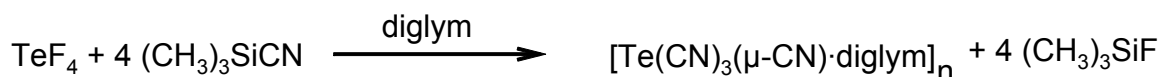
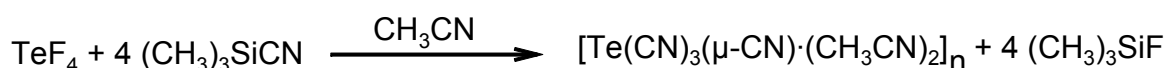


## 2. Allgemeiner Teil

### 2.1. Polymere Solvate des Tellurtetracyanids

Tellurtetracyanid–Solvate kristallisieren abhängig vom Lösungsmittel als Monomere oder Polymere. Kristalle dieser Verbindungen sind nur bei tiefen Temperaturen stabil. Beim Erwärmen wird das eingelagerte Lösungsmittel abgegeben und das Tellurtetracyanid zersetzt sich sowohl im Feststoff als auch in Lösung zu  $\text{Te}(\text{CN})_2$  ( $\delta(^{125}\text{Te}, \text{THF}) = 547.0 \text{ ppm}$ ,  $\delta(^{13}\text{C}, \text{THF}) = 86.6 \text{ ppm}$ ) und Dicyan ( $\nu(\text{CN}, \text{Gasphase}) = 2157 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[23]</sup>.

Es ist gelungen, drei verschiedene Polymere von Tellurtetracyanid–Solvaten zu synthetisieren und sowohl spektroskopisch wie auch strukturell zu charakterisieren.



Die Festkörperstrukturen von  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$ <sup>[23]</sup>,  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot(\text{thf})_3]_n$ <sup>[23]</sup> sowie von  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot\text{diglym}]_n$  unterscheiden sich stark von der für isolierte  $\text{Te}(\text{CN})_4$ -Moleküle mit *ab-initio*-Methoden (B3LYP/cc-pVTZ bzw. MP2(FC)/cc-pVTZ) berechneten Struktur.<sup>[4]</sup>

#### 2.1.1. $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$

Die Umsetzung von Tellurtetrafluorid mit einem Überschuss Trimethylsilylcyanoimid im Temperaturbereich von  $-35^\circ\text{C}$  bis  $-6^\circ\text{C}$  führt zur Bildung von  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$ . Die Kristalle dieser Verbindung sind bei Raumtemperatur nicht stabil. Das lässt sich mit dem relativ niedrigen Siedepunkt des Acetonitrils ( $81^\circ\text{C}$ – $82^\circ\text{C}$ ) sowie mit sehr langen Te1-NL-Kontakten ( $2.728(2) \text{ \AA}$ ,  $2.866(2) \text{ \AA}$ ) erklären.

Das schwach koordinierte Lösungsmittel verdampft bei Raumtemperatur, was zur Zersetzung der Verbindung führt.

$[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$ . Die Elementarzelle ist mit zwei Molekülen besetzt. Diese Verbindung hat trigonal-pyramidale  $\{\text{Te}(\text{CN})_3\}$ -Baueinheiten, die unter Koordinationserweiterung über unsymmetrische CN-Brücken ( $\text{Te1-C4} < \text{Te1-N4}$ ) zu Ketten verknüpft sind. Die  $\text{Te1-C}$ -Abstände zu den terminalen CN-Gruppen betragen  $2.102(4) \text{ \AA}$ ,  $2.116(2) \text{ \AA}$  und  $2.217(4) \text{ \AA}$ . Die Bindungswinkel zwischen dem Telluratome und den terminalen Kohlenstoffatomen liegen zwischen  $75.64(9)^\circ$  und  $86.93(10)^\circ$ . Die trigonale  $\{\text{Te}(\text{CN})_3\}$ -Pyramide wird durch die Brückenatome C4 ( $d_{\text{Te1-C4}} = 2.397(2) \text{ \AA}$ ) und N4 ( $d_{\text{Te1-N4}} = 2.601(2) \text{ \AA}$ ) zur stark verzerrten quadratischen Pyramide ergänzt. Beide Abstände sind deutlich größer als die Summe der Kovalenzradien.<sup>[25]</sup>

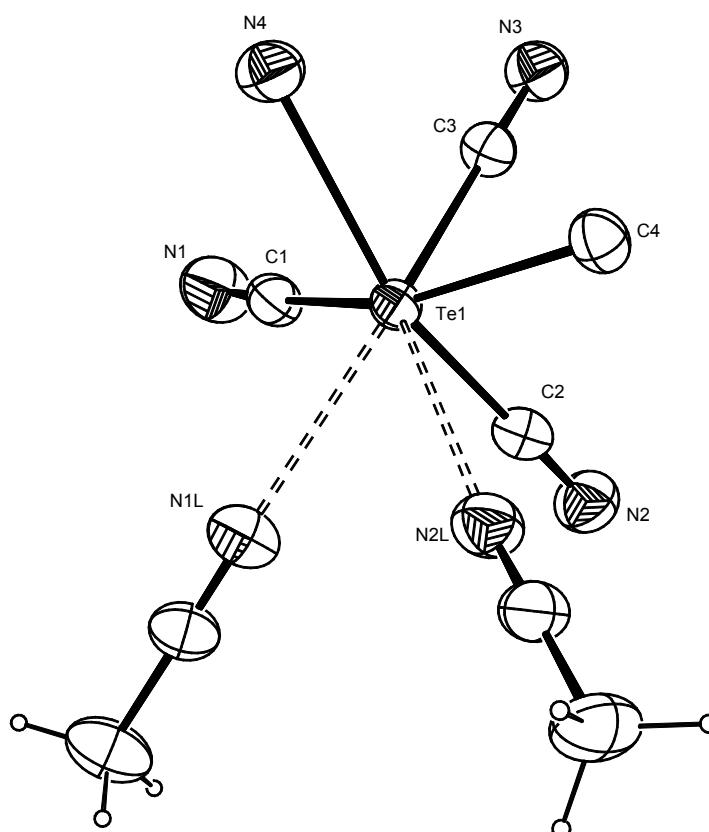


Abbildung 1. Struktur der Monomereinheit von  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$   
(C4, N4 – verbrückende Atome) (ORTEP,<sup>[26]</sup> 50% Ellipsoide)

Der Bindungswinkel zu den Brückenatomen (C4-Te1-N4) beträgt  $90.99(9)^\circ$ . Vervollständigt wird die Koordinationssphäre des Tellurs durch die beiden Acetonitril-Moleküle, die sehr große Te1-NL-Abstände aufweisen. Der Platz, der dem freien Elektronenpaar zugeschrieben werden kann, ist von Lösungsmittelmolekülen und Ligandenatomen frei. Die Verbindung lässt sich als  $\{[\text{Te}(\text{CN})_3\text{CN}]_n$  beschreiben (unter Auslassung der Lösungsmittelmoleküle).

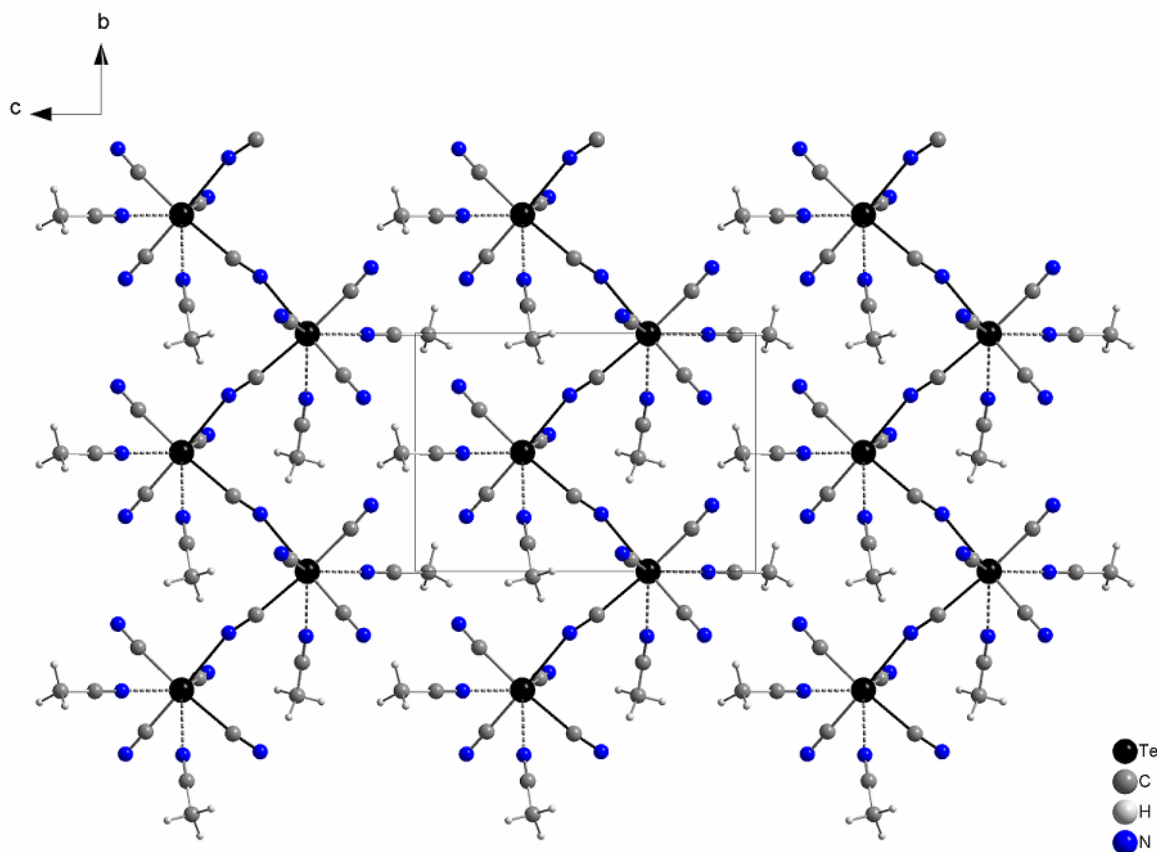


Abbildung 2. Elementarzelle von  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$  (Diamond<sup>[27]</sup>)  
(Blick entlang [100])

Die Polymerketten des Tellurtetracyanid-Acetonitril-Solvats sind in Richtung [010] miteinander cis-verknüpft. Die Translationsperiode der Verbindung entlang der b-Achse beträgt  $8.3 \text{ \AA}$ . In einer Kette beträgt der Abstand zwischen dem verbrückenden Kohlenstoffatom eines  $\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2$ -Moleküls und dem verbrückenden Stickstoffatom des nächsten  $\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2$ -Moleküls  $1.1 \text{ \AA}$ .

Das Tieftemperatur-Raman-Spektrum ( $-80^\circ\text{C}$ ) von kristallinem  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{CN})\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$  zeigt acht Banden für die CN-Valenzschwingungen bei  $2144, 2155, 2186, 2192, 2252, 2267, 2292$  (Schulter) und  $2297 \text{ cm}^{-1}$ .

### 2.1.2. $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot(\text{thf})_3]_n$

Bei der Umsetzung von Tellurtetrafluorid mit einem Überschuss Trimethylsilylcyanid im Temperaturbereich von  $-68^\circ\text{C}$  bis  $-6^\circ\text{C}$  wird  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot(\text{thf})_3]_n$  gebildet. Die Kristalle dieser Verbindung sind bei Raumtemperatur ebenso instabil wie die Kristalle von  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$ . Der niedrige Siedepunkt von THF ( $66^\circ\text{C}$ ), sowie die langen Te1-OL-Abstände ( $2.700(6) \text{ \AA}$  -  $2.774(5) \text{ \AA}$ ) bewirken eine schnelle Verdampfung des koordinierten Lösungsmittels bei Raumtemperatur. Die Kristalle lassen sich bei  $-80^\circ\text{C}$  wochenlang aufbewahren.  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot(\text{thf})_3]_n$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Diese Verbindung hat ähnlich wie  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$  trigonal-pyramidale  $\{\text{Te}(\text{CN})_3\}$ -Baueinheiten, die unter Koordinationserweiterung über unsymmetrische CN-Brücken ( $\text{Te1-C4} < \text{Te1-N4}$ ) zu Ketten verknüpft sind. Es gibt hier einen kleinen und zwei etwas größere Te1-C Abstände zu den terminalen CN-Gruppen:  $2.086(7) \text{ \AA}$ ,  $2.153(6) \text{ \AA}$  und  $2.164(6) \text{ \AA}$ . Die Struktur unterscheidet sich vom  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$  in der Verknüpfung der  $\{\text{Te}(\text{CN})_3\}$ -Einheiten und Koordination der Solvat-Moleküle.

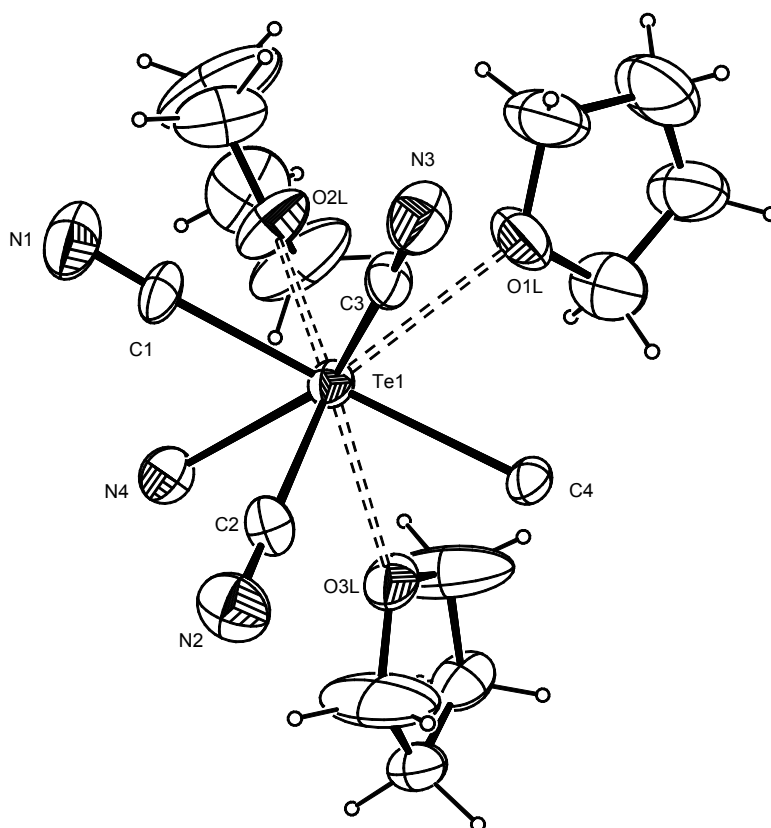


Abbildung 3. Struktur der Monomereinheit von  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot(\text{thf})_3]_n$

(C4, N4 – verbrückende Atome) (ORTEP,<sup>[26]</sup> 50 % Ellipsoide)

Die trigonale  $\{\text{Te}(\text{CN})_3\}$ -Pyramide ist durch die Brückenatome C4 ( $d_{\text{Te1-C4}} = 2.484(7) \text{ \AA}$ ) und N4 ( $d_{\text{Te1-N4}} = 2.567(8) \text{ \AA}$ ) zur noch stärker als in  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$  verzerrten quadratischen Pyramide ergänzt. Auch fällt der Winkel zu den Brückenatomen mit  $128^\circ$  deutlich größer aus. Drei THF-Moleküle sind durch Dipolwechselwirkungen in großem Abstand ( $2.700(6) \text{ \AA} - 2.774(5) \text{ \AA}$ ) an das Telluratom koordiniert. Ebenso wie bei  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$  ist der Platz, der dem freien Elektronenpaar zugeschrieben werden kann, frei von Lösungsmittelmolekülen und Ligandatomen. Auch diese Verbindung lässt sich als  $\{[\text{Te}(\text{CN})_3]\text{CN}\}_n$  (unter Auslassung der Lösungsmittelmoleküle) beschreiben, allerdings kommt der ionische Charakter hier noch mehr zum Tragen.

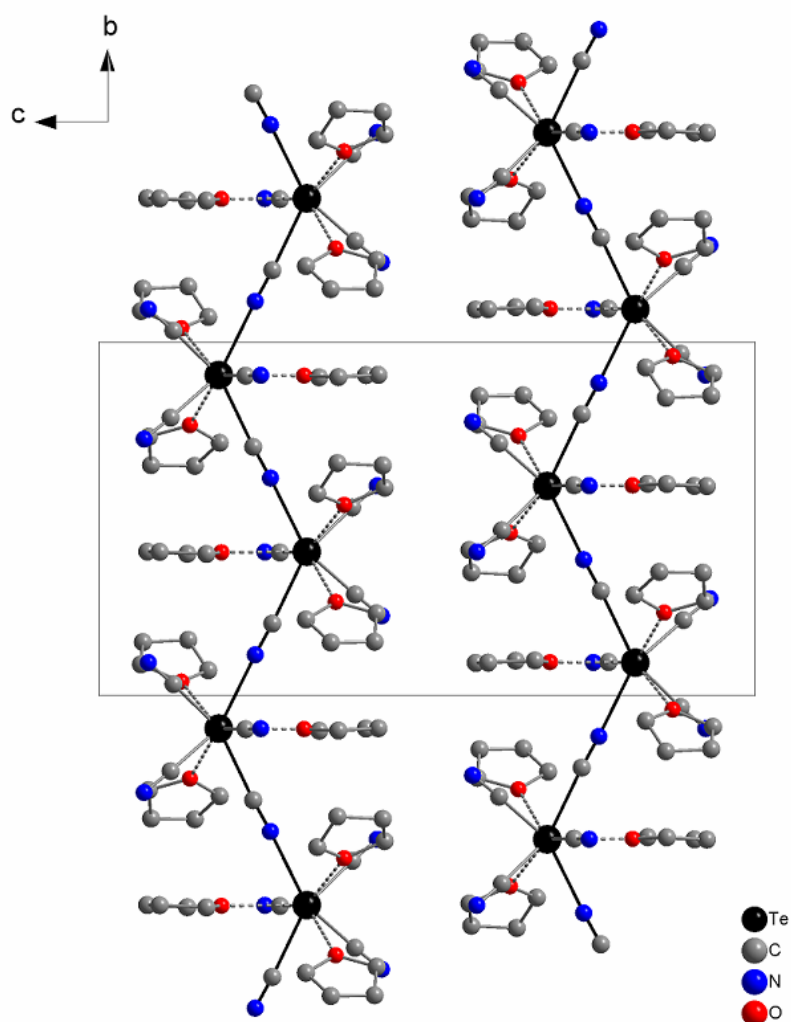


Abbildung 4. Elementarzelle von  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot(\text{thf})_3]_n$   
(Diamond<sup>[27]</sup>, ohne H-Atome) (Blick entlang  $[100]$ )

Das Tieftemperatur-Raman-Spektrum ( $-80^{\circ}\text{C}$ ) der kristallisierten Substanz zeigt drei Banden für die CN-Valenzschwingungen bei  $2153$ ,  $2178$  und  $2185\text{ cm}^{-1}$ . Das Raman-Spektrum von gelöstem in THF Tellurtetracyanid-THF-Solvat zeigt bei Raumtemperatur vier Banden für die CN-Valenzschwingungen:  $2119$  (Schulter),  $2144$ ,  $2155$  (Schulter) und  $2183\text{ cm}^{-1}$ .

Die Oxidationszahl 4 scheint so bevorzugt zu sein, dass auch bei der Reaktion von Tellurhexafluorid mit Trimethylsilylcyanid im Verhältnis  $1 : 2.5$  in THF das Tellurtetracyanid-THF-Solvat gebildet wird. Ähnliches berichtet K. Christe, wobei aus der Reaktion von Tellurhexafluorid und Trimethylsilylazid im Verhältnis  $1:6$  Tellurtetraazid synthetisiert wurde.<sup>[8]</sup>

### 2.1.3. $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\text{-diglym}]_n$

Tellurtetrafluorid wurde in einem Handschuhkasten in ein Duran-Glasrohr abgewogen und mit einem Überschuss Trimethylsilylcyanid in Diethylenglykoldimethylether umgesetzt. Die Fluoratome wurden vollständig durch CN-Gruppen substituiert. Die Reaktion erfolgt sehr schnell. Wird die Reaktionsmischung in dem abgeschmolzenen Glasrohr bei Raumtemperatur geschüttelt, fallen feine farblose Kristalle aus.

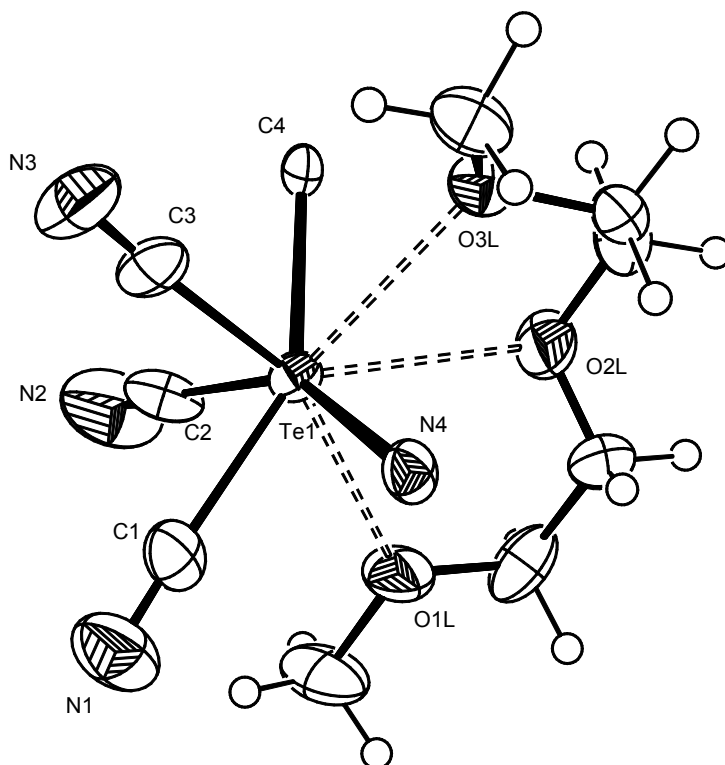


Abbildung 5. Struktur der Monomereinheit von  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\text{-diglym}]_n$   
(C4, N4-Brückenatome) (ORTEP,<sup>[26]</sup> 50% Ellipsoide)

In diesem Fall spielt die Menge des verwendeten Lösungsmittels eine entscheidende Rolle dafür, ob das Solvat in monomerer oder polymerer Form auskristallisiert. Die Kristalle dieser Verbindung sind im Gegensatz zu den Acetonitril- und THF-Solvaten des Tellurtetracyanids einige Minuten bei Raumtemperatur stabil. Der hohe Siedepunkt (im Vergleich zu Acetonitril und THF) des Lösungsmittels (162°C) wie auch die Koordinationsweise des Lösungsmittels verringern die Temperaturempfindlichkeit dieser Verbindung. Das Lösungsmittelmolekül ist über drei Sauerstoffatome an das Telluratom koordiniert. Hier findet man zwei lange (2.805(7) Å, 2.822(6) Å) und einen etwas kürzeren (2.621(7) Å) Te-OL-Abstand.

$[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot\text{diglym}]_n$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ .

Die Struktur lässt sich mit den zwei vorher beschriebenen Polymerstrukturen von Tellurtetracyanid-Solvaten gut vergleichen.

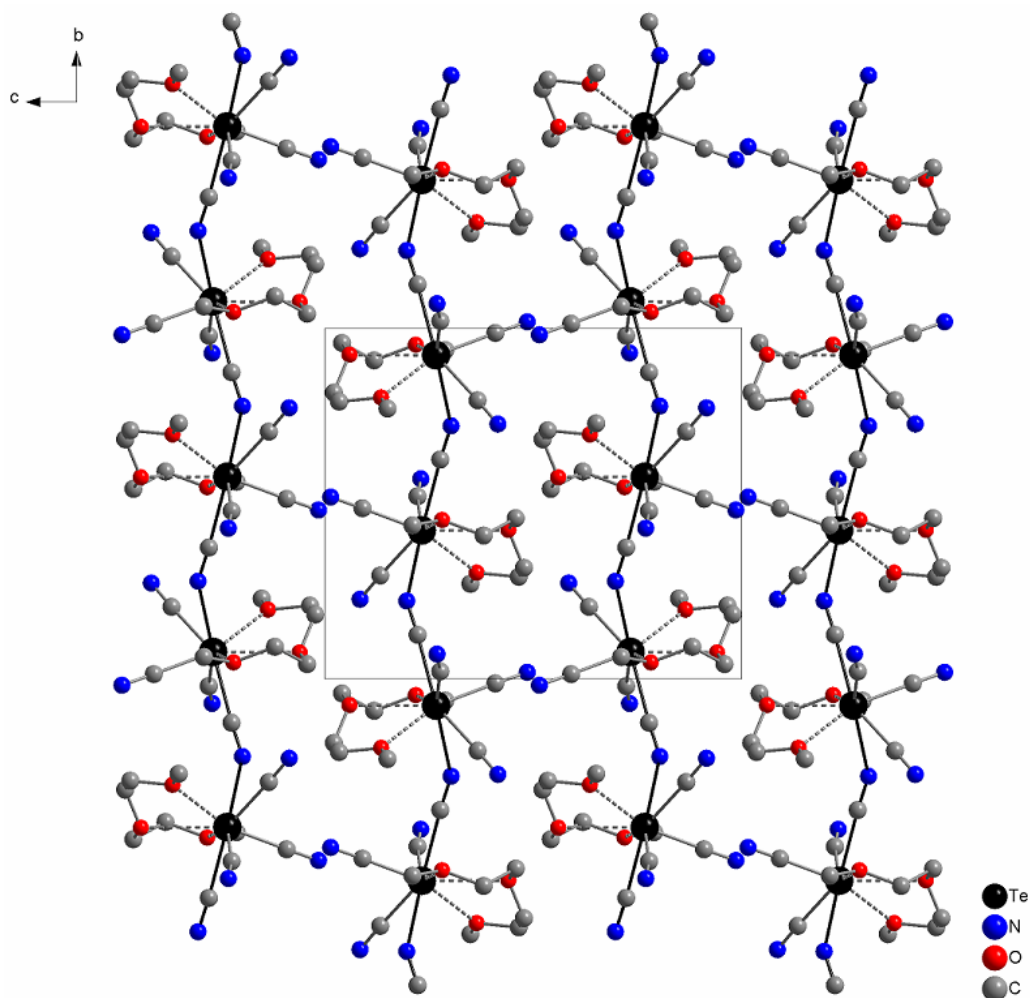


Abbildung 6. Elementarzelle von  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot\text{diglym}]_n$  (ohne H-Atome) (Diamond<sup>[27]</sup>). (Blick entlang [100])

Allen drei Strukturen liegen trigonal – pyramidale  $\{\text{Te}(\text{CN})_3\}$ -Baeinheiten zugrunde, die durch CN-Brücken ( $\text{Te1-C4} < \text{Te1-N4}$ ) zu Ketten verknüpft sind. Die Polymerketten der drei beschriebenen Strukturen von Tellurtetracyanid-Solvaten sind entlang der kristallographischen b-Achse angeordnet.

Tabelle1. Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und - Winkel [°] in polymeren  $\text{Te}(\text{CN})_4$ -Solvaten (B: Brücke, t: terminal)

	Te1-C <sub>B</sub>	Te1-N <sub>B</sub>	Te1-C <sub>t</sub>	Te1-koordinierte Lösungsmittel	C <sub>B</sub> -Te1-N <sub>B</sub>
$[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN}) \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$	2.397(2)	2.601(2)	2.102(4) 2.116(2) 2.217(4)	Te1 – N1L 2.728(2) Te1 – N2L 2.866(2)	90.99(9)
$[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN}) \cdot (\text{thf})_3]_n$	2.484(7)	2.567(8)	2.086(7) 2.153(6) 2.164(6)	Te1 – O1L 2.774(5) Te1 – O2L 2.700(6) Te1 – O3L 2.716(5)	128.1(2)
$[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN}) \cdot \text{diglym}]_n$	2.350(11)	2.710(8)	2.088(11) 2.106(12) 2.221(11)	Te1 – O1L 2.621(7) Te1 – O2L 2.805(7) Te1 – O3L 2.822(6)	132.1(3)

Die Koordinationssphäre in den jeweiligen Strukturen ist durch ein, zwei oder drei Lösungsmittelmoleküle ergänzt. Die Zahl der an das Telluratom koordinierten Donoratome des Lösungsmittels ist zwei oder drei. Der Abstand zwischen dem Tellur- und dem verbrückenden Kohlenstoffatom ist in  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN}) \cdot (\text{thf})_3]_n$  mit 2.484(7) Å deutlich größer als in den beiden anderen Solvaten (2.397(2) Å, 2.350(11) Å).

Der größte Te1-N<sub>Brücke</sub>-Abstand ist in  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN}) \cdot \text{diglym}]_n$  zu beobachten. In dieser Verbindung ist der Te1-C<sub>Brücke</sub>-Abstand der kleinste. Auffallend ist in diesen Polymerketten dass, mit zunehmendem Te1-C<sub>Brücke</sub>-Abstand, der Te1-N<sub>Brücke</sub>-Abstand kleiner wird. Koordinierte Lösungsmittelmoleküle sind schwach mit dem Telluratom verbunden. Die Te1-OL -Bindungslängen in  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN}) \cdot \text{diglym}]_n$ , sind im Durchschnitt (2.75 Å) nur 0.02 Å länger als in  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN}) \cdot (\text{thf})_3]_n$  (2.73 Å), wobei in beiden Solvaten drei Sauerstoffatome des Lösungsmittels an das Telluratom koordiniert sind. Die Strukturen weisen untereinander deutlich unterschiedliche Winkel zwischen dem Telluratom und den verbrückenden Atomen auf (siehe C<sub>B</sub>-Te1-N<sub>B</sub>, Tab.1.).



Das bei Raumtemperatur aufgenommene Raman-Spektrum von festem  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot\text{diglym}]_n$  zeigt drei CN-Valenzschwingungen bei 2144, 2155, 2177  $\text{cm}^{-1}$ .

## 2.2. Monomere Solvate des Tellurtetracyanids

Tellurtetracyanid-Solvate lassen sich sowohl als Polymere als auch als Monomere kristallisieren. Es ist gelungen, drei monomere Solvate des Tellurtetracyanids zu synthetisieren. Man findet in jeder monomeren Struktur des Tellurtetracyanids  $\Psi$ -trigonal-bipyramidale  $\text{Te}(\text{CN})_4$ -Einheiten (unter Einbeziehung des freien Elektronenpaars).

Das monomere Tellurtetracyanid-Acetonitril-Solvat mit koordiniertem 18-Krone-6 ist bei Raumtemperatur einige Stunden stabil. Bei der Verwendung von Diethylenglykoldimethylether als Lösungsmittel bildete sich abhängig von den Kristallisationsbedingungen sowohl eine polymere als auch eine monomere Struktur (siehe 2.1.3., 2.2.1.).

