Seite) in der Organotellurchemie führte zur Darstellung mehrerer Verbindungen mit ungewöhnlichen Eigenschaften: So gelang die Charakterisierung des monomeren Tellurolates  $TpsiTeLi$  (**29**) mit „nackter“  $RTe^-$ -Einheit, die Bestätigung des auch für ein anderes, ebenfalls grün gefärbtes Ditellan vermuteten, antiperiplanaren Baus von  $(TpsiTe)_2$  (**30**), sowie die Isolierung bei Raumtemperatur kinetisch stabiler, kristalliner Tellurenylazide und -iodide. Strukturaufklärung an Einkristallen beweist für diese Tellurenyle das Vorliegen monomerer molekularer Ein-



**Abbildung 10.6.:** Reaktionsschema zur Synthese der reinen Verbindungen (2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Te)<sub>2</sub> (**34**) und 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>TeI (**35**).

heiten ohne Wechselwirkungen im Festkörper (Abbildung 10.5 auf der vorherigen Seite). Durch Darstellung des donor-stabilisierten Tellurenylazids 2-Me<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>TeN<sub>3</sub> (**41**) ist erstmals ein direkter Vergleich zweier kovalenter Chalcogenazide möglich, da die analoge Selenverbindung kürzlich als erste ihrer Art in unserer Arbeitsgruppe dargestellt werden konnte.

## *10. Zusammenfassung*

**III.**

**Experimenteller Teil**



## 11. Allgemeines

### 11.1. Apparatives

Die im folgenden beschriebenen Reaktionen, sowie die zur Aufbereitung der Reaktionsgemische nötigen Schritte wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon 4.8, Fa. MESSER, Griesheim) durchgeführt. In einigen Fällen wurde das Argon zusätzlich durch eine Gasreinigungsanlage geleitet. Diese Anlage besteht aus fünf Rohren, gefüllt mit Molekularsieb 5 Å, KOH, R3-11 (BTS-Katalysator), Sicapent MERCK<sup>®</sup> und einem Cr(II)-Kontakt,<sup>272</sup> die in dieser Reihenfolge durchströmt werden. Ihre Aufgabe besteht in der Adsorption bzw. Absorption von O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und anderen Verunreinigungen des Argons. Alle Umsetzungen erfolgten mittels herkömmlicher Schlenktechniken unter Luft- und Wasserausschluss.<sup>273</sup> Die Fluorierungsreaktionen zu Te(vi)-Verbindungen wurden in Kunststoff-Schlenkgefäßen durchgeführt. Für Operationen im Vakuum stand eine zweistufige Drehschieberpumpe (EDWARDS RV5) zum Arbeiten mit Schlauchverbindungen bis 10<sup>-3</sup> mbar (ÖV), und eine Vollglasapparatur zum Arbeiten mit Kegelschliff-Verbindungen zur Verfügung, die mittels zusätzlich angeflanschter Öldiffusionspumpe (LEYBODIFF 170, Treibmittel PFEIFFER AN 175) bis hinab zu 10<sup>-6</sup> mbar (HV) evakuiert werden kann.

### 11.2. Chemikalien

Die als Lösungsmittel eingesetzten Kohlenwasserstoffe und Ether wurden jeweils frisch von Natrium/Benzophenon, Acetonitril von P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> und Methylenchlorid von Calciumhydrid destilliert, alle übrigen Lösungsmittel mittels Standardmethoden getrocknet<sup>273</sup> und über Molekularsieben aufbewahrt.

Die Verbindungen Ph<sub>5</sub>TeBr,<sup>158</sup> (biphen)<sub>2</sub>TeF<sub>2</sub>,<sup>274</sup> AgN<sub>3</sub>,<sup>47</sup> Ph<sub>2</sub>Te/(PhTe)<sub>2</sub>/ (MeTe)<sub>2</sub>/Me<sub>2</sub>Te,<sup>40</sup> [Me<sub>3</sub>Te]N<sub>3</sub>/[Ph<sub>3</sub>Te]N<sub>3</sub>,<sup>18,22</sup> Me<sub>4</sub>Te,<sup>94</sup> PhMe<sub>2</sub>SiCl,<sup>275</sup> (PhMe<sub>2</sub>Si)<sub>3</sub>CH (= TpsiH),<sup>209</sup> (EtMe<sub>2</sub>Si)<sub>3</sub>CH (= TesiH),<sup>276</sup> 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>I,<sup>213</sup> ((Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>CTe)<sub>2</sub> (= (TsiTe)<sub>2</sub>),<sup>196</sup> TsiTeI,<sup>198,199</sup> TsiTeN<sub>3</sub>,<sup>98</sup> (TripTe)<sub>2</sub>/ (Mes\*Te)<sub>2</sub>,<sup>197</sup> Me<sub>2</sub>TeF<sub>2</sub>,<sup>26</sup> Ph<sub>2</sub>TeF<sub>2</sub>,<sup>112,113</sup> TeF<sub>4</sub>,<sup>277</sup> TeF<sub>6</sub>,<sup>278</sup> [Me<sub>4</sub>N][TeF<sub>5</sub>],<sup>62</sup> TeBr<sub>4</sub>,<sup>47</sup> TeI<sub>4</sub>,<sup>279</sup> Te<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Te<sub>2</sub>Br<sub>2</sub><sup>118</sup> wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

Kommerziell bezogen und unverändert eingesetzt wurden C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>H (AVOCADO), 4-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H (AVOCADO), Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> (ALDRICH), TeO<sub>2</sub> (MERCK),

## 11. Allgemeines

TeCl<sub>4</sub> (AVOCADO), MeLi in Et<sub>2</sub>O (1.6 M, CHEMETALL), *n*-BuLi in Hexanfraktion (2.5 M, ALDRICH), Li[BET<sub>3</sub>H] (Superhydrid<sup>®</sup>) in THF (1 M, ALDRICH), EtMe<sub>2</sub>SiCl (ABCR) und I<sub>2</sub> (ACROS).

Im Handel erhältliches Bromoform (MERCK) wurde zunächst durch mehrmalige Extraktion mit Wasser von stabilisierendem Ethanol befreit, dann im Vakuum destilliert und unter Argon im Dunklen bei 4 °C gelagert. Elementares Tellur der Firma Aldrich (200 mesh) wurde unverändert eingesetzt oder für die Insertionsreaktionen in die sperrigen Lithiumorganyle TpsiLi, TesiLi und 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Li mit 5 mol% Ph<sub>3</sub>P versetzt 24 h in siedendem Toluol aktiviert, dekantiert, mit kaltem Toluol gewaschen und nach Trocknung im Vakuum unter Argon gelagert.

Die Verbindungen (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>TeF<sub>2</sub> und (CF<sub>3</sub>Te)<sub>2</sub> wurden freundlicherweise von Prof. D. NAUMANN (Universität zu Köln) bereitgestellt.<sup>280,281</sup>

### 11.3. Analytik

Alle Schmelzpunkte wurden an einem Gerät BÜCHI B540 gemessen und sind nicht korrigiert. Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Departments Chemie der Universität München an einem ELEMENTAR Vario EL durchgeführt, und die Massenspektren wurden mit einem JEOL MStation JMS 700 Spektrometer angefertigt, wobei sich die Fragmentmassen dabei auf das Isotop mit der größten Häufigkeit (z. B. <sup>35</sup>Cl, <sup>130</sup>Te) beziehen. Die Infrarotspektren der Feststoffe wurden als KBr- oder Polyethylenpressling oder als Verreibung zwischen KBr-Platten an einem PERKIN ELMER Spektrum One FT-IR oder an einem NICOLET 520 FT-IR Spektrometer aufgenommen. Die Raman-Spektren wurden als reine Feststoffe in Glaskapillaren oder Reaktionskolben mit einem PERKIN ELMER Spectrum 2000 NIR FT-Raman Spektrometer, ausgestattet mit einem Nd:YAG Laser (1064 nm) aufgenommen. Da die chemische Verschiebung der tellurhaltigen Verbindungen im <sup>125</sup>Te NMR Spektrum stark temperaturabhängig ist, wurden sämtliche <sup>125</sup>Te NMR Spektren temperiert bei 25 °C gemessen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf folgende Standards  $\delta = 0$ : Me<sub>4</sub>Si (<sup>1</sup>H, 399.8 MHz; <sup>13</sup>C, 100.5 MHz; <sup>29</sup>Si, 79.5 MHz), MeNO<sub>2</sub> (<sup>14</sup>N/<sup>15</sup>N, 28.9/40.6 MHz), CFCl<sub>3</sub> (<sup>19</sup>F, 376.1 MHz), Me<sub>2</sub>Te (<sup>125</sup>Te, 126.1 MHz) und Me<sub>2</sub>Hg (<sup>199</sup>Hg, 71.7 MHz). Die Angaben der Ausbeuten beziehen sich auf die im Unterschuss eingesetzte Komponente und sind nicht optimiert.

#### 11.4. Vorsichtsmassnahmen

Alle Tellurverbindungen sind mehr oder weniger toxisch, der MAK-Wert für Tellur liegt bei  $0.1 \text{ g/m}^3$ . \* Während Selenverbindungen bei längerem Einwirken auf den menschlichen Körper schnell zu Entzündungen („Selenschnupfen“) führen, sind Tellurverbindungen v. a. deshalb weniger gefährlich, da sie die Darmwand nicht passieren können. Dennoch kommt es bei längerem, regelmäßigem Kontakt zur charakteristischen Ausscheidung von  $\text{Me}_2\text{Te}$  und dem damit verbundenem knoblauchähnlichen Geruch. Beim Arbeiten mit Tellurverbindungen sollte grundsätzlich der Hautkontakt vermieden werden. Besonders bei  $\text{Me}_2\text{Te}$  und anderen leichtflüchtigen Substanzen ist zudem darauf zu achten, dass die schon in Spuren deutlich wahrnehmbaren Dämpfe (Geruch nach Knoblauch) nicht eingeatmet werden.

**Vorsicht:** Binäre Tellurazide und alle kovalenten Azide mit hohem Stickstoffgehalt sind extrem gefährliche, schlag-, reibungs und feuchtigkeitsempfindliche Materialien, die zu plötzlichen und unerwarteten Explosionen neigen. Entsprechend geeignete Sicherheitsvorkehrungen wie Kevlar-Handschuhe (Fa. SAHLBERG, München), Gesichtsschild, Ledermantel (Fa. QUADRATFUSS, Berlin) müssen getroffen und Teflonspatel (Fa. MERCK, Darmstadt und LMU-Spezialanfertigung) verwendet werden, wobei die von kundigem Personal eingesetzten Mengen reiner Substanz 100 mg besser nicht überschreiten sollten.

---

\* Zum Vergleich: MAK-Wert für HCN  $10 \text{ mg/m}^3$ , für Hg-Dämpfe  $0.1 \text{ mg/m}^3$ .

## *II. Allgemeines*

## 12. Versuchsbeschreibungen

### 12.1. Binäre Tellur–Stickstoff-Verbindungen

#### 12.1.1. Synthese von $\text{Te}(\text{N}_3)_4$ (**1**)

Eine Suspension von 0.3 mmol  $\text{TeF}_4$  in  $\text{CFCl}_3$  (10 mL) wird mit 1.2 mmol  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  bei  $0^\circ\text{C}$  versetzt. Man rührt 2 h und dekantiert dann die überstehende Lösung ab. Der verbleibende, gelbe Niederschlag wird zum Zwecke der NMR-Untersuchung in  $\text{DMSO}-d_6$  aufgelöst. **Achtung:** Beim Trocknen des Rückstandes im Vakuum kann es zu spontanen Explosionen kommen, die zur völligen Zerstörung der verwendeten Gerätschaften führen. Daher wurde von weiterer Handhabung abgesehen.

$^{14}\text{N}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$  [Hz])  $\delta$   $-141$  ( $80, \text{N}_\beta$ ),  $-234$  ( $1000, \text{N}_\gamma$ ), ca.  $-270$  (extrem breit,  $\text{N}_\alpha$ );  $^{125}\text{Te}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ )  $\delta$   $1380$  ppm.

#### 12.1.2. Synthese von $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Te}(\text{N}_3)_5]$ (**2a**)

Eine Lösung von 0.15 mmol  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{TeF}_5]$  in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird mit 0.75 mmol  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  bei  $0^\circ\text{C}$  umgesetzt. Nach einigen Minuten bildet sich eine gelbe Lösung. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum verbleibt ein gelber Feststoff. **Achtung:** Konzentrierte Lösungen von **2a** neigen vor allem bei Kühlung zur Abscheidung gelber Öle, die schon im kalten Zustand beim Rühren spontan explodieren können.

Raman (100 mW,  $25^\circ\text{C}$ )  $\tilde{\nu} = 3037$  (20), 2979 (20), 2921 (20), 2105 (40)/2055 (15,  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ ), 1472 (10), 1459 (10), 1447 (15), 1312 (15) ( $\nu_{\text{s}}\text{N}_3$ ), 1263 (10), 948 (15), 753 (20), 668 (10), 639 (20), 409 (100)/347 (85,  $\nu\text{TeN}$ ), 255 (30), 203 (40), 174 (50)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^{14}\text{N}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$  [Hz])  $\delta$   $-139$  ( $20, \text{N}_\beta$ ),  $-236$  ( $270, \text{N}_\gamma$ ), ca.  $-250$  (extrem breit,  $\text{N}_\alpha$ ),  $-337.8$  (3,  $\text{Me}_4\text{N}$ );  $^{125}\text{Te}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ )  $\delta$   $1258$  ppm.

#### 12.1.3. Synthese von $[\text{pyH}][\text{Te}(\text{N}_3)_5]$ (**2b**)

Eine Suspension von 1 mmol  $\text{TeF}_4$  in 5 mL trockenen Pyridins wird 12 h gerührt. Man entfernt alle flüchtigen Anteile im Vakuum und versetzt einen Teil des so gewonnenen Rückstandes (100 mg) mit 1.1 mmol  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  bei  $0^\circ\text{C}$ , rührt eine Stunde und dekantiert die entstandene gelbe Mischung. Durch Kühlen auf

## 12. Versuchsbeschreibungen

–25 °C für 30 min erhält man gelbe Kristalle von **2b**, die vorsichtig von der Lösung getrennt werden können.

Raman (100 mW, 25 °C)  $\tilde{\nu} = 3109$  (5), 3052 (5), 2112(30)/2079 (10)/2064 (5)/2037 (15,  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ ), 1640 (2), 1618 (2), 1490 (2), 1323 (10,  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ ), 1298 (5), 1272 (5), 1245 (5), 1200 (5), 1029 (10), 1011 (20), 667 (5), 651 (5), 639 (10), 406 (100)/342 (50,  $\nu\text{TeN}$ ), 300 (20), 253 (15), 193 (35), 170 (30)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^{14}\text{N}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\Delta\nu_{1/2}$  [Hz])  $\delta = -115$  (400,  $\text{py}$ ),  $-141$  (25,  $\text{N}_\beta$ ),  $-234$  (360,  $\text{N}_\gamma$ ),  $-245$  (extrem breit,  $\text{N}_\alpha$ );  $^{125}\text{Te}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)  $\delta$  1334 ppm.

### 12.2. Synthese der Tellurcyanide

#### 12.2.1. $\text{Te}(\text{CN})_2$ (**3**)

In einem sorgfältig ausgeheizten Schlenkrohr, an das eine G3-Glasfritte angesetzt ist, werden 3.5 mmol  $\text{TeBr}_4$  und 5.0 g  $\text{AgCN}$  in 10 mL Benzol 3 d bei 60 °C gerührt. Dann wird die überstehende Lösung verworfen und der bräunliche Rückstand mehrmals mit je 15 mL siedendem  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert und die Extrakte jeweils über die Fritte in einen Vorratskolben geleitet. Nach Eindampfen der vereinigten Extrakte im Feinvakuum bei Raumtemperatur verbleibt ein schwach bräunlicher Rückstand, der bei  $< 80$  °C/ $10^{-5}$  mbar (Diffusionspumpe) langsam sublimiert wird. Man erhält **3** als beinahe farbloses Sublimat, das mit der Zeit leicht nachdunkelt.

Ausbeute 68 %; Schmp. 80–82 °C.

Raman (200 mW, 25 °C)  $\tilde{\nu} = 2177$  (100,  $\nu\text{CN}$ ), 2170 (50,  $\nu\text{CN}$ ), 409 (69,  $\nu\text{TeC}$ ), 395 (40,  $\nu\text{TeC}$ ), 279 (5,  $\delta\text{TeCN}$ ), 136 (30,  $\delta\text{CTeC}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ; IR (PE-Pressling)  $\tilde{\nu} = 2176$  (vs,  $\nu\text{CN}$ ), 2168 (s,  $\nu\text{CN}$ ), 462 (sh), 410 (vs,  $\nu\text{TeC}$ ), 398 (vs,  $\nu\text{TeC}$ ), 296 (w,  $\delta\text{TeCN}$ ), 277 (w,  $\delta\text{TeCN}$ ), 147 (m,  $\delta\text{CTeC}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

$^{13}\text{C}$  NMR (THF- $\text{D}_8$ , 25 °C)  $\delta$  86.2 ( $^1J_{\text{C-Te}} = 330.2$  Hz);  $^{14}\text{N}$  NMR (THF- $\text{D}_8$ , 25 °C,  $\Delta\nu_{1/2}$  [Hz])  $\delta -70$  (1300);  $^{125}\text{Te}$  NMR (THF- $\text{D}_8$ , 25 °C)  $\delta$  567 ppm.

EI MS  $m/z$  (rel. Int.) 256 (20) [ $\text{Te}_2^+$ ], 182 (90) [ $\text{M}^+$ ], 156 (68) [ $\text{TeCN}^+$ ], 130 (100) [ $\text{Te}^+$ ].

EA ber. für  $\text{C}_2\text{N}_2\text{Te}$  (179.63): C 13.4, N 15.6; gef. C 13.6, N 15.4.

#### 12.2.2. $\text{Te}(\text{CN})_4$ (**4**)

In eine Suspension von 1.0 mmol  $\text{TeF}_4$  in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden bei –20 °C 1.1 mmol  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  getropft und 7 h gerührt. Dann werden alle flüchtigen Bestandteile bei –20 °C abgepumpt. **Achtung:** Der erhaltene farblose Rückstand neigt zu plötzlichem, explosionsartigem Zerfall bei Kontakt mit der Luft oder Erwärmung.

Raman (200 mW,  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  $\tilde{\nu} = 2204$ , (25,  $\nu\text{CN}$ ), 2191 (45,  $\nu\text{CN}$ ), 2149 (40,  $\nu\text{CN}$ ), 2129 (15,  $\nu\text{CN}$ ), 640 (65), 474 (35), 426 (br, 55), 381 (br, 55), 220 (75), 155 (50)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 12.2.3. Synthese der sperrigen Aryltellane (RTe)<sub>2</sub> (R = Mes, Trip)

Zu den Lösungen der Ditellane (RTe)<sub>2</sub> (1.0 mmol) in Toluol werden 2.0 mmol Kupferpulver gegeben und 6 h unter Rückfluss erhitzt. Es tritt ein Farbwechsel der Lösung von dunkelrot nach gelb ein. Man filtriert, konzentriert im Vakuum auf halbes Volumen und erhält nach Übersichten mit *n*-Hexan die Tellane als gelbliche (**5**) bzw. farblose (**6**) kristalline Feststoffe in analytisch reiner Form und 90–95 % Ausbeute.

#### Mes<sub>2</sub>Te (**5**)

Schmp. 128–129  $^{\circ}\text{C}$  (Lit.<sup>101</sup>: 129  $^{\circ}\text{C}$ ).

Raman (200 mW)  $\tilde{\nu} = 3018$  (20), 2960 (30), 2916 (50), 1595 (50), 1563 (15), 1463 (5), 1376 (55), 1294 (100), 1269 (10), 1012 (10), 954 (10), 585 (35), 558 (80), 541 (55), 346 (35), 220 (50), 176 (55), 102 (25)  $\text{cm}^{-1}$ ; IR (KBr)  $\tilde{\nu} = 3012$  w, 2958 m, 2945 m, 2850 m, 2726 w, 1750 w, 1717 w, 1637 w, 1616 m, 1594 m, 1594 m, 1558 m, 1461 s, 1432 s, 1372 m, 1294 m, 1174 w, 1032 m, 1005 s, 948 w, 876 w, 845 s, 703 m, 698 m, 545 m, 540 m  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  6.90 (2H, Ar-H), 2.38 (6H, o-Me), 2.28 (3H, p-Me) ppm (übereinstimmend mit Lit.<sup>102</sup>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  144.2 (m-C), 137.8 (p-C), 127.7 (o-C, <sup>2</sup>J<sub>C-Te</sub> = 56.9 Hz), 119.0 (ipso-C, <sup>1</sup>J<sub>C-Te</sub> = 295.6 Hz), 28.1 (o-Me), 20.8 (p-Me) ppm; <sup>125</sup>Te NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  276 ppm.

EI MS *m/z* (rel. Int.) 368 (M<sup>+</sup>, 46), 248 (MesTe<sup>+</sup>, 65), (Mes<sup>+</sup>, 100).

EA ber. für C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>Te: C 59.1, H 6.1; gef. C, 59.1; H, 6.0.

#### Trip<sub>2</sub>Te (**6**)

Schmp. 48–49  $^{\circ}\text{C}$ .

Raman (200 mW)  $\tilde{\nu} = 3084$  (5), 3038 (20), 2960 (100), 2934 (80), 2905 (85), 2865 (65), 2754 (10), 2710 (10), 1593 (50), 1559 (10), 1462 (40), 1445 (30), 1382 (10), 1345 (25), 1304 (25), 1262 (50), 1107 (30), 1057 (20), 1011 (22), 956 (20), 883 (50), 838 (15), 815 (10), 598 (35), 516 (30), 476 (15), 447 (25), 317 (15), 269 (40), 207 (45), 150 (20)  $\text{cm}^{-1}$ ; IR (KBr)  $\tilde{\nu} = 2956$  vs, 2864 s, 1592 w, 1557 m, 1458 m, 1419 m, 1380 w, 1361 m, 1310 br, 1235 w, 1166 w, 1099 w, 1054 m, 1004 m, 963 w, 875 m, 740 m, 645 w, 645 w, 513 w  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.03 (2H, Ar-H), 3.69 (sept, 2H, o-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz), 2.94 (sept, 1H, p-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz), 1.31 (d, 6H, p-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.11 (d, 12H, o-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm; <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  153.8 (o-C), 149.4 (p-C), 122.4 (ipso-C, <sup>1</sup>J<sub>C-Te</sub> = 288.3 Hz), 121.6 (m-C), 39.5 (o-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.0 (p-

## 12. Versuchsbeschreibungen

$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , 24.4 (o- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.0 (p- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm;  $^{125}\text{Te}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  175 ppm.

DEI MS  $m/z$  (rel. Int.) 536 ( $\text{M}^+$ , 100), 332 ( $\text{M}^+ - \text{Trip}$ , 12), 247 ( $\text{M}^+ - \text{Trip} - 2i\text{Pr}$ , 7).

EA ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{Te}$  (534.29): C 67.4, H 8.7; gef. C 67.3, H 8.7.

### 12.2.4. Synthese der sperrigen Diaryltellur(IV)difluoride $\text{R}_2\text{TeF}_2$

Zu den Lösungen der Tellane  $\text{R}_2\text{Te}$  (1.0 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden 1.0 mmol  $\text{XeF}_2$  bei 0 °C gegeben. Man lässt unter stetem Rühren auf Raumtemperatur kommen und rührt für weitere 2 h. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Vakuum erhält man die reinen, farblosen Diaryltellur(IV)difluoride **7** and **8** in praktisch quantitativen Ausbeuten.

#### **Mes<sub>2</sub>TeF<sub>2</sub>** (**7**)

Schmp. 223–225 °C.

Raman (200 mW)  $\tilde{\nu} = 3021$  (40), 2985 (50), 2922 (95), 1598 (40), 1448 (20), 1381 (40), 1293 (65), 1017 (22), 585 (35), 556 (100), 520 (45), 474 (65,  $\nu\text{TeF}$ ), 361 (35), 238 (40), 174 (65), 134 (35)  $\text{cm}^{-1}$ ; IR (KBr)  $\tilde{\nu} = 3019$  m, 2931 m, 2857 m, 2740 w, 1719 w, 1595 m, 1566 m, 1456 s, 1406 m, 1382 s, 1290 s, 1261 w, 1178 w, 1084 br, 1033 br, 1012 m, 954 w, 928 w, 886 w, 847 s, 805 br, 702 m, 584 w, 556 w, 545 w, 499 w, 467 vs, 454 vs, 358 m, 334 w  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.99/6.96 (4H, Ar-H), 2.76/2.35 (12H, o-Me), 2.30 (6H, p-Me) ppm;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  143.6/141.5 (o-C), 141.4 (p-C), 135.9 (ipso-C,  $^2J_{\text{C-F}} = 6.9$  Hz), 130.5/130.2 (m-C), 24.0/22.4 (o-Me), 21.0 (p-Me) ppm;  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -121.6 ( $^2J_{\text{F-}^{125}\text{Te}} = 783.3$  Hz,  $^2J_{\text{F-}^{123}\text{Te}} = 648.1$  Hz) ppm;  $^{125}\text{Te}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1206 (t) ppm.

EI MS  $m/z$  (rel. Int.) 406 ( $\text{M}^+$ , 3), 387 ( $\text{M}^+ - \text{F}$ , 96), 368 ( $\text{M}^+ - 2\text{F}$ , 19), 353 ( $\text{M}^+ - 2\text{F} - \text{Me}$ , 13), 287 ( $\text{M}^+ - \text{Mes}$ , 28), 268 ( $\text{MesTeF}^+$ , 92).

EA ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{F}_2\text{Te}$  (403.96): C 53.5, H 5.5; gef. C 52.7, H 5.4.

#### **Trip<sub>2</sub>TeF<sub>2</sub>** (**8**)

Schmp. 176–177 °C.

Raman (200 mW)  $\tilde{\nu} = 3044$  (20), 2946 (77), 2907 (71), 2866 (44), 2711 (8), 1593 (49), 1563 (13), 1446 (36), 1383 (15), 1362 (20), 1309 (20), 1286 (20), 1263 (55), 1237 (20), 1105 (30), 1085 (20), 1009 (32), 956 (25), 885 (70), 842 (25), 816 (20), 600 (60), 515 (45), 495 (100), 417 (53), 320 (50), 274 (60), 195 (65), 157 (50)  $\text{cm}^{-1}$ ; IR (KBr)  $\tilde{\nu} = 2945$  s, 2860 m, 1591 m, 1561 m, 1463 s, 1420 m, 1380 m, 1360 m, 1314 w, 1260 w, 1163 m, 1132 w, 1103 m, 1056 w, 1005 w, 935 w, 883 w, 741 w, 648 w, 516 w, 495 m, 470 ( $\nu\text{TeF}$ ) vs  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.15 (4H, Ar-H), 3.6/2.9 (br, 4H, o- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.89 (sept, 2H, p- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $^1J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz), 1.7/1.0 (br, 24H, o- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.26 (d, 12H, p- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  154.6/152.7 (br, o-C), 151.8 (p-C), 136.4 (ipso-C,  $^3J_{\text{C-Te}} = 322.9$  Hz,  $^2J_{\text{C-F}} = 5.6$  Hz), 124.8/123.3 (br, m-C), 36.5/33.1 (br, o- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 34.1 (p- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.7 (p- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.1/25.8/24.6/23.3 (br, o- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm;  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -106.2 ( $^1J_{\text{F-}^{125}\text{Te}} = 828.8$  Hz,  $^1J_{\text{F-}^{123}\text{Te}} = 688.4$  Hz) ppm;  $^{125}\text{Te}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1236 (t) ppm.

