

Pseudopolymorphe
Pseudohalogenverbindungen des Selens in der
Oxidationsstufe IV

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades des Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von Stefanie Fritz
aus Schwedt/Oder

2013

Die vorliegende Arbeit wurde in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. D. Lentz am Institut für Chemie und Biochemie, Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin von August 2008 bis Juli 2013 angefertigt. Sie ist aus der Masterarbeit mit dem Titel „Halogen- und Pseudohalogenverbindungen des Selens in der Oxidationsstufe IV“ vom 03. April 2008 hervorgegangen.

Erstgutachter: Prof. Dr. D. Lentz

Zweitgutachter: Prof. Dr. U. Abram

Disputation am: 06.12.2013

Teile dieser Arbeit wurden an folgenden Stellen veröffentlicht:

Vorträge:

S. Fritz, C. Ehm, D. Lentz, *From Selenium Tetrafluoride to Selenium Tetracyanide*, 14. Deutscher Fluortag; Schmitten-Dorfweil (Ts.), **2010**

Posterbeiträge:

S. Fritz, C. Ehm, D. Lentz, *From Selenium Tetrafluoride to Selenium Tetracyanide*, 16th European Symposium on Fluorine Chemistry; Ljubljana, Slowenien, **2010**

S. Fritz, C. Ehm, D. Lentz, *First Selenium(IV) Cyanides*, 11th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium; Oulu, Finnland, **2010**

S. Fritz, D. Lentz, *Pseudopolymorphism of Selenium Dicyanide Difluoride*, 12th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium; Cardiff, Wales, UK, **2013**

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle einer Reihe von Menschen danken, ohne die das Gelingen dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Meinem Betreuer Prof. Dr. Dieter Lentz danke ich ganz besonders für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die spannende Forschung, die vielen Jahre der guten Zusammenarbeit, die Unterstützung und Ermutigung in den schwierigen Zeiten dieser Arbeit, die Teilhabe an seinem Wissen, die Geduld bei der Durchführung und Analyse der Einkristallstrukturen und die unzähligen fruchtbaren Diskussionen.

Ein herzlicher Dank geht auch an Prof. Dr. Ulrich Abram für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Dr. Christian Ehm gebührt Dank für die quantentheoretischen Berechnungen der Gasphasenstruktur von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 12\text{-Krone-4}$ und der dazugehörigen Orbitale, die im Kapitel 2.4.1 diskutiert werden. Dr. Johann Spandl und Rita Friese sei für die Aufnahme der Ramanspektren gedankt.

Der besten Arbeitsgruppe der Welt und einigen weiteren Kolleg_innen anderer Arbeitsgruppen des Instituts danke ich für die wunderbare Arbeitsatmosphäre, die hilfreichen Diskussionen und die Unterstützung, insbesondere Dr. Christian Ehm und Juliane Krüger, die mit mir den täglichen Laboralltagswahnsinn durchlebt haben, sowie Darina Heinrich, Annika Meyer, Dr. Moritz Kühnel, Dr. Thomas Hügler, Dr. Max Roemer, Dr. Błażej Duda, Dr. Meike Roskamp, Dr. Denis Petri, Dr. Birgit Müller und Philip Schweighöfer.

Ganz wichtig für das Gelingen dieser Arbeit waren auch viele festangestellte Mitarbeiter_innen des Instituts, an die ein herzlicher Dank für ihre Unterstützung geht; allen voran Joachim Völter für das immerwährende Bereithalten spontan benötigter Utensilien, wie Trockeneis, Rotstifte, Kaffee und Schokolade, des Weiteren Karl Bohl, Daniela Doppelstein, Jaqueline Grewe, Jürgen-Peter Böttcher, Andre Heller, Peter Scharmberg, Stefanie Seelbinder, Dirk Busold, Inge Kanakariz-Wirtl, Lamis Sires, Manuela Käfert, Dirk Hauenstein, Markus Peschke, Thomas Drews, Dr. Jelena Wiecko, Dr. Adelheid Hagenbach und Dr. Johann Spandl, die auch bei auftretenden Problemen immer alle ein offenes Ohr hatten.

Der Frauenförderung des Instituts und der AG Fluorchemie der GdCh danke ich für Konferenzreisestipendien.

Dank geht auch an den AK Hack, speziell Philip Schweighöfer, Darina Heinrich, Juliane Krüger, Janine Ackermann, Gene Senges, Carsten Lüdtkke und Martin Wozniak für die inspirierenden Mittagspausen und Feierabende.

Für ihre Hilfe, Motivation, Unterstützung, Geduld und wunderbare Freundschaft möchte ich ganz besonders Dr. Christian Ehm, Juliane Krüger, Darina Heinrich, Dr. Denis Petri und Gene Senges danken.

Schlussendlich geht der größte Dank an meine Familie, deren bedingungsloser Unterstützung ich mir immer sicher sein konnte.

1	EINLEITUNG	1
1.1	Chalkogencyanide.....	2
1.2	Chalkogen(iso)cyanate.....	3
1.3	Chalkogenhalogenide.....	4
1.4	Ziele.....	6
2	ALLGEMEINER TEIL	7
2.1	Ausgangspunkt	8
2.1.1	Pseudopolymorphie.....	8
2.1.2	Chalkogen(IV)halogenidstrukturen im Festkörper	8
2.1.3	Tellurtetracyanid.....	10
2.1.4	Selen(IV)cyanide	11
2.2	Solvate von SeF₂(CN)₂ mit Sauerstoffdonatoren	13
2.2.1	SeF ₂ (CN) ₂ ·Diglyme.....	13
2.2.2	SeF ₂ (CN) ₂ ·2THF.....	15
2.2.3	SeF ₂ (CN) ₂ ·18-Krone-6.....	17
2.2.4	SeF ₂ (CN) ₂ ·12-Krone-4·Toluol.....	19
2.3	Solvate von SeF₂(CN)₂ mit Nitrilen	22
2.3.1	SeF ₂ (CN) ₂ ·2Acetonitril.....	22
2.3.2	SeF ₂ (CN) ₂ ·2Propionitril	24
2.3.3	SeF ₂ (CN) ₂ ·2Benzonitril	25
2.3.4	kristallografische Anmerkungen	28
2.4	Analyse und Vergleich der Solvate	29
2.4.1	Analyse der koordinativen Bindungssituation	29
2.4.2	Vergleich der Solvate von SeF ₂ (CN) ₂ im Festkörper	32
2.4.3	Ramanspektren	37
2.4.4	Einfluss des Lösungsmittels auf die NMR-Spektren – Analyse der Strukturen in Lösung	38
2.4.5	Fazit des Vergleichs	41
2.5	Zerfall von SeF₂(CN)₂	43
2.5.1	Ergebnisse der NMR-Untersuchungen.....	43
2.5.2	Mechanistische Schlussfolgerung, Schwefel-Analogie.....	45
2.5.3	NMR von F ₂ Se=N- ¹³ CF ₃	48
2.5.4	Solvate von Se(CN) ₂	50
2.6	Isocyanate	56
2.6.1	N-Fluorformyliminoschwefeldifluorid.....	56
2.6.2	Reaktion von SeF ₄ mit TMS(NCO).....	57
2.6.3	NMR-spektroskopischer Nachweis von SeF ₃ NCO	59

3	ZUSAMMENFASSUNG	61
4	SUMMARY	62
5	EXPERIMENTELLER TEIL	63
5.1	Allgemeines	64
5.1.1	Arbeitsmethoden	64
5.1.2	Chemikalien	64
5.1.3	Messtechnik, Strukturbestimmung	65
5.2	Synthesen der Solvate von Selendicyaniddifluorid	67
5.2.1	SeF ₂ (CN) ₂ ·Diglyme	67
5.2.2	SeF ₂ (CN) ₂ ·2THF	67
5.2.3	SeF ₂ (CN) ₂ ·18-Krone-6.....	67
5.2.4	SeF ₂ (CN) ₂ ·12-Krone-4·Toluol.....	68
5.2.5	SeF ₂ (CN) ₂ ·2Acetonitril.....	68
5.2.6	SeF ₂ (CN) ₂ ·2Propionitril.....	69
5.2.7	SeF ₂ (CN) ₂ ·2Benzonitril.....	69
5.2.8	Lösungsmittelabhängige NMR von SeF ₂ (¹³ CN) ₂	70
5.3	Zerfallsuntersuchungen, Selendicyanidsolvate	71
5.3.1	Zerfallsreaktion von SeF ₂ (¹³ CN) ₂ in DME/d ₈ -Toluol.....	71
5.3.2	Zerfallsreaktion von SeF ₂ (¹³ CN) ₂ in d ₅ -Propionitril	72
5.3.3	Se(CN) ₂ ·18-Krone-6	73
5.3.4	(Se(CN) ₂) ₂ ·18-Krone-6	73
5.4	Isocyanate	74
5.4.1	Darstellung und NMR von SeF ₃ NCO	74
5.4.2	Reaktionen von SeF ₄ mit TMS(NCO).....	74
5.5	DFT-Rechnungen	75
6	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	76
7	LITERATURVERZEICHNIS	77
8	KRISTALLOGRAFISCHER ANHANG	83

Der Dissertation liegt eine CD mit den Daten der kristallografischen Strukturanalysen bei.

1 Einleitung

1.1 Chalkogencyanide

Niedervalente homoleptische Chalkogencyanide, insbesondere vom Schwefel und Selen, sind seit langem und zahlreich bekannt. So wurden $\text{Se}(\text{CN})_2$,^[1-4] $\text{Se}_2(\text{CN})_2$,^[5-7] $\text{Se}_3(\text{CN})_2$ [7,8] und deren Schwefelanaloga,^[1,6,9] sowie $\text{Te}(\text{CN})_2$ ^[10,11] auf ihre Strukturen, Spektroskopie und Reaktionsverhalten untersucht. Mit Ausnahme des thermolabilen Tellurtetracyanids existiert jedoch kein homoleptisches Chalkogencyanid in höherer Oxidationsstufe als II.^[11-13]

Ausgehend von der Hochphase der Nichtmetallfluorchemie in der späten Hälfte des letzten Jahrhunderts wurden in den höheren Oxidationsstufen die heteroleptischen Schwefelcyanide $\text{S}^{\text{VI}}\text{F}_3\text{CN}$, $\text{S}^{\text{VI}}\text{F}_2(\text{CN})_2$ und $\text{S}^{\text{IV}}(\text{O})\text{FCN}$,^[14] sowie $\text{S}^{\text{VI}}\text{F}_5\text{CN}$ ^[15] und das entsprechende Isonitril $\text{S}^{\text{VI}}\text{F}_5\text{NC}$ ^[16] synthetisiert und die Strukturen ausführlich studiert. Dass sich in der Chalkogengruppe die Atom-eigenschaften mit zunehmender Größe stark verändern, zeigt die Tatsache, dass es sich bei den literaturbekannten Tellur(IV)cyaniden fast ausschließlich um Organotellurcyanide der Form $\text{R}_2\text{Te}(\text{CN})_2$ ($\text{R} = \text{Me}$,^[17] Ph , Mes ,^[18] PhCH_2 ,^[19] C_6F_5 , $\text{C}_6\text{F}_4\text{CF}_3$ ^[20]) handelt.

Die einzigen untersuchten Selencyanide mit höherer Oxidationsstufe als II sind die thermolabilen Verbindungen SeF_3CN und $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$, von denen das letztgenannte durch Adduktbildung mit 1,2-Dimethoxyethan kristallisiert wurde.^[21]

1.2 Chalkogen(iso)cyanate

Selen(iso)cyanate sind rar. $\text{Ph}_2\text{Se}^{\text{IV}}(\text{NCO})_2$ ist das einzige literaturbekannte Beispiel mit Selen in der Oxidationsstufe IV. Allerdings wurde es von den Autoren nur in Form verschiedener Polymere nachgewiesen.^[22] Eine ähnliche Neigung zur Polymerisation wird für die beiden Se^{II} -Verbindungen $\text{CF}_3\text{Se}^{\text{II}}(\text{NCO})$ ^[23] und $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Se}^{\text{II}}(\text{NCO})$ ^[24] angegeben. Als Produkt der Reaktion von $\text{Xe}(\text{OSeF}_5)_2$ mit HCN wurde zunächst das Isocyanat $\text{F}_5\text{Se}^{\text{VI}}(\text{NCO})$ vermutet,^[25] was jedoch später als Cyanat $\text{F}_5\text{Se}^{\text{VI}}(\text{OCN})$ identifiziert wurde.^[26]

Für Schwefel- und Tellur(iso)cyanate gibt es, mit Ausnahme des Tellurs in der Oxidationsstufe II, in der Literatur einiges mehr zu entdecken. Aus SF_5 - bzw. TeF_5 -Aminen lassen sich $\text{F}_5\text{S}^{\text{VI}}$ - bzw. $\text{F}_5\text{Te}^{\text{VI}}(\text{NCO})$ herstellen, welche mäßig stabil sind.^[27,28] Auch das analoge Schwefelcyanat $\text{F}_5\text{S}^{\text{VI}}(\text{OCN})$ ^[29] ist bekannt. Das erste stabile Tellur(IV)isocyanat $\text{Ph}_3\text{Te}^{\text{IV}}(\text{NCO})$ wurde 1976 beschrieben,^[30] weitere Alkyl-/Aryltellurisocyanate^[17,31] folgten. Schwefel(IV)isocyanate sind deutlich schwieriger zugänglich. Es wurden die Kationen $\text{F}_2/\text{Cl}_2/\text{Me}_2\text{S}^{\text{IV}}(\text{NCO})^+$ als AsF_6^- -Salze^[32,33] und eine Reihe von Imidosulphenylisocyanaten $\text{R-N}=\text{S}^{\text{IV}}(\text{NCO})\text{X}$ mit $\text{X}=\text{NCO}$ ^[34], F ^[35], CF_3 ^[36] präpariert. Das wohl am längsten bekannte Chalkogenisocyanat ist das 1963 publizierte $\text{CF}_3\text{S}^{\text{II}}(\text{NCO})$, das erst bei ca. 100°C trimerisiert,^[37] während die analoge Tellur(II)-Verbindung bis heute unbekannt ist. 1970 folgte die Arylverbindung $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{S}^{\text{II}}(\text{NCO})$,^[38] zu dem sich dann 34 Jahre später das bereits oben erwähnte Selenderivat gesellte.

1.3 Chalkogenhalogenide

Die meisten binären Chalkogenhalogenide der Oxidationsstufen (I), (II), (IV) und (VI) sind bekannt und weitestgehend untersucht. Eine Zusammenfassung gibt Tabelle 1, aus der aber auch hervorgeht, dass es noch einige wenige Lücken gibt. So sind die Iodide der leichten Homologen Schwefel und Selen aufgrund ihrer Instabilität kaum bekannt, während die Chalkogenfluoride und -chloride sehr gut erforscht sind. Bei den Fluoriden machen sich jedoch die besonderen Eigenschaften des Elements Fluor bemerkbar. Die stabilsten und am besten charakterisiertesten Verbindungen sind jene in den höheren Oxidationsstufen; die höchste Oxidationsstufe (VI) wird nur mit Fluor erreicht. Tellurdifluorid wurde noch nie und die Schwefel- und Selenfluoride der Oxidationsstufen (I) und (II) nur in Edelgasmatrix nachgewiesen.^[39] Mit allen anderen Halogenen sind diese Oxidationsstufen stabiler.

Tab. 1: Bekannte Chalkogenhalogenide.^[40,41] Eingeklammerte Verbindungen sind nicht in reiner Form isoliert worden.

(SSF ₂), (FSSF), (SF ₂), SF ₄ , S ₂ F ₁₀ , SF ₆	S ₂ Cl ₂ , SCl ₂ , SCl ₄	S ₂ Br ₂ , (SBr ₂)	(S ₂ I ₂), (SI ₂)
(SeSeF ₂), (FSeSeF), (SeF ₂), SeF ₄ , SeF ₆	Se ₂ Cl ₂ , (SeCl ₂), SeCl ₄	Se ₂ Br ₂ , (SeBr ₂), SeBr ₄	(Se ₂ I ₂)
TeF ₄ , TeF ₆	Te ₂ Cl, Te ₃ Cl ₂ , (Te ₂ Cl ₂), (TeCl ₂), TeCl ₄	Te ₂ Br, (Te ₂ Br ₂), (TeBr ₂), TeBr ₄	Te ₂ I, TeI, (TeI ₂), TeI ₄

Die Strukturen lassen sich mit Hilfe der VSEPR-Theorie^[42] gut voraussagen. Die Strukturen der Verbindungen E₂X₂ sind ähnlich dem Wasserstoffperoxid (Punktgruppe C₂), wobei im Falle der Summenformel S₂F₂ das Thiothionylfluorid S=SF₂ gegenüber dem Difluordisulfan FSSF thermodynamisch stabiler ist. Die Verbindungen der Oxidationsstufe (II) sind gewinkelte Moleküle mit C_{2v}-Symmetrie analog dem Wassermolekül, in der Oxidationsstufe (IV) liegen ψ-trigonale Bipyramiden vor (Punktgruppe C_{2v}) und in der Oxidationsstufe (VI) sind die Moleküle oktaedrisch.

Dies gilt allerdings nur für die isolierten Moleküle. Im Festkörper neigen viele von ihnen zur Ausbildung sekundärer Wechselwirkungen und polymerer Strukturen,

zum Teil mit ionischem Charakter. Die Subhalogenide sind alle polymer. Für die Festkörperstrukturen der Chalkogen(IV)halogenide sei auf Kapitel 2.1.2 verwiesen.

Auch wenn Difluordisulfan strukturell dem Wasserstoffperoxid ähnlich ist, unterscheidet sich die Bindungssituation. Der Kernabstand der Schwefelatome liegt im Bereich von S–S-Doppelbindungen. Beschrieben wird dies als Folge der (negativen) Hyperkonjugation zwischen den nichtbindenden 3p-Elektronenpaaren der beiden Schwefelatome und den σ^* -Orbitalen der nicht-benachbarten S–F-Bindungen.^[40] Die Bindungen der *hypervalenten*, oder besser *hyperkoordinierten*, oktaedrischen Chalkogen(VI)fluoride werden am besten durch sehr polare Mehrzentren- σ -Bindungen beschrieben. Der lange gelehrten Beschreibung mit Hilfe von d^2sp^3 -Hybridorbitalen wird durch quantenchemische Berechnungen insofern widersprochen, dass die dafür benötigten d-Orbitale energetisch zu hoch liegen, um in großem Umfang an den Bindungen zu partizipieren.^[40] In den ψ -trigonalen Bipyramiden der Chalkogen(IV)fluoride unterscheiden sich die axialen von den äquatorialen Bindungen. Die axialen sind üblicherweise länger und schwächer und werden mit Hilfe von 3-Zentren-4-Elektronen-Bindungen beschrieben, während die äquatorialen Bindungen von einem sp^2 -Hybridorbital des Zentralatoms gebildet werden.^[43]

Die chemische Resistenz des SF_6 und seine weite Verbreitung als technisches Produkt beruht auf der perfekten Abschirmung des zentralen Schwefelatoms durch die sechs Fluoridliganden; es ist kinetisch stabilisiert. Beim Übergang zu den schwereren Homologen wird die Abschirmung immer weniger perfekt, sodass TeF_6 eine schwache Lewis-Säure ist. In den niedrigeren Oxidationsstufen diese Verbindungen sowohl als Lewis-Säure als auch als Lewis-Base fungieren. SF_4 wird zum Beispiel als Fluorierungsmittel, SCl_2 als Ausgangsverbindung für Schwefelorganyle und -oxidchloride eingesetzt.^[40,41]

1.4 Ziele

Aufbauend auf den Ergebnissen der vorangegangenen Masterarbeit, in der bei der Reaktion von Selen tetrafluorid mit Trimethylsilylcyanid die beiden einfach und zweifach Cyanid-substituierten Moleküle $\text{SeF}_3(\text{CN})$ und $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$ bei tiefen Temperaturen NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden und letzteres mit 1,2-Dimethoxyethan als koordinierendes Solvens kristallisierte,^{[44],[21]} war das Ziel der vorliegenden Arbeit die Weiterführung und Vervollständigung der Untersuchungen zu dieser Reaktion. Dazu gehört neben den Versuchen Selen tetracyanid zu synthetisieren auch die Auseinandersetzung mit möglichen Zerfallsmechanismen der thermisch instabilen Verbindungen, wie sie das Reaktionsschema in Abbildung 1 aufführt.

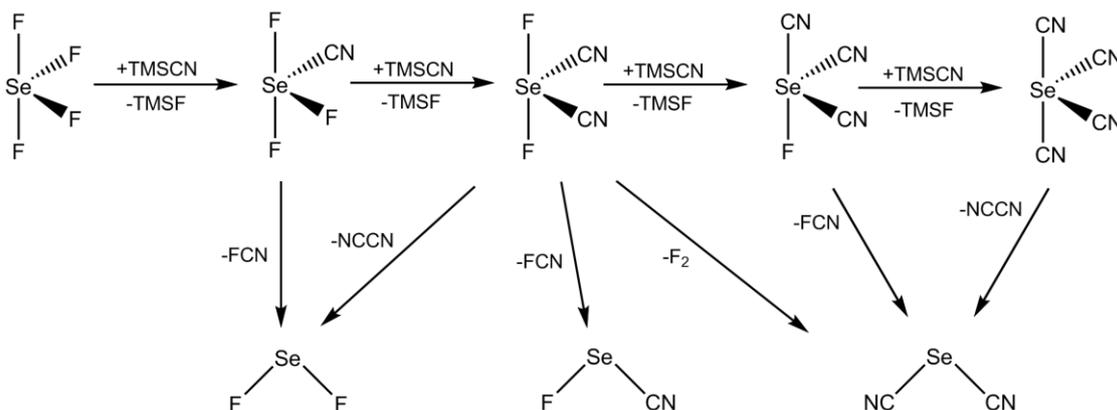


Abb. 1: Reaktionsschema zur $\text{Se}(\text{CN})_4$ -Bildung mit einfachen denkbaren Zerfallsmöglichkeiten.

Daneben sollten nach dem von Ulrich und Jones beschriebenen Konzept der Pseudopolymorphie bzw. Solvation^[45] entsprechende Untersuchungen an Selen(IV)cyaniden durchgeführt werden, um durch die vielfältigen Strukturen Einflüsse auf die Stabilität der thermolabilen Verbindungen aufzuzeigen. Da die Synthese des Selen tetracyanids nicht glückte, wurde dafür das Selendicyanid-difluorid ausgewählt und mit einer Reihe verschiedener Moleküle mit Sauerstoff- oder Stickstoffatomen als Elektronenpaardonatoren kristallisiert.

Neben der Cyanid-Substitution im Selen tetrafluorid sind auch (Iso)Cyanate ein Ziel der Synthesen und Untersuchungen in dieser Arbeit.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Ausgangspunkt

2.1.1 Pseudopolymorphie

Matthew Jones und Joachim Ulrich haben in ihrem 2005 erschienenen Beitrag „Kristalle mit integriertem Lösungsmittel“ die Tragweite des *Crystal Engineering* auf den Punkt gebracht. Für die Eigenschaften von Festkörpern ist der Kristallisationsprozess und sein Ergebnis von herausragender Bedeutung: „*Unterschiedliche Kristallgitter können unterschiedliche physikalische Stoffeigenschaften zur Folge haben*“ (S. 21). Durch den Einbau von Lösemittelmolekülen in Kristallgitter können die Eigenschaften der Substanz also verändert werden. Auf molekularer Ebene betrachtet, geht es dabei um schwache intermolekulare („sekundäre“) Wechselwirkungen, das Molekül an sich bleibt chemisch unverändert, weshalb dafür der Begriff Pseudopolymorphie verwendet wird. Die Lösemittelmoleküle können dabei entweder in Hohlräumen oder zwischen Schichten eingelagert werden, oder durch koordinative Wechselwirkungen mit dem Substanzmolekül in die Kristallstruktur mit eingebaut werden.^[45]

2.1.2 Chalkogen(IV)halogenidstrukturen im Festkörper

Alle untersuchten Chalkogentetrachloride und -bromide (siehe Tab. 1 in Kap. 1.3) bilden im Festkörper Tetramere mit heterocubanartiger Struktur, wie sie für TeCl_4 in Abbildung 2 gezeigt ist.^[46]

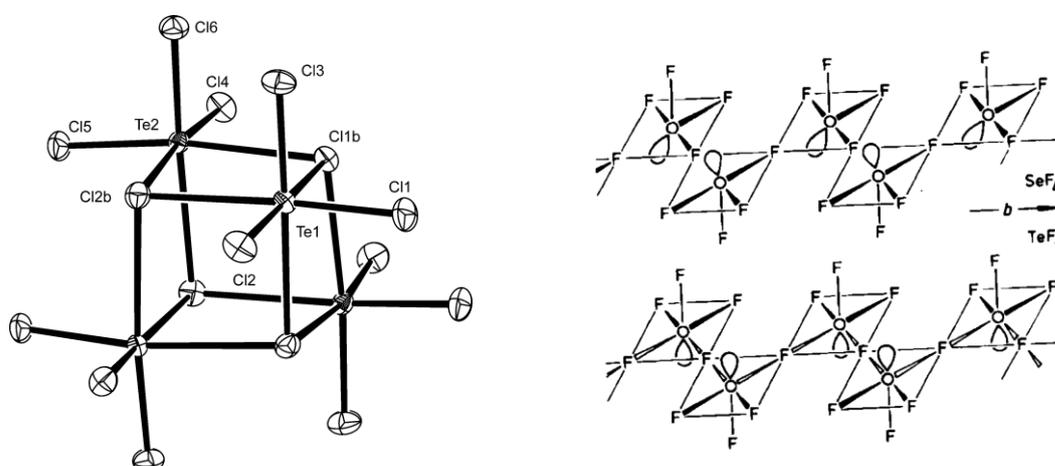


Abb. 2: Festkörperstrukturen von TeCl_4 (links)^[47] und $\text{SeF}_4/\text{TeF}_4$ (rechts)^[48].

TeBr_4 , $\beta\text{-SeCl}_4$ und $\beta\text{-SeBr}_4$ kristallisieren sogar isotyp in der Raumgruppe $C2/c$,^[49,50] während für $\alpha\text{-SeCl}_4$ und SCl_4 die Raumgruppe $P\bar{4}3n$ ^[51] und für $\alpha\text{-SeBr}_4$ $P31c$ ^[50] bestimmt wurde. In diesen Heterocubanen liegen $X\text{-verbrückte } EX_3^+\text{-Einheiten}$ vor.

In den Festkörperstrukturen von Selen-^[48] und Schwefeltetrafluorid^[52] bleibt die in der Gasphase vorhandene C_{2v} -Symmetrie der Moleküle erhalten. Diese werden über zwei schwache Wechselwirkungen der axialen Fluoratome zu Selen- bzw. Schwefelatomen benachbarter Moleküle verknüpft, wobei sie im SF_4 so schwach sind, dass die Bindungsparameter im Rahmen ihrer Fehler nicht von den in der Gasphase bestimmten zu unterscheiden sind. Für Tellurtetrafluorid wurde zwar ebenfalls die Raumgruppe $P2_12_12_1$ bestimmt, hierin befinden sich jedoch echte Fluorid-Brücken (Vgl. Abb. 2), von denen jeweils zwei die $\text{TeF}_3^+\text{-Einheiten}$ verknüpfen.^[48] Zusammen mit dem freien Elektronenpaar lässt sich die Koordinationssphäre am Tellur als ψ -oktaedrisch beschreiben.