### 2.2.1. $\text{Te}(\text{CN})_4\cdot(\text{diglym})_2$

Die Darstellung von monomerem  $\text{Te}(\text{CN})_4\cdot(\text{diglym})_2$  erfolgt aus Tellurtetrafluorid und Trimethylsilylcyanid im Überschuss Diethylenglykoldimethylether in einem Duran-Glasrohr. Wird die Reaktionsmischung in dem abgeschmolzenen Glasrohr bei Raumtemperatur geschüttelt, fallen feine farblose Kristalle von polymerem  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot\text{diglym}]_n$  aus. Das überstehende Lösungsmittel wird abdekantiert und bei  $-54^\circ\text{C}$  gelagert. Nach einigen Wochen kristallisiert daraus ein monomeres  $\text{Te}(\text{CN})_4\cdot(\text{diglym})_2$ . Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c und besitzt das größte Elementarzellenvolumen aller strukturell charakterisierten Tellurtetracyanidsolvaten.

Die asymmetrische Einheit enthält nur die Hälfte des Moleküls. Die andere Hälfte wird durch eine zweizählige Achse erzeugt. Die  $\text{Te}(\text{CN})_4\cdot(\text{diglym})_2$ -Einheiten sind parallel zu der kristallographischen c-Achse angeordnet. In den  $\Psi$ -trigonal-bipyridalen  $\text{Te}(\text{CN})_4$ -Einheiten sind die  $\text{Te1-C}_{\text{ax}}$ -Abstände ( $\text{Te1-C1}$ ,  $\text{Te1-C1}'$ ) 0.2 Å länger als die  $\text{Te1-C}_{\text{äq}}$ -Bindungslängen ( $\text{Te1-C2}$ ,  $\text{Te1-C2}'$ ). Der Platz, der dem freien Elektronenpaar zugeschrieben werden kann, ist frei von Lösungsmittelmolekülen und Ligandatomen.

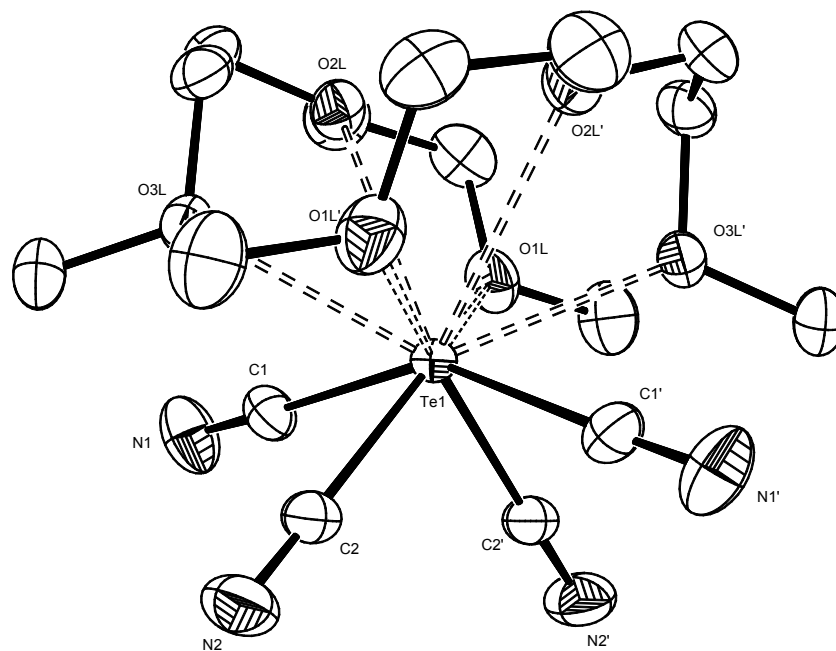


Abbildung 7. Struktur von  $\text{Te}(\text{CN})_4 \cdot (\text{diglym})_2$  (ORTEP,<sup>[26]</sup> 50 % Ellipsoide) (ohne H-Atome) (': Atome, die durch die Symmetrieoperation  $-x, y, 1.5-z$  erzeugt werden.)

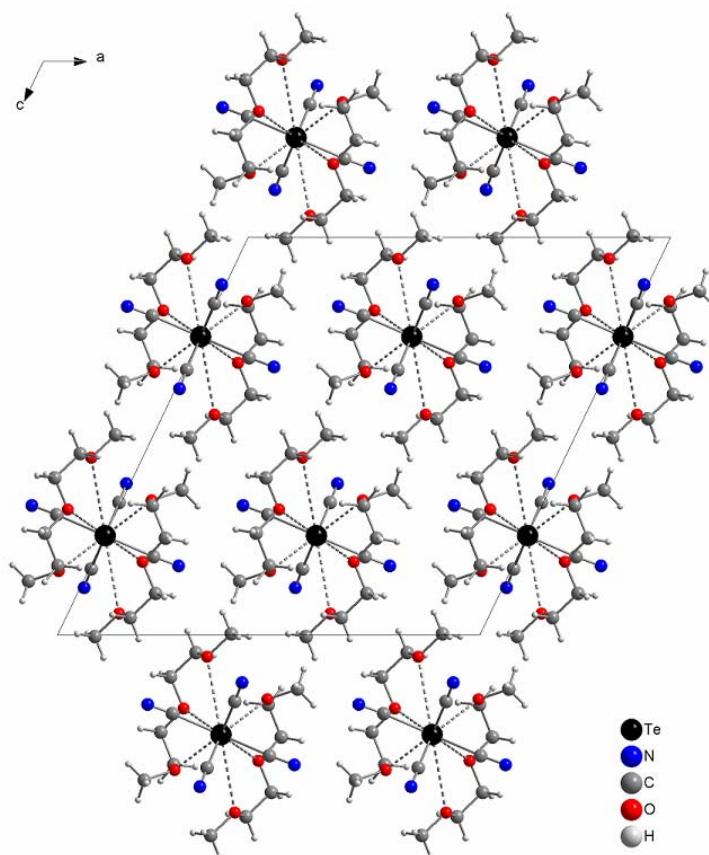


Abb. 8. Elementarzelle von  $\text{Te}(\text{CN})_4 \cdot (\text{diglym})_2$  (Diamond<sup>[27]</sup>). (Blick entlang  $[010]$ )

Der  $C_{\text{äq}}\text{-Te1-C}_{\text{äq}}$ -Winkel ( $C2\text{-Te1-C2}'$ ) beträgt  $90.93(7)^\circ$ . An das Telluratomb sind zwei Diethylenglykoldimethylethermoleküle koordiniert. Hier beobachtet man einen sehr langen  $\text{Te1-O1L}$ -Abstand von  $3.422(2) \text{ \AA}$  und einen etwas kleineren  $\text{Te1-O2L}$ -Abstand von  $3.120(2) \text{ \AA}$ . Beide sind deutlich größer als in anderen Tellurverbindungen beobachtete  $\text{Te1-OL}$ -Abstände.

Das Tieftemperatur-Raman-Spektrum ( $-50^\circ\text{C}$ ) von festem  $\text{Te}(\text{CN})_4\cdot(\text{diglym})_2$  zeigt vier Banden für CN-Valenzschwingungen bei  $2080$ ,  $2152$ ,  $2170$  und  $2185 \text{ cm}^{-1}$ . Das bei Raumtemperatur aufgenommene Spektrum der gelösten in Diethylenglykoldimethylether Verbindung zeigt für CN-Valenzschwingungen ebenfalls vier Banden bei:  $2144$ ,  $2152$ ,  $2160$  und  $2184 \text{ cm}^{-1}$ , im Einklang mit der lokalen  $C_{2V}$ -Symmetrie des Moleküls.

### 2.2.2. $\text{Te}(\text{CN})_4\cdot(\text{dme})_2$

Tellurtetrafluorid wurde in einem Handschuhkasten in ein MFA-Rohr abgewogen und mit einem Überschuss Trimethylsilylcyanid in Ethylenglykoldimethylether umgesetzt. Die Fluoratome wurden vollständig durch CN-Gruppen substituiert.

Eine Bestimmung der Kristallsymmetrie ergab eine triklone Elementarzelle, anders als bei den anderen hier beschriebenen Tellurtetracyanid-Solvaten. Die näherungsweise  $C_{2V}$ -symmetrische Struktur besitzt  $\psi$ -trigonal-bipyramidale  $\text{Te}(\text{CN})_4$ -Einheiten. Erwartungsgemäß sind die Abstände zu den axialen CN-Gruppen ( $C1N1$ ,  $C2N2$ ) größer als zu den äquatorialen CN-Gruppen ( $C3N3$ ,  $C4N4$ ). Wegen des sterischen Einflusses des freien Elektronenpaares am Telluratomb sind die Winkel  $C1\text{-Te1-C2}$  bzw.  $C3\text{-Te1-C4}$  deutlich kleiner als  $180$  und  $120^\circ$ .

Die Koordinationssphäre ist durch zwei Lösungsmittelmoleküle vervollständigt, die schwach an das Telluratomb koordiniert sind. Die Bindungslängen zwischen Telluratomb und Lösungsmittelssauerstoffatomen liegen im Bereich von  $2.664(2) \text{ \AA}$  und  $2.862(2) \text{ \AA}$ . Die Te-C-Bindungslängen unterscheiden sich wenig von der von Klapötke et al. mit *ab-initio*-Methoden berechneten Struktur<sup>[4]</sup>, bei der aber der Einfluss des Lösungsmittels nicht berücksichtigt wurde.

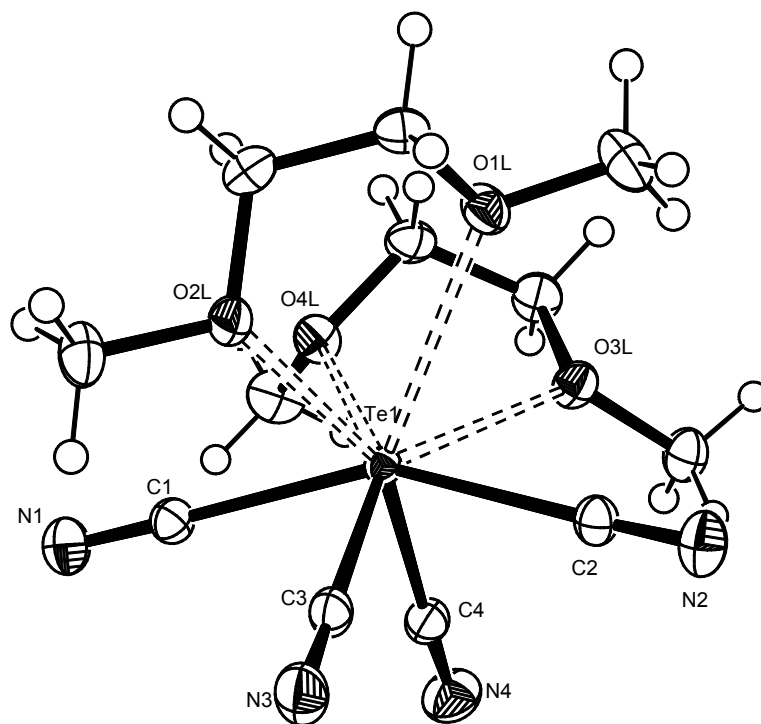


Abbildung 9. Struktur von  $\text{Te}(\text{CN})_4 \cdot (\text{dme})_2$  (ORTEP,<sup>[26]</sup> 50 % Ellipsoide).

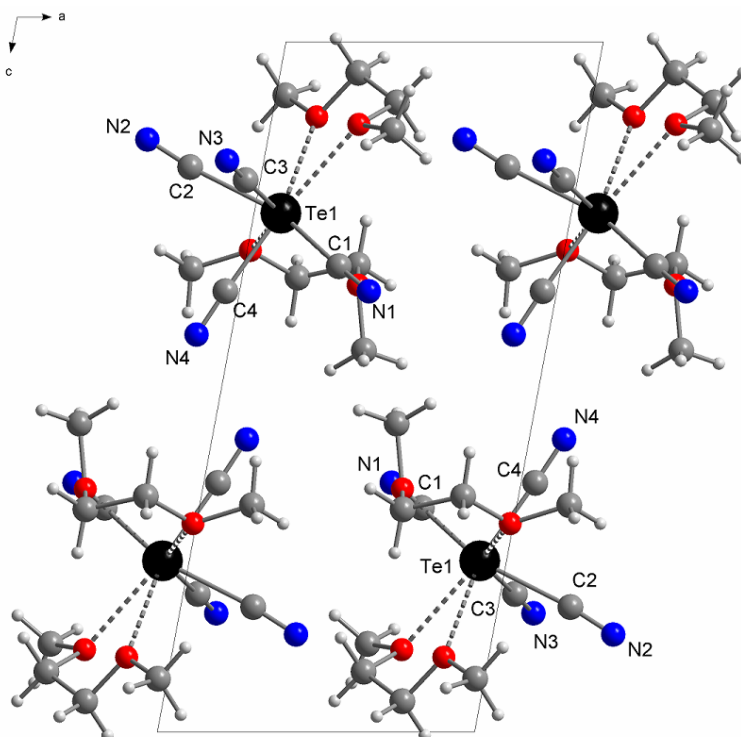


Abbildung 10. Elementarzelle von  $\text{Te}(\text{CN})_4 \cdot (\text{dme})_2$  (Diamond<sup>[27]</sup>).  
(Blick entlang [010])

Das Tieftemperatur-Raman-Spektrum ( $-80^{\circ}\text{C}$ ) von festem  $\text{Te}(\text{CN})_4 \cdot (\text{dme})_2$  zeigt für CN-Valenzschwingungen vier scharfe Banden bei 2137, 2150, 2177 und  $2187\text{ cm}^{-1}$ . Das bei Raumtemperatur aufgenommene Spektrum der gelösten in Ethylenglykoldimethylether Verbindung zeigt für CN-Valenzschwingungen nur zwei scharfe Banden bei: 2147 und  $2182\text{ cm}^{-1}$ .

Um gute NMR-Spektren zu erhalten, wurde Tellurtetrafluorid mit einem Überschuss  $^{13}\text{C}$ -markiertem Trimethylsilylcyanid in einer Mischung von Ethylenglykoldimethylether und  $d_8$ -THF im Verhältnis 5:1 umgesetzt.  $^{125}\text{Te}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden bei Temperaturen von  $-100^{\circ}\text{C}$  bis  $+20^{\circ}\text{C}$  ( $^{125}\text{Te}$ :  $\Delta T = 30^{\circ}\text{C}$  Schritte und  $^{13}\text{C}$ :  $\Delta T = 10^{\circ}\text{C}$  Schritte) aufgenommen.

Das  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum von  $^{13}\text{C}$ -markiertem Tellurtetracyanid zeigt bei  $-100^{\circ}\text{C}$  ein Quintett bei  $\delta = 20.8\text{ ppm}$  ( $^1J(^{125}\text{Te}-^{13}\text{C}) = 465.5\text{ Hz}$ ), das sich bei Erwärmen auf  $-10^{\circ}\text{C}$  zu  $\delta = 36.3\text{ ppm}$  ( $^1J(^{125}\text{Te}-^{13}\text{C}) = 455.0\text{ Hz}$ ) verschiebt (gegen  $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ ). Das Auftreten eines Quintetts kann bedeuten, dass die Kohlenstoffatome entweder äquivalent sind, was aber sehr unwahrscheinlich ist, oder dass ein sehr schneller intramolekularer Austausch der Liganden stattfindet.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Referenz  $d_8$ -THF) sieht man zusätzlich zu den Signalen, die zu Tellurtetracyanid bei  $\delta = 119.2\text{ ppm}$  ( $-70^{\circ}\text{C}$ ), Trimethylsilylcyanid, Trimethylsilylfluorid und dem Lösungsmittel gehören, ein Signal von sehr geringer Intensität für HCN bei  $\delta = 113.2\text{ ppm}$  (Verhältnis der Integrale  $\text{HCN} : \text{Te}(^{13}\text{CN})_4 = 1:95$ ). Die Anwesenheit des HCN lässt sich mit partieller Hydrolyse von  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^{13}\text{CN}$  erklären.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, sowie die  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektren von  $\text{Te}(^{13}\text{CN})_4$  zeigen abhängig von der Temperatur dynamisches Verhalten (siehe Abbildung 11). In  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sieht man, dass das Signal von  $\text{Te}(^{13}\text{CN})_4$  umso breiter ist, je tiefer die Temperatur ist, so dass bei  $-100^{\circ}\text{C}$  das Signal nicht mehr zu erkennen ist. In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren im Temperaturbereich zwischen  $-100^{\circ}\text{C}$  und  $-10^{\circ}\text{C}$  ist das Phänomen des intramolekularen Austauschs der Liganden zu sehen. Die  $^{125}\text{Te}$ -Satelliten in den unten abgebildeten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen, dass es sich um einen intramolekularen, und nicht intermolekularen Austausch des Liganden handelt.

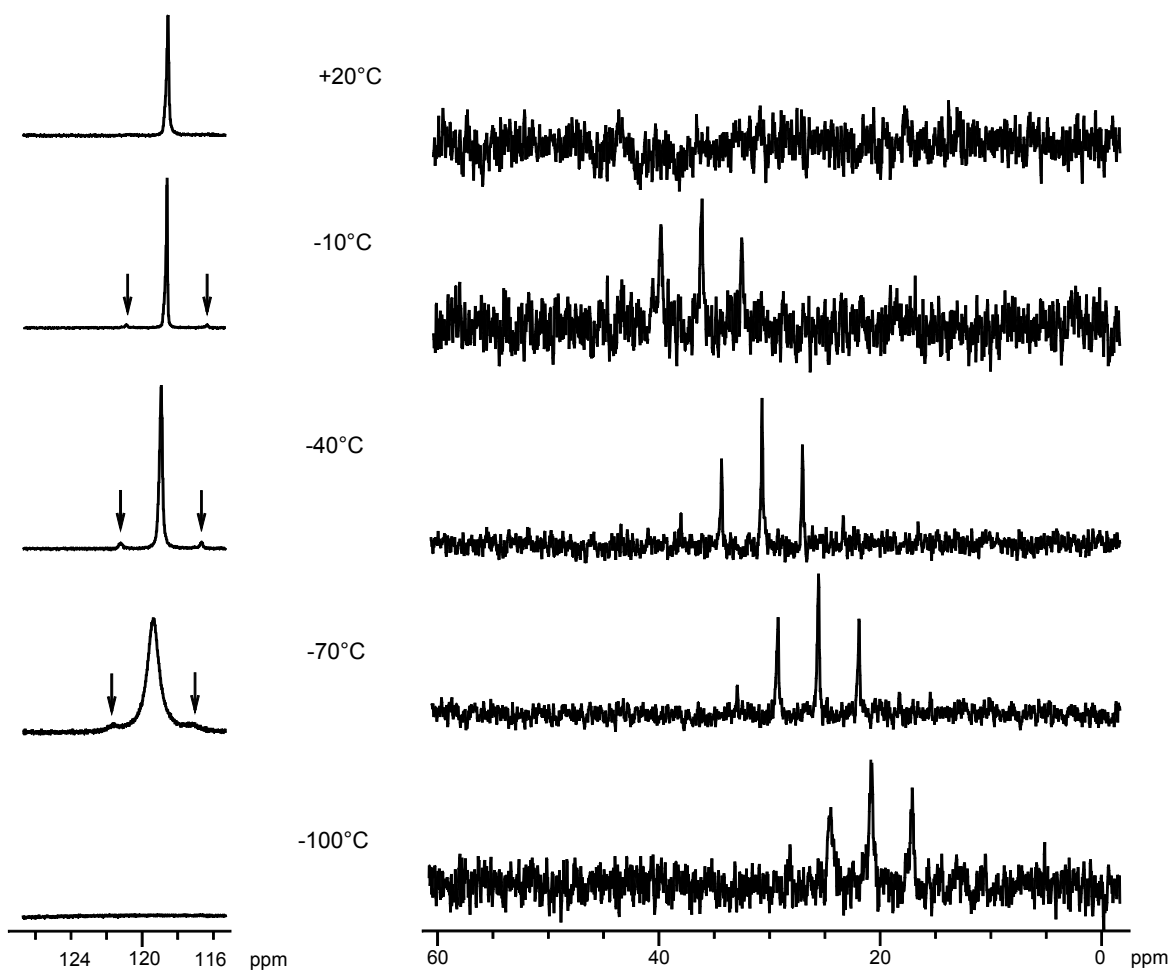


Abbildung 11. Temperaturabhängige  $^{125}\text{Te}$  NMR Spektren (rechts) und  $^{13}\text{C}$  NMR Spektren (links) von  $\text{Te}(^{13}\text{CN})_4$  in einer Mischung von Ethylenglykoldimethylether und  $d_8$ -THF im Verhältnis (5:1) im Temperaturbereich von  $-100^\circ\text{C}$  bis  $+20^\circ\text{C}$  (Die Pfeile zeigen die  $^{125}\text{Te}$ -Satelliten).

Je tiefer die Temperatur ist, desto langsamer ist der intramolekulare Austausch der Liganden, was durch ein immer breiteres Signal erkennbar ist. Es ist nicht gelungen, den intramolekularen Austausch der Liganden einzufrieren. In diesem Fall müsste man im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aufgrund der Kopplung der axialen Kohlenstoffatome mit zwei äquatorialen Kohlenstoffatomen und aufgrund der Kopplung der äquatorialen Kohlenstoffatome mit zwei axialen Kohlenstoffatomen zwei Triplets sehen.

Im bei  $20^\circ\text{C}$  aufgenommenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sieht man für  $\text{Te}(^{13}\text{CN})_4$  ein scharfes Singulett bei  $118,6\text{ ppm}$ , wobei die  $^{125}\text{Te}$ -NMR Satelliten nicht mehr zu erkennen sind. Dieses Phänomen deutet auf den intermolekularen Austausch der

Liganden hin. Die Liganden bewegen sich von einem  $\text{Te}(\text{}^{13}\text{CN})_4$ -Molekül zum anderen, was bewirkt, dass im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sowie im  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum keine Kopplung zwischen Telluratom und Kohlenstoffatomen sichtbar ist.

### 2.2.3. $\text{Te}(\text{CN})_4 \cdot 18\text{-Krone-6} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

In der Absicht, ein thermisch stabilisiertes Tellurtetracyanid-Solvat zu synthetisieren, wurde Tellurtetracyanid-Acetonitril-Solvat mit 18-Krone-6 umgesetzt. Die Kristalle dieser Verbindung sind tatsächlich einige Stunden bei Raumtemperatur stabil aber nur wenn man sie in Acetonitril belässt.

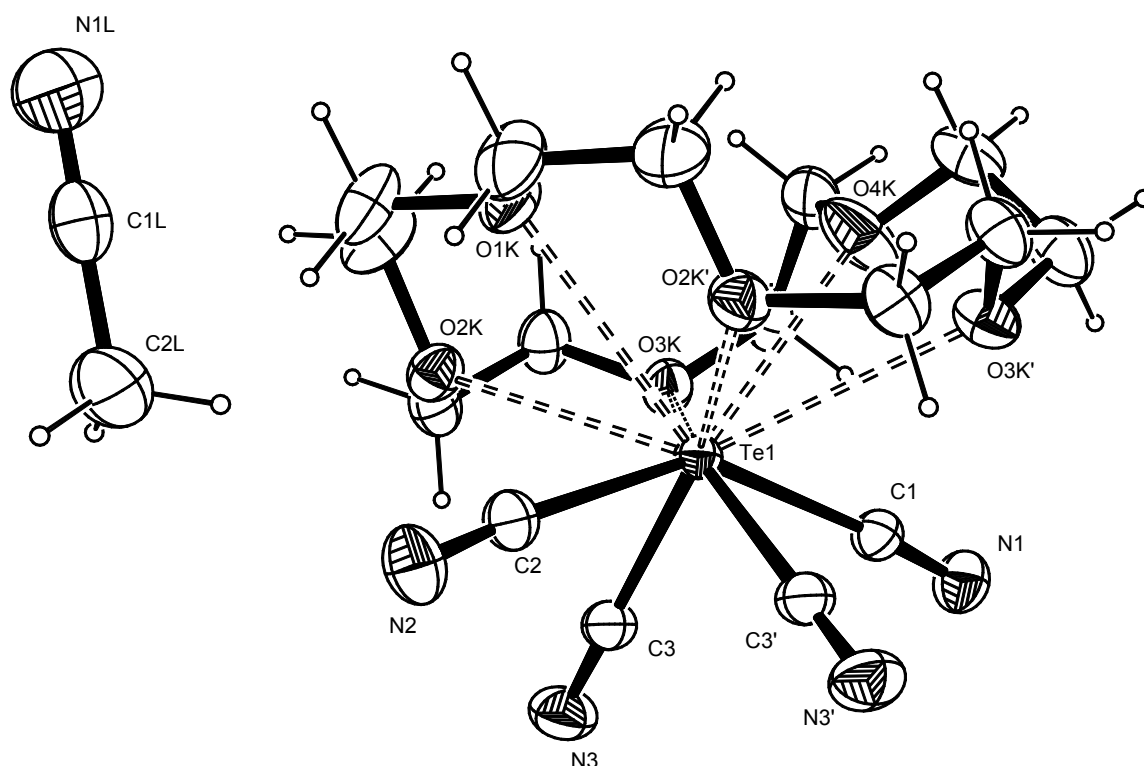


Abbildung 12. Struktur von  $\text{Te}(\text{CN})_4 \cdot 18\text{-Krone-6} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (ORTEP,<sup>[26]</sup> 50% Ellipsoide) (' :Atome, die durch die Symmetrieoperation  $1-x, y, z$  erzeugt werden.)

Die Verbindung kristallisiert als Monomer in der orthorhombischen Raumgruppe  $\text{Pmn}2_1$ . Das angenähert  $\text{C}_{2v}$  symmetrische Molekül besitzt kristallographische  $\text{C}_s$ -Symmetrie. Die axialen CN-Gruppen (C1N1, C2N2) der  $\Psi$ -trigonal-bipyramidalen  $\text{Te}(\text{CN})_4$ -Einheiten liegen auf der Spiegelebene. 18-Krone-6 ist über sechs

Sauerstoffatome an das Telluratom schwach koordiniert. Die Te1-OK-Bindungslängen zu 18-Krone-6 liegen im Bereich von 2.947(1) Å und 3.102(2) Å. In monomerem Tellurtetracyanid-Diethylenglykoldimethylether-Solvat sind auch sechs Donor-Sauerstoffatome an das Telluratom koordiniert, wobei sich in dieser Verbindung die Te-OL-Kontakte im Vergleich zu  $\text{Te}(\text{CN})_4 \cdot 18\text{-Krone-6} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  stark unterscheiden (siehe Tab. 2.). Ein Acetonitrilmolekül bleibt als freies Molekül in der Verbindung.

Die Ecken der Elementarzellen sind mit Stickstoffatomen der axialen CN-Gruppen (N1) besetzt.

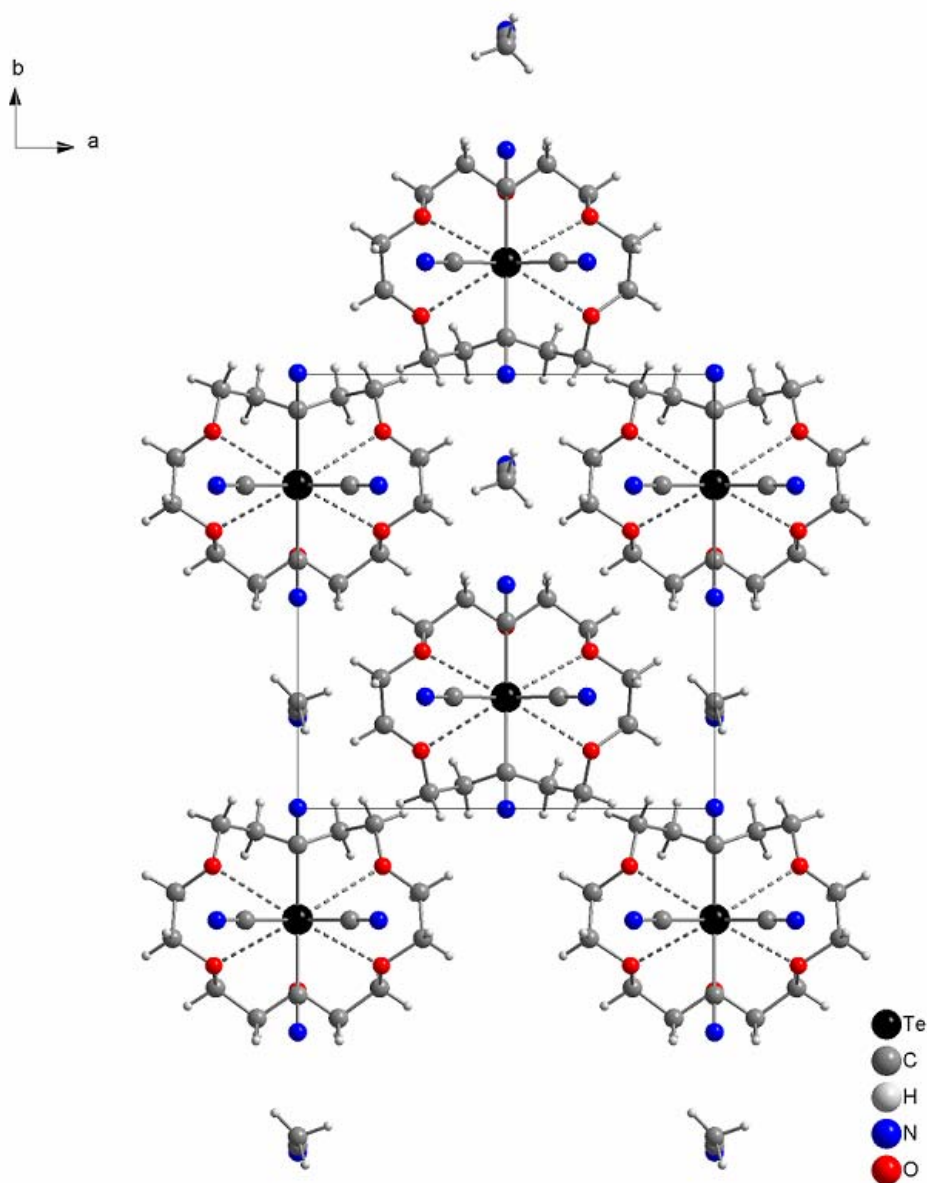


Abbildung 13. Elementarzelle von  $\text{Te}(\text{CN})_4 \cdot 18\text{-Krone-6} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (Diamond<sup>[27]</sup>).