EI MS m/z (rel. Int.) 554 ( $\text{M}^+ - \text{F}$ , 100), 536 ( $\text{Trip}_2\text{Te}^+$ , 55), 371 ( $\text{TripTeF}_2^+$ , 70), 352 ( $\text{TripTeF}^+$ , 61) und Fragmente von **6**.

EA ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{F}_2\text{Te}$  (572.28): C 63.0, H 8.1; gef. C 62.6, H 8.0.

### 12.2.5. Reaktionen von $\text{R}_2\text{TeF}_2$ mit $\text{Me}_3\text{Si}(\text{N}_3/\text{CN})$

#### Versuchte Darstellung von $\text{Me}_2\text{Te}(\text{CN})_2/\text{Trip}_2\text{Te}(\text{CN})_2$

In eine konzentrierte Lösung von spektroskopisch reinem  $\text{R}_2\text{TeF}_2$  in  $\text{CDCl}_3$  gibt man einen Tropfen  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  bei  $0^\circ\text{C}$ . Sofortige Messung eines  $^{125}\text{Te}$  NMR-Spektrums zeigt ein Dublett bei  $\delta$  641 ppm ( $^1J_{\text{Te-F}} = 896$  Hz) im Falle des Methylderivates, das der Verbindung  $\text{Me}_2\text{Te}(\text{CN})\text{F}$  zugeordnet wird, sowie eine starke Resonanz für  $\text{R}_2\text{TeF}_2$  ( $\text{Me}_2\text{TeF}_2$ :  $\delta$  1232 ppm). Zugabe von weiterem  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  führt zu rascher und vollständiger Reduktion des  $\text{Te}(\text{IV})$  und ergibt  $\text{R}_2\text{Te}$  mit  $\delta$  0 ppm ( $\text{Me}_2\text{Te}$ ) und  $\delta$  175 ppm (**6**) als die einzigen nachweisbaren tellurhaltigen Verbindungen in der Reaktionslösung. Außer der Bildung dunkler CN Polymerisationsprodukte wurde keine Niederschlagsbildung beobachtet.

#### Darstellung von $\text{Ph}_2\text{Te}(\text{CN})_2$ und $\text{Mes}_2\text{Te}(\text{CN})_2$

In eine Lösung von 1.0 mmol  $\text{Ph}_2\text{TeF}_2$  oder  $\text{Mes}_2\text{TeF}_2$  (**7**) in 3 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tropft man 2.2 mmol  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  bei  $0^\circ\text{C}$ . Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur und stetem Rühren für 5 h dekantiert man von einem farblosen Niederschlag und verwirft die Lösung. Nach Trocknen des Rückstands im Vakuum verbleibt  $\text{Ph}_2\text{TeF}_2$  (**9**). Im Falle des  $\text{Mes}_2\text{Te}(\text{CN})_2$  (**10**) dekantiert man nicht, sondern dampft die gesamte Lösung ein und erhält **10** ebenfalls als farblosen Rückstand in 95 % Ausbeute.

#### $\text{Ph}_2\text{Te}(\text{CN})_2$ (**9**)

Schmp.  $154^\circ\text{C}$  (Zers.).

Raman  $\tilde{\nu} = 3140$  (**10**), 3070 (**80**), 2993 (**5**), 2137 (**100**,  $\nu\text{CN}$ ), 1576 (**20**), 1477 (**10**), 1436 (**5**), 1332 (**5**), 1184 (**10**), 1159 (**20**), 1059 (**5**), 1019 (**50**), 999 (**90**), 840 (**5**), 741 (**5**), 687 (**5**), 657 (**40**), 613 (**10**), 464 (**10**), 363 (**30**), 287 (**30**), 268 (**90**), 238 (**60**), 187 (**20**), 125 (**22**)  $\text{cm}^{-1}$ ; IR  $\tilde{\nu} = 3083$  w, 2129 m ( $\nu\text{CN}$ ), 1474 s, 1432 s, 1384 m, 1330 w, 1304

## 12. Versuchsbeschreibungen

w, 1180 w, 1156 w, 1054 m, 1061 m, 994 vs, 967 m, 915 w, 839 m, 736 vs, 682 vs, 462 s  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $\text{D}_6$ )  $\delta$  7.97 (m, 2H, Ar-H), 7.62 (m, 3H, Ar-H) ppm;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (DMSO- $\text{D}_6$ )  $\delta$  135.4 (o-C,  $^2J_{\text{C-Te}} = 14.3$  Hz), 131.3 (p-C), 130.6 (CN), 130.3 (m-C), 127.0 (ipso-C,  $^1J_{\text{C-Te}} = 281.4$  Hz) ppm;  $^{14}\text{N}$  NMR (DMSO- $\text{D}_6$ ) nicht beobachtet;  $^{125}\text{Te}$  NMR (DMSO- $\text{D}_6$ )  $\delta$  601 ppm.

DEI MS  $m/z$  (rel. Int.) 310 ( $\text{M}^+ - \text{CN}$ , 1), 284 ( $\text{Ph}_2\text{Te}^+$ , 40), 207 ( $\text{PhTe}^+$ , 15), 154 ( $\text{Ph}_2^+$ , 100).

EA ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Te}$  (333.84): C 50.4, H 3.0, N 8.4; gef. C 50.3, H 3.1, N 8.2.

### Mes<sub>2</sub>Te(CN)<sub>2</sub> (10)

Schmp. 150 °C (Zers.).

Raman  $\tilde{\nu} = 3021$  (55), 2989 (55), 2922 (100), 2137 (90)/2128 (45,  $\nu\text{CN}$ ), 1596 (40), 1452 (25), 1380 (55), 1296 (60), 1001 (25), 584 (45), 552 (80), 541 (70), 364 (50), 284 (50), 226 (45), 176 (60), 132 (60)  $\text{cm}^{-1}$ ; IR  $\tilde{\nu} = 3010$  w, 2960 w, 2923 w, 2126 ( $\nu\text{CN}$ ) m, 1637 s, 1617 vs, 1594 m, 1453 br, 1383 s, 1293 m, 1261 m, 1100 br, 1028 br, 861 m, 852 m, 802 m, 617 br, 476 m  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.16/7.07 (4H, Ar-H), 2.86/2.48 (12H, o-Me), 2.32 (6H, p-Me) ppm;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  144.8/140.8 (o-C), 142.6 (p-C), 131.7/131.2 (m-C), 126.8 (ipso-C), 124.7 (CN), 24.5/24.2 (o-Me), 20.9 (p-Me) ppm;  $^{14}\text{N}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -125 ( $\Delta\nu_{1/2}$  300 Hz) ppm;  $^{125}\text{Te}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  320 ppm.

MS: Nur Fragmente von **5**.

EA ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Te}$  (418.01): C 57.4, H 5.3, N 6.7; gef. C 56.0, H 4.8, N 6.0.

### Mes<sub>2</sub>Te(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (11)

In eine Lösung von 0.7 mmol **7** in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tropft man 1.4 mmol  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  bei 0 °C. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur und stetem Rühren für 6 h dampft man die gesamte Lösung ein und erhält **11** als farblosen Rückstand.

Ausbeute 95%; Schmp. 150 °C.

Raman  $\tilde{\nu} = 3020$  (10), 2921 (20), 2048 (20,  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ ), 1597 (10), 1448 (5), 1393 (10), 1294 (20), 1001 (5), 586 (5), 552 (15), 363 (75)/330 (100,  $\nu\text{TeN}$ ), 230 (15), 172 (45), 110 (25)  $\text{cm}^{-1}$ ; IR  $\tilde{\nu} = 3026$  w, 2967 m, 2923 m, 2857 w, 2037 vs/2029 vs ( $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ ), 1596 m, 1452 s, 1382 m, 1313 s, 1293 s, 1258 vs, 1179 w, 1096 br, 1030 br, 852 m, 804 br, 698 w, 618 br, 592 w, 541 m, 278 vs  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.06/7.04 (4H, Ar-H), 2.76/2.40 (12H, o-Me), 2.32 (6H, p-Me) ppm;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  144.1/141.7 (o-C), 142.2 (p-C), 131.2/130.4 (m-C), 129.4 (ipso-C), 24.5/23.1 (o-Me), 21.0 (p-Me) ppm;  $^{14}\text{N}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -138 ( $\text{N}_\beta$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$  75 Hz), -201 ( $\text{N}_\gamma$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$  300 Hz), -298 ( $\text{N}_\alpha$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$  2500 Hz) ppm;  $^{125}\text{Te}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  908 ppm.

DCI MS  $m/z$  (rel. Int.) 424 ( $\text{M}^+ - \text{N}_2$ , 5), 410 ( $\text{M}^+ - \text{N}_3$ , 30), 382 ( $\text{M}^+ - \text{N}_2 - \text{N}_3$ , 40), 368 ( $\text{Mes}_2\text{Te}^+$ ) und Fragmente von **6**.

EA ber. für  $C_{18}H_{22}N_6Te$  (450.01): C 48.0, H 4.9, N 18.7; gef. C 47.4, H 5.1, N 16.0.

### 12.3. Synthese der Organotellur(VI)azide

#### 12.3.1. Synthese von Azidopentaphenyl- $\lambda^6$ -tellan $Ph_5TeN_3$ (13)

Zu einer Lösung von 1 mmol  $Ph_5TeBr$  in 20 mL  $CH_2Cl_2$ /Hexan 1:1 werden 1.5 mmol  $AgN_3$  gegeben und für einen Tag gerührt. Nach Filtration werden 10 mL Hexan zugefügt und die Lösung auf 0 °C abgekühlt. Man erhält **13** als schwach gelbe Plättchen.

Ausbeute 48 %; Schmp. 160 °C.

Raman (200 mW)  $\tilde{\nu} = 3057$  (60), 2035 (10,  $\nu_{as}N_3$ ), 1573 (40), 1474 (10), 1433 (5), 1324 (10), 1182 (15), 1014 (50), 1001 (100), 643 (50), 614 (10), 270 (35), 215 (65), 120 (60)  $cm^{-1}$ ; IR (KBr)  $\tilde{\nu} = 3047$  m, 3011 w, 2982 w, 1576 w, 1566 m, 1479 m, 1432 s, 1327 w, 1302 w, 1270 w, 1180 m, 1157 w, 1057 w, 1045 m, 1017 w, 996 m, 969 w, 914 w, 843 w, 732 vs, 689 s, 665 w, 640 w, 612 w, 474 m, 457 s, 279 s, 261 vs  $cm^{-1}$ .

$^1H$  NMR ( $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  7.65–7.23 (m, ar-H);  $^{13}C$  NMR ( $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  150.4, 133.2, 129.5, 128.2;  $^{14}N$  NMR ( $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  -139 ( $N_\beta$ ), -207 ( $N_\gamma$ ), -275 ( $N_\alpha$ ) ppm;  $^{125}Te\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  568 ppm.

EI MS  $m/z$  (rel. Int.) 515 (2) [ $M^+ - N_3$ ], 436 (10) [ $M^+ - Ph - N_3$ ], 361 (25) [ $M^+ - 2Ph - N_3$ ], 282 (30) [ $Ph_2Te^+$ ], 154 (100) [ $C_{12}H_{10}^+$ ].

EA ber. für  $C_{30}H_{25}N_3Te$ : C 64.9, H 4.5, N 7.6; gef. C 64.1, H 4.7, N 6.6.

#### 12.3.2. Synthese von *cis*-Diazido-bis(2,2'-biphenyldiyl)- $\lambda^6$ -tellan $biphen_2Te(N_3)_2$ (14)

Zu einer Lösung von 1 mmol  $(biphen)_2TeF_2$  in 10 mL  $CH_2Cl_2$  werden bei 0 °C 2 mmol  $Me_3SiN_3$  getropft. Nach 5 h Rühren bei Raumtemperatur dampft man ein und erhält **14** als gelben Feststoff.

Ausbeute 70 %; Schmp. 153 °C (Zers.).

Raman (200 mW)  $\tilde{\nu} = 3056$  (25), 2044 (20) / 2037 (10,  $\nu_{as}N_3$ ), 1579 (100), 1468 (15), 1291 (65), 1268 (10), 1234 (10), 1157 (15), 1038 (20), 1028 (25), 666 (10), 381 (25), 316 (55,  $\nu_{TeN}$ ), 283 (40), 188 (25), 135 (30)  $cm^{-1}$ ; IR (KBr)  $\tilde{\nu} = 3055$  m, 2916 w, 2850 w, 2054 vs/2045 vs/2038 vs ( $\nu_{as}N_3$ ), 1626 br, 1582 m, 1468 m, 1439 s, 1314 s, 1289 s, 1258 vs, 1166 m, 1157 m, 1109 w, 1060 w, 873 w, 749 vs, 706 m, 665 w, 612 w, 483 m, 415 m, 328 vs  $cm^{-1}$ .

$^1H$  NMR ( $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  8.30 (dd), 8.24 (dd), 8.05 (d), 7.75 (m), 7.53 (td), 7.20 (td), 6.77 (dd);  $^{13}C$  NMR ( $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  135.8, 135.2, 135.1, 134.0, 133.2, 132.6, 131.8, 130.1, 129.9, 127.0, 134.4, 123.4;  $^{14}N$  NMR ( $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  -140 ( $N_\beta$ ), -182 ( $N_\gamma$ ), -268 ( $N_\alpha$ ) ppm;  $^{125}Te\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  633 ppm.

## 12. Versuchsbeschreibungen

EI MS  $m/z$  (rel. Int.) 476 (0.2) [ $M^+ - N_3$ ], 434 (1) [ $M^+ - 2N_3$ ], 280 (100) [biphen $Te^+$ ], 152 (80) [biphen $^+$ ].

EA ber. für  $C_{24}H_{16}N_6Te$ : C 55.9, H 3.1, N 16.3; gef. C 54.5, H 2.8, N 15.4.

### 12.3.3. Synthese von Tetrafluor-diphenyl- $\lambda^6$ -tellan $Ph_2TeF_4$ (**15**)

Ähnlich der in Lit.<sup>144</sup> angegebenen Vorschrift wird 1 mmol Diphenyltellan bei Raumtemperatur mit 2 mmol  $XeF_2$  innerhalb zweier Tage zu **15** umgesetzt. Der Anteil des *cis*-Isomers **15b** in der Reaktionslösung beträgt gemäß  $^{19}F$  NMR zunächst etwa 16 % und nimmt dann langsam innerhalb mehrerer Tage ab. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile erhält man *trans*- $Ph_2TeF_4$  (**15a**) als farblosen Feststoff.

Ausbeute 86 %; Schmp. 167–169 °C.

Raman (200 mW)  $\tilde{\nu} = 3081$  (35), 3076 (35) 1582 (10), 1176 (5), 1161 (5), 1060 (10), 1021 (30), 1001 (50), 668 (15), 613 (15), 546 (100), 281 (10), 221 (70), 127 (3)  $cm^{-1}$ ; IR (KBr)  $\tilde{\nu} = 3098$  w, 3079 w, 1629 br, 1567 m, 1475 s, 1442 s, 1331 m, 1281 m, 1177 m, 1018 m, 991 s, 738 s, 679 s, 609 s, 601 vs, 466 s  $cm^{-1}$ .

NMR-Daten von **15a**:  $^1H$  NMR ( $C_6D_6$ )  $\delta$  8.03, 7.55, 6.90 ppm;  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $C_6D_6$ )  $\delta$  147.2, (C1, quin,  $^2J_{C-F} = 16.2$  Hz), 131.2 (C3), 128.7 (C2, quin,  $^3J_{C-F} = 2.7$  Hz), 128.2 (C4) ppm;  $^{19}F$  NMR ( $C_6D_6$ )  $\delta$  -57.2 (s,  $^1J_{F-123Te} = 2497$  Hz,  $^1J_{F-125Te} = 3011$  Hz) ppm;  $^{125}Te\{^1H\}$  NMR ( $C_6D_6$ )  $\delta$  821 (quin,  $^1J_{Te-F} = 3011$  Hz) ppm.

NMR-Daten von *cis*- $Ph_2TeF_4$  (**15b**):  $^{19}F$  NMR ( $C_6D_6$ )  $\delta$  -33.6 (t,  $^1J_{F-F} = 87.2$  Hz, 2F), -75.8 (t, 2F) ppm;  $^{125}Te\{^1H\}$  NMR ( $C_6D_6$ )  $\delta$  806 (tt,  $^1J_{Te-F} = 2904$ , 2689 Hz) ppm.

EI MS  $m/z$  (rel. Int.) 360 (20) [ $M^+$ ], 341 (5) [ $M^+ - F$ ], 245 (10) [ $PhTeF_2^+$ ], 96 (100) [ $PhF^+$ ].

EA ber. für  $C_{12}H_{10}F_4Te$ : C 40.0, H 2.8; gef. C 40.1, H 2.8.

### 12.3.4. Synthese von *mer*-Trifluor-triphenyl- $\lambda^6$ -tellan *mer*- $Ph_3TeF_3$

In eine Lösung von 0.25 mmol [ $Ph_3Te$ ]N<sub>3</sub> in 5 mL  $CH_2Cl_2$  werden 0.4 mmol  $XeF_2$  gegeben und heftig gerührt. Nach 3 h bei Raumtemperatur, wenn die Entwicklung von Xe und N<sub>2</sub> beendet ist, werden alle im Feinvakuum flüchtigen Bestandteile entfernt und man erhält einen farblosen Feststoff.

$^{19}F$  NMR ( $C_6D_6$ )  $\delta$  -3.5 (t, 1F,  $^2J_{F-F} = 37.0$  Hz), -95.5 (d, 2F) ppm;  $^{125}Te\{^1H\}$  NMR ( $C_6D_6$ )  $\delta$  786 ppm.

**12.3.5. Synthese von Pentafluor-phenyl- $\lambda^6$ -tellan PhTeF<sub>5</sub>**

Auf der Grundlage der in Lit.<sup>144,147</sup> beschriebenen Versuche wird 0.5 mmol (PhTe)<sub>2</sub> in 15 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst mit 2.5 mmol XeF<sub>2</sub> umgesetzt. Man gibt 0.1 mmol [Et<sub>4</sub>N]Cl zu und rührt 1 d bei Raumtemperatur. Nach dem Entfernen aller im Feinvakuum flüchtigen Bestandteile erhält man ein farbloses Öl in 89 % Ausbeute.

<sup>19</sup>F NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  -36.8 (quin, <sup>2</sup>J<sub>F-F</sub> = 150.3 Hz), -53.5 (d) ppm; <sup>125</sup>Te{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  725 (dquin, <sup>1</sup>J<sub>Te-Fax</sub> = 3610 Hz, <sup>1</sup>J<sub>Te-Feq</sub> = 3016 Hz) ppm.

**12.3.6. Synthese von *cis*-Difluor-tetramethyl- $\lambda^6$ -tellan *cis*-Me<sub>4</sub>TeF<sub>2</sub>**

Basierend auf dem in Lit.<sup>133</sup> angegebenen Verfahren werden in eine Lösung von 1.7 mmol Me<sub>4</sub>Te in 5 mL MeCN bei -40 °C 1.7 mmol XeF<sub>2</sub> gegeben. Man wärmt innerhalb 3 h auf 0 °C auf und dampft bei -10 °C/10<sup>-3</sup> mbar ein, bis kein messbarer Dampfdruck mehr besteht. Man extrahiert den Rückstand mit 10 mL Et<sub>2</sub>O/Pentan 1:1 und erhält eine beinahe reine Lösung von *cis*-Me<sub>4</sub>TeF<sub>2</sub>. Man entfernt bei -10 °C/10<sup>-3</sup> mbar die Lösungsmittel und kristallisiert aus Toluol/Pentan bei tiefen Temperaturen um.

<sup>19</sup>F NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  7.0 ppm; <sup>125</sup>Te{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  592 (t, <sup>1</sup>J<sub>Te-F</sub> = 1790 Hz) ppm. Siehe dazu auch Lit.<sup>133</sup>

**12.3.7. Synthese von *mer*-Trifluor-trimethyl- $\lambda^6$ -tellan *mer*-Me<sub>3</sub>TeF<sub>3</sub>**

In eine Lösung von 0.46 mmol [Me<sub>3</sub>Te]N<sub>3</sub> in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gibt man 0.8 mmol XeF<sub>2</sub> und 0.1 mmol [Et<sub>4</sub>N]Cl bei 0 °C und rührt für 3 h bei Raumtemperatur bis die Gasentwicklung aufhört. Man pumpt bei -45 °C/10<sup>-3</sup> mbar alle flüchtigen Bestandteile ab und erhält einen farblosen Rückstand.

<sup>19</sup>F NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  -22.8 (t, F<sub>a</sub>, 1F, <sup>2</sup>J<sub>F-F</sub> = 32 Hz), -65.1 (d, F<sub>b</sub>, 2F) ppm; <sup>125</sup>Te{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  937 (dt, <sup>1</sup>J<sub>Te-F</sub> = 2728 (F<sub>a</sub>), 1780 Hz (F<sub>b</sub>)) ppm.

Zusätzlich wurden MeTeF<sub>5</sub> und Me<sub>2</sub>TeF<sub>2</sub> im Rückstand NMR-spektroskopisch identifiziert.

**12.3.8. Synthese von *trans*-Tetrafluor-dimethyl- $\lambda^6$ -tellan *trans*-Me<sub>2</sub>TeF<sub>4</sub>**

In eine Lösung von 1.1 mmol Me<sub>2</sub>Te in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden 2.2 mmol XeF<sub>2</sub> und 0.1 mmol [Et<sub>4</sub>N]Cl gegeben. Man rührt 2 d bei Raumtemperatur, pumpt dann alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum ab und erhält einen farblosen Rückstand.

## 12. Versuchsbeschreibungen

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  3.0 (quin) ppm;  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  -34.6 (sept,  $^1J_{\text{F-H}} = 4.7$  Hz) ppm;  $^{125}\text{Te}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  983 ( $^1J_{\text{Te-F}} = 2826$  Hz,  $^2J_{\text{Te-H}} = 71.5$  Hz) ppm.

### 12.3.9. Versuchte Synthese von Pentafluor-methyl- $\lambda^6$ -tellan $\text{MeTeF}_5$

Zu einer Lösung von 1.5 mmol  $(\text{MeTe})_2$  in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  fügt man 7.5 mmol  $\text{XeF}_2$  und 0.1 mmol  $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$  bei  $-40^\circ\text{C}$ . Man lässt unter stetem Rühren innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur kommen, dekantiert von der farblosen Lösung und extrahiert noch mehrmals mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die vereinigten Extrakte werden bei  $-40^\circ\text{C}$  im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit und man erhält ein farbloses Öl, das etwa 90 % *trans*- $\text{MeTeF}_4\text{OH}$  enthält.

NMR-Daten von *trans*- $\text{MeTeF}_4\text{OH}$ :  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  2.16 (m), 6.17 (br) ppm;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  37.1 (quin,  $^2J_{\text{C-F}} = 8.1$  Hz) ppm;  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  -32.1 (s) ppm;  $^{125}\text{Te}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  832 (Quintet von Quartets,  $^1J_{\text{Te-F}} = 3384$  Hz,  $^2J_{\text{Te-H}} = 71.4$  Hz) ppm.

Die gewünschte Verbindung,  $\text{MeTeF}_5$ , wird lediglich als Nebenprodukt bei der Synthese von *mer*- $\text{Me}_3\text{TeF}_3$  beobachtet.

MR-Daten von  $\text{MeTeF}_5$ :  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -21.4 (quin, 1F,  $^2J_{\text{F-F}} = 175.8$  Hz), -36.2 (d, 2F,  $^2J_{\text{F-}^{125}\text{Te}} = 3653$  Hz) ppm; Die  $^{125}\text{Te}$  NMR-Resonanz konnte nicht eindeutig identifiziert werden.

### 12.3.10. Versuchte Synthese von Halogen-pentamethyl- $\lambda^6$ -tellanen $\text{Me}_5\text{TeHal}$

Ähnlich der Eintopfsynthese von  $\text{Ph}_5\text{TeHal}$ <sup>158</sup> wurde bei  $-110^\circ\text{C}$  zu frisch hergestellten Lösungen von  $\text{Me}_4\text{Te}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  oder THF ein fünftes Äquivalent MeLi getropft. Nach 10 min bei  $-110^\circ\text{C}$  wurde jeweils ein Äquivalent  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{Br}_2$  zugegeben und die Mischung langsam auf Raumtemperatur gebracht. Bei den Reaktionen mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Br}_2$  wurde dabei lediglich Zersetzung zu den Telluroniumsalzen  $[\text{Me}_3\text{Te}]\text{Cl}$  und  $[\text{Me}_3\text{Te}]\text{Br}$  beobachtet. Mit  $\text{XeF}_2$  entsteht laut  $^{125}\text{Te}$  NMR-Spektrum ( $\text{Et}_2\text{O}$ , ungelockt) eine Mischung aus  $\text{Me}_2\text{Te}$  ( $\delta$  19 ppm, sept,  $^2J_{\text{Te-H}} = 20.5$  Hz),  $\text{Me}_4\text{Te}$  ( $\delta$  -45 ppm, Tridezett, 11 Linien beobachtet,  $^2J_{\text{Te-H}} = 24.1$  Hz) und  $\text{Me}_6\text{Te}$  ( $\delta$  35 ppm,  $^2J_{\text{Te-H}} < 3$  Hz).