Von TeI_4 sind fünf Modifikationen bekannt.^[53] In der stabilen δ -Form sind Tetramere aus kantenverknüpften Oktaedern vorhanden.^[54]

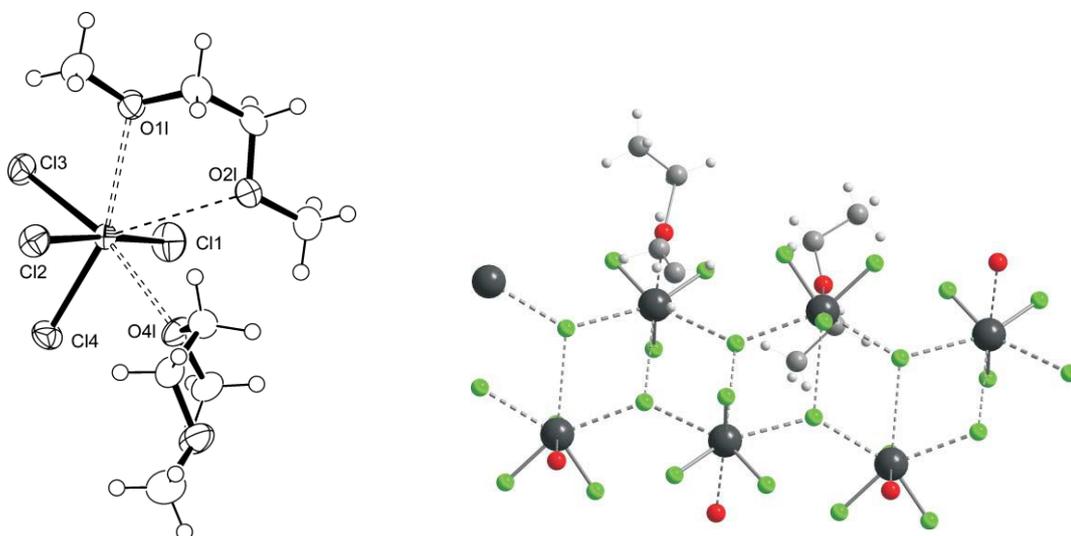


Abb. 3: Festkörperstrukturen der Solvate $\text{TeCl}_4 \cdot 2\text{DME}$ (links) und $\text{TeF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (rechts).^[47]

2010 haben Lentz *et al.* eine umfangreiche Studie zum Einfluss von Lösungsmittelkoordination auf die Struktur von Tellurtetrahalogeniden publiziert und dafür eine Reihe von $\text{TeCl}_4\text{-}$ und $\text{TeF}_4\text{-Solvaten}$ kristallografisch untersucht. Diese können je nach Lösungsmittel monomere Addukte oder solvensverknüpfte Moleküle enthalten oder durch verbrückende Halogenidionen Polymere bilden

(Abb. 3). In den ersten beiden Fällen liegen ψ -trigonale bipyramidale Strukturen der TeX_4 -Moleküle vor, deren Koordinationssphäre am Tellur durch Zwei- bis Vierfachkoordination der Lösungsmitteldonoratome (Stickstoff, bzw. meist Sauerstoff) aufgefüllt wird. Die polymeren Strukturen ($\text{TeF}_4 \cdot \text{Toluol}$ und $\text{TeF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) enthalten dagegen TeF_3^+ -Einheiten, wie sie auch in festem TeF_4 vorkommen.^[47]

Von Selentetrachlorid ist die Struktur eines Solvats mit 1,4-Dioxan bekannt. Darin sind die monomeren SeCl_4 -Moleküle durch die Lösungsmittelkoordination zu unendlichen Ketten verknüpft (Abb 4).^[55] Dasselbe Strukturmotiv wurde für die entsprechende Tellurverbindung gefunden.^[56]

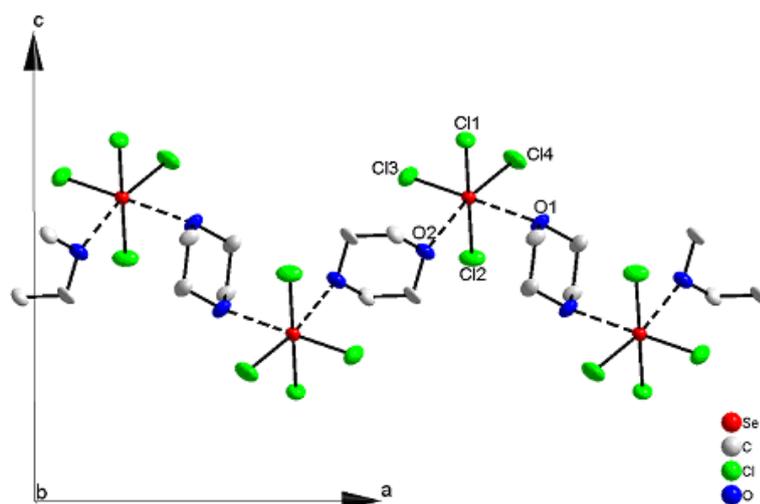


Abb. 4: $\text{SeCl}_4 \cdot \text{Dioxan}$ -Kette im Festkörper.^[55]

2.1.3 Tellurtetracyanid

Der immense Einfluss der Adduktbildung lässt sich am Beispiel des Tellurtetracyanids verdeutlichen. Die Isolierungsversuche von Klapötke *et al.* scheiterten an der Neigung zur spontanen thermischen Zersetzung der pyrophoren Verbindung, weshalb die Charakterisierung auf die Aufnahme eines Ramanspektrums bei -20°C beschränkt blieb.^[11] Werden dagegen koordinative Lösungsmittel wie Acetonitril oder Tetrahydrofuran bei der Reaktion von Tellurtetrafluorid mit vier Äquivalenten Trimethylsilylcyanid eingesetzt, ist es möglich Tellurtetracyanid NMR-spektroskopisch nachzuweisen und als Lösungsmittel-Addukt („Solvat“) zu kristallisieren.^[12] Insbesondere beim Einsatz mehrfachkoordinierender Lösungsmittel, wie Diglyme, ist die durch die Adduktbildung erhaltene Stabilisierung so effektiv, dass Lösungen von Tellurtetracyanid

auch bei Raumtemperatur vorübergehend haltbar sind. Auch zeigt das Tellurtetracyanid-Diglyme-Addukt selbst Polymorphie (Abb. 5), da es in der Lage ist, sowohl polymer als auch monomer zu kristallisieren.^[13] Die polymeren Strukturen entstehen dabei durch verbrückende Cyanid-Liganden.

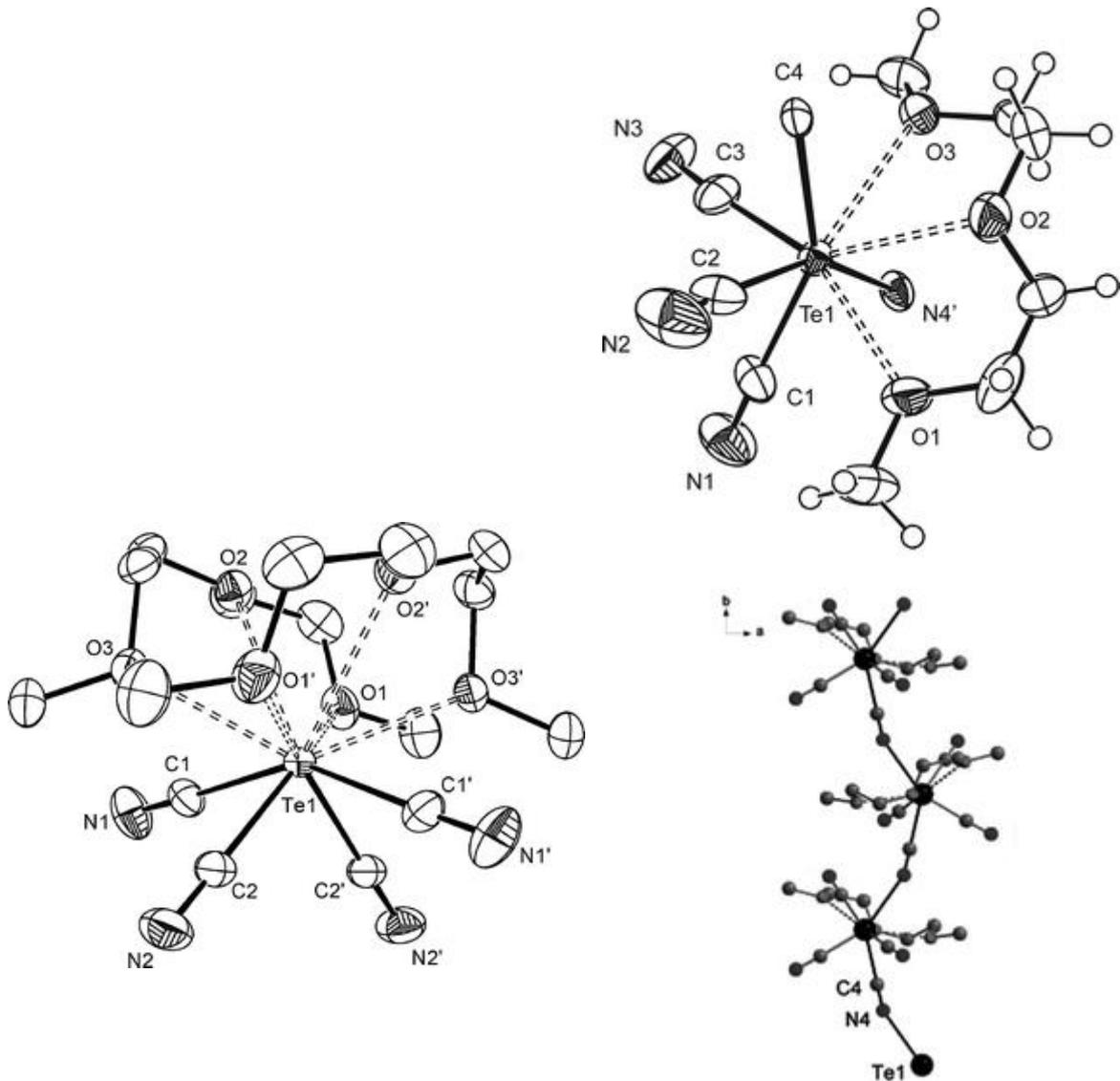


Abb. 5: Monomere (links) und polymere (rechts) Festkörperstruktur des Tellurtetracyanid-Diglyme-Addukts.^[13]

2.1.4 Selen(IV)cyanide

Selentetracyanid ist noch temperaturempfindlicher als Tellurtetracyanid und konnte bislang noch nie nachgewiesen werden. Die Annahme seiner Existenz stützt sich bislang nur auf das Auftreten seiner durch einen intramolekularen Zerfall (Vgl. Abb. 1 in Kap. 1.4) resultierenden Zersetzungsprodukte Selen-

dicyanid und Dicyan.^[4] Unter Verwendung koordinierender Lösungsmittel (1,2-Dimethoxyethan/Tetrahydrofuran) konnten die beiden einfach und zweifach substituierten Selen(IV)cyanide SeF_3CN und $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$ in der Reaktion von Selentetrafluorid mit zwei Äquivalenten Trimethylsilylcyanid bei -60°C NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Das disubstituierte Produkt wurde als 1,2-Dimethoxyethan-Addukt kristallisiert und ist, wie Abbildung 6 zeigt, monomer und isotyp zum $\text{TeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{DME}$ -Addukt.^[21]

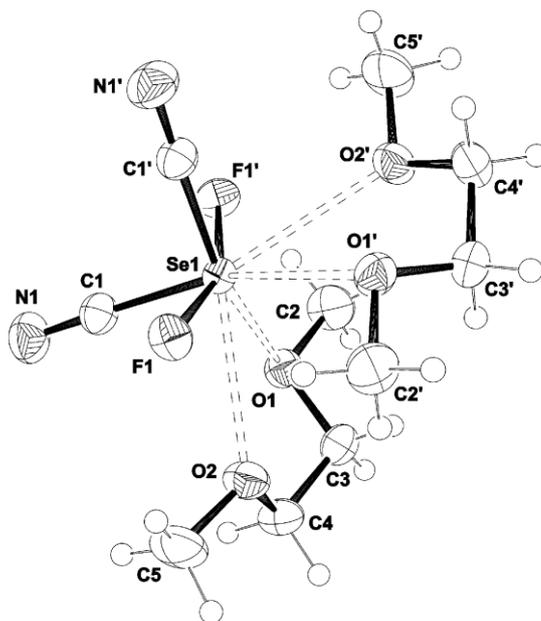


Abb. 6: Molekulare Struktur des 1,2-Dimethoxyethan-Addukts von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$ im Festkörper. Ausgewählte Bindungsparameter: Se1–C1 1.8934(12), Se1–F1 1.8332(7), Se1–O1 2.9414(10), Se1–O2 2.8558(9) Å, F1–Se1–F1 157.11(5), C1–Se1–C1 98.40(7), F1–Se1–C1 82.62(4).^[21]

2.2 Solvate von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$ mit Sauerstoffdonatoren

Die Darstellung von Selendicyaniddifluorid kann mit Hilfe verschiedener Donormoleküle als Stabilisatoren durchgeführt werden. In einem ersten Abschnitt werden die Einkristallstrukturanalysen von Solvaten des $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$ mit Sauerstoffdonormolekülen, wie Diglyme, Tetrahydrofuran (THF) sowie den Kronenethern 18-Krone-6 und 12-Krone-4 vorgestellt.

2.2.1 $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Diglyme}$

Wird die Reaktion von Selentetrafluorid mit zwei Äquivalenten Trimethylsilylcyanid (TMSCN) in einer Mischung von Diglyme und Toluol durchgeführt, fallen anschließend bei -80°C farblose Kristalle aus, die mittels Röntgenbeugung am Einkristall bei -140°C strukturell untersucht wurden. Das Toluol wird hierbei benötigt, um den Schmelzpunkt der Reaktionslösung auf unter -80°C abzusenken (Schmelzpunkt Diglyme: -69°C).

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten $a = 7,643(6)$, $b = 7,651(6)$, $c = 11,962(9)$ Å; $\alpha = 84,70(2)$, $\beta = 89,91(2)$, $\gamma = 63,77(2)^\circ$.

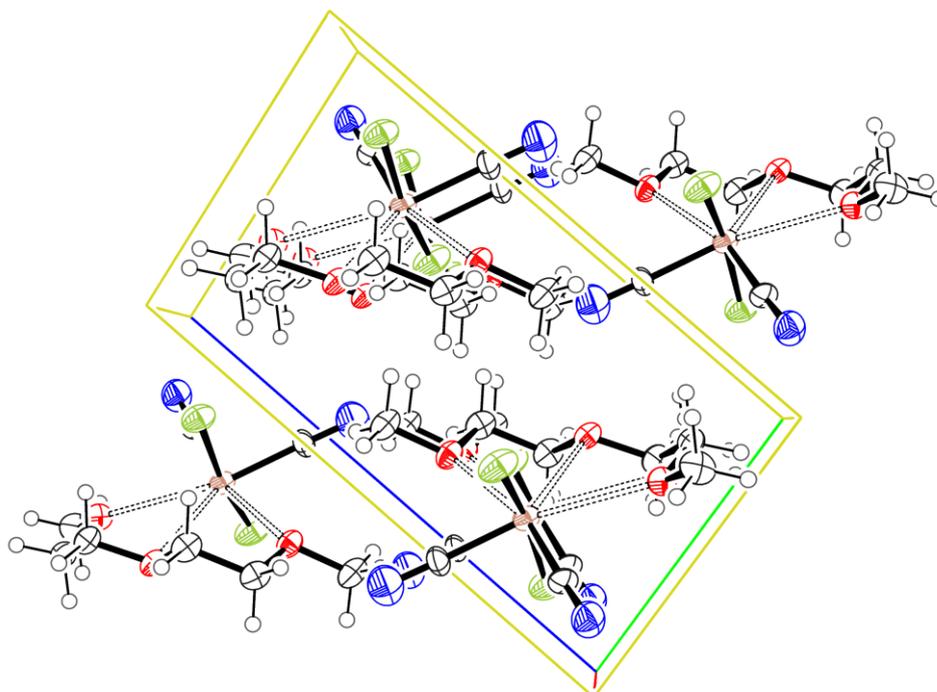


Abb. 7: Elementarzelle von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Diglyme}$, Blickrichtung (100), Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Wie Abbildung 7 zeigt, ordnen sich die Moleküle entlang der kristallografischen a-Achse gestapelt an, wobei das Inversionszentrum in der Mitte der Zelle gut zu sehen ist. Der Zusammenhalt im Kristall ist von einer Vielzahl schwacher intermolekularer F–H- und N–H-Kontakte mit Abständen im Bereich von 2,6 bis 2,8 Å geprägt (Summe der van der Waals-Radien: 2,7 bzw. 2,75 Å)^[57].

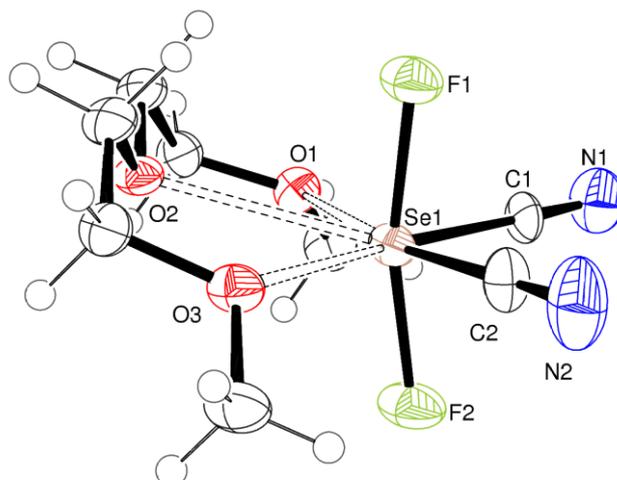


Abb. 8: Asymmetrische Einheit von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$ -Diglyme, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In Abbildung 8 ist die Monomereinheit, die in diesem Fall auch der asymmetrischen Einheit entspricht, gezeigt. Das Diglyme koordiniert mit allen drei Sauerstoffatomen auf der Seite des freien Elektronenpaares der ψ -trigonale Bipyramide am zentralen Selenatom. Die Selen-Sauerstoff-Abstände sind jedoch nicht gleich lang, wobei der Abstand zum mittleren Sauerstoff am größten ist. Tabelle 2 listet die einzelnen Bindungsparameter auf. Zusätzlich wird die Struktur intramolekular durch zwei F–H-Kontakte mit Abständen von 2,6 und 2,8 Å der Methylengruppen zum Fluoratom F1 stabilisiert.

Tab. 2: Bindungsparameter von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$ -Diglyme.

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Se - F	1,838 (2) / 1,829 (2)	F - Se - F	167,1 (1)
Se - C _{CN}	1,876 (3) / 1,892 (3)	C _{CN} - Se - C _{CN}	90,6 (2)
Se - O1	2,717 (3)	Se - C _{CN} - N	177,7 (3) / 178,7 (4)
Se - O2	2,848 (3)	O1 - Se - C2	165,7 (1)
Se - O3	2,658 (3)	O3 - Se - C1	165,0 (1)
C _{CN} - N	1,137 (5) / 1,121 (5)		

2.2.2 $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{THF}$

Die nadelförmigen Kristalle von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{THF}$ sind extrem temperatur-empfindlich, da sie sehr leicht das eingelagerte Lösungsmittel verlieren, woran einige Versuche, sie für die Einkristallstrukturanalyse zu präparieren, scheiterten. Außerdem sind sie auch noch schwer zu erhalten, da die Konzentration sehr hoch sein muss (min. 2M) und die Kristallisation langsam erfolgen muss, damit die Kristalle nicht zu klein werden. Eine gute Möglichkeit langsam, aber bei tiefen Temperaturen zu kristallisieren, ist, die Reaktion vor dem Kaltstellen der Probe noch nicht vollständig ablaufen zu lassen und durch Fortschreiten dieser in der Kälte langsam eine Konzentrationserhöhung an $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$ zu erzielen. Dafür darf aber wiederum die Konzentration des Edukts TMSCN nicht zu hoch sein, da aufgrund seines hohen Schmelzpunkts (11°C) sonst die gesamte Reaktionslösung fest wird und die Reaktion zum Erliegen kommt. Die geschilderten Schwierigkeiten führen dazu, dass die hier vorgestellte Struktur von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{THF}$ aus einem unvollständigen Datensatz bestimmt wurde und die Strukturparameter entsprechend mit etwas größeren Fehlern behaftet sind, als dies üblich ist ($R_1 = 12\%$; Vgl. Tab. 22 im kristallografischen Anhang).

Die Bestimmung der Elementarzelle ergibt eine orthorhombische Zelle mit den Gitterkonstanten $a = 13,72(2)$, $b = 20,45(4)$, $c = 4,804(5)$ Å. Gelöst wurde die Struktur in der Raumgruppe Pnma .

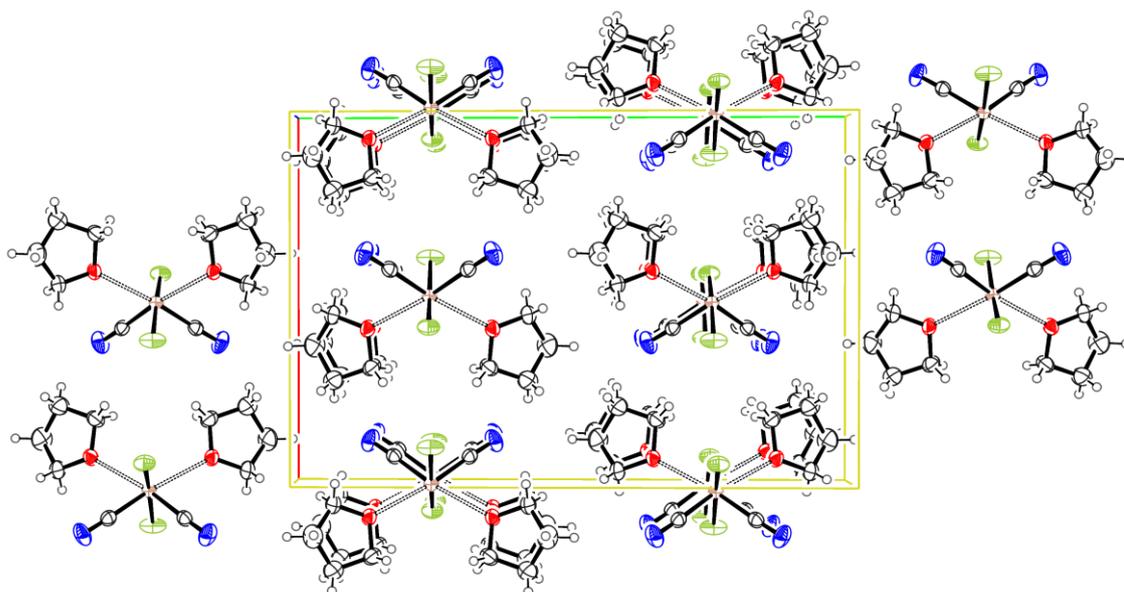


Abb. 9: Elementarzelle von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{THF}$, Blickrichtung (001), Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Moleküle bilden Stapel parallel zur kristallografischen c-Achse. Zwischen ihnen gibt es sehr wenige schwache N–H-Kontakte mit Abständen im Bereich von 2,6 bis 2,7 Å, die damit nur knapp unter der Summe der van der Waals-Radien von 2,75 Å^[57] liegen. Zu erkennen sind in Abbildung 9 auch die vielfältigen Symmetrieelemente der Raumgruppe Pnma, wie z.B. die n-Gleitspiegelebene senkrecht zur a-Achse und die Spiegelebene senkrecht zur b-Achse.

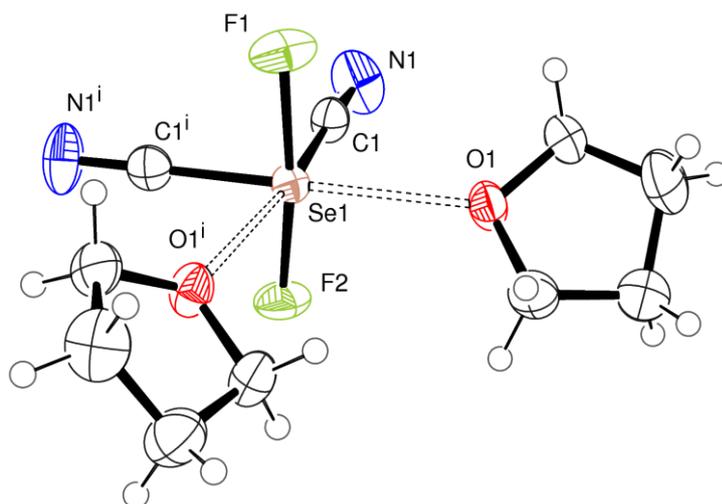


Abb. 10: Molekülstruktur von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{THF}$, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Mit ⁱ gekennzeichnete Atome sind durch die Spiegelebene $\perp b$ erzeugt.

Das THF-Addukt des $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$ ist ein Beispiel für eine ungespannte Struktur, da die THF-Moleküle frei beweglich sind und ohne intramolekularen Zwang koordinieren können. Dies führt zu markant kurzen Selen-Sauerstoff-Abständen von 2,6 Å (Tab. 3), womit sie 0,8 Å unter der einfachen Summe der van der Waals-Radien^[57] liegen. Durch die Beweglichkeit kann das Molekül hochsymmetrisch in der Raumgruppe Pnma kristallisieren und enthält eine Spiegelebene, in der die beiden Fluoratome und das Selenatom liegen. Intramolekulare F–H- oder N–H-Kontakte, die die Struktur stabilisieren könnten, gibt es nicht.

Tab. 3: Bindungsparameter von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{THF}$.

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Se - F	1,822 (8)	F - Se - F	167,5 (4)
Se - C _{CN}	1,882 (8)	C _{CN} - Se - C _{CN}	94,0 (5)
Se - O1	2,595 (6)	Se - C _{CN} - N	176,4 (8)
C _{CN} - N	1,14 (1)	O1 - Se - C1 ⁱ	166,3 (3)
		O1 - Se - O1 ⁱ	117,1 (3)

2.2.3 $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 18\text{-Krone-6}$

Stabilere, makroskopisch als hexagonales Prisma erscheinende, farblose Kristalle von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 18\text{-Krone-6}$ wurden aus einer niedrig konzentrierten Reaktionslösung (0,15M) in Toluol nach dreimonatigem Stehen bei -58°C erhalten. Obwohl die Reaktionsmischung höheren Temperaturen (-25°C) ausgesetzt wurde, zeigte sich hier kaum Zersetzung.

Die Strukturbestimmung am Einkristall ergab eine monokline Elementarzelle mit den folgenden Gitterkonstanten: $a = 8,440$ (1), $b = 17,999$ (2), $c = 12,527$ (2) Å und dem monoklinen Winkel $\beta = 94,513$ (3)°, Raumgruppe $P2_1/n$.

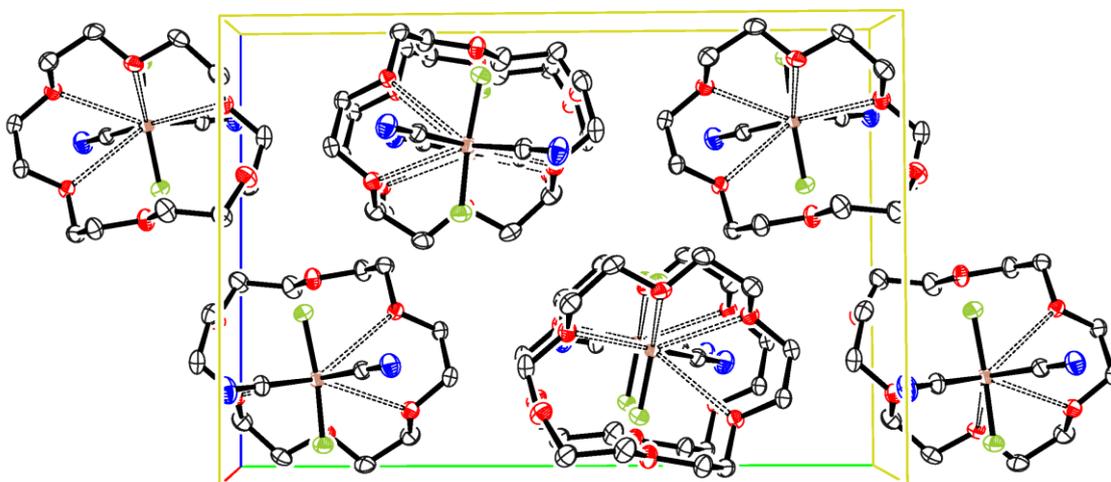


Abb. 11: Elementarzelle von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 18\text{-Krone-6}$, Blickrichtung (100), Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome werden für eine bessere Übersichtlichkeit nicht angezeigt.

Unter Ausbildung von F–H-Kontakten mit Abständen unter $2,7 \text{ \AA}$ ordnen sich die Moleküle gestapelt parallel zur kristallografischen a -Achse an, wobei entlang dieser selbst keine F–H-Kontakte zu finden sind. Ermöglicht wird dies durch die unsymmetrische Koordination des Kronenethers, welcher mit lediglich vier der sechs Sauerstoffatome an das zentrale Selenatom koordiniert, wobei die Abstände von $2,76 \text{ \AA}$ für O1 bis $3,09 \text{ \AA}$ für O4 reichen (Vgl. Tab. 4). Beim Betrachten des Moleküls „von oben“, also Blickrichtung (100) wie in Abbildung 11, fällt auf, dass eine Cyanidgruppe (Nr. 2 in Abb. 12) direkt über einer Se–O-Bindung liegt, die zweite Cyanidgruppe dagegen genau über der Mitte zweier Se–O-Bindungen (O3 & O4 in Abb. 12).

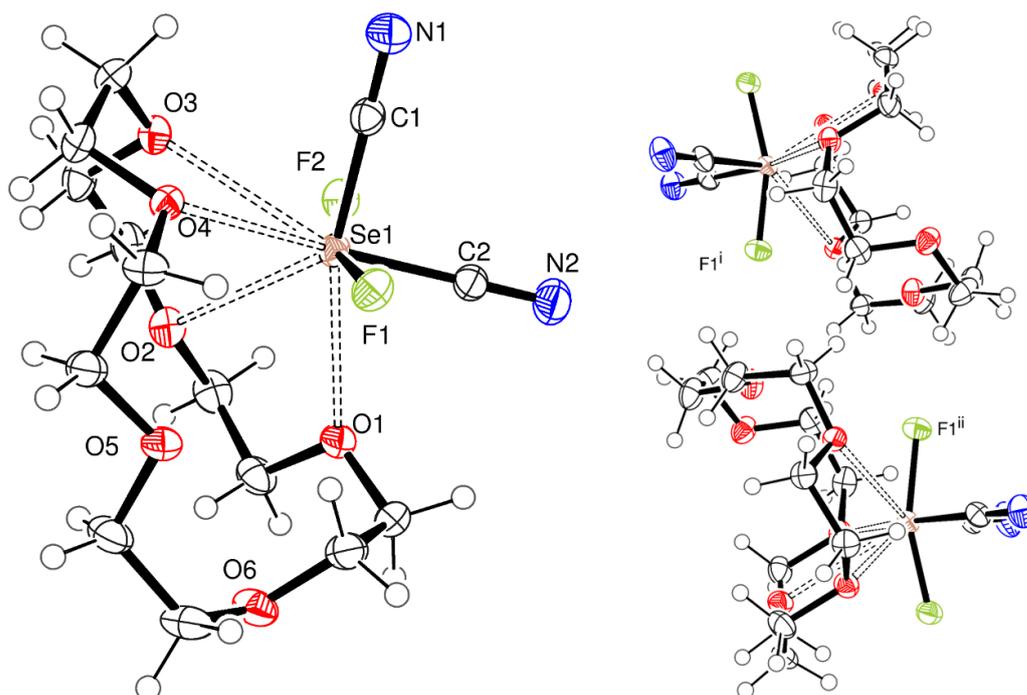


Abb. 12: Asymmetrische Einheit von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 18\text{-Krone-6}$ (links). Durch F–H-Brücken gebildete Ketten entlang (001) (rechts). Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Geometrie des $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$ -Moleküls entspricht erwartungsgemäß der einer ψ -trigonalen Bipyramide, wobei die in Bindungslängen und -winkel annähernd idealen Cyanidgruppen die äquatoriale Position einnehmen und die Sauerstoffatome des Kronenethers gegenüber diesen koordinieren. Die unkoordinierten Sauerstoffatome sind durch das „Abknicken“ des Rings mehr als 4,1 Å vom Selenzentrum entfernt (Abb. 12).