Blick entlang [001]



Tabelle 2. Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und - Winkel [°]  
in monomeren Tellurtetracyanid-Solvaten

	Te1-C <sub>ax</sub>	Te1-C <sub>äq</sub>	Te1-OL (Te1-OK)	C <sub>ax</sub> -Te1-C <sub>ax</sub>	C <sub>äq</sub> -Te1-C <sub>äq</sub>
Te(CN) <sub>4</sub> (dme) <sub>2</sub>	2.269(2) 2.315(2)	2.101(2) 2.125(2)	2.664(2) 2.731(2) 2.771(2) 2.862(2)	151.53(4)	90.21(6)
Te(CN) <sub>4</sub> (diglym) <sub>2</sub>	2.275(2)	2.101(2)	2.671(9) 3.120(2) 3.422(2)	150.74(7)	90.93(7)
Te(CN) <sub>4</sub> 18-Krone-6 CH <sub>3</sub> CN	2.2679(19) 2.2678(19)	2.1037(16)	3.086(2) 2.947(1) 3.070(2) 3.102(2)	145.51(8)	91.56(9)

Beide Te1-C<sub>ax</sub>-Abstände sind in Te(CN)<sub>4</sub>·18-Krone-6·CH<sub>3</sub>CN fast gleich lang und der Te1-C<sub>äq</sub>-Abstand ist 2.1037(16) Å. Der C<sub>ax</sub>-Te1-C<sub>ax</sub>-Winkel (145.51(8)°) ist der kleinste, wobei der C<sub>äq</sub>-Te1-C<sub>äq</sub> (91.56(9)°) Winkel der größte von allen beschriebenen monomeren Tellurtetracyanid-Solvaten ist. Die durchschnittliche Länge der Te1-OL-Bindungen im Tellurtetracyanid-Ethylenglykoldimethylether-Solvat (2.76 Å) ist kürzer als in den Solvaten, in den sechs Sauerstoffatome an das Telluratom koordiniert sind.

Das bei Raumtemperatur aufgenommene Ramanspektrum des gelösten in Acetonitril Te(CN)<sub>4</sub>·18-Krone-6·CH<sub>3</sub>CN zeigt zwei scharfe Banden bei 2149, 2180 cm<sup>-1</sup> für CN-Valenzschwingungen (neben der von Acetonitril).

### 2.3. Vergleich der Kristallstrukturen von kettenförmigen mit den monomeren Tellurtetracyanid-Solvaten

Wie in den Kapiteln 2.1. und 2.2. beschrieben wurde, können Tellurtetracyanid-Solvate abhängig vom Lösungsmittel und Kristallisationsbedingungen monomere oder polymere Strukturen bilden. Die Kristallstrukturen der polymeren Tellurtetracyanid-Solvate sind aus unendlichen Zickzack-Ketten aufgebaut, die parallel zur b-Achse verlaufen. Die kürzeste Translationsperiode von 8.3 Å ist in dem Acetonitril-Solvat zu beobachten, die längste Translationsperiode mit 11.0 Å in dem THF-Solvat.

Die polymere Tellurtetracyanidsolvate lassen sich als  $\{[\text{Te}(\text{CN})_3]\text{CN}\}_n$  (unter Auslassung der Lösungsmittelmoleküle) beschreiben, wobei deren Strukturen trigonal-pyramidale  $\{\text{Te}(\text{CN})_3\}$ -Baueinheiten besitzen, die unter Koordinationserweiterung über unsymmetrische CN-Brücken ( $\text{Te1-C4} < \text{Te1-N4}$ ) zu Ketten verknüpft sind. Diese trigonalen  $\{\text{Te}(\text{CN})_3\}$ -Pyramiden werden durch die Brückenatome zur stark verzerrten quadratischen Pyramide ergänzt.

Die monomeren Tellurtetracyanid-Solvate besitzen  $\text{Te}(\text{CN})_4$ -Einheiten, die  $\Psi$ -trigonal-bipyramidal aufgebaut sind (unter Einbeziehung des freien Elektronenpaars). Die  $\text{Te1-C}_{\text{ax}}$ -Abstände sind länger als die  $\text{Te1-C}_{\text{äq}}$ -Abstände.

Der Unterschied zwischen polymeren und monomeren Solvaten des Tellurtetracyanids könnte durch die an das Telluratom koordinierten Donoratome bedingt sein. In diesen Solvaten sind ein, zwei oder drei Lösungsmittelmoleküle an das Telluratom koordiniert. Je höher die Koordinationszahl des Tellurs ist desto länger sind die Kontakte zu den koordinierten Lösungsmittelmolekülen. In monomeren Tellurtetracyanid-Solvaten sind die Lösungsmittelmoleküle über vier oder sechs Donoratome an das Telluratom koordiniert. Wird die Zahl der an das Telluratom koordinierten Donoratome des Lösungsmittels auf zwei oder drei reduziert, bildet Tellurtetracyanid-Solvat eine polymere Kette. Daraus ist zu schließen, dass eine niedrige Koordinationszahl am Telluratom die Tendenz zur Brückenbildung verstärkt.

In monomeren Solvaten sind die  $\text{Te1-C}_{\text{ax}}$ -Abstände deutlich länger als die Bindungslänge zwischen Telluratom und terminalen Kohlenstoffatomen in polymeren Solvaten (siehe Tab. 1. und Tab. 2.)

Auffallend ist in den Polymerketten, dass je größer der  $\text{Te1-C}_{\text{Brücke}}$ -Abstand ist, desto kleiner ist der  $\text{Te1-N}_{\text{Brücke}}$ -Abstand. Die Summe der Bindungslängen zu den verbrückenden Atomen ist in allen Fällen ca. 5.0 Å. Die  $\text{Te1-C}_{\text{terminal}}$ -Abstände sind im Durchschnitt in allen drei Polymeren fast gleich lang und betragen entsprechend: 2.145 Å für  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$ , 2.134 Å für  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot(\text{thf})_3]_n$ , 2.138 Å für  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot\text{diglym}]_n$ . Der kleinste Winkel zwischen dem Telluratom und den verbrückenden Atomen ist in Acetonitril-Solvat ( $90.99(9)^\circ$ ), in dem das Telluratom in der geringsten Koordinationszahl ist. Dieser Winkel ist gut vergleichbar mit den  $\text{C}_{\text{äq}}\text{-Te1-C}_{\text{äq}}$ -Winkel in den monomeren Solvaten (siehe Tab.2).

### 2.3.1. Vergleich der Ramanspektren von kettenförmigen mit den monomeren Tellurtetracyanid-Solvaten

Durch die Aufnahme der Raman-Spektren konnten die Tellurtetracyanid-Solvate weiter charakterisiert werden. Für das  $\text{Te}(\text{CN})_4 \cdot (\text{dme})_2$  wurde das Raman-Spektrum in der Gasphase quantenmechanisch auf B3LYP<sup>[28]}/cc-pVTZ-PP<sup>[29]</sup> [Tellur], bzw. 6-31G(d,p)<sup>[30]</sup> [H,C,O,N]-Niveau berechnet. Da der Depolarisationsgrad nicht gemessen werden konnte, ist die genaue Zuordnung der Banden nicht möglich da der Fehler zu groß ist. Die Rechnung wurde mit Gaussian03<sup>[31]</sup> durchgeführt. Für die Struktur von  $\text{Te}(\text{CN})_4 \cdot (\text{dme})_2$  wurde die Geometrie auf  $C_2$ -Symmetrie optimiert. Danach wurde eine Frequenzberechnung durchgeführt. Jede Schwingungsfrequenz wurde mit dem Skalierungsfaktor  $15.64 + 0.9561x$  (x: berechnete Schwingungsfrequenz) multipliziert. Die Abbildung des berechneten Spektrums erfolgte mit dem Molden-Program.<sup>[32]</sup></sup>

Tabelle 3. Ausgewählte experimentelle und simulierte Schwingungsfrequenzen von  $\text{Te}(\text{CN})_4 \cdot (\text{dme})_2$

Experimentelle Schwingungsfrequenzen	Berechnete Schwingungsfrequenzen (mit Skalierungsfaktor)	Symmetrie-Rasse	mögliche Zuordnung
335	345	A	gekoppelte Schwingung
412	426	B	$\nu_{\text{as}} (\text{Te}-\text{C}_{\text{äq}})$
432	436	A	gekoppelte Schwingung
2137	2181	B	$\nu_{\text{as}} (\text{CN}_{\text{ax}})$
2150	2183	A	$\nu_{\text{s}} (\text{CN}_{\text{ax}})$
2177	2214	B	$\nu_{\text{as}} (\text{CN}_{\text{äq}})$
2187	2217	A	$\nu_{\text{s}} (\text{CN}_{\text{äq}})$

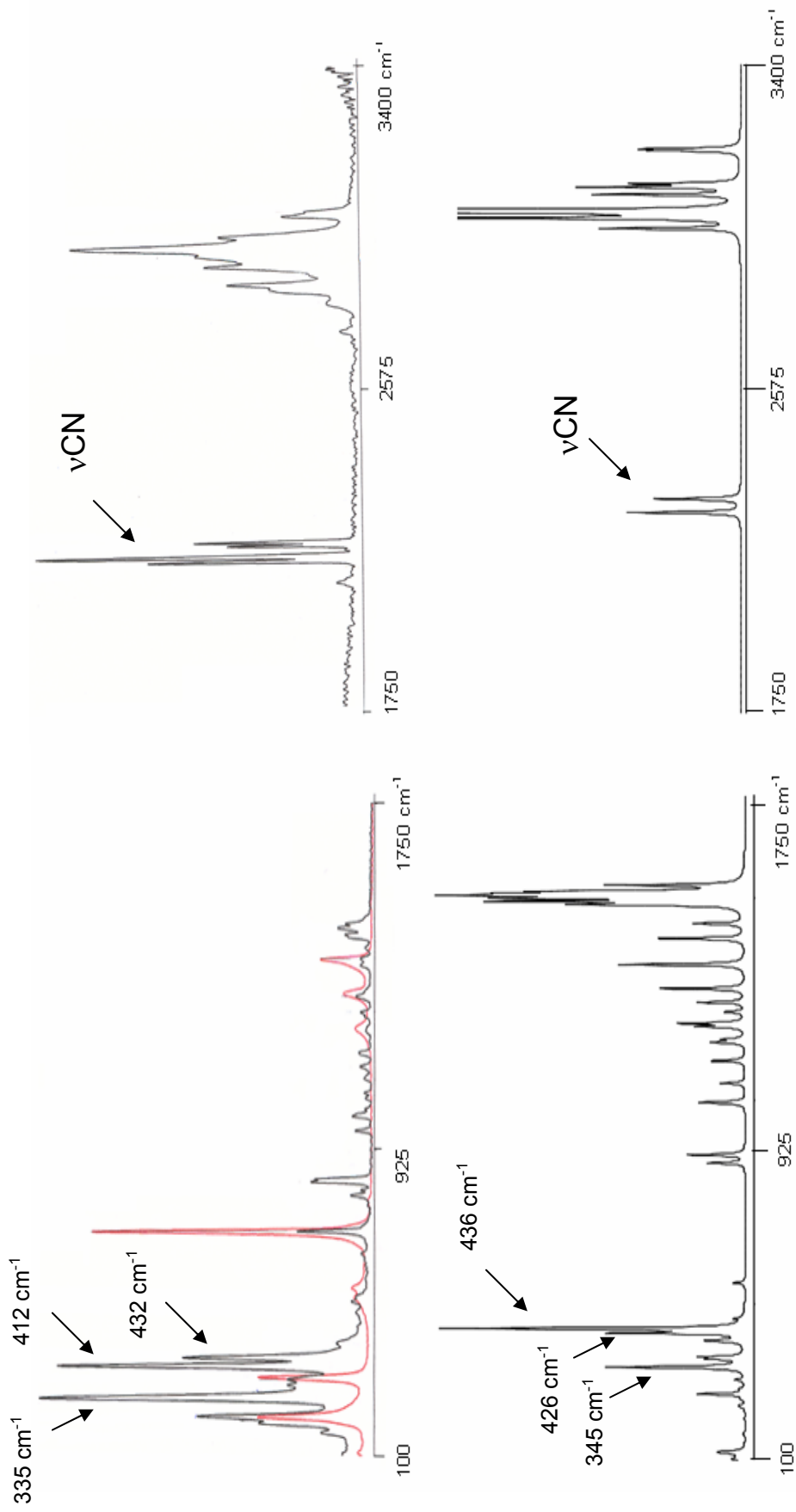


Abbildung 14. Gemessene (oben) und berechnete (unten) Ramanspektren von  $\text{Te}(\text{CN})_4 \cdot (\text{dme})_2$ .  
(Rote Linie: MFA-Rohr-Banden)

Das Raman-Spektrum von  $\text{Te}(\text{CN})_4 \cdot (\text{diglym})_2$  zeigt, wie erwartet wurde, vier CN-Valenzschwingungen.

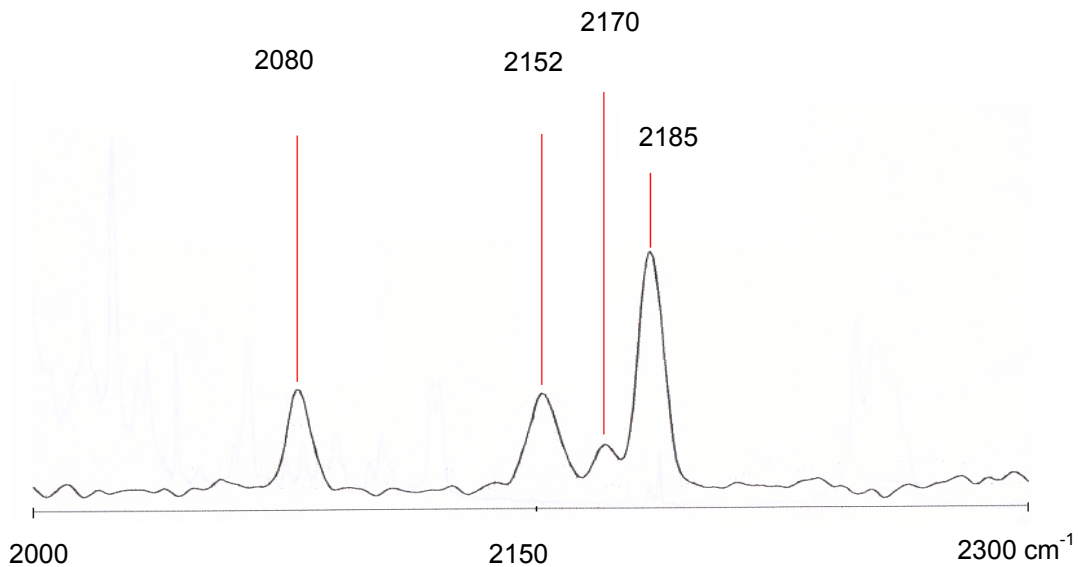


Abbildung 15. Raman-Spektrum von kristallinem  $\text{Te}(\text{CN})_4 \cdot (\text{diglym})_2$

In den Raman-Spektren von festen monomeren Tellurtetracyanid-Solvaten findet man vier CN-Valenzschwingungen ( $\text{Te}(\text{CN})_4 \cdot (\text{dme})_2$ :  $\nu = 2137, 2150, 2177, 2187 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Te}(\text{CN})_4 \cdot (\text{diglym})_2$ :  $2080, 2152, 2170, 2185 \text{ cm}^{-1}$ ). In dem Ramanspektrum von gelöstem in Diethylenglykoldimethylether  $\text{Te}(\text{CN})_4 \cdot (\text{diglym})_2$  findet man ebenfalls vier CN-Valenzschwingungen ( $\nu = 2144, 2152, 2160, 2184 \text{ cm}^{-1}$ ) im Einklang mit der lokalen  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie des Moleküls.

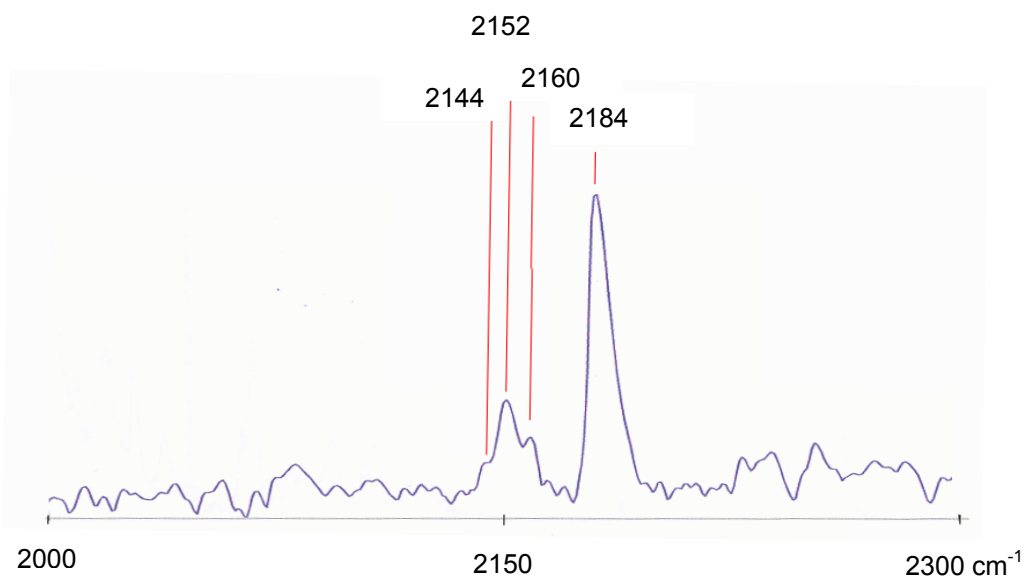


Abbildung 16. Raman-Spektrum von gelöstem  $\text{Te}(\text{CN})_4 \cdot (\text{diglym})_2$

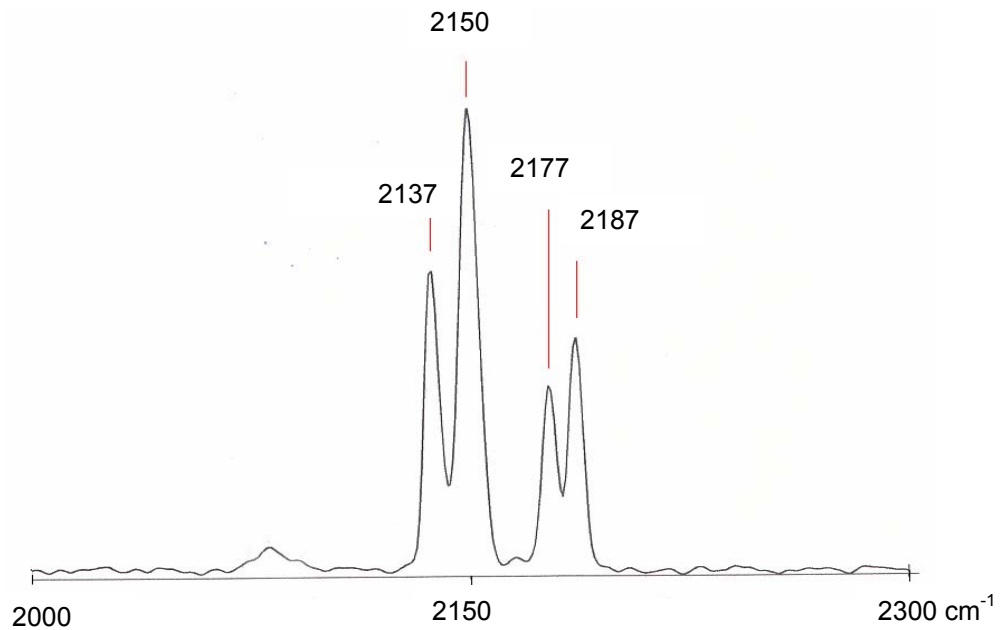


Abbildung 17. Raman-Spektrum von kristallinem  $\text{Te}(\text{CN})_4 \cdot (\text{dme})_2$

Unerwartet zeigt das Raman-Spektrum von in Ethylenglykoldimethylether gelöstem monomeren Tellurtetracyanid-Ethylenglykoldimethylether-Solvat nur zwei CN-Valenzschwingungen ( $\text{Te}(\text{CN})_4 \cdot (\text{dme})_2$ -Lösung:  $\nu = 2147, 2182 \text{ cm}^{-1}$ ). Dies würde bedeuten, dass in der Lösung eine andere Verbindung vorliegt als im Feststoff.

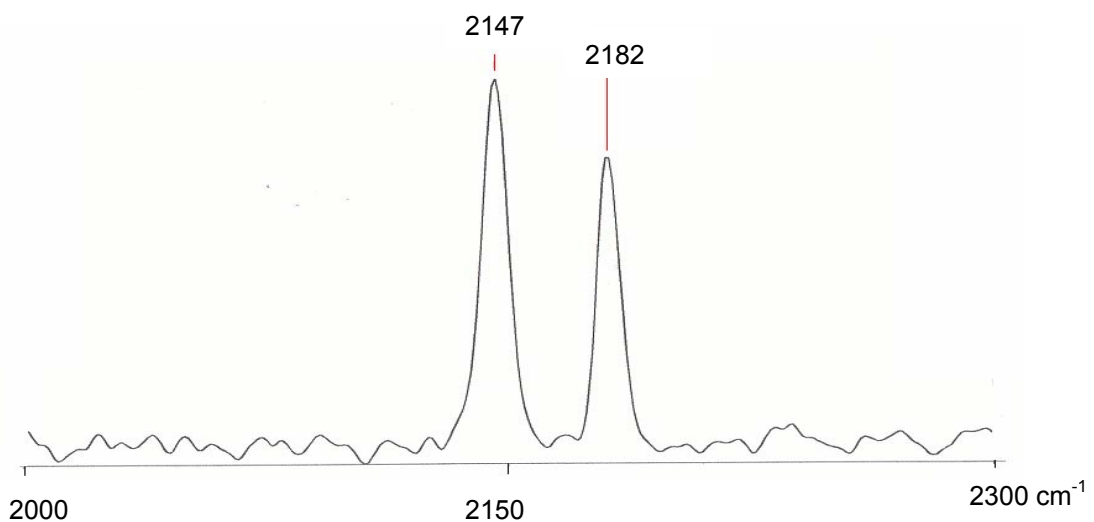


Abbildung 18. Raman-Spektrum von gelöstem  $\text{Te}(\text{CN})_4 \cdot (\text{dme})_2$

Die Ramanspektren von festen polymeren Tellurtetracyanid-Solvaten unterscheiden sich von den Ramanspektren der gelösten polymeren Tellurtetracyanid-Solvate. Der Vergleich der Spektren erfolgte anhand der CN-Valenzschwingungen. Im Ramanspektrum von festem  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot(\text{thf})_3]_n$  sowie von festem  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot\text{diglym}]_n$  sieht man drei CN-Valenzschwingungen ( $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot\text{diglym}]_n$ :  $\nu = 2144, 2155, 2177 \text{ cm}^{-1}$ ,  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot(\text{thf})_3]_n$ :  $\nu = 2153, 2178, 2185 \text{ cm}^{-1}$ ), wobei das Ramanspektrum von gelöstem in THF Tellurtetracyanid-THF-Solvat vier CN-Banden enthält ( $\nu = 2119, 2144, 2155, 2183 \text{ cm}^{-1}$ ).

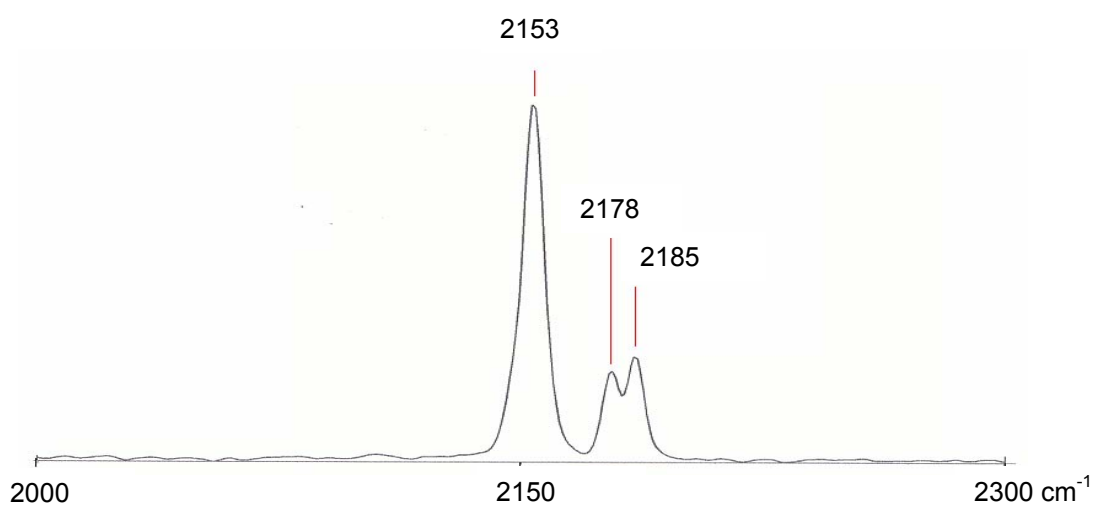


Abbildung 19. Raman-Spektrum von kristallinem  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot(\text{thf})_3]_n$

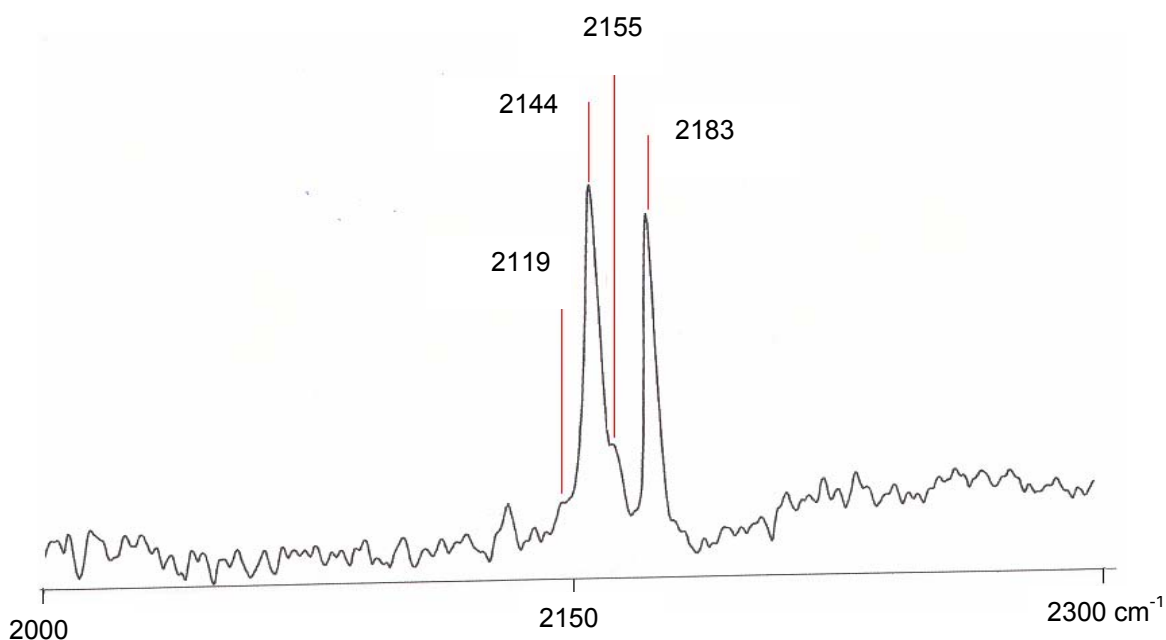


Abbildung 20. Raman-Spektrum von gelöstem  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot(\text{thf})_3]_n$

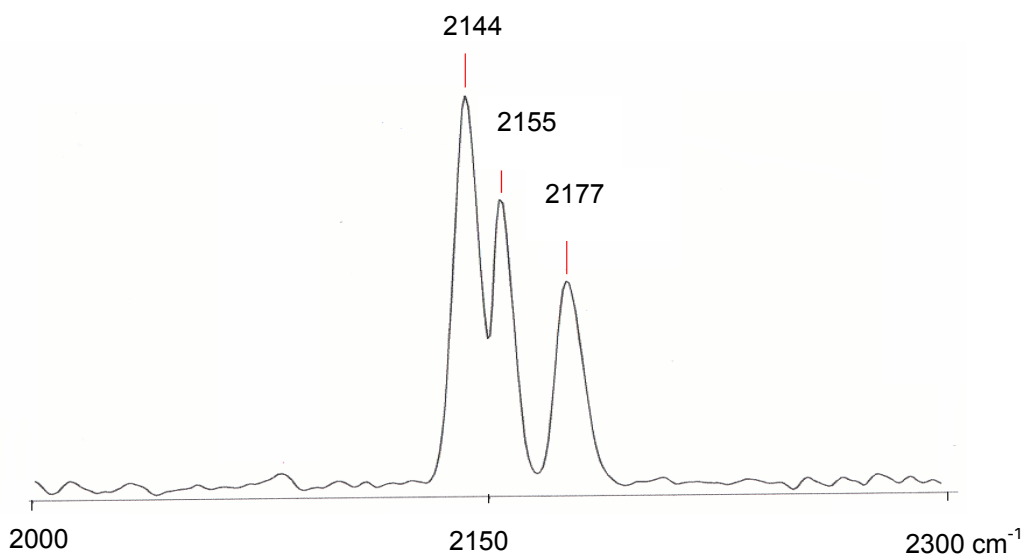


Abbildung 21. Raman-Spektrum von kristallinem  $[\text{Te}(\text{CN})_3(\mu\text{-CN})\cdot\text{diglym}]_n$

#### 2.4. Tellur(IV)dicyanidhalogenide

Bei der Synthese von  $^{13}\text{C}$ -markiertem Trimethylsilylcyanid wird Kaliumcyanid mit einem Unterschuss an Trimethylsilylchlorid umgesetzt. Bei Raumtemperatur wird die Mischung zwei Wochen in einer Kugelmühle ständig gemörser. Die Reaktion ist nur mit 92-prozentiger Ausbeute verlaufen. Statt reinem  $^{13}\text{C}$ -markiertem Trimethylsilylcyanid wurde eine Mischung von  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^{13}\text{CN}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  erhalten. Tellurtetrafluorid wird in Ethylenglykoldimethylether gelöst und darauf wurde die Mischung von  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^{13}\text{CN}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  im Überschuss kondensiert. Die Reaktionsprodukte sollten NMR-spektroskopisch identifiziert werden. Dazu wurde auf das Reaktionsgemisch  $d_8$ -THF (in Verhältnis zu DME 1:7) kondensiert. Aus der Reaktion erhält man die Verbindungen von  $\text{TeY}_x(^{13}\text{CN})_{4-x}$  ( $x = 2,1$ ;  $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}$ ), bzw. von  $\text{Te}(^{13}\text{CN})_2\text{FCl}$ , die durch  $^{125}\text{Te}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen identifiziert wurden.