### 12.3.11. Versuchte Synthese von *cis*-dichlor-tetramethyl- $\lambda^6$ -tellan *cis*- $\text{Me}_4\text{TeCl}_2$

Zu einer Lösung von 1.6 mmol  $\text{Me}_4\text{Te}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  gibt man bei  $-70^\circ\text{C}$  1.6 mmol  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  unter stetem Rühren. Man lässt die gelbe Mischung innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur kommen und pumpt bei  $-50^\circ\text{C}/10^{-3}$  mbar alles Flüchtige ab. Im  $^{125}\text{Te}$  NMR-Spektrum des Rückstandes findet man nur die Resonanz von  $[\text{Me}_3\text{Te}]\text{Cl}$ .<sup>22</sup>

## 12.4. Synthese der Poly- und Perfluororganotellur(IV)-Verbindungen

### 12.4.1. Synthese von $(R_FTe)_2$ ( $R_F = C_6F_5$ (**16**), $4-CF_3C_6F_4$ ) (**19**)

Zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 25 mmol  $C_6F_5H$  oder  $4-CF_3C_6F_4H$  in ca. 30 mL THF tropft man langsam 27,5 mmol *n*-BuLi (2,5 M in Hexanfraktion). Nach 1,5 h werden 25 mmol feines Tellurpulver und 2,5 mmol *n*-Bu<sub>3</sub>P zugegeben. Man lässt diese Mischung nun langsam auf  $-20^\circ\text{C}$  kommen und rührt 15 h bei dieser Temperatur. Dann werden 25 mmol Iod zugegeben, die Mischung auf Raumtemperatur aufgetaut und für 2 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem erneuten Abkühlen auf Raumtemperatur setzt man 0,25 mmol Schwefelblüte zu und erhitzt anschließend nochmals für 30 min. Die nun erhaltene Mischung wird filtriert und auf eine Lösung von 25 mmol NaHSO<sub>3</sub> in 150 mL Wasser gegossen. Man schüttelt mit Ether aus, trocknet über CaCl<sub>2</sub> und erhält nach Abziehen des Lösungsmittels ein braunes Öl, das mit Petrolether/Methylenchlorid 10:1 als Eluens auf Kieselgel 60 chromatographiert wird. Die erhaltenen tiefroten Lösungen werden langsam an der Luft eingedampft und die roten Rhomben (**16**) bzw. Nadeln (**19**) der Ditellane von den gelben Monotellanen manuell getrennt.

#### $(C_6F_5Te)_2$ (**16**)

Ausbeute 33 %, analytische Daten siehe Lit.<sup>100,186</sup>

#### $(4-CF_3C_6F_4Te)_2$ (**19**)

Ausbeute 46 %, Schmp.  $92-93^\circ\text{C}$ .

Raman  $\tilde{\nu} = 1643$  (25), 1377 (15), 917 (5), 782 (10), 718 (15), 502 (55), 444 (20), 403 (25), 310 (15), 197 (100,  $\nu TeTe$ ), 175 (70)  $\text{cm}^{-1}$ ; IR  $\tilde{\nu} = 1642$  m, 1597 w, 1481 vs, 1468 vs, 1414 w, 1378 w, 1351 w, 1322 vs, 1294 w, 1259 w, 1213 m, 1181 s, 1156 s, 973 s, 920 s, 782 w, 715 s, 646 w, 546 w, 502 w, 422 w, 307 w  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$   $-56.9$  (t, <sup>4</sup>*J*<sub>F-F</sub> = 21.7 Hz, 3F, CF<sub>3</sub>),  $-113.0$  (m, 2F, 2-F),  $-138.7$  (m, 2F, 3-F) ppm; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  149.0 (dm, <sup>1</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 250.6 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>C-Te</sub> = 18.9 Hz, C-2), 142.4 (dm, <sup>1</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 265.2 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>C-Te</sub> = 16.6 Hz, C-3), 120.6 (q, <sup>1</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 274.8 Hz, CF<sub>3</sub>), 111.8 (m, C-4), 91.0 (tm, <sup>2</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 31.1 Hz, <sup>1</sup>*J*<sub>C-Te</sub> = 420.1 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>C-Te</sub> = 8.5 Hz, C-1) ppm; <sup>125</sup>Te NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 338 (tm, <sup>3</sup>*J*<sub>Te-F</sub> = 65.2 Hz) ppm.

El MS *m/z* (rel. Int.) 689 [ $M^+$ ] (15), 670 [ $M^+ - F$ ] (2), 563 [ $M^+ - Te$ ] (50), 347 [ $CF_3C_6F_4Te^+$ ] (100).

EA ber. für C<sub>14</sub>F<sub>14</sub>Te<sub>2</sub>: C 24.4; gef. C 24.6.

**12.4.2. Synthese von Octafluortelluranthren ( $C_6F_4Te$ )<sub>2</sub> (20)**

Zu einer auf  $-78^\circ C$  gekühlten Lösung von 20 mmol  $C_6F_5H$  oder 4- $CF_3C_6F_4H$  in ca. 30 mL  $Et_2O$  tropft man langsam 22 mmol *n*-BuLi (2.5 M in Hexanfraktion). Nach 1.5 h werden 22 mmol feines Tellurpulver und 2.0 mmol *n*-Bu<sub>3</sub>P zugegeben. Man lässt diese Mischung nun langsam auf  $-20^\circ C$  kommen und rührt 15 h bei dieser Temperatur. Nach Rückflußkochen für 2.5 h filtriert man und engt im Vakuum ein. Reinigung mittels Säulenchromatographie auf Kieselgel 60 mit Petrolether/Methylenchlorid 4:1 als Eluens ergibt eine orangegelbe Lösung, aus der nach Konzentration gelbe Kristalle von **16** ausfallen.

Ausbeute 33 %; Schmp. 122–124 °C.

Raman  $\tilde{\nu} = 1610$  (20), 1591 (20), 1483 (10), 1421 (10), 1294 (20), 1266 (40), 771 (45), 637 (15), 474 (100), 395 (20), 357 (45), 234 (70), 212 (95), 191 (35), 133 (15)  $cm^{-1}$ .

<sup>19</sup>F NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta = -108.0$  (m, 2F, 2-F);  $-151.6$  (m, 2F, 3-F) ppm; <sup>13</sup>C NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta = 148.0$  (d, <sup>1</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 239.9 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>C-Te</sub> = 38.8 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>C-Te</sub> = 11.9 Hz, C-2), 140.1 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 253.6 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>C-Te</sub> = 12.7 Hz, C-3), 111.6 (m, <sup>1</sup>*J*<sub>C-Te</sub> = 332.1 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>C-Te</sub> = 71.9 Hz, C-1) ppm; <sup>125</sup>Te NMR [ $CDCl_3$ ]  $\delta = 762$  (t, <sup>3</sup>*J*<sub>Te-F</sub> = 15.9 Hz) ppm.

Massenspektren, Elementaranalyse und IR-Spektrum siehe Lit. <sup>193</sup>

**12.4.3. Synthese von 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,10-Dodecafluoro-5λ<sup>4</sup>10λ<sup>4</sup>-telluranthren ( $C_6F_4Te$ )<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (21)**

In eine auf  $0^\circ C$  gekühlte Lösung von 2 mmol **16** in 15 mL  $CFCl_3$  gibt man unter stetem Rühren 4.2 mmol  $XeF_2$ . Die gelbe Farbe des Edukts verschwindet augenblicklich und es bildet sich eine farblose Suspension. Nach weiterem Rühren für 1.5 h bei Raumtemperatur dampft man ein und erhält **21** als farblosen Feststoff.

Ausbeute 88 %; Schmp. 333 °C (Zers.).

Raman starke Fluoreszenz; IR  $\tilde{\nu} = 1612$  m, 1603 m, 1576 m, 1523 m, 1489 vs, 1459 vs, 1370 w, 1328 w, 1316 w, 1299 w, 1272 m, 1107 s, 1027 s, 813 w, 772 w, 634 w, 619 m, 595 w, 519 m, 485 m, 472 m, 424 m, 382 m, 361 m, 315 m, 296 m  $cm^{-1}$ .

<sup>19</sup>F NMR (DMSO-*D*<sub>6</sub>)  $\delta = -63$  (br, 2F, TeF),  $-122.0$  (m, 2F, 2-F),  $-150.3$  (m, 2F, 3-F) ppm; <sup>13</sup>C{<sup>19</sup>F} NMR (DMSO-*D*<sub>6</sub>)  $\delta = 147.3$  (<sup>2</sup>*J*<sub>Te-C</sub> = 43.8 Hz, C-2), 140.7 (C-3), 130.0 (<sup>1</sup>*J*<sub>Te-C</sub> = 331.4 Hz, C-1) ppm; <sup>125</sup>Te{<sup>19</sup>F} NMR (DMSO-*D*<sub>6</sub>)  $\delta = 1112$  (br) ppm.

EI MS *m/z* (rel. Int.) 627 [ $M^+$ ] (43), 607 [ $M^+ - F$ ] (24), 589 [ $M^+ - 2F$ ] (20), 442 [ $M^+ - F - TeF_2$ ] (78), 315 [ $M^+ - TeF - TeF_2$ ] (20), 296 [ $C_{12}F_8^+$ ] (100).

EA ber. für  $C_{12}F_{12}Te_2$ : C 23.0; gef. C 23.5.

**12.4.4. Synthese von**

**5,5,10,10-Tetrachloro-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-octafluoro-5 $\lambda^4$ 10 $\lambda^4$ -telluranthren  
(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Te)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (22)**

In eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 0.7 mmol **16** in 15 mL CFCl<sub>3</sub> gibt man unter stetem Rühren 5 mL SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die gelbe Farbe des Edukts verschwindet rasch und es bildet sich eine farblose Suspension. Nach weiterem Rühren für 4 h bei Raumtemperatur dampft man ein und erhält **22** als farblosen Feststoff.

Ausbeute 99 %; Schmp. >345 °C (Zers.).

Raman  $\tilde{\nu}$  = 1615 (10), 1279 (10), 771 (15), 472 (25), 396 (20), 373 (25), 357 (25), 291 (100,  $\nu$ TeCl), 251 (35), 210 (43), 160 (20) cm<sup>-1</sup>; IR  $\tilde{\nu}$  = 1621 m, 1600 s, 1549 w, 1501 vs, 1443 vs, 1354 w, 1318 m, 1304 m, 1271 m, 1118 s, 1104 s, 1017 s, 827 m, 805 w, 762 m, 722 w, 636 m, 605 w, 568 w, 519 w, 470 w, 370 m, 351 w, 297 m cm<sup>-1</sup>.

<sup>19</sup>F NMR (DMSO-D<sub>6</sub>)  $\delta$  -114.6 (m, 2F, 2-F), -150.9 (m, 2F, 3-F) ppm; <sup>13</sup>C{<sup>19</sup>F} NMR (DMSO-D<sub>6</sub>)  $\delta$  145.4 (<sup>2</sup>J<sub>C-Te</sub> = 40.7 Hz, C-2), 138.9 (C-3), 130.4 (<sup>1</sup>J<sub>C-Te</sub> = 369.0 Hz, C-1) ppm; <sup>125</sup>Te{<sup>19</sup>F} NMR (DMSO-D<sub>6</sub>)  $\delta$  1076 (br) ppm.

EI MS *m/z* (rel. Int.) 658 [M<sup>+</sup> -Cl] (100), 623 [M<sup>+</sup> -2Cl] (29), 588 [M<sup>+</sup> -3Cl] (55), 551 [M<sup>+</sup> -4Cl] (45), 426 [M<sup>+</sup> -Te -4Cl] (80), 404 [M<sup>+</sup> -Te -F -4Cl] (25).

EA ber. für C<sub>12</sub>F<sub>8</sub>Te<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>: C 20.7, Cl 20.8; gef. C 20.7; Cl 22.0.

**12.4.5. Synthese von**

**5,5,10,10-Tetrabromo-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-octafluoro-5 $\lambda^4$ 10 $\lambda^4$ -telluranthren  
(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Te)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> (23)**

In eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 0.7 mmol **16** in 15 mL CFCl<sub>3</sub> gibt man unter stetem Rühren 150  $\mu$ L Brom. Das Produkt fällt sofort aus. Nach weiterem Rühren für 1 h bei Raumtemperatur dampft man ein und erhält **23** als gelblichen Feststoff.

Ausbeute 96 %; Schmp. >345 °C (Zers.).

Im Raman-Spektrum starke Fluoreszenz.

<sup>19</sup>F NMR (DMSO-D<sub>6</sub>)  $\delta$  -114.0 (m, 2F, 2-F), -150.2 (m, 2F, 3-F) ppm; <sup>13</sup>C{<sup>19</sup>F} NMR (DMSO-D<sub>6</sub>)  $\delta$  147.4 (<sup>2</sup>J<sub>C-Te</sub> = 38.4 Hz, C-2), 140.8 (C-3), 131.9 (<sup>1</sup>J<sub>C-Te</sub> = 386.7 Hz, C-1) ppm; <sup>125</sup>Te{<sup>19</sup>F} NMR (DMSO-D<sub>6</sub>)  $\delta$  1172 (br) ppm.

EI MS *m/z* (rel. Int.) 792 [M<sup>+</sup> -Br] (30), 711 [M<sup>+</sup> -2Br] (7), 632 [M<sup>+</sup> -3Br] (95), 426 [M<sup>+</sup> -Te -4Br] (100).

Massenspektren, Elementaranalyse und IR siehe Lit.<sup>193</sup>

#### 12.4.6. Synthese von

##### 5,5,10,10-Tetraazido-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-octafluoro-5 $\lambda^4$ 10 $\lambda^4$ -telluranthren (C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Te)(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (24)

In eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 0.5 mmol **16** in 30 mL MeCN gibt man unter stetem Rühren 1.2 mmol XeF<sub>2</sub>. Nach Rühren für 4 h bei Raumtemperatur, tropft dann 4.4 mmol Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> zu, wobei sich die Farbe kurzzeitig nach orange verändert. Nach 2 h bei Raumtemperatur dampft man ein und erhält **24** als gelben Feststoff.

Schmp. >180 °C (Zers.).

Raman  $\tilde{\nu}$  = 2103 (20)/2086 (15)/2063 (20)/2033 (20)/2003 (15,  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ ), 1607 (5), 1345 (20), 1325 (15), 1278 (15), 1024 (5), 816 (10), 771 (10), 644 (20), 600 (10), 572 (20), 547 (20), 488 (60), 472 (45), 407 (30), 373 (70), 356 (70), 331 (100,  $\nu\text{TeN}$ ), 308 (50), 266 (50), 228 (80), 206 (55), 157 (55) cm<sup>-1</sup>; IR  $\tilde{\nu}$  = 2050/2037 vs ( $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ ), 1621 m, 1544 w, 1489 vs, 1456 vs, 1663 w, 1327 m, 1313 m, 1271 s, 1106 s, 1042 m, 1025 s, 809 w, 769 m, 732 w, 717 w, 566 m, 542 m, 470 w, 378 m, 352 w, 313 m cm<sup>-1</sup>.

<sup>19</sup>F NMR (DMSO-D<sub>6</sub>)  $\delta$  -120.5 (m, 2F, 2-F), -149.5 (m, 2F, 3-F) ppm; <sup>13</sup>C{<sup>19</sup>F} NMR (DMSO-D<sub>6</sub>)  $\delta$  148.0 (C-2), 141.3 (C-3), 128.0 (C-1) ppm; <sup>14</sup>N NMR (DMSO-D<sub>6</sub>,  $\Delta\nu_{1/2}$  [Hz])  $\delta$  -134 (N <sub>$\beta$</sub> , 80), -165 (N <sub>$\gamma$</sub> , 300), -244 (N <sub>$\alpha$</sub> , >2000) ppm; <sup>125</sup>Te{<sup>19</sup>F} NMR (DMSO-D<sub>6</sub>)  $\delta$  1074 (br) ppm.

DCI MS m/z (rel. Int.) 658 [M<sup>+</sup> -N<sub>3</sub>] (1), 595 [M<sup>+</sup> -3N<sub>3</sub>] (1), 553 [M<sup>+</sup> -4N<sub>3</sub>] (100). Wegen des hohen Stickstoffgehalts und des Verhaltens in der Flamme wurde auf Elementaranalysen verzichtet.

#### 12.4.7. Synthese von Bis(trifluormethyl)diazido- $\lambda^4$ -tellan (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Te(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (25)

Unter stetem Rühren werden bei 0 °C zu einer Lösung von 0.4 mmol (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>TeF<sub>2</sub> in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 0.9 mmol Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> getropft. Nach 2 h dampft man die gelbe Suspension ein, trocknet noch einige Stunden bei 10<sup>-3</sup> mbar und erhält **25** als gelben, reibungsempfindlichen Feststoff. **Achtung:** Beim Manipulieren mit trockenem **25** kam es in einem Falle zu einer schweren Explosion unter Zerstörung der Glasgeräte und leichten Verletzungen durch Splitterwirkung. Man führe die Darstellung der Verbindung nur unter großer Vorsicht und nicht in größeren Mengen durch.

Schmp. 35 °C.

Raman  $\tilde{\nu}$  = 2070 (20)/2025 (5,  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ ), 1328 (5), 1093 (5), 1039 (5), 743 (10), 642 (10), 355 (100,  $\nu\text{TeN}$ ), 290 (10), 266 (10), 239 (10), 205 (10) cm<sup>-1</sup>; IR  $\tilde{\nu}$  = 2144 m/2052 vs ( $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ ), 1681 m, 1313 w, 1261m, 1170, 1102 m, 1054 s, 622 s, 527 m cm<sup>-1</sup>.

<sup>19</sup>F NMR  $\delta$  -41.7 (<sup>2</sup>J<sub>F-Te</sub> = 133.9 Hz) (CDCl<sub>3</sub>); -49.6 (DMSO-D<sub>6</sub>) ppm; <sup>13</sup>C NMR  $\delta$  122.5 (<sup>1</sup>J<sub>C-Te</sub> = 215.6 Hz) [{<sup>19</sup>F}, CDCl<sub>3</sub>]; 127.0 (<sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 368.3 Hz) (DMSO-

## 12.4. Synthese der Poly- und Perfluororganotellur(IV)-Verbindungen

D<sub>6</sub>) ppm; <sup>14</sup>N NMR, (CDCl<sub>3</sub>, Δν<sub>1/2</sub> [Hz]) δ -142 (N<sub>β</sub>, 40), -237 (N<sub>γ</sub>, 1100), -275 (N<sub>α</sub>, 1700) (CDCl<sub>3</sub>); -139 (N<sub>β</sub>, 120), -199 (N<sub>γ</sub>, 580), -290 (N<sub>α</sub>, >2000) (DMSO-D<sub>6</sub>) ppm; <sup>125</sup>Te NMR δ 116 (sept) (CDCl<sub>3</sub>); 1152 (m) (DMSO-D<sub>6</sub>) ppm.

EI MS m/z (rel. Int.) 495 [CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>TeTeCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub><sup>+</sup>] (8), 426 [CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>TeTeCF<sub>2</sub><sup>+</sup>] (4), 337 [Te(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>] (2), 324 [M<sup>+</sup>-N<sub>2</sub>] (1), 287 [(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>TeF<sup>+</sup>] (10), 283 [M<sup>+</sup>-CF<sub>3</sub>] (5), 282 [(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>TeN<sup>+</sup>] (5), 268 [(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Te<sup>+</sup>] (10), 199 [CF<sub>3</sub>Te<sup>+</sup>] (40), 69 [CF<sub>3</sub><sup>+</sup>] (100). Auf Elementaranalysen wurde wegen der Erfahrungen mit trockenem **25** verzichtet.

### 12.4.8. Synthese von Bis(2,6-difluorphenyl)diazido-λ<sup>4</sup>-tellan (C<sub>6</sub>F<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Te(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**26**)

Unter stetem Rühren werden bei 0 °C zu einer Lösung von 0.7 mmol (C<sub>6</sub>F<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>TeF<sub>2</sub> in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mmol) Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> getropft. Nach 2 h dampft man die gelbe Suspension ein, wäscht mit 2 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, trocknet noch einige Stunden bei 10<sup>-3</sup> mbar und erhält **26** als gelblichen Feststoff.

Ausbeute 78 %; Schmp. 176 °C.

Raman  $\tilde{\nu}$  = 3091 (30), 2072 (25)/2050 (20, ν<sub>as</sub>N<sub>3</sub>) 1605 (10), 1464 (5), 1440 (5), 1317 (10), 1271 (15), 1154 (10), 1082 (5), 1037 (10), 753 (5), 696 (5), 646 (15), 555 (25), 378 (20), 344 (100, νTeN), 330 (50), 308 (65), 258 (15), 195 (25), 149 (25) cm<sup>-1</sup>; IR  $\tilde{\nu}$  = 3084 m, 2066 s/2049 vs/2038 vs (ν<sub>as</sub>N<sub>3</sub>), 1604 s, 1592 s, 1580 s, 1538 w, 1468 vs, 1457 vs, 1317 m, 1261 m, 1233 s, 1151 m, 1082 m, 1034 w, 985 s, 785 s, 785 s, 753 m, 698 m, 640 br, 555 m, 535 m, 504 m cm<sup>-1</sup>.

<sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ -96.2/-97.3 (m, 2F, 2-F) ppm; <sup>13</sup>C{<sup>19</sup>F} NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 162.5 (br, C2), 136.5 (C4), 134.8 (C3), 105.3 (C1) ppm; <sup>14</sup>N NMR (CDCl<sub>3</sub>, Δν<sub>1/2</sub> [Hz]) δ -139 (N<sub>β</sub>, 80), -191 (N<sub>γ</sub>, 300), -290 (N<sub>α</sub>, 1400) ppm; <sup>125</sup>Te{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 773 (m) ppm.

EI MS m/z (rel. Int.) 356 [M<sup>+</sup> -2N<sub>3</sub>] (100), 242 [C<sub>6</sub>F<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Te<sup>+</sup>] (55), 226 [C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>F<sub>4</sub><sup>+</sup>] (80).

EA ber. für C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Te: C 32.9, H 1.4, N 19.2; gef. C 33.0, H 1.3, N 18.5.

### 12.4.9. Synthese von Trifluormethyltriazido-λ<sup>4</sup>-tellan CF<sub>3</sub>Te(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**27**)

Unter stetem Rühren werden bei 0 °C zu einer Lösung von 0.3 mmol (CF<sub>3</sub>Te)<sub>2</sub> in 5 mL CFCl<sub>3</sub> 1 mmol XeF<sub>2</sub> gegeben. Nach 40 min gibt man in die trübe Lösung 2.2 mmol Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> bei -20 °C, rührt für 15 min bis die Gasentwicklung aussetzt, dampft dann die gelbe Suspension ein, und erhält **27** als gelblichen Feststoff.

Raman  $\tilde{\nu}$  = 2115 (35)/2091 (15)/2070 (15, ν<sub>as</sub>N<sub>3</sub>), 737 (15), 662 (20), 422 (100), 402 (90), 365 (65, νTeN), 278 (50), 198 (50) cm<sup>-1</sup>.

## 12. Versuchsbeschreibungen

$^{19}\text{F}$  NMR (DMSO- $\text{D}_6$ )  $\delta$   $-56.0$  (s) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $\text{D}_6$ )  $\delta$   $128.5$  ( $^1J_{\text{C-F}}$  =  $363.8$  Hz) ppm;  $^{14}\text{N}$  NMR (DMSO- $\text{D}_6$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$  [Hz])  $\delta$   $-140$  ( $N_\beta$ , 120),  $-230$  ( $N_\gamma$ ,  $>2000$ ),  $-260$  ( $N_\alpha$ ,  $>2000$ ) ppm;  $^{125}\text{Te}$  NMR (DMSO- $\text{D}_6$ )  $\delta$   $1406$  (m) ppm.

### 12.4.10. Synthese von Pentafluorphenyltriazido- $\lambda^4$ -tellan $\text{C}_6\text{F}_5\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (**28**)

Unter stetem Rühren werden bei  $0^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von  $0.2$  mmol  $(\text{C}_6\text{F}_5\text{Te})_2$  in  $10$  mL  $\text{CFCl}_3$   $0.7$  mmol  $\text{XeF}_2$  gegeben. Nach  $25$  min gibt man in die trübe Lösung  $1.6$  mmol  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  bei  $-20^\circ\text{C}$ , rührt für  $10$  min bis die Gasentwicklung aussetzt und dampft dann die bräunliche Suspension ein. Gemäß  $^{19}\text{F}$  und  $^{125}\text{Te}$  NMR-Spektren liegen neben **28** noch ca.  $30\%$  der Dismutationsprodukte  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ <sup>26</sup> und  $\text{Te}(\text{N}_3)_4$  (siehe Kapitel 3.2 auf Seite 12 und Lit.<sup>59,194</sup>) vor.

Raman  $\tilde{\nu} = 2110$  (20)/ $2085$  (30)/ $2048$  (15,  $\nu_{\text{asN}_3}$ ),  $1639$  (5),  $1516$  (5),  $1319$  (5),  $1263$  (5),  $1088$  (5),  $803$  (5),  $648$  (15),  $587$  (10),  $536$  (5),  $493$  (20),  $418$  (100),  $381$  (25),  $341$  (95,  $\nu_{\text{TeN}}$ ),  $310$  (30),  $245$  (20),  $222$  (20),  $178$  (30)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^{19}\text{F}$  NMR (DMSO- $\text{D}_6$ )  $\delta$   $-127.6$  (br, 2F, 2-F),  $-147.9$  (br, 1F, 4-F),  $-160.0$  (br, 2F, 3-F) ppm;  $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$  NMR (DMSO- $\text{D}_6$ )  $\delta$   $146.4$  (C-2),  $142.8$  (C-4),  $137.5$  (C-3),  $117.4$  (br, C-1) ppm;  $^{14}\text{N}$  NMR (DMSO- $\text{D}_6$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$  [Hz])  $\delta$   $-140$  ( $N_\beta$ , 120),  $-230$  ( $N_\gamma$ ,  $>2000$ ),  $-260$  ( $N_\alpha$ ,  $>2000$ ) ppm;  $^{125}\text{Te}$  NMR (DMSO- $\text{D}_6$ )  $\delta$   $1277$  (m) ppm.

## 12.5. Synthese der Organotellur(II)azide und -Iodide

### 12.5.1. Lithium-tris(phenyldimethylsilyl)methyltellurolat TpsiTeLi (**29**)

Zu einer Lösung von  $12.0$  mmol  $(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{CH}$  (zuvor bei  $90^\circ\text{C}/10^{-3}$  mbar sublimiert) in  $85$  mL THF tropft man  $13.0$  mmol ( $9.3$  mL) einer frisch filtrierten Lösung von  $\text{MeLi}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $1.6$  M). Der Ether wird fraktioniert abdestilliert und die leicht gelbliche Lösung für  $4$  h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und  $12.1$  mmol feines Tellurpulver zugegeben. Nach weiteren  $3$  h Rühren bei Raumtemperatur ist beinahe alles Tellur abreagiert und die jetzt dunkelbraune Lösung wird durch eine Glasfritte filtriert und mit  $50$  mL *n*-Heptan überschichtet. Nach Kühlen auf  $-25^\circ\text{C}$  auf  $1$  h erhält man **29** als orange Prismen; Ausbeute schwankt stark je nach Lagerung.

$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$  NMR (THF)  $\delta$   $-141$  ppm.