Tab. 4: Bindungsparameter von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 18\text{-Krone-6}$.

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Se - F	1,8429 (8) / 1,8375 (8)	F - Se - F	161,02 (4)
Se - C _{CN}	1,896 (1) / 1,898 (1)	C _{CN} - Se - C _{CN}	92,91 (6)
Se - O1	2,7593 (9)	Se - C _{CN} - N	179,2 (1) / 179,5 (1)
Se - O2	2,966 (1)		
Se - O3	2,8772 (9)	C1 - Se - O1	165,23 (4)
Se - O4	3,0878 (9)	C2 - Se - (O3/O4)	166,17 (4)
C _{CN} - N	1,150 (2) / 1,142 (2)		

Durch jeweils zwei intramolekulare F–H-Kontakte (2,5 bis 2,8 Å) der beiden Fluor- atome zu Methyl- Wasserstoffatomen des Ethers wird das Molekül stabilisiert.

2.2.4 $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 12\text{-Krone-4} \cdot \text{Toluol}$

Durch Zugabe stöchiometrischer Mengen 12-Krone-4 zu der Reaktion von SeF_4 mit zwei Äquivalenten TMS-CN in Toluol, kann $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$ als Solvat des Kronenethers kristallisiert werden, wobei es zur Co-Kristallisation von Toluol kommt. Die bei -170°C durchgeführte röntgenografische Einkristallstruktur-analyse der farblosen Plättchen ergibt eine orthorhombische Elementarzelle der Raumgruppe $Pbca$ mit den Gitterkonstanten $a = 16,404$ (3), $b = 12,071$ (2) und $c = 19,750$ (5) Å.

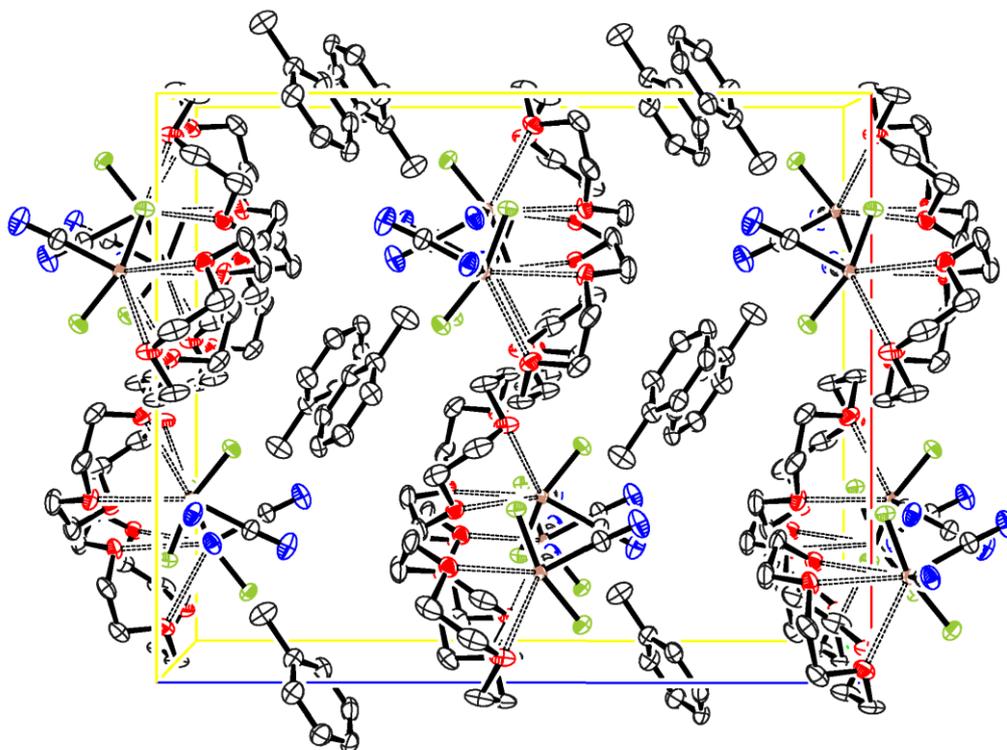


Abb. 13: Elementarzelle von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 12\text{-Krone-4} \cdot \text{Toluol}$, Blickrichtung (010), Schwingungs-ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome werden für eine bessere Übersichtlichkeit nicht angezeigt.

$\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 12\text{-Krone-4}$ bildet durch eine schwache intermolekulare Wechselwirkung eines Stickstoffatoms einer Cyanidgruppe mit dem zentralen Selenatom eines benachbarten Moleküls mit einem Abstand von $3,39$ Å Ketten entlang der kristallografischen b -Achse. Dabei wird das folgende Molekül durch eine zwei-zählige Schraubenachse aus dem benachbarten Strang erzeugt.

Die asymmetrische Einheit besteht aus einem $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 12\text{-Krone-4}$ -Molekül und einem Molekül Toluol. Zwischen dem Fluoratom 2 (Vgl. Abb. 15) und dem

Toluol kommt es im Kristall zur Ausbildung von H–F-Brücken mit Abständen von 2,3 Å bis 2,8 Å.

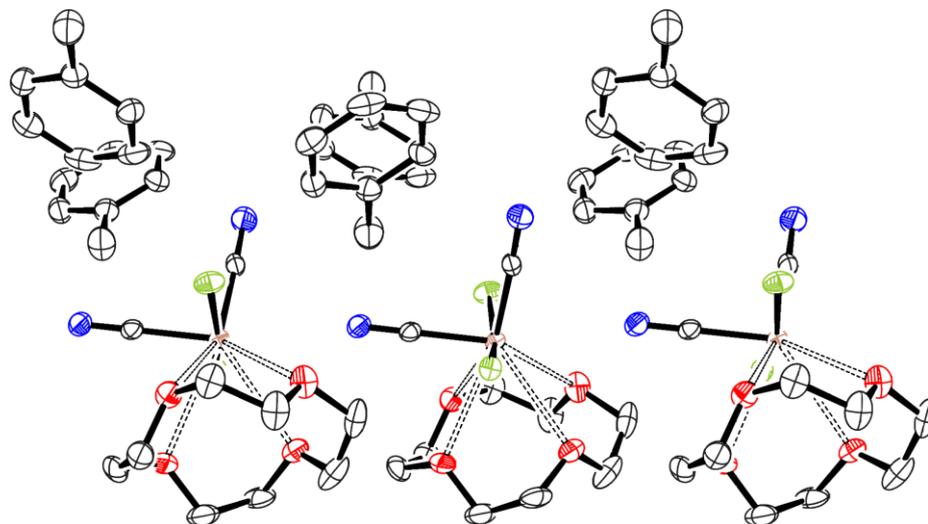


Abb. 14: Strang der durch N–Se-Kontakte entlang (010) entstandenen $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$ -12-Krone-4-Ketten, Blickrichtung (100), Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome werden für eine bessere Übersichtlichkeit nicht angezeigt.

Auf der gegenüberliegenden Seite der Cyanidgruppe 2 (Vgl. Abb. 14 & 15) erfolgt im Kristallverbund die Koordination des Stickstoffatoms N2 des benachbarten Moleküls an das zentrale Selenatom. Dadurch ist das $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$ -12-Krone-4-Molekül stark verzerrt; eine ψ -trigonale Bipyramide bleibt jedoch erkennbar. Genaue Bindungsparameter finden sich in Tabelle 5. Die Se–O-Abstände reichen von 2,87 bis 3,02 Å, womit sie zwar wenig variieren, sich dafür aber eher im oberen Bereich, der in dieser Arbeit vorgestellten Abstände, bewegen. Der Winkel zwischen der Cyanidgruppe 2 und dem Mittelpunkt der beiden Sauerstoffatome O1 und O2 ist deutlich kleiner als 90° (Vgl. Abb. 15 & Tab. 5), im Gegensatz zur gegenüberliegenden Seite, an welcher der intermolekulare N2–Se-Kontakt besteht. Dort beträgt der Winkel zwischen der Cyanidgruppe 1 und dem Mittelpunkt der beiden Sauerstoffatome O3 und O4 fast 130°.

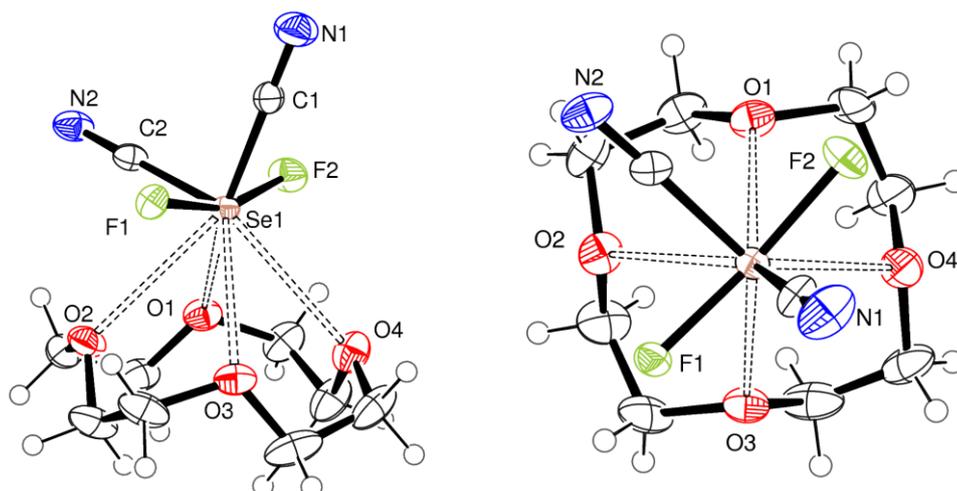


Abb. 15: $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 12\text{-Krone-4}$ -Molekül, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die linke Orientierung entspricht ungefähr der Blickrichtung (100).

Tab. 5: Bindungsparameter von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 12\text{-Krone-4} \cdot \text{Toluol}$.

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Se - F	1,829 (1) / 1,846 (2)	F - Se - F	159,99 (7)
Se - C_{CN}	1,910 (3) / 1,892 (3)	$\text{C}_{\text{CN}} - \text{Se} - \text{C}_{\text{CN}}$	92,9 (1)
Se - O1	2,868 (2)	Se - C_{CN} - N	176,8 (3) / 177,7 (2)
Se - O2	2,944 (2)	C2 - Se - O1	77,26 (8)
Se - O3	2,957 (2)	C2 - Se - O2	73,17 (8)
Se - O4	3,024 (2)	C1 - Se - O3	124,70 (9)
$\text{C}_{\text{CN}} - \text{N}$	1,138 (3) / 1,141 (3)	C1 - Se - O4	119,85 (9)

2.3 Solvate von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$ mit Nitrilen

Wie im letzten Abschnitt (2.2.4) gesehen, stabilisiert auch die Koordination von Stickstoffatomen Selendicyaniddifluorid. Dies wurde zielgerichtet durch den Einsatz verschiedener organischer Nitrile untersucht. Es gelang Solvate mit Acetonitril, Propionitril und Benzonitril zu kristallisieren und die Strukturen mittels Röntgen-beugung am Einkristall zu analysieren. Bei den Strukturverfeinerungen verbleibt eine in einigen Fällen nicht unerhebliche Restelektronendichte in der Nähe des zentralen Selenatoms. Dieses Phänomen ist reproduzierbar, jedoch variiert der Anteil bei verschiedenen Kristallisationsversuchen desselben Solvats. Weiterführende Bemerkungen dazu finden sich am Ende dieses Kapitels. Vorgestellt werden hier jeweils die Datensätze mit der geringsten Restelektronendichte.

2.3.1 $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{Acetonitril}$

Aus einer etwa 0,3M Lösung der Umsetzung von SeF_4 mit zwei Äquivalenten TMSCN in Toluol unter Zugabe stöchiometrischer Mengen Acetonitril, die zur Reaktion auf -63°C erwärmt wurde, fallen innerhalb weniger Tage bei -78°C farblose Nadeln von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{MeCN}$ aus. Diese wurden bei -100°C einer röntgenografischen Einkristallstrukturanalyse unterzogen, aus der eine monokline Elementarzelle (Abb. 16) der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 5,030(1)$, $b = 16,661(4)$, $c = 11,942(3) \text{ \AA}$, $\beta = 92,667(5)$ erhalten wird.

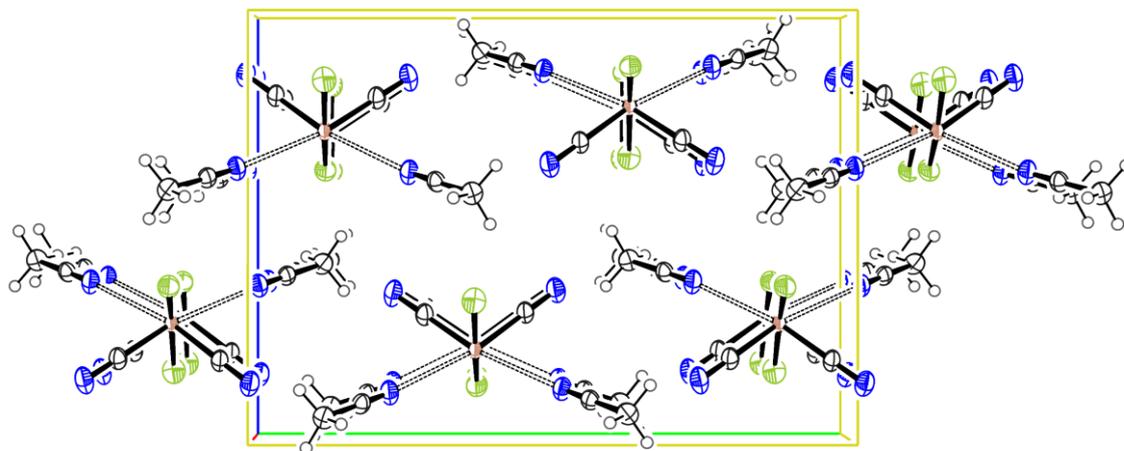


Abb. 16: Elementarzelle von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{MeCN}$, Blickrichtung (100), Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Festkörperstruktur wird durch wenige intermolekulare N–H-Kontakte im Bereich von 2,7 Å in Richtung (100) und F–H-Kontakte von 2,5 Å in Richtung (001) zusammengehalten. Die Moleküle stapeln sich zu Strängen, die aus der asymmetrischen Einheit durch die zu (010) parallele zweizählige Schraubenachse, das Inversionszentrum und die c-Gleitspielebene erzeugt werden.

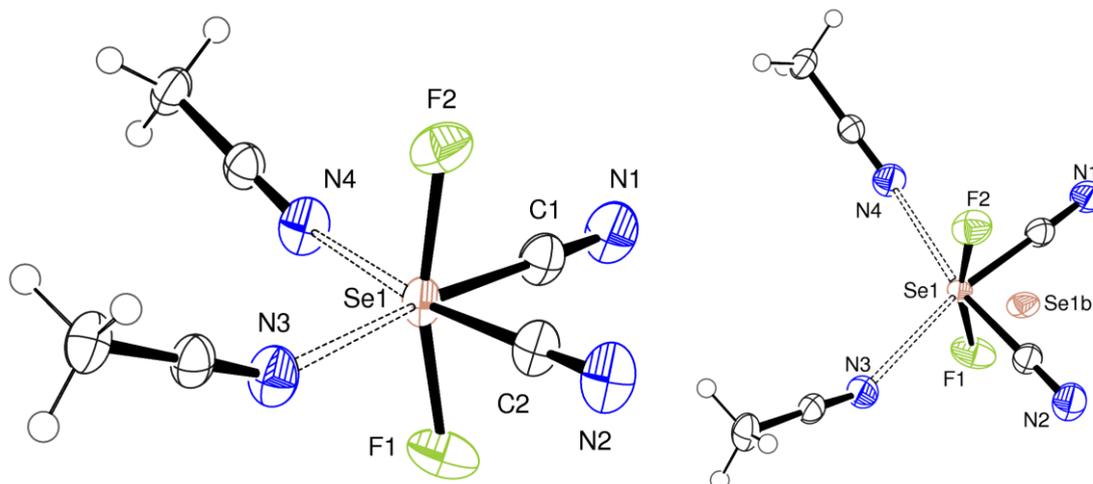


Abb. 17: Asymmetrische Einheit von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{MeCN}$, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Rechts ist die zu 8,7% besetzte Position des fehlgeordneten Selenatoms mit angegeben (siehe dazu Kapitel 2.3.4).

Das Molekül selbst ist eine ψ -trigonale Bipyramide, in der die Fluoratome erwartungsgemäß die axialen Positionen besetzen (Abb. 17), wodurch Winkel von 85° zwischen den axialen Fluor- und den äquatorialen Kohlenstoffatomen entstehen (Tab. 6). Die beiden Acetonitrilmoleküle koordinieren in der äquatorialen Ebene gegenüber den beiden Cyanidgruppen mit Se–N-Abständen um 2,75 Å. Insgesamt erscheint das Molekül als sehr wenig gespannt, was durch die freie Beweglichkeit der Acetonitrilliganden erreicht wird.

Tab. 6: Bindungsparameter von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{MeCN}$.

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Se - F	1,835 (4) / 1,815 (4)	F - Se - F	165,8 (2)
Se - C _{CN}	1,891 (5) / 1,890 (5)	C _{CN} - Se - C _{CN}	94,1 (2)
Se - N3	2,742 (4)	Se - C _{CN} - N	178,7 (4) / 179,3 (5)
Se - N4	2,757 (5)	N3 - Se - N4	115,8 (2)
C _{CN} - N1/2	1,155 (7) / 1,156 (7)	C1/2 - Se - N3/4	169,0 (2) / 169,3 (2)
		Se - N3/4 - C3/5	153,4 (4) / 153,1 (4)

2.3.2 $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{Propionitril}$

Kristalle von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{EtCN}$ für einen sehr guten Datensatz werden erhalten, wenn man aus einer verdünnten Reaktionslösung das flüchtige Nebenprodukt Trimethylsilylfluorid (TMSF) und einen Teil des Propionitrils im Vakuum entfernt, den entstandenen Niederschlag noch einmal löst und langsam abkühlt.

Die erhaltene Elementarzelle (Abb. 18) ist monoklin und wird innenzentriert in der Raumgruppe $I2/a$ aufgestellt, da bei Aufstellung in $C2/c$ ein monokliner Winkel von über 130° resultieren würde.^[58] Die Zellkonstanten sind dann: $a = 12,652(3)$, $b = 7,345(2)$, $c = 12,726(3) \text{ \AA}$, $\beta = 97,547(4)^\circ$.

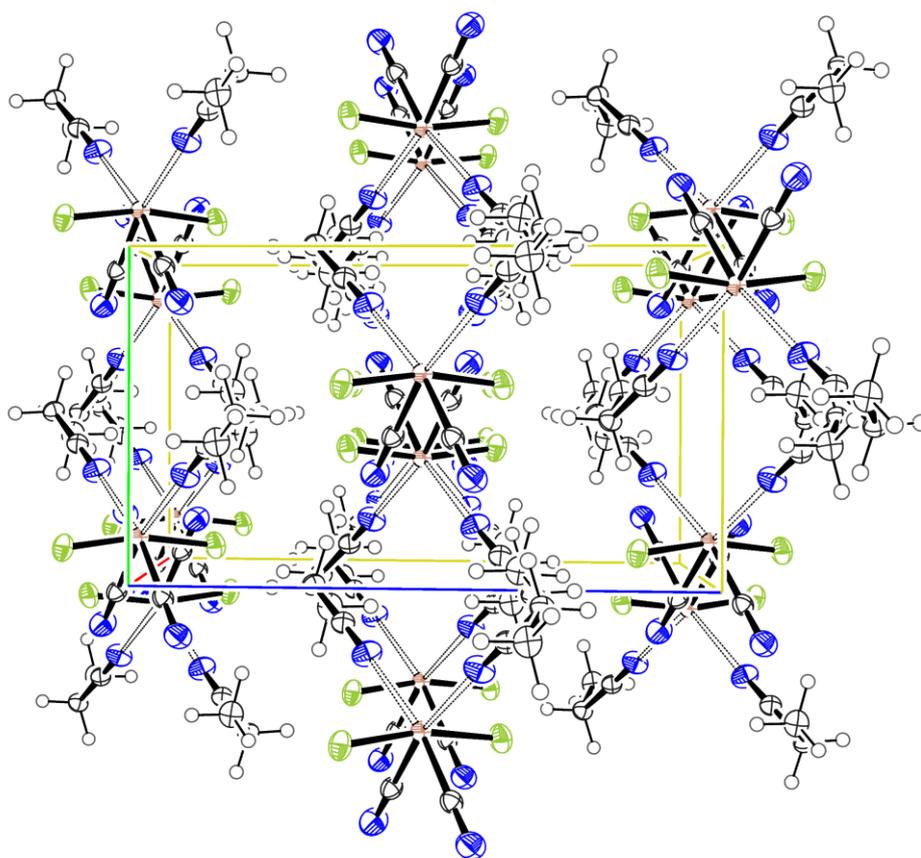


Abb. 18: Elementarzelle von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{EtCN}$, Blickrichtung (100), Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Der Übergang von Acetonitril zu Propionitril führt zu keiner merklichen Änderung der Molekülstruktur von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$. Auf die Packung im Kristallgitter hat die zusätzliche Methylengruppe jedoch größeren Einfluß. Die Stapelung entlang der kristallografischen b -Achse ist ähnlich der im Acetonitril-Addukt, wo sie allerdings entlang der a -Achse verläuft. Die Abstände zwischen den Molekülebenen,

gemessen an Hand der Selen-Selen-Abstände, sind beim Propionitril-Addukt jedoch 2,3 Å länger. Die Methylgruppen des Propionitrils sind so abgewinkelt, dass sie sich zwischen den Fluoratomen des benachbarten Strangs befinden, wodurch F–H-Kontakte von etwa 2,6 Å Abstand entstehen.

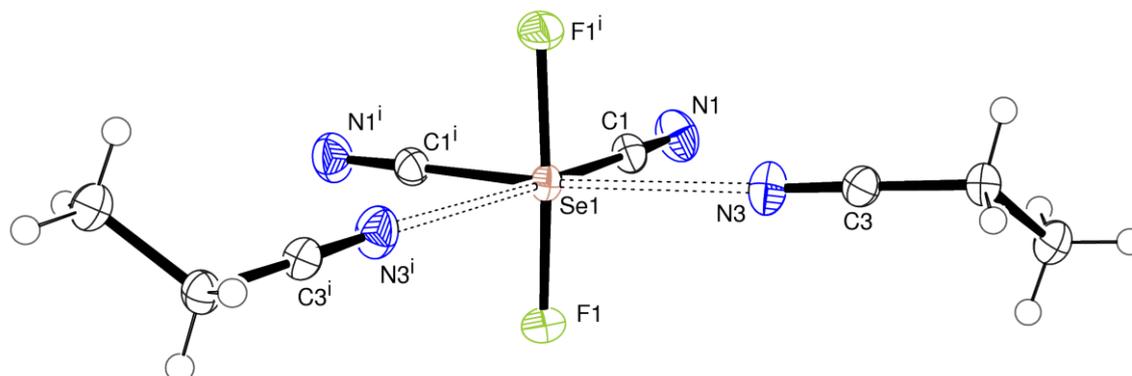


Abb. 19: Molekülstruktur von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{EtCN}$, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Mit ⁱ gekennzeichnete Atome sind durch die zweizählige Drehachse erzeugt.

Das $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{EtCN}$ -Molekül ist durch die zweizählige Drehachse, die parallel der kristallografischen b-Achse und durch das zentrale Selenatom verläuft, hochsymmetrisch, wie aus Abbildung 19 und Tabelle 7 hervorgeht.

Tab. 7: Bindungsparameter von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{EtCN}$.

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Se - F	1,8378 (8)	F - Se - F	166,64 (5)
Se - C _{CN}	1,890 (1)	C _{CN} - Se - C _{CN}	92,87 (7)
		Se - C _{CN} - N	179,4 (1)
Se - N3	2,750 (1)	N3 ⁱ - Se - N3	116,7 (1)
		C1 ⁱ - Se - N3	167,91 (4)
C _{CN} - N	1,141 (2)	Se - N _L - C _L	177,3 (1)

2.3.3 $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{Benzonitril}$

Die Kristallisation von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{PhCN}$ erwies sich als deutlich komplizierter im Vergleich zu den anderen Nitril-Solvaten. Der Grat zwischen einer zu hoch konzentrierten Lösung, in der sich die Zersetzung des Produkts durch eine Gelbfärbung der Lösung andeutet, und einer für eine Kristallisation zu geringe Konzentration hat sich als sehr schmal erwiesen. Dennoch konnte unter sorgfältiger Einhaltung der -78°C-Kühlung aus einer ungefähr 0,7M Reaktions-

lösung der Reaktion von SeF_4 mit zwei Äquivalenten TMSCN in Toluol unter Zugabe von 2,5 Äquivalenten Benzotrinitril nach drei Wochen ein sehr großer Einkristall ($>0,5\text{cm}$ Kantenlänge) erhalten werden.

Gelöst und verfeinert wurde die Struktur eines Bruchstücks des „Riesenkristalls“ in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Zellparametern $a = 10,871(2)$, $b = 16,630(3)$, $c = 18,484(3)$ Å, $\beta = 96,431(4)^\circ$. Zu dieser doch vergleichsweise großen Elementarzelle (Abb. 20) führt der Umstand, dass sie insgesamt acht Moleküle von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{PhCN}$ beinhaltet, da die asymmetrische Einheit aus zwei kristallografisch unabhängigen Molekülen besteht.

Der Zusammenhalt im Kristallgitter ist geprägt von $\pi_{\text{CN}}-\pi_{\text{Ring}}$ -Wechselwirkungen der Benzotrinitrileinheiten untereinander, wobei die Abstände der Cyanidgruppen zum Phenylring bei $3,5$ Å liegen. Diese werden durch eine versetzte Anordnung der Moleküle ermöglicht. Daneben ist aus Abbildung 20 sehr gut das Inversionszentrum in der Mitte der Elementarzelle ersichtlich.

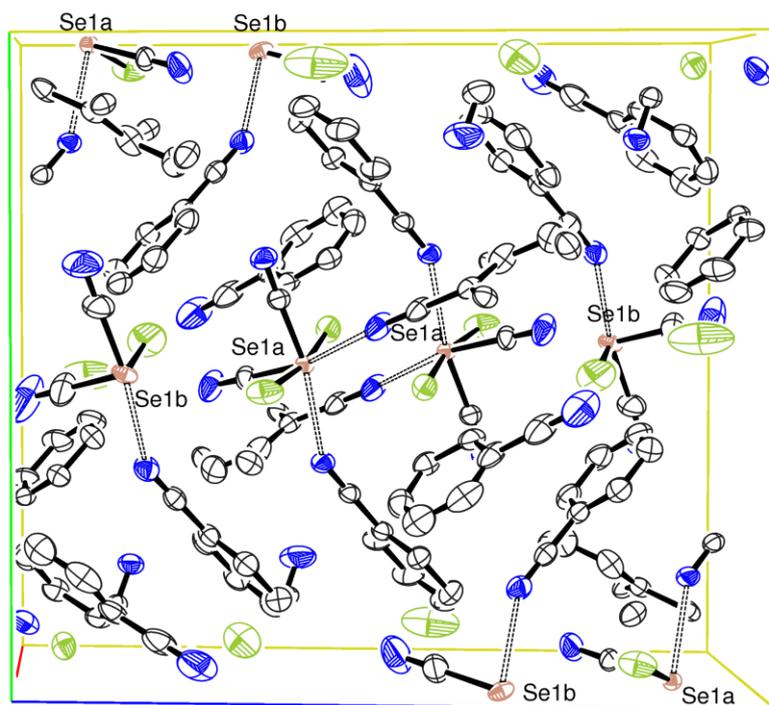


Abb. 20: Elementarzelle von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{PhCN}$, Blickrichtung (100), Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

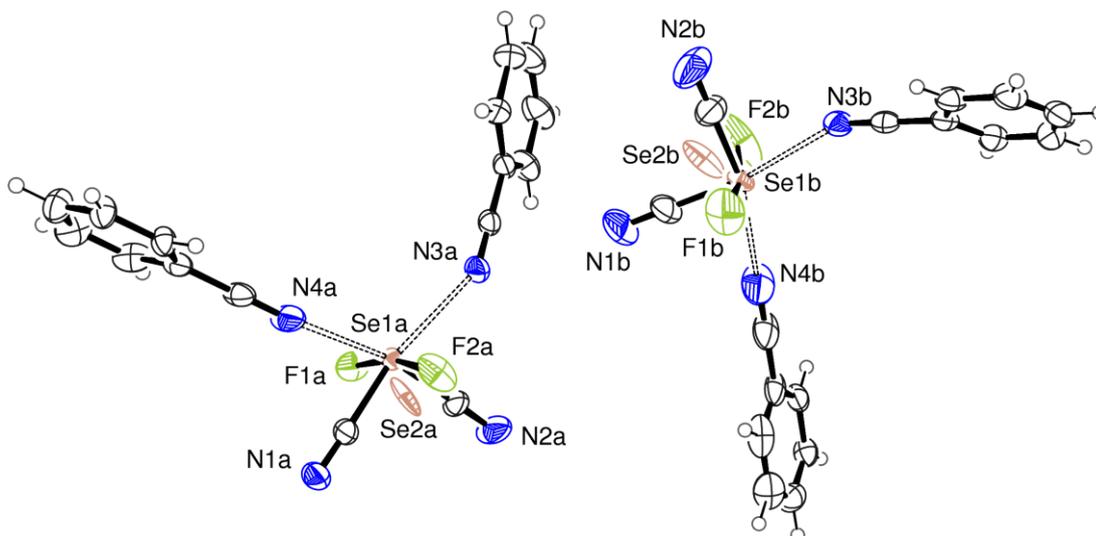


Abb. 21: Beide Moleküle $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{PhCN}$ der asymmetrischen Einheit mit den zu 5,6% (Se2a) bzw. 9,4% (Se2b) fehlgeordneten Selenatomen (siehe dazu Kapitel 2.3.4), Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab. 8: Bindungsparameter von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{PhCN}$. Werte ohne Standardabweichung wurden mit Hilfe von Ortep (siehe Kap. 5.1.3) bestimmt.