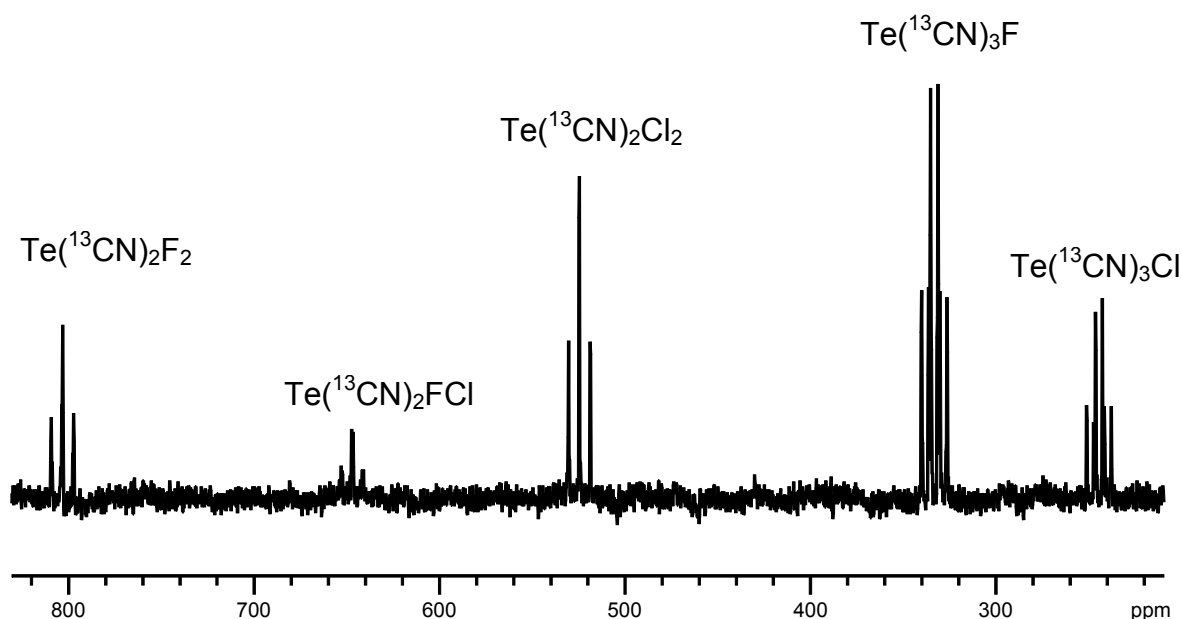


Abbildung 22.  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum von  $\text{TeY}_x(^{13}\text{CN})_{4-x}$  ( $x = 2, 1$ ;  $Y = \text{F}, \text{Cl}$ ), bzw.  $\text{Te}(^{13}\text{CN})_2\text{FCl}$  in der Mischung von Ethylenglykoldimethylether und  $d_8$ -THF im Verhältnis (7:1) bei  $-70^\circ\text{C}$ . (Referenz  $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ )

Im oberen  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum sieht man fünf Signale für die Halogen-Pseudohalogen-Verbindungen des Tellurs (IV). Für jede dieser Verbindungen wurde eine  $\Psi$ -trigonal-bipyramidale Struktur angenommen (unter Einbeziehung des freien Elektronenpaares). Da die axiale Position nach den VSEPR-Regeln<sup>[33]</sup> dem stärksten elektronegativen Liganden vorbehalten ist, wurde angenommen, dass in diesen Verbindungen des Tellurs (IV) die Fluoratome, bzw. Chloratome die axiale Positionen besetzen. Die kleineren  $^{125}\text{Te}$ - $^{19}\text{F}$ -Kopplungskonstanten in  $\text{Te}(^{13}\text{CN})_3\text{F}$  und in  $\text{Te}(^{13}\text{CN})_2\text{F}_2$  (siehe Tab. 4.) im Vergleich mit jenen von  $\text{TeF}_4$  ( $^1J(^{125}\text{Te} - ^{19}\text{F}) = 2012 \text{ Hz}$ )<sup>[23]</sup> und  $\text{TeF}_2(\text{OTeF}_5)_2$  ( $^1J(^{125}\text{Te} - ^{19}\text{F}) = 2812 \text{ Hz}$ )<sup>[34]</sup> (siehe Tab. 4.) bestätigen, dass die Fluoratome axiale Positionen besetzen, wie dies auch für  $\text{TeF}_2(\text{CF}_3)_2$ <sup>[35,36]</sup> beobachtet wurde. Zusätzlich bestätigt die Einkristallstrukturanalyse von  $\text{Te}(\text{CN})_2\text{F}_2 \cdot (\text{dme})_2$ , dass in der Verbindung beide Fluoratome die axiale Positionen besetzen, während die äquatoriale Positionen mit CN-Gruppen besetzt sind (siehe 2.4.1.).

Auffallend ist, dass im  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum die Signale von Tellurverbindungen fehlen, die nur eine CN-Gruppe enthalten, wie  $[\text{Te}(^{13}\text{CN})\text{F}_3]$  oder  $[\text{Te}(^{13}\text{CN})\text{Cl}_3]$ . Tellurdicyanidfluorid bildet durch die Kopplung des Tellurs mit zwei äquatorialen

Kohlenstoffatomen ein großes Triplet, das durch Kopplung zu den Fluoratomen in ein kleines Triplet aufgespalten ist. Das Signal des Telluricyanidfluoridchlorids ist durch ein Dublett von Triplet zu erkennen, aufgrund der Kopplung des Telluratoms zu den zwei äquatorialen Kohlenstoffatomen und zu dem axialen Fluoratom. Das Signal von Telluricyaniddichlorid besteht aus einem Triplet aufgrund der Kopplung des Telluratoms zu den zwei äquatorialen Kohlenstoffatomen. In dem Tellurtricyanidfluorid koppelt das Telluratom mit zwei äquatorialen Kohlenstoffatomen, mit einem axialen Kohlenstoffatom und mit einem Fluoratom, weshalb ein Triplet von Dublett von Dublett zu sehen ist. Tellurtricyanidchlorid ergibt ein Dublett vom Triplet aufgrund der Kopplung des Tellurs mit einem axialen Kohlenstoffatom und mit zwei äquatorialen. Die chemische Verschiebung, sowie die Kopplungskonstante dieser Halogen-Pseudohalogen-Verbindungen des Tellurs (IV) sind in der Tabelle 4. angegeben. Im unten abgebildeten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist zusätzlich zu den Signalen der Tellur(IV)-Verbindungen das Signal von HCN bei  $\delta = 113.2 \text{ ppm}$  ( $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 263.0 \text{ Hz}$ ) zu sehen. Die Anwesenheit des HCN lässt sich mit der Hydrolyse von  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^{13}\text{CN}$  erklären.

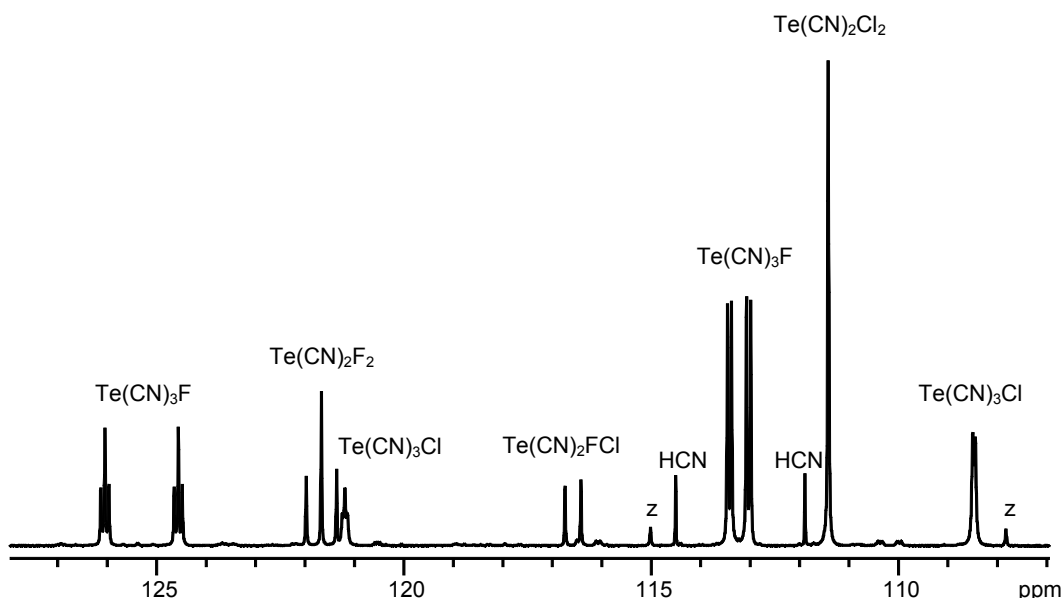


Abbildung 23.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{TeY}_x(^{13}\text{CN})_{4-x}$  ( $x = 2, 1$ ;  $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}$ ), bzw.  $\text{Te}(^{13}\text{CN})_2\text{FCl}$  in der Mischung von Ethylenglykoldimethylether und  $d_8$ -THF im Verhältnis (7:1) bei  $-70^\circ\text{C}$ , (Referenz  $d_8$ -THF), (z:  $^{125}\text{Te}$ -Satelliten von  $\text{Te}(^{13}\text{CN})_2\text{Cl}_2$ ).

Tabelle 4. Chemische Verschiebung (ppm) und Kopplungskonstanten (Hz) von  $\text{TeY}_x(^{13}\text{CN})_{4-x}$  ( $x=2,1$ ;  $\text{Y}=\text{F},\text{Cl}$ ), bzw.  $\text{Te}(^{13}\text{CN})_2\text{FCl}$  in DME/ $d_8$ -THF (im Verhältnis 7:1) bei  $-70^\circ\text{C}$ , (Referenz  $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ ).

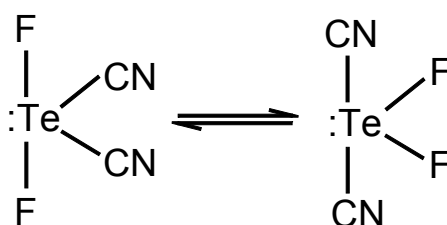
	$^{19}\text{F}$	$^{13}\text{C}$	$^{125}\text{Te}$
$\text{Te}(^{13}\text{CN})_2\text{Cl}_2$		$\delta_S = 111.4$ $^1J(^{13}\text{C}_{\text{äq}}-^{125}\text{Te}) = 723$	$\delta_T = 524.6$ $^1J(^{125}\text{Te}-^{13}\text{C}_{\text{äq}}) = 723$
$\text{Te}(^{13}\text{CN})_3\text{Cl}$		$\delta_T = 121.2$ $\delta_D = 108.5$ $^2J(^{13}\text{C}_{\text{ax}}-^{13}\text{C}_{\text{äq}}) = 5$	$\delta_{dT} = 244.6$ $^1J(^{125}\text{Te}-^{13}\text{C}_{\text{ax}}) = 459$ $^1J(^{125}\text{Te}-^{13}\text{C}_{\text{äq}}) = 603$
$\text{Te}(^{13}\text{CN})_2\text{F}_2$	$\delta_T = -77.6$ $^2J(^{19}\text{F}_{\text{ax}}-^{13}\text{C}_{\text{äq}}) = 31$	$\delta_T = 121.7$ $^2J(^{13}\text{C}_{\text{äq}}-^{19}\text{F}_{\text{ax}}) = 31$ $^1J(^{13}\text{C}_{\text{äq}}-^{125}\text{Te}) = 744$	$\delta_{Tt} = 803.3$ $^1J(^{125}\text{Te}-^{13}\text{C}_{\text{äq}}) = 744$ $^1J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}_{\text{ax}}) = 48$
$\text{Te}(^{13}\text{CN})_3\text{F}$	$\delta_{dT} = -23.5$ $^2J(^{19}\text{F}_{\text{ax}}-^{13}\text{C}_{\text{äq}}) = 39$ $^2J(^{19}\text{F}_{\text{ax}}-^{13}\text{C}_{\text{ax}}) = 149$	$\delta_{Dt} = 125.3$ $^1J(^{13}\text{C}_{\text{ax}}-^{125}\text{Te}) = 477$ $\delta_{Dd} = 113.2$ $^2J(^{13}\text{C}_{\text{ax}}-^{13}\text{C}_{\text{äq}}) = 8$ $^2J(^{13}\text{C}_{\text{ax}}-^{19}\text{F}_{\text{ax}}) = 149$ $^2J(^{13}\text{C}_{\text{äq}}-^{19}\text{F}_{\text{ax}}) = 39$ $^1J(^{13}\text{C}_{\text{äq}}-^{125}\text{Te}) = 613$	$\delta_{TDd} = 333.4$ $^1J(^{125}\text{Te}-^{13}\text{C}_{\text{ax}}) = 479$ $^1J(^{125}\text{Te}-^{13}\text{C}_{\text{äq}}) = 613$ $^1J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}_{\text{ax}}) = 31$
$\text{Te}(^{13}\text{CN})_2\text{FCl}$	$\delta_T = -59.7$ $^2J(^{19}\text{F}_{\text{ax}}-^{13}\text{C}_{\text{äq}}) = 32$	$\delta_D = 116.6$ $^2J(^{13}\text{C}_{\text{äq}}-^{19}\text{F}_{\text{ax}}) = 32$	$\delta_{dT} = 647.0$ $^1J(^{125}\text{Te}-^{13}\text{C}_{\text{äq}}) = 722$ $^1J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}_{\text{ax}}) = 85$

S - Singulett, T - Triplett, D – Dublett, dT-kleines Dublett von großem Triplett, Dd – großes Dublett von kleinem Dublett, Dt – großes Dublett von kleinem Triplett, Tt-großes Triplett von kleinem Triplett, TDd – großes Triplett von großem Dublett von kleinem Dublett

Tellurtricyanidfluorid zeigt im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aufgrund der Kopplung des axialen Kohlenstoffatoms mit dem Fluoratom ein großes Dublett, das in ein kleines Triplett aufgespalten ist wegen der Kopplung mit den äquatorialen Kohlenstoffatomen ( $\delta = 125.3$  ppm). Die äquatorialen Kohlenstoffatome des Tellurtricyanidfluorids koppeln mit dem Fluoratom, wodurch ein großes Dublett erscheint, das in ein kleines Dublett aufgespalten ist aufgrund der Kopplung mit

dem axialen Kohlenstoffatom ( $\delta = 113.2$  ppm). Tellurdicyaniddifluorid ist durch ein Triplett bei  $\delta = 121.7$  ppm im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu erkennen. In dieser Verbindung koppeln die äquatorialen Kohlenstoffatome mit zwei Fluoratomen, weshalb eine Triplettaufspaltung zu sehen ist. Tellurtricyanidchlorid zeigt aufgrund der Kopplung des axialen Kohlenstoffatoms mit zwei äquatorialen Kohlenstoffatomen ein Triplett bei  $\delta = 121.2$  ppm, wobei aufgrund der Kopplung der zwei äquatorialen Kohlenstoffatome zu einem axialen Kohlenstoffatom ein Dublett bei  $\delta = 108.5$  ppm erscheint.  $\text{Te}(\text{CN})_2\text{FCl}$  ist durch ein Dublett bei  $\delta = 116.6$  ppm und  $\text{Te}(\text{CN})_2\text{Cl}_2$  durch ein Singulett bei  $\delta = 111.4$  ppm zu erkennen. Die  $^{125}\text{Te}$ -Satelliten von  $\text{Te}(\text{CN})_3\text{Cl}$  und  $\text{Te}(\text{CN})_2\text{FCl}$  sind wegen ihrer geringen Intensität schwer zu identifizieren.

Die gemessenen  $^{125}\text{Te}$ - $^{19}\text{F}$  Kopplungskonstanten von  $\text{Te}(\text{CN})_3\text{F}$  und  $\text{Te}(\text{CN})_2\text{F}_2$  in einer Mischung von Ethylenglykoldimethylether und  $d_8$ -THF im Verhältnis 7:1 sind viel kleiner als diejenigen von  $\text{Te}(\text{CN})_3\text{F}$  und  $\text{Te}(\text{CN})_2\text{F}_2$  in reiner  $d_8$ -THF-Lösung (entsprechend 200Hz, 187Hz).<sup>[23]</sup> Sehr wahrscheinlich beeinflussen die verwendete Lösungsmittel das unten angegebene Gleichgewicht in der Lösung:



Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $\text{TeY}_x(\text{CN})_{4-x}$  ( $x = 2,1$ ;  $Y = \text{F}, \text{Cl}$ ), bzw.  $\text{Te}(\text{CN})_2\text{FCl}$  zeigen abhängig von der Temperatur ein dynamisches Verhalten (siehe. Abbildung 24). Aufgrund des intramolekularen Austauschs werden die Signale bei höheren Temperaturen immer breiter. Die Geschwindigkeit des intramolekularen Austauschs nimmt zu, wenn die Temperatur erhöht wird. Die Geschwindigkeit des intramolekularen Austauschs ist bei jeder Verbindung anders von der Temperatur abhängig. Die Liganden der Halogen-Tripseudohalogen-Tellur(IV)-Verbindungen, wie  $\text{Te}(\text{CN})_3\text{F}$  oder  $\text{Te}(\text{CN})_3\text{Cl}$  tauschen schon bei  $0^\circ\text{C}$  so schnell aus, dass die Feinstruktur der Signale schwer zu erkennen ist. Im Fall von Dihalogen-Dipseudohalogen-Verbindungen des Tellurs (IV) wie  $\text{Te}(\text{CN})_2\text{F}_2$ ,  $\text{Te}(\text{CN})_2\text{Cl}_2$

oder  $\text{Te}(\text{}^{13}\text{CN})_2\text{FCl}$ , ist der intramolekulare Austausch langsamer, so dass sogar bei Raumtemperatur die Feinstruktur der Signale gut erkennbar ist. Es ist gelungen den intramolekularen Austausch der Liganden in  $\text{Te}(\text{CN})_3\text{F}$  bei  $-50^\circ\text{C}$  einzufrieren.

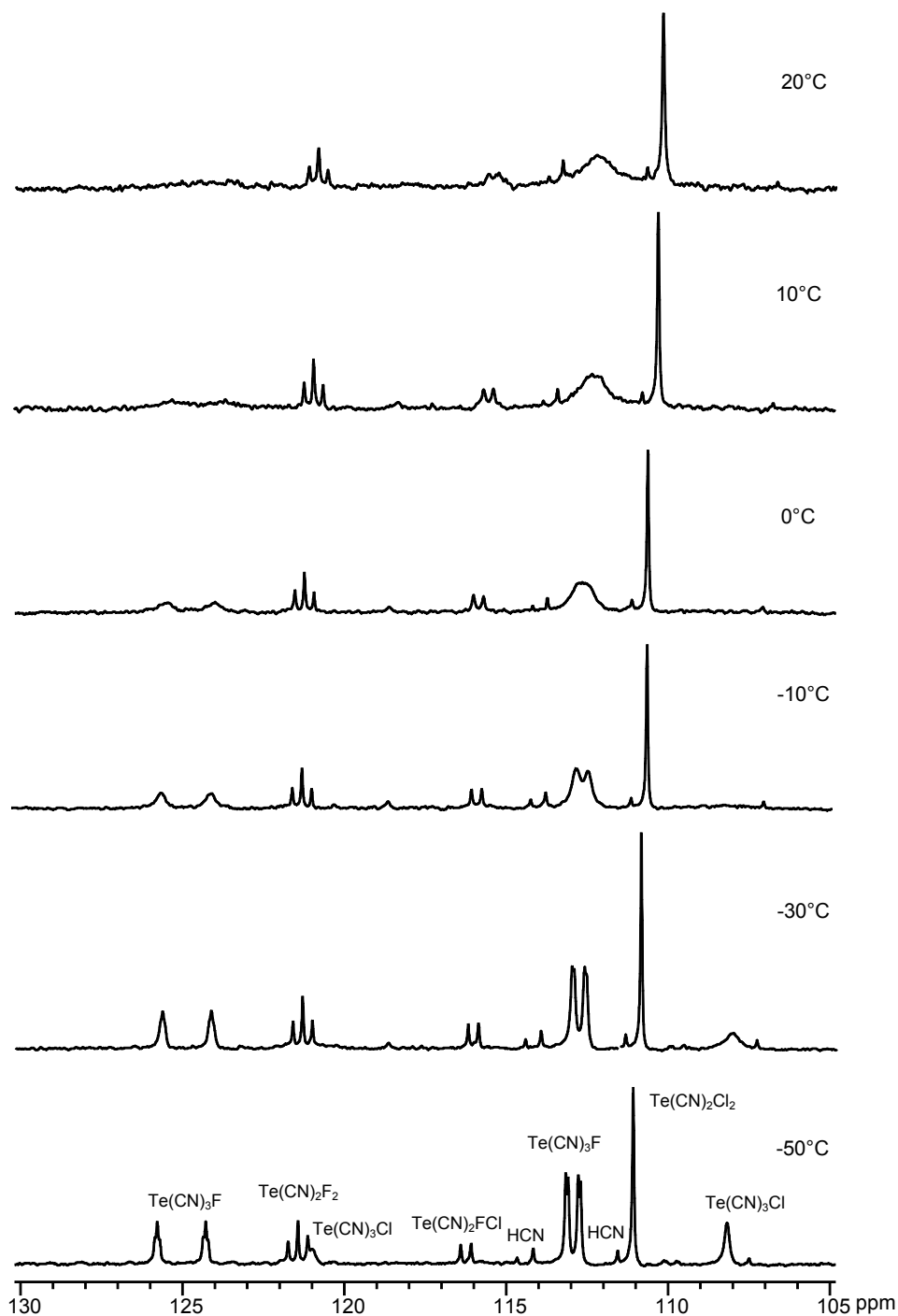


Abbildung 24.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{TeY}_x(\text{}^{13}\text{CN})_{4-x}$  ( $x = 2,1$ ;  $Y = \text{F}, \text{Cl}$ ), bzw.  $\text{Te}(\text{}^{13}\text{CN})_2\text{FCl}$  in der Mischung von Ethylenglykoldimethylether und  $d_8$ -THF im Verhältnis (7:1), (Referenz  $d_8$ -THF), bei verschiedenen Temperaturen

### 2.4.1. $\text{Te}(\text{CN})_2\text{F}_2 \cdot (\text{dme})_2$

Wird Tellurtetrafluorid mit Trimethylsilylcyanid im molaren Verhältnis 1:2 in Ethylenglykoldimethylether umgesetzt, erhält man ein Tellurdicyanidfluorid-Solvat. Die Reaktion wurde in einem MFA-Reaktionsrohr durchgeführt. Die Verbindung ist in gelöster Form über Tage bei Raumtemperatur stabil. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Substanz, die in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr bei Raumtemperatur zwei Wochen lang aufbewahrt wurde, zeigte keine Veränderungen.

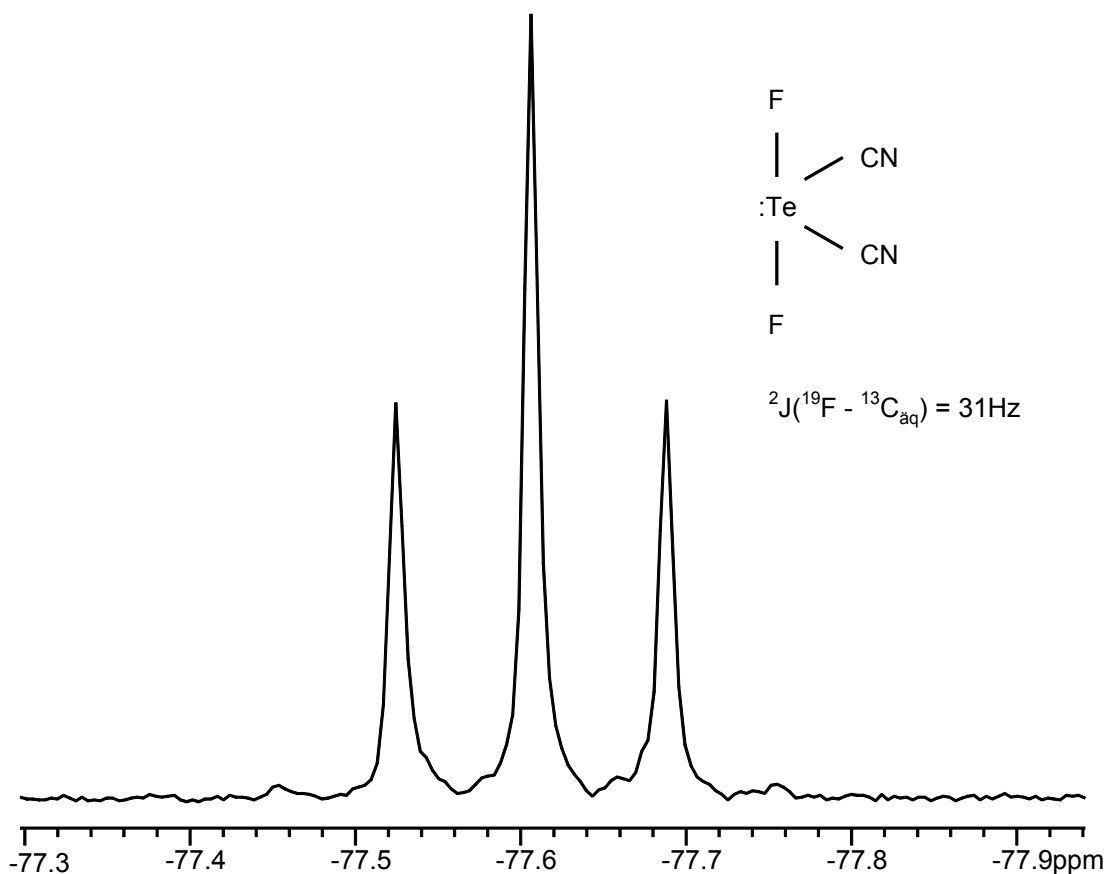


Abbildung 25.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Te}({}^{13}\text{CN})_2\text{F}_2$  in  $\text{DME}/d_8\text{-THF}$  (im Verhältnis 7:1) bei  $-60^\circ\text{C}$ .

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Te}({}^{13}\text{CN})_2\text{F}_2$  in  $\text{DME}/d_8\text{-THF}$  zeigt das erwartete Triplet bei  $\delta = 121.7$  ppm ( ${}^2J(^{13}\text{C}_{\text{aq}} - {}^{19}\text{F}) = 31$  Hz). Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in  $\text{DME}/d_8\text{-THF}$  bei  $-70^\circ\text{C}$  ist die Kopplung der Kohlenstoffatome zu dem Telluratome

in Form der  $^{125}\text{Te}$ -Satelliten zu erkennen ( $^1J(^{13}\text{C}_{\text{aq}}-^{125}\text{Te}) = 744 \text{ Hz}$ ) (siehe Abbildung 26.).

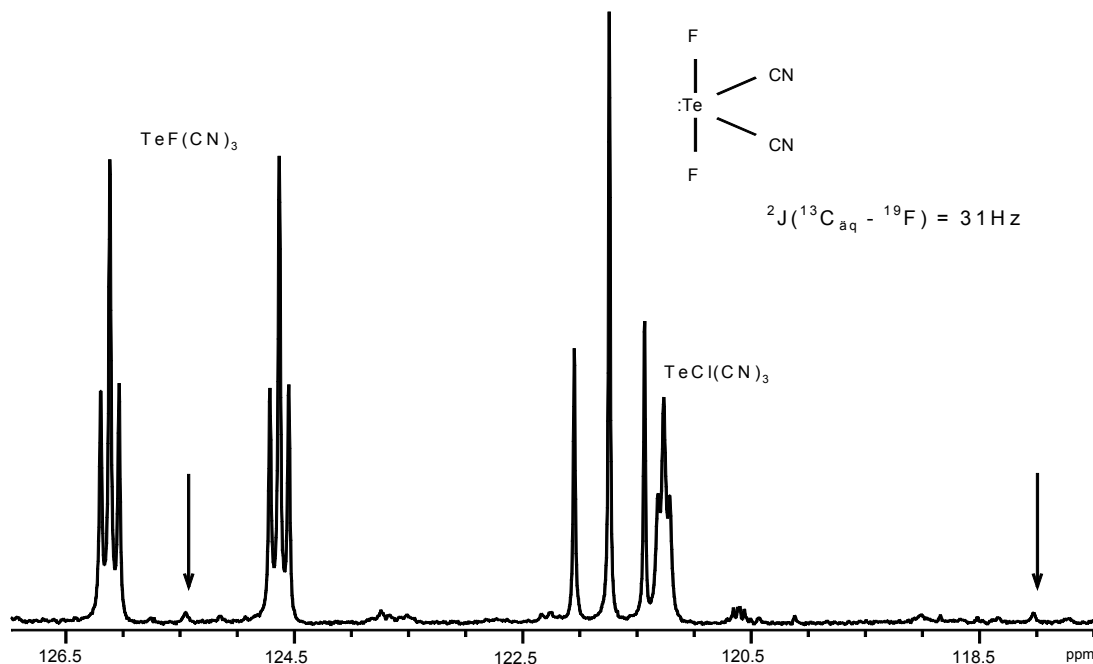


Abbildung 26.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Te}(^{13}\text{CN})_2\text{F}_2$  in DME/ $d_8$ -THF (im Verhältnis 7:1), bei  $-70^\circ\text{C}$  (Die Pfeile zeigen die  $^{125}\text{Te}$ -Satelliten an).

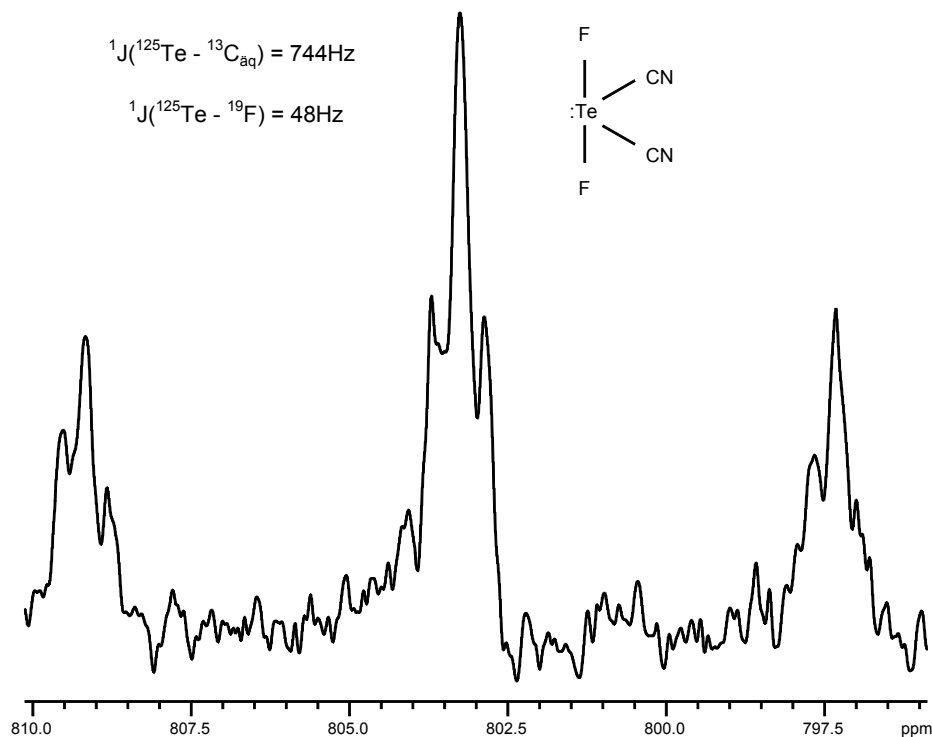


Abbildung 27.  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Te}(^{13}\text{CN})_2\text{F}_2$  in DME/ $d_8$ -THF (im Verhältnis 7:1), bei  $-70^\circ\text{C}$ .