### 12.5.2. Bis(tris(phenyldimethylsilyl)methyl)ditellan (TpsiTe)<sub>2</sub> (**30**)

Zu einer frisch dargestellten Lösung von  $7.4$  mmol TpsiTeLi (**29**) in  $30$  mL THF tropft man langsam unter Eiskühlung eine Lösung von  $3.7$  mmol Iod in  $60$  mL *n*-Pentan. Man rührt  $1$  h bei Raumtemperatur nach und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum. Der schmutzig-braune Rückstand wird mit

Aceton extrahiert und dann mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt. Ein dunkel grünlicher Niederschlag wird abfiltriert und solange mit MeOH und *n*-Pentan gewaschen bis die Extrakte farblos werden. Weitere Reinigung des Produktes erreicht man durch Flashchromatographie an Kieselgel (Merck 60, 70–230 mesh) mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Laufmittel. Rasches Eindampfen dieser Lösungen bei Raumtemperatur ergibt **30** als grüne Prismen. Die Produkte enthalten stets geringe Mengen des Tritellans (TpsiTe)<sub>2</sub>Te sowie von TpsiH.

37% Ausbeute, Schmp. 140 °C (Zers.).

Raman starke Fluoreszenz; IR (KBr) 3068 m, 3046 m, 3028 m, 3014 m, 2985 m, 2956 m, 2896 m, 1948 w, 1879 w, 1814 w, 1588 w, 1565 w, 1486 m, 1425 s, 1403 m, 1307 w, 1253 s, 1245 s, 1191 w, 1155 w, 1104 s, 1069 w, 999 w, 820 vs, 813 vs, 781 s, 736 s, 724 s, 699 vs, 659 s, 637 m, 581, 472 m cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 7.74–7.24 (Ar), 0.44 (Me) ppm; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 140.0/136.3/129.1/127.3 (Ar), 4.1 (Me, <sup>1</sup>J<sub>C-29Si</sub> = 54.2 Hz), -2.3 (Si<sub>3</sub>C) ppm; <sup>29</sup>Si NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ -2.0 ppm; <sup>125</sup>Te{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 442 ppm.

EI MS *m/z* (rel. Int.) 1094 (0.1) [M<sup>+</sup>], 959 (0.1) [M<sup>+</sup> - PhMe<sub>2</sub>Si], 824 (0.1) [M<sup>+</sup> - 2PhMe<sub>2</sub>Si].

### 12.5.3. Tris(phenyldimethylsilyl)methantellurenylodid TpsiTeI (**31**)

Zu einer Lösung von 0.28 mmol (TpsiTe)<sub>2</sub> in 10 mL Benzol werden 0.23 mmol festes Iod in einer Portion zugegeben. Man rührt für eine Stunde bei Raumtemperatur, wobei sich die Farbe von dunkelgrün nach dunkel blaugrün verschiebt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man **31** als dunkelgrünen Feststoff neben geringen Mengen Tpsil und einem leichten Tellurspiegel. Daher sind Ausbeute, Schmelzpunkt sowie Elementaranalysen nicht einheitlich.

IR (KBr) 3068 w, 3025 w, 2957 w, 2896 w, 1953 br, 1886 br, 1818 br, 1618 br, 1585 w, 1486 w, 1425 s, 1308 w, 1249 vs, 1193 w, 1157 w, 1106 s, 1096 s, 1070 m, 998 w, 919 w, 838 vs, 805 vs, 778 s, 735 s, 723 s, 700 s, 661 m, 638 m, 581 m, 473 m, 465 m cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 7.54–7.21 (Ar), 0.55 (Me) ppm; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 138.1/136.4/135.3/129.4/127.5 (Ar), 3.6 (Me, <sup>1</sup>J<sub>C-29Si</sub> = 54.6 Hz), -1.9 (Si<sub>3</sub>C, <sup>1</sup>J<sub>C-29Si</sub> = 31.5 Hz) ppm; <sup>29</sup>Si NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ -0.1 ppm; <sup>125</sup>Te{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 1199 ppm.

### 12.5.4. Tris(phenyldimethylsilyl)methantellurenylazid TpsiTeN<sub>3</sub> (**37**)

Zu einer frisch hergestellten Lösung von **31** aus 0.28 mmol **30** und 0.23 mmol Iod in 10 mL Benzol (siehe vorstehende Vorschrift) werden 10 mL MeCN und 0.67 mmol AgN<sub>3</sub> gegeben und die Mischung für 3 h bei Raumtemperatur

## 12. Versuchsbeschreibungen

gerührt. Dann filtriert man die nunmehr weinrote Lösung durch eine G4-Glasfritte und dampft das Filtrat im Feinvakuum ein.

Raman 3055 (48), 2967 (15), 2903 (32), 2069 (12,  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ ), 1590 (23), 1567 (12), 1193 (10), 1110 (7), 1031 (27), 1001 (100), 787 (15), 659 (55), 621 (17), 597 (11), 473 (11), 425 (35,  $\nu\text{TeN}$ ), 326 (30), 219 (31), 158 (33)  $\text{cm}^{-1}$ ; IR (KBr) 3070 w, 2958 w, 2068 vs ( $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ ), 1938 m, 1618 m, 1486 w, 1425 w, 1384 w, 1309 br, 1248 m, 1225 m, 1154 w, 999 w, 838 s, 810 s, 784 m, 739 m, 721 m, 701 m, 656 w, 635 w, 595 w, 471 w  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  7.48–7.05 (Ar), 0.46 (Me) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  138.0/136.3/129.7/127.7 (Ar), 8.2 ( $\text{Si}_3\text{C}$ ,  $^1J_{\text{C}-29\text{Si}} = 32.3$  Hz), 3.1 (Me,  $^1J_{\text{C}-29\text{Si}} = 54.6$  Hz) ppm;  $^{14}\text{N}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$  [Hz])  $\delta$  -129 ( $\text{N}_\beta$ , 260 Hz), -189 ( $\text{N}_\gamma$ , 650 Hz), ( $\text{N}_\alpha$  nicht detektiert) ppm;  $^{29}\text{Si}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  -2.8 ppm;  $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  1952 ppm.

### 12.5.5. Tris(ethyl dimethylsilyl)methantellurenyliodid **TesiTeI** (32)

Zu einer Lösung von 2.0 mmol  $(\text{EtMe}_2\text{Si})_3\text{CH}$  in 20 mL THF werden 2.4 mmol (2.2 mL) einer frisch filtrierten Lösung von MeLi in  $\text{Et}_2\text{O}$  (1.1 M) getropft. Nach Rückflußkochen für 8 h gibt man nochmals 0.8 mmol (0.7 mL) MeLi-Lösung hinzu und kocht nochmals für 2 h. Die gelbe Lösung wird dann auf 0 °C abgekühlt und 2.8 mmol Tellurpulver werden zugefügt. Nachdem man für 4 h bei Raumtemperatur weitergerührt hat ist das meiste Tellur abreagiert, und man öffnet den Reaktionskolben und erlaubt feuchter Luft den Zutritt unter starkem Rühren. Nach 1 d dampft man vollständig ein, extrahiert den Rückstand mit  $\text{Et}_2\text{O}$  und trocknet den Extrakt über  $\text{MgSO}_4$ . Die so erhaltene Lösung des Tritellans  $(\text{TesiTe})_2\text{Te}$  ( $^{125}\text{Te}$  NMR  $\delta$  498, 352 ppm) titriert man im Anschluß mit einer gesättigten Lösung von Iod in  $\text{Et}_2\text{O}$  bis ein deutlicher Farbumschlag von blau (**TesiTeI**) nach braun erfolgt (Iodüberschuß). Die Lösung wird nun über Faltenfilter vom ausgefallenen Tellur getrennt und zweimal mit einer gesättigten  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung in Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen und Eindampfen erhält man (**32**) als dunkelgrünes Öl (Ausbeute nahe 50 %) relativ niedriger Reinheit. Die Produkte enthalten laut DC bis zu fünf unterschiedliche, nicht präparativ trennbare Verbindungen.

$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  1195 ppm.

### 12.5.6. Tris(ethyl dimethylsilyl)methantellurenylazid **TesiTeN<sub>3</sub>** (33)

Zu einer frisch hergestellten Lösung von 0.5 mmol **32** in 3 mL Toluol gibt man 3 mL MeCN und 0.67 mmol  $\text{AgN}_3$  und rührt für 3 h bei Raumtemperatur. Die entstandene rote Lösung wird durch eine G4-Glasfritte gefiltert und das Filtrat im Feinvakuum eingedampft.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  0.87 (t,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.2\text{ Hz}$ ), 0.71 (q,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 0.17 ( $\text{CH}_3\text{Si}$ ) ppm;  $^{14}\text{N}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$  [Hz])  $\delta$  -127 ( $\text{N}_\beta$ , 64 Hz), -192 ( $\text{N}_\gamma$ , 255 Hz), -372 ( $\text{N}_\alpha$ , 800 Hz) ppm;  $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  2031 ppm.

#### 12.5.7. Synthese von 2,4,6-Tri-*iso*-propylbenzotellurenylazid TripTeN<sub>3</sub> (38)

Zu einer Lösung von 0.6 mmol ( $\text{TripTe}$ )<sub>2</sub> in 10 mL Toluol tropft man 0.6 mmol Iod in Toluol. Nach einer Stunde wird die grüne Lösung im Vakuum auf die Hälfte ihres Volumens aufkonzentriert und 1.2 mmol  $\text{AgN}_3$  werden mit 10 mL MeCN zugegeben. Nach drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur filtriert man durch eine G4-Glasfritte und erhält nach Eindampfen im Vakuum **38** als dunkelroten, öligen Rückstand, der stets mit Spuren von ( $\text{TripTe}$ )<sub>2</sub> verunreinigt ist. Der relativ rasche Zerfall von **38** erlaubte lediglich Charakterisierung durch  $^{125}\text{Te}$  NMR.

$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  2235 ppm.

#### 12.5.8. Synthese von 2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzotellurenylazid Mes\*TeN<sub>3</sub> (39)

In eine Lösung von 0.33 mmol ( $\text{Mes}^*\text{Te}$ )<sub>2</sub> in 25 mL Toluol tropft man 0.33 mmol Iod in 10 mL Toluol und rührt bei Raumtemperatur. Nach einer Stunde wird die grüne Lösung ((**36**)) im Vakuum auf die Hälfte ihres Volumens aufkonzentriert und 0.67 mmol  $\text{AgN}_3$  werden mit 10 mL MeCN zugegeben. Nach drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur filtriert man durch eine G4-Glasfritte und erhält nach Eindampfen im Vakuum **39** als tiefvioletten Rückstand, verunreinigt mit Spuren von ( $\text{Mes}^*\text{Te}$ )<sub>2</sub>.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  7.63 (2H, Ar-*H*), 1.59 (18 H, o-*CMe*<sub>3</sub>), 1.21 (9 H, p-*CMe*<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  159.1 (o-C), 153.3 (p-C), 122.9 (m-C), 115.6 (i-C,  $^1J_{\text{C-}^{125}\text{Te}} = 336\text{ Hz}$ ), 40.5 (o-*CMe*<sub>3</sub>), 35.3 (p-*CMe*<sub>3</sub>), 34.5 (o-*CMe*<sub>3</sub>), 31.3 (p-*CMe*<sub>3</sub>) ppm;  $^{14}\text{N}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$  [Hz])  $\delta$  -130 ( $\text{N}_\beta$ , 50 Hz), -204 ( $\text{N}_\gamma$ , 1200 Hz), -335 ( $\text{N}_\alpha$ , > 1200 Hz) ppm;  $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  1981 ppm.

EI MS  $m/z$  (rel. Int.) 750 (1) [ $(\text{Mes}^*\text{Te})_2$ ], 417 (2) [ $\text{M}^+$ ], 375 (2) [ $\text{M}^+ - \text{N}_3$ ], 319 (3) [ $\text{M}^+ - \text{N}_3 - t\text{Bu}$ ], 245 (80) [ $\text{Mes}^{*+}$ ].

#### 12.5.9. Synthese von Bis(2,6-bis(2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)phenyl)ditellan (2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Te)<sub>2</sub> (34)

Zu einer Suspension von 15 mmol 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>I in 90 mL *n*-Hexan und 20 mL Et<sub>2</sub>O werden 16 mmol (6.4 mL) *n*-BuLi (2.5 M) bei Raumtemperatur zugegeben. Nach 24 h Rühren dampft man die nunmehr klare Lösung im Vakuum ein und nimmt den verbleibenden Rückstand in 60 mL Et<sub>2</sub>O auf und gibt 15 mmol aktiviertes Tellurpulver zu. Nach weiteren 8 h ermöglicht man unter Rühren für

## 12. Versuchsbeschreibungen

16 h Luftzutritt, filtriert, wäscht die dunkelrote Lösung mit Wasser und titriert im Anschluß mit einer gesättigten Lösung von Iod in Et<sub>2</sub>O bis ein deutlicher Farbumschlag von blau (2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>TeI) nach braun erfolgt (Iodüberschuß). Die Lösung wird nun über Faltenfilter vom ausgefallenen Tellur getrennt und zweimal mit einer gesättigten NaHSO<sub>3</sub>-Lösung in Wasser ausgeschüttelt. Man dampft die etherischen Extrakte ein, nimmt in 20 mL THF auf, setzt unter Argon 2.7 mmol (2.7 mL) einer Lösung von Li[B(Et<sub>3</sub>H)] in THF (1 M) tropfenweise zu und rührt bis die Gasentwicklung beendet ist. Man dampft erneut ein und extrahiert den Rückstand mehrmals mit *n*-Pentan und filtriert. Die nunmehr klare, blaue Lösung des Ditellans wird eingeengt und mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Merck 60, 70–230 mesh) mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan als Laufmittel vom enthaltenen 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>I getrennt. Rasches Eindampfen dieser Lösungen ergibt **34** große, violette Prismen (wahrscheinlich ein CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Solvat), die langsam verwittern. Durch Umkristallisation aus 2-Propanol erhält man **34** als kleine grüne Kristalle.

20–30 % Ausbeute abhängig vom Erfolg der chromatographischen Trennung, Schmp. 252–254 °C.

Raman  $\tilde{\nu}$  3038 (25), 2959 (60), 2905 (61), 2865 (47), 1606 (49), 1563 (34), 1461 (36), 1292 (45), 1249 (14), 1171 (18), 1107 (25), 1057 (15), 1005 (31), 956 (14), 884 (40), 599 (23), 501 (28), 199 (100,  $\nu$ TeTe), 147 (27) cm<sup>-1</sup>; IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  3046 w, 2957 vs, 2924 s, 2864 m, 1605 m, 1563 m, 1458 m, 1380 m, 1360 m, 1315 w, 1168 w, 1099 w, 1068 w, 1050 w, 1002 w, 939 w, 873 m, 799 m, 739 w, 648 w cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  7.14 (4H, m-TripH), 7.135 (2H, m-ArH), 6.89 (m, 1H, p-ArH), 2.90 (sept, 4H, p-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz), 2.73 (sept, 4H, o-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz), 1.35 (d, 12H, p-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.30 (d, 12H, o-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.06 (d, 12H, o-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm; <sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  148.7, 147.1, 147.0, 139.2, 129.8, 126.2, 122.1 (C–Te), 121.5, 34.6 (p-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.2 (o-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.33 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.28 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm; <sup>14</sup>Te{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  332 ppm.

EI MS *m/z* (rel. Int.) 1222 (100) [M<sup>+</sup>], 611 (30) [M<sup>+</sup> - *i*Pr], 568 (40) [M<sup>+</sup> - 2*i*Pr].

EA ber. für C<sub>72</sub>H<sub>98</sub>Te<sub>2</sub>: C 70.7, H 8.0; gef. C 70.9, H 8.1.

### 12.5.10. Synthese von 2,6-Bis(2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)benzoltellurenyliodid 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>TeI (**35**)

In eine Lösung von 0.10 mmol **34** in Et<sub>2</sub>O werden 0.10 mmol Iod gegeben. Man rührt für 0.5 h bei Raumtemperatur, wäscht diese Lösung zweimal mit gesättigter NaHSO<sub>3</sub>-Lösung und trocknet über MgSO<sub>4</sub>. Eindampfen ergibt **35** als blaues Pulver.

80–90 % Ausbeute, Schmp. >180 °C (Zers.).

Raman  $\tilde{\nu}$  3043 (20), 2957 (43), 2927 (40), 2865 (32), 1606 (28), 1564 (19), 1459

(21), 1382 (10), 1293 (20), 1552 (10), 1172 (9), 1104 (14), 1056 (19), 883 (17), 602 (10), 544 (7), 497 (15), 202 (100,  $\nu_{\text{TeI}}$ ), 145 (12)  $\text{cm}^{-1}$ ; IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  3049 w, 2955 vs, 2924 s, 2864 s, 1637 br, 1606 m, 1564 w, 1457 m, 1379 m, 1361 m, 1314 m, 1101 m, 1068 w, 1051 w, 1004 w, 940 w, 875 m, 798 m, 734 w, 649 w  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  7.165 (2H, m-ArH), 7.15 (4H, m-TripH), 6.98 (m, 1H, p-ArH), 2.94 (sept, 4H, p-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz), 2.84 (sept, 4H, o-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz), 1.49 (d, 12H, p-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm), 1.25 (d, 12H, o-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.12 (d, 12H, o-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  150.5, 148.1, 144.8, 135.9, 129.7, 127.1, 121.5, 113.7 (C-Te,  $^1J_{\text{C-}^{125}\text{Te}} = 358.6$  Hz), 34.9 (p-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.3 (o-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.5 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm;  $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  944 ppm.

EI MS  $m/z$  (rel. Int.) 738 (90) [ $\text{M}^+$ ], 611 (55) [ $\text{M}^+ - \text{I}$ ], 568 (85) [ $\text{M}^+ - \text{I} - i\text{Pr}$ ], 478 (55) [ $\text{M}^+ - \text{TeI}$ ].

EA ber. für  $\text{C}_{36}\text{H}_{49}\text{ITe}$ : C 58.7, H 6.7, I 17.2; gef. C 59.0, H 6.9, I 17.6.

### 12.5.11. Synthese von 2,6-Bis(2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)benzoltellurenylazid 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>TeN<sub>3</sub> (40)

Zu einer Lösung von 0.075 mmol **35** in Toluol gibt man 0.10 mmol  $\text{AgN}_3$ . Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur hat sich die Farbe der Lösung von blau nach orange verändert. Man filtriert durch eine Glasfritte und erhält nach Eindampfen **40** als braunen Feststoff.

75–80 % Ausbeute, > 135 °C Zersetzung in (**34**), anhand der grünen Farbe ersichtlich).

Raman  $\tilde{\nu}$  3047 (13), 3022 (11), 2957 (38), 2906 (36), 2688 (29), 2709 (6), 2052 (16,  $\nu_{\text{asN}_3}$ ), 1608 (31), 1566 (19), 1460 (22), 1382 (9), 1294 (23), 1252 (8), 1173 (9), 1105 (15), 1056 (12), 1006 (14), 946 (11), 883 (28), 657 (13), 498 (20), 417 (100,  $\nu_{\text{TeN}}$ ), 273 (18), 250 (16), 190 (28), 175 (27), 142 (20)  $\text{cm}^{-1}$ ; IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  3049 w, 2955 vs, 2924 s, 2864 s, 2054 vs ( $\nu_{\text{asN}_3}$ ), 1638 br, 1606 m, 1564 w, 1457 m, 1379 m, 1361 m, 1313 m, 1260 w, 1212 m, 1101 m, 1068 w, 1051 w, 940 w, 875 m, 798 m, 738 w, 649 w, 493 w  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  7.16 (4H, m-TripH), 7.04–6.96 (m, 3H, m/p-ArH), 2.92 (sept, 4H, p-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz), 2.85 (sept, 4H, o-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz), 1.41 (d, 12H, p-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm), 1.27 (d, 12H, o-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.11 (d, 12H, o-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  150.1, 147.5, 143.6, 134.0, 130.5, 127.5, 126.6 (C-Te), 121.7, 34.9 (p-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.3 (o-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.5 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm;  $^{14}\text{N}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$  [Hz])  $\delta$  -127 ( $\text{N}_\beta$ , 330 Hz), -188 ( $\text{N}_\gamma$ , 1150 Hz), ( $\text{N}_\alpha$  nicht sichtbar) ppm;  $^{15}\text{N}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  -127.0 ( $\text{N}_\beta$ ), -186.7 ( $\text{N}_\gamma$ ), -355.3 ( $\text{N}_\alpha$ ) ppm;  $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  1860 ppm.

## 12. Versuchsbeschreibungen

EI MS  $m/z$  (rel. Int.) 653 (30)  $[M^+]$ , 625 (15)  $[M^+ - N_2]$ , 611 (55)  $[M^+ - N_3]$ ,  $v$ , 568 (85)  $[M^+ - N_2 - iPr]$ .

EA ber. für  $C_{36}H_{49}N_3Te$ : C 66.2, H 7.5, N 6.4; gef. C 65.47, H 7.7, N 5.6.

### 12.5.12. Synthese von 2-Dimethylaminomethylbenzoltellurenylidiod

#### 2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>TeI

Zu einer Lösung von 30.6 mmol *N,N*-Dimethylbenzylamin in 150 mL Et<sub>2</sub>O tropft man 36 mmol (14.4 mL) *n*-BuLi. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur dekantiert man die gelbe Lösung vom farblosen Rückstand, wäscht dieses zweimal mit 10 mL Et<sub>2</sub>O, nimmt in 50 mL Et<sub>2</sub>O auf und gibt 30 mmol Tellurpulver zu. Nach weiteren 16 h wird für mind. 10 min trockener Sauerstoff durch die Lösung geleitet. Danach öffnet man den Reaktionskolben, wäscht zweimal mit Wasser und trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Durch Eindampfen erhält man ein rotes Öl, das man in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufnimmt und mit Iod bis zur bleibenden Farbvertiefung titriert. Man rührt 15 h nach und entfernt dann alles Flüchtige im Feinvakuum. Der verbleibende Rückstand wird bei 55 °C/10<sup>-3</sup> mbar fraktioniert sublimiert um das enthaltene (2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Te abzutrennen. Ab 80 °C erhält man reines 2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>TeI als dunkelorange Pulver.

70 % Ausbeute, Schmp. 158 °C.

Die <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C NMR-spektroskopischen Daten sowie die Massenspektren sind im Einklang mit Lit.<sup>201</sup> <sup>125</sup>Te{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  1204 ppm.

### 12.5.13. Synthese von 2-Dimethylaminomethylbenzoltellurenylazid

#### 2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>TeN<sub>3</sub> (41)

Zu einer dunkelorange Lösung von 2 mmol 2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>TeI in 10 mL Toluol/MeCN 1:1 gibt man unter starkem Rühren 2 mmol AgN<sub>3</sub> bei Raumtemperatur. Nach 4 h dekantiert man die jetzt gelbe Lösung von den Niederschlägen, wäscht dies noch mehrmals mit Toluol aus, dampft die vereinigten Extrakte im Vakuum ein und erhält **41** als gelben Feststoff.

95 % Ausbeute, Schmp. 58 °C).

Raman starke Fluoreszenz; IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  3058 w, 3000 w, 2970 w, 2910 br, 2838 w, 2039 vs ( $\nu_{as}N_3$ ), 1989 w, 1628 br, 1584 m, 1458 s, 1439 m, 1408 w, 1354 w, 1313 m, 1297 w, 1260 m, 1205 w, 1177 w, 1154 w, 1146 w, 1101 w, 1026 m, 1002 m, 973 w, 838 s, 746 s, 501 w, 461 m cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.72 (d, 1H, Ar-H), 7.26–7.10 (m, 3H, Ar-H), 3.80 (2H, CH<sub>2</sub>), 2.61 (6H, Me<sub>2</sub>N) ppm; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  137.3, 131.3, 128.6, 126.7, 126.6, 125.9 (C-Te, <sup>1</sup>J<sub>C-125Te</sub> = 328.2 Hz), 66.8 (CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>C-125Te</sub> = 14.6 Hz), 46.7 (Me<sub>2</sub>N) ppm; <sup>14</sup>N NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\Delta\nu_{1/2}$  [Hz])  $\delta$  -131 (N <sub>$\beta$</sub> , 64 Hz), -214 (N <sub>$\gamma$</sub> , 190 Hz), -329 (N <sub>$\alpha$</sub> ,

1150 Hz), (Me<sub>2</sub>N nicht sichtbar) ppm; <sup>15</sup>N NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ -130.5 (N<sub>β</sub>), -214.3 (N<sub>γ</sub>), -334.0 (N<sub>α</sub>), -348.7 (Me<sub>2</sub>N) ppm; <sup>125</sup>Te{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 1630 ppm.

EI MS m/z (rel. Int.) 306 (10) [M<sup>+</sup>], 264 (45) [M<sup>+</sup> -N<sub>3</sub>], 202 (5) [C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>Te<sup>+</sup>].

EA ber. für C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>Te: C 35.3, H 3.9, N 18.3; gef. C 35.6, H 4.0, N 18.3.

### Dallmayr Extra Spezial (verschiedene Modifikationen)

In einer fünftassigen Krups Aroma Café 5 (Artikelnummer 1830-76) werden 37.8 g eines Dallmayr Extra spezial Kafféepulvers\* in einem Melitta Type 2 Papierfilter vorgelegt und mit Trinkwasser nach dem maschinellen Programm aufgebrüht. Eine tiefbraune Lösung wird abgetrennt, noch 20 Minuten ohne Rührung bei 80 °C gehalten und dann ein- bzw. umgesetzt. Wird die Lösung länger als 3 Stunden bei dieser Temperatur unter Luftzutritt aufbewahrt, so muss sie verworfen oder kann für die Reaktion nach KARAGHIOSOFF<sup>282</sup> verwendet werden. Dazu wird die Lösung langsam durch Ausschalten der Heizplatte auf Raumtemperatur gebracht und zwei Stunden stehen gelassen. Zu dem erhaltenen schwarzen Öl werden dann vier Presslinge Saccharose gegeben und kalt weiter umgesetzt. Alternativ kann durch Tempern über ein Wochenende Kafféeanhydrid nach Lit.<sup>282</sup> erhalten werden.

## 12.6. Synthese der Organotellur(I)-Verbindungen<sup>†</sup>

### 12.6.1. Versuchte Darstellung von Te<sub>2</sub>F<sub>2</sub>

3.7 mmol Te-Pulver wurden unter leichtem Erwärmen im Wasserbad in einem großen Schlenkrohr mit 7.4 mmol einer LiBHEt<sub>3</sub>-Lösung in 10 mL THF versetzt. Nach Ende der Gasentwicklung wird die Lösung auf -30 bis -40 °C gekühlt. 3.72 mmol TeF<sub>4</sub> werden bei Raumtemperatur in 5 mL THF gelöst. Die Lösung wurde nun tropfenweise zur gekühlten Telluridlösung gegeben. Es entstanden ein schwarzer fester Niederschlag und eine farblose Lösung. In der Lösung wird weder <sup>19</sup>F noch <sup>125</sup>Te NMR-Resonanz gemessen.

### 12.6.2. Versuchte Darstellung von Te<sub>2</sub>I<sub>2</sub>

Zu 3 mL einer 0.15 M Lösung von Te<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in THF werden 1.8 mmol NaI gegeben. Es tritt augenblickliche Reaktion ein, die Lösung färbt sich braun-rot und wird

\* 500 g Packung, vakuumverpackt, seit Sommer 2004 nur noch als ganze Bohnen erhältlich.