Abstände [Å] Winkel [°]	Molekül A	Molekül B
Se - F	1,830 (2) / 1,820 (2)	1,800 (2) / 1,808 (2)
Se - C _{CN}	1,885 (3) / 1,878 (3)	1,886 (4) / 1,854 (4)
Se - N3/4	2,774 / 2,759	2,727 / 2,721
C _{CN} - N1/2	1,156 (4) / 1,157(4)	1,162 (5) / 1,149 (5)
F - Se - F	165,59 (9)	165,0 (2)
C _{CN} - Se - C _{CN}	93,7 (1)	93,9 (2)
Se - C _{CN} - N	178,5 (3) / 177,5 (3)	179,1 (5) / 177,9 (7)
N3 - Se - N4	117	118
C1/2 - Se - N3/4	169 / 167	169 / 167
Se - N3/4 - C3/10	153 / 161	153 / 169

Beide Moleküle der asymmetrischen Einheit, dargestellt in Abbildung 21, bilden jeweils eine ψ -trigonale Bipyramide mit den Cyanidgruppen in äquatorialer und den Fluoratomen in axialer Position. Im Bereich des freien Elektronenpaares koordinieren zwei Moleküle Benzonitril über ihr Stickstoffatom mit Se–N-Abständen von 2,72 (Molekül B) bis 2,77 Å (Molekül A). Der größte Unterschied zwischen den beiden Molekülen besteht in der Se–F-Bindung, die in Molekül A kürzer ist. Allerdings sollte hierbei beachtet werden, dass die Auslenkungs-

parameter im Molekül B, insbesondere der Fluor- und Stickstoffatome, vergleichsweise groß sind (Vgl. Abb. 21). Die koordinierten Nitril-Stickstoffatome liegen fast perfekt (Abweichung unter 4°) in der Se–C_{CN}-Ebene, die Se–C–N-Bindungen können mit den Se–N-Bindungen jeweils zur Deckung gebracht werden. Die Kohlenstoffatome der koordinierten Nitrilgruppen sind dagegen deutlich aus jener Ebene herausgedreht, es entstehen Se–N–C-Winkel von 153 bis 169° , wobei in Molekül B die größere Differenz zu finden ist.

2.3.4 kristallografische Anmerkungen

Die in Kapitel 2.3.1 und 2.3.3 vorgestellten Strukturen $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{MeCN}$ und $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{PhCN}$ wurden mit „fehlgeordnetem“ Selenatom verfeinert. Dies ist eigentlich nicht korrekt, da es sich bei Selen im kristallografischen Sinne um ein Schweratom handelt, und wurde lediglich angewendet, um die Strukturbestimmung etwas genauer zu gestalten (siehe folgenden Absatz). Es ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um ein Zwillingsproblem handelt, jedoch konnte in keinem dieser Fälle auch nach intensiver Recherche und professioneller kristallografischer Hilfe eine Zwillingsmatrix bestimmt werden.

Für das Acetonitril-Addukt führte diese Vorgehensweise zu einer Halbierung der positiven Restelektronendichte und eine Verbesserung des Gütefaktors auf einen Wert nahe 1, sowie einer Verringerung der R_1 -Werte um 4% absolut (Vgl. Tab. 25 & 26 im kristallografischen Anhang). Bei dem Benzonitril-Addukt blieb nach dem Einsetzen der beiden „fehlgeordneten“ Selenatome keine Restelektronendichte mehr übrig (weniger als $1 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$) und die R_1 -Werte verbesserten sich um 3% absolut (Vgl. Tab. 28 & 29 im kristallografischen Anhang).

Das gleiche Phänomen wurde auch für das Propionitril-Solvat beobachtet, jedoch gelang es in diesem Fall, einen Einkristall zu züchten, bei dem die maximale Restelektronendichte nur noch bei $0,56 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ und damit in einem kristallografisch üblichen Rahmen liegt.

Aus diesem Grund wird für den anschließenden Vergleich der Festkörper-Solvat-Strukturen im Bereich der Nitril-Solvate lediglich die $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{EtCN}$ -Struktur mit einbezogen.

2.4 Analyse und Vergleich der Solvate

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen der verschiedenen Solvate von Selendicyaniddifluorid genauer betrachtet und verstanden werden. Wegen ihrer für eine genaue Auswertung nicht ausreichenden Datensätze werden die Addukte mit Tetrahydrofuran, Acetonitril und Benzotrifluorid hierbei nicht im Detail mit einbezogen. Es wird kurz auf die Ramanspektren eingegangen und desweiteren werden Ergebnisse der NMR-Messungen als Vergleich der Strukturen in Lösung dargelegt.

2.4.1 Analyse der koordinativen Bindungssituation

Als Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse des 12-Krone-4-Addukts wurde zunächst erwartet, dass der Kronenether hochsymmetrisch koordiniert, eventuell mit leichter Verzerrung aufgrund der etwas zu geringen Ringgröße bezüglich des Selenatoms. Es zeigte sich jedoch, dass es drei verschiedene Selen-Sauerstoff-Kontakte gibt und der Ring nicht mittig an das Selendicyaniddifluorid koordiniert (Vgl. Kap. 2.2.4). Da die Festkörperstruktur intermolekulare Selen-Stickstoff-Kontakte und zusätzliche Toluol-Moleküle enthält, hätte es sich dabei um Packungseffekte handeln können. Dies wurde allerdings durch eine einfache Berechnung der Gasphasenstruktur ausgeschlossen, in der das $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$ -12-Krone-4-Molekül auch nicht C_2 -symmetrisch erscheint, stattdessen der erhaltenen Festkörperstruktur sehr nahe kommt, wie in Abbildung 22 zu sehen ist.

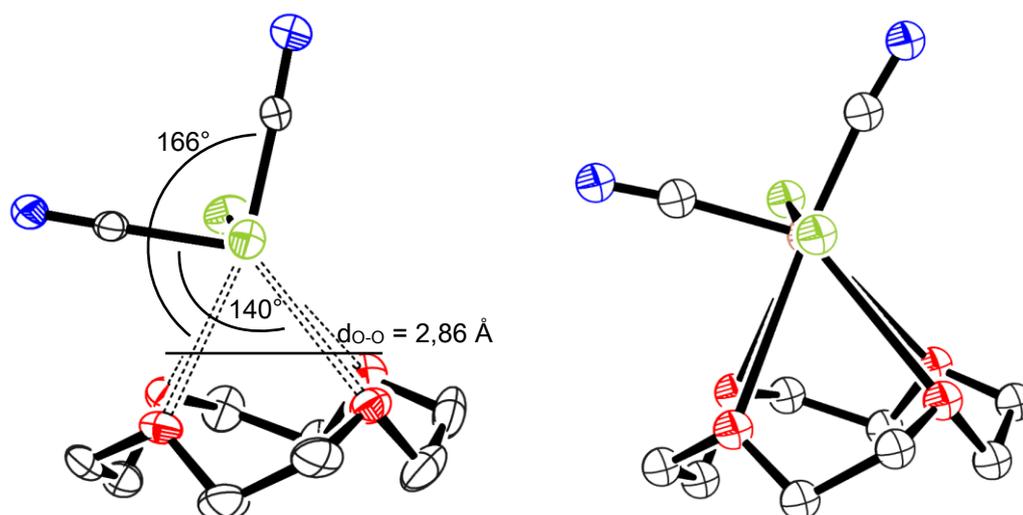


Abb. 22: Gemessene (links) und berechnete (rechts) Struktur des $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$ -12-Krone-4-Moleküls. Darstellung ohne Wasserstoffatome.

Zum besseren Verständnis dieser Ergebnisse wurden das LUMO von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$ und das HOMO von 12-Krone-4 berechnet und visualisiert (Abb. 23).

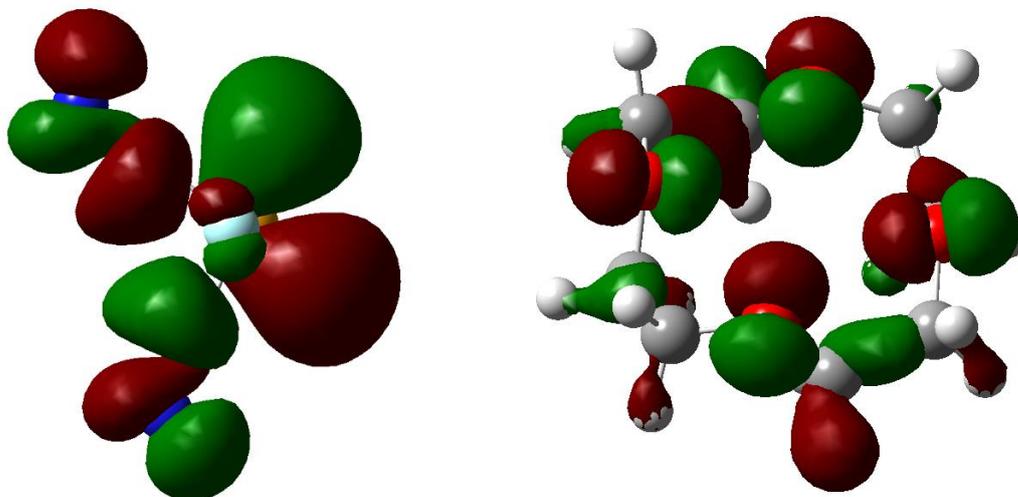


Abb. 23: Visualisierung des LUMO von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$ (links, Isovalue = 0,02) und des HOMO von 12-Krone-4 (rechts, Isovalue = 0,04).

Das HOMO des Kronenethers liegt wie erwartet zum größten Teil im Bereich der freien Elektronenpaare. Im $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$ liegt das LUMO hauptsächlich in der Verlängerung der Cyanid-Selen-Achse. Um eine maximale Überlappung der Orbitale zu erhalten, müsste sich der Kronenether etwas verdrehen, sodass jeweils zwei Bereiche gleichen Vorzeichens in eine Richtung zeigen und dann jeweils zwei Sauerstoffatome pro Orbitallappen des LUMO koordinieren, sodass die Verlängerung der Cyanid-Selen-Achse in der Mitte zweier über eine Ethylengruppe verbundenen Sauerstoffatome liegt, die O–Se–O-Ebene also möglichst die Verlängerung dieser Cyanid-Selen-Achse ist. Im Falle des Kronenethers entstehen nun eine maximale Überlappung und eine nicht ganz perfekte, da so offensichtlich der größere Energiegewinn resultiert, als wenn zwei mäßig perfekte Überlappungen ausgebildet würden. Um die sich daraus ergebene offene Koordinationsstelle am zentralen Selenatom auszugleichen, zeigt die mittels Röntgenbeugung am Einkristall bestimmte Festkörperstruktur einen intermolekularen Selen-Stickstoff-Kontakt zu einer Cyanidgruppe eines benachbarten Moleküls. Im Falle des 1,2-Dimethoxyethans,^[44] das im Prinzip als ein geteiltes 12-Krone-4-Molekül angesehen werden kann, aber deutlich weniger gespannt ist, können sich zwei maximale Überlappungen ausbilden. An Hand der Einkristallstrukturanalysen ist zu sehen, dass sich dabei gegenüber dem

$\text{SeF}_2(\text{CN})_2$ -12-Krone-4-Addukt der O–O-Abstand um mehr als 1,1 Å vergrößert und der Winkel zwischen den beiden Ebenen O–Se–O und Se–C–N auf 177° weitet (Vgl. Abb. 22 & 24).

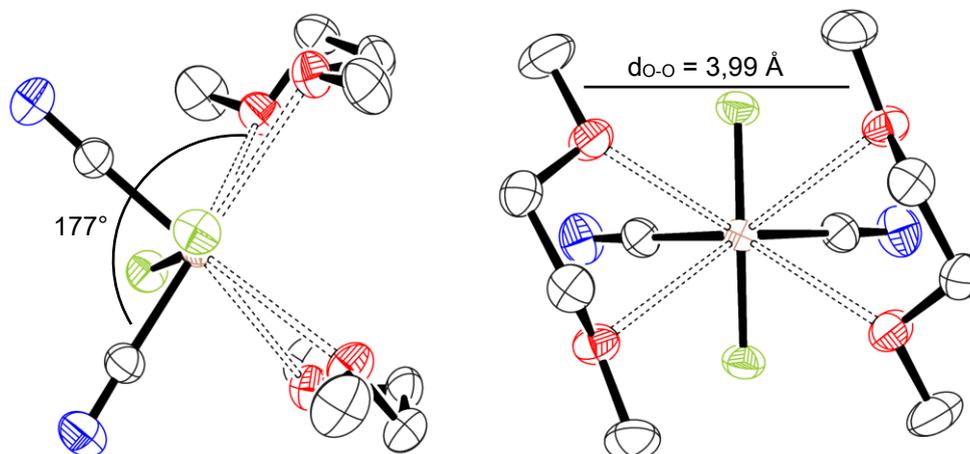


Abb. 24: Festkörpermolekülstruktur des 1,2-Dimethoxyethan-Solvats von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$.^[44] Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind nicht mit angezeigt.

Auch die anderen in dieser Arbeit untersuchten Solvate (Abb. 25) lassen sich durch die vorgestellten HOMO-LUMO-Wechselwirkungen beschreiben. So koordinieren alle Donatoren in der Verlängerung der Cyanid-Selen-Achse. Bei den Addukten mit Diglyme und Propionitril liegen die Donoratome in der Ebene der beiden Cyanidgruppen und des Selens, bei dem Addukt mit 18-Krone-6 liegt ein koordinierendes Sauerstoffatom ebenfalls in jener Ebene, während die andere Cyanid-Selen-Achse in die Mitte zweier koordinierender Sauerstoffatome zeigt, was der oben angesprochenen „perfekten“ Überlappung entspricht.

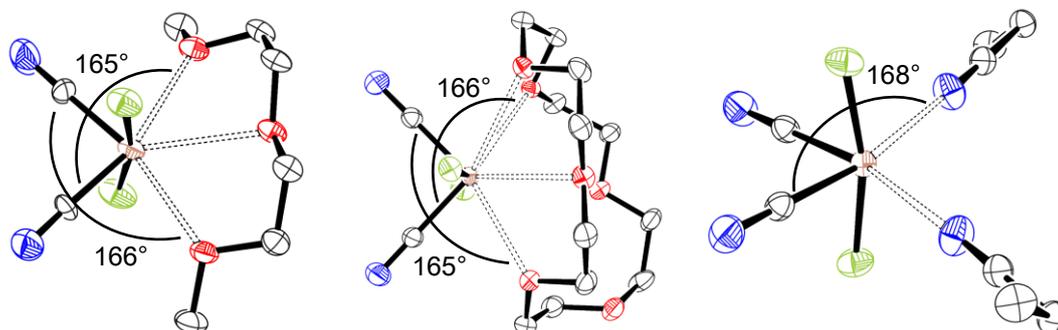


Abb. 25: Einkristallstrukturen der verschiedenen Solvat-Moleküle von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$. Diglyme (links), 18-Krone-6 (Mitte), Propionitril (rechts). Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind nicht mit angezeigt.

Die Winkel, in denen die Donoratome, bzw. der Mittelpunkt der beiden Sauerstoffatome in der einen 18-Krone-6-Koordination, zu der Cyanid-Selen-

Achse stehen, sind alle im Bereich von 165° bis 168° , divergieren also sehr wenig. In diesem Bereich scheint ein Energieminimum zu liegen, da die strukturellen Gegebenheiten der Donormoleküle mehr Variation zulassen würden. Bezieht man jedoch auch das oben angesprochene 1,2-Dimethoxyethan-Solvat in die Betrachtung mit ein, wird deutlich, dass die Beschreibung umfangreicher sein muss, denn in diesem ist jener Winkel etwa 10° weiter, obwohl dafür keine strukturellen Restriktionen des Donormoleküls ausgemacht werden können. Der auffälligste Unterschied zum z.B. Diglyme-Addukt ist, dass bei diesem die Sauerstoffatome in der Ebene der beiden Cyanid-Gruppen koordinieren, während beim 1,2-Dimethoxyethan die koordinierenden Sauerstoffatome jeweils ober- und unterhalb jener Ebene liegen. In letzterem teilen sich also zwei Sauerstoffatome einen Orbitallappen des LUMOs von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$ während im Diglyme-Fall nur ein Donoratom pro Orbitallappen wechselwirkt. Dass dies nicht nur sterisch begründet sein kann, zeigt das strukturell am wenigsten eingeschränkte Propionitril-Addukt, da sich darin zwei Donormoleküle ebenfalls in der Cyanid-Ebene anlagern und nicht zwei Donoratome jeweils ober- und unterhalb der Ebene koordinieren. Möglicherweise kommt es bei Koordination innerhalb der Cyanid-Ebene zu abstoßenden Kräften zwischen den Donoratomen.

Zusätzlich müssten allerdings noch intra- und intermolekulare Wechselwirkungen berücksichtigt werden, da die Energiedifferenzen, die mit den beschriebenen Koordinationsunterschieden einhergehen eher gering sein sollten. Insbesondere Fluor-Wasserstoff-Brücken gehören im Bereich der schwachen Wechselwirkungen zu den bindungsstärkeren Kontakten. Solche gibt es im Diglyme- und 18-Krone-6-Addukt sowohl intra- als auch intermolekular, im Propionitril-Addukt dagegen nur intermolekular.

2.4.2 Vergleich der Solvate von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$ im Festkörper

Die Untersuchungen der Festkörperstrukturen der verschiedenen Solvate von Selendicyaniddifluorid ergaben, dass diese nur eine eingeschränkte Motivvielfalt zeigen. Während Solvate von Tellurtetracyanid sowohl monomolekulare als auch polymere Strukturen bilden (Vgl. Kap. 2.1.3),^[12,13,56] wurden im Rahmen dieser Arbeit nur monomolekulare Strukturen von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$ -Solvaten erhalten.

Lediglich im 12-Krone-4-Addukt gibt es eine schwache intermolekulare Wechselwirkung des freien Elektronenpaars eines Stickstoffatoms einer Cyanidgruppe mit dem zentralen Selenatom eines benachbarten Moleküls, die aber keine Auswirkung auf die Cyanidgruppe hat.

Zwei Gründe sind für den Unterschied zu den Tellurcyaniden denkbar. Zum einen ist das Selenatom kleiner als das Telluratom, weshalb kleinere Koordinationszahlen resultieren. Dies kann am Beispiel der Koordination des 18-Krone-6-Moleküls beobachtet werden, welches im Tellurtetracyanid mit allen sechs Sauerstoffatomen an das zentrale Telluratom koordiniert,^[56] während im Selenidcyaniddifluorid nur vier der sechs Sauerstoffatome koordinieren. Ein zweiter Grund könnte in der Art und Weise der Wechselwirkungen zur Ausbildung von polymeren Strukturen liegen. Dies wird im Tellurtetracyanid durch verbrückende Cyanid-Gruppen erreicht. Entsprechend dem HSAB-Prinzip („Hard and Soft Acids and Bases“, *Pearson-Konzept*^[59]) sind diese eher weichere Basen und können an das weichere Telluratom besser koordinieren als an das demgegenüber eher härtere Selenatom. Letzteres würde dann eher auf die ebenfalls eher härteren Sauerstoffatome der Koordinationsmittel zurückgreifen. Wird dem Selenatom allerdings keinerlei Sauerstoff-haltige Verbindung als Lewis-Base angeboten, oder, wie beim 12-Krone-4-Addukt, eine weitere Sauerstoffkoordination sterisch gehindert, werden Kontakte zu Stickstoffatomen von Cyanidgruppen, wie auch derer der Alkylnitrile, gebildet.

Tab. 9: Übersicht der Bindungsparameter der $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$ -Addukte. D = Donoratom (O/N).

	Se - D [Å]	Se - F [Å]	F - Se - F [°]	Se - C [Å]	C - Se - C [°]	C \equiv N [Å]	Se - C \equiv N [°]
EtCN	2,75	1,84	167	1,89	93	1,14	179
Diglyme	2,66–	1,84	167	1,88	91	1,14	178
	2,85	1,83		1,89		1,12	179
18-K-6	2,76–	1,84	161	1,90	93	1,15	179
	3,09					1,14	180
12-K-4	2,87–	1,829	160	1,91	93	1,14	177
	3,02	1,846		1,89			178

In Tabelle 9 sind die Bindungsparameter der kristallografisch bestimmten Festkörperstrukturen der Propionitril-, Diglyme-, 18-Krone-6- und 12-Krone-4-Solvate von Selendicyaniddifluorid gegenübergestellt. Die strukturellen Unterschiede zwischen den Pseudopolymorphen sind klein. Alle zeigen eine ψ -trigonal-bipyramidale Struktur, in der die Cyanidliganden die äquatorialen Positionen und die Fluoridliganden die axialen Positionen besetzen. Die Selen-Fluor- und -Kohlenstoff-Bindungslängen sind im erwarteten Bereich und die Cyanidgruppen können als ideal angesehen werden.

Die wenigen Differenzen können meist auf verschiedene sterische Einflüsse zurückgeführt werden. So resultieren die kleineren F–Se–F-Winkel in den Kronenether-Addukten aus dem erhöhten Raumbedarf durch die Vierfachkoordination und der kleinere C_{CN} –Se– C_{CN} -Winkel im Diglyme-Addukt aus der Ausrichtung der Methylgruppen des Solvens. Für die um 0,016 Å verschiedenen Se–F-Bindungslängen im 12-Krone-4-Addukt ist keine intramolekulare Ursache bestimmbar, hier handelt es sich um Packungseffekte des Kristallverbundes. Die Selen-Donoratom-Abstände liegen alle zum Teil deutlich unter der Summe der van der Waals-Radien,^[57] besonders im Diglyme- und Propionitril-Addukt mit über 20%. Die durchschnittlich längsten Selen-Sauerstoff-Abstände finden sich im 12-Krone-4-Addukt, was an der Gespanntheit der Krone liegt, wodurch sie nicht optimal koordinieren kann (Vgl. Kap. 2.4.1).

Wasserstoffbrücken-Bindungen können einen erheblichen Einfluss auf Strukturen haben und insbesondere Fluor-Wasserstoff-Brücken sind sehr stark. Die in den Selendicyaniddifluorid-Solvaten beobachteten F–H-Kontakte sind jedoch meist im oberen Bindungslängenbereich, liegen also nur knapp unter oder gar über der Summe der van der Waals-Radien von 2,7 Å. Außer einer leichten Stabilisierung der Strukturen und einen intermolekularen Zusammenhalt im Kristallverbund kann auch kein entscheidender Einfluss ausgemacht werden.

Im Vergleich zur Summe der berechneten Einfachbindungskovalenzradien sind die Selen-Fluor-Bindungen (Se–F 1,80 Å) in den Selendicyaniddifluorid-Solvat-Strukturen um 0,03 bis 0,04 Å verlängert, während die Selen-Kohlenstoff-Bindungen (Se–C 1,91 Å) bis zu 0,3 Å kürzer oder gleich sind.^[60] Solche berechneten Kovalenzradien haben aber nur eine eingeschränkte Aussagekraft,

weshalb die Bindungsparameter von Selendicyaniddifluorid mit experimentellen Werten ähnlicher Moleküle verglichen werden sollen (Tab. 10). Aber auch dabei muss beachtet werden, aus welcher Art Experiment die Daten erhalten wurden. Häufig unterscheiden sich z.B. Festkörperstrukturen von in der Gasphase bestimmten, insbesondere, wenn es zu assoziativen intermolekularen Wechselwirkungen kommen kann.

Tab. 10: Vergleich der experimentellen Bindungsparameter von Selen(IV)fluoriden. Bestimmungsmethoden: $\text{SeF}_2(\text{CF}_3)_2$: Elektronenbeugung in der Gasphase;^[61] SeF_4 (gasf.): Mikrowellenspektroskopie;^[62] SeF_4 (fest): Röntgenbeugung am Einkristall. ^[48] $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$: Röntgenbeugung am Einkristall an Solvaten in dieser Arbeit. D = Donoratom (O/N/F).

	Se - D [Å]	Se - F _{ax} [Å]	F - Se - F [°]	Se - X _{eq} [Å]	X - Se - X [°]
$\text{SeF}_2(\text{CF}_3)_2$	—	1,83	158	2,02	119
$\text{SeF}_2(\text{CN})_2$	2,66 - 3,09	1,83 - 1,85	160 - 167	1,89 - 1,91	91 - 93
SeF_4 (fest)	2,65 - 2,66	1,79 - 1,80	169	1,67 - 1,68	97
SeF_4 (gas)	—	1,77	169	1,68	101

Dies wird deutlich, wenn man gasförmiges Selentetrafluorid mit jenem im Festkörper vergleicht. Wie bereits in Kapitel 1.3 erwähnt, entspricht die molekulare Gasphasenstruktur den Erwartungen aus dem VSEPR-Modell. Selentetrafluorid liegt in der Form einer ψ -trigonalen Bipyramide vor, bei der die axialen Bindungen länger sind als die äquatorialen und der erhöhte Raumanspruch des freien Elektronenpaars zu einer Verkleinerung des Winkels zwischen den äquatorialen Fluoratomen von idealen 120° auf 101° und des Winkels zwischen den axialen Fluoratomen von idealen 180° auf 169° führt.^[62] In festem Selentetrafluorid bleibt zwar die C_{2v} -Symmetrie der Moleküle erhalten, die axialen Fluoridliganden bilden jedoch schwache Wechselwirkungen zu benachbarten Selenatomen aus. Dadurch resultiert an diesen eine erweiterte Koordinationszahl von $4 + 2$ (Vgl. Kap. 2.1.2). Die axialen Selen-Fluor-Bindungen sind mit $1,79/1,80$ Å entsprechend deutlich länger als in der Gasphasenstruktur. Durch die zusätzliche Koordination in der äquatorialen Ebene verkleinert sich der Winkel zwischen den beiden äquatorialen Fluoridliganden um 4° gegenüber der Gasphasenstruktur, während der axiale Winkel gleich bleibt. Auch auf die Länge der äquatorialen Selen-Fluor-Bindungen hat die Koordination keinen Einfluss.^[48]

In den Solvaten von Selendicyaniddifluorid sind die axialen Fluorbindungen durchschnittlich 0,4 Å länger als in der assoziativen Festkörperstruktur von Selen-tetrafluorid, obwohl die Strukturen sehr ähnlich sind, denn die Donoratome der Solventien koordinieren mit ähnlichen Abständen an derselben Stelle, wie die verbrückenden Fluoratome in Selen-tetrafluorid. Aber in Selendicyaniddifluorid verbrücken die Fluoratome nicht, weshalb die Bindungsverlängerung durch die Cyanidsubstitution und die damit einhergehenden Orbitaländerungen am Molekül begründet sein müssen. Einen ähnlichen Effekt hat auch die äquatoriale Substitution mit den ebenfalls elektronenziehenden CF₃-Gruppen. In der mittels Elektronenbeugung in der Gasphase untersuchten Struktur von Bis(trifluor-methyl)selendifluorid^[61] sind die axialen Selen-Fluor-Bindungen ähnlich lang wie in den Selendicyaniddifluorid-Solvaten. Die Selen-Kohlenstoff-Bindungen sind etwa 0,1 Å länger, was nicht unüblich ist beim Übergang von sp- zu sp³-hybridisierten Kohlenstoffatomen.^[63] Der deutlich größere äquatoriale Winkel im Bis(trifluormethyl)selendifluorid wird seine Ursache in dem deutlich größeren Raumanspruch der Trifluormethylgruppen gegenüber den Cyanidgruppen haben. Auch sind hier keine zusätzlichen Koordinationen vorhanden, da es sich um eine Gasphasenstrukturbestimmung handelt.