Das gemessene  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum zeigt durch Kopplung mit den Kohlenstoffatomen ein großes Triplett bei  $\delta = 803.3$  ppm ( $^1J(^{125}\text{Te}-^{13}\text{C}_{\text{äq}}) = 744$  Hz (Tiefeldverschiebung gegen  $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ ), welches durch die Kopplung mit den Fluoratomen in ein kleines Triplett aufgespalten ist ( $^1J(^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}) = 48$  Hz).

Im Ramanspektrum wurden zwei CN-Valenzschwingungen bei  $\nu = 2081$  und  $2183$   $\text{cm}^{-1}$  gefunden.

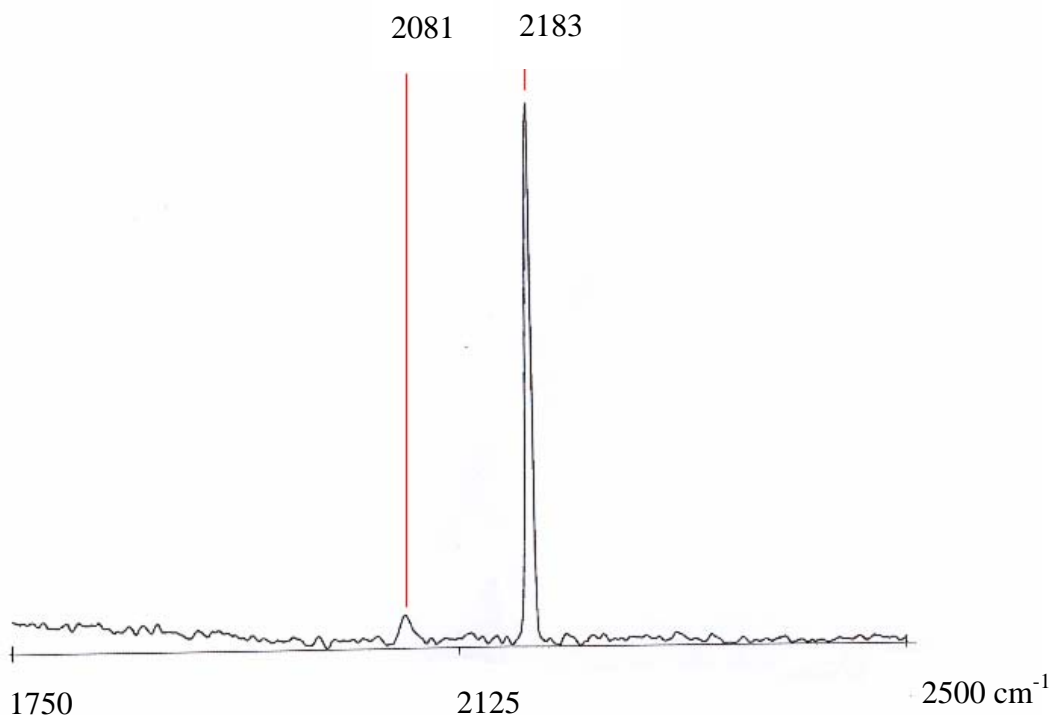


Abbildung 28. Raman-Spektrum von kristallinem  $\text{Te}(\text{CN})_2\text{F}_2 \cdot (\text{dme})_2$ .

Es ist gelungen,  $\text{Te}(\text{CN})_2\text{F}_2 \cdot (\text{dme})_2$  auch kristallographisch zu untersuchen.

Die asymmetrische Einheit enthält nur die Hälfte des Moleküls, die andere Hälfte wird über eine zweizählige Achse erzeugt. Das zentrale Telluratom in den  $\text{Te}(\text{CN})_2\text{F}_2$ -Einheiten hat eine  $\Psi$ -trigonal-bipyramidale Umgebung. Beide Fluoratome besetzen axiale Positionen, während die äquatorialen Positionen mit CN-Gruppen und dem freien Elektronenpaar besetzt sind. Der Te-F-Abstand beträgt  $1.965(6)\text{Å}$  und ist fast genau groß wie der Te-F-Abstand in  $\text{Te}(\text{CF}_3)_2\text{F}_2$  <sup>[35]</sup> ( $1.973(3)$  Å). Der  $\text{C}_{\text{äq}}\text{-Te1-C}_{\text{äq}}$  Winkel ist mit  $96.10(6)^\circ$  ca.  $6^\circ$  größer als in monomerem Tellurtetracyanid-Ethylenglykoldimethylether-Solvat ( $90.21(6)^\circ$ ).



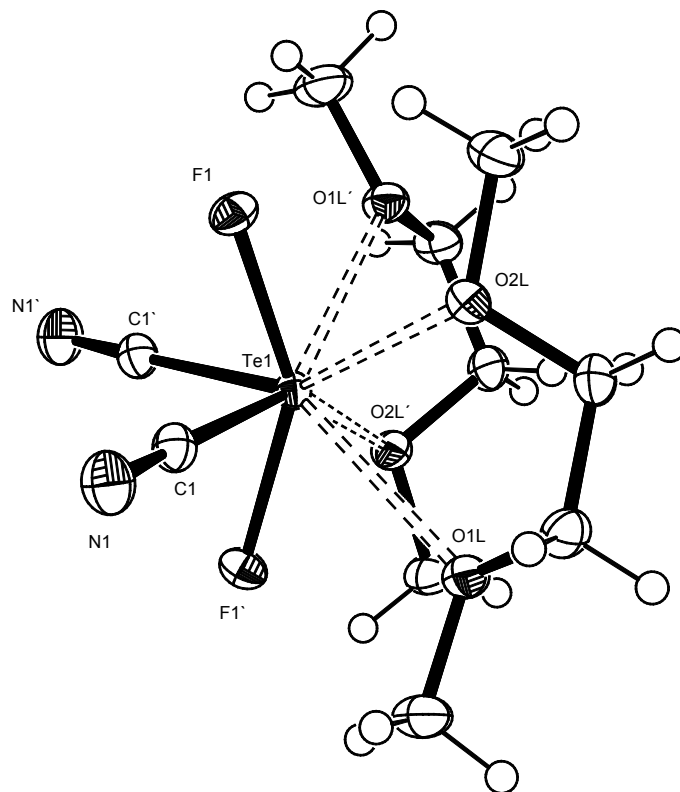


Abbildung 29. Struktur von  $\text{Te}(\text{CN})_2\text{F}_2 \cdot (\text{dme})_2$  (ORTEP, <sup>[26]</sup> 50 % Ellipsoide) (F1', C1', N1': Atome, die durch die Symmetrieoperation  $-x, y, 1.5-z$  erzeugt werden), (O1L', O2L': Atome, die durch die Symmetrieoperation  $0.5-x, 0.5-y, 2-z$  erzeugt werden).

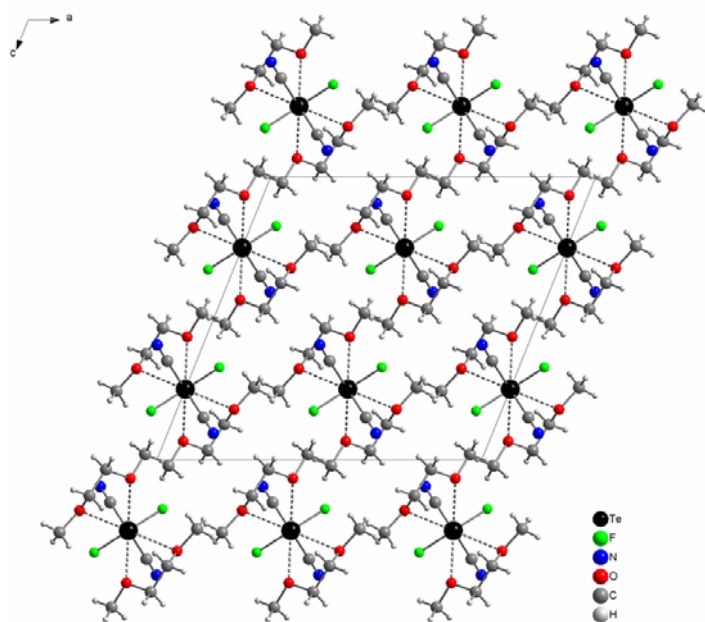


Abbildung 30. Elementarzelle von  $\text{Te}(\text{CN})_2\text{F}_2 \cdot (\text{dme})_2$  (Diamond<sup>[27]</sup>).  
(Blick entlang [010])

Die Te1-OL-Abstände sind im Durchschnitt fast genauso lang (2.81 Å) wie jene im Tellurtetracyanid-Ethylenglykoldimethylether-Solvat (2.76 Å). Die Übereinstimmung der Strukturen von  $\text{Te}(\text{CN})_2\text{F}_2 \cdot (\text{dme})_2$  und  $\text{Te}(\text{CN})_4 \cdot (\text{dme})_2$  geht sogar soweit, dass in beiden Verbindungen die Te1- $\text{C}_{\text{aq}}$ -Abstände fast gleich lang sind (2.108(2) Å für erste und 2.101(2) Å sowie 2.125(2) Å für letzte).

Die  $\text{Te}(\text{CN})_2\text{F}_2 \cdot (\text{dme})_2$ -Moleküle sind entlang der kristallographischen c-Achse angeordnet.

#### 2.4.2. $\text{Te}(\text{CN})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{Te}(\text{CN})\text{Cl}_3 \cdot (\text{dme})_4$

Auf in Ethylenglykoldimethylether gelöstes Tellurtetrachlorid wird im molaren Verhältnis 1:2 Trimethylsilylcyanid kondensiert. Über Nacht kristallisiert  $\text{Te}(\text{CN})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{Te}(\text{CN})\text{Cl}_3 \cdot (\text{dme})_4$  aus. Durch eine ähnliche Austauschreaktion zwischen  $\text{TeCl}_4$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$  wurde  $\text{Te}(\text{N}_3)_2\text{Cl}_2$ <sup>[7]</sup> und  $\text{Te}(\text{N}_3)\text{Cl}_3$ <sup>[37]</sup> synthetisiert.

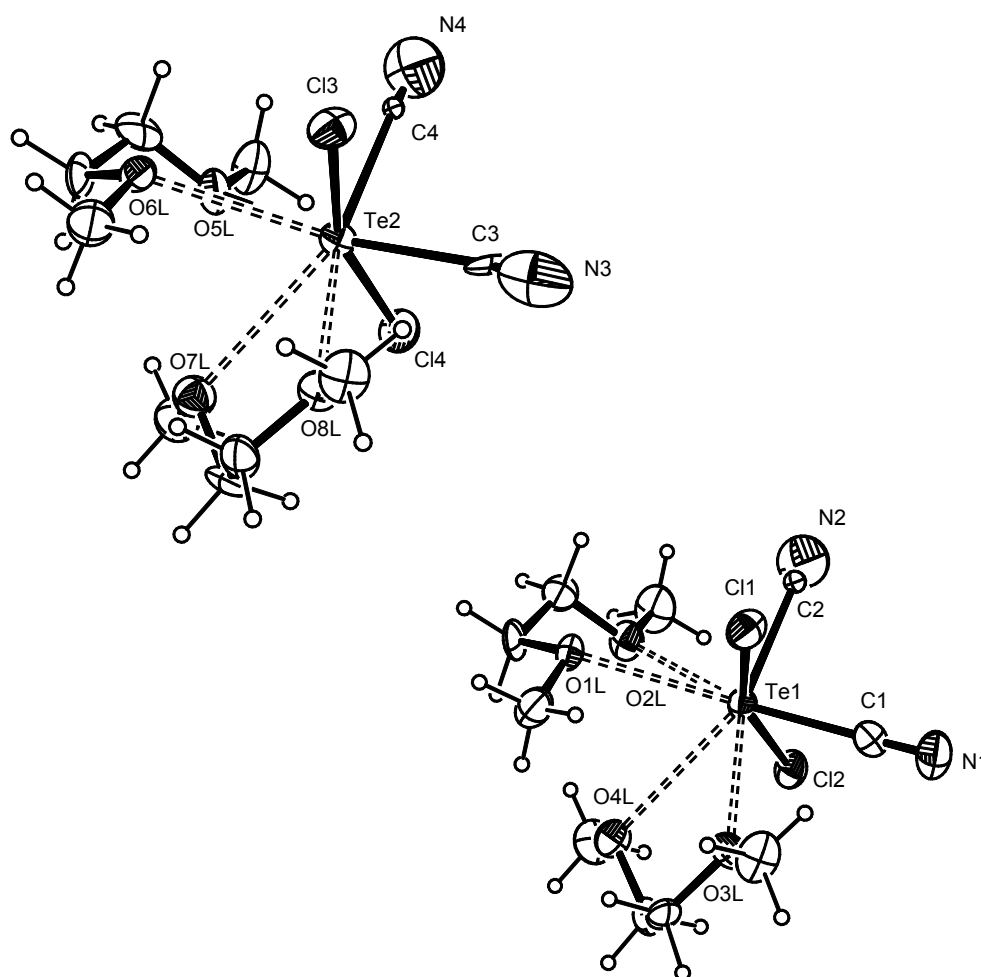


Abbildung 31. Die Struktur von  $\text{Te}(\text{CN})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{Te}(\text{CN})\text{Cl}_3 \cdot (\text{dme})_4$   
(ORTEP,<sup>[26]</sup> 30 % Ellipsoide) (C2, C4, N2, N4 anisotrop)

Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbca$ , wobei in der Elementarzelle zwei kristallographisch verschiedene, aber sonst gleiche Einheiten  $\text{Te}(\text{CN})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{Te}(\text{CN})\text{Cl}_3 \cdot (\text{dme})_4$  vorliegen, in denen das Telluratom  $\Psi$ -trigonal-bipyramidal von seinen Liganden umgeben ist (unter Einbeziehung der freien Elektronenpaars).

Ähnlich wie in anderen hier beschriebenen Ethylenglykoldimethylether-Solvaten sind zwei Lösungsmittelmoleküle an das zentrale Atom koordiniert. Es gibt in jeder  $\text{Te}(\text{CN})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{Te}(\text{CN})\text{Cl}_3 \cdot (\text{dme})_2$ -Einheit eine kurze und drei lange Te1-OL-Abstände. Diese Te1-OL-Abstände liegen im Bereich von 2.647(11) Å bis 3.097(12) Å und sind durchschnittlich (2.9 Å) genauso lang wie in Tellurtetrafluorid-Ethylenglykoldimethylether-Solvat. Die Te1-Cl<sub>ax</sub>-Bindungslängen, die im Bereich zwischen 2.468(4) Å bis 2.485(4) Å liegen, sind vergleichbar mit denjenigen im Tellurtetrachlorid-Ethylenglykoldimethylether-Solvat (2.4851(7) Å, 2.4866(7) Å). Die C-N-Abstände liegen im Bereich von 0.73 (3) Å bis 1.05(2) Å und sind damit viel kürzer als in den hier beschriebenen Cyanoverbindungen des Tellurs (IV). In der Kristallstruktur sind die Elektronendichten von C2 und C4 zu klein, während die von N2 und N4 zu groß sind. Es handelt sich vermutlich um einen Mischkristall von  $\text{Te}(\text{CN})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{Te}(\text{CN})\text{Cl}_3 \cdot (\text{dme})_4$ . Vermutlich sind einige CN-Gruppen statistisch verteilt durch Chlor ersetzt.

Man kann ausschließen, dass die gemessenen Kristalle Tellurtetrachlorid-Ethylenglykoldimethylether-Solvat sind, weil die Gitterkonstanten der Verbindungen nicht übereinstimmen.

Versuche, Tellurdicyaniddichlorid aus anderen Lösungsmitteln wie z.B. THF, Acetonitril oder Diethylenglykoldimethylether zu kristallisieren, scheiterten.

## 2.5. Die kinetische Auswertung von $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von $\text{Te}(^{13}\text{CN})_3\text{F}$ und $\text{Te}(^{13}\text{CN})_3\text{Cl}$ .

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $\text{Te}(^{13}\text{CN})_3\text{F}$  und von  $\text{Te}(^{13}\text{CN})_3\text{Cl}$  zeigen aufgrund des intramolekularen Austauschs ein dynamisches Verhalten bei verschiedenen Temperaturen. Die NMR-Daten wurden für die Bestimmung der entsprechenden Energiebarrieren benutzt. Für die Simulation der NMR-Spektren wurde das Programm gNMR verwendet<sup>[38]</sup>. Dafür ist die Kenntnis der chemischen Verschiebung, der Kopplungskonstanten, der Konzentration, der Eigenlinienbreite

(siehe experimenteller Teil), sowie der Geschwindigkeit und der Permutationen der Liganden erforderlich.

Für  $\text{Te}(^{13}\text{CN})_3\text{F}$  und  $\text{Te}(^{13}\text{CN})_3\text{Cl}$  wurden zwei Topomere (ununterscheidbare Spezies, zwischen denen der Austausch erfolgt<sup>[39]</sup>) gefunden.

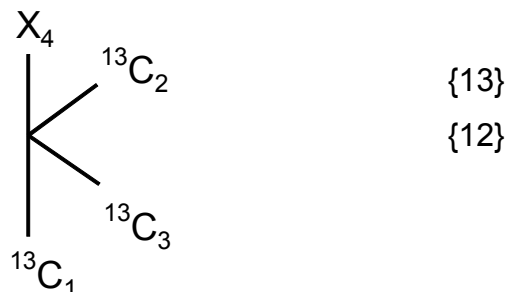


Abbildung 32. Sequenzielle Permutationen in  $\text{Te}(^{13}\text{CN})_3\text{F}$  und  $\text{Te}(^{13}\text{CN})_3\text{Cl}$ , X : F-, bzw. Cl-Atom. Für die Simulation wurden die Stickstoffatome, sowie das Telluratom ausgelassen.

Die Geschwindigkeit, mit der die Liganden sich umtauschen, wurde durch Probieren so lange verändert, bis ein visueller Vergleich des berechneten Kurvenzugs mit dem experimentellen Spektrum befriedigende Übereinstimmung zeigt<sup>[17]</sup> (siehe Abbildungen 33., 34.).

Die Geschwindigkeitskonstante ist proportional zu der Geschwindigkeit der Reaktion und umgekehrt proportional zu der Konzentration der Substanz.

$$\frac{-dc}{dt} = k \times c \quad \text{Reaktion erster Ordnung}$$

K	Geschwindigkeitskonstante
C	Konzentration
-dc/dt	die Abnahme der Konzentration mit der Zeit

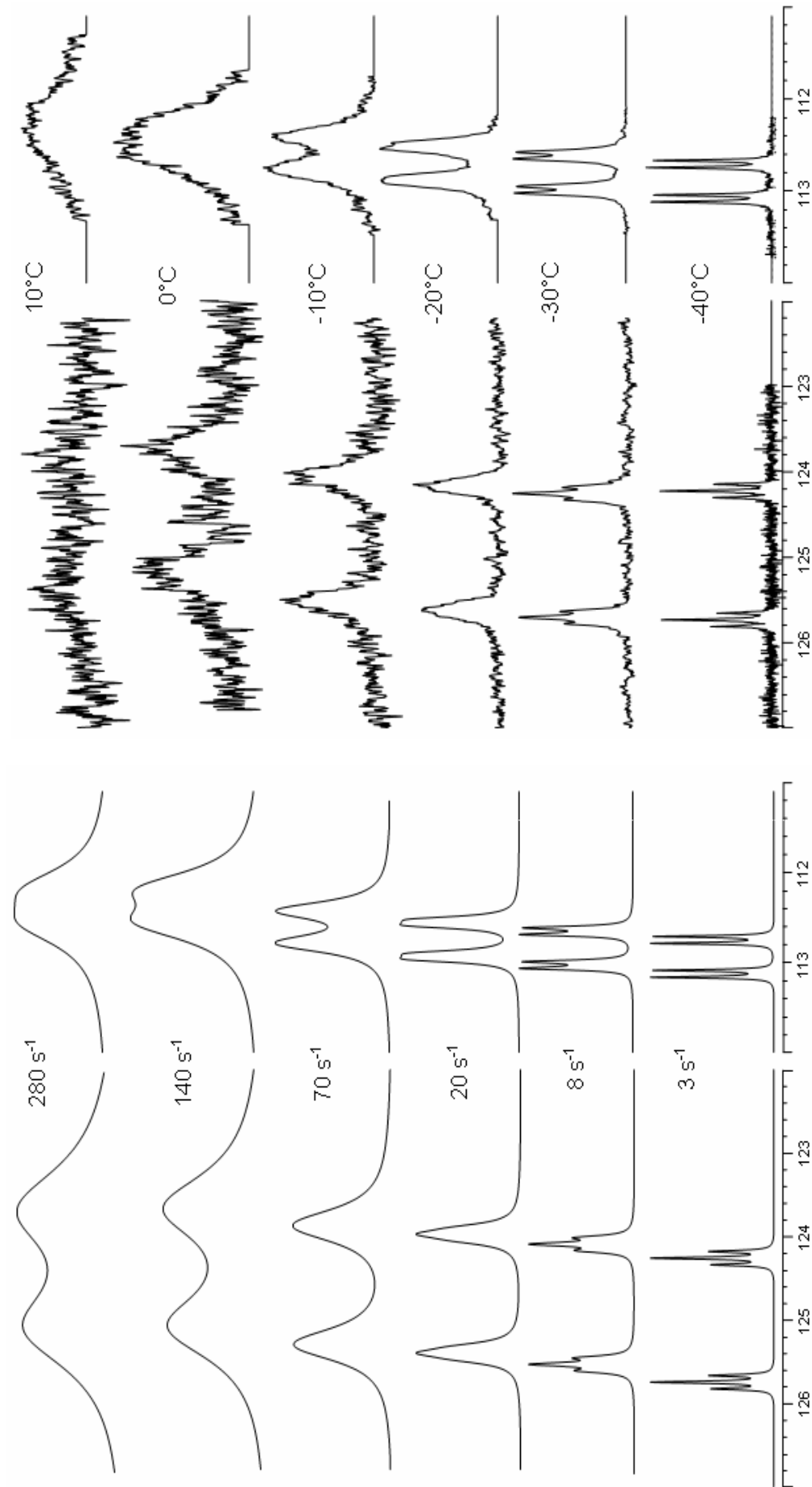


Abbildung 33. Beobachtete (rechts) und berechnete (links)  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $\text{Te}(^{13}\text{CN})_3\text{F}$ . [ppm]  
 (Die Signale der anderen Verbindungen wurden zur Vereinfachung weggelassen.)

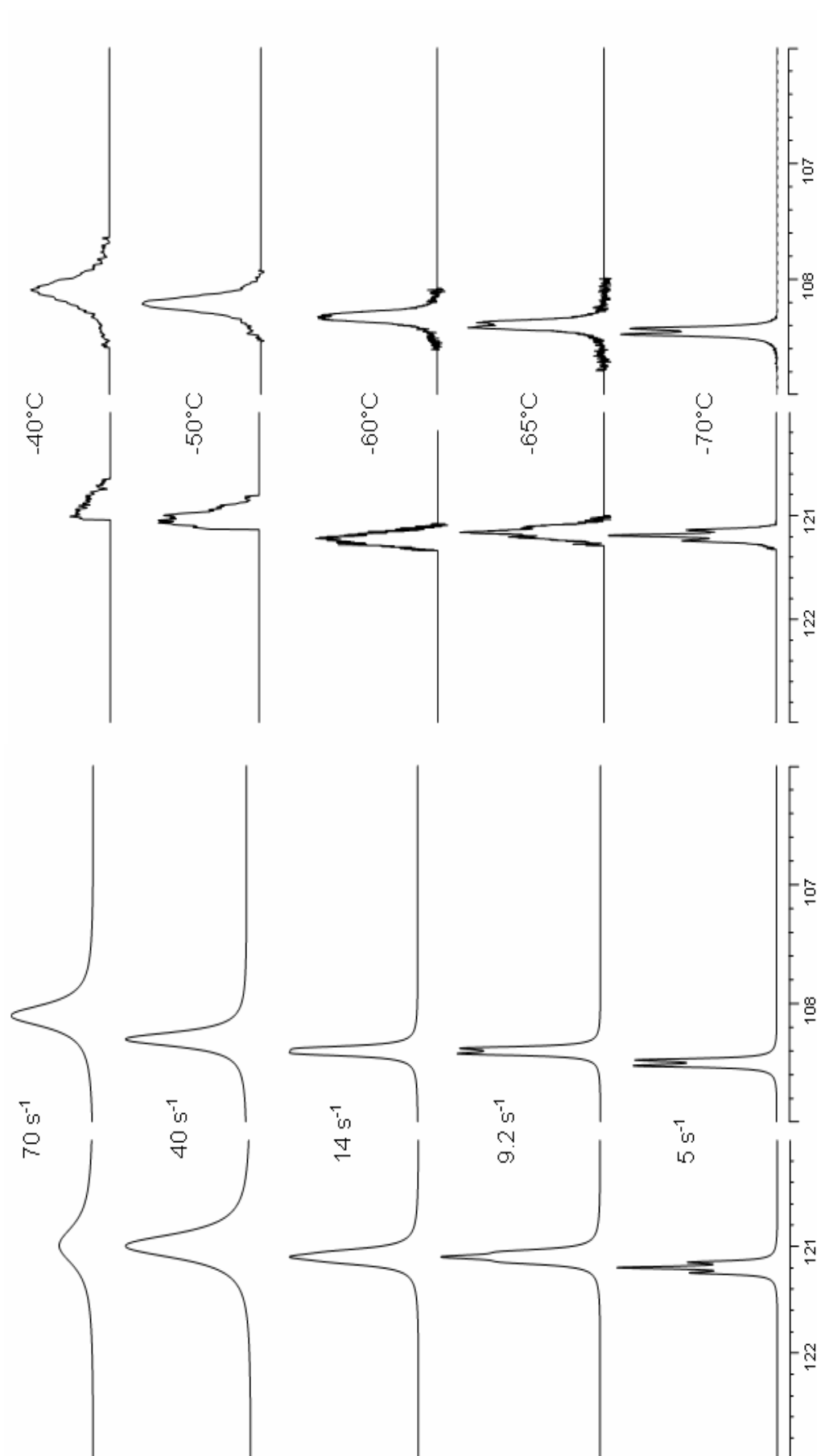


Abbildung 34. Beobachtete (rechts) und berechnete (links)  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $\text{Te}(^{13}\text{CN})_3\text{Cl}$ . [ppm]  
(Die Signale der anderen Verbindungen wurden zur Vereinfachung weggelassen.)

Die quantitative Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante erfolgte mit der Eyring-Gleichung.<sup>[17, 19, 40, 41, 42]</sup>

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad \text{Eyring-Gleichung}$$

$\kappa$	Transmissionskoeffizient (Wert gleich 1 angenommen)	
$k_B$	Boltzmann-Konstante	$1.38066 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
$h$	Plancksche Konstante	$6.62608 \times 10^{-34} \text{ Js}$
$R$	Gaskonstante	$8.31451 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$T$	Absolute Temperatur	

Die Eyring-Gleichung kann auch abhängig von Enthalpie und Entropie geschrieben werden.

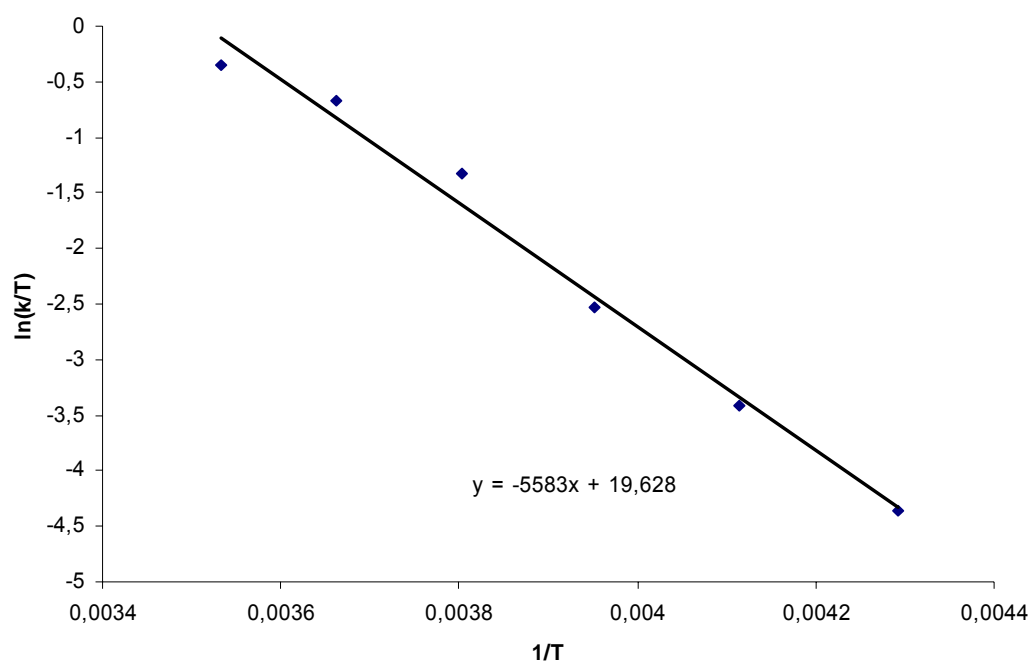
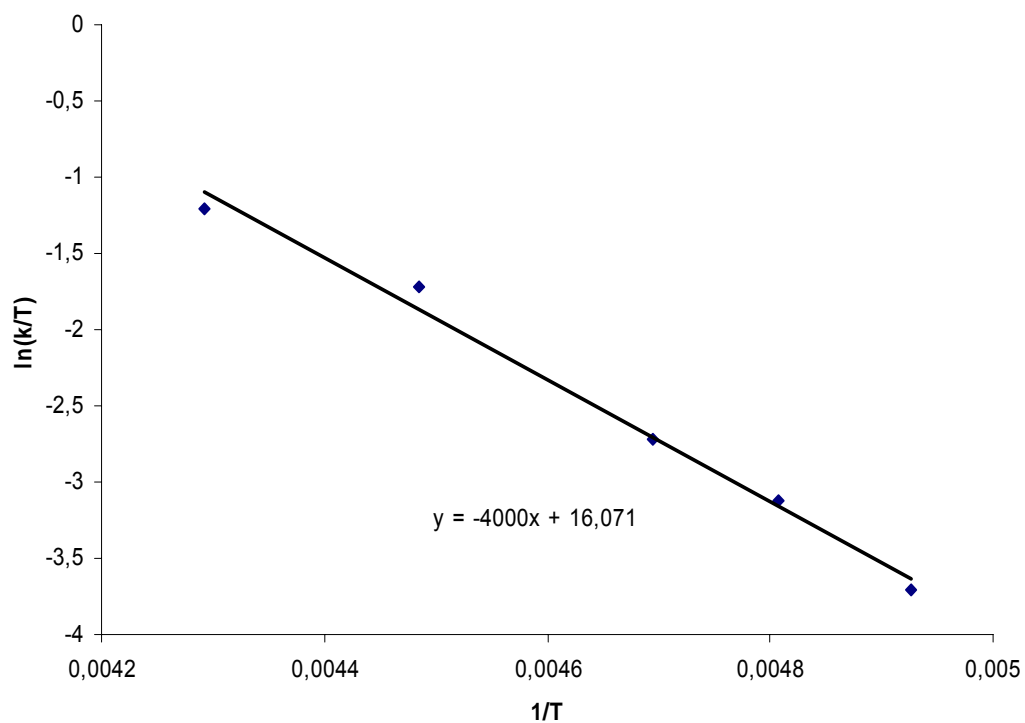
$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta H^\ddagger + T\Delta S^\ddagger / RT}$$

Logarithmieren führt die Gleichung in die linearisierte Form  $y = ax + b$ :

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \frac{-\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right)$$

mit  $\frac{-\Delta H^\ddagger}{R}$  als Steigung und  $\frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right)$  als Ordinaten-Abschnitt.