<sup>†</sup>Eine ausführlichere Darstellung der experimentellen Arbeiten findet sich in Lit.<sup>283</sup>

## 12. Versuchsbeschreibungen

weitere 5 min im Dunkeln gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, man erhielt einen schwarz-braunen Rückstand. Dieser enthält keine lösliche Tellurverbindung.

### 12.6.3. Darstellung von $\text{Te}_2(\text{CN})_2$

4 mL einer 0.25 M Lösung von  $\text{Te}_2\text{Br}_2$  in THF (1 mmol) werden in einem großen Schlenkrohr mit 2.2 mmol  $\text{AgCN}$  versetzt. Man erhält eine gelbe Suspension, die über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wird. Nach 5 min Zentrifugation bei 1200 U/min erhält man eine gelbe Lösung und einen farblosen Feststoff als Pellet. Die Lösung wird mittels einer Spritze, möglichst ohne Mitnahme des Feststoffes, in einen kleinen Schlenkkolben dekantiert. Der Rückstand wird erneut mit 3 mL THF extrahiert, zentrifugiert und ca 1.5 h stehen gelassen. Die vereinigten Extrakte wurden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, es bleibt ein schwarz-brauner Rückstand. Dieser wurde mit 10 mL Acetonitril aufgeschlämmt und die Lösung über eine Schlenkfritte in einen tarierten Kolben überführt. Das farblose Filtrat wird im Vakuum langsam vom Lösungsmittel befreit, man erhält einen beigen bis schwach braunen Feststoff, Ausbeute 55 %.

$^{125}\text{Te}$  NMR (THF +  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  538 ppm.

### 12.6.4. Darstellung von $\text{Te}_2(\text{N}_3)_2$

#### Variante A (Reaktion in THF)

2 mL einer 0.25 M Lösung von  $\text{Te}_2\text{Br}_2$  in THF (0.5 mmol) werden mit 1.33 mmol  $\text{AgN}_3$  versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich eine gelbe Lösung über einem braunen Feststoff. Die Lösung wird abdekantiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält ein orange-braunes Öl.

$^{125}\text{Te}$ -NMR (THF +  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  1028 ppm.

#### Variante B (Reaktion in $\text{CH}_3\text{CN}$ )

0.42 mmol  $\text{Te}_2\text{Br}_2$  werden in 10 mL Acetonitril gelöst und 1.33 mmol  $\text{AgN}_3$  zugegeben. Der Ansatz wird ca. 65 h bei 0 °C gerührt. Man erhält eine farblose Lösung sowie einen ockerfarbenen Niederschlag. Über eine Schlenkfritte wird die farblose Flüssigkeit abgetrennt und mit insgesamt 2 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  portionsweise nachgespült. Die Lösung wird im Vakuum auf etwa die Hälfte eingengt und dann eine halbe Stunde bei -25 °C gelagert. Man erhält einen amorphen, farblosen bis beigen Niederschlag. Das Lösungsmittel wird nun vollständig entfernt, es blieb ein schwach beiger, amorpher Feststoff.

$^{125}\text{Te}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  1033 ppm.

## **Anhang**



## A. Details zu den quantenchemischen Rechnungen der einzelnen Kapitel

Die angegebenen Basissätze und Pseudopotentiale wurden, sofern nicht in den genannten Programmpaketen implementiert, von der Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database bezogen.\*

### A.1. Rechnungen an Tellurcyaniden (Kapitel 4)

GAUSSIANO3 auf Itanium2 (64 bit),<sup>126</sup> DFT, MP2(FC) und CCD Methoden, MWB46 large-core und MDF28 small-core Pseudopotentiale mit den entsprechenden cc-pVnZ-PP Basissätzen für Tellur,<sup>69,129,131</sup> und die cc-pVnZ Basissätze für Kohlenstoff- und Stickstoffatome;<sup>284</sup> (sehr) strenge Konvergenzkriterien für **3** bzw. **4** und  $\text{Te}(\text{CN})_6$  mit max. force  $\leq 2/15 \cdot 10^{-6}$  Hartree, root-mean-square force  $\leq 1/10 \cdot 10^{-6}$  Hartree, max. displacement  $\leq 6/60 \cdot 10^{-6}$  Hartree, root-mean-square displacement  $\leq 4/40 \cdot 10^{-6}$  Hartree. Vollrelativistische, direkte 4-Komponenten Dirac-Hartree-Fock und MP2 Rechnungen mit dem DIRAC Programmpaket<sup>285</sup> auf Pentium4, Dirac-Coulomb Hamiltonoperator, relativistischer dual-family-Basissatz für Tellur (20s18p1d+1s1p1d), strenge „kinetic balance“<sup>96</sup> und cc-pVDZ Basissätze für Kohlenstoff- und Stickstoffatome.<sup>284</sup> ELF-Werte berechnet mit dem TopMod Programmpaket,<sup>286</sup> dargestellt mit Molekel 4.2.<sup>287</sup>

Außerdem wurde versucht, die <sup>125</sup>Te NMR-Verschiebung von  $\text{Te}(\text{CN})_2$  (**3**) bezogen auf den Standard  $\text{Me}_2\text{Te}$  mit dem DIRAC Programmpaket<sup>285</sup> zu berechnen.<sup>292–296</sup> Die relativ zuverlässigen Methoden, die zu diesem Zweck für leichtere Elemente (v. a. der ersten und zweiten Periode) angewandt werden können, scheiden für das Tellur wegen der ausgeprägten relativistischen Einflüsse auf die NMR-Verschiebung aus. Dies liegt darin begründet, dass die NMR-Verschiebung hauptsächlich von der elektronischen Umgebung des Atomkernes abhängt, weshalb auch die sonst erfolgreichen Pseudopotentialansätze nicht greifen. Wie aus Tabelle A.1 auf der nächsten Seite ersichtlich ist, hängen die Ergebnisse stark von den gewählten Strukturen und Basissätzen ab,

---

\*Pflichtreferenz: Version 02/25/04, as developed and distributed by the Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory which is part of the Pacific Northwest Laboratory, P.O. Box 999, Richland, Washington 99352, USA, and funded by the U.S. Department of Energy. The Pacific Northwest Laboratory is a multi-program laboratory operated by Battelle Memorial Institute for the U.S. Department of Energy under contract DE-AC06-76RLO 1830.

## A. Details zu den quantenchemischen Rechnungen der einzelnen Kapitel

**Tabelle A.1.:** Berechnete Werte für die  $^{125}\text{Te}$  NMR-Verschiebung von  $\text{Te}(\text{CN})_2$  (**3**) bezogen auf  $\text{Me}_2\text{Te}$ . Vollrelativistische, direkte 4-Komponentenrechnung auf DIRAC-HARTREE-FOCK Niveau mit DIRAC, Abschirmungskonstanten ( $\sigma$ ) und chemische Verschiebung ( $\delta$ ) in ppm. Bezugspunkt („gauge origin“) auf den Koordinaten des Telluratoms.

Molekül	Methode	Struktur	$\sigma$ (tot)	$\sigma$ (dia)	$\sigma$ (para)	$\delta$
$\text{Me}_2\text{Te}$	exp. <sup>288</sup>					$\equiv 0$
	Fægrii + cc-pVDZ	HAALAND <sup>a</sup>	5130.6	5708.9	-578.3	-
	Fægrii <sup>96</sup> + cc-pVDZ <sup>284</sup>	RI-MP2 <sup>b</sup>	5092.3	5709.0	-616.7	-
	Fægrii + cc-pVDZ	RI-MP2	5091.3	5708.6	-617.3	-
	DyallVDZ <sup>289</sup> + cc-pVDZ	RI-MP2	5143.5	5709.0	-565.5	-
	DyallVTZ <sup>290</sup> + cc-pVTZ <sup>284</sup>	RI-MP2	5144.5	5709.1	-564.5	-
	DyallVDZ + AhlrichsDZ <sup>291</sup>	RI-MP2	4923.3	5709.1	-785.7	-
$\text{Te}(\text{CN})_2$	exp. (THF-D <sub>8</sub> )	-	-	-	-	567
	Fægrii+ cc-pVDZ	DHF-opt	4405.5	5729.3	-1323.8	725
	Fægrii+ cc-pVDZ	avg <sup>c</sup>	4040.8	5729.1	-1688.3	1090
	Fægrii+ cc-pVDZ	RI-MP2	4556.7	5729.2	-1172.5	535
	DyallVDZ + cc-pVDZ	RI-MP2	4521.2	5729.1	-1208.0	622
	DyallVTZ + cc-pVTZ	RI-MP2	4655.0	5729.2	-1074.2	490
	DyallVDZ + AhlrichsDZ	RI-MP2	3595.6	5729.1	-2133.5	1328

<sup>a</sup> Struktur aus experimenteller Messung in der Gasphase. <sup>b</sup> Struktur aus vorhergehender Optimierung auf RI-MP2/TZVP-Niveau mit TURBOMOLE. <sup>c</sup> gemittelte Struktur aus anharmonischer Frequenzrechnung auf MP2/cc-pVDZ-Niveau (PP = MDF28) mit GAUSSIAN.

die Absolutwerte der chemischen Verschiebung werden hauptsächlich vom paramagnetischen Term bestimmt; zudem müssen Einflüsse der Elektronenkorrelation wegen der vollrelativistischen Behandlung von vornherein vernachlässigt werden. Eine aussagekräftige und zuverlässige Berechnung ist daher nicht erreicht worden.

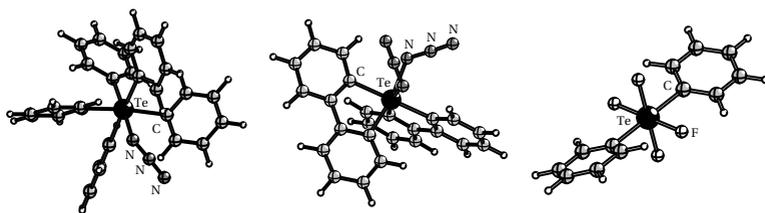
### A.2. Rechnungen an Tellur(vI)-Verbindungen (Kapitel 6)

Die elektronischen Strukturen der  $\text{Me}_x\text{TeF}_{6-x}$  und  $\text{Me}_x\text{Te}(\text{N}_3)_{6-x}$  ( $x = 0-6$ ) Moleküle wurden mit Dichtefunktional- (B3LYP<sup>297,298</sup>) sowie Møller-Plesset-Methoden („frozen core“) zweiter Ordnung berechnet. Verwendet wurden die cc-pVDZ Basissätze von DUNNING für H, C, N und F Atome, sowie die an das relativistische small-core Pseudopotential SDB-MDF28 für Te angepasste cc-pVDZ ((8s6p6d)/[4s3p2d]) Basis.<sup>131,240</sup> Dabei werden die äußeren 4spd Schalen des Tellurs zusammen mit der 5sp Valenzschale berechnet und der innere [Ar] 3d<sup>10</sup>-Kern durch das Pseudopotential ersetzt. Alle Strukturen wurden in redundanten internen Koordinaten optimiert (wenn nicht anders angegeben in  $\mathcal{C}_1$  Symmetrie) bis keine imaginäre Frequenz verblieb (NIMAG = 0). Zudem

wurden auch MP2(FC) Strukturoptimierungen mit AHLRICHS' TZVP Allelektronenbasissätzen (TZVPall) durchgeführt, ursprünglich um damit in GAUSSIAN AIM-Analysen durchzuführen, was jedoch an technischen Problemen scheiterte (zu viele Integrationsdomänen aufgrund der sehr polaren Te–F Bindungen). Die mit GAUSSIANO3 (Rev. B 01)<sup>126</sup> optimierten Strukturen auf MP2(FC)/cc-pVDZ-Niveau mit dem MDF28 Pseudopotential wurden nun für CCSD(T) Singlepoints, ELF-, NBO- und AIM-Analysen verwendet. Die Coupled-Cluster Rechnungen wurden dabei mit dem Programmsystem Molpro,<sup>299</sup> die ELF- bzw. AIM-Analysen mit dem TopMoD-Packet angefertigt.<sup>286</sup> Für Ph<sub>5</sub>TeN<sub>3</sub> (**13**), biphen<sub>2</sub>Te(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**14**) und *trans*-Ph<sub>2</sub>TeF<sub>4</sub> (**15**) wurden Strukturen mit TURBOMOLE5.3<sup>125,241,242,300</sup> auf RI-DFT (Becke-Perdew86 Austausch-Korrelationsfunktional<sup>297,301</sup>) and RI-MP2-Niveau unter Verwendung von SVP und darauffolgend TZVP Basissätzen<sup>291,302</sup> sowie dem large-core MDW46 Pseudopotential<sup>129</sup> für Tellur optimiert. Mit den RI-BP86/TZVP-Strukturen wurden MPI-parallele, numerische Frequenzrechnungen für **13**, **14** und **15** mit dem SNF-Programm<sup>162</sup> durchgeführt.

**A.2.1. Kartesische Koordinaten von  $\text{Ph}_5\text{TeN}_3$ , *cis/trans*-biphen<sub>2</sub>Te(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und  $\text{Ph}_2\text{TeF}_4$  auf dem B3LYP/cc-pVDZ (PP(Te) = MDF28) Niveau**

$\text{Ph}_5\text{TeN}_3$ (13)							
Te	0.015028	-0.030696	-0.179852	H	2.420698	2.001984	0.556823
C	0.144349	-0.272037	2.023219	C	0.827794	4.947577	-0.076262
C	0.151618	-1.546702	2.609528	H	-1.214473	5.134302	-0.766022
C	0.223265	0.857115	2.851735	H	2.822039	4.440180	0.597908
C	0.235469	-1.687037	3.999859	H	1.009766	6.024786	-0.066082
H	0.098006	-2.443024	1.991313	C	2.225103	-0.354715	-0.464413
C	0.302122	0.712944	4.241986	C	2.857790	0.083631	-1.633738
H	0.225059	1.859969	2.423801	C	2.974108	-0.991418	0.531821
C	0.308964	-0.558597	4.820103	C	4.233264	-0.113196	-1.801867
H	0.243242	-2.687628	4.439099	H	2.277142	0.568176	-2.418383
H	0.359884	1.603871	4.872128	C	4.350532	-1.187688	0.358480
H	0.372295	-0.669796	5.905024	H	2.502581	-1.337197	1.452456
C	-2.211217	0.284915	-0.125752	C	4.982381	-0.749211	-0.807509
C	-2.837651	0.814637	1.008120	H	4.718015	0.231750	-2.718698
C	-2.978841	-0.081773	-1.237168	H	4.926371	-1.684959	1.143138
C	-4.228341	0.980160	1.026998	H	6.055805	-0.902704	-0.941567
H	-2.257002	1.101986	1.885887	C	-0.352474	-2.196845	-0.582213
C	-4.368084	0.086880	-1.214726	C	0.523399	-2.899996	-1.414048
H	-2.497968	-0.508613	-2.119004	C	-1.470143	-2.841342	-0.040351
C	-4.994807	0.618361	-0.083985	C	0.287558	-4.251379	-1.692431
H	-4.710079	1.393436	1.916745	H	1.385868	-2.401167	-1.856917
H	-4.959779	-0.200043	-2.087512	C	-1.697181	-4.196007	-0.313068
H	-6.079345	0.749550	-0.068290	H	-2.172208	-2.298809	-0.955472
C	0.360719	2.182124	-0.104789	C	-0.818996	-4.902075	-1.139762
C	-0.655418	3.069699	-0.476129	H	0.972382	-4.793677	-2.349022
C	1.615778	2.680388	0.270264	H	-2.567522	-4.695401	0.119975
C	-0.417940	4.450484	-0.463642	H	-1.000071	-5.957350	-1.357387
H	-1.634926	2.702002	-0.779652	N	-0.080710	0.093408	-2.453444
C	1.843900	4.060412	0.292264	N	-0.511205	1.095973	-2.998754
				N	-0.919424	2.006150	-3.575268

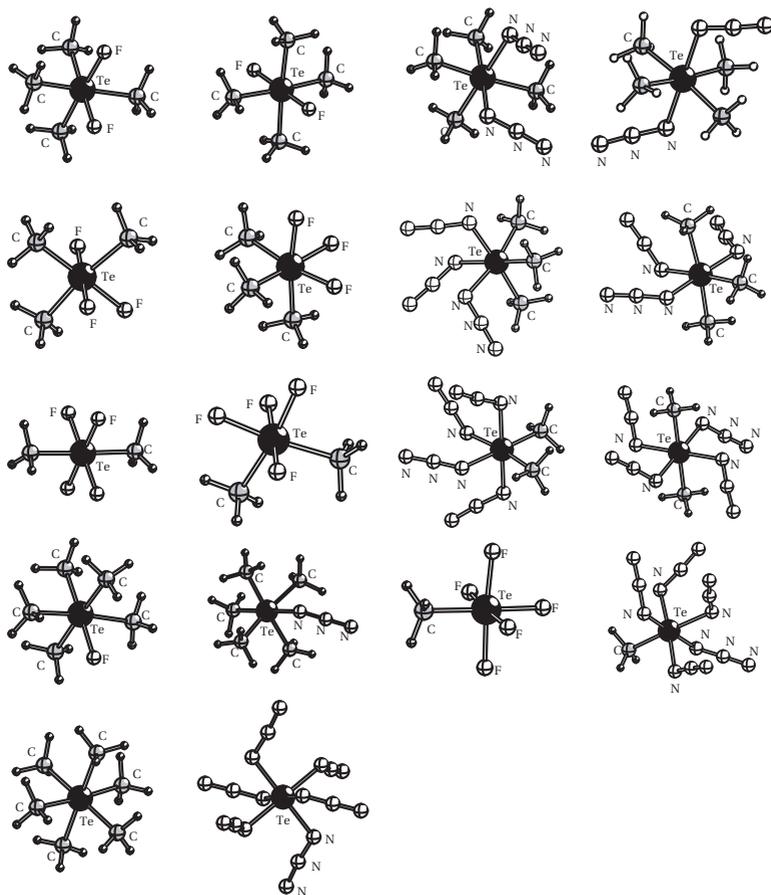


**Abbildung A.1.:** Berechnete Strukturen von  $\text{Ph}_5\text{TeN}_3$  (13), *cis*-biphen<sub>2</sub>Te(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (14) und *trans*- $\text{Ph}_2\text{TeF}_4$  (15) auf dem B3LYP/cc-pVDZ (PP(Te) = MDF28) Niveau.

## A.2. Rechnungen an Tellur(VI)-Verbindungen

<i>cis</i> -biphen <sub>2</sub> Te(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (14)				<i>trans</i> -Ph <sub>2</sub> TeF <sub>4</sub> (15, $\mathcal{D}_2$ -Symmetrie)			
C	0.074191	0.191515	0.069590	Te	-0.000000	0.000000	-0.000000
C	0.064992	0.023014	1.466526	C	-0.000000	-0.000000	2.132318
C	1.211166	0.195539	2.247759	C	1.225507	0.011953	2.798847
C	2.429192	0.420405	1.615550	C	-1.225507	-0.011953	2.798847
C	2.470756	0.581482	0.227145	C	1.212173	0.014015	4.197566
C	1.309538	0.470119	-0.540853	H	2.161909	0.014642	2.243373
C	-1.213753	0.068032	-0.666708	C	-1.212173	-0.014015	4.197566
C	-2.374285	-0.201576	0.080769	H	-2.161909	-0.014642	2.243373
C	-3.624103	-0.326140	-0.520056	C	0.000000	-0.000000	4.893546
C	-3.732543	-0.186513	-1.908547	H	2.159354	0.024530	4.741154
C	-2.589914	0.077495	-2.670690	H	-2.159354	-0.024530	4.741154
C	-1.340721	0.204213	-2.059585	H	0.000000	-0.000000	5.985743
H	1.147988	0.016915	3.329064	C	-0.000000	0.000000	-2.132318
H	3.339817	0.520725	2.209833	C	-1.095952	0.548544	-2.798847
H	3.419697	0.803005	-0.266253	C	1.095952	-0.548544	-2.798847
H	1.370448	0.604611	-1.621960	C	-1.083065	0.544546	-4.197566
H	-4.511657	-0.528000	0.083295	H	-1.936188	0.961893	-2.243373
H	-4.707133	-0.280769	-2.392450	C	1.083065	-0.544546	-4.197566
H	-2.671678	0.188414	-3.754142	H	1.936188	-0.961893	-2.243373
H	-0.465100	0.411829	-2.676718	C	-0.000000	0.000000	-4.893546
Te	-1.939927	-0.395372	2.189849	H	-1.929554	0.969657	-4.741154
C	-1.845937	-2.555013	2.169495	H	1.929554	-0.969657	-4.741154
C	-3.060981	-3.132216	2.580308	H	-0.000000	0.000000	-5.985743
C	-0.751097	-3.330670	1.797754	F	1.911652	-0.441867	-0.000000
C	-3.153305	-4.534295	2.601464	F	0.439453	1.901210	0.000000
C	-4.170169	-2.217200	2.965974	F	-1.911652	0.441867	0.000000
C	-0.860292	-4.725816	1.825648	F	-0.439453	-1.901210	-0.000000
H	0.184078	-2.858220	1.489872				
C	-2.061199	-5.319852	2.227038				
H	-4.078344	-5.022607	2.912141				
C	-3.949447	-0.829557	2.890716				
C	-5.433492	-2.649078	3.406270				
H	-0.008787	-5.346147	1.537559				
H	-2.148896	-6.408235	2.251260				
C	-4.914233	0.107912	3.248441				
C	-6.415917	-1.721742	3.760563				
H	-5.656033	-3.714917	3.477382				
C	-6.164051	-0.348260	3.686650				
H	-4.687731	1.172489	3.188460				
H	-7.389376	-2.078185	4.104550				
H	-6.933855	0.369903	3.976690				
N	-2.401960	1.767500	2.434286				
N	-1.110740	-0.426216	4.254390				
N	-1.480662	2.476328	2.820804				
N	-1.831177	0.031946	5.132883				
N	-0.654315	3.191459	3.173350				
N	-2.463786	0.441295	5.999372				

A. Details zu den quantenchemischen Rechnungen der einzelnen Kapitel



**Abbildung A.2.:** Berechnete Strukturen von  $Me_xTeF_{6-x}$  und  $Me_xTe(N_3)_{6-x}$  ( $x = 0-6$ ) auf dem B3LYP/cc-pVDZ (PP(Te) = MDF28) Niveau.



A. Details zu den quantenchemischen Rechnungen der einzelnen Kapitel

<i>cis</i> -Me <sub>4</sub> Te(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		<i>fac</i> -Me <sub>3</sub> Te <sub>2</sub>		<i>fac</i> -Me <sub>3</sub> Te(N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
Te	2.62655	Te	2.61603	Te	2.61203
N	2.62444	C	2.58647	N	2.61203
C	4.78683	H	3.62682	N	4.64851
H	5.02105	H	2.14250	N	2.76642
H	5.20279	H	1.99389	N	1.90087
H	5.14486	C	0.53431	N	2.41139
C	2.53395	H	0.26200	N	5.12535
H	2.60973	H	0.00000	N	5.64892
H	3.33442	H	0.32458	N	1.09520
H	1.54290	F	2.82156	N	2.30832
C	0.53497	F	2.83775	C	2.66894
H	0.24037	C	2.62317	H	2.09778
H	0.00000	H	3.50459	H	2.26282
H	0.34348	H	2.68994	H	3.73724
C	2.49007	H	1.69365	C	0.36979
H	2.09124	F	4.55319	H	0.04399
H	1.80928	H	2.45668	H	3.64866
H	3.48397	H	1.95056	H	0.00000
N	3.67164	H	0.03130	H	0.03130
N	4.65942	C	2.58765	C	2.22655
N	2.72931	H	3.52832	H	5.49166
N	2.95474	H	1.71334	H	5.81519
N	3.17289	H	2.57915	H	1.71334
				H	5.91809
				H	5.75422
				H	3.73853
				H	2.56200
				H	4.71129
				H	2.64251
				H	2.68782
				H	2.03848
				H	5.28251
				H	3.95936
				H	4.41531
				H	1.41956
				H	5.91911
				H	0.43731
				H	0.09387
				H	0.00000
				H	4.17744
				H	0.20058
				H	2.57965
				H	3.55997
				H	1.75782
				H	2.43172
				H	2.68079
				H	2.21991
				H	2.17173
				H	3.73853

## A.2. Rechnungen an Tellur(VI)-Verbindungen

Meg TeF		Meg TeN <sub>3</sub>		Meg Te			
Te	2.55623	1.98195	2.64453	Te	2.60957	2.65409	2.62643
C	2.57005	1.99826	4.80686	N	2.56011	2.57490	4.79642
H	3.51927	1.54099	5.12621	C	4.79164	2.66382	2.78220
H	1.72943	1.40471	5.19899	H	5.06572	3.62806	3.23324
H	2.50546	3.03764	5.17027	H	5.08762	1.84052	3.45293
C	1.67609	3.94348	2.46716	H	5.27249	2.54212	1.79711
H	2.45936	4.71926	2.46425	C	2.58209	2.72354	0.40245
H	0.99563	4.1174	3.31804	H	3.60786	2.72524	0.00000
H	1.10061	3.99892	1.52851	H	2.03430	1.85169	0.00907
C	2.76329	1.89078	0.51160	H	2.06703	3.65066	0.10281
H	2.74160	2.66763	0.00000	C	0.46913	2.50008	2.74846
H	1.95534	1.04488	0.13384	H	0.00000	2.73581	1.77304
H	3.73279	1.19572	0.34721	H	0.18091	1.51958	3.10611
C	0.58353	1.09149	2.61772	H	0.18227	3.27503	3.49625
H	0.71153	0.00000	2.69208	C	2.54653	4.76528	2.74057
H	0.07723	1.35343	1.67429	H	1.59742	5.12720	2.33447
H	0.00000	1.46682	3.47418	H	2.6310	5.01071	3.81058
F	3.32144	0.13773	2.81099	H	3.38708	5.19883	2.17334
C	4.57066	2.77677	2.67776	C	2.75970	0.42934	2.45207
H	4.76300	3.32677	1.74164	H	2.95620	0.00000	3.44739
H	4.88419	3.45182	3.54219	H	1.80895	0.03918	2.04677
H	5.26388	1.92532	2.76728	H	3.59018	0.18497	1.77166
				N	3.21511	1.66573	5.30055
				N	3.45320	0.79500	5.81341

Meg Te		Meg Te	
Te	2.60957	2.65409	2.62643
C	2.56396	2.63992	4.8197
H	3.57821	2.49097	5.22474
H	2.17285	3.61410	5.15907
H	1.89962	1.83371	5.7293
C	3.43244	4.68291	2.73554
H	3.89027	4.95311	1.76878
H	2.64051	5.40827	2.98668
H	4.20450	4.68672	3.52381
C	0.53395	3.36461	2.60696
H	0.00000	2.82248	1.80211
H	0.05597	3.14374	3.57550
H	0.50104	4.45002	2.44451
C	2.63930	2.79793	0.49314
H	3.63008	2.79148	0.05756
H	2.03329	1.95710	0.00000
H	2.10861	3.74845	0.16215
C	1.88116	0.58662	2.61698
H	0.83237	0.55814	2.95826
H	1.95366	0.15593	1.60485
H	2.50856	0.00000	3.30972
C	4.64807	1.8254	2.54189
H	4.95119	1.46234	3.52790
H	4.86256	1.02244	1.80373
H	5.34815	2.61407	2.22471