Die bei den Selendicyaniddifluorid-Solvaten beobachtete Verlängerung der axialen Selen-Fluor-Bindungen gegenüber Selen-tetrafluorid ist demnach in der Substitution der äquatorialen Fluoridliganden durch die Cyanidgruppen begründet. Die in einigen Solvaten auftretende Verlängerung gegenüber Bis(trifluormethyl)selendifluorid kommt höchstwahrscheinlich durch die Erhöhung der Koordinationszahl am zentralen Selenatom zustande. Die kleinen äquatorialen und axialen Winkel in den Selendicyaniddifluorid-Solvaten sind wahrscheinlich ebenfalls durch den sterischen Anspruch der koordinierten Lösungsmittel begründbar.

Es bleibt die Frage nach der sterischen Wirksamkeit des freien Elektronenpaares, die jedoch nicht einfach zu beantworten ist. Für die Inaktivität sprechen z.B. die sehr kleinen äquatorialen Winkel von fast 90°. Eine rechtwinklige Anordnung bedeutet jedoch p²-Charakter für das Hybridorbital in der äquatorialen Ebene, das freie Elektronenpaar würde dann in einem annähernd kugelsymmetrischen

s-Orbital keine Verzerrung der Bindungswinkel der ψ -trigonale Bipyramide mehr bewirken. Allerdings werden dadurch sämtliche Bindungslängen verlängert, was für die axialen Bindungen immerhin zutreffend ist, allerdings nicht für die äquatorialen. Die zufällig ähnlichen axialen F–Se–F-Winkel wären dann nur durch den sterischen Einfluss der Donormoleküle begründet, was sich auch, wie bereits weiter oben ausgeführt, in der Abhängigkeit von der Größe des Donormoleküls zeigt.

2.4.3 Ramanspektren

Die Ramanspektren der festen Selendicyaniddifluorid-Solvate sind aufgrund der Vielzahl der Atome und Schwingungen beliebig kompliziert und können ohne computergestützte Simulation nicht im Detail ausgewertet werden. Lediglich die $C\equiv N$ -Valenzschwingungen können ohne theoretische Berechnungen identifiziert werden. Da das $SeF_2(CN)_2$ -Molekül selbst C_{2v} -Symmetrie besitzt, gibt es davon je eine symmetrische und eine antisymmetrische, wobei letztere üblicherweise eine deutlich geringere Intensität im Ramanspektrum aufweist. Allerdings kann es bei schwingungsspektroskopischen Messungen an Kristallen zu einer Aufspaltung der einzelnen Banden kommen. Daher wird an dieser Stelle nur kurz auf das Ramanspektrum des Diglyme-Addukts eingegangen; in allen anderen aufgenommenen ist keine gesicherte Zuordnung möglich.

Tab. 11: $C\equiv N$ -Valenzschwingungen einiger Chalkogendicyaniddifluoride im Festkörper.

	$SeF_2(CN)_2$ -Diglyme	$TeF_2(CN)_2 \cdot 2DME$ ^[56]
$\bar{\nu}_{as}$	2087 cm^{-1} (sehr schwach)	2081 cm^{-1} (sehr schwach)
$\bar{\nu}_s$	2201 cm^{-1} (mittel intensiv)	2183 cm^{-1} (mittel intensiv)

Die beiden $C\equiv N$ -Valenzschwingungen des Selendicyaniddifluorid-Diglyme-Addukts und des Tellurdicyaniddifluorid-1,2-Dimethoxyethan-Addukts sind sehr ähnlich (Tab. 11). Die symmetrische Schwingung der Selenverbindung befindet sich bei etwas höherer Energie, was auf eine leicht erhöhte Bindungsstärke der Kohlenstoff-Stickstoff-Dreifachbindung oder eine verminderte Schwingungskopplung hinweisen könnte.

2.4.4 Einfluss des Lösungsmittels auf die NMR-Spektren – Analyse der Strukturen in Lösung

Im Rahmen der NMR-Untersuchungen von Selendicyanidfluorid ist deutlich geworden, dass insbesondere die ^{19}F -NMR-Spektren eine ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit zeigen. So verschieben die axial gebundenen Fluoratome je nach Lösungsmittel über einen Bereich von über 20 ppm und die $^1\text{J}(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F})$ -Kopplungen variieren um bis zu 50 Hz (Tab. 12).

Tab. 12: NMR-Parameter von $\text{SeF}_2(^{13}\text{CN})_2$ in verschiedenen Lösungsmitteln bei -80°C .

δ [ppm] J [Hz]	d_8 -Toluol	DME/ d_8 -Toluol	DME/ d_8 -THF ^[21]	d_5 -Propionitril
$\delta(^{19}\text{F})$	-12,5 (s, breit)	-23,4 (t)	-27,4 (t)	-35,7 (t)
$\delta(^{13}\text{C})$	107 (t)	110 (t)	111 (t)	110 (t)
$^1\text{J}(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F})$	355	377	406	400
$^1\text{J}(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C})$	229	238	242	232
$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})$	17,7	19,2	18	16,6

Die chemische Verschiebung eines Moleküls in verschiedenen Lösungsmitteln lässt sich ausdrücken als

$$\delta = \delta_0 + \delta_s = \delta_0 + \delta_b + \delta_w + \delta_a + \delta_E$$

wobei δ_0 die chemische Verschiebung des isolierten Moleküls („Gasphasenverschiebung“) ist und δ_s den Einfluss des Mediums repräsentiert. Letzterer teilt sich auf in den Anteil der *bulk*-Suszeptibilität des Systems δ_b , der van der Waals-Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelösten Stoff δ_w , der Anisotropie des Lösungsmittels δ_a und der Änderung des elektrischen Feldes durch die Polarität der vorhandenen Moleküle δ_E .^[64]

Die für die in dieser Arbeit durchgeführten NMR-Experimente entscheidenden Effekte sind hierbei die Wechselwirkungen zwischen dem gelösten Molekül ($\text{SeF}_2(\text{CN})_2$) und dem (koordinierenden) Lösungsmittel, was sich hauptsächlich in δ_w niederschlägt, und die stark variierenden dielektrischen Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel, was hauptsächlich δ_E beeinflusst.

Untersuchungen zur Lösungsmittelabhängigkeit der Verschiebungen in ^{19}F -NMR-Spektren weisen auf einen Zusammenhang zur Permittivität (veraltet:

Dielektrizitätskonstante) des Lösungsmittels hin. Je größer diese ist, desto mehr erfolgt eine Verschiebung ins Hochfeld.^[65] Andererseits gibt es Untersuchungen zu Lösungsmittelleffekten auf ^{19}F -NMR-Spektren, die sich auf Strukturparameter der Lösungsmittelmoleküle beziehen und daraus versuchen eine Vorhersage für van der Waals-induzierte Verschiebungen abzuleiten.^[66]

Tab. 13: Relative Permittivität der verwendeten Lösungsmittel bei angegebener Temperatur. Werte für 224 K (-49,2°C) berechnet mit dem in der Literatur angegebenen Polynom. ^[67] ^{19}F -NMR-Parameter von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$ in den entsprechenden deuterierten Lösungsmitteln bei -80°C.

	Toluol	DME	THF	DCM	Propionitril
T [K]	296,35	296,7	295,2	298,0	293,2
ϵ	2,379	7,30	7,52	8,93	29,7
ϵ_T (224 K)	2,57	n.b.	10,37	12,71	39,59
$\delta(^{19}\text{F})$ [ppm]	-12,5	-23,4* ¹	-27,4* ²	-32,5	-35,7
$^1\text{J}(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F})$ [Hz]	355	377* ¹	406* ²	373	400

*¹ Messung in DME/ d_8 -Toluol. *² Messung in DME/ d_8 -THF.

Die Korrelation zwischen den verschiedenen Lösungsmitteln und der resultierenden chemischen Verschiebung ist sehr uneindeutig (Tab. 13). Es erfolgt zwar wie erwartet eine Hochfeldverschiebung mit zunehmender Permittivität, allerdings wäre diese im Falle der Messung in Propionitril ausgeprägter zu erwarten gewesen, besonders da dieses auch koordinierend ist. Dass eine Addukt-Bildung ebenfalls zu Hochfeldverschiebung führt, wird an dem mit 11 ppm recht großem Verschiebungssprung erkennbar, der nur durch Zugabe stöchiometrischer Mengen 1,2-Dimethoxyethan zur d_8 -Toluol-Lösung induziert wurde. Allerdings kann dieser Effekt auch nur begrenzten Einfluss haben, da andernfalls die Verschiebung in Tetrahydrofuran weiter ins Hochfeld reichen müsste. Am meisten Sinn macht hier vermutlich eine ungefähr logarithmische Betrachtung, da die resultierenden Hochfeldverschiebungen bei zunehmender Permittivität geringer werden. Der durch die Koordination verursachte Abschirmungseffekt ist nicht so einflussreich, wie der durch die elektronischen Eigenschaften des Lösungsmittels hervorgerufene Effekt, denn sonst dürfte die Hochfeldverschiebung in Dichlormethan im Vergleich zum Tetrahydrofuran nicht so markant sein, in Propionitril müsste sie dagegen deutlicher ausgeprägt sein.

Dass auch ^{19}F -enthaltene Spin-Spin-Kopplungskonstanten eine Lösungsmittelabhängigkeit zeigen, liegt in vielen Fällen an Wechselwirkungen des Fluoratoms mit den Lösungsmittelmolekülen und sich daraus ergebende Änderungen einerseits in der fluorhaltigen Bindung und andererseits an dessen elektrischem Feld.^[68] Theoretische Betrachtungen haben gezeigt, dass bei polaren Lösungsmitteln Kopplungen mit zunehmender Permittivität des Lösungsmittels positiver werden.^[69] Aber auch koordinative Wechselwirkungen des Lösungsmittels mit dem Kopplungspartner des Fluors wirken sich auf die Bindung aus.^[70]

Eine Steigerung des Betrags der $^1\text{J}(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstanten bei Erhöhung der Permittivität wird auch in den Spektren des Selendicyanidfluorids gefunden (Tab. 13), und zwar um 5% beim Übergang von Toluol mit einer sehr niedrigen zu Dichlormethan mit einer deutlich höheren Permittivität. Sobald jedoch koordinierende Eigenschaften der Solventien hinzukommen, ist kein einfacher Zusammenhang mehr bestimmbar. So ist die gemessene Kopplung in DME/THF (406 Hz), also einer Mischung mit leicht niedrigerer Permittivität als Dichlormethan (373 Hz) 8% größer als in letzterem, aber in Propionitril (400 Hz) mit seiner außerordentlich großen Permittivität und leichter Koordinationsfähigkeit wieder minimal (2%) kleiner. Trotzdem wird vermutet, dass eine Adduktbildung zu einer Vergrößerung der Kopplung führt, da diese in Dichlormethan und DME/Toluol in etwa gleich groß ist, die Permittivität der Dichlormethan-Lösung jedoch deutlich größer sein sollte, weswegen die Vergrößerung der Kopplung um 5% beim Hinzufügen stöchiometrischer Mengen 1,2-Dimethoxyethan zur Toluol-Lösung nicht allein an der Permittivitätsänderung liegen kann.

Wenn auch die dielektrischen Eigenschaften und Wechselwirkungen der Lösungsmittel die Messergebnisse beeinflussen und eine gesicherte Einschätzung der resultierenden Effekte nicht möglich ist, so ist doch der Trend auffällig, dass bei Einsatz eines koordinierenden Solvens der Betrag der $^1\text{J}(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstanten größer wird. Üblicherweise weist eine Vergrößerung der Kopplung auf eine Bindungsverkürzung hin (in SeF_4 sind die äquatorialen Bindungen kürzer^[62] und stärker^[71] und deren $^1\text{J}(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F}_{\text{eq}})$ -Kopplung viel größer^[72] als die axialen). Die Einkristallstrukturanalysen der THF- und Propio-

nitril-Addukte geben dies auch wieder. Die darin bestimmten Se–F-Bindungslängen sind im THF-Addukt etwa 0,02 Å kürzer als im Propionitril-Addukt.

Der ^{13}C -Kern wird weniger stark von Lösungsmittelleffekten beeinflusst. Gegenüber der Messung in Toluol erfolgt nur eine leichte Hochfeldverschiebung um drei bis vier ppm, wenn ein koordinierendes Solvens eingesetzt wird. Die $^1\text{J}(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C})$ -Kopplung wird mit zunehmender Koordinationsfähigkeit des verwendeten Lösungsmittels bzw. -gemisches größer. Dies ist im Einklang mit den Beobachtungen in den ^{19}F -NMR-Spektren.

Stellt man nun an dieser Stelle erneut die Frage nach der sterischen Wirksamkeit des freien Elektronenpaares (Vgl. Kapitelende 2.4.2), so können die Ergebnisse nur dahingehend interpretiert werden, dass es durch die Koordination der Solventien nicht in ein kugelsymmetrisches s-Orbital des zentralen Selenatoms gezwungen wird, da andernfalls eine Bindungsverlängerung und damit Verkleinerung der Kopplungskonstanten resultieren würde, was nicht der Fall ist.

2.4.5 Fazit des Vergleichs

Der während der experimentellen Arbeiten entstandene Eindruck, dass die Solvate mit Sauerstoffdonoratomen stabiler sind, lässt sich an Hand der Einkristallstrukturanalysen leider nicht verifizieren, da die Unterschiede in den ermittelten Bindungsparametern zu gering sind. Lediglich die in diesen sehr zahlreich vorkommenden Fluor- (und auch Stickstoff-) Wasserstoff-Kontakte könnten eine Stabilisierung gegenüber den Nitril-Solvaten anzeigen.

Allerdings deuten die Ergebnisse der NMR-Messungen eine Stabilisierung durch Solvation an. Da hier aber eine Vielzahl von Faktoren die Daten beeinflussen, wie z.B. die Lösungsmittel mit all ihren (elektronischen) Eigenschaften als auch das nicht starre Molekül selbst, kann die Einschätzung nicht validiert werden.

Für einen besseren Vergleich fehlt bislang z.B. die Einkristallstrukturanalyse eines Toluol-Addukts von Selenicyaniddifluorid, dessen Kristallisation diffizil ist.

In den letzten Jahren mehren sich in der Literatur die Beispiele für ein Aufbrechen des meist als einfach und proportional betrachteten Zusammenhangs zwischen Bindungsstärke und Bindungslänge, insbesondere bei Beteiligung von sehr elektronegativen Liganden.^[73] Es ist vorstellbar, dass auch im Selen-

dicyaniddifluorid diese empirische Korrelation an ihre Grenzen stößt und deshalb eine Interpretation bezüglich der Stabilität erschwert wird.

2.5 Zerfall von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$

Wenn auch Selendicyaniddifluorid im Gegensatz zu Selentetracyanid zielgerichtet synthetisierbar und mittels verschiedener spektroskopischer Methoden untersuchbar ist, so ist es trotz allem thermisch instabil. Als gesichert ist anzunehmen, dass Selentetracyanid in Selendicyanid und Dicyan zerfällt.^[4,21]

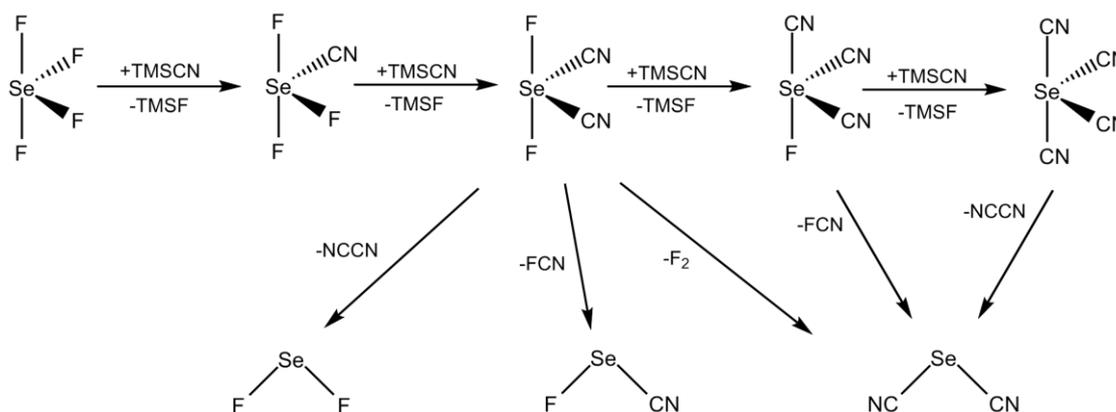


Abb. 26: Reaktionsschritte von SeF_4 zu Se(CN)_4 und theoretisch mögliche einfache Zerfallswege.

Aber auch bei der Zersetzung von Selendicyaniddifluorid entsteht Selendicyanid, was an Hand der ^{13}C - und ^{77}Se -NMR-Spektren nachweisbar ist. Allerdings ist eine Abspaltung von molekularem Fluor (Vgl. Abb. 26) chemisch unwahrscheinlich.^[63] Daher tritt in diesem Fall vermutlich ein anderer Zerfallsmechanismus auf, den es zu untersuchen galt.

2.5.1 Ergebnisse der NMR-Untersuchungen

^{13}C -angereichertes Selendicyaniddifluorid wurde zunächst in einer Mischung aus 1,2-Dimethoxyethan in d_8 -Toluol und ein weiteres Mal in d_5 -Propionitril bei -78°C synthetisiert. Anschließend wurden diese Reaktionslösungen auf Raumtemperatur gebracht, um den Zerfall zu provozieren. Die Analyse erfolgte mittels ^{19}F -, ^{13}C -, ^{77}Se -, ^{29}Si - und ^1H -NMR-Spektroskopie bei -80°C .

Im Falle der DME/ d_8 -Toluol-Lösung wurden bereits zu Beginn der Untersuchung neben dem $\text{SeF}_2(^{13}\text{CN})_2$ erste Anteile von $\text{Se}(^{13}\text{CN})_2$ und Dicyan als typische Zersetzungsprodukte von $\text{Se}(^{13}\text{CN})_4$ gefunden. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt Signale nur für das Produkt und das Nebenprodukt TMSF . Da im ^{13}C -NMR-Spektrum auch kein TMS^{13}CN mehr detektierbar ist, kann von einem vollständigen Umsatz zu $\text{SeF}_2(^{13}\text{CN})_2$ ausgegangen werden. Nach 15 Minuten bei Raum-

temperatur ist deutlich ein Abbau von $\text{SeF}_2(^{13}\text{CN})_2$ erkennbar, der aber noch nicht vollständig ist. Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt das Signal von $\text{Se}(^{13}\text{CN})_2$ eine größere Intensität als vor dem Zerfall, während jene des Signals des Dicyan nicht zugenommen hat. Zusätzlich wird nun auch Fluorcyan gefunden. Desweiteren finden sich im ^{19}F -NMR-Spektrum auch Signale für SeOF_2 , SeF_4 und $\text{F}_2\text{Se}=\text{N}-^{13}\text{CF}_3$, wobei die beiden letztgenannten in einem ähnlichen Intensitätsverhältnis auftauchen (Integralverhältnis 2 ($\text{SeF}_4\text{-F}_{\text{ax}}$) : 2 ($\text{SeF}_4\text{-F}_{\text{eq}}$): 2 (F_2Se) : 3 (CF_3)). Unklar ist bislang das Auftauchen weiterer Dublett-Signale (3 größere und mind. 3 kleinere), die im für CF_3 -Gruppen typischen Bereich zwischen -46 und -67 ppm liegen. Lässt man den Zerfall voranschreiten und die Probe weitere 15 Minuten bei Raumtemperatur stehen, werden die Intensitäten der Signale sämtlicher eben genannter Selen- und CF_3 -Verbindungen im ^{19}F -NMR-Spektrum etwas größer, wobei hierzu das TMSF als Vergleichsstandard diene. Nach fünf Stunden bei Raumtemperatur ist der Abbau des $\text{SeF}_2(^{13}\text{CN})_2$ vollständig, auch Fluorcyan wird nun nicht mehr detektiert, während die restlichen Signale wie schon zuvor eine etwas höhere Intensität zeigen. Allerdings erscheint die Intensitätserhöhung der Signale des SeF_4 nicht mehr parallel zu jenen des $\text{F}_2\text{Se}=\text{N}-^{13}\text{CF}_3$, sondern etwas geringer.

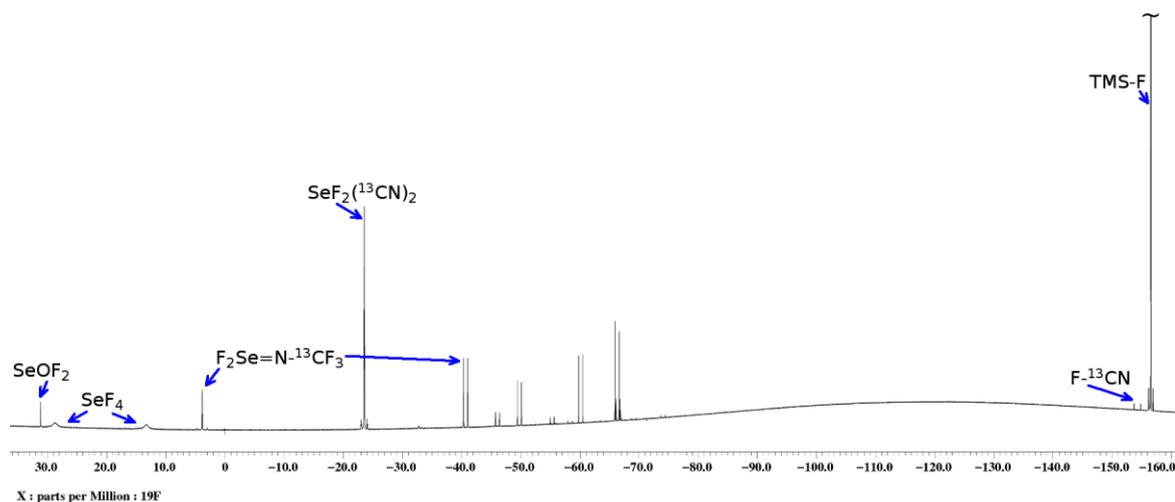


Abb. 27: ^{19}F -NMR des Zerfalls von $\text{SeF}_2(^{13}\text{CN})_2$ in $\text{DME}/d_8\text{-Toluol}$ bei -80°C (nach 30 min RT aufgenommen). Das Signal des TMSF wurde auf halber Höhe abgeschnitten. Der breite „Berg“ bei etwa -120 ppm wird vom PFA (Vgl. Kap. 5.1.3) verursacht.

Bei der Reaktion in d_5 -Propionitril wird die Umsetzung nur mit 1,7 Äquivalenten TMS^{13}CN durchgeführt und die Probe lediglich vor und nach dem Zerfall vermessen. Dabei zeigt sich zu Beginn, dass das eingesetzte TMS^{13}CN

quantitativ zu $\text{SeF}_2(^{13}\text{CN})_2$ umgesetzt wird, sodass noch SeF_4 „übrig“ ist. $\text{Se}(^{13}\text{CN})_2$ und Dicyan sind nur in sehr geringen Intensitäten, deutlich weniger als im Falle der oben beschriebenen Reaktion, im ^{13}C -NMR-Spektrum zu erkennen. Nach der durch sechsstündiges Stehen lassen bei Raumtemperatur forcierten Zersetzung sind auch hier $\text{Se}(^{13}\text{CN})_2$, ein wenig Dicyan, SeF_4 , etwas SeOF_2 und $\text{F}_2\text{Se}=\text{N}-^{13}\text{CF}_3$ zusätzlich zu schon vorhandenem TMSF zu finden, verglichen mit der oben beschriebenen Reaktion in $\text{DME}/d_8\text{-Toluol}$ jedoch etwa dreimal so viel $\text{F}_2\text{Se}=\text{N}-^{13}\text{CF}_3$ und deutlich weniger undefinierbare CF_3 -Gruppen.

2.5.2 Mechanistische Schlussfolgerung, Schwefel-Analogie

Grundsätzlich ist davon auszugehen, dass Selendicyaniddifluorid mit den entsprechenden einfach und dreifach substituierten Molekülen ein dynamisches Gleichgewicht entsprechend Abbildung 28 bildet.

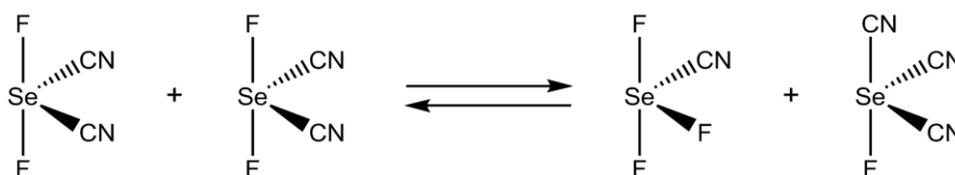


Abb. 28: Gleichgewicht zwischen den verschiedenen substituierten Selen(IV)cyanidfluoriden.

Damit lassen sich die in Kapitel 2.5.1 vorgestellten Beobachtungen und die Bildung des Trifluormethyliminoselendifluorid verstehen, wie im Folgenden ausgeführt wird. Hilfreich ist hierfür insbesondere, dass die Synthese des Schwefel-Analogons bekannt ist und es Untersuchungen zur Reaktion von Schwefeltetrafluorid mit organischen Nitrilen gibt, die zunächst kurz vorgestellt werden.

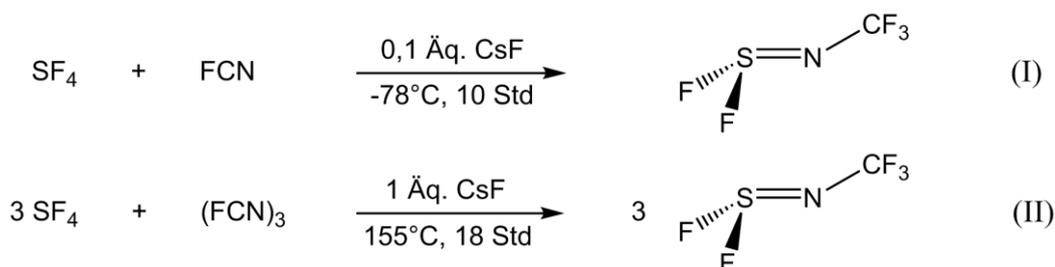


Abb. 29: Literaturbekannte Darstellungsmöglichkeiten für Trifluormethyliminoschwefeldifluorid. (I) nach Schachner und Sundermeyer 1981 (Ausbeute: 54%),^[74] (II) nach Griffiths und Sturman 1969 (Ausbeute: 96%, 65% bei 13 Std. Reaktionszeit)^[75].

Abbildung 29 zeigt die literaturbekannten Synthesen des Trifluormethyliminoschwefeldifluorid aus Schwefeltetrafluorid und Fluorcyan^[74] bei tiefen Temperaturen bzw. mit Cyanurfluorid^[75] bei deutlich höheren Temperaturen, wobei letztgenannte Route zusätzlich stöchiometrische Mengen an Cäsiumfluorid benötigt, während bei Einsatz des schwierig zu handhabenen monomeren Fluorcyan katalytische Mengen ausreichen.

Erste Überlegungen zum Mechanismus der Reaktion von Schwefeltetrafluorid mit Nitrilen wurden schon 1960 von Smith und Tullock veröffentlicht, die im Rahmen jener Arbeiten das Trifluormethyliminoschwefeldifluorid auf vielen verschiedenen Wegen synthetisieren und auch isolieren konnten. Es wird angenommen, dass das SF₄ an die Dreifachbindung des Nitrils addiert, wobei die SF₃-Gruppe an den Stickstoff und das Fluor an den Kohlenstoff gebunden wird (Vgl. Abb. 30). Anschließend kommt es zu einer intramolekularen Umlagerung, durch die das Iminoschwefeldifluorid gebildet wird.^[76] Andererseits beschreiben Griffiths und Sturman, dass sie bei der Umsetzung von Cyanurfluorid ebenso hohe Ausbeuten erhalten, wenn sie aus dem Cäsiumfluorid und dem Schwefeltetrafluorid zunächst das Salz CsSF₅ darstellen und dieses in reiner Form einsetzen. Damit wäre das SF₅⁻ ein wichtiger Baustein des Mechanismus.^[75] Unklar ist, wie diese beiden Beobachtungen zusammenpassen, möglicherweise reichen Spuren von Fluoridionen, um das organische Nitril zu „aktivieren“ und die Reaktion zu induzieren.

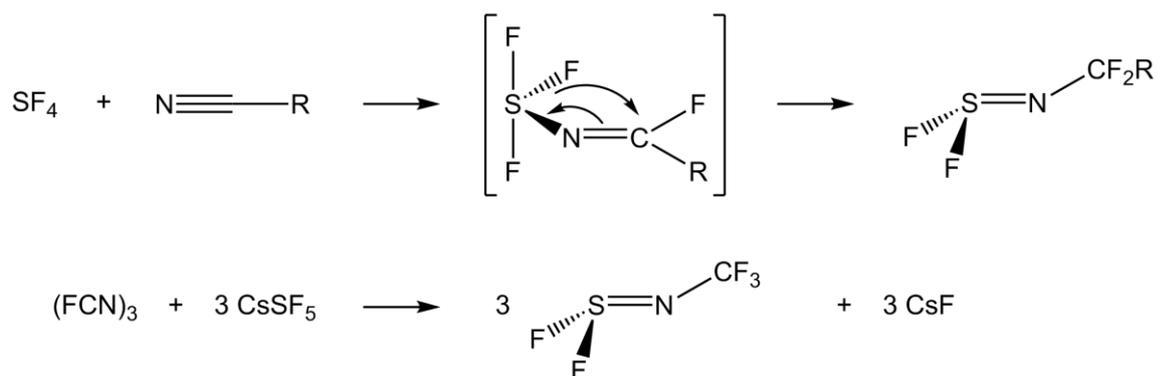


Abb. 30: Beschriebene Mechanismen zur Bildung von Organodifluor-^[76] bzw. Trifluormethyliminoschwefeldifluorid^[75].