Abbildung 35. Die Eyring-Auftragung von  $\ln(k/T)$  gegen  $1/T$  für  $\text{Te}({}^{13}\text{CN})_3\text{F}$ .Abbildung 36. Die Eyring-Auftragung von  $\ln(k/T)$  gegen  $1/T$  für  $\text{Te}({}^{13}\text{CN})_3\text{Cl}$ .



Aus den Abbildungen 35. und 36. wurden Aktivierungsenthalpie, Aktivierungsentropie sowie freie Aktivierungsenthalpie bestimmt.

Die Aktivierungsenergie wurde aus der Arrhenius-Auftragung bestimmt.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Arrhenius-Gleichung}$$

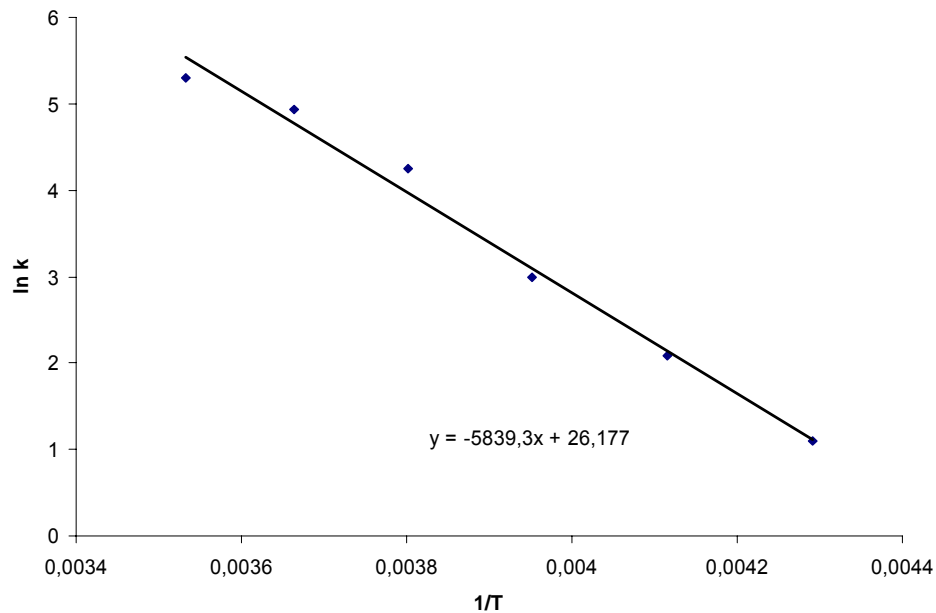


Abbildung 37. Die Arrhenius-Auftragung von  $\ln k$  gegen  $1/T$  für  $\text{Te}({}^{13}\text{CN})_3\text{F}$

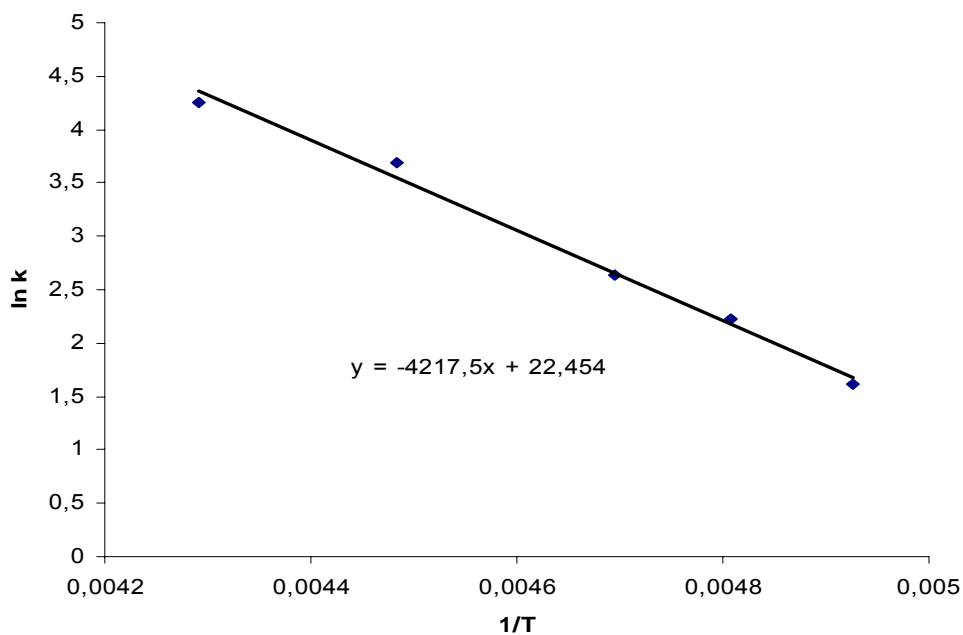


Abbildung 38. Die Arrhenius-Auftragung von  $\ln k$  gegen  $1/T$  für  $\text{Te}({}^{13}\text{CN})_3\text{Cl}$

Tabelle 5. Aktivierungsparameter von  $\text{Te}(^{13}\text{CN})_3\text{F}$  und  $\text{Te}(^{13}\text{CN})_3\text{Cl}$  (Der Fehler ergibt sich aus dem Fehler der Temperatur von  $\pm 2\text{K}$ )

	$\Delta H^\ddagger$ [kJmol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\ddagger$ [Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\ddagger$ für 203K [kJmol <sup>-1</sup> ]	$E_a$ [kJmol <sup>-1</sup> ]
$\text{Te}(\text{CN})_3\text{F}$	$46.4 \pm 0.7$	$-34.36 \pm 1.4$	53.37	$48.6 \pm 0.8$
$\text{Te}(\text{CN})_3\text{Cl}$	$33.26 \pm 0.6$	$-63.93 \pm 1.4$	46.24	$35.1 \pm 0.7$

Die kleinere Aktivierungsenergie von  $\text{Te}(^{13}\text{CN})_3\text{Cl}$  bedeutet, dass die Moleküle dieser Verbindung eine niedrigere Energiebarriere für einen intramolekularen Austausch der Liganden besitzen als  $\text{Te}(^{13}\text{CN})_3\text{F}$ -Moleküle. Die Aktivierungsparameter für intramolekularen Austausch der Liganden in  $\text{Te}(^{13}\text{CN})_3\text{F}$  zeigen eine Ähnlichkeit mit denen in  $\text{SF}_4$  ( $E_a = 49.98 \pm 0.8 \text{ kJmol}^{-1}$ ,  $\Delta G^\ddagger_{298} = 51.24 \pm 0.4 \text{ kJmol}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger_{298} = 47.46 \pm 2 \text{ kJmol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger_{298} = -13.86 \pm 2 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).<sup>[18]</sup> Eine vergleichbare Aktivierungsentropie für einen Umtausch der Liganden wurde für  $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$  gefunden ( $\Delta S^\ddagger_{298} = -36.96 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bestimmt;  $\Delta S^\ddagger_{298} = -34.02 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  aus <sup>31</sup>P-NMR-Spektren bestimmt)<sup>[46]</sup>. Hägele, Harris et al. berichten auch über einen sehr großen negativen Wert für die Aktivierungsentropie bei einem [P-Cl]-Umtausch bei der Inversion der Konfiguration bei bestimmten chiralen Dialkylmonochlorphosphanen.<sup>[47]</sup> Ein großer negativer Wert der Aktivierungsentropie ist im Einklang mit einer unimolekularen Reaktion<sup>[43]</sup> (Bei einer unimolekularen Reaktion isomerisiert ein Teilchen ohne Beteiligung eines Reaktionspartners<sup>[44]</sup>). Die für  $\text{PF}_5$  berechnete Aktivierungsenergie ist  $17.81 \text{ kJmol}^{-1} - 21.29 \text{ kJmol}^{-1}$ , was auf eine einfache Pseudorotationsreaktion hinweist.<sup>[45]</sup>

Bei den hier angegebenen Werten wurde für den Transmissionskoeffizient:  $\kappa$ , also den Anteil der Moleküle, die den Übergangszustand erreichen, ein Wert gleich 1 angenommen. Es wird angenommen, dass in einem intramolekularen Austausch jedes Molekül, das den Übergangszustand zu einem Topomer<sup>[39]</sup> einnimmt, in einer adiabatischen Reaktion (d.h. ohne elektronische Übergänge) zum jeweiligen Produkt wird (s. hierzu<sup>[40]</sup>).

## 2.6. $[\text{Te}(\text{CN})_2\text{O}\cdot(\text{dme})_2]_2$

Wird Tellurtetrafluorid mit einem Überschuss Trimethylsilylcyano in Ethylenglykoldimethylether in einem 100mL-Zweihals-Schlenkkolben umgesetzt, entsteht Tellurdicyanidoxid-Solvat durch Feuchtigkeitsspuren aus dem Glas.

Tellurdicyanidoxid-Solvat ist ein farbloser, kristalliner Feststoff, der sehr hydrolyseempfindlich ist. Die asymmetrische Einheit enthält die Hälfte des  $[\text{Te}(\text{CN})_2\text{O}\cdot(\text{dme})_2]_2$ -Moleküls. Die zweite Molekülhälfte wird über ein Inversionszentrum erzeugt.

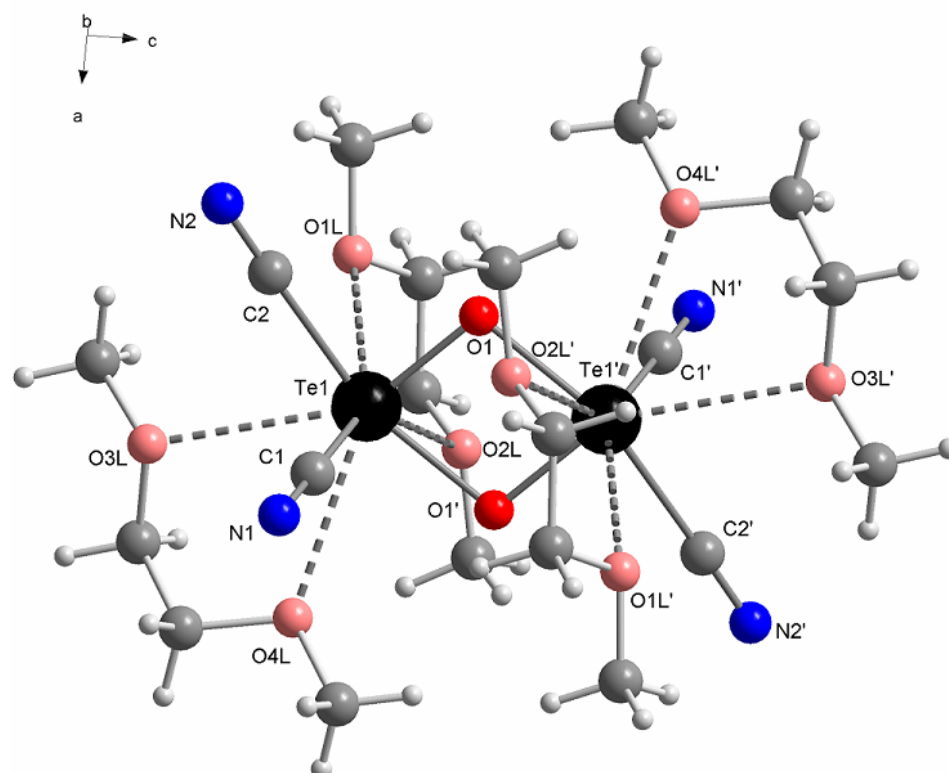


Abbildung 39. Struktur von  $[\text{Te}(\text{CN})_2\text{O}\cdot(\text{dme})_2]_2$  (Diamond<sup>[27]</sup>). (': Atome, die durch ein Inversionszentrum erzeugt werden.)

Die Telluratome sind über zwei Sauerstoffatome verbrückt. Für doppelte Sauerstoffbrücken zwischen Telluratomen gibt es in der Literatur weitere Beispiele:  $\text{Te}_2\text{O}_2\text{F}_8$ <sup>[48]</sup>,  $\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_2$ <sup>[49]</sup>,  $\text{Te}_2\text{O}_2\text{Ph}_4$ <sup>[50]</sup> oder  $[\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3]_2$ <sup>[51]</sup>. Der O-Te1-O-Winkel ( $76.5^\circ$ ) lässt sich mit dem Winkel in  $\text{Te}_2\text{O}_2\text{Ph}_4$  ( $74.9^\circ$ ) vergleichen. Die Te1-O-Abstände betragen 1.899(9) Å und 2.096(9) Å. In  $\text{Te}_2\text{O}_2\text{F}_8$ <sup>[48]</sup> sind die Sauerstoffbrücken im Gegensatz zu  $[\text{Te}(\text{CN})_2\text{O}\cdot(\text{dme})_2]_2$  symmetrisch. Die unsymmetrischen Sauerstoffbrücken findet man auch in

kettenförmigen  $\text{TeOF}_2$ <sup>[52]</sup>. Da der Abstand zwischen beiden Telluratomen sehr lang ist (3.1406(4) Å), wird keine bindende Wechselwirkung angenommen. Aus sterischen Gründen ist der C-Te1-C-Winkel mit 79.02(6)° deutlich kleiner als die  $\text{C}_{\text{aq}}\text{-Te1-C}_{\text{aq}}$ -Winkel in Ethylenglykoldimethylether-Solvaten von Tellurdicyaniddifluorid und Tellurtetracyanid (entsprechend 96.10(6)°, 90.21(6)°). An jedes Telluratom sind zwei Ethylenglykoldimethylethermoleküle koordiniert. Die Bindungslänge zwischen Telluratom und Sauerstoffatomen der koordinierten Lösungsmittelmoleküle sind im Durchschnitt (2.88 Å) ca. 0.07 Å größer als in Tellurdicyaniddifluorid-Ethylenglykoldimethylether-Solvat (2.81 Å) und ca. 0.12 Å größer als in Tellurtetracyanid-Ethylenglykoldimethylether-Solvat (2.76 Å). Die Te1-C-Bindungslängen (2.137(2) Å und 2.245(2) Å) unterscheiden sich ähnlich wie die  $\text{Te-C}_{\text{ax}}$ -,  $\text{Te-C}_{\text{aq}}$ -Abstände im Tellurtetracyanid-Ethylenglykoldimethylether-Solvat.

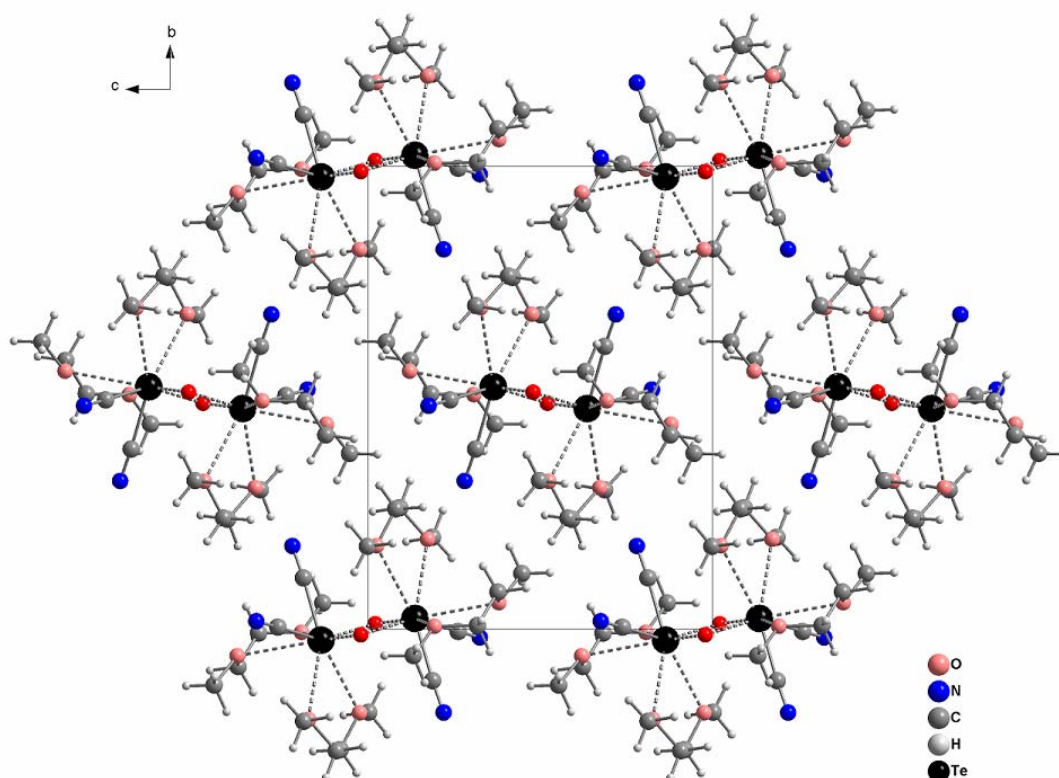


Abbildung 40. Elementarzelle von  $[\text{Te}(\text{CN})_2\text{O}\cdot(\text{dme})_2]_2$  (Diamond<sup>[27]</sup>).

(Blick entlang [100])

Das bei  $-80^{\circ}\text{C}$  aufgenommene Ramanspektrum zeigt zwei Banden im Bereich CN-Valenzschwingungen:  $2149$  und  $2166\text{ cm}^{-1}$ .

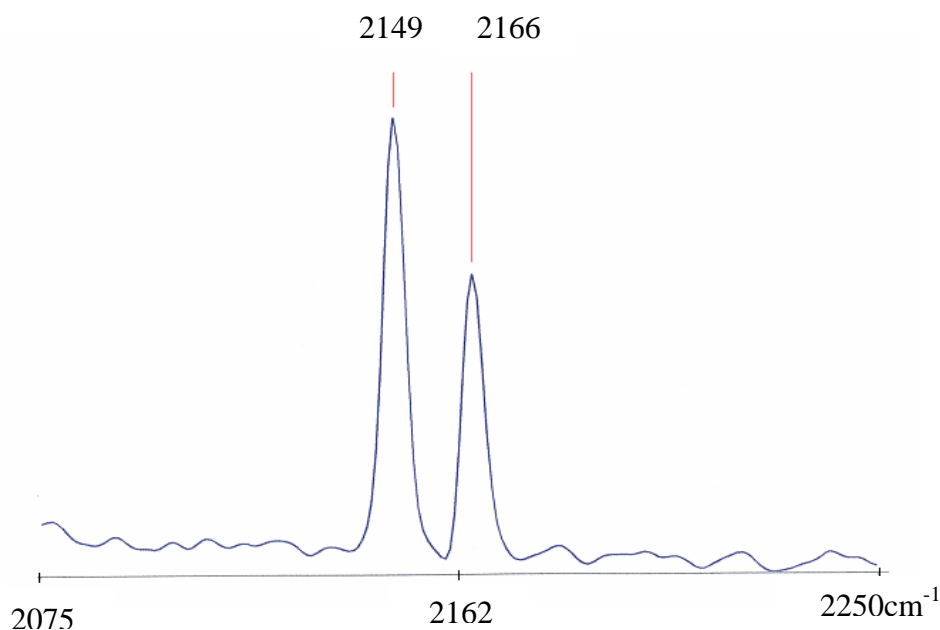


Abbildung 41. Raman-Spektrum von kristallinem  $[\text{Te}(\text{CN})_2\text{O}\cdot(\text{dme})_2]_2$

### 2.7. $\text{Te}(\text{CN})_2\cdot(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$

Bei der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit Trimethylsilylcyanid (im Verhältnis 1:2) in Acetonitril kristallisiert als unerwartete Verbindung  $\text{Te}(\text{CN})_2\cdot(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  aus.  $\text{Te}(\text{CN})_2(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $\text{Pmc}2_1$ . Tellurdicyanidmoleküle bilden eine Schichtstruktur, in der diese über die CN-Gruppen verbrückt sind. In jeder Schichtmasche befindet sich ein Trimethylsilylchlorid-Molekül. Die Te-C- bzw. C-N-Abstände sind innerhalb eines Moleküls unterschiedlich, so dass im Kristall das  $\text{Te}(\text{CN})_2$  nicht symmetrisch aufgebaut ist. Die Te-C-Abstände sind in  $\text{Te}(\text{CN})_2(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  mit  $2.094(3)\text{ \AA}$  und  $2.084(2)\text{ \AA}$  vergleichbar mit den Te-C-Abständen in  $\text{Te}(\text{CN})_2$ -Diethylether (bzw. n-Heptan)-Solvat ( $2.090(5)\text{ \AA}$ ,  $2.091(6)\text{ \AA}$ ).<sup>[4]</sup>

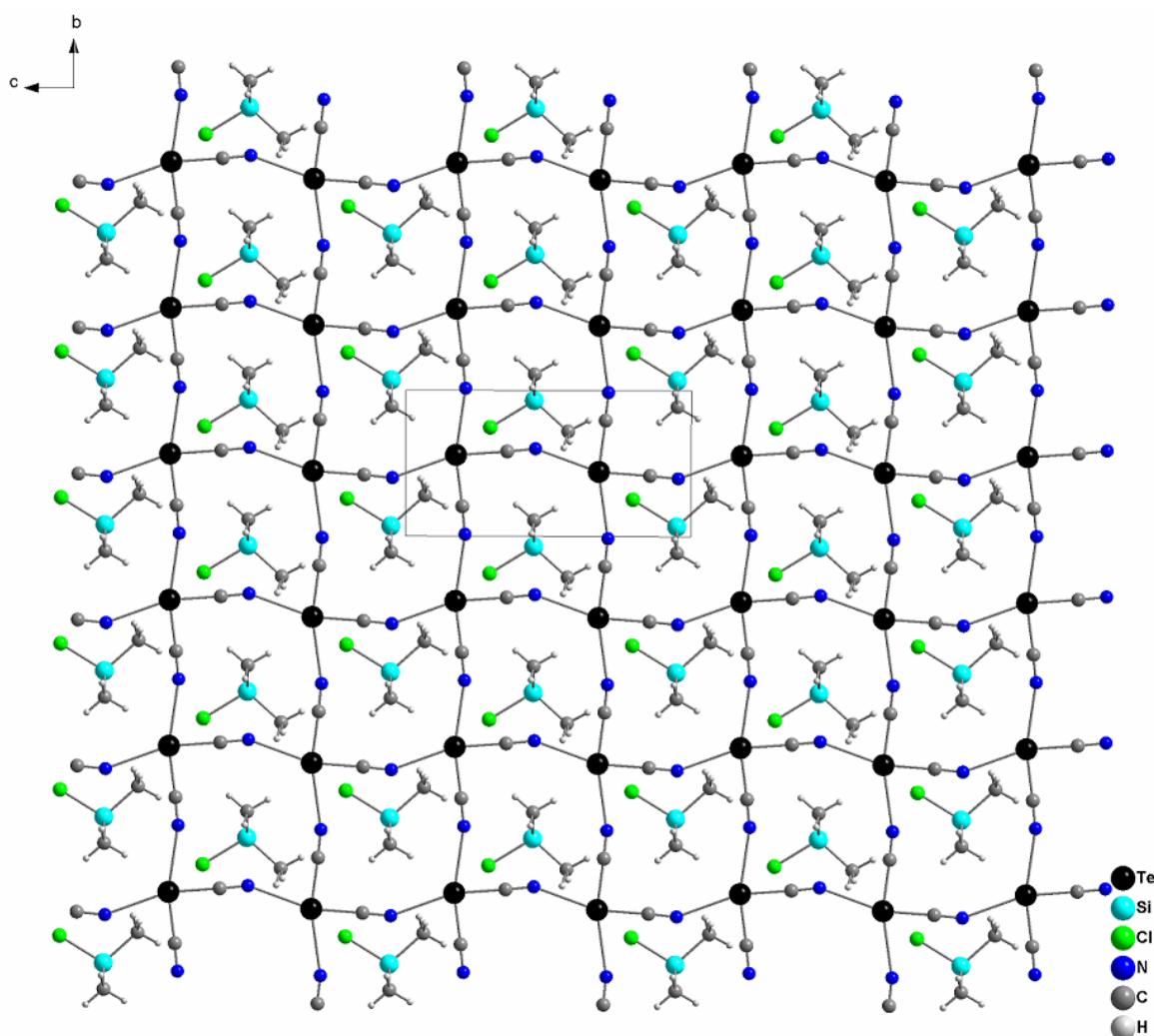


Abbildung 42. Schichtstruktur von  $\text{Te}(\text{CN})_2 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  (Diamond<sup>[27]</sup>).

(Blick entlang [100])

Der C-Te-C-Winkel beträgt  $86.71(8)^\circ$  und ist damit geringfügig größer als derjenige im  $\text{Te}(\text{CN})_2$ -Diethylether (bzw. n-Heptan)-Solvat ( $85.4(4)^\circ$ ).<sup>[4]</sup> Die Elementarzelle enthält zwei kettenförmige  $\text{Te}(\text{CN})_2$ -Einheiten und ein  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ -Molekül. Die Translationsperiode dieser Verbindung entlang der kristallographischen c-Achse beträgt  $11.57 \text{ \AA}$  und ist  $5.66 \text{ \AA}$  länger als die entsprechende Translationsperiode entlang der b-Achse ( $5.91 \text{ \AA}$ ).

Das Raman-Spektrum der kristallinen Substanz zeigt für die CN-Valenzschwingungen eine Bande bei  $\nu = 2176 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2.8. Tellurtetrafluorid-Solvate

Zum besseren Verständnis der Strukturen von Tellurtetracyanid-Solvaten wurden diese mit denen einiger analoger Tellurhalogenid-Solvate verglichen. Die Struktur von reinem Tellurtetrafluorid ist schon lange bekannt<sup>[53]</sup>, ebenso wie die MS-, bzw. IR-spektroskopische Charakterisierung der Tellurtetrafluorid-Solvate.<sup>[21]</sup>

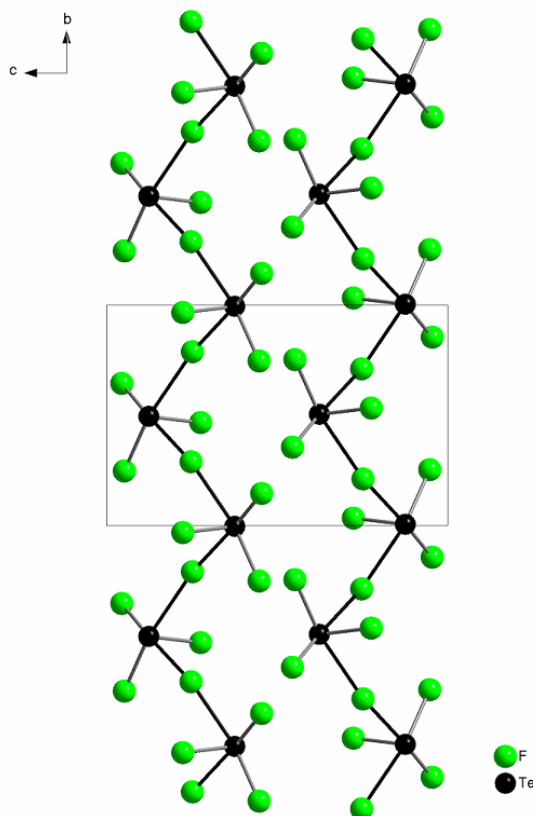


Abbildung 43. Polymerkette von  $\text{TeF}_4$ <sup>[53]</sup> (Diamond<sup>[27]</sup>). (Blick entlang [100])

Tellurtetrafluorid kristallisiert kettenförmig in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$ . Das Telluratom ist von fünf Fluoratomen in einer verzerrt tetragonal pyramidalen Anordnung umgeben. Die Polymerketten sind über *cis* zueinander stehende Fluoratome in Richtung [010] miteinander verknüpft. Die Kontakte zwischen dem Telluratom und verbrückenden Fluoratomen sind unterschiedlich groß (2.078 Å und 2.284 Å). Die Bindungslängen zu den terminalen Fluoratomen liegen im Bereich von 1.830 Å bis 1.893 Å.

Einige Tellurtetrafluorid-Solvate, wie Tellurtetrafluorid-Pyridin-Solvat, Tellurtetrafluorid-Dioxan-Solvat, Tellurtetrafluorid-Trimethylamin-Solvat, Tellurtetrafluorid-Bipyridyl-Solvat und Tellurtetrafluorid-Tetramethylethyldiamin-

Solvat sind schon länger bekannt und die spektroskopischen Daten wurden publiziert. Elementaranalysen zeigen, dass die Pyridin-, Dioxan-, und Trimethylamin-Solvate Verbindungen im Verhältnis 1:1 zu Tellurtetrafluorid bilden. Die Bipyridyl- und Tetramethylethylendiamin-Solvate von Tellurtetrafluorid kristallisieren in der Stöchiometrie von  $L^*(\text{TeF}_4)_2$ , wobei  $L^*$  ein zweizähniger Ligand ist.<sup>[21,20]</sup> Es wurde festgestellt, dass diese Tellurtetrafluorid-Solvate im IR-Spektrum Banden in dem charakteristischen für  $\text{TeF}_5^-$  Bereich zeigen. Dementsprechend müssen die Solvate entweder als  $[\text{L}_2\text{TeF}_3^+][\text{TeF}_5^-]$  beschrieben werden, wobei L ein Molekül von Pyridin, Trimethylamin oder Dioxan ist, oder als  $[\text{L}^*\text{TeF}_3^+][\text{TeF}_5^-]$ , wobei  $L^*$  ein zweizähniger Ligand ist.<sup>[21]</sup> Aus IR-Spektren wurde die Struktur des Tellurtetrafluorid-Dioxan-Solvats abgeleitet, die mit der Kristallstruktur nicht übereinstimmt (siehe 2.8.2.).

Das erste Tellurtetrafluorid-Solvat (Tellurtetrafluorid-THF-Solvat) wurde 2003 von S. Fundel unter wissenschaftlicher Leitung von K. Seppelt strukturell charakterisiert.<sup>[24]</sup> Bei dem Versuch, Tellurtetracyanid in THF zu kristallisieren, wurde diese Verbindung ebenfalls erhalten und 2005 zusammen mit einem Tellurtetrafluorid-Toluol-Solvat wie auch mit Tellurtetracyanid-THF und Acetonitril-Solvaten publiziert.<sup>[23]</sup> Die unten angegebenen kristallographischen Daten sind aus dieser Publikation übernommen.