## A.2. Rechnungen an Tellur(VI)-Verbindungen

<i>trans</i> -Me <sub>2</sub> Te(N <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>		<i>trans</i> -Me <sub>4</sub> TeF <sub>2</sub>		<i>trans</i> -Me <sub>4</sub> Te(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			
Te	3.13441	2.51463	2.46405	Te	2.62944	2.39773	2.57375
N	3.13441	2.51463	4.61512	C	2.63544	2.40718	4.74192
N	5.25334	2.51463	2.39497	H	3.67305	2.27602	5.08545
N	3.08337	4.67529	2.51091	H	2.25325	3.39202	5.01597
N	1.04522	2.65105	2.47766	H	1.90664	1.60192	5.12676
N	5.84089	2.61056	3.48201	C	0.71406	3.40028	2.60526
N	4.16476	5.20726	2.81329	H	0.90981	4.47761	2.72805
N	0.55082	3.31556	3.34426	H	0.19903	3.19470	1.65415
N	3.23703	3.61334	5.18657	H	0.12647	3.00717	3.45095
N	6.46559	2.76073	4.45470	C	2.72125	2.56563	0.41986
N	3.34018	4.6092	5.81273	H	2.15806	3.46196	0.11731
N	0.00000	3.92423	4.18053	H	3.77792	2.65890	0.12031
N	5.14600	5.79110	3.09343	H	2.27152	1.65158	0.00000
C	3.07278	0.40776	2.64754	C	4.44669	1.21533	2.52744
H	3.24926	0.15934	3.70548	H	4.35683	0.53351	1.86734
H	2.07304	0.07549	2.32283	H	5.32412	1.87370	2.40839
H	3.86925	0.00000	2.00284	H	4.50924	0.64008	3.46394
C	3.12922	2.57434	0.34759	N	3.63405	4.30885	2.72392
H	4.15336	2.36507	0.00946	N	1.59345	0.51902	2.36386
H	2.41604	1.81099	0.00000	N	4.70494	4.36241	2.14805
H	2.80215	3.58240	0.05719	N	0.78419	0.28390	3.26688
				N	5.75487	4.47552	1.62248
				N	0.00000	0.00000	4.10104

# A. Details zu den quantenchemischen Rechnungen der einzelnen Kapitel

<i>mer-Me<sub>2</sub>TeF<sub>3</sub></i>		<i>trans-Me<sub>2</sub>TeF<sub>4</sub></i>		<i>MeTeF<sub>5</sub></i>			
Te	2.45059	2.08257	1.96016	Te	2.44154	1.89948	1.89400
C	2.48463	2.02448	4.08241	C	2.42515	1.81580	3.79603
H	3.53402	2.01672	4.42365	H	4.32437	1.92376	1.99227
H	1.97981	1.10788	4.42365	H	2.62130	1.97262	0.00000
H	1.96111	2.91801	4.45676	C	0.36596	1.90658	1.78433
C	0.61545	1.07533	1.76845	H	0.09669	2.49299	0.89507
H	0.14347	1.42482	0.84121	H	0.04494	0.85912	1.69695
H	0.00000	1.31809	2.64701	H	0.00000	2.37061	2.77080
H	0.84031	0.00000	1.71804	F	2.49479	3.80083	1.97585
F	2.47204	2.04597	0.00000	F	2.55121	0.00000	1.82165
C	4.22645	3.91800	1.76845				
H	4.33558	3.84656	2.64701				
H	5.05457	2.46911	1.71804				
H	4.15234	3.77359	0.84121				
F	1.46331	3.76766	1.95555				
F	3.43696	0.39905	1.94964				

<i>TeF<sub>6</sub></i>	
Te	1.88011
F	1.88011
F	0.00000
F	1.88011
F	3.76021
F	3.76021
F	1.88011
F	1.88011
F	0.00000
F	1.88011
F	1.88011
F	3.76021

### A.3. Rechnungen im Kapitel 8

Die Strukturen von **29** (Anion), (TsiTe)<sub>2</sub>, **37**, **35** und **41** wurden mit TURBOMOLE5.7<sup>125</sup> unter Verwendung von Dichtefunktionalmethoden (m4 Grid, BECKE-PERDEW86 or B3LYP functionals,<sup>297,298,301</sup> teilweise mit (MA)RI-*J*-Näherung) berechnet.<sup>241–244,300,303</sup> Dabei kamen AHLRICHS' SV(P), TZVP and TZVPP Basissätze zum Einsatz,<sup>291,302</sup> bei Telluratomen mit den Stuttgart-Dresden large-core MWB46 ECPs.<sup>129</sup> Alle Strukturen wurden in internen, redundanten Koordinaten optimiert mit SV(P)-Basen und MARI-*J*-Näherung voroptimiert (SCF-Konvergenz bis  $\leq 10^{-7}$  Hartree, Energie konvergiert auf  $\leq 1 \cdot 10^{-6}$  Hartree, max. Norm der Energiegradienten konvergiert auf  $\leq 1 \cdot 10^{-3}$  Hartree; C<sub>1</sub>-Symmetrie soweit nicht anders angegeben), und dann mit analytischem LES (*lowest eigenvalue search*, d. h. nur der niedrigste Eigenwert der Hessematrix wird bestimmt) auf negative Frequenzen untersucht.<sup>163,304,305</sup> Durch Verzerrung der Struktur entlang auftretender negativer Moden wurde weiteroptimiert, bis ein stationärer Punkt erreicht war. Von diesen Strukturen aus wurde anschließend mit TZVP und TZVPP Basissätzen fortgesetzt. Zur Überprüfung des Einflusses der MARI-*J*-Näherung wurden für **37** und **41** auch MPI-parallele Strukturoptimierungen auf B3LYP/TZVPP-Niveau (m4 Grid, 16 Intel Xeon CPUs) mit TURBOMOLE5.6 durchgeführt.<sup>306</sup> Zusätzlich wurden für **41** auch Strukturen auf MP2-Niveau mit RI-Näherung optimiert.<sup>127,128</sup>

### A.4. Praktische Durchführung von *ELF*-Analysen

Das Programmpaket ToPMoD ist freie Software.<sup>286</sup> Da mich immer wieder Fragen erreicht haben, wie die Durchführung erfolgen muss, und da die Dokumentation des ToPMoD-Programms zu knapp ist, im Folgenden eine kleine Anleitung zur Reproduktion der durchgeführten Rechnungen.

#### **top\_grid**

Das Programm `top_grid` berechnet den Wert der *ELF* für eine bestimmte Zahl von Raumteilen, deren Volumina durch die Eingabe bestimmt werden.

1. **\*.wfn** angeben: Hier die aus GAUSSIAN exportierte **\*.wfn** Datei angeben (out=wfn Karte im **\*.gjf** setzen). Diese muss sich im aktuellen Verzeichnis befinden und ggf. nach Unix-Codierung umgewandelt worden sein.
2. output density: **nein**, außer wenn später auch AIM-Analyse gewünscht wird.
3. die angegebenen Raumkoordinaten wie angegeben kopieren.

## A. Details zu den quantenchemischen Rechnungen der einzelnen Kapitel

4. **intervals:** Diese Eingabe bestimmt die Dichte der berechneten Raumschnitte, mittels  $\frac{\text{Raumkante}(x,y,z)}{\text{Schritt}}$  lassen sich die Eingaben berechnen. Ich empfehle für die Schrittlänge (grid increment) mind. 0.5, als Standard 0.1 und für sehr genaue Rechnungen 0.05.

Das Programm beendet sich bei korrektem Lauf mit der Meldung „STOP normal termination“. Man erhält eine Dateien \*\_elf.stf (ELF) und \*\_rho.stf (AIM).

### top\_bas

Das Programm top\_bas ordnet die erzeugten Raumpunkte jeweils einem *basin* zu.

1. type of function: **elf**
2. **\*.wfn**
3. accuracy: **0** für kleine Moleküle, **1** als Standard
4. find attractors: **y**
5. search mode: **0** (vollautomatische Suche über den gesamten Raum)
6. assign grid points: **y**, außer wenn die ausgegebenen Attraktorzuordnungen als falsch erkannt werden. Dann muss nach Eingabe von **n** die Datei temp.bas manuell korrigiert werden.

Ein zweiter Lauf mit Eingabe **aim** (bei 1.) muss für AIM-Analysen durchgeführt werden.

### top\_pop

Das Programm top\_pop analysiert die Population und Varianz für die in top\_bas erzeugten *basins*. Man erhält die Dateien \*\_ebas.stf (ELF) und \*\_rbas.stf (AIM).

1. **\*.wfn**
2. threshold: **7** als Standard
3. number of ELF and AIM basins considered: **0 0** (alle betrachten)

Zur Visualisierung verwendet man am besten das Programm SciAN (nur für IRIX Workstations),<sup>132</sup> oder das unter Linux lauffähige Vis5D (ursprünglich für die Meteorologie entwickelt). Man erzeugt zunächst mit bas\_to\_syn

#### A.4. *Praktische Durchführung von ELF-Analysen*

eine Farbcode-Datei (Typ: `syn`) und wandelt dann mit `sbf_to_stf` bzw. `sbf_to_v5d` in das Ausgabeformat um.

Die Automatisierung von *ELF*-Analysen kann, besonders für den Batchbetrieb, durch ein `perl`-Skript erreicht werden, das beim Autor (isw) erhältlich ist.

*A. Details zu den quantenchemischen Rechnungen der einzelnen Kapitel*

## B. Kristallstrukturanalysen

Zur Röntgenstrukturanalyse standen am Department Diffraktometer mit Flächendetektion (STOE & Cie. IPDS, NONIUS Kappa-CCD und SIEMENS P4 mit SMART Area-Detektor) und Tieftemperatureinheit sowie ein Einkristalldiffraktometer mit Szintillationszähler (NONIUS CAD4) zur Verfügung. Luftempfindliche Kristalle wurden mit perfluoriertem Öl ummantelt und auf einer Glaskapillare montiert. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (SHELXS), und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate im Vollmatrixverfahren auf  $F^2$ -Werten verfeinert (SHELXL).<sup>307</sup> Die Abbildungen erfolgten, sofern nicht anders angegeben, mit Schwingungsellipsoiden von 40 % Wahrscheinlichkeit.

Auf die Angabe von vollständigen Atomkoordinaten und Auslenkungsparametern wurde an dieser Stelle verzichtet. Diese können entweder auf Anfrage kostenfrei vom Cambridge Crystallographic Centre (CCDC, 12 Unions Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)) unter Angabe der Hinterlegungsnummern (in den folgenden Tabellen) oder vom Autor angefordert werden.

## B. Kristallstrukturanalysen

**Tabelle B.1.:** Kristallstrukturdaten für [pyH][Te(N<sub>3</sub>)<sub>5</sub>] (**2b**), [pyrH]<sub>4</sub>[TeF<sub>5</sub>]<sub>2</sub>[Te<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>6</sub>] und Te(CN)<sub>2</sub> (**3**).

	[pyH][Te(N <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ] ( <b>2b</b> )	[pyrH] <sub>4</sub> [TeF <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> [Te <sub>2</sub> O <sub>2</sub> F <sub>6</sub> ]	Te(CN) <sub>2</sub> ( <b>3</b> )
Summenformel	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>16</sub> Te	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> F <sub>16</sub> N <sub>4</sub> Te <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Te
Molmasse [Da]	417.81	1166.80	179.63
Temperatur [K]	200	200	193
Kristallgröße [mm]	0.14×0.22×0.30	0.07×0.20×0.30	0.6×0.1×0.08
Farbe, Habitus	gelbe Plättchen	farblose Quader	farblose Nadeln
Kristallsystem	triklin	monoklin	hexagonal
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P <sub>21</sub> /c	R $\bar{3}c$
a [Å]	7.6459(1)	10.1509(2)	16.2881(7)
b [Å]	10.3875(1)	20.0739(3)	16.2881(7)
c [Å]	10.5173(2)	7.9950(1)	21.267(1)
$\alpha$ [°]	117.6238(8)	90	90
$\beta$ [°]	91.5610(9)	105.8894(8)	90
$\gamma$ [°]	107.847(1)	90	120
V [Å <sup>3</sup> ]	690.13(2)	1566.88(4)	4886.3(4)
Z	2	2	36
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	2.011	2.473	2.198
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.184	3.810	5.321
F(ooo)	400	1080	2808
$\theta$ -Bereich [°]	3.4–27.5	3.3–27.5	4.80–58.32
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 9 -13 ≤ k ≤ 13 -13 ≤ l ≤ 13	-13 ≤ h ≤ 13 -26 ≤ k ≤ 26 -10 ≤ l ≤ 10	-10 ≤ h ≤ 19 -21 ≤ k ≤ 13 -28 ≤ l ≤ 28
gesammelte Reflexe	10103	36947	7815
davon unabhängig	3134 ( $R_{\text{int}} = 0.0376$ )	3586 ( $R_{\text{int}} = 0.0733$ )	1378 ( $R_{\text{int}} = 0.0414$ )
davon beobachtet	2940	2947	943
$R_1$ , $wR_2$ (2 $\sigma$ )	0.0228, 0.0545	0.0291, 0.0597	0.0370, 0.1079
$R_1$ , $wR_2$ (alle)	0.0257, 0.0554	0.0427, 0.0637	0.0511, 0.1159
Max./min. Transm.	0.7852, 0.6412	0.7735, 0.4291	1.00, 0.665
Daten/Restr./Param.	3134/0/223	3586/0/212	1378/0/56
GOOF $F^2$	1.160	1.077	1.084
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	0.370/-1.106	0.981/-1.129	1.319/-1.841
CCDC	215495	–	244701
Gerät	KappaCCD	KappaCCD	P4 CCD
Messung/Lösung	Mayer	Mayer	Gálvez-Ruiz/Nöth

**Tabelle B.2.:** Kristallstrukturdaten für  $Mes_2Te$  (5),  $Mes_2TeF_2$  (7) und  $(Mes_2TeCN)_2O \cdot CH_2Cl_2$  (12).

	$Mes_2Te$ (5)	$Mes_2TeF_2$ (7)	$(Mes_2TeCN)_2O \cdot CH_2Cl_2$ (12)
Summenformel	$C_{18}H_{22}Te$	$C_{18}H_{22}F_2Te$	$C_{39}H_{46}N_2Cl_2OTe_2$
Molmasse [Da]	365.96	403.96	884.90
Temperatur [K]	295	200	200
Kristallgröße [mm]	0.57×0.53×0.17	0.12×0.20×0.23	0.05×0.07×0.10
Farbe, Habitus	farblose Blöcke	farblose Blöcke	farblose Blöcke
Kristallsystem	monoklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$C2/c$	$P\bar{1}$	$Pbcn$
$a$ [Å]	13.0504(8)	8.1467(1)	15.9007(3)
$b$ [Å]	9.316(1)	9.6899(2)	16.7784(3)
$c$ [Å]	13.642(2)	11.1943(2)	14.8593(3)
$\alpha$ [°]	90	82.4558(7)	90
$\beta$ [°]	102.901(9)	76.0096(8)	90
$\gamma$ [°]	90	74.1637(8)	90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	1616.6(3)	822.91(2)	3964.3(1)
$Z$	4	2	4
$\rho_{calc}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.504	1.630	1.483
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.826	1.819	1.637
$F(000)$	728	400	1760
$\theta$ -Bereich [°]	2.71–23.96	3.6–27.5	3.2–27.5
Indexbereich	-14 ≤ $h$ ≤ 14 -10 ≤ $k$ ≤ 0 -15 ≤ $l$ ≤ 0	-10 ≤ $h$ ≤ 10 -12 ≤ $k$ ≤ 12 -14 ≤ $l$ ≤ 14	-20 ≤ $h$ ≤ 18 -21 ≤ $k$ ≤ 20 -19 ≤ $l$ ≤ 18
gesammelte Reflexe	1330	16219	68732
davon unabhängig	1268 ( $R_{int} = 0.021$ )	3739 ( $R_{int} = 0.040$ )	4525 ( $R_{int} = 0.096$ )
davon beobachtet	1236	3390	3253
$R_1, wR_2$ ( $2\sigma$ )	0.0220, 0.0598	0.0333, 0.0817	0.0379, 0.0866
$R_1, wR_2$ (alle)	0.0226, 0.0604	0.0387, 0.0841	0.0641, 0.0976
Max./min. Transm.	0.9981, 0.7958	0.8215, 0.7360	0.9497, 0.8751
Daten/Restr./Param.	1268/0/91	3739/0/190	4525/0/209
GOOF $F^2$	1.154	1.111	1.056
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	0.666/−0.432	1.041/−1.008	1.034/−1.055
CCDC	263753	263338	263337
Gerät	CAD4	KappaCCD	KappaCCD
Messung/Lösung	Polborn	Mayer	Mayer

## B. Kristallstrukturanalysen

**Tabelle B.3.:** Kristallstrukturdaten für  $Ph_5TeN_3$  (13),  $biphen_2Te(N_3)_2$  (14) und  $trans-Ph_2TeF_4$  (15).

	$Ph_5TeN_3$ (13)	$biphen_2Te(N_3)_2$ (14)	$trans-Ph_2TeF_4$ (15)
Summenformel	$C_{30}H_{25}N_3Te$	$C_{24}H_{16}N_6Te$	$C_{12}H_{10}F_4Te$
Molmasse [Da]	555.13	516.03	357.80
Temperatur [K]	295(2)	295(2)	295(2)
Kristallgröße [mm]	$0.53 \times 0.30 \times 0.13$	$0.53 \times 0.30 \times 0.10$	$0.57 \times 0.43 \times 0.13$
Farbe, Habitus	gelbe Plättchen	gelbe Parallelepipede	farblose Blöcke
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
$a$ [Å]	10.411(2)	8.350(2)	6.6539(9)
$b$ [Å]	17.363(4)	27.805(6)	7.299(1)
$c$ [Å]	13.854(2)	9.803(2)	7.820(1)
$\beta$ [°]	92.13(2)	114.60(1)	66.84(1) <sup>a</sup>
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	2502.5(9)	2069.5(7)	297.77(7)
$Z$	4	4	1
$\rho_{calc}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.473	1.656	1.995
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.211	1.462	2.522
$F(000)$	1112	1016	170
$\theta$ -Bereich [°]	2.35–23.98	2.68–23.97	3.11–23.97
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11$ $0 \leq k \leq 19$ $-15 \leq l \leq 0$	$-9 \leq h \leq 8$ $0 \leq k \leq 31$ $0 \leq l \leq 11$	$-7 \leq h \leq 7$ $-8 \leq k \leq 0$ $-8 \leq l \leq 7$
gesammelte Reflexe	4091	3446	1016
davon unabhängig	3915 ( $R_{int} = 0.0164$ )	3242 ( $R_{int} = 0.0158$ )	933 ( $R_{int} = 0.0109$ )
davon beobachtet	3360	2640	932
$R_1, wR_2$ ( $2\sigma$ )	0.0309, 0.0796	0.0267, 0.0575	0.0220, 0.0540
$R_1, wR_2$ (alle)	0.0403, 0.0848	0.0398, 0.0627	0.0220, 0.0540
Max./min. Transm.	0.8938, 0.5806	0.9996, 0.8880	0.9980, 0.7088
Daten/Restr./Param.	3915/0/307	3242/0/280	933/0/79
GOOF $F^2$	1.165	1.111	1.168
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	0.736/–0.556	0.579/–0.338	0.934/–0.754
CCDC	255732	255733	255734
Gerät	CAD4	CAD4	CAD4
Messung/Lösung	Polborn	Polborn	Polborn

<sup>a</sup>  $\alpha = 60.50(1)$ ,  $\gamma = 69.29(1)^\circ$ .

**Tabelle B.4.:** Kristallstrukturdaten für (4-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Te)<sub>2</sub> (**19**), (C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Te)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (**23**) und (C<sub>6</sub>F<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Te(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**26**).

	(4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> Te) <sub>2</sub> ( <b>19</b> )	(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> Te) <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ( <b>23</b> )	(C <sub>6</sub> F <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Te(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>26</b> )
Summenformel	C <sub>14</sub> F <sub>14</sub> Te <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub> F <sub>8</sub> Te <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> F <sub>4</sub> N <sub>6</sub> Te
Molmasse [Da]	689.33	949.04	437.81
Temperatur [K]	200	200	200
Kristallgröße [mm]	0.03×0.09×0.37	0.02×0.10×0.10	0.07×0.20×0.26
Farbe, Habitus	gelbe Quader	rote Nadeln	gelbliche Stäbchen
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>c2/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P<math>\bar{1}</math></i>
<i>a</i> [Å]	29.519(6)	11.1563(6)	7.5448(2)
<i>b</i> [Å]	6.1941(8)	7.2559(4)	9.8636(2)
<i>c</i> [Å]	18.932(3)	15.3136(9)	11.3422(3)
$\beta$ [°]	99.93(2)	111.312(2)	91.4537(8) <sup>a</sup>
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3410(1)	1154.9(1)	730.08(3)
<i>Z</i>	8	2	2
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	2.686	2.729	1.992
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	3.567	9.515	2.089
<i>F</i> (000)	2512	860	416
$\theta$ -Bereich [°]	2.2–23.8	2.9–19.8	3.2–27.5
Indexbereich	-33 ≤ <i>h</i> ≤ 33 -6 ≤ <i>k</i> ≤ 6 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -6 ≤ <i>k</i> ≤ 6 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
gesammelte Reflexe	9082	6043	11028
davon unabhängig davon beobachtet	2559 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.101)	1040 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.056)	3305 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.046)
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (2 $\sigma$ )	0.0512, 0.1255	0.0256, 0.0563	0.0245, 0.0569
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle)	0.0592, 0.1306	0.0342, 0.0607	0.0274, 0.0583
Max./min. Transm.	0.8938, 0.5806	0.6411, 0.3476	0.8923, 0.7278
Daten/Restr./Param.	2559/0/271	1040/0/145	3305/0/208
GOOF <i>F</i> <sup>2</sup>	0.979	1.190	1.052
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	1.376/–2.201	0.400/–0.381	0.495/–1.151
CCDC	211267	211268	211269
Gerät	IPDS	KappaCCD	KappaCCD
Messung/Lösung	Mayer	Mayer	Mayer

<sup>a</sup>  $\alpha = 114.1008(8)$ ,  $\gamma = 106.2896(8)$  °.

## B. Kristallstrukturanalysen

**Tabelle B.5.:** Kristallstrukturdaten für *TpsiTeLi* · 4 THF (**29**), (*TpsiTe*)<sub>2</sub> (**30**) und *TpsiTeN<sub>3</sub>* · C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (**37**).

	<i>TpsiTeLi</i> · 4 THF ( <b>29</b> )	( <i>TpsiTe</i> ) <sub>2</sub> ( <b>30</b> )	<i>TpsiTeN<sub>3</sub></i> · C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ( <b>37</b> )
Summenformel	C <sub>41</sub> H <sub>65</sub> LiO <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> Te	C <sub>50</sub> H <sub>66</sub> Si <sub>6</sub> Te <sub>2</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> N <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> Te
Molmasse [Da]	840.74	1090.77	626.47
Temperatur [K]	193(2)	193(2)	193(2)
Kristallgröße [mm]	0.15 × 0.15 × 0.10	0.20 × 0.15 × 0.10	0.12 × 0.18 × 0.30
Farbe, Habitus	orange Prismen	grüne Prismen	fahlrote Nadeln
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> <sub>21</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> <sub>21</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> <sub>21</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	14.039(2)	13.5963(9)	15.719(3)
<i>b</i> [Å]	18.740(2)	14.8897(9)	10.579(2)
<i>c</i> [Å]	16.900(2)	13.9463(9)	20.952(4)
β [°]	91.287(2)	114.390(1)	110.38(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	4445.1(9)	2571.4(3)	3266(1)
<i>Z</i>	4	2	4
ρ <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.256	1.409	1.274
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.786	1.306	1.040
<i>F</i> (000)	1760	1108	1276
θ-Bereich [°]	3.24–49.42	3.28–46.50	2.82–58.72
Indexbereich	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 16 –21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 –19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 –16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 –15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	–19 ≤ <i>h</i> ≤ 18 –7 ≤ <i>k</i> ≤ 14 –27 ≤ <i>l</i> ≤ 25
gesammelte Reflexe	22388	11321	9427
davon unabhängige	3531	3062	3239
davon beobachtet	7352 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0629)	3602 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0330)	3748 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0342)
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (2 σ)	0.0447, 0.0930	0.0273, 0.0647	0.0558, 0.1721
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle)	0.1023, 0.0998	0.0359, 0.0675	0.0650, 0.1838
Max./min. Transm.	0.9132/0.7463	0.8240/0.7378	1.000/0.3470
Daten/Restr./Param.	7352/0/457	3602/0/268	3748/0/316
GOOF F <sup>2</sup>	0.804	1.009	0.998
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	1.184/–0.566	0.502/–0.337	1.269/–0.583
CCDC			
Gerät	P4 CCD	P4 CCD	P4 CCD
Messung/Lösung	Suter	Suter	Gálvez-Ruiz/Nöth

**Tabelle B.6.:** Kristallstrukturdaten für Mes\*TeI (36) und TpsiTeI (31).

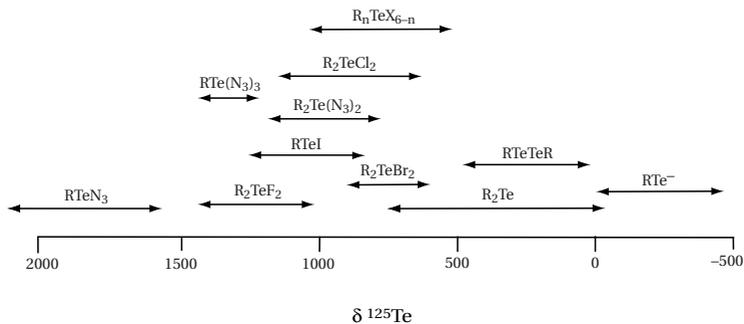
	Mes*TeI (36)	TpsiTeI (31)
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> I <sub>2</sub> Te	C <sub>25</sub> H <sub>33</sub> ISi <sub>3</sub> Te
Molmasse [Da]	499.91	672.28
Temperatur [K]	200	200
Kristallgröße [mm]	0.35×0.08×0.05	0.22×0.4×0.4
Farbe, Habitus	grüne Nadeln	dunkelgrüne Rhomben
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	17.801(4)	16.068(3)
<i>b</i> [Å]	6.023(1)	17.253(4)
<i>c</i> [Å]	18.504(4)	9.886(2)
$\beta$ [°]	100.47(3)	101.18(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1950.9(7)	2688.5(9)
<i>Z</i>	4	4
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.702	1.661
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	3.099	2.400
<i>F</i> (000)	968	1320
$\theta$ -Bereich [°]	2.24–25.85	1.29–28.20
Indexbereich	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -7 ≤ <i>k</i> ≤ 7 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -10 ≤ <i>l</i> ≤ 11
gesammelte Reflexe	13085	15312
davon unabhängig	3761	4847
davon beobachtet	3019 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0592)	3757 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0341)
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (2 $\sigma$ )	0.0334, 0.0898	0.0414, 0.1059
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle)	0.0448, 0.0939	0.0562, 0.1128
Max./min. Transm.	0.5426, 0.8766	1.0, 0.7246
Daten/Restr./Param.	3761/0/181	4847/0/271
GOOF <i>F</i> <sup>2</sup>	0.955	1.014
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	0.808/-1.242	1.745/-1.233
CCDC	-	-
Gerät	KappaCCD	P4 CCD
Messung/Lösung	Mayer/Schwab	Nöth

B. Kristallstrukturanalysen

**Tabelle B.7.:** Kristallstrukturdaten für 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>TeI (35), 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>TeN<sub>3</sub> (40) und 2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>TeN<sub>3</sub> (41).