Da beim Zerfall von SeF₂(CN)₂ Fluorcyan an Hand seiner NMR-Daten eindeutig nachgewiesen wird, kann davon ausgegangen werden, dass die Bildung des Trifluormethyliminoselendifluorids analog zu der des Trifluormethyliminoschwefeldifluorids abläuft. Theoretisch gäbe es zwei Möglichkeiten zur Bildung von

Fluorcyan. Einmal könnte es direkt aus $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$ durch einen apikalen-äquatorialen Zerfallsweg entstehen, wobei sich als Nebenprodukt $\text{Se}^{\text{II}}\text{F}(\text{CN})$ bilden müsste (Vgl. Abb. 26). Dieses wird allerdings in keinem NMR-Spektrum nachgewiesen, auch sind Selen(II)fluoride extrem selten, da außerordentlich instabil.^[77] Stattdessen wird wohl eher der Zerfall von $\text{SeF}(\text{CN})_3$ von statten gehen. Zwar ist auch dieses nicht nachweisbar, jedoch werden seine Zersetzungsprodukte $\text{Se}(\text{CN})_2$ und Fluorcyan gefunden. Die Instabilität des dreifachsubstituierten $\text{SeF}(\text{CN})_3$ wurde auch schon in früheren Arbeiten beobachtet.^[44] Die in den NMR-Spektren detektierte Menge an Fluorcyan ist klein, was bedeutet, dass es relativ schnell abreagiert, was sich mit den Beobachtungen in der oben vorgestellten Literatursynthese von Trifluormethyl- iminoschwefeldifluorid deckt. Ein Zerfall von $\text{SeF}(\text{CN})_3$ erklärt auch, wie es zur Bildung der doch beträchtlichen Mengen $\text{Se}(\text{CN})_2$ kommt. Die Zusammenstellung dieser Ergebnisse führt zu der in Abbildung 31 gezeigten Reaktionsgleichung. Gegebenenfalls benötigte katalytische Mengen an Fluoridionen (Vgl. Reaktion (I) in Abb. 29) sind aufgrund der experimentellen Handhabung des SeF_4 (Vgl. Kap. 5) höchstwahrscheinlich vorhanden.

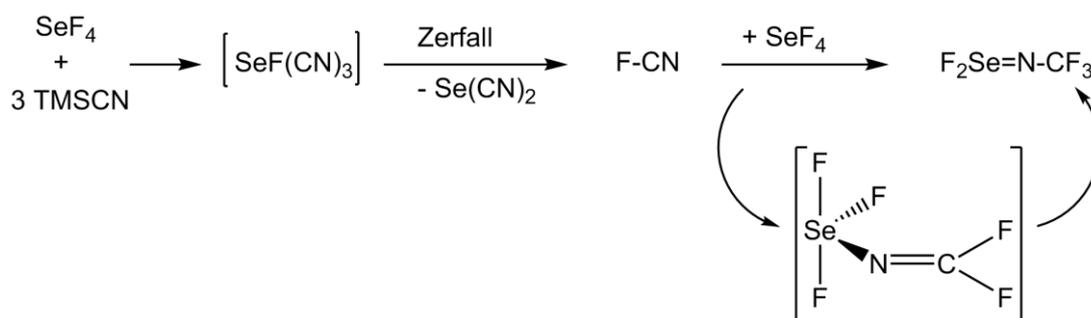


Abb. 31: Bildung von Trifluormethyliminoselendifluorid.

In der Summe ergibt sich daraus, dass zur Bildung von Trifluormethyliminoselendifluorid die ideale Menge Trimethylsilylcyanid bei 1,5 Äquivalenten bezogen auf Selentetrafluorid liegt. Aus den durchgeführten NMR-Experimenten kann auch dies bestätigt werden. Wenn volle zwei Äquivalente Trimethylsilylcyanid eingesetzt werden, entstehen während des Zerfalls mehrere „undefinierbare“ CF_3 -Gruppen, deren Bildungsursache wahrscheinlich in überschüssigen Fluorcyan zu suchen ist. Dies wird deutlich, wenn man die intermolekulare Reaktion von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$ zu $\text{SeF}(\text{CN})_3$ betrachtet (Abb. 32).

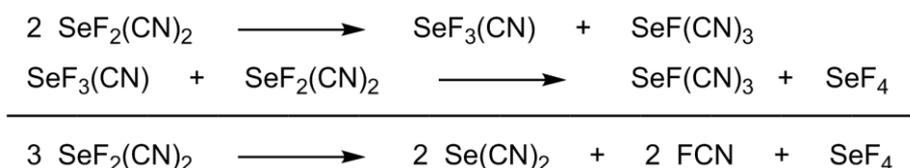


Abb. 32: Intermolekularer Zerfall von Selendicyaniddifluorid.

So entstehen dabei zwei Moleküle Fluorcyan, aber nur ein Molekül Selentetrafluorid, sodass nur ein Molekül Fluorcyan entsprechend der hier diskutierten Reaktion zum Trifluormethyliminoselendifluorid abreagieren kann. Werden dagegen weniger als zwei Äquivalente Trimethylsilylcyanid eingesetzt, wie im Falle der Zerfallsuntersuchung in d_5 -Propionitril, ist schon zu Beginn des Zerfalls Selentetrafluorid vorhanden um mit entstehendem Fluorcyan zu reagieren, sodass weniger Nebenprodukte entstehen.

2.5.3 NMR von $F_2\text{Se}=\text{N}-^{13}\text{CF}_3$

Die bislang unbekannte Verbindung Trifluormethyliminoselendifluorid konnte anhand ihrer ^{19}F -, ^{13}C - und ^{77}Se -NMR-Spektren durch Vergleich mit dem bekannten Schwefelanalogon und verwandten Imino-Selen-Verbindungen nachgewiesen werden. Die Daten sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Tab. 14: ^{19}F -NMR-Daten von $F_2\text{Se}=\text{N}-^{13}\text{CF}_3$ im Vergleich mit verschiedenen literaturbekannten Imino-Schwefel- und -Selen-Verbindungen.

	$\delta(^{19}\text{F})$ (EF_2)	$\delta(^{19}\text{F})$ (CF_3)
$F_2\text{Se}=\text{N}-^{13}\text{CF}_3$ (d_5 -Propionitril, -80°C)	2,3 ppm (s) $1J(^{19}\text{F}-^{77}\text{Se}) = 692 \text{ Hz}$	-41,9 ppm (d) $1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 260 \text{ Hz}$
$F_2\text{Se}=\text{N}-^{13}\text{CF}_3$ (DME/ d_8 -Toluol, -80°C)	-3,9 ppm (s) $1J(^{19}\text{F}-^{77}\text{Se}) = 640 \text{ Hz}$	-40,7 ppm (dt) $1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 262 \text{ Hz}$ $4J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 11,6 \text{ Hz}$
$F_2\text{Se}=\text{N}-\text{TeF}_5$ [28]	38,0 ppm (breit) $1J(^{19}\text{F}-^{77}\text{Se}) = 808,4 \text{ Hz}$	—
$F_2\text{S}=\text{N}-\text{TeF}_5$ [28]	66,2 ppm	—
$F_2\text{S}=\text{N}-\text{CF}_3$ [74]	49,7 ppm (q) $4J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 9,8 \text{ Hz}$	-49,4 ppm (t) $4J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 11,3 \text{ Hz}$
$\text{Cl}_2\text{Se}=\text{N}-\text{CF}_3$ [79]	—	-50,6 ppm (s) $3J(^{19}\text{F}-^{77}\text{Se}) = 35 \text{ Hz}$

In d_5 -Propionitril zeigt die Verbindung aufgrund der ^{13}C -Anreicherung für die CF_3 -Gruppe ein Dublett bei -42 ppm mit einer typischen Kopplungskonstante von 260 Hz und einer zu erahrenden Triplettfeinaufspaltung in der Größenordnung von etwa 10 Hz für die ^4J -Kopplung zu den beiden Selen-gebundenen Fluoratomen. Letztere zeigen ein leicht verbreitertes Singulett im tieferen Feld, bei $2,3$ ppm, mit deutlich erkennbaren Satelliten für die Kopplung zu dem benachbarten Selenatom. Diese beträgt knapp 700 Hz und ist damit etwas mehr als 100 Hz kleiner als jene in $\text{F}_2\text{Se}=\text{N}-\text{TeF}_5$ [28]. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist das Quartett der $^{13}\text{CF}_3$ -Gruppe bei $123,6$ ppm im mittleren, erwarteten Feld zu finden, ähnlich der Schwefel-analogen Verbindung, deren Verschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum $118,2$ ppm [78] beträgt. Im Falle der Messung in DME/ d_8 -Toluol wird die Aufspaltung der ^4J -Kopplung der Fluoratome aufgelöst und diese zu $11,6$ Hz bestimmt, womit sie sehr ähnlich der in $\text{F}_2\text{S}=\text{N}-\text{CF}_3$ [74] ist.

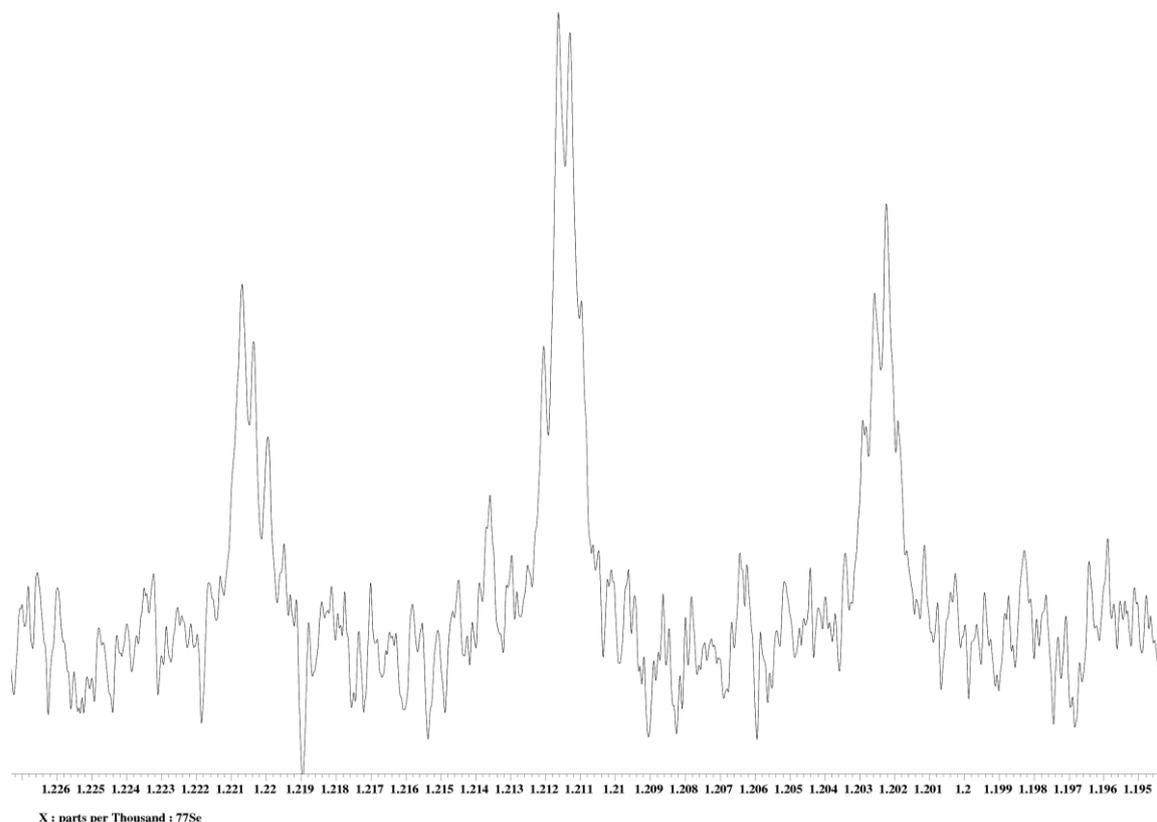


Abb. 33: ^{77}Se -NMR von $\text{F}_2\text{Se}=\text{N}-^{13}\text{CF}_3$ in d_5 -Propionitril bei -80°C .

Das ^{77}Se -NMR-Spektrum (Abb. 33) zeigt die große Triplett-Aufspaltung durch die beiden geminalen Fluoratome und eine sehr unübersichtliche Feinaufspaltung durch die Kopplung zu der vicinalen $^{13}\text{CF}_3$ -Gruppe, die das Signal nochmal in ein

Quartett vom Dublett aufspaltet. Die Peaklage ist mit 1212 ppm im Bereich der Verschiebung für Selen-Halogen-Verbindungen der Oxidationsstufe IV^[80] und vergleichbar mit der des Cl₂Se=N-CF₃, welches zu 1073 ppm^[79] verschiebt.

2.5.4 Solvate von Se(CN)₂

Auch an C_{2v}-symmetrischen Pseudohalogenidverbindungen des Selens in der Oxidationstufe +II, worin es zwei freie Elektronenpaare besitzt, lässt sich Pseudopolymorphie untersuchen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dazu zwei verschiedenartige Koordinationsmöglichkeiten des 18-Krone-6-Moleküls beobachtet, die hier vorgestellt und mit dem schon bekannten 1,2-Dimethoxyethanaddukt sowie dem solvensfreien Molekül Se(CN)₂ verglichen werden.

Für die Festkörperstruktur von reinem Se(CN)₂ existiert eine etwas widersprüchliche Literaturdatenlage, deren wichtigste Parameter in Tabelle 15 zusammengefasst sind. Aus den 1960er Jahren gibt es zwei Einkristallstrukturbestimmungen, die sich im Detail unterscheiden. Während Hazell Se(CN)₂ als C_s-symmetrisches Molekül beschreibt,^[1] kommen Linke und Lemmer zu dem Schluss eines „Selenocyanid“,^[2] also eine Art Interpseudohalogenverbindung aus Cyanid (CN⁻) und Selenocyanat (SeCN⁻) mit deutlich ionischem Anteil in einer der Se–C-Bindungen. Die Elementarzellen beider Strukturen haben die gleichen Zellkonstanten, der Unterschied beider Lösungen liegt lediglich in der Abwesenheit einer Spiegelebene und damit der Aufhebung der C-Zentrierung in der Raumgruppe Pbc_a gegenüber Cm_ca, wodurch das Molekül Se(CN)₂ selbst nicht mehr spiegelsymmetrisch sein muss. Klapötke *et al.* haben 2008 im Rahmen ihrer Se(CN)₄-Syntheseveruche Se(CN)₂ aus Dichlormethan kristallisiert und erneut eine röntgenographische Einkristallstrukturanalyse durchgeführt, wobei sie zwar die gleiche Raumgruppe, Pbc_a, wie Linke und Lemmer bestimmt haben, die Molekülstruktur selbst, mit Ausnahme des C_{CN}–Se–C_{CN}-Bindungswinkels, allerdings eher der von Hazell publizierten entspricht.^[4] In allen Beschreibungen übereinstimmend wird jedoch von sekundären Se–N-Kontakten zwischen benachbarten Molekülen berichtet, die deutlich unter der Summe der van-der-Waals-Radien von Selen und Stickstoff mit 3,45 Å^[57] liegen.

Tab. 15: Bindungsparameter der publizierten Festkörperstrukturen von $\text{Se}(\text{CN})_2$.

Abstände [Å] Winkel [°]	Hazell ^[1] (273 K)	Linke, Lemmer ^[2] (243 K)	Klapötke <i>et al.</i> ^[4] (200 K)
Raumgruppe	Cmca	Pbca	Pbca
a =	8,71	8,71	8,632
b =	6,98	6,98	6,847
c =	13,41	13,41	12,8151
Se - C _{CN}	1,86	2,08 / 2,01	1,862 / 1,870
C _{CN} - N1/2	1,42	1,07 / 1,27	1,138 / 1,131
Se - N	2,35	2,81 / 2,74	2,813 / 2,835
C _{CN} - Se - C _{CN}	119	99	91
Se - C _{CN} - N	177	168 / 155	179 / 176

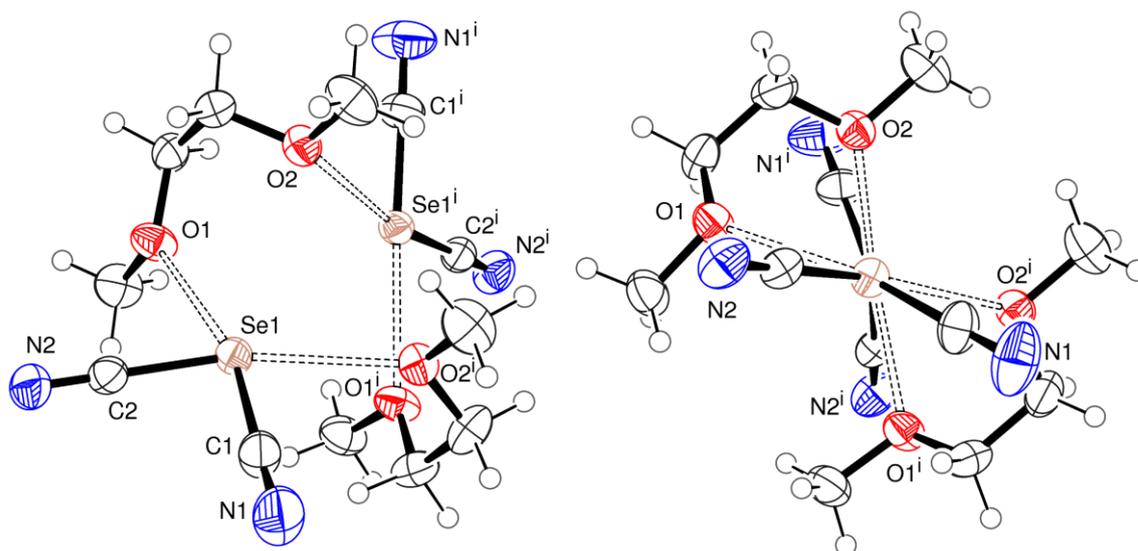


Abb. 34: $(\text{Se}(\text{CN})_2 \cdot \text{DME})_2$. Rechts ist das um ungefähr 45° gedrehte Molekül dargestellt, so dass die beiden Selenatome übereinander liegen. Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül, mit ⁱ gekennzeichnete Atome sind durch eine zweizählige Drehachse erzeugt.^[44]

Mit 1,2-Dimethoxyethan als Koordinationsmittel kristallisiert Selendicyanid unter Ausbildung von sehr kurzen Se–O–Abständen um 2,7 Å als ringförmiges Dimer, gezeigt in Abbildung 34. Die Koordinationssphäre am Selen ist näherungsweise quadratisch planar, der Winkel zwischen der C_{CN}–Se–C_{CN}- und der O–Se–O-Ebene liegt bei 7° .^[44]

Tab. 16: Bindungsparameter von $(\text{Se}(\text{CN})_2\text{-DME})_2$.^[44]

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Se - C _{CN}	1,858 / 1,867	C _{CN} - Se - C _{CN}	90,2
Se - O1/2 ⁱ	2,728 / 2,703	O1 - Se - O2 ⁱ	118
C _{CN} - N	1,14	Se - C _{CN} - N	178
Se - Se	4,098	(CSeC) - (OSeO)	7

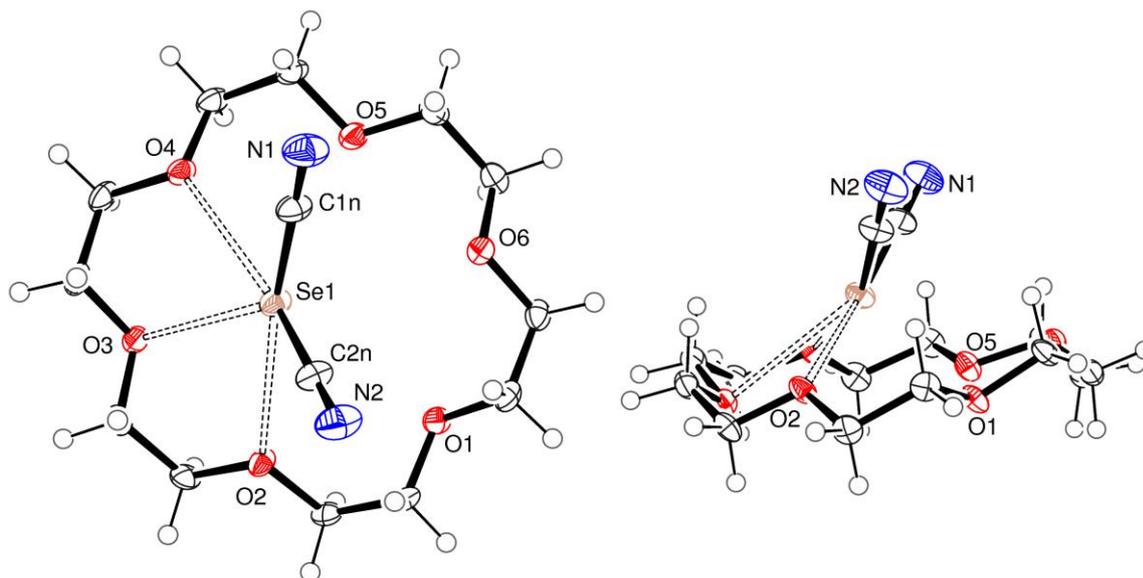


Abb. 35: $\text{Se}(\text{CN})_2\cdot 18\text{-Krone-6}$ ("Modifikation 1"). Rechts ist das um ungefähr 90° gedrehte Molekül dargestellt. Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

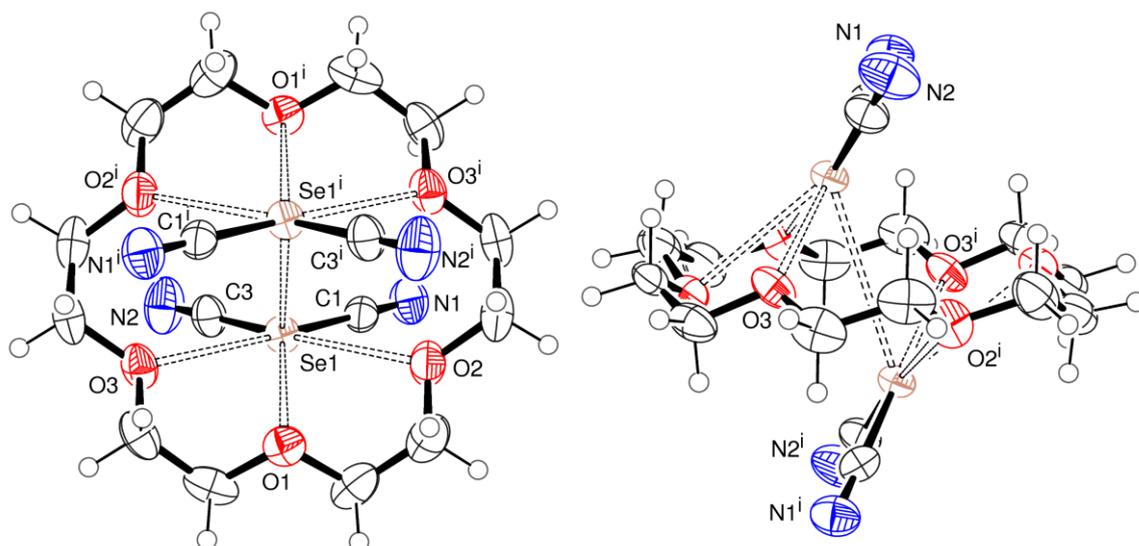


Abb. 36: $(\text{Se}(\text{CN})_2)_2\cdot 18\text{-Krone-6}$ ("Modifikation 2"). Rechts ist das um zweimal ungefähr 90° gedrehte Molekül dargestellt. Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül, mit ⁱ gekennzeichnete Atome sind durch ein Inversionszentrum erzeugt.

In beiden 18-Krone-6-Addukten (Abb. 35 & 36) ist erkennbar, dass die Ringgröße von 18-Krone-6 zu groß für das Selenatom ist, was dazu führt, dass pro Selenatom nur zu drei der sechs Sauerstoffatome Koordinationsbindungen ausgebildet werden, wobei die mittlere immer die längste der drei Se–O-Bindungen ist.

In Modifikation 2 kommt es zusätzlich zu einer Koordination eines zweiten Selendicyanidmoleküls auf der gegenüberliegenden Seite des Kronenethers an die von dem ersten $\text{Se}(\text{CN})_2$ ungebundenen Sauerstoffatome. Dies führt zu der Ausbildung eines Se–Se-Kontaktes durch den Ring mit einem Abstand von 3,6 Å, der kleiner ist als die Summe der van der Waals-Radien zweier Selenatome (3,8 Å^[57]), und der Verlängerung der Se–O-Abstände zu den jeweils unkoordinierten Sauerstoffatomen des Kronenethers, sowie einer leichten Verkürzung der Se–O-Bindungen. Damit geht auch eine bessere Planarität einher, der Winkel zwischen der $\text{C}_{\text{CN}}\text{–Se–C}_{\text{CN}}$ - und der O–Se–O-Ebene der äußeren koordinierten Sauerstoffatome sinkt um 9° gegenüber der Modifikation 1 (Vgl. Abb. 35 & 36 sowie Tab. 17).

Tab. 17: Bindungsparameter von $\text{Se}(\text{CN})_2 \cdot 18\text{-Krone-6}$ ("Modifikation 1") und $(\text{Se}(\text{CN})_2)_2 \cdot 18\text{-Krone-6}$ ("Modifikation 2"). Werte ohne Standardabweichung wurden mit Hilfe von Ortep (siehe Kap. 5.1.3) bestimmt.

Abstände [Å] Winkel [°]	$\text{Se}(\text{CN})_2 \cdot 18\text{-Krone-6}$ ("Modifikation 1")	$(\text{Se}(\text{CN})_2)_2 \cdot 18\text{-Krone-6}$ ("Modifikation 2")
Se - C_{CN}	1,871 (4) / 1,863 (4)	1,842 (5) / 1,848 (5)
Se - $\text{O}_{\text{gebunden}}$	2,873 / 2,938 / 3,040	2,867 / 2,899 / 3,028
Se - $\text{O}_{\text{ungebunden}}$	3,400 / 3,463 / 3,476	3,625 / 3,690 / 3,719
$\text{C}_{\text{CN}} - \text{N}1/2$	1,121 (5) / 1,140 (5)	1,141 (6) / 1,120 (6)
Se - Se	—	3,610
$\text{C}_{\text{CN}} - \text{Se} - \text{C}_{\text{CN}}$	88,9 (2)	90,1 (2)
O - Se - O	113	110
Se - $\text{C}_{\text{CN}} - \text{N}$	179,3 (4) / 179,6 (4)	179,0 (4) / 178,0 (4)
(CSeC) - (OSeO)	13	4

Im Vergleich zum 1,2-Dimethoxyethan-Addukt sind die Se–O-Bindungen der Kronenether-Addukte deutlich länger, was darauf schließen lässt, dass durch die freie Beweglichkeit des DME-Moleküls eine bessere Koordination erreicht wird.

Die Cyanidgruppen in allen drei Solvaten können als ideal beschrieben werden, auch wenn es in den Kronenether-Addukten minimal verschieden lange C–N-Bindungen gibt. Diese sind jedoch nicht annähernd so markant wie in der von Linke und Lemmer bestimmten Struktur von unsolvatisiertem $\text{Se}(\text{CN})_2$. Eine auffällige Übereinstimmung findet sich in den $\text{C}_{\text{CN}}\text{–Se–C}_{\text{CN}}$ -Bindungswinkeln beim Vergleich der solvatisierten Moleküle mit der von Klapötke *et al.* beschriebenen Struktur.

In den eingangs vorgestellten Strukturbestimmungen des $\text{Se}(\text{CN})_2$ zeigt sich an Hand der Se–N-Kontakte schon, dass am Selenatom zusätzliche Koordination möglich und auch bevorzugt ist. Die Sauerstoffdonatoren der Solvensmoleküle koordinieren an derselben Position in der Ebene der Cyanidgruppen zwischen den beiden freien Elektronenpaaren am Se^{II}.

Selendicyanid wurde auch im Kontext des σ -hole-Konzepts diskutiert. Mit diesem bieten Politzer und Murray einen Ansatz zur Erklärung des Auftretens schwacher gerichteter Wechselwirkungen, denn obgleich divalente Chalkogen(II)-verbindungen zwei freie Elektronenpaare besitzen, neigen nicht wenige von ihnen zur Ausbildung nicht-kovalenter Wechselwirkungen zu einem freien Elektronenpaar eines Nukleophils. Als Ursache wurde ein sogenanntes σ -hole ausgemacht, womit positive Regionen (kleine „Löcher“) auf der elektrostatischen Potentialoberfläche des Chalkogens gemeint sind. Diese sind umso größer, je elektronenziehender die Substituenten sind. Charakteristisch sind Abstände kürzer als die einfache Summe der van der Waals-Radien, jedoch nicht kürzer als 70% davon und die annähernde Linearität des Kontakts, bezogen auf Selendicyanid ist die Richtung der Wechselwirkung jeweils die Verlängerung der Cyanid-Bindung.^{[3],[81]}

Tab. 18: Bindungsparameter der gerichteten nicht-kovalenten Wechselwirkungen der $\text{Se}(\text{CN})_2$ -Solvate. Σ (vdW Se–O) = 3,4 Å (70% \pm 2,4 Å).