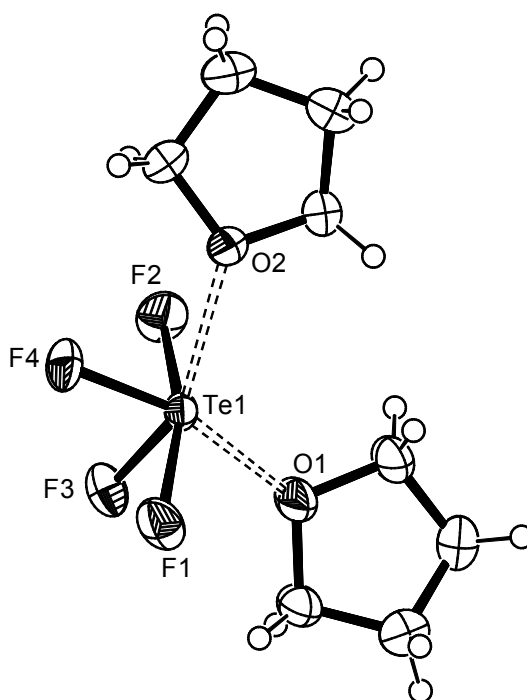


Abbildung 44. Struktur von  $\text{TeF}_4(\text{thf})_2$  (ORTEP,<sup>[26]</sup> 50 % Ellipsoide).



Diese Verbindung kristallisiert monomer aus, im starken Gegensatz zum Tellurtetracyanid-THF-Solvat. An das Telluratom sind zwei THF-Moleküle über Sauerstoffatome koordiniert. Es fällt auf, dass die Te1-OL-Abstände sich signifikant unterscheiden (2.448(2) Å, 2.697(2) Å).<sup>[23]</sup>

Die Tellurtetrafluorid-Solvate zeigen ähnlich wie die Tellurtetracyanid-Solvate in Abhängigkeit vom Lösungsmittel eine erstaunliche Strukturvielfalt.

### 2.8.1. $\text{TeF}_4 \cdot (\text{dme})_2$

Tellurtetrafluorid kristallisiert aus Ethylenglykoldimethylether in monomerer Form mit zwei an das Telluratom koordinierten Lösungsmittelmolekülen. Die  $\text{TeF}_4 \cdot (\text{dme})_2$  – Einheiten sind entlang der kristallographischen c-Achse angeordnet. Diese Verbindung enthält monomere  $\text{TeF}_4$ -Bausteine, wobei eine gleichartige  $\text{TeF}_4$ -Einheit im Tellurtetrafluorid-THF-Solvat vorkommt.<sup>[23,24]</sup> In diesen  $\text{TeF}_4$ -Bausteinen ist das Telluratom  $\psi$ -trigonal-bipyramidal koordiniert. Erwartungsgemäß sind die Abstände zwischen dem Telluratom und den axialen Fluoratomen länger als zu den äquatorialen Fluoratomen.

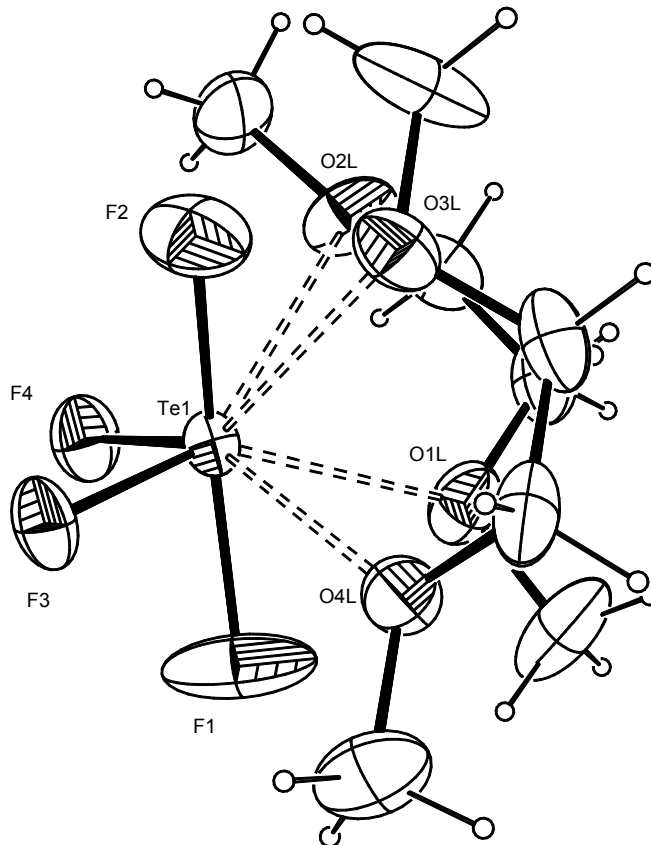
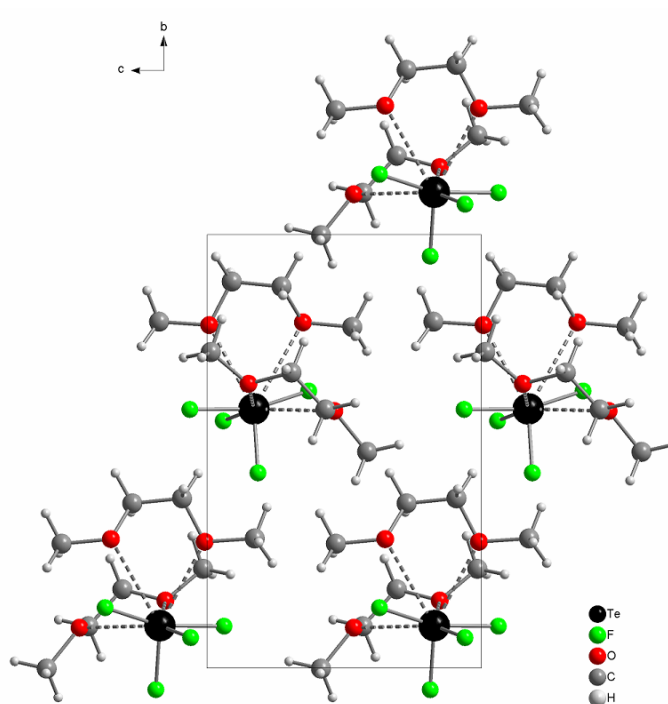


Abbildung 45. Struktur von  $\text{TeF}_4 \cdot (\text{dme})_2$  (ORTEP,<sup>[26]</sup> 50 % Ellipsoide)

Abbildung 46. Elementarzelle von  $\text{TeF}_4 \cdot (\text{dme})_2$  (Diamond<sup>[27]</sup>).

(Blick entlang [100])

Die Struktur von  $\text{TeF}_4 \cdot (\text{dme})_2$  lässt sich sehr gut mit den Ethylenglykoldimethylether-Solvaten von Tellurtetracyanid und Tellurdicyanidfluorid vergleichen.

Tabelle 6. Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und - Winkel [°] in Ethylenglykoldimethylether-Solvaten des Tellurtetracyanids, Tellurdicyanidfluorids und Tellurtetrafluorids (X bedeutet C-, bzw. F-Atom)

	Te- $X_{\text{axial}}$	Te- $X_{\text{äquatorial}}$	Te-OL	$X_{\text{ax}}\text{-Te-}X_{\text{ax}}$	$X_{\text{äq}}\text{-Te-}X_{\text{äq}}$
$\text{Te}(\text{CN})_4$ $(\text{dme})_2$	2.269(2)	2.101(2)	2.664(2)	151.53(4)	90.21(6)
	2.315(2)	2.125(2)	2.731(2)		
			2.771(2)		
$\text{Te}(\text{CN})_2\text{F}_2$ $(\text{dme})_2$	1.9653(6)	2.108(2)	2.7882(9)	146.82(4)	96.10(6)
			2.8243(8)		
$\text{TeF}_4$ $(\text{dme})_2$	1.924(4)	1.876(4)	2.725(6)	159.0(3)	94.80(2)
	1.952(5)	1.878(5)	2.854(6)		
			2.878(5)		
			2.979(6)		

Diese drei Verbindungen kristallisieren monomer mit zwei Lösungsmittelmolekülen, die an das Telluratom koordiniert sind. Die durchschnittliche Bindungslänge zu den Sauerstoffatomen (entsprechend 2.76 Å für  $\text{Te}(\text{CN})_4 \cdot (\text{dme})_2$ , 2.81 Å für  $\text{Te}(\text{CN})_2\text{F}_2 \cdot (\text{dme})_2$  und 2.86 Å für  $\text{TeF}_4 \cdot (\text{dme})_2$ ) ist in allen drei Strukturen ähnlich. Der Winkel zwischen dem Telluratom und den axialen Fluoratomen im Tellurtetrafluorid-Ethylenglykoldimethylether-Solvat ist ungefähr  $12^\circ$  größer als derjenige im Tellurdicyaniddifluorid-Solvat. Der Winkel zwischen dem Telluratom und den äquatorialen Kohlenstoffatomen ist im Tellurdicyaniddifluorid-Solvat ungefähr  $6^\circ$  größer als derjenige im Tellurtetracyanid-Ethylenglykoldimethylether-Solvat.

### 2.8.2. $\text{TeF}_4$ -dioxan

Das Tellurtetrafluorid-Dioxan-Solvat kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ .

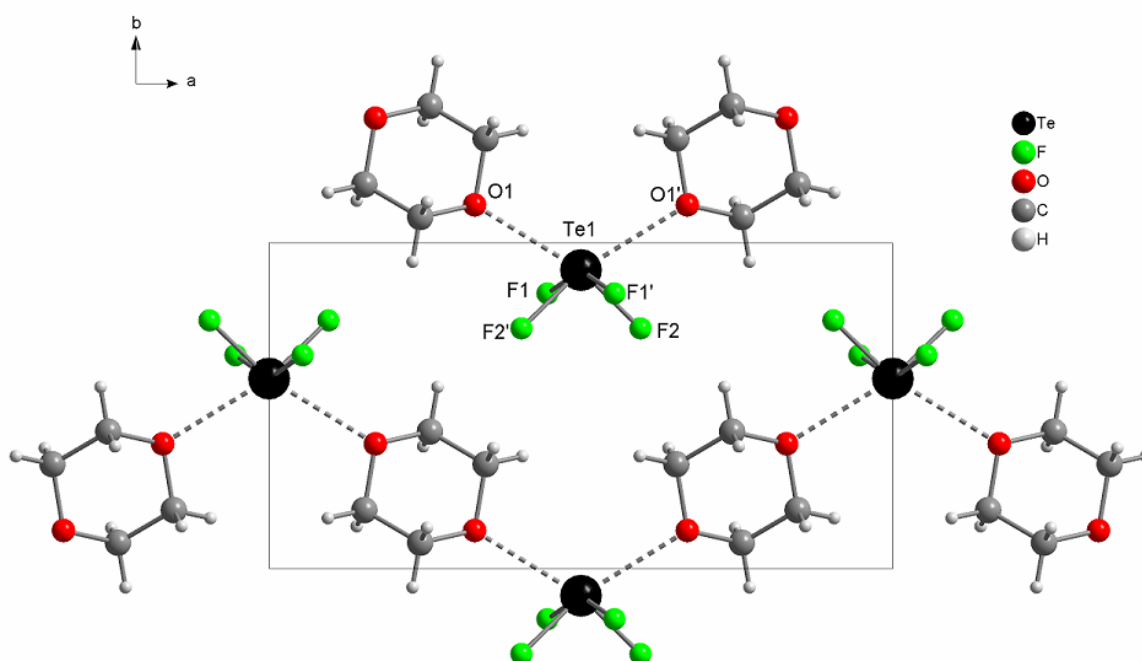


Abbildung 47. Elementarzelle von  $\text{TeF}_4$ -dioxan (Diamond<sup>[27]</sup>). (Blick entlang  $[001]$ )  
( ' :Atome, die durch die Symmetrieoperation  $1-x, y, 0.5-z$  erzeugt werden.)

In Dioxan bildet Tellurtetrafluorid eine polymere Form, in der  $\text{TeF}_4$ -Einheiten über Dioxanmoleküle zu einer Kette verknüpft sind. Die  $\text{TeF}_4$ -Einheiten bilden unter Berücksichtigung des freien Elektronenpaares am Telluratom eine verzerrte  $\Psi$ -trigonale Bipyramide mit längeren axialen Te-F-Bindungen. Der  $\text{Te-F}_{\text{ax}}$ -Abstand beträgt  $1.960(1) \text{ \AA}$ , wobei der  $\text{Te1-F}_{\text{äq}}$ -Abstand  $1.866(1) \text{ \AA}$  lang ist. Wie nach dem Elektronenpaarabstoßungs-(VSEPR)-Modell zu erwarten ist, ist die Anordnung  $\text{F1-Te1-F1'}$  ( $150.44(7)^\circ$ ) nicht linear, sondern zu der dem freien Elektronenpaar abgewandten Seite gewinkelt. Der  $\text{F}_{\text{äq}}\text{-Te1-F}_{\text{äq}}$ -Winkel beträgt  $96.06(7)^\circ$ . Die Koordinationssphäre der Telluratome wird durch Brückenbildung erweitert. Das Dioxan-Molekül ist schwach ( $\text{Te-O-Abstand } 2.686(1) \text{ \AA}$ ) an das Telluratom koordiniert. Die aus IR-Spektren abgeleitete Struktur von Tellurtetrafluorid-Dioxan-Solvat stimmt nicht mit der Kristallstruktur überein. Anhand IR-spektroskopischer Daten wurde die Struktur als aus  $[\text{TeF}_3]^+$ - und  $[\text{TeF}_5]^-$ -Einheiten bestehend beschrieben.<sup>[21]</sup>

### 2.8.3. $[\text{TeF}_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]_n$

Alle untersuchten Kristalle des Tellurtetrafluorid-Diethylether-Solvats erwiesen sich als Zwillinge. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1. In der Struktur des Tellurtetrafluorid-Diethylether-Solvats ist das Telluratom trigonal pyramidal von drei Fluoratomen umgeben und bildet formal ein  $[\text{TeF}_3]^+$ -Ion. Die Bindungslängen zwischen dem Telluratom und terminalen Fluoratomen liegen im Bereich von  $1.845(11) \text{ \AA}$  bis  $1.899(9) \text{ \AA}$ . Die  $[\text{TeF}_3]^+$ -Einheiten sind über cis-ständige Fluorid-Brücken im Abstand zwischen  $2.41(4) \text{ \AA}$  und  $2.50(4) \text{ \AA}$  zu unendlichen Ketten verknüpft. Diese  $\text{Te-F}_{\text{Brücke}}$ -Bindungslängen sind deutlich größer als diejenigen in reinem  $\text{TeF}_4$  ( $2.078 \text{ \AA}$ ,  $2.284 \text{ \AA}$ ).<sup>[53]</sup> Die Ketten sind zusätzlich über sehr lange Te-F-Kontakte ( $2.814 \text{ \AA}$  und  $2.837 \text{ \AA}$ ) zusammen verbrückt. Die Bindungswinkel zwischen dem Telluratom und verbrückenden Fluoratomen betragen ungefähr  $126.6(7)^\circ$  und  $128.1(8)^\circ$ . Vervollständigt wird die Koordinationssphäre des Telluratoms durch ein Diethylethermolekül. Die Te-O-Abstände betragen  $2.443(12) \text{ \AA}$  und  $2.417(12) \text{ \AA}$ .

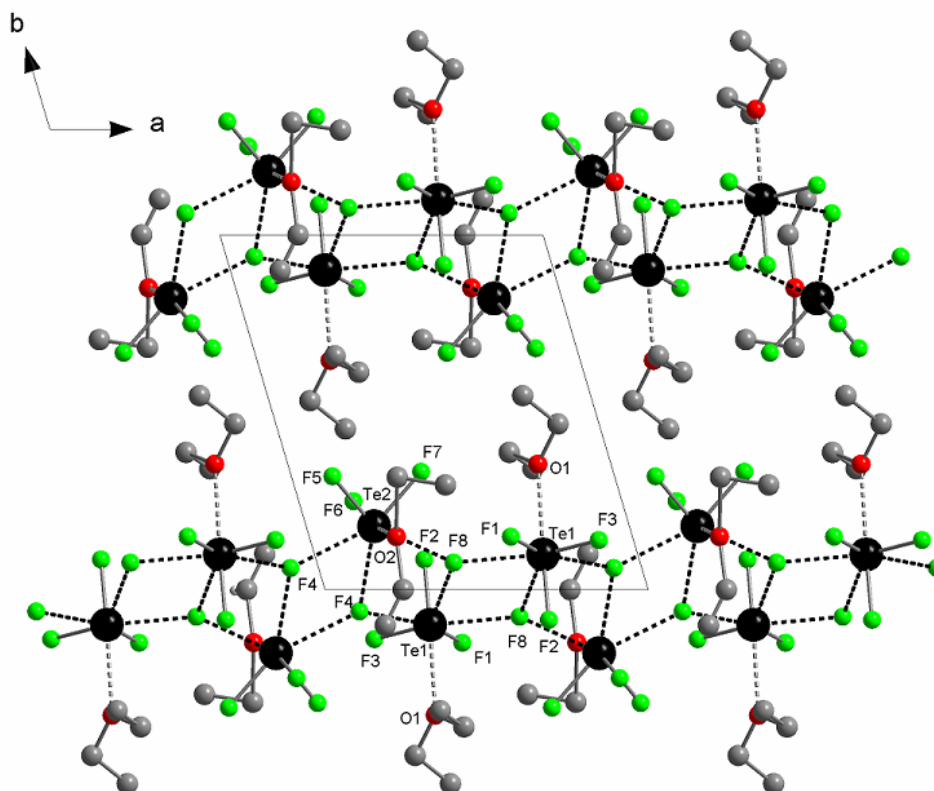


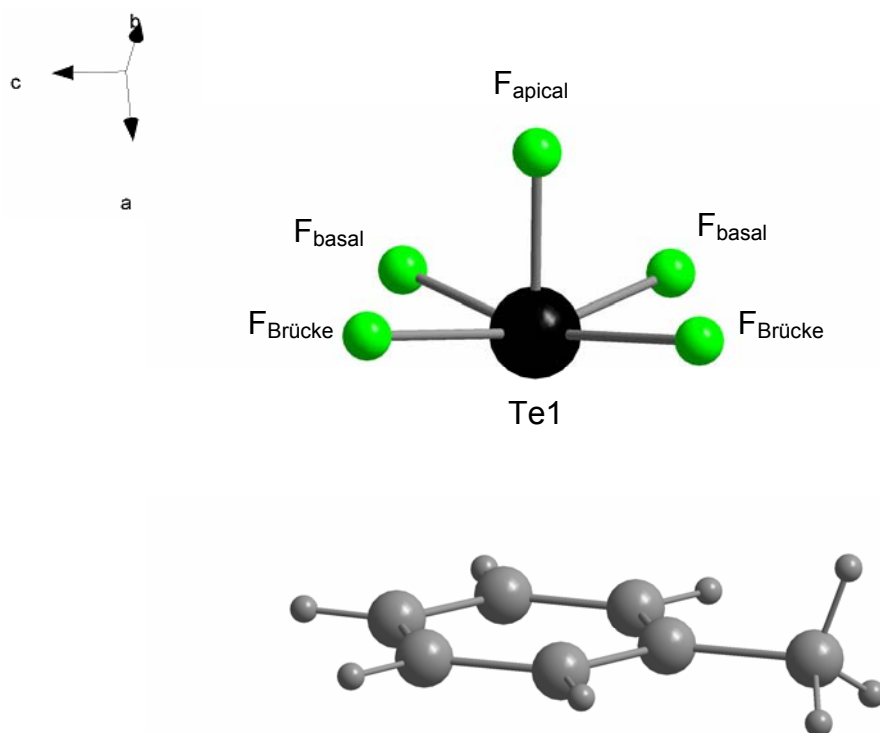
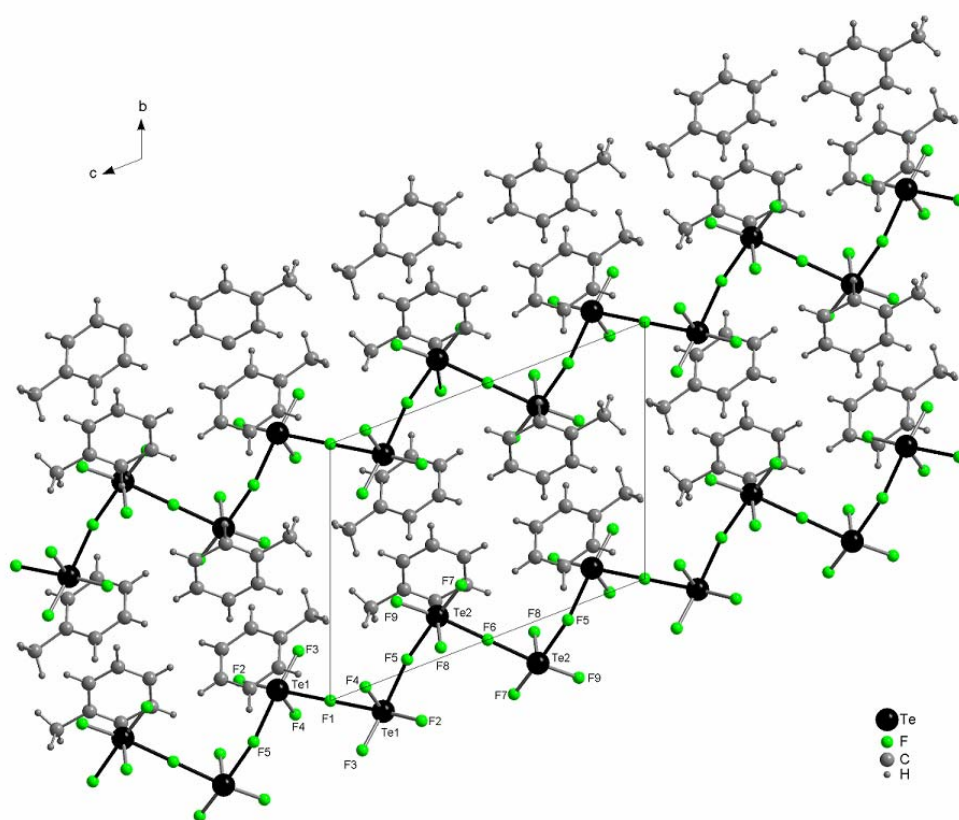
Abbildung 48. Polymerdoppelkette von  $[\text{TeF}_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]_n$  (Diamond<sup>[27]</sup>)  
(ohne H-Atome) (Blick entlang [001]).

#### 2.8.4. $[\text{TeF}_4 \cdot \text{toluol}]_n$

Das Tellurtetrafluorid-Toluol-Solvat kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1. Die trigonal-pyramidalen  $\text{TeF}_3$ -Einheiten sind durch zwei cis-ständige Brückenfluoratome zur verzerrten quadratischen Pyramide ergänzt. Diese relativ irreguläre quadratisch-pyramidale Struktur der  $\text{TeF}_4$ -Einheiten resultiert vermutlich aus starken intermolekularen Kräften zwischen den verbrückenden Fluoratomen und dem Telluratom benachbarter Moleküle.

Die Bindungslänge zwischen dem Telluratom und den basalen Fluoratomen betragen  $1.869(3) \text{ \AA}$  und  $1.880(3) \text{ \AA}$ , wobei der  $\text{Te1-F}_{\text{apical}}$ -Abstand  $1.849(3) \text{ \AA}$  beträgt.

Die  $\text{TeF}_4$ -Einheiten bilden eine Kette, die über  $\text{Te1-F}$ -Kontakte ( $2.1995(5) \text{ \AA}$ ,  $2.221(3) \text{ \AA}$ ) und  $\text{Te2-F}$ -Kontakte ( $2.175(3) \text{ \AA}$ ,  $2.1839(5) \text{ \AA}$ ) in Richtung [001] miteinander verknüpft sind. In reinem Tellurtetrafluorid ist ein  $\text{Te-F}_{\text{Brücke}}$ -Abstand ( $2.078 \text{ \AA}$ ) signifikant kleiner als der andere  $\text{Te-F}_{\text{Brücke}}$ -Abstand ( $2.284 \text{ \AA}$ ).

Abbildung 49. Struktur der Monomereinheit von  $[\text{TeF}_4 \cdot \text{toluol}]_n$  (Diamond<sup>[27]</sup>).Abbildung 50. Polymerkette von  $[\text{TeF}_4 \cdot \text{toluol}]_n$  (Diamond<sup>[27]</sup>).Blick entlang  $[100]$

Die Tellurtetrafluoridketten sind durch Toluolmoleküle voneinander getrennt. Die Kohlenstoffatome der aromatischen Ringe sind 3.202(7) Å - 3.353(7) Å von den nächsten Telluratomen entfernt. Die Abstände sind damit kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien (3.8 Å).<sup>[54]</sup>

Die Kettenbildung von  $\text{TeF}_4$  wird auch in  $\text{O}=\text{Os}(\text{OTeF}_5)_4 \cdot \text{F} \cdot \text{TeF}_3 + 2\text{TeF}_4$  beobachtet.<sup>[55]</sup> Es fällt aber auf, dass in  $\text{O}=\text{Os}(\text{OTeF}_5)_4 \cdot \text{F} \cdot \text{TeF}_3 + 2\text{TeF}_4$  stets trans-ständige, in reinem  $\text{TeF}_4$  und in der vorliegenden Struktur stets cis-ständige Fluoratome die Brückenbildung bewirken.

Die Translationsperiode der  $\text{TeF}_4$ -Ketten beträgt in Richtung [001] 13.13 Å.

## 2.9. Tellurtetrachlorid-Solvate

Tellurtetrachlorid bildet ein Tetramer mit einer Heterocubanstruktur, das durch Verknüpfung von vier  $\{\text{TeCl}_3\}$ -Einheiten durch Brückenchloratome entsteht. Die Ecken der Tetramere sind mit Telluratomen und verbrückenden Chloratomen besetzt. Jedes Telluratom ist von drei Chloratomen in einer trigonal pyramidalen Anordnung umgeben. Die verbrückenden Chloratome vervollständigen die Koordinationssphäre des Tellurs zu einem stark verzerrten Oktaeder. Die  $\text{Te-Cl}_{\text{terminal}}$ -Abstände sind im Durchschnitt 2.311 Å lang, wobei die Kontakte zwischen dem Telluratom und verbrückenden Chloratomen im Durchschnitt 2.929 Å lang sind.<sup>[56]</sup>

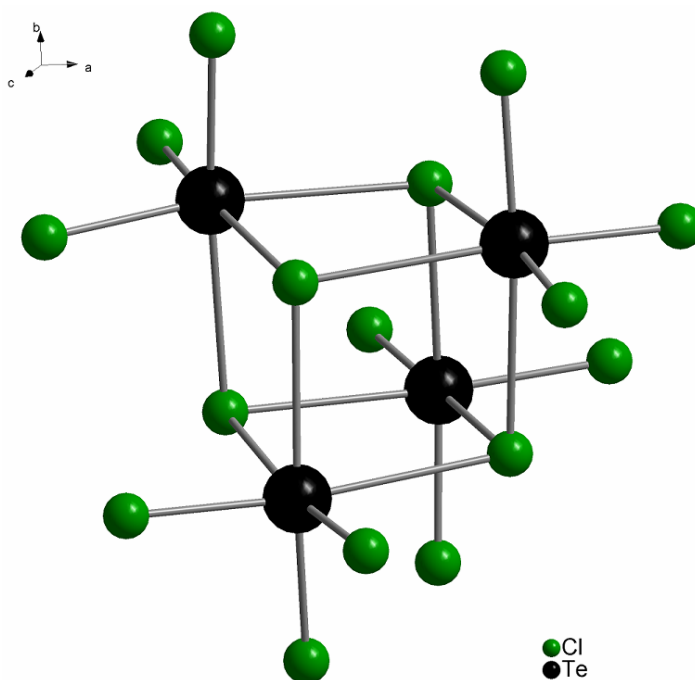


Abbildung 51. Struktur von  $[\text{TeCl}_4]_4$ <sup>[56]</sup> (Diamond<sup>[27]</sup>).

IR Spektren einiger Tellurtetrachlorid-Solvate, wurden von Greenwood publiziert.<sup>[22]</sup> Es wurde gezeigt, dass Tellurtetrachlorid in Donor-Solventien wie Acetonitril oder Aceton einen ionischen Charakter zeigt. So wurden die Donor-Solvate als  $[L_2TeCl_3]^+Cl^-$  beschrieben, wobei L ein Molekül des Lösungsmittels ist.

### 2.9.1. $TeCl_4 \cdot (CH_3CN)_2$

Greenwood hat aufgrund einer Elementaranalyse festgestellt, dass im Tellurtetrachlorid-Acetonitril-Solvat zwei Lösungsmittelmoleküle koordiniert sind.<sup>[22]</sup>

Die Einkristallstrukturanalyse bestätigt diese Beobachtung. Zwei Acetonitrilmoleküle sind über schwache Bindungen an das Telluratom koordiniert (Te1-NL: 2.741(2) Å, 2.752(2) Å). Diese Te1-NL-Kontakte weichen etwas von denjenigen in  $[Te(CN)_3(\mu-CN) \cdot (CH_3CN)_2]_n$  ab. In dem Tellurtetracyanid-Acetonitril-Solvat gibt es einen langen Te1-NL-Abstand von (2.866(2) Å) und einen etwas kürzeren von 2.728(2) Å.

Die Struktur von  $TeCl_4 \cdot (CH_3CN)_2$  weicht deutlich von der Heterocubanstruktur des reinen Tellurtetrachlorids ab.<sup>[56]</sup> Die Struktur besitzt  $\Psi$ -trigonal-bipyramidale  $TeCl_4$ -Einheiten, die näherungsweise  $C_{2v}$ -symmetrisch sind. Der Platz, der den freien Elektronenpaaren zugeschrieben werden kann, ist frei von Lösungsmittelmolekülen und Ligandatomen. Erwartungsgemäß sind die  $Te1-Cl_{ax}$ -Bindungen länger als  $Te1-Cl_{\text{äq}}$ -Bindungen. Die  $Te1-C_{\text{äq}}$ -Abstände betragen 2.315(6) Å und 2.319(6) Å. Die  $Te1-C_{ax}$ -Abstände (2.467(6) Å, 2.488(4) Å) sind ca. 0.15 Å länger als die  $Te1-Cl_{\text{äq}}$ -Bindungen. Der Winkel zwischen den axialen Chloratomen ist mit  $175.94(2)^\circ$  etwas größer als der analoge Winkel in  $TeCl_2F_2 \cdot (thf)_2$  ( $169^\circ$ ).<sup>[24]</sup>

Aufgrund des sterischen Einflusses ist der N2L-Te1-N1L-Winkel mit  $101.30(6)^\circ$  deutlich größer als derjenige in polymeren Tellurtetracyanid-Acetonitril-Solvat ( $67.53(11)^\circ$ ), wobei in beiden Verbindungen zwei Acetonitril-Moleküle an das Telluratom koordiniert sind.