	2,6-Trip <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> TeI (35)	2,6-Trip <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> TeN <sub>3</sub> (40)	2-Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> TeN <sub>3</sub> (41)
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>49</sub> ITe	C <sub>36</sub> H <sub>49</sub> N <sub>3</sub> Te	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> Te
Molmasse [Da]	736.25	651.38	303.83
Temperatur [K]	200(3)	200(3)	295(2)
Kristallgröße [mm]	0.33×0.21×0.06	0.43×0.31×0.20	0.17×0.33×0.53
Farbe, Habitus	dunkelblaue Plättchen	braune Quader	gelbe Quader
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pbcm</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	12.0621(8)	10.9540(8)	9.268(2)
<i>b</i> [Å]	25.666(2)	12.0599(8)	11.039(1)
<i>c</i> [Å]	10.965(1)	25.553(2)	22.333(5)
$\beta$ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3394.5(5)	3376(1)	2284.8(8)
<i>Z</i>	4	4	8
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.441	1.282	1.767
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.807	0.908	2.573
<i>F</i> (000)	1480	1352	1168
$\theta$ -Bereich [°]	2.02–23.99	1.59–24.02	2.86–23.96
	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12	0 ≤ <i>h</i> ≤ 10
	–27 ≤ <i>k</i> ≤ 29	–13 ≤ <i>k</i> ≤ 13	–12 ≤ <i>k</i> ≤ 0
	–12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	–26 ≤ <i>l</i> ≤ 29	0 ≤ <i>l</i> ≤ 25
gesammelte Reflexe	18748	18450	1795
davon beobachtet	1792	2015	1586
davon unabhängig	2718 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.1105)	2721 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0928)	1794 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0114)
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (2 $\sigma$ )	0.0448, 0.0984	0.0419, 0.1011	0.0246, 0.0660
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle)	0.0741, 0.1070	0.0618, 0.1072	0.0287, 0.0683
Max./min. Transm.	0.7497/0.4403	0.7655/0.8420	0.9990/0.7942
Daten/Restr./Param.	2718/0/190	2721/18/212	1794/0/129
GOOF <i>F</i> <sup>2</sup>	0.909	0.999	1.110
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	0.974/–0.711	0.689/–0.425	0.595/–0.507
CCDC			
Gerät	CAD4	IPDS	CAD4
Messung/Lösung	Polborn	Mayer/Schwab	Polborn

## C. NMR-Daten



**Tabelle C.1.:** Tabellarische Übersicht von NMR-Verschiebungen ausgewählter Tellurverbindungen, nach Oxidationsstufen I, II, IV und VI unterteilt. Gemessen in  $\text{CDCl}_3$  mit JEOL 400e bei 25 °C, außer wenn anders angegeben.

Verbindung	Lit.	Lsm.	$^{125}\text{Te}$ -shift	$^{19}\text{F}$ -shift
(MeTe) <sub>2</sub>			53	–
(PhTe) <sub>2</sub>			440	–
(CF <sub>3</sub> Te) <sub>2</sub>			702	–26.1
(MesTe) <sub>2</sub>			216	–
(TripTe) <sub>2</sub>		C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	204	–
(Mes*Te) <sub>2</sub>		C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	566	–
(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Te) <sub>2</sub> ( <b>16</b> )	100,186		316	–114.5/–149.4/–159.3
(CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> Te) <sub>2</sub> ( <b>19</b> )			338	–56.9/–113.0/–138.7
(TsiTe) <sub>2</sub>	196,205		365	–
(TsiTe) <sub>2</sub> Te	196,205		352/503	–
(TpsiTe) <sub>2</sub> ( <b>30</b> )			469	–
(2-NMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Te) <sub>2</sub>			373	–
Te(CN) <sub>2</sub> ( <b>3</b> )		[D <sub>8</sub> ]THF	576	–
Me <sub>2</sub> Te			≡ 0	–
Ph <sub>2</sub> Te			729	–
Mes <sub>2</sub> Te ( <b>5</b> )	102		276	–
Trip <sub>2</sub> Te ( <b>6</b> )			175	–
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Te	308	CD <sub>3</sub> CN	1368	–21.1
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> TeLi ( <b>17</b> )		Et <sub>2</sub> O	–323	–114.6/–164.8/–166.1
4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> TeLi ( <b>18</b> )		Et <sub>2</sub> O	–222	–56.7/–114.2/–146.6
TsiTeLi	196,205	THF	–287	–
TsiTe <sub>2</sub> Li	196,205	THF	–32/–190	–
TpsiTeLi ( <b>29</b> )		THF	–141	–

### C. NMR-Daten

**Tabelle C.1.:** Tabellarische Übersicht von NMR-Verschiebungen ausgewählter Tellurverbindungen, nach Oxidationsstufen I, II, IV und VI unterteilt. Gemessen in CDCl<sub>3</sub> mit JEOL 400e bei 25 °C, außer wenn anders angegeben (Fortsetzung).

Verbindung	Lit.	Lsm.	<sup>125</sup> Te-shift	<sup>19</sup> F-shift
(C <sub>6</sub> F <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Te			203	-89.5
(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Te			305	-115.4/-149.2/-159.0
(4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Te			397	-57/-115.3/-138.2
( <i>n</i> -Butyl) <sub>3</sub> P=Te			362	-
(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> ( <b>20</b> )	193		762	-107.1/-150.7
(2-Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Te			563	-
2-Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> TeF			1831	-245.9
TipTeI		C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	842	-
Mes*TeI		C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	1162	-
TsiTeI	198,199		1182	-
TpsiTeI ( <b>31</b> )			1199	-
2-Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> TeI			1204	-
TripTeN <sub>3</sub> ( <b>38</b> )		C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	2235	-
Mes*TeN <sub>3</sub> ( <b>39</b> )		C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	1984	-
TsiTeN <sub>3</sub>	98,155		2028	-
TpsiTeN <sub>3</sub> ( <b>37</b> )			1952	-
2-Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> TeN <sub>3</sub> ( <b>41</b> )			1628	-
Me <sub>4</sub> Te			-54	-
Me <sub>3</sub> Te <sup>+</sup> F <sup>-</sup>	18	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	490	-134
Ph <sub>3</sub> Te <sup>+</sup>	18		759-795	-
Ph <sub>4</sub> Te	157,309		529	-
(η <sup>2</sup> -C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> Te			506	-
(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> F <sub>4</sub> ( <b>21</b> )		[D <sub>6</sub> ]DMSO	1074	-63/-119.6/-143.5
(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ( <b>22</b> )		[D <sub>6</sub> ]DMSO	1083	-114.7/-150.2
(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> ( <b>22</b> )	193	[D <sub>6</sub> ]DMSO	1172	-113.9/-150.2
(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ( <b>24</b> )		[D <sub>6</sub> ]DMSO	1017	-121.7/-147.4
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> TeF <sub>2</sub>	310,311		1200	-48.5/-123.0
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Te(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>25</b> )			1124	-41.8
CF <sub>3</sub> Te(N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ( <b>27</b> )		[D <sub>6</sub> ]DMSO	1277	-
Me <sub>2</sub> TeF <sub>2</sub>			1232	-124.8
Me <sub>2</sub> Te(CN)F			641	-
Ph <sub>2</sub> TeF <sub>2</sub>	113		1128	-128.2
Mes <sub>2</sub> TeF <sub>2</sub>			1206	-121.6
Ph <sub>2</sub> TeClN <sub>3</sub>			958*	-
Ph <sub>2</sub> Te(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	25		983	-
Ph <sub>2</sub> Te(CN) <sub>2</sub> ( <b>9</b> )			601	-
PhTe(N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			1284	-
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Te(N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ( <b>28</b> )		[D <sub>6</sub> ]DMSO	1277	-
Mes <sub>2</sub> Te(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>11</b> )			908	-
Mes <sub>2</sub> Te(CN) <sub>2</sub> ( <b>10</b> )			320	-
Trip <sub>2</sub> TeF <sub>2</sub> ( <b>8</b> )			1236	-106.2
(C <sub>6</sub> F <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Te(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			773	-
TeCl <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	20		1670	-
TeCl <sub>2</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20		1648	-
TeF <sub>4</sub>	153	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	1329	-26.6

\*Im Gemisch mit Ph<sub>2</sub>Te(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

**Tabelle C.1.:** Tabellarische Übersicht von NMR-Verschiebungen ausgewählter Tellurverbindungen, nach Oxidationsstufen I, II, IV und VI unterteilt. Gemessen in CDCl<sub>3</sub> mit JEOL 400e bei 25 °C, außer wenn anders angegeben (Fortsetzung).

Verbindung	Lit.	Lsm.	<sup>125</sup> Te-shift	<sup>19</sup> F-shift
[TeF <sub>5</sub> ] <sup>-</sup>		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1161	-131.2 (1F)/-142.2 (4F)
Te(N <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ( <b>11</b> )		[D <sub>6</sub> ]DMSO	1380	-
[Te(N <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ] <sup>-</sup> (in <b>2a</b> )		CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1258	-
Me <sub>6</sub> Te	133	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	22	-
<i>cis</i> -Me <sub>4</sub> TeF <sub>2</sub>	133	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	592	ca. +8
<i>mer</i> -Me <sub>3</sub> TeF <sub>3</sub>		C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	939	+23.0/-65.2
<i>trans</i> -Me <sub>2</sub> TeF <sub>4</sub>			987	-34.9
MeTeF <sub>5</sub>		C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>		-21.4/-36.2
Ph <sub>5</sub> TeF	158		580	-42
Ph <sub>5</sub> TeCl	158		564	-
Ph <sub>5</sub> TeBr	158		571	-
Ph <sub>5</sub> TeN <sub>3</sub> ( <b>13</b> )		CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	568	-
(η <sup>2</sup> -C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> TeF <sub>2</sub>			719	-50
(η <sup>2</sup> -C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> Te(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>14</b> )		CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	633	-
<i>cis</i> -Ph <sub>4</sub> TeF <sub>2</sub>	134		678	-31
[Ph <sub>3</sub> TeF <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	145		896	-122
<i>cis</i> -Ph <sub>3</sub> TeF <sub>2</sub> Cl	147		776	+3/-86
<i>trans</i> -Ph <sub>3</sub> TeF <sub>2</sub> Cl	147		783	-99
<i>mer</i> -Ph <sub>3</sub> TeF <sub>3</sub>	145	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	786	-2.5/-97.6
<i>trans</i> -Ph <sub>2</sub> TeF <sub>4</sub> ( <b>15a</b> )	144	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	821	-57.2
<i>cis</i> -Ph <sub>2</sub> TeF <sub>4</sub> ( <b>15b</b> )	144	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	806	-33.6/-75.8
PhTeF <sub>5</sub>	144	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	725	-36.9 (1F)/-53.6 (4F)
TeF <sub>6</sub>	278		565	-5.6

### C. NMR-Daten

## D. Abkürzungsverzeichnis

---

ber.	berechnet
dez	Dezett
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EI	Elektronenstoßionisation
et al.	<i>et altera</i> = und andere
gef.	Gefunden
Hal	Halogen
HV	Hochvakuum
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	Kopplung
m	mittelstark (IR)
M <sup>+</sup>	Molekülkation
Me	Methyl
MP2	MØLLER-PLESSET-Störungstheorie zweiter Ordnung
MS	Massenspektrum
m/z	Relative Masseneinheiten
NMR	Kernmagnetische Resonanz
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Refl.	Reflexe
RI	Resolution of Identity (Näherung für DFT-Rechnungen)
$\rho_{\text{ber.}}$	berechnete Dichte
s	Singulett (NMR), stark (IR)
Sdp.	Siedepunkt
Schmp.	Schmelzpunkt
Subl.	Sublimation
THF	Tetrahydrofuran
w	schwach (IR)
z. B.	zum Beispiel
Zers.	Zersetzung
$\delta$	chemische Verschiebung
$\Delta\nu_{1/2}$	Halbwertsbreite
$\nu_{\text{as}}$	asymmetrische Valenzschwingung
$\nu_{\text{s}}$	symmetrische Valenzschwingung

---

## *D. Abkürzungsverzeichnis*

## E. Literaturverzeichnis

1. Frh. Müller von Reichenstein, F. J. *Phys. Arb. einträcht. Freunde Wien* **1785**, 1 (nur zwei Ausgaben gedruckt), 47.
2. Wöhler, F. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1840**, 35, 111.
3. Wöhler, F. *Ann. Chem. Pharm.* **1855**, 233.
4. Curtius, T. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, 23, 3023.
5. Patai, S. *The Chemistry of the Azido Group*; Wiley Interscience, London: London, 1971.
6. Tornieporth-Oetting, I. C.; Klapötke, T. M. *Angew. Chem.* **1995**, 107, 559–568; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 511–520.
7. Schulz, A.; Tornieporth-Oetting, I. C.; Klapötke, T. M. *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1697–1699; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1610–1612.
8. Klapötke, T. M.; Nöth, H.; Schütt, T.; Warchhold, M. *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2197–2199; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 2108–2109.
9. Maricich, T. J.; Hoffman, V. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7770–7781.
10. Haas, A.; Mischo, T. *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 1902.
11. Shodza, R. J.; Vernon, J. A. *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 2876–2880.
12. Curtius, T.; Schmidt, F. *Ber.* **1922**, 55, 1571–1581.
13. Christe, K. O.; Boatz, J. A.; Gerken, M.; Haiges, R.; Schneider, S.; Schroer, T.; Tham, F. S.; Vij, A.; Vij, V.; Wagner, R. I.; Wilson, W. W. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4275–4285.
14. Kornath, A.; Blecher, O.; Ludwig, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 183–190.
15. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Polborn, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 710–711; *Chem & EngNews* **2004**, 82 (5), 24.

## E. Literaturverzeichnis

16. Back, T. G.; Kerr, R. G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 134–135.
17. Back, T. G.; Kerr, R. G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1208.
18. Schwab, I. “Untersuchungen zu Synthese und Eigenschaften von Tellurionumpseudohalogeniden und der ersten Selenoniumazide”, Diplomarbeit, LMU, 2001.
19. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Piotrowski, H.; Polborn, K.; Schwab, I. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1831–1834.
20. Wiberg, N.; Schwenk, G.; Schmid, K. H. *Chem. Ber.* **1972**, 105, 1209–1215.
21. Ziolo, R. F.; Pritchett, K. J. *Organomet. Chem.* **1976**, 116, 211–217.
22. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Piotrowski, H.; Schwab, I.; Vogt, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2701–2709.
23. Johnson, J. P.; MacLean, G. K.; Passmore, J.; White, P. S. *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 1687–1692.
24. Magnus, P.; Roe, M. B.; Lynch, V.; Hulme, C. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1609–1610.
25. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Ruscitti, O. P. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5426–5427.
26. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Piotrowski, H.; Ruscitti, O. P.; Schiller, A. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1184–1193.
27. Crawford, M.-J.; Klapötke, T. M. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3006–3009.
28. Kirsch, G.; Christiaens, L. *Chem. Org. Selenium Tellurium Compd.* **1987**, 2, 421–461.
29. Bjoergvinsson, M.; Roesky, H. W. *Polyhedron* **1991**, 10, 2353–2370.
30. Chivers, T.; Doxsee, D. D. *Comments Inorg. Chem.* **1993**, 15, 109–135.
31. Chivers, T.; Gao, X.; Parvez, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2149–2150.
32. Passmore, J.; Schatte, G.; Cameron, T. S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2311–2312.

33. Chivers, T.; Gao, X.; Parvez, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2359–2360.
34. Chivers, T.; Gao, X.; Parvez, M. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4336–4341.
35. Lau, C.; Krautscheid, H.; Neumüller, B.; Dehnicke, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1375–1379.
36. Massa, W.; Lau, C.; Möhlen, M.; Neumüller, B.; Dehnicke, K. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3008–3010; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2840–2842.
37. Chivers, T.; Gao, X.; Sandblom, N.; Schatte, G. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1998**, *136*, 11–24.
38. Cocksedge, H. *J. Chem. Soc.* **1908**, *93*, 2175–2177.
39. Rheinboldt, H. Herstellung und Umwandlung organischer Selen- und Tellurverbindungen. In *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie*; Müller, E. (Hrsg.); Houben-Weyl Thieme: Stuttgart, 1952.
40. Irgolic, K. J. Organische Selen- und Tellur-Verbindungen. In *Methoden der Organischen Chemie*; Klamann, D. (Hrsg.); Houben-Weyl Thieme: Stuttgart, 1990.
41. Köhler, H. *Kem. Kozlem.* **1974**, *41*, 205–220.
42. Köhler, H. *Nova Acta Leopold.* **1985**, *59*, 259–276.
43. Metzner, R. *Ann. Chim. Phys.* **1898**, *15*, 257–263.
44. Damiens, A. *Ann. Chim. Phys.* **1923**, *19*, 74–76.
45. Strecker, W.; Ebert, W. *Chem. Ber.* **1925**, *58*, 2527.
46. Strecker, W.; Mahr, C. *Z. Anorg. Chem.* **1935**, *221*, 204.
47. Gmelin, L.; Meyer, J.; Pietsch, E. H. E.; Kotowski, A.; Becke-Goehring, M. *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*; Springer-Verlag: Berlin, 8. Aufl.; 1978.
48. Garcia-Fernandez, H. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 1210–1215.
49. Schmitz-DuMont, O.; Ross, B. *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 1061–1062; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 1071–1072.
50. Kornath, A. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3231–3232; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3135–3136.

## E. Literaturverzeichnis

51. Sussek, H.; Stowasser, H.; Pritzkow, H.; Fischer, R. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 455.
52. Beck, W.; Klapötke, T. M.; Klüfers, P.; Kramer, G.; Rienäcker, C. M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1669–1674.
53. Fraenk, W.; Habereeder, T.; Hammerl, A.; Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Nöth, H.; Warchhold, M. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1334–1340.
54. Fraenk, W.; Nöth, H.; Klapötke, T. M.; Suter, M. *Z. Naturforsch., B* **2002**, 57, 621–624.
55. Filippou, A. C.; Portius, P.; Schnakenburg, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12396–12397.
56. Karaghiosoff, K.; Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Nöth, H.; Schütt, T.; Suter, M. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 170–179.
57. Wieber, M.; Rohse, S. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1991**, 55, 79–83.
58. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Naumann, D.; Schwab, I. *J. Fluorine Chem.* **2004**, 125, 997–1005.
59. Haiges, R.; Boatz, J. A.; Gerken, M.; Schneider, S.; Schroer, T.; Christe, K. O. *Angew. Chem.* **2003**, 115, 6027–6031; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 5847–5851.
60. Mahjoub, A. R.; Leopold, D.; Seppelt, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 618, 83–88.
61. Aynsley, E. E. *J. Chem. Soc.* **1953**, 3016–3019.
62. Greenwood, N. N.; Sarma, A. C.; Straughan, B. P. *J. Chem. Soc., A* **1966**, 1446–1447.
63. Edwards, A. J.; Hewaidy, F. I. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2977–2980.
64. Kniep, R.; Korte, L.; Kryschi, R.; Poll, W. *Angew. Chem.* **1984**, 96, 351–352; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 388–389.
65. Martynyuk, E. G.; Pashinnik, V. E.; Markovskii, L. N.; Kachovskii, A. D. *Russ. J. Gen. Chem.* **1999**, 69, 1273–1276.
66. Kessler, U.; Jansen, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1782–1786.

67. Beck, W.; Fehlhammer, W.; Pollmann, P.; Schuierer, E.; Feldl, K. *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2335.
68. Drummond, J.; Wood, J. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 1373.
69. Martin, J. M. L.; Sundermann, A. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 3408–3420.
70. Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
71. Dolg, F. *Quasirelativistische und relativistische energiekonsistente Pseudopotentiale für quantentheoretische Untersuchungen der Chemie schwerer Elemente*, Habilitationsschrift, Universität Stuttgart, 1997.
72. Challenger, F.; Peters, A.; Halévy, J. *J. Chem. Soc.* **1926**, 1650.
73. Birckenbach, L.; Huttner, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1930**, *190*, 1.
74. Montignie, E. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *315*, 102–103.
75. Fritz, H. P.; Keller, H. *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1524–1533.
76. Austad, T.; Esperas, S. *Acta Chem. Scand., Ser. A* **1974**, *A28*, 892–896.
77. Pierce, L.; Nelson, R.; Thomas, C. J. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 3423–3431.
78. Cataldo, F. *Polyhedron* **2000**, *19*, 681–688.
79. Mayer, E. *Monatsh. Chem.* **1970**, *101*, 846–849.
80. Rosenberg, H.; Olsen, J. F.; Howell, J. M. *J. Mol. Struct.* **1978**, *48*, 249–258.
81. Nguyen Minh, T.; Ruelle, P.; Ha, T. K. *Theochem* **1983**, *13*, 353–364.
82. Damiens, A. *Compt. rend.* **1920**, *171*, 1140–1143.
83. Damiens, A. *Compt. rend.* **1921**, *173*, 300–303.
84. Oppermann, H.; Stoeber, G.; Wolf, E. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *419*, 200–212.
85. Fernholt, L.; Haaland, A.; Volden, H. V.; Kniep, R. *J. Mol. Struct.* **1985**, *128*, 29–31.
86. Emerson, K.; Britton, D. *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 113–118.
87. Hazell, A. C. *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 843–844.

E. Literaturverzeichnis

88. Emerson, K.; Britton, D. *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 1134–1139.
89. Emerson, K. *Acta Crystallogr.* **1966**, *21*, 970–974.
90. Linke, K. H.; Lemmer, F. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *345*, 203–210.
91. Linke, K. H.; Lemmer, F. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *345*, 211–216.
92. Linke, K. H.; Lemmer, F. *Z. Naturforsch.* **1966**, *21*, 192.
93. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Polborn, K.; Ruscitti, O. P. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5169–5176.
94. Gedridge, R. W.; Harris, D. C.; Higa, K. T.; Nissan, R. A. *Organometallics* **1989**, *8*, 2817–2820.
95. Visscher, L.; Dyllal, K. *Atom. Data Nucl. Data Tabl.* **1997**, *67*, 207.
96. Fægri, K. *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *105*, 252–258.
97. Spencer, H. K.; Lakshmikantham, M. V.; Cava, M. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1470–1473.
98. Fimml, W.; Sladky, F. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1131–1133.
99. Sadekov, I. D.; Skopenko, V. V.; Burlov, A. S.; Ivanova, E. I.; Garnovskii, A. D. *Russ. J. Gen. Chem.* **1997**, *67*, 1058–1067.
100. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Polborn, K.; Ruscitti, O. P. *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 207–212.
101. Lederer, C. *Chem. Ber.* **1916**, *49*, 345.
102. Akiba, M.; Lakshmikantham, M. V.; Jen, K. Y.; Cava, M. P. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4819–4821.
103. Engman, L.; Stern, D. *Organometallics* **1993**, *12*, 1445–1448.
104. Jeske, J.; du Mont, W.-W.; Jones, P. G. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2304–2306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2219–2221.
105. Jeske, J.; du Mont, W.-W.; Ruthe, F.; Jones, P. G.; Mercuri, L. M.; Deplano, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1591–1599.
106. Oba, M.; Endo, M.; Nishiyama, K.; Ouchi, A.; Ando, W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2004**, 1672–1673.

107. Srivastava, P. C.; Trivedi, A. *Ind. J. Chem.* **1989**, *28A*, 1110–1111 ; und Zitate darin.
108. Lowry, T. M.; Gilbert, F. L. *J. Chem. Soc.* **1929**, 2076–2083.
109. Srivastava, T. N.; Srivastava, R. C.; Singh, M. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 449–454.
110. Wieber, M.; Habersack, R. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1995**, *106*, 233–241.
111. Völker, H.; Labahn, D.; Bohnen, E. M.; Herbst-Irmer, R.; Roesky, H. W.; Stalke, D.; Edelmann, F. T. *New J. Chem.* **1999**, *23*, 905–909.
112. Aramini, J.; Batchelor, R. J.; Jones, C. H. W.; Einstein, F. W. B.; Sharma, R. D. *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 2643–2648.
113. Berry, F. J.; Edwards, A. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2306–2308.
114. Kniep, R.; Mootz, D.; Rabenau, A. *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 411–412; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 403–404.
115. Kniep, R.; Mootz, D.; Rabenau, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *422*, 17–38.
116. Kniep, R.; Rabenau, A. *Top. Curr. Chem.* **1983**, *111*, 145–192.
117. Pietikäinen, J.; Laitinen, R. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1997**, *124/125*, 453–456.
118. Pietikäinen, J.; Laitinen, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 2381–2382.
119. Cauquis, G.; Pierre, G. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1976**, 736–738.
120. Pohl, S.; Saak, W.; Krebs, B. *Z. Naturforsch.* **1985**, *40B*, 251–257.
121. Haas, A.; Willner, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *454*, 17–23.
122. Jones, L. H. *Spectrochim. Acta* **1963**, *19*, 1675–1681.
123. Rossmanith, K. *Monatsh. Chem.* **1965**, *96*, 1690–1694.
124. Manskaya, Y. A.; Ponomareva, V. V.; Domasevich, K. V.; Sieler, I.; Kokozei, V. N.; Skopenko, V. V. *Russ. J. Gen. Chem.* **1998**, *68*, 1194–1201.