	$(\text{Se}(\text{CN})_2 \cdot \text{DME})_2$	$\text{Se}(\text{CN})_2 \cdot 18\text{-K-6}$	$(\text{Se}(\text{CN})_2)_2 \cdot 18\text{-K-6}$
Se - O [Å]	2,73 / 2,70	2,87 / 2,94	2,90 / 2,87
$\text{C}_{\text{CN}} - \text{Se} - \text{O}$ [°]	164 / 166	167 / 161	167 / 172

Alle hier vorgestellten Selendicyanid-Solvat-Strukturen lassen sich mit Hilfe des σ -hole-Konzepts beschreiben. Die Selen-Sauerstoff-Abstände sind mit 2,7 bis 2,9 Å innerhalb des beschriebenen Rahmens, der in diesem Fall zwischen 2,4

und 3,4 Å liegt. Die Abweichung von der Linearität beträgt maximal 11% bzw. 19° absolut (Vgl. Tab. 18).

2.6 Isocyanate

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Reaktion von Selen- (und Schwefel-)tetrafluorid mit Trimethylsilylisocyanat vorgestellt.

2.6.1 *N*-Fluorformyliminoschwefeldifluorid

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, sind Chalkogenisocyanate nicht sehr zahlreich und in den meisten Fällen recht instabil bezüglich Polymerisationsreaktionen. Eine weitere „Zersetzungs“reaktion ist schon 1965 von Clifford und Kobayashi bei der Reaktion von SF₄ mit u.a. Si(NCO)₄ beobachtet worden, die als Produkt *N*-Fluorformyliminoschwefeldifluorid (FC(O)N=SF₂) liefert.^[82] Eine analoge Selenverbindung ist nicht bekannt.

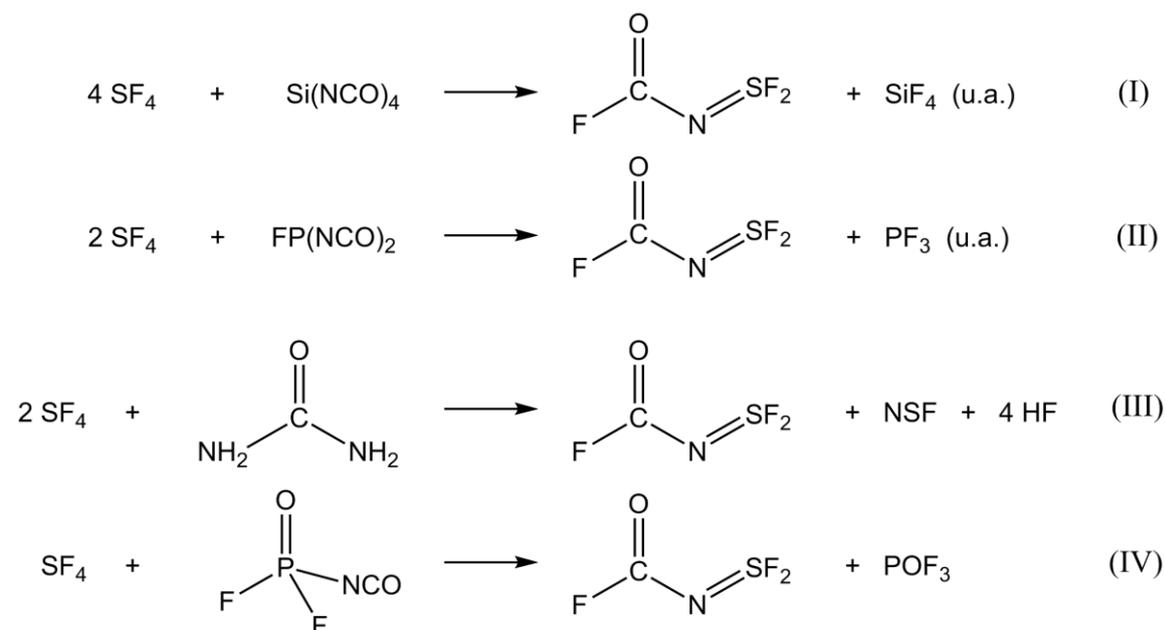


Abb. 37: Literaturbekannte Darstellungsmöglichkeiten von *N*-Fluorformyliminoschwefeldifluorid. (I) und (II) nach Clifford und Kobayashi;^[82] (III) und (IV) nach Biermann und Glemser.^[83] Reaktion (I) ist 1986 in die Inorg. Syntheses aufgenommen worden.^[84]

Ausgehend von FC(O)N= SX₂ (X = F, Cl) wurden von Mews zwei der wenigen Beispiele von Schwefel(IV)isocyanat-Verbindungen in Form der AsF₆⁻-Salze von X₂S(NCO)⁺ synthetisiert.^[32]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde SF₄ mit Trimethylsilylisocyanat zur Reaktion gebracht um einen Fluor/Isocyanat-Austausch zu erhalten. Bei tiefen Temperaturen wurde jedoch keine Reaktion beobachtet. Erwärmen der Probe auf

4°C führte dann zur Bildung von *N*-Fluorformyliminoschwefeldifluorid, dessen gemessene ¹⁹F-NMR-Daten im Vergleich mit Literaturangaben in Tabelle 19 angegeben sind.

Tab. 19: NMR-Parameter von FC(O)N=SF₂. In Referenz ^[83] ist kein Lösungsmittel angegeben, Messung erfolgte vermutlich in Substanz. Daten aus dieser Arbeit wurden in DME/d₈-Toluol aufgenommen.

δ [ppm] J [Hz]	+30°C ^[83]	-80°C ^[83]	-80°C (diese Arbeit)
δ(¹⁹ F) (SF ₂)	42,5	35,7	35,9
δ(¹⁹ F) (COF)	21,02	19,5	21,2
⁴ J(¹⁹ F– ¹⁹ F)	—	4	—

2.6.2 Reaktion von SeF₄ mit TMS(NCO)

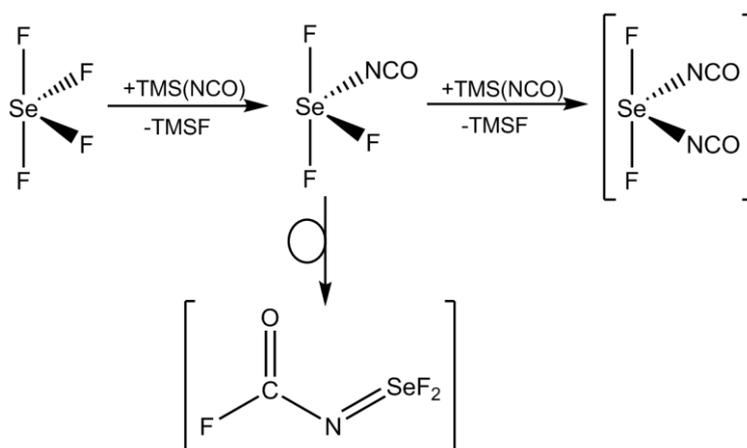


Abb. 38: Reaktion von SeF₄ mit TMS(NCO) und mögliche Umlagerung zum *N*-Fluorformylimino-selendifluorid.

Lässt man SeF₄ mit 2 Äquivalenten TMS(NCO) bei tiefen Temperaturen in einem koordinierenden Solvens(-gemisch) (d₈-THF, DME/d₈-Toluol, Diglyme/d₈-Toluol) reagieren, kann in kleinen Mengen SeF₃NCO im ¹⁹F-NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Jedoch läuft diese Reaktion nie vollständig ab, es bleiben immer größere Mengen SeF₄ nachweisbar. Allerdings fällt auf, dass nach längerer Zeit bei tiefen Temperaturen (oder schneller bei höheren Temperaturen) ein gelber bis rotorangefarbener Niederschlag ausfällt. Das Integralverhältnis verschiebt sich beim Lagern bei -78°C zugunsten des SeF₄, aber auch das Integral des Nebenprodukts TMSF wird etwas größer. Daraus lässt sich schließen, dass es zwar weiterhin zu einer Substitution eines Fluoridliganden

durch Isocyanat kommt, das gebildete SeF_3NCO (oder etwaiges $\text{SeF}_2(\text{NCO})_2$) entweder ausfällt oder sich zersetzt. Der Niederschlag ist schlecht löslich, weshalb keine Einkristalle daraus erhalten werden konnten und seine Zusammensetzung bislang ungeklärt bleibt.

Wochen- bis monatelanges Stehen lassen der Proben bei Raumtemperatur führte in den meisten Fällen zu dunkelblauen bis violetten Ablagerungen an der Gefäßinnenwand. Dies deckt sich mit den Beobachtungen, die im Falle der Reaktion von Schwefeltetrafluorid mit $\text{TMS}(\text{NCO})$ in einem DME/Toluol-Gemisch gemacht wurden. Bei dieser wurde als Endprodukt *N*-Fluorformyliminoschwefeldifluorid erhalten, dessen Selen-Analogon nicht bekannt ist. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt jedoch weiterhin nur SeF_4 , TMSF und geringe Mengen von SeF_3NCO . Allerdings sollte *N*-Fluorformyliminoselendifluorid auch noch instabiler sein als *N*-Fluorformyliminoschwefeldifluorid, welches sich bei Raumtemperatur langsam zersetzt.^[84] Versuche, *N*-Fluorformyliminoselendifluorid bei der Reaktion von SeF_4 mit $\text{TMS}(\text{NCO})$ nachzuweisen, scheiterten bislang.

Lässt man 1 - 5 Äquivalente $\text{TMS}(\text{NCO})$ mit SeF_4 in Toluol (als Beispiel für ein nicht koordinierendes Solvens) reagieren, werden unabhängig von der Stöchiometrie dieselben Beobachtungen gemacht. Die bei -80°C gemessenen ^{19}F -NMR-Spektren der hellgelben Lösungen zeigen nur SeF_4 und das Nebenprodukt TMSF . Mit dem Fortschreiten der „Reaktion“, also Erwärmen erst bis -50°C , dann -30°C und schließlich Raumtemperatur fällt feiner hellgrauer bis gelborangefarbener Niederschlag aus, nach längerer Zeit bei Raumtemperatur und größerer Äquivalente $\text{TMS}(\text{NCO})$ umso mehr, ohne jedoch Veränderungen in den NMR-Spektren zu zeigen.

Wird d_5 -Propionitril als Lösungsmittel verwendet, kommt es sehr schnell und noch bei Temperaturen unter -50°C zur Polymerisation, die Reaktionsmischung wird fast komplett fest. Versuche, von solchen Proben aussagefähige NMR-Spektren aufzunehmen, scheiterten an der Tatsache, dass das deuterierte Lösungsmittel nicht mehr als *lock*-Substanz erkannt wird. Deshalb ist anzunehmen, dass es bei der Polymerisation selbst mit beteiligt ist oder von Zwischenprodukten angegriffen wird. Ähnliches wird bei den in d_8 -THF durchgeführten Reaktionen

beobachtet, wo nach 24 Stunden bei Raum-temperatur die Reaktionsmischung fest und keine NMR-Messung mehr möglich ist.

2.6.3 NMR-spektroskopischer Nachweis von SeF_3NCO

Wie in Kapitel 2.6.2 bereits dargelegt, kann bei der Reaktion von SeF_4 mit 2 Äquivalenten $\text{TMS}(\text{NCO})$ bei tiefen Temperaturen SeF_3NCO im ^{19}F -NMR-Spektrum nachgewiesen werden. In diesem substituiert ein Isocyanat-Ligand einen Fluorid-Liganden in der äquatorialen Ebene der ψ -trigonalen Bipyramide des SeF_4 , da aus Gründen der „Apicophilie“ die Fluoridliganden die axialen Positionen bevorzugen.

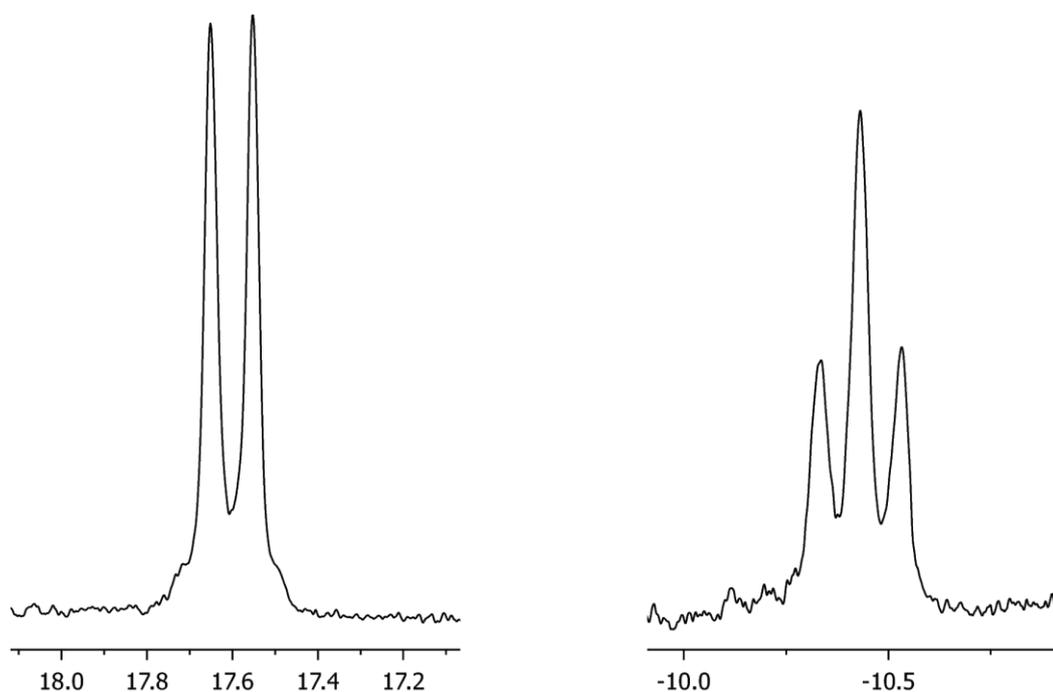


Abb. 39: ^{19}F -NMR-Spektrum von SeF_3NCO in d_8 -THF bei -80°C . Das linke Signal gehört zu den beiden axialen, das rechte zu dem äquatorialen Fluoratom. $^2J(^{19}\text{F}_{\text{ax}}-^{19}\text{F}_{\text{eq}}) = 38 \text{ Hz}$.

Die Verschiebungen der Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum liegen dabei zwischen denen des SeF_4 und des SeF_3CN , wobei letzteres am weitesten ins Hochfeld verschiebt. Erwartungsgemäß liegt das Dublett der beiden axialen Fluoratome mit 17,6 ppm weiter im Tieffeld, während das Triplett des äquatorialen Fluoratoms durch die Abschirmung des äußeren Magnetfeldes aufgrund des freien Elektronenpaares in der äquatorialen Ebene mit -10,4 ppm weiter im Hochfeld zu finden ist (Vgl. Abb. 39 & Tab. 20).

Tab. 20: NMR-Parameter von SeF₄, SeF₃NCO und SeF₃CN in d₈-THF bei -80°C (*: -40°C).

δ [ppm] J [Hz]	SeF ₄ [·DME] ^[44]	SeF ₃ NCO	SeF ₃ CN·DME ^[44]
$\delta(^{77}\text{Se})$	1081* [1075 (tt)]	—	933
$\delta(^{19}\text{F}_{\text{ax}})$	22,7 (t) [24,2 (s)]	17,6 (d)	12,5 (d)
$\delta(^{19}\text{F}_{\text{eq}})$	8,1 (t) [10,4 (s)]	-10,4 (t)	-37,2 (t)
$^1\text{J}(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F}_{\text{ax}})$	147 [158]	≈ 78	144
$^1\text{J}(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F}_{\text{eq}})$	1180 [1170]	982	782
$^2\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{ax}}-^{19}\text{F}_{\text{eq}})$	≈ 12 [n.b.]	38	140

Die $^2\text{J}(^{19}\text{F}_{\text{ax}}-^{19}\text{F}_{\text{eq}})$ -Kopplungskonstante vergrößert sich gegenüber dem SeF₄, jedoch nicht so stark, wie im Fall des SeF₃CN. Um jeweils etwa 200 Hz kleiner wird hingegen die $^1\text{J}(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F}_{\text{eq}})$ -Kopplungskonstante in der Reihe SeF₄, SeF₃NCO, SeF₃CN, was auf eine Verlängerung der äquatorialen Se–F-Bindung hinweist. Die axiale Se–F-Kopplungskonstante ist im SeF₃NCO mit ungefähr 80 Hz (eine genaue Bestimmung ist aufgrund der Nähe der ⁷⁷Se-Satelliten zum Hauptsignal schwierig) im Vergleich zum SeF₄ und zum SeF₃CN mit 140-160 Hz deutlich kleiner.

3 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Reihe von Solvaten des thermolabilen Selendicyaniddifluorids synthetisiert, kristallisiert und ihre Strukturen analysiert. Die Festkörperstrukturen der Addukte mit Propionitril, 18-Krone-6, 12-Krone-4 und Bis(ethylenglykol)dimethylether konnten an Hand der Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen verglichen und interpretiert werden. Es zeigte sich, dass die Koordination verschiedener Donormoleküle nur wenig Einfluss auf die ψ -trigonale-bipyramidale Grundstruktur des Selendicyaniddifluorid-Moleküls hat. Die Ergebnisse der Tieftemperatur-Heterokern-NMR-Messungen weisen auf Verstärkungen in den Selen-Bindungen und eine Stabilisierung des Selendicyaniddifluoridmoleküls durch die Koordination hin.

Der intermolekulare Zerfallsmechanismus des Selendicyaniddifluorids wurde analysiert. Er verläuft über Bildung und anschließendem Zerfall des Selentri-cyanidfluorids unter Abspaltung von Fluorcyan, welches in situ zu Trifluormethyl-aminoselendifluorid weiterreagiert. Dieses war bislang unbekannt und konnte im Rahmen dieser Arbeit vollständig NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Es ist erst das dritte Beispiel^[28,85] für eine Iminoselendifluoridverbindung.

Solvate des Zerfallsprodukts Selendicyanid wurden im Rahmen des σ -hole-Konzepts diskutiert und eingeordnet.

Die Reaktion von Selentetrafluorid mit Trimethylsilylisocyanat wurde untersucht und die einfach substituierte Verbindung Selentrifluoridisocyanat NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Hier zeigte sich auch die in der eingangs vorgestellten Literatur beschriebene Polymerisationsneigung von Selenisocyanatverbindungen.

4 Summary

Within this work a variety of solvates of thermolabile selenium dicyanide difluoride were synthesized, crystallized and their structures have been analyzed. The solid state structures of the adducts with propionitrile, 18-crown-6, 12-crown-4 and bis(ethyleneglycol)dimethylether could be compared and interpreted by determining single crystal x-ray diffraction. It appeared, that the ψ -trigonal bipyramidal molecular structure of the selenium dicyanide difluoride is only poorly influenced by the coordination of different donor molecules. Heteronuclear NMR spectroscopy at low temperature indicates increasing selenium-bond strengths due to coordination.

The intermolecular decomposition of selenium dicyanide difluoride was investigated. It proceeds via formation and subsequent decomposition of selenium tricyanide fluoride by elimination of cyanogen fluoride that in situ forms trifluoromethylselenium difluoride. This was unknown in the literature until now and could be characterized thoroughly with NMR spectroscopy. It is recently the third known example^[28,85] of a iminoselenium difluoride compound.

Solvates of the decomposition product selenium dicyanide are discussed and classified within the σ -hole concept.

The reaction of selenium tetrafluoride with trimethylsilyl isocyanate was investigated and the mono substituted compound selenium trifluoride isocyanate NMR spectroscopally verified. The known instability of selenium isocyanate compounds due to polymerization could be confirmed.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

5.1.1 Arbeitsmethoden

Sämtliche Arbeitsschritte und Synthesen werden mittels sorgfältiger Schlenktechniken unter Argon 4.8 als Schutzgas oder im Vakuum in zuvor gut getrockneten und abgedichteten Arbeitsgefäßen durchgeführt. Einige Substanzen (siehe Abschnitt 5.1.2) werden in einer mit Argon 4.8 gefüllten Glove-Box Labmaster DP der Fa. MBraun aufbewahrt und abgewogen.

Da Selentetrafluorid, sowie wahrscheinlich auch viele Zwischen-, Neben- und Zersetzungsprodukte der durchgeführten Reaktionen, Glas angreift, werden die Reaktionen mit jenem in selbst zugeschmolzenen Rohren aus Schläuchen aus PFA (Perfluoralkoxypolymer, Fa. Polytetra) durchgeführt. Die 8-mm-Röhrchen haben eine Wandstärke von 1 mm und einen Innendurchmesser von 6,5 mm, die 4-mm-Röhrchen eine Wandstärke von 0,5 mm und einen Innendurchmesser von 3 mm. Um diese evakuieren und im Argon-Gegenstrom öffnen zu können, werden sie mit Glasaufsätze mit Teflon-Ventilen der Fa. Brand oder Young versehen.

Sofern Substanzen „umkondensiert“ werden, geschieht dies an einer Hochvakuumapparatur aus Glas mit Ventilen der Fa. Normag und Young bzw. im Falle des Schwefeltetrafluorids, das in Stahlzylindern aufbewahrt wird, an einer Hochvakuumapparatur aus Edelstahl mit Ventilen der Fa. Hooke. Mit Hilfe einer Drehschieber-Ölpumpe der Fa. Leybold wird Hochvakuum angelegt und die (leicht-)flüchtige Substanz durch die zuvor evakuierte Apparatur mit Druckkontrolle über ein Grobmanometer in das mit flüssigem Stickstoff gekühlte Zielgefäß einkondensiert. Sofern die Substanz zuvor unter Schutzgas gehandhabt wurde, wird dieses vor dem Umkondensieren durch mehrmaliges Einfrieren in Flüssigstickstoff, Evakuieren und zwischenzeitlichem Auftauen entfernt („entgasen“), bis keine Druckänderung am Feinmanometer mehr zu registrieren ist.

5.1.2 Chemikalien

Sämtliche Lösungsmittel und hier nicht einzeln aufgeführte Substanzen wurden über die Materialverwaltung des Instituts, deuterierte Lösungsmittel, mit

Ausnahme des d_5 -Propionitrils (Sigma Aldrich), ebenso wie das ^{13}C -markierte Kaliumcyanid von der Fa. euriso-top bezogen.

Alle verwendeten Lösungsmittel werden nach entsprechenden Standardmethoden absolutiert und entweder über flüssiger $\text{Na}_{2,8}\text{K}$ -Legierung gelagert (1,2-Dimethoxyethan, 1,4-Dioxan, (d_8 -)THF, (d_8 -)Toluol) und umkondensiert, über Molekularsieb gelagert (Acetonitril, (d_5 -)Propionitril, Benzotrinitril, Toluol, Diglyme) und mit Hilfe von Einwegspritzen und Schlenktechnik verwendet oder in der Glove-Box aufbewahrt (Diglyme) und darin umgefüllt.

Die Kronenether werden vor Verwendung sublimiert (18-Krone-6) bzw. destilliert (15-Krone-5, 12-Krone-4) und in der Glove-Box gehandhabt (alle: Sigma Aldrich).

Selentetrafluorid wird auf literaturbekanntem Wege synthetisiert^[86] und in einem Stahlzylinder in der Glove-Box aufbewahrt. SF_4 wurde von der Fa. Sigma Aldrich erworben und mit Hilfe der Edelstahl-Hochvakuumapparatur umkondensiert.

Trimethylsilylcyanid (Acros) und Trimethylsilylisocyanat (Sigma Aldrich) werden destilliert und in der Glove-Box im -40°C Tiefkühlschrank gelagert und müssen vor der Verwendung entsprechend auf Raumtemperatur gebracht werden. ^{13}C -markiertes Trimethylsilylcyanid wird aus der lösungsmittelfreien Salzmetathese von 1,46 g (13,4 mmol) Trimethylsilylchlorid (Me_3SiCl) mit 1,00 g (15,1 mmol) K^{13}CN erhalten, wobei die Reinigung durch mehrmaliges fraktionierendes Kondensieren bewerkstelligt wurde. Dieses wird in Rundkolben mit Young-Hahn aufbewahrt und zur Ansatzbestimmung in tarierte Kolben umkondensiert.

5.1.3 Messtechnik, Strukturbestimmung

NMR-Spektren wurden an einem JEOL ECS 400 Multikern-NMR-Spektrometer, wenn nicht anders angegeben, bei -80°C gemessen. Die Verschiebungen δ [ppm] sind referenziert auf Me_2Se (^{77}Se ; 76,24 MHz), CFCl_3 (^{19}F ; 376,00 MHz) (beide extern), bzw. auf das verwendete Lösungsmittel (^{13}C , ^1H ; 100,40, 399,65 MHz) (interner Standard). Zur Prozessierung der Daten wurde das Programmpaket Delta der Fa. JEOL verwendet. Die Glas ätzenden Proben werden in 4-mm-PFA-Rörchen, die in einem Standard-NMR-Rohr gesteckt

werden, gemessen. Dadurch resultiert in den so aufgenommenen ^{19}F -NMR-Spektren ein flaches, breites (~ 140 ppm) Signal bei etwa -120 ppm.

Die Aufnahme der Ramanspektren erfolgte an einem Bruker FT-Ramanspektrometer RFS 100 bei entweder -90°C oder -100°C mit einem Nd-YAG-Laser (Wellenlänge 1064 nm). In den meisten Fällen werden Ramanspektren von Kristallen aufgenommen, die nach Durchführung der Einkristallstrukturanalysen übrig sind. Diese werden in ein gekühltes 5-mm-Duranglasrohr gegeben und darin bei -80°C bis zur Messung aufbewahrt.

Die Kristallstrukturdaten wurden an einem Bruker SMART-CCD-1000-TM Diffraktometer mit $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung bei angegebener Temperatur aufgenommen. Die Kristalle werden unter Kühlung an einem in der Literatur^[87] beschriebenen Aufbau unter dem Mikroskop ausgewählt, mit Silikonfett auf einem Glasfaden befestigt und unter fortwährender Kühlung auf den Goniometerkopf montiert. Zum Lösen und Verfeinern der Strukturen wurden die SHELX-Programme verwendet.^[88] Schwache Wechselwirkungen, wie z.B. Wasserstoff-Brückenbindungen, wurden mit Hilfe des in WinGX^[89] implementierten PARST^[90] analysiert. Die Visualisierung der Einkristallstrukturanalysen wurde mit Ortep-3v2 bewerkstelligt. Ebenso wurden einige Bindungsparameter in diesem bestimmt.^[91] Publikationsmaterial wurde mit Unterstützung durch das Programm pubCIF^[92] zusammengetragen.

5.2 Synthesen der Solvate von Selendicyaniddifluorid

5.2.1 $SeF_2(CN)_2 \cdot Diglyme$

In ein 8-mm-PFA-Rohr werden 150 mg SeF_4 (0,96 mmol) eingewogen und in einer Mischung von 250 mg Diglyme (1,87 mmol) und ca. 0,8 ml Toluol gelöst. In einem Glasgefäß mit Young-Hahn werden 0,26 ml (193 mg, 1,95 mmol) TMSCN entgast. Anschließend wird dieses auf die SeF_4 -Lösung kondensiert und das Rohr zugeschmolzen. Der Reaktionsansatz wird unter Erwärmen umgeschüttelt, bis alles farblos und gelöst ist, 10 min bei $-60^\circ C$ und dann 3 Wochen bei $-80^\circ C$ stehen gelassen, wobei größere farblose quaderförmige Kristalle ausfallen.

Übriggebliebene Kristalle wurden für die Messung eines Ramanspektrums eingesammelt.

Raman [cm^{-1}]: 83 (vs), 102 (m), 136 (s), 157 (vs), 218 (w), 248 (w), 287 (w), 320 (w), 338 (w), 386 (vw), 411 (w), 422 (w), 472 (s), 485 (s), 523 (s), 532 (s), 578 (w), 619 (vw), 666 (vw), 695 (vw), 786 (w), 835 (w), 857 (w), 945 (vw), 1002 (w), 1011 (vw), 1024 (w), 1066 (w), 1091 (vw), 1129 (vw), 1159 (vw), 1211 (vw), 1234 (vw), 1244 (vw), 1273 (vw), 1284 (vw), 1377 (vw), 1397 (vw), 1428 (vw), 1441 (w), 1471 (w), 1486 (vw), 1602 (vw), 2201 (w), 2834 (w), 2864 (vw), 2883 (vw), 2904 (w), 2928 (w), 2945 (w), 3003 (vw), 3055 (vw).

5.2.2 $SeF_2(CN)_2 \cdot 2THF$

Zu 162 mg (1,05 mmol) SeF_4 in einem 8-mm-PFA-Rohr werden knapp 0,5 ml THF kondensiert. Nach zwischenzeitlichem Lösen, werden 205 mg (2,07 mmol) TMSCN hinzukondensiert und das Rohr abgeschmolzen. Die Reaktionsmischung wird leicht erwärmt (maximal $-70^\circ C$) und das TMSCN durch Schütteln gelöst. Anschließend wird das Rohr in einem mit $-70^\circ C$ kaltem Ethanol gefüllten Dewargefäß in die $-80^\circ C$ -Tiefkühltruhe gestellt, wobei über Nacht farblose Kristalle entstehen.

5.2.3 $SeF_2(CN)_2 \cdot 18\text{-Krone-6}$

In einem Glasgefäß mit Young-Hahn werden 18 mg (0,07 mmol) 18-Krone-6 in 0,3 ml Toluol gelöst und diese Lösung dann mittels Schlenktechnik zu 11 mg

(0,07 mmol) SeF_4 in einem 8-mm-PFA-Rohr gegeben. In einem weiteren Glasgefäß werden 10 mg TMSCN (0,1 mmol) in 0,2 ml Toluol gelöst. Die $\text{SeF}_4/18\text{-Krone-6/Toluol}$ -Lösung wird auf -40°C gekühlt und die TMSCN/Toluol-Lösung im Argon-Gegenstrom hinzugegeben. Anschließend wird die Reaktionsmischung eine Stunde bei -25°C gerührt, das Rohr zugeschmolzen und 3 Monate bei -58°C stehen gelassen, wobei sich kleine farblose rhomboedrische Kristalle bilden.

5.2.4 $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 12\text{-Krone-4} \cdot \text{Toluol}$

In jeweils einem Glasgefäß mit Young-Hahn werden 60 mg (0,34 mmol) 12-Krone-4 in 0,5 ml Toluol und 62 mg (0,63 mmol) TMSCN in 0,3 ml Toluol gelöst. Die 12-Krone-4/Toluol-Lösung wird im Argon-Gegenstrom unter Rühren auf 46 mg (0,30 mmol) SeF_4 in einem 8-mm-PFA-Rohr gegeben, diese Mischung dann auf -60°C gekühlt und die TMSCN/Toluol-Lösung zugegeben. Das Rohr wird zugeschmolzen, die Mischung noch einmal aufgetaut und umgeschüttelt und in einem Dewargefäß mit -60°C kaltem Ethanol in die -80°C -Tiefkühltruhe gestellt. Dabei fallen innerhalb von zwei Tagen farblose Plättchen aus.

Kristalle für die Messung des Ramanspektrums stammen aus einem zweiten Ansatz.

Raman [cm^{-1}]: 84 (vs), 95 (vs), 129 (s), 167 (vs), 220 (w), 252 (w), 263 (w), 287 (w), 312 (w), 352 (w), 370 (w), 412 (m), 474 (s), 487 (s), 509 (w), 520 (m), 531 (m), 538 (s), 567 (w), 579 (w), 620 (w), 786 (m), 798 (m), 816 (w), 903 (w), 1002 (w), 1029 (w), 1041 (w), 1071 (vw), 1090 (vw), 1115 (vw), 1141 (vw), 1155 (vw), 1178 (w), 1210 (w), 1248 (vw), 1257 (w), 1292 (w), 1378 (vw), 1387 (vw), 1446 (w), 1460 (w), 1584 (w), 1604 (w), 2203 (w), 2871 (w), 2886 (w), 2916 (w), 2939 (w), 2966 (w), 3037 (vw), 3053 (w).

5.2.5 $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{Acetonitril}$

45 mg (0,29 mmol) SeF_4 werden in ein 8-mm-PFA-Rohr eingewogen und in 0,03 ml (0,57 mmol) Acetonitril und 0,5 ml Toluol gelöst. In einem Wiegegefäß werden 57 mg (0,57 mmol) TMSCN in 0,3 ml Toluol gelöst und mittels Schlenktechnik unter Rühren bei -60°C zu der SeF_4 -Lösung gegeben und die Reaktionsmischung weiter abgekühlt. Nach dem Zuschmelzen des Rohres wird

es nochmals auf -63°C erwärmt und in einem mit Ethanol gefüllten Dewargefäß in die -80°C -Tiefkühltruhe gestellt. Nach drei Tagen fallen kleine farblose Kristalle aus.

5.2.6 $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{Propionitril}$

In ein 8-mm-PFA-Rohr werden 168 mg (1,08 mmol) SeF_4 eingewogen und in knapp 2 ml Propionitril gelöst. Diese Lösung wird auf -78°C gekühlt und eine Lösung von 158 mg (1,6 mmol) TMSCN in 0,5 ml Propionitril unter Rühren zugegeben. Die Reaktionslösung wird insgesamt 5 Stunden bei -20°C gerührt, wobei sie sich gelb verfärbt. Anschließend werden die flüchtigen Nebenprodukte und ca. drei Viertel des Lösungsmittels im Vakuum abgezogen, der ausgefallene Niederschlag noch einmal unter Erwärmen gelöst und über mehrere Tage durch langsames Abkühlen bis auf -78°C auskristallisiert.

Kristalle für die Messung des Ramanspektrums stammen aus einem weiteren Ansatz mit 120 mg SeF_4 , 0,15 ml TMSCN in insgesamt 0,5 ml Propionitril und maximale Erwärmung auf -56°C . Da diese Reaktionslösung sehr hoch konzentriert ist, sind die daraus erhaltenen Kristalle eher klein und verwachsen aber sehr zahlreich. Für die Messung des Ramanspektrums wurde unter fortwährender Kühlung die überstehende Lösung abpipettiert und die Kristalle in ein 5-mm-Duran-Glasrohr umgeschüttet.

Raman [cm^{-1}]: 84 (s), 94 (s), 107 (s), 125 (s), 165 (vs), 221 (m), 229 (m), 247 (w), 287 (w), 391 (w), 419 (w), 478 (s), 497 (s), 537 (vs), 583 (w), 618 (m), 693 (vw), 791 (vw), 837 (m), 1002 (w), 1073 (w), 1261 (w), 1312 (vw), 1379 (vw), 1411 (vw), 1426 (w), 1435 (w), 1459 (w), 2179 (vw), 2209 (w), 2246 (w), 2258 (s), 2309 (vw), 2332 (vw), 2742 (vw), 2846 (vw), 2894 (w), 2912 (w), 2944 (m), 2972 (w), 2997 (w).

5.2.7 $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{Benzonitril}$

0,13 ml (1,26 mmol) Benzonitril werden in 0,35 ml Toluol gelöst und zu 77 mg (0,50 mmol) SeF_4 in einem 8-mm-PFA-Rohr gegeben. Die Lösung wird auf -70°C gekühlt und eine Lösung von 105 mg (1,06 mmol) TMSCN in 0,3 ml Toluol im Argon-Gegenstrom unter Rühren zugegeben. Das Rohr wird zugeschmolzen und auf -78°C aufgetaut, wobei eine klare, farblose Lösung entsteht. Nach drei

Wochen bei dieser Temperatur wurde ein einzelner sehr großer Einkristall (ca. 0,7x0,5x0,4 mm) erhalten, der dann für die Einkristallstrukturanalyse vorsichtig gespalten wurde.

Übriggebliebene Kristallbruchstücke wurden für die Messung eines Ramanspektrums eingesammelt.

Raman [cm^{-1}]: 83 (s), 100 (vs), 122 (s), 155 (s), 172 (m), 185 (m), 248 (m), 284 (w), 381 (w), 413 (w), 467 (s), 484 (m), 495 (m), 531 (m), 540 (w), 550 (m), 578 (vw), 598 (vw), 625 (w), 635 (vw), 754 (w), 770 (w), 898 (vw), 982 (vw), 998 (vs), 1027 (w), 1164 (w), 1180 (w), 1195 (w), 1574 (vw), 1589 (m), 1598 (s), 2085 (vw), 2097 (vw), 2184 (vw), 2208 (w), 2236 (s), 2974 (vw), 3005 (vw), 3064 (w), 3074 (w), 3110 (vw), 3195 (vw).

5.2.8 Lösungsmittelabhängige NMR von $\text{SeF}_2(^{13}\text{CN})_2$

Neben den aus den Zerfallsuntersuchungen erhaltenen Daten für $\text{SeF}_2(^{13}\text{CN})_2$ in DME/ d_8 -Toluol (Kap. 3.3.1) und d_5 -Propionitril (Kap. 3.3.2) wurde es noch in reinem d_8 -Toluol und in d_2 -Dichlormethan synthetisiert.

Für die Messung in d_8 -Toluol wurden 90 mg (0,58 mmol) SeF_4 in einem 4-mm-PFA-Rohr in ungefähr 0,3 ml d_8 -Toluol gelöst und 121 mg (1,21 mmol) TMS^{13}CN zukondensiert. Nach dem Zuschmelzen des Rohres wurde die Reaktionsmischung dreimal unter Erwärmen und zwischenzeitlichem Abkühlen auf -78°C umgeschüttelt und bei -80°C NMR-spektroskopisch vermessen.

In ungefähr 0,35 ml d_2 -Dichlormethan wurden 22 mg (0,14 mmol) SeF_4 in einem 4-mm-PFA-Rohr gelöst und 29 mg (0,29 mmol) TMSCN zukondensiert. Diese Reaktionsmischung wurde nur kurz ohne Erwärmen über -75°C umgeschüttelt und bei -80°C ^{19}F -NMR-spektroskopisch vermessen.

5.3 Zerfallsuntersuchungen, Selendicyanidsolvate

5.3.1 Zerfallsreaktion von $\text{SeF}_2(^{13}\text{CN})_2$ in DME/ d_8 -Toluol

In ein 4-mm-PFA-Rohr werden 22 mg (0,14 mmol) SeF_4 eingewogen. Darauf werden zuerst ca. 0,02 ml (0,19 mmol) 1,2-Dimethoxyethan, dann 0,3 ml d_8 -Toluol kondensiert und das SeF_4 in Lösung gebracht. Anschließend werden 26 mg (0,26 mmol) TMS^{13}CN einkondensiert, das Röhrchen zugeschmolzen und die Reaktionsmischung bei -78°C umgeschüttelt und über Nacht bei dieser Temperatur stehen gelassen. Anschließend wird die Probe bei -80°C NMR-spektroskopisch vermessen.

^{19}F -NMR: $\text{SeF}_2(^{13}\text{CN})_2$ ($\delta = -23,4$ ppm (t, $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 18,8$ Hz), $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{77}\text{Se}) = 377$ Hz); TMSF ($\delta = -156,5$ ppm (dez, $^3\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 7,2$ Hz), $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{29}\text{Si}) = 276$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: H^{13}CN ($\delta = 112,1$ ppm (s)); $\text{SeF}_2(^{13}\text{CN})_2$ ($\delta = 110,3$ ppm (t, $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 19,4$ Hz), $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{77}\text{Se}) = 238$ Hz); $\text{Se}(^{13}\text{CN})_2$ ($\delta = 98,0$ ppm (s), $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{77}\text{Se}) = 230$ Hz); $\text{N}^{13}\text{C}^{13}\text{CN}$ ($\delta = 95,8$ ppm (s)); TMSF ($\delta = -0,2$ ppm (d, $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 14,4$ Hz), $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 60,4$ Hz).

Die nächste spektroskopische Untersuchung erfolgt nach 15-minütigem Stehen lassen bei Raumtemperatur. Dieser Vorgang wird wiederholt, wobei es lediglich leichte Intensitätsverschiebungen gibt, jedoch keine neuen Signale auftreten.

^{19}F -NMR: SeOF_2 ($\delta = 31,3$ ppm (s)); SeF_4 ($\delta = 28,8$ (s, F_{ax}), $13,3$ (s, F_{eq}) ppm); $\text{F}_2\text{Se}=\text{N}-^{13}\text{CF}_3$ ($\delta = -3,9$ (s, F_2Se), $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{77}\text{Se}) = 640$ Hz, $-40,7$ (dt, F_3^{13}C , $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 262$ Hz, $^4\text{J}(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 11,6$ Hz) ppm); $\text{SeF}_2(^{13}\text{CN})_2$; F^{13}CN ($\delta = -154,3$ ppm (d, $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 419$ Hz)); TMSF .

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\text{SeF}_2(^{13}\text{CN})_2$; F^{13}CN ($\delta = 104,2$ ppm (d, $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 419$ Hz)); $\text{Se}(^{13}\text{CN})_2$; $\text{N}^{13}\text{C}^{13}\text{CN}$; TMSF .

Für den kompletten Zerfall wird die Probe nochmals 4,5 Stunden auf Raumtemperatur gebracht und anschließend wieder bei -80°C NMR-spektroskopisch vermessen.

^{19}F -NMR: SeOF_2 ; SeF_4 ; $\text{F}_2\text{Se}=\text{N}-^{13}\text{CF}_3$; TMSF .

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR : $\text{Se}(^{13}\text{CN})_2$; $\text{N}^{13}\text{C}^{13}\text{CN}$; TMSF .

5.3.2 Zerfallsreaktion von $\text{SeF}_2(^{13}\text{CN})_2$ in d_5 -Propionitril

Zu 17 mg (0,11 mmol) SeF_4 in einem 4-mm-PFA-Rohr werden im Argon-Gegenstrom 0,3 ml d_5 -Propionitril gegeben und nach Entgasen 17 mg (0,17 mmol) TMS^{13}CN einkondensiert. Nach dem Abschmelzen des Röhrchens wird die Probe bei -78°C umgeschüttelt und gelagert.

Die Zugabe des Propionitrils führte zu einer deutlichen Rotfärbung der Lösung, die dann auch leicht trüb erschien. Daher wird davon ausgegangen, dass dieses nicht ganz trocken war, was durch die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums bestätigt werden konnte (δ (H_2O in d_5 -Propionitril) = 2,51 ppm). Da die erste Messung, also ohne die Probe zu erwärmen, als Hauptprodukt trotzdem $\text{SeF}_2(^{13}\text{CN})_2$ ergibt, wird die Zerfallsuntersuchung mit dieser Probe durchgeführt. Die Messungen wurden bei -80°C aufgenommen.

^{19}F -NMR: SeOF_2 (δ = 28,3 ppm (s)); SeF_4 (δ = 15,7 ppm (s, broad)); $\text{SeF}_2(^{13}\text{CN})_2$ (δ = -35,7 ppm (t, $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})$ = 16,6 Hz), $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{77}\text{Se})$ = 400 Hz); TMSF (δ = -157,1 ppm (dez, $^3\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H})$ = 7,2 Hz), $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{29}\text{Si})$ = 273 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: H^{13}CN (δ = 112,5 ppm (s)) ; $\text{SeF}_2(^{13}\text{CN})_2$ (δ = 110,2 ppm (t, $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ = 16,5 Hz), $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{77}\text{Se})$ = 232 Hz); $\text{N}^{13}\text{C}^{13}\text{CN}$ (δ = 100,1 ppm (s)); $\text{Se}(^{13}\text{CN})_2$ (δ = 99,4 ppm (s)); TMSF (δ = 0,2 ppm (d, $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ = 14,9 Hz), $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si})$ = 60,4 Hz).

Anschließend wurde die Probe sechs Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen, erneut tiefgekühlt und vermessen.

^{19}F -NMR: SeOF_2 ; SeF_4 ; $\text{F}_2\text{Se}=\text{N}-^{13}\text{CF}_3$ (δ = 2,3 (s, F_2Se), $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{77}\text{Se})$ = 692 Hz, -41,9 (d, F_3^{13}C , $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})$ = 260 Hz)); TMSF .

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\text{F}_2\text{Se}=\text{N}-^{13}\text{CF}_3$ (δ = 123,6 ppm (q, $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ = 260 Hz); H^{13}CN ; $\text{Se}(^{13}\text{CN})_2$ ($^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{77}\text{Se})$ = 229 Hz); $\text{N}^{13}\text{C}^{13}\text{CN}$; TMSF .

^{77}Se -NMR: $\text{F}_2\text{Se}=\text{N}-^{13}\text{CF}_3$ (δ = 1212 ppm (tm, $^1\text{J}(^{77}\text{Se}-^{19}\text{F})$ = 692 Hz)); SeF_4 (δ = 1086 ppm); $\text{Se}(^{13}\text{CN})_2$ (δ = 273 ppm (t, $^1\text{J}(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C})$ = 228 Hz)).

5.3.3 *Se(CN)₂·18-Krone-6*

Kristalle von $\text{Se(CN)}_2 \cdot 18\text{-Krone-6}$ werden aus einer Reaktionsmischung mit Cyanid-Überschuss, von der auch NMR-Spektren gemessen wurden, erhalten. Dafür wurden in einem 4-mm-PFA-Rohr 25 mg (0,16 mmol) SeF_4 im Argon-Gegenstrom mit einer Lösung von 39 mg (0,15 mmol) 18-Krone-6 in ca. 0,3 ml $d_8\text{-THF}$ versetzt, eingefroren und 51 mg (0,51 mmol) TMS^{13}CN zukondensiert. Das abgeschmolzene Röhrchen wird dann umgeschüttelt und bei -196°C gelagert. Nach den NMR-Messungen wird es zwei Tage bei -30°C gelagert, wobei sich über dem enthaltenen feinen farblosen Niederschlag am Boden ein paar kleine fast farblose Kristalle bilden.

5.3.4 *(Se(CN)₂)₂·18-Krone-6*

Zu 340 mg (2,19 mmol) SeF_4 in in einem 8-mm-PFA-Rohr wird eine Lösung von 565 mg (2,14 mmol) 18-Krone-6 in 1,5 ml 1,2-Dimethoxyethan gegeben. Die Lösung wird eingefroren und 424 mg (4,27 mmol) TMSCN werden zukondensiert. Nach dem Abschmelzen des Rohres wird bei -30°C umgeschüttelt, anschließend, um den entstanden feinen Niederschlag nochmal größtenteils zu lösen, auf -12°C erwärmt und wieder auf -30°C gekühlt, wobei farblose Kristalle ausfallen.

5.4 Isocyanate

5.4.1 *Darstellung und NMR von SeF₃NCO*

Zu 16 mg SeF₄ (0,11 mmol) in einem 4-mm-Rohr aus PFA werden ca. 0,2 ml trockenes d₈-THF kondensiert und unter Erwärmen darin gelöst. Anschließend wird die Lösung wieder mit flüssigem Stickstoff eingefroren, evakuiert und 28 mg (0,24 mmol) TMS(NCO) einkondensiert. Nach dem Zuschmelzen des Röhrchens wird die Lösung vorsichtig aufgetaut, jedoch nicht über -50°C, und umgeschüttelt, um das TMS(NCO) in Lösung zu bringen. Die farblose Probe wird drei Wochen bei -78°C stehen gelassen und NMR-spektroskopisch vermessen.

¹⁹F-NMR (d₈-THF, -80°C): δ = 17,6 ppm (d, 2 F_{ax}), -10,4 ppm (t, 1 F_{eq}); ²J(¹⁹F–¹⁹F) = 37,6 Hz, ¹J(¹⁹F_{ax}–⁷⁷Se) ≈ 78 Hz, ¹J(¹⁹F_{eq}–⁷⁷Se) = 982 Hz.

5.4.2 *Reaktionen von SeF₄ mit TMS(NCO)*

Typischerweise werden 0,1 - 0,3 mmol SeF₄ in ein 4-mm-PFA-Rohr eingewogen und in dem gewünschten Lösungsmittel(-gemisch) gelöst. Es kamen d₈-THF, d₈-Toluol, d₅-Propionitril und Gemische von DME oder Diglyme in d₈-Toluol zum Einsatz. Anschließend wird die gewünschte Menge TMS(NCO) (entsprechend 1-5 Äquivalenten) zukondensiert, das Rohr abgeschmolzen und vorsichtig, ohne über -60°C zu Erwärmen umgeschüttelt. Bis zur Messung der NMR-Spektren wird bei -78°C gelagert.

5.5 DFT-Rechnungen

Die Berechnungen der Gasphasenstrukturen von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2$ und 12-Krone-4 sowie des Addukts und die Visualisierung der Molekülorbitale wurden mit dem Gaussian-Programmpaket durchgeführt.^[93] Alle Strukturen sind Minimumstrukturen und wurden nicht restriktiv optimiert (*fully unconstrained optimization*). Für alle Rechnungen wurde der B3LYP/6-311+G(d,p)-Basissatz verwendet.

6 Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ax	axial
CFCI ₃	Trichlorfluormethan
DCM	Dichlormethan
Diglyme	Diethylenglycoldimethylether
DME	1,2-Dimethoxyethan (Synonym: Monoglyme)
E / X	Chalkogen (S, Se oder Te) / Halogen (F, Cl, Br oder I)
$\epsilon_{(T)}$	relative Permittivität (bei angegebener Temperatur)
eq	äquatorial
Et / EtCN / Et ₂ O	Ethyl-Rest / Propionitril / Diethylether
Kap.	Kapitel
Me / MeCN	Methyl-Rest / Acetonitril
Me ₂ Se	Dimethylselenid
Mes	Mesitylen-Rest
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PFA	Perfluoralkoxypolymer
Ph / PhCN	Phenyl-Rest / Benzonitril
ψ	pseudo
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
TMS(NCO)/CN/F	Trimethylsilylisocyanat/-cyanid/-fluorid
Vgl.	Vergleich

Abkürzungen und Symbole bei spektroskopischen Angaben:

Å	Ångström (10^{-10}m)	s	Singulett; starke Intensität
d	Dublett	t	Triplett
δ	chemische Verschiebung	vs	sehr starke Intensität
m	mittlere Intensität	vw	sehr schwache Intensität
ppm	parts per million (10^{-6})	w	schwache Intensität

7 Literaturverzeichnis

- [1] A. C. Hazell, *Acta Cryst.* **1963**, *16*, 843–844.
- [2] K.-H. Linke, F. Lemmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *345*, 211–216.
- [3] J. S. Murray, P. Lane, T. Clark, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 1033–1038.
- [4] T. M. Klapötke, B. Krumm, M. Scherr, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7025–7028.
- [5] a) L. Birckenbach, K. Kellermann, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1925**, *58*, 786–794. b) L. Birckenbach, K. Kellermann, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1925**, *58*, 2377–2386.
- [6] F. Cataldo, *Polyhedron* **2000**, *19*, 681–688.
- [7] C. J. Burchell, P. Kilian, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, K. Tersago, C. van Alsenoy, F. Blockhuys, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 710–716.
- [8] O. Aksnes, O. Foss, G. Schultz, N. A. Sörensen, *Acta Chem. Scand.* **1954**, *8*, 1787–1795.
- [9] a) F. Fehér, D. Hirschfeld, K.-H. Linke, *Acta Cryst.* **1963**, *16*, 154. b) L. Pierce, R. Nelson, C. Thomas, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 3423. c) K.-H. Linke, F. Lemmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *345*, 203–210. d) K. Emerson, *Acta Cryst.* **1966**, *21*, 970–974. e) E. Söderbäck, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1919**, *419*, 217–322. f) A. V. Kachanov, O. Y. Slabko, O. V. Baranova, E. V. Shilova, V. A. Kaminskii, *Tetrahedron Letters* **2004**, *45*, 4461–4463.
- [10] H. E. Cocksedge, *J. Chem. Soc., Trans.* **1908**, *93*, 2175.
- [11] T. Klapötke, B. Krumm, J. Galvez-Ruiz, H. Nöth, I. Schwab, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4764–4769.
- [12] D. Lentz, M. Szwak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5079–5082.
- [13] D. Lentz, M. Szwak, *Dalton Trans.* **2008**, 1289.
- [14] a) R. Kumar, J. M. Shreeve, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36b*, 1407–1410. b) J. Jacobs, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1221–1226. c) H.-G. Mack, H. Oberhammer, J. Jacobs, M. Kronberg, H. Willner, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 806–810. d) Y. Steudel, R. Steudel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 2149–2152.

- [15] a) O. Löscking, H. Willner, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1283–1284. b) J. Jacobs, G. Sean McGrady, H. Willner, D. Christen, H. Oberhammer, P. Zylka, *Journal of Molecular Structure* **1991**, *245*, 275–287.
- [16] a) J. S. Thrasher, K. V. Madappat, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1284–1286. b) J. Buschmann, D. Lentz, P. Luger, G. Perpetuo, D. Preugschat, J. S. Thrasher, H. Willner, H.-J. Wölk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1136–1142.
- [17] P. C. Srivastava, A. Trivedi, *Ind. J. Chem. A* **1989**, *28A*, 1110–1111.
- [18] T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, K. Polborn, I. Schwab, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2677–2682.
- [19] S. Srivastava, D. K. Soni, *Asian J. Chem.* **1993**, *5*, 771–772.
- [20] T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, K. Polborn, O. P. Ruscitti, *Journal of Fluorine Chemistry* **2001**, *112*, 207–212.
- [21] S. Fritz, D. Lentz, M. Szwak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4683–4686.
- [22] V. Horn, R. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *398*, 186–192.
- [23] N. Wilcman, M. Wulf, *Isr. J. Chem.* **1968**, *6*, 37–41.
- [24] T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, *Z. Naturforsch. B* **2004**, *59b*, 547–553.
- [25] a) H. Oberhammer, K. Seppelt, R. Mews, *Journal of Molecular Structure* **1983**, *101*, 325–331. b) P. Huppmann, G. Kloeter, J. S. Thrasher, K. Seppelt, D. D. DesMarteau, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2217–2219.
- [26] K. Seppelt, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1227–1229.
- [27] C. W. Tullock, D. D. Coffman, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 357–361.
- [28] H. Hartl, P. Huppmann, D. Lentz, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2183–2187.
- [29] A. Schmuck, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 138–139.
- [30] R. F. Ziolo, K. Pritchett, *Journal of Organometallic Chemistry* **1976**, *116*, 211–217.
- [31] a) P. Raj, K. Singhal, R. Rastogi, *Polyhedron* **1986**, *5*, 677–685. b) W. Fimml, F. Sladky, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1131–1133. c) J. Dworak, A. Haas, E. Hoppmann, A. Olteanu, K. Merz, M. Schäfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2639–2646.

- [32] R. Mews, *Z. Naturforsch. B* **1973**, *28b*, 99–100.
- [33] R. Minkwitz, V. Gerhard, H. Preut, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 1625–1631.
- [34] a) J. S. Thrasher, G. A. Iannaccone, N. S. Hosmane, D. E. Maurer, A. F. Clifford, *Journal of Fluorine Chemistry* **1981**, *18*, 537–551. b) T. Abe, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3063–3067.
- [35] H. Steinbeisser, R. Mews, *Journal of Fluorine Chemistry* **1981**, *17*, 505–507.
- [36] R. Mews, O. Glemser, I. Stahl, *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33b*, 1417–1421.
- [37] H. J. Emeleus, A. Haas, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1272.
- [38] R. Neil, M. Peach, H. Spinney, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* **1970**, *6*, 509–510.
- [39] a) A. Haas, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *454*, 17–23. b) H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *481*, 117–125.
- [40] R. Steudel, I. Krossing, Y. Steudel, *Chemie der Nichtmetalle. Von Struktur und Bindung zur Anwendung*, de Gruyter, Berlin **2008**.
- [41] Z. Xu, in: *Handbook of Chalcogen Chemistry* (Ed.: F. Devillanova), Royal Society of Chemistry, Cambridge **2006**.
- [42] a) R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Q. Rev., Chem. Soc.* **1957**, *11*, 339. b) R. J. Gillespie, *J. Chem. Soc.* **1963**, 4672.
- [43] K. Akiba, *Chemistry of hypervalent compounds*, Wiley-VCH, New York **1999**.
- [44] S. Fritz, *Masterarbeit*, Freie Universität, Berlin **2008**.
- [45] J. Ulrich, M. J. Jones, *Nachrichten aus der Chemie* **2005**, *53*, 19–23.
- [46] B. Buss, B. Krebs, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2795–2800.
- [47] S. A. Shlykov, N. I. Giricheva, A. V. Titov, M. Szwak, D. Lentz, G. V. Girichev, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3245.
- [48] R. Kniep, L. Korte, R. Kryschi, W. Poll, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 351–352.
- [49] a) C. B. Shoemaker, S. C. Abrahams, *Acta Cryst.* **1965**, *18*, 296. b) P. Born, R. Kniep, D. Mootz, M. Hein, B. Krebs, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36B*, 1516–1519.
- [50] P. Born, R. Kniep, D. Mootz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *451*, 12–24.
- [51] a) R. Kniep, L. Korte, D. Mootz, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36B*, 1660–1662. b) R. Kniep, L. Korte, D. Mootz, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39B*, 305–309.

- [52] J. T. Goettel, N. Kostiuk, M. Gerken, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8037–8040.
- [53] R. Kniep, H. J. Beister, D. Wald, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 966–980.
- [54] B. Krebs, V. Paulat, *Acta Crystallogr. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1976**, *32*, 1470–1476.
- [55] S. Fritz, *Bachelorarbeit*, Freie Universität, Berlin **2006**.
- [56] M. Szwak, *Dissertation*, Freie Universität, Berlin **2006**.
- [57] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [58] A. D. Mighell, *Acta Crystallogr. B Struct. Sci.* **2003**, *59*, 300–302.
- [59] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [60] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.
- [61] P. L. Baxter, A. J. Downs, A. M. Forster, M. J. Goode, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 941.
- [62] I. Bowater, R. Brown, F. Burden, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1968**, *28*, 454–460.
- [63] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, R. Steudel, *Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 4th ed., de Gruyter, Berlin **2012**.
- [64] J. Mason, *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York **1987**.
- [65] a) R. J. Abraham, D. F. Wileman, G. R. Bedford, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1973**, 1027. b) R. J. Abraham, D. F. Wileman, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1973**, 1521.
- [66] S. Suntioinen, R. Laatikainen, *Magn. Reson. Chem.* **1991**, *29*, 433–439.
- [67] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*, 84th ed., CRC Press, Boca Raton **2003**.
- [68] S. Suntioinen, R. Laatikainen, *Magn. Reson. Chem.* **1992**, *30*, 415–419.
- [69] S. N. Shargi