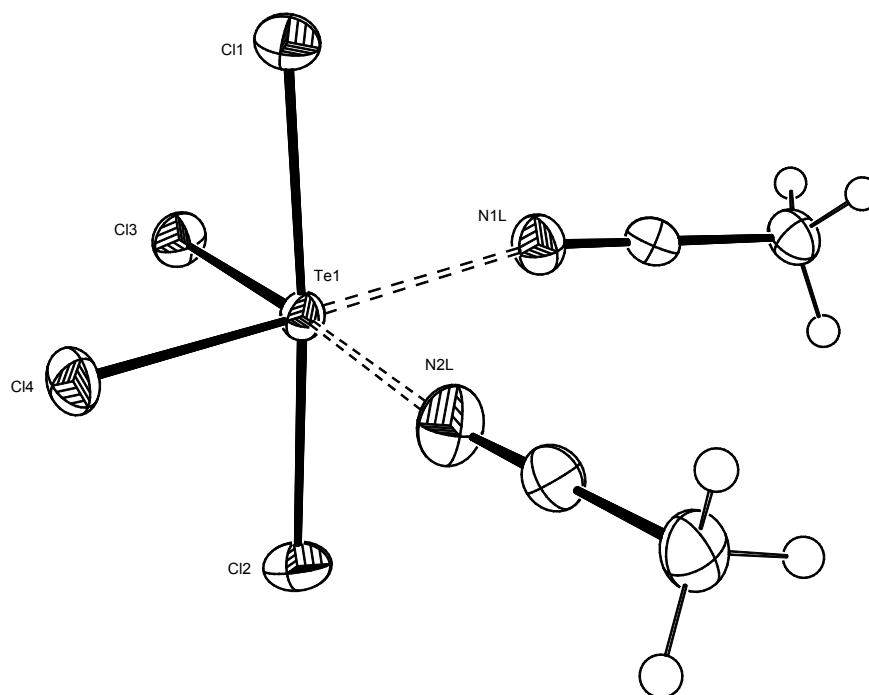


Abbildung 52. Struktur von  $\text{TeCl}_4 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$  (ORTEP, <sup>[26]</sup> 50 % Ellipsoide)

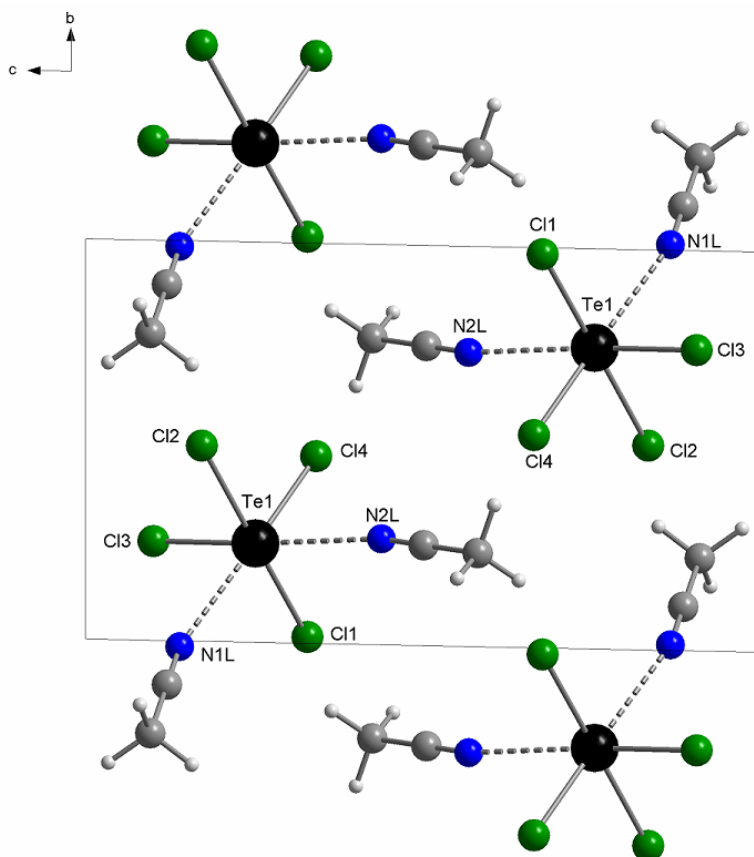


Abbildung 53. Elementarzelle von  $\text{TeCl}_4 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$  (Diamond<sup>[27]</sup>).  
(Blick entlang [100])

### 2.9.2. $\text{TeCl}_4 \cdot (\text{dme})_2$

$\text{TeCl}_4 \cdot (\text{dme})_2$  kristallisiert wie auch  $\text{TeCl}_4 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$  in der triklinen Raumgruppe P-1. Zwei Ethylenglykoldimethylethermoleküle sind an das Telluratom koordiniert. Auffallend ist, dass eins der beiden Lösungsmittelmoleküle durch zwei Sauerstoffatome und das andere nur durch ein Sauerstoffatom an das Telluratom koordiniert ist. Der Abstand zwischen dem Telluratom und dem nicht koordinierten Sauerstoffatom beträgt 5.355(2) Å, wobei die durchschnittliche Länge zu den koordinierten Sauerstoffatomen 2.78 Å beträgt.

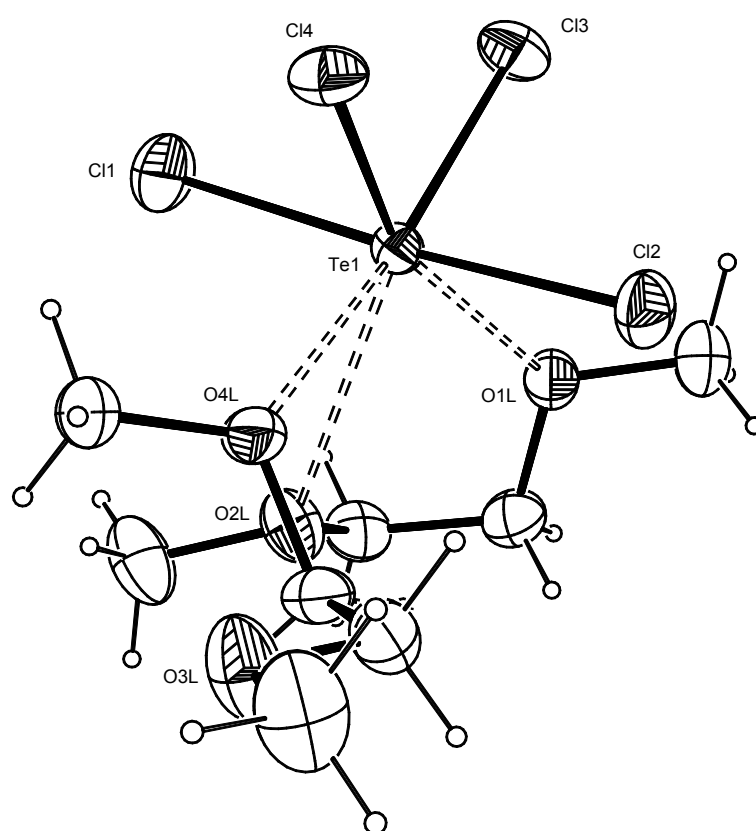


Abbildung 54. Struktur von  $\text{TeCl}_4 \cdot (\text{dme})_2$  (ORTEP<sup>[26]</sup> 50 % Ellipsoide)

Die Verbindung besitzt  $\Psi$ -trigonal-bipyramidale  $\text{TeCl}_4$ -Baueinheiten, wobei gleichartige  $\text{TeCl}_4$ -Einheiten im Tellurtetrachlorid-Acetonitril-Solvat vorkommen. Der Platz, der dem freien Elektronenpaar zugeschrieben werden kann, ist von Lösungsmittelmolekülen und Ligandatomen frei. Die  $\text{Te1-Cl}_{\text{ax}}$ -Abstände ( $\text{Te1-Cl1}$  (2.4851(7) Å,  $\text{Te1-Cl2}$  (2.4866(7) Å) sind ungefähr 0.15 Å länger als die  $\text{Te1-Cl}_{\text{äq}}$ -Abstände ( $\text{Te1-Cl3}$  2.3431(6) Å,  $\text{Te1-Cl4}$  2.3313(6) Å).

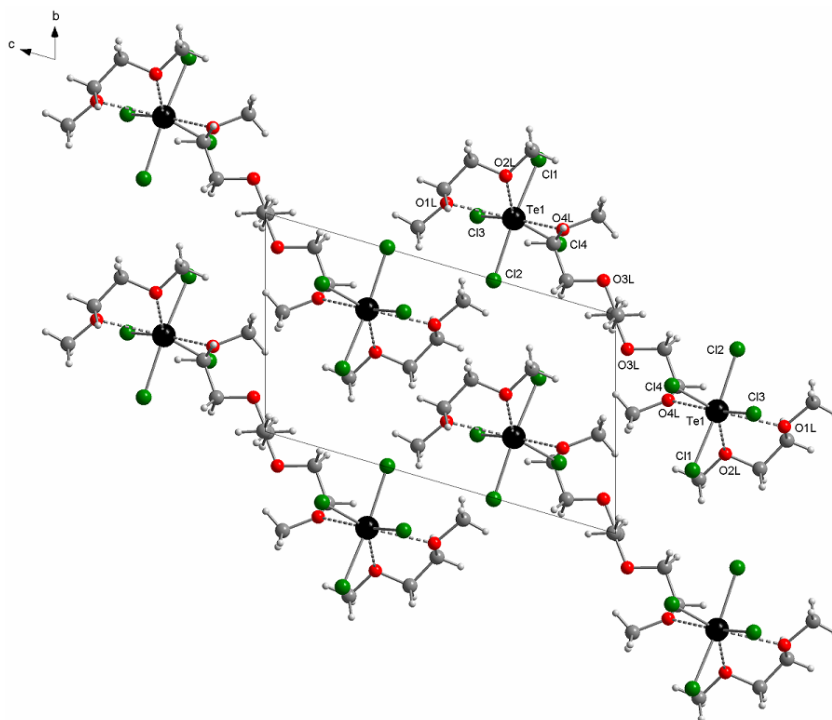


Abbildung 55. Elementarzelle von  $\text{TeCl}_4(\text{dme})_2$  (Diamond<sup>[27]</sup>).  
(Blick entlang [100])

Wegen des sterischen Einflusses des freien Elektronenpaares am Tellur sind die  $\text{Cl1-Te1-Cl2}$  bzw.  $\text{Cl3-Te1-Cl4}$  deutlich kleiner als  $180$  und  $120^\circ$  (entsprechend  $174.19(2)^\circ$ ,  $89.78(2)^\circ$ ). Der  $\text{Cl}_{\text{äq}}\text{-Te1-Cl}_{\text{äq}}$ -Winkel ( $\text{Cl3-Te1-Cl4}$ ) in Tellurtetrachlorid-Ethylenglykoldimethylether-Solvat ist um  $5^\circ$  kleiner als derjenige in  $\text{TeCl}_4\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2$ .

### 2.9.3. $\text{TeCl}_4$ -dioxan

Das Tellurtetrachlorid-Dioxan-Solvat kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$ . Die Struktur besitzt, ebenso wie die Struktur von  $\text{TeF}_4$ -Dioxan, monomere  $\Psi$ -trigonal-bipyramidale (unter Einbeziehung des freien Elektronenpaares)  $\text{TeCl}_4$ -Einheiten, die über die Sauerstoffatome der Dioxan-Moleküle zur Kette verknüpft sind. Die  $\text{Te1-OL}$ -Abstände unterscheiden sich geringfügig ( $\text{Te1-O1L}$   $2.595(11)$  Å,  $\text{Te1-O2L}$   $2.661(10)$  Å).

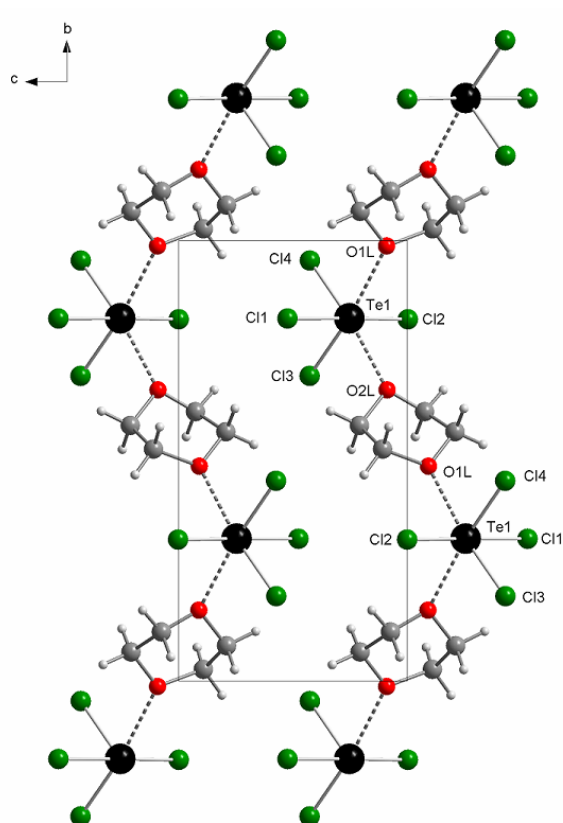


Abbildung 56. Elementarzelle von  $\text{TeCl}_4 \cdot \text{dioxan}$  (Diamond<sup>[27]</sup>).  
(Blick entlang [100])

Die Ketten der Verbindung sind parallel zu der kristallographischen b-Achse angeordnet. Der  $\text{Cl}_{\text{ax}}\text{-Te1-Cl}_{\text{ax}}$ -Winkel ( $\text{Cl1-Te1-Cl2}$ ) beträgt  $176.74(10)^\circ$  und ist signifikant größer als der entsprechende Winkel in der  $\text{TeF}_4 \cdot \text{Dioxan}$ -Verbindung ( $150.44(7)^\circ$ ). Der  $\text{Cl3-Te1-Cl4}$ -Winkel ist mit  $92.52(7)^\circ$  um  $4^\circ$  kleiner als der entsprechende Winkel im Tellurtetrafluorid-Dioxan-Solvat. Die  $\text{Te1-Cl}_{\text{ax}}$ -Abstände ( $\text{Te1-Cl1}$ ,  $\text{Te1-Cl2}$ ) sowie die  $\text{Te1-Cl}_{\text{aq}}$ -Abstände weichen geringfügig von denjenigen in  $\text{TeCl}_4 \cdot (\text{dme})_2$  ab (siehe 2.9.2., Tabelle 8.).

#### 2.9.4. $[\text{H}(\text{OC}_4\text{H}_{10})_2] \cdot [\text{Te}_3\text{Cl}_{13}]$

Aus Toluol wurden neben  $[\text{TeCl}_4]_4$ -Kristallen, aufgrund von Verunreinigungen mit Diethylether und partieller Hydrolyse, Kristalle von  $[\text{H}(\text{OC}_4\text{H}_{10})_2] \cdot [\text{Te}_3\text{Cl}_{13}]$  erhalten. Das  $\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-$ -Anion lässt sich als ein Fragment von tetramerem  $\text{TeCl}_4$  beschreiben, dessen Ecken mit Telluratomen und verbrückenden Chloratomen besetzt sind.<sup>[56]</sup> Das trimere Anion besitzt drei Telluratome, die jeweils von drei terminalen

Chloratomen umgeben sind und sich als  $\{\text{TeCl}_3\}$ -Einheiten beschreiben lassen. Diese  $\{\text{TeCl}_3\}$ -Einheiten bilden eine verzerrte trigonale Pyramide mit einem durchschnittlichen  $\text{Cl}_{\text{terminal}}\text{-Te-Cl}_{\text{terminal}}$ -Winkel von  $92.12(6)^\circ$ . Die Koordinationssphäre des Tellurs ist mit verbrückenden Chloratomen vervollständigt, was  $\text{TeCl}_6^-$ -Einheiten ergibt, die verzerrte Oktaeder bilden.

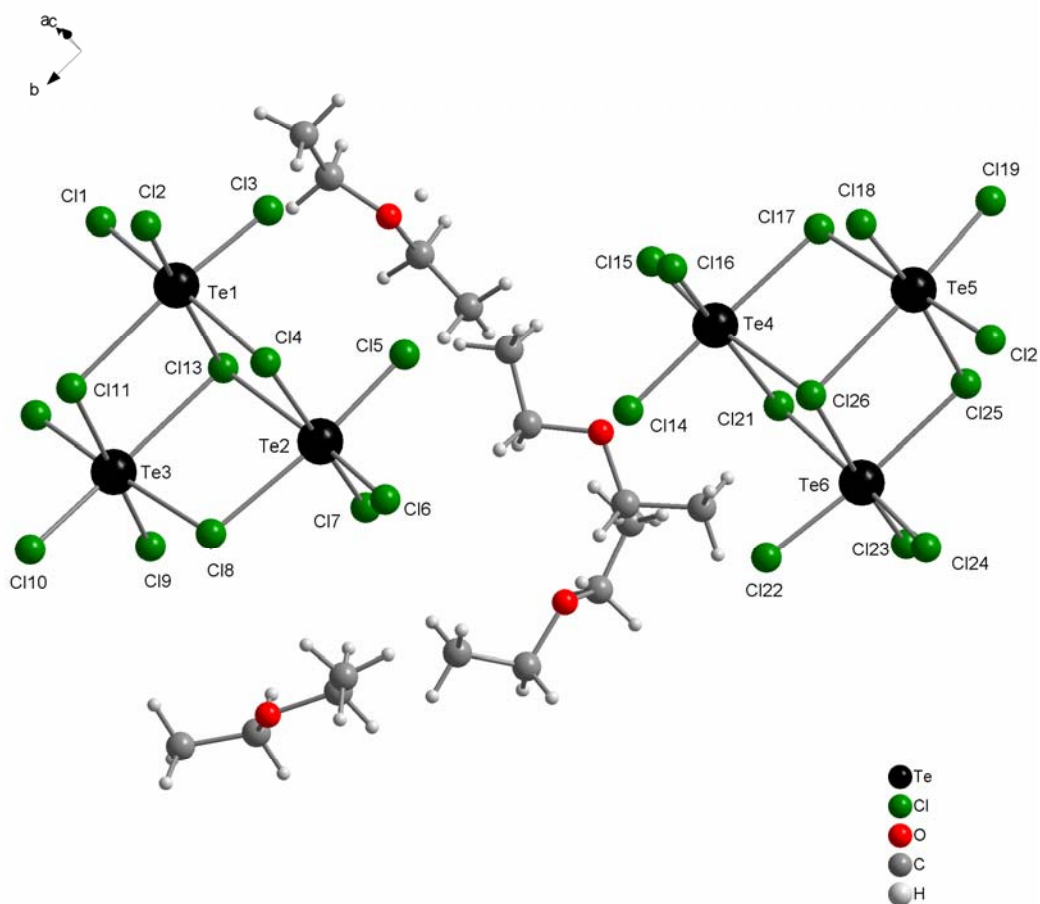


Abbildung 57. Struktur von  $[\text{H}(\text{OC}_4\text{H}_{10})_2][\text{Te}_3\text{Cl}_{13}]$  (Diamond<sup>[27]</sup>).

Die  $\text{Cl}_{\text{Brücke}}\text{-Te-Cl}_{\text{Brücke}}$ -Winkel betragen im Durchschnitt  $87^\circ$ . Die Abstände zwischen dem Telluratome und den terminalen Chloratomen sind kürzer als zu den verbrückenden Chloratomen. Die längsten Te-Cl-Abstände sind diejenige zu den dreifach koordinierten Chloratomen. Die mittleren Werte der Te-Cl-Abstände in  $[\text{H}(\text{OC}_4\text{H}_{10})_2][\text{Te}_3\text{Cl}_{13}]$  sind gut vergleichbar mit jenen Strukturen, in denen ebenfalls  $\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-$ -Anionen vorliegen (siehe Tab. 7.).

Tabelle 7. Vergleich der mittleren Werte ausgewählter Bindungslängen [Å] in  $[\text{H}(\text{OC}_4\text{H}_{10})_2][\text{Te}_3\text{Cl}_{13}]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{C}^+][\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-]$ <sup>[57]</sup>,  $[\text{S}_5\text{N}_5^+][\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-]$ <sup>[58]</sup> und  $[\text{TeCl}_4]_4$ <sup>[56]</sup>.

	Te-Cl <sub>terminal</sub>	Te-Cl <sub>verbrückende</sub>	Te-Cl <sub>dreifachkoordiniert</sub>
$[\text{H}(\text{OC}_4\text{H}_{10})_2][\text{Te}_3\text{Cl}_{13}]$	2.348	2.801	2.939
$[\text{Ph}_3\text{C}^+][\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-]$	2.342	2.786	2.950
$[\text{S}_5\text{N}_5^+][\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-]$	2.341	2.784	2.940
$[\text{TeCl}_4]_4$	2.311	-	2.929

Die Struktur ist durch  $[\text{H}(\text{OC}_4\text{H}_{10})_2]^+$ -Kationen stabilisiert. Die Abstände zwischen dem Telluratom und den terminalen Chloratomen weichen wenig von denen in tetramerem  $\text{TeCl}_4$  ab.<sup>[56]</sup> Das  $\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-$ -Anion bildet sich auch in der Struktur von  $[\text{S}_5\text{N}_5^+][\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-]$ <sup>[58]</sup> und  $[\text{Ph}_3\text{C}^+][\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-]$ <sup>[57]</sup>.

## 2.10. Tellutetrabromidsolvate

### 2.10.1. $\text{TeBr}_4$ -dioxan

Das Tellurtetrabromid-Dioxan-Solvat kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . In den  $\Psi$ -trigonal-bipyramidalen  $\text{TeBr}_4$ -Einheiten sind die Bindungslängen zwischen dem Telluratom und den axialen Bromatomen länger als diejenige zwischen dem Telluratom und den äquatorialen Bromatomen. (siehe Tabelle 8.). Das Tellurtetrabromid-Dioxan-Solvat bildet eine zu den  $\text{TeF}_4$ - und  $\text{TeCl}_4$ -Dioxan-Solvaten eine isostrukturelle Verbindung.

Tabelle 8. Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und-Winkel in  $\text{TeX}_4$  Dioxan Solvaten (X: F, Cl, bzw. Br-Atom in entsprechenden Solvaten)

	Te1-X <sub>ax</sub>	Te1-X <sub>äq</sub>	Te1-OL	X <sub>ax</sub> -Te1-X <sub>ax</sub>	OL-Te1-OL
$\text{TeF}_4$ -dioxan	1.960(1)	1.866(1)	2.686(1)	150.44(7)	117.3(1)
$\text{TeCl}_4$ -dioxan	2.483 (2) 2.484(2)	2.309(4) 2.361(5)	2.595 (11) 2.661(10)	176.74(10)	106.3(1)
$\text{TeBr}_4$ -dioxan	2.641(2) 2.673(2)	2.482(2) 2.501(2)	2.557(8) 2.686(7)	173.53(5)	98.4(2)

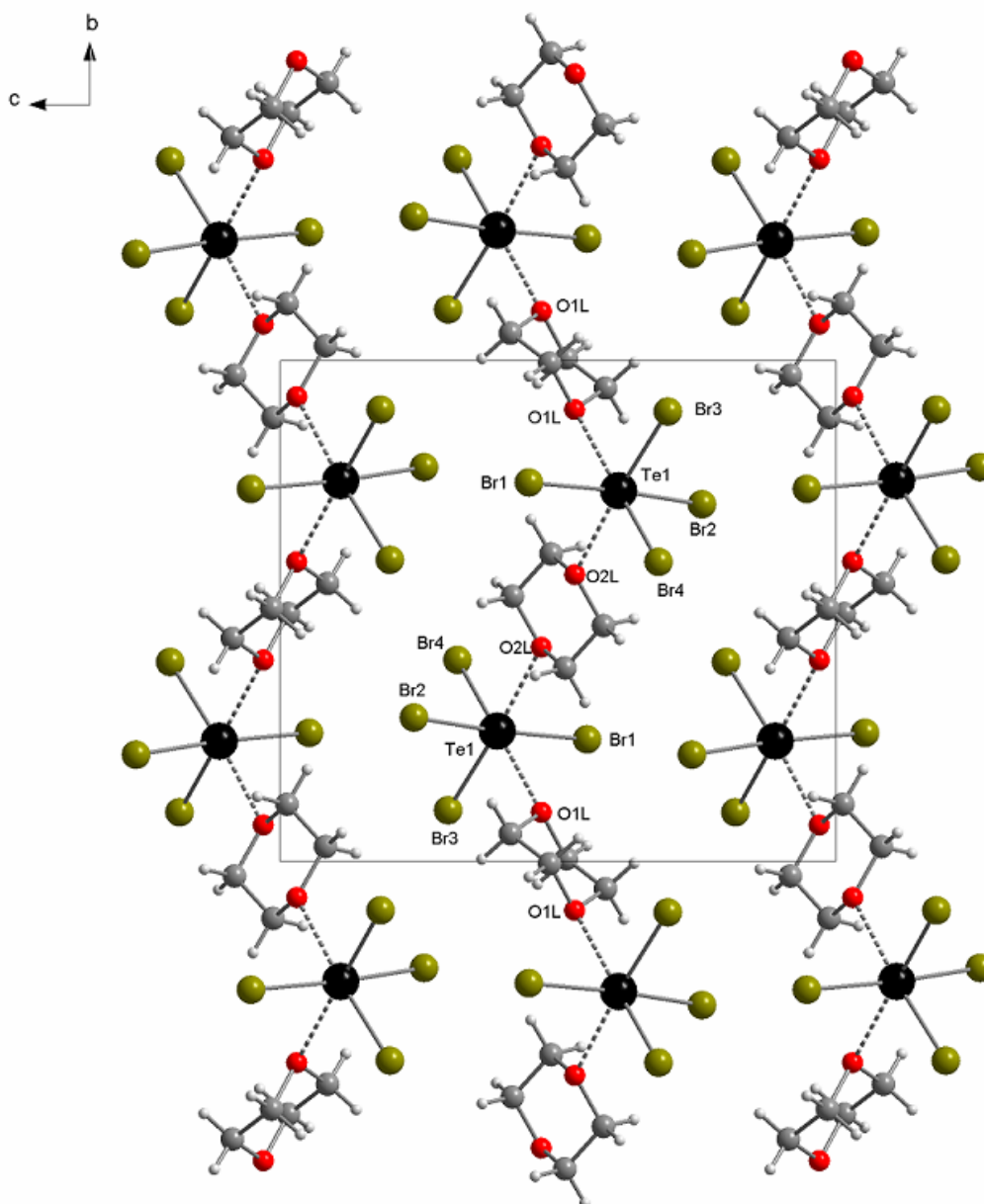


Abbildung 58. Struktur der Polymerkette von  $\text{TeBr}_4 \cdot \text{dioxan}$  (Diamond<sup>[27]</sup>).

Auffallend ist, dass der  $F_{ax}\text{-Te1-}F_{ax}$ -Winkel ( $150.44(7)^\circ$ ) signifikant kleiner ist als die  $\text{Cl}_{ax}\text{-Te1-Cl}_{ax}$  ( $176.74(10)^\circ$ ) und  $\text{Br}_{ax}\text{-Te1-Br}_{ax}$  ( $173.53(5)^\circ$ ) Winkel und dass der  $\text{OL-Te1-OL}$  Winkel mit zunehmender Größe des Halogenatoms deutlich kleiner ist. Die  $\text{Te1-OL}$ -Abstände sind in allen Tellurhalogenid-Dioxan-Solvaten vergleichbar. Das bei Raumtemperatur aufgenommene  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal für  $\text{TeBr}_4 \cdot \text{dioxan}$  bei 2089.1 ppm. Die Aufnahme eines Raman-Spektrums scheiterte an der Fluoreszenz der Verbindung.

### 2.10.2. $[\text{H}_3\text{O}(\text{dioxan})_3]\cdot[\text{Te}_3\text{Br}_{13}]$

Aufgrund partieller Hydrolyse des  $\text{TeBr}_4$ -Dioxan-Solvats bilden sich Kristalle von  $[\text{H}_3\text{O}(\text{dioxan})_3]\cdot[\text{Te}_3\text{Br}_{13}]$ . Das große  $[\text{Te}_3\text{Br}_{13}]^-$ -Anion ist durch ein  $[\text{H}_3\text{O}(\text{dioxan})_3]^+$ -Kation stabilisiert. Das trimere Anion besitzt drei Telluratome. Jedes Telluratom ist von drei Bromatomen in trigonal pyramidaler Anordnung umgeben. Die  $\text{Te}_{\text{terminal}}\text{-Br}$ -Abstände sind im Durchschnitt 2.519 Å lang. Die längsten  $\text{Te-Br}$ -Bindungen sind an dem dreifachkoordinierten Bromatom (Br1) und betragen im Durchschnitt 3.057 Å. Die Koordinationssphäre des Tellurs ist durch verbrückende Bromatome vervollständigt. Die Abstände zwischen dem Telluratom und den terminalen Bromatomen weichen nicht signifikant von denjenigen in  $\text{TeBr}_4$ -dioxan ab. Die Aufnahme eines Raman-Spektrums scheiterte an der Fluoreszenz der Substanz.

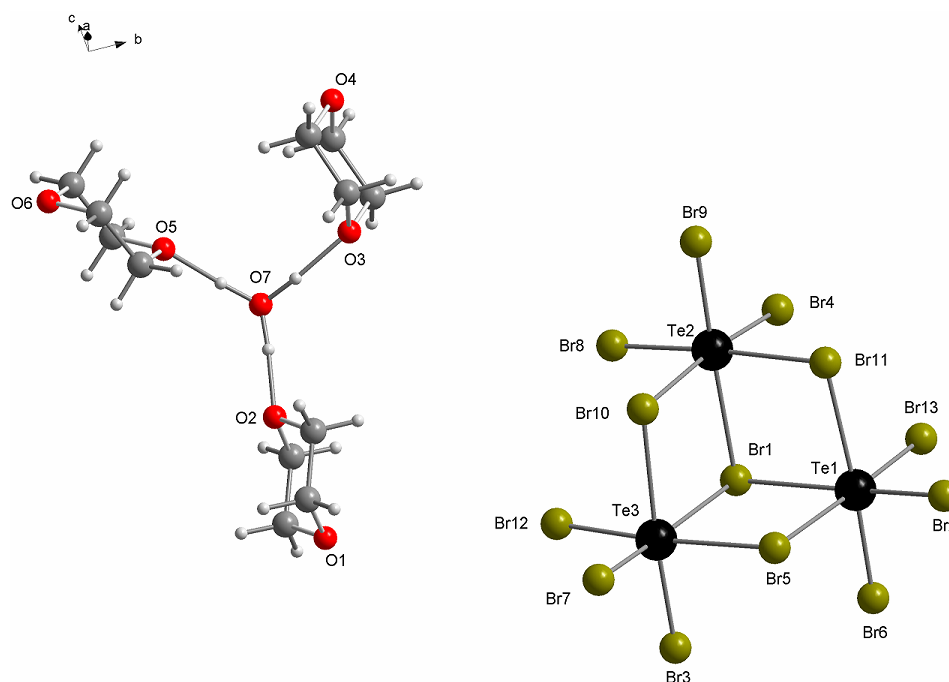


Abbildung 59. Struktur von  $[\text{H}_3\text{O}(\text{dioxan})_3]\cdot[\text{Te}_3\text{Br}_{13}]$  (Diamond<sup>[27]</sup>).