E. Literaturverzeichnis

125. Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
126. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A. J.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Menucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. "Gaussian 03", 2003.
127. Weigend, F.; Häser, M. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331–340.
128. Weigend, F.; Häser, M.; Patzelt, H.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152.
129. Bergner, A.; Dolg, M.; Küchle, W.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431–1441.
130. Metz, B.; Stoll, H.; Dolg, M. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563–2569.
131. Peterson, K. A.; Figgen, D.; Goll, E.; Stoll, H.; Dolg, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11113–11123.
132. Pepke, E.; Murray, J.; Lyons, J.; Hwu, T.-Z. "Scian", Supercomputer Computations Research Institute, Florida State University, 1996.
133. Ahmed, L.; Morrison, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7411–7413.
134. Minoura, M.; Sagami, T.; Akiba, K.-y.; Modrakowski, C.; Sudau, A.; Sepelt, K.; Wallenhauer, S. *Angew. Chem.* **1996**, 2827–2829; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2660–2662.
135. Minoura, M.; Sagami, T.; Miyasato, M.; Akiba, K.-y. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 12195–12202.

136. Akiba, K.-Y. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1998**, 136, 239–254.
137. Akiba, K.-y. *The Chemistry of Hypervalent Compounds*; Wiley VCH: New York, 1999.
138. Minoura, M.; Mukuda, T.; Sagami, T.; Akiba, K.-Y. *Heteroat. Chem.* **2001**, 12, 380–384.
139. Miyasato, M.; Minoura, M.; Akiba, K.-y. *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2746–2748; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 2674–2676.
140. Miyasato, M.; Sagami, T.; Minoura, M.; Yamamoto, Y.; Akiba, K.-y. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 2590–2600.
141. Minoura, M.; Mukuda, T.; Sagami, T.; Akiba, K.-y. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10852–10853.
142. Gillespie, R. J.; Silvi, B. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 233–234, 53–62.
143. Noury, S.; Silvi, B.; Gillespie, R. J. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2164–2172.
144. Alam, K.; Janzen, A. F. *J. Fluorine Chem.* **1985**, 27, 467–469.
145. Secco, A. S.; Alam, K.; Blackburn, B. J.; Janzen, A. F. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2125–2129.
146. Janzen, A. F.; Alam, K.; Jang, M.; Blackburn, B. J.; Secco, A. S. *Can. J. Chem.* **1988**, 66, 1308–1312.
147. Janzen, A. F.; Alam, K.; Blackburn, B. J. *J. Fluorine Chem.* **1989**, 42, 173–178.
148. Janzen, A. F.; Jang, M. *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 71–75.
149. Jang, M.; Janzen, A. F. *J. Fluorine Chem.* **1991**, 52, 45–50.
150. Wang, C.; Mo, Y.; Jang, M.; Janzen, A. F. *Can. J. Chem.* **1993**, 71, 525–528.
151. Ou, X.; Janzen, A. F. *J. Fluorine Chem.* **2000**, 101, 279–283.
152. Desjardins, C. D.; Lau, C.; Passmore, J. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1974**, 10, 151–153.
153. Klein, G.; Naumann, D. *J. Fluorine Chem.* **1985**, 30, 259–268.
154. Grellbig, T.; Krügerke, T.; Seppelt, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 544, 74–80.

## E. Literaturverzeichnis

155. Fimml, W. "Tris-(Trimethylsilyl)methantellurenyl-Pseudohalogenide und -Chalkogenide", Diplomarbeit, Leopold-Franzens-Universität, Innsbruck, 1990.
156. Gorrell, I. B.; Ludman, C. J.; Matthews, R. S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2899–2903.
157. Wittig, G.; Fritz, H. *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1952**, 577, 39–46.
158. Minoura, M.; Sagami, T.; Akiba, K.-y. *Organometallics* **2001**, 20, 2437–2439.
159. Sato, S.; Yamashita, T.; Horn, E.; Furukawa, N. *Organometallics* **1996**, 15, 3256–3258.
160. Hellwinkel, D.; Fahrbach, G. *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1968**, 712, 1–20.
161. Hellwinkel, D.; Fahrbach, G. *Chem. Ber.* **1968**, 101, 574–584.
162. Kind, C.; Reiher, M.; Neugebauer, J.; Hess, B. "SNF", Software für Linux, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg und Universität Bonn, 1999–2004.
163. Deglmann, P.; Furche, F.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 362, 511–518.
164. Eméleus, H. J.; Heal, H. G. *J. Chem. Soc.* **1946**, 1126.
165. Fowler, J. E.; Hamilton, T. P.; Schaefer, H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4155–4158.
166. Fowler, J. E.; Schaefer, H. F.; Raymond, K. N. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 279–281.
167. Kovacs, A.; Szabo, A. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 305, 458–464.
168. Ahlrichs, R.; May, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 943–945.
169. Kutzelnigg, W. *Angew. Chem.* **1984**, 96, 262–286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 272–295.
170. Reed, A. E.; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3586–3593.
171. Reed, A. E.; Schleyer, P. v. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1434–1445.
172. Magnusson, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7940–7951.

173. Magnusson, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1051–1061.
174. Häser, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7311–7325.
175. Molina, J. M.; Dobado, J. A. *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *105*, 328–337.
176. Harcourt, R. D. Qualitative Valence Bond Descriptions of Electron-Rich Molecules. In *Lecture Notes in Chemistry*, Vol. 30; Springer: Berlin, 1982.
177. Harcourt, R. D. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1989**, *55*, 131–165.
178. Harcourt, R. D.; Klapötke, T. M. *J. Fluorine Chem.* **2003**, *123*, 5–20.
179. Harcourt, R. D.; Klapötke, T. M. *J. Fluorine Chem.* **2003**, *123*, 273–278.
180. Bader, R. F. W. *Atoms in molecules a quantum theory*; Clarendon Press: Oxford, 1990.
181. Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397–5403.
182. Silvi, B.; Savin, A. *Nature (London)* **1994**, *371*, 683–686.
183. Noury, S.; Colonna, F.; Savin, A.; Silvi, B. *J. Mol. Struct.* **1998**, *450*, 59–68.
184. Bachrach, S. M. *Rev. Comp. Chem.* **1994**, *5*, 171–227.
185. Chen, M. T.; George, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4580–4583.
186. Kasemann, R.; Naumann, D. *J. Fluorine Chem.* **1990**, *48*, 207–217.
187. Kostiner, E. S.; Reddy, M. L. N.; Urch, D. S.; Massey, A. G. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *15*, 383–395.
188. Kasemann, R.; Naumann, D. *J. Fluorine Chem.* **1988**, *41*, 321–334.
189. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Piotrowski, H.; Polborn, K. *J. Fluorine Chem.* **2003**, *123*, 133.
190. Erker, G.; Hock, R. *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 181–182; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 179–180.
191. Han, L.-B.; Mirzaei, F.; Tanaka, M. *Organometallics* **2000**, *19*, 722–724.
192. Bildstein, B.; Irgolic, K. J.; O'Brien, D. H. *Phosphorus Sulfur* **1988**, *38*, 245–256.

## E. Literaturverzeichnis

193. Rainville, D. P.; Zingaro, R. A.; Meyers, E. A. *J. Fluorine Chem.* **1980**, *16*, 245–256.
194. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Schwab, I. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6024–6026; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 5843–5846; siehe auch *Chem&EngNews* **2003**, *81* (50), 22 und *Nachr. Chem. Tech.* März **2004**, *52*, 238.
195. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Polborn, K.; Schwab, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14166–14175.
196. Sladky, F.; Bildstein, B.; Rieker, C.; Gieren, A.; Betz, H.; Huebner, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1800–1801.
197. Du Mont, W.-W.; Meyer, H. U.; Kubiniok, S.; Pohl, S.; Saak, W. *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 761–766.
198. Giselbrecht, K. “Tris(trimethylsilyl)methantellurenyl-Halogenide”, Diplomarbeit, Leopold-Franzens-Universität, Innsbruck, 1987.
199. Giselbrecht, K.; Bildstein, B.; Sladky, F. *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1255–1256.
200. Sudha, N.; Singh, H. B. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *135/136*, 469–515.
201. Kaur, R.; Singh, H. B.; Butcher, R. J. *Organometallics* **1995**, *14*, 4755–4763.
202. Boyle, P. D.; Cross, W. I.; Godfrey, S. M.; McAuliffe, C. A.; Pritchard, R. G.; Sarwar, S.; Sheffield, J. M. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1866–1868; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1796–1798.
203. Schulz Lang, E.; Fernandes, Ramao M., J.; Silveira, E. T.; Abram, U.; Vazquez-Lopez, E. M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1401–1404.
204. Schulz Lang, E.; Abram, U.; Strähle, J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1968–1972.
205. Bildstein, B. *Telluride*, Dissertation, Leopold-Franzens-Universität, Innsbruck, 1985.
206. Becker, G.; Klinkhammer, K. W.; Lartiges, S.; Boettcher, P.; Poll, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *613*, 7–18.
207. Eaborn, C.; Hitchcock, P. B.; Lickiss, P. D. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *269*, 235–238.

208. Al-Juaid, S. S.; Dhaher, S. M.; Eaborn, C.; Hitchcock, P. B.; McGarry, C. A.; Smith, J. D. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 366, 39–51.
209. Al-Juaid, S. S.; Eaborn, C.; Habtemariam, A.; Hitchcock, P. B.; Smith, J. D.; Tavakkoli, K.; Webb, A. D. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 45–55.
210. Al-Juaid, S. S.; Al-Rawi, M.; Eaborn, C.; Hitchcock, P. B.; Smith, J. D. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 564, 215–226.
211. Niemeyer, M.; Power, P. P. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 263, 201–207.
212. Hino, S.; Brynda, M.; Phillips, A. D.; Power, P. P. *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2709–2712; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 2655–2658.
213. Schiemenz, B.; Power, P. P. *Organometallics* **1995**, 15, 958–964.
214. Manzer, L. J. *Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 8068–8073.
215. Eaborn, C.; Hitchcock, P. B.; Smith, J. D.; Sullivan, A. C. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1983**, 1390–1391.
216. Eaborn, C.; Mansour, A. I. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 729–735.
217. Uhl, W.; Jantschak, A.; Saak, W.; Kaupp, M.; Wartchow, R. *Organometallics* **1998**, 17, 5009–5017.
218. Vogler, C.; Wagner, A. **2005**, Privatmitteilung.
219. Bonasia, P. J.; Arnold, J. J. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 449, 147–57.
220. Bonasia, P. J.; Gindelberger, D. E.; Dabbousi, B. O.; Arnold, J. J. *Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5209–5214.
221. Clegg, W.; Davies, R. P.; Snaith, R.; Wheatley, A. E. H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1411–1413.
222. Gornitzka, H.; Besser, S.; Herbst-Irmer, R.; Kilimann, U.; Edelmann, F. T. *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1252–1253; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1260–1261.
223. Niyomura, O.; Kato, S.; Inagaki, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2132–2133.
224. Junk, T.; Irgolic, K. J.; Meyers, E. A. *Acta Crystallogr.* **1993**, C49, 975–976.

## E. Literaturverzeichnis

225. Wagner, I.; du Mont, W.-W.; Pohl, S.; Saak, W. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2325–2327.
226. Pauling, L. *Die Natur der chemischen Bindung*; Verlag Chemie: Weinheim, 1962.
227. Du Mont, W.-W.; Kubiniok, S.; Peters, K.; von Schnering, H. G. *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 820–821; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 780–781.
228. Yoshifuji, M.; Shima, I.; Inamoto, N.; Hirotsu, K.; Higuchi, T. *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 405–406; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 399–400.
229. Mason, J. *Multinuclear NMR*; Plenum Press: New York, 2nd Aufl.; 1989.
230. Twamley, B.; Hardman, N.; Power, P. P. *Acta Crystallogr.* **2000**, *C56*, 514–515.
231. Sadekov, I. D.; Maksimenko, A. A.; Maslakov, A. G.; Minkin, V. I. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, 179–188.
232. Engman, L.; Wojton, A.; Oleksyn, B.; Sliwinski, K. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **2004**, *179*, 285–292.
233. Dirac, P. A. M. *Proc. Roy. Soc.* **1929**, *123A*, 714.
234. Hellmann, H. *C. R. Acad. Sci. URSS* **1934**, *4*, 444–446.
235. Hellmann, H. *Einführung in die Quantenchemie*; Deuticke: Leipzig und Wien, 1937.
236. Hay, P.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284–298.
237. LaJohn, L. A.; Christiansen, P. A.; Ross, R. B.; Atashroo, T.; Ermiler, W. C. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 2812–2824.
238. Stevens, W. J.; Basch, M.; Krauss, H. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6026.
239. Stevens, W. J.; Krauss, H.; Basch, M.; Jasien, P. G. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 612.
240. Stoll, H.; Metz, B.; Dolg, M. *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 767–778.
241. Eichkorn, K.; Weigend, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.

242. Eichkorn, K.; Treutler, O.; Öhm, H.; Häser, M.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283–90.
243. Sierka, M.; Hogekamp, A.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136–9148.
244. v. Arnim, M.; Ahlrichs, R. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1746–1757.
245. Almlöf, A.; Gropen, O. *Rev. Comp. Chem.* **1996**, *8*, 203–244.
246. Klein, O. *Z. Phys.* **1927**, *41*, 407.
247. Gordon, W. *Z. Phys.* **1926**, *40*, 117.
248. Pauli, W.; Weisskopf, V. *Helv. Phys. Acta* **1934**, *7*, 709.
249. Dirac, P. A. M. *Proc. Roy. Soc. (London) A* **1928**, *117*, 610–624.
250. Dirac, P. A. M. *Proc. Roy. Soc. (London) A* **1928**, *118*, 351.
251. Schwarz, W. H. E.; Wallmeier, H. *Mol. Phys.* **1982**, *46*, 1045.
252. Schwarz, W. H. E.; Wechsel-Trakowski, E. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *85*, 94.
253. Stanton, R. E.; Havriliak, S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 1910.
254. Brown, G. E.; Ravenhall, D. *Proc. Roy. Soc. (London) A* **1951**, *208*, 552.
255. Sucher, J. *Phys. Rev.* **1980**, *A22*, 348.
256. White, H. E. *Phys. Rev.* **1931**, *38*, 513–521.
257. Powell, R. E. *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 558–563.
258. Szabo, A. *J. Chem. Educ.* **1969**, *46*, 678.
259. McKelvey, D. R. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 112–116.
260. Kutzelnigg, W. *Einführung in die Theoretische Chemie*; Verlag Chemie: Weinheim New York, 1975.
261. Musher, J. I. *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 68–83; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 54–68.
262. Harcourt, R. D. *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 779–786.
263. Harcourt, R. D. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *60*, 553–566.

E. Literaturverzeichnis

264. Harcourt, R. D.; Klapötke, T. M.; Schulz, A.; Wolyneć, P. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1850–1853.
265. Schulz, A.; Harcourt, R. D.; Klapötke, T. *Quantum chemical methods in main-group chemistry*; Wiley: Chichester, 1998.
266. Harcourt, R. D.; Schulz, A. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6510–6516.
267. Savin, A.; Becke, A. D.; Flad, J.; Nesper, R.; Preuss, H.; Von Schnering, H. G. *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 421–424; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 409–412.
268. Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *137*, 1697–1705.
269. Weizsäcker, C. F. *Z. Phys.* **1935**, *96*, 431–458.
270. Monkowius, U. V.; Nogai, S.; Schmidbaur, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 1610–1617.
271. Mitschke, K. H.; Schmidbaur, H. *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 3645–3651.
272. Krauss, H. L.; Stach, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *366*, 34–42.
273. Shriver, D. F.; Drezdson, M. A. *The manipulation of air sensitive compounds*; Wiley: New York, 1986.
274. Sato, S.; Yamashita, T.; Horn, E.; Takahashi, O.; Furukawa, N. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 12183–12194.
275. Lehnert, R.; Porzel, A.; Rühlmann, K. *Z. Chem.* **1988**, *5*, 190–192.
276. Uhl, W.; Jantschak, A. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *555*, 263–269.
277. Seppelt, K. *Inorg. Synth.* **1980**, *20*, 33.
278. Christe, K. O.; Dixon, D. A.; Sanders, J. C. P.; Schrobilgen, G. J.; Wilson, W. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9461–9467.
279. Gutbier, A.; Flury, F. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1904**, 108.
280. Herberg, S.; Naumann, D. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *492*, 95–102.
281. Kischewitz, J.; Naumann, D. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *547*, 167–172.
282. Karaghiosoff, C.; Krumm, B.; Schwab, I. *Proc. Black Tar Synthesis* **2002**, *1*, 1–9.

283. Rybak, J.-C. *Synthese und Reaktionen von Ditellurdihalogeniden*, Bachelorarbeit, LMU, 2004.
284. Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–23.
285. Jensen, H. J. A.; Saue, T.; Visscher, L.; Bakken, V.; Eliav, E.; Enevoldsen, T.; Fleig, T.; Fossgaard, O.; Helgaker, T.; Laerdahl, J.; Larsen, C. V.; Norman, P.; Olsen, J.; Pernpointner, M.; Pedersen, J. K.; Ruud, K.; Salek, P.; van Stralen, J. N. P.; Thyssen, J.; Visser, O.; Winther, T. “Dirac, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC4.0”, Software für Linux, Universitäten Amsterdam, Odense, Oslo etc., 2004.
286. Noury, S.; Krokidis, X.; Fuster, F.; Silvi, B. “TopMoD – A program for the calculation of the ELF function on a 3-dimensional grid, the assignment of the basins and the calculation of the basin populations and of their variance”, Software für Linux, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1997.
287. Portmann, S.; Lüthi, H. P. *CHIMIA* **2000**, 766–770.
288. Blom, R.; Haaland, A. *Acta Chem. Scand.* **1983**, *A37*, 595–595.
289. Dyllal, K. G. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 366–371.
290. Dyllal, K. G. *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *108*, 335.
291. Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
292. Ruiz-Morales, Y.; Schreckenbach, G.; Ziegler, T. *J. Phys. Chem.* **1997**, *A101*, 4121–4127.
293. Visscher, L.; van Lenthe, E. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *306*, 357–365.
294. Visscher, L.; Enevoldsen, T.; Saue, T.; Jensen, H. J. A.; Oddershede, J. J. *Comput. Chem.* **1999**, *20*, 1262–1273.
295. Hada, M.; Wan, J.; Fukuda, R.; Nakatsuji, H. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 1502–1508.
296. Gomez, S. S.; Romero, R. H.; Aucar, G. A. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 7942–7946.
297. Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
298. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.

E. Literaturverzeichnis

299. Amos, R. D.; Bernhardsson, A.; Berning, A.; Celani, P.; Cooper, D. L.; Deegan, M. J. O.; Dobbyn, A. J.; Eckert, F.; Hampel, C.; Hetzer, G.; Knowles, P. J.; Korona, T.; Lindh, R.; Lloyd, A. W.; McNicholas, S. J.; Manby, F. R.; Meyer, W.; Mura, M. E.; Nicklass, A.; Palmieri, P.; Pitzer, R.; Rauhut, G.; Schütz, M.; Schumann, U.; Stoll, H.; Stone, A. J.; Tarro-  
ni, R.; Thorsteinsson, T.; Werner, H.-J. "MOLPRO, a package of ab initio programs designed by H.-J. Werner and P. J. Knowles, version 2002.1", 2002.
300. Eichkorn, K.; Treutler, O.; Öhm, H.; Häser, M.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–60.
301. Perdew, J. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
302. Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
303. Treutler, O.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.
304. Deglmann, P.; Furche, F. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9535–9538.
305. Deglmann, P.; Furche, F.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 511–518.
306. v. Arnim, M.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9183–9190.
307. Sheldrick, G. M. "SHELXL-97", 1997.
308. Herberg, S.; Naumann, D. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *494*, 159–165.
309. Smith, C. S.; Lee, J. S.; Titus, D. D.; Ziolo, R. F. *Organometallics* **1982**, *1*, 350–354.
310. Naumann, D.; Herberg, S. *J. Fluorine Chem.* **1982**, *19*, 205–212.
311. Preut, H.; Fischer, J.; Naumann, D. *Acta Crystallogr.* **1988**, *C44*, 579–581.

## Publikationsliste

### Zuschriften

- „The First Selenonium Azides and a Selenonium Selenocyanate“, Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Piotrowski, H.; Schwab, I.; Vogt, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2701–2709.
- „Synthesis and Structures of Triorganotelluronium Pseudohalides“, Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Piotrowski, H.; Polborn, K.; Schwab, I. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1831–1834.
- „Binary Tellurium(IV) Azides:  $\text{Te}(\text{N}_3)_4$  and  $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^-$ “, Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Schwab, I. *Angew. Chem.* **2003**, 115, 6024–6026. *Chem&EngNews* **2003**, 81 (50), 22. *Nachr. Chem. Tech.* März **2004**, 52, 238.
- „Fluorinated Tellurium(IV) Azides and Their Precursors“, Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Naumann, D.; Schwab, I. *J. Fluorine Chem.* **2004**, 125, 997–1005.
- „Organotellurium(VI) Azides and Halides“, Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Polborn, K.; Schwab, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14166–14175.
- „Experimental and Theoretical Studies of Homoleptic Tellurium Cyanides  $\text{Te}(\text{CN})_x$ ; Crystal Structure of  $\text{Te}(\text{CN})_2$ “, Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Gálvez-Ruiz, J. C.; Nöth, H.; Schwab, I. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 24, 4764–4769.
- „Developments on the Chemistry of Tellurium and Selenium Azides“, Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Schwab, I. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **2005**, 180, 957–960.
- „Kinetic and Donor Stabilization of Organotellurenyl Iodides and Azides“, Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Nöth, H.; Gálvez-Ruiz, J. C.; Polborn, K.; Schwab, I.; Suter, M. *Inorg. Chem.* **2005**, im Druck.
- „Some Investigations on Organotellurium(IV) Cyanides“, Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Polborn, K.; Schwab, I. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, im Druck.

## E. Literaturverzeichnis

- „Reactions of Group 13 and 14 Hydrides and Group 1, 2, 13 and 14 Organyl Compounds with (*tert*-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borane“, Braun, U.; Böck, B.; Nöth, H.; Schwab, I.; Schwartz, M.; Weber, S.; Wietelmann, U. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *18*, 3612–3628.\*
- „A Bicyclo[1.1.0]-1,3,2,4-diphosphadiboretane Cation and an Imino(phosphinidene)borane-AlBr<sub>3</sub> Adduct“, Knabel, K.; Klapötke, T. M.; Nöth, H.; Paine, R. T.; Schwab, I.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *6*, 1099–1108.

### Vorträge

- „Progress in Tellurium Azide Chemistry“, 225<sup>th</sup> ACS National Meeting, Abstr. INOR-456, New Orleans, LA, USA, März **2003**, Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Schwab, I.
- „Developments on the Chemistry of Tellurium and Selenium Azides“, 9<sup>th</sup> International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium, Abstr. IL-5, Mumbai, India, Februar **2004**, Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Polborn, K.; Schwab, I.
- „Stabilization of Chalcogen Azides and Cyanides“, 36<sup>th</sup> International Conference on Coordination Chemistry, Abstr. O-4.20, Merida-Yucatan, Mexico, Juli **2004**, Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Polborn, K.; Schwab, I.
- „Synthese von perfluorierten Organotelluraziden, deren Vorstufen sowie Organotellur(vi)-Fluoriden“, 11. Deutscher Fluortag, Schmitten/Taunus, September **2004**, Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Polborn, K.; Schwab, I.

### Posterbeiträge

- „Synthesis and Structures of Triorganotelluronium Pseudohalogenides“, 6<sup>th</sup> International Conference on Inorganic Chemistry, AGICHEM, München, April **2002**, Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Piotrowski, H.; Polborn, K.; Schwab, I.; Vogt, M.
- „Synthesis and Characterization of Tellurium Cyanides“, 225<sup>th</sup> ACS National Meeting, New Orleans, LA, USA, März **2003**, Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Schwab, I.

---

\*Dieser und der folgende Artikel enthalten DFT- und *ab initio*-Rechnungen, die nicht Teil dieser Arbeit, sondern in Kooperation mit Prof. H. Nöth entstanden sind.

## **Lebenslauf**

### **Persönliche Daten**

Ingo Schwab  
Orléansstrasse 63  
81667 München

E-Mail: [ingo.schwab@web.de](mailto:ingo.schwab@web.de)

Geb. am 24. Sept. 1975 in Essen  
ledig, Deutscher

Eltern: Ursula Schwab geb. Karow, Betriebswirtin;  
Karl Schwab, Dipl.-Ing. (DLIKSA)

### **Schulbildung**

- 09/1982–07/1986 Grundschule Taufkirchen am Wald
- 09/1986–06/1995 Gymnasium Unterhaching b. München mit Abschluss der Allgemeinen Hochschulreife (Leistungskurse: Chemie, Englisch)

### **Zivildienst**

- 08/1995–09/1996 Zivildienst in der Landesgeschäftsstelle des Paritätischen Wohlfahrtsverbandes Bayern in München

### **Studium**

- 11/1996–10/1998 Grundstudium der Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München (LMU)
- 10/1998–05/2001 Hauptstudium der Chemie (Nebenfach: Biochemie), LMU
- 07/2001–12/2001 Anfertigung der Diplomarbeit bei Prof. Dr. T. M. KLAPÖTKE zum Thema „Untersuchungen zu Synthese und Eigenschaften von Telluroniumpseudohalogeniden und der ersten Selenoniumazide“, Abschluss als Dipl.-Chem. an der LMU
- seit 02/2002 Anfertigung dieser Dissertation bei Prof. Dr. T. M. KLAPÖTKE

### **Stipendium**

- 01/2001–03/2002 Stipendiat der HANS-RUDOLPH-Stiftung

## **Berufstätigkeit**

- 09/1996–10/1996 Werkstudent bei der DAIMLER-BENZ Aerospace AG (jetzt EADS), Personalabteilung Produktbereich Militärflugzeuge, Ottobrunn
- 09/1997–10/1997 abermals Werkstudent bei der DAIMLER-BENZ Aerospace AG, Produktbereich Militärflugzeuge, Ottobrunn
- 06/1998–12/2001 Studentische Hilfskraft, später wissenschaftliche Hilfskraft für Datenbankprogrammierung am Lehrstuhl für Betriebswirtschaftslehre, Unternehmensführung, Logistik und Produktion (Prof. Dr. Dr. habil. Dr. h.c. mult. H. WILDEMANN), Technische Universität München
- 12/2000 ACCESS97 – Kursleiter an der VHS Starnberger See e. V.
- 02/2002–04/2002 Teilzeitbeschäftigter Wissenschaftlicher Mitarbeiter (BAT IIa/2) am Department Chemie der LMU
- 04/2002–02/2003 Vollzeitbeschäftigter Wissenschaftlicher Mitarbeiter (BAT IIa) am Department Chemie der LMU
- seit 03/2003 Teilzeitbeschäftigter Wissenschaftlicher Mitarbeiter (BAT IIa/2) am Department Chemie und Biochemie der LMU

## **Mitgliedschaften**

- seit 12/2002 American Chemical Society (ACS)
- seit 03/2004 Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh)
- seit 09/2004 Gründungs- und Vorstandsmitglied des Vereins zur Förderung der Fakultät für Chemie und Pharmazie e. V. an der LMU (ALUMNUS)

finis

Es genügt nicht, keine  
Gedanken zu haben, man  
muß auch unfähig sein,  
diese auszudrücken

---

*(Karl Kraus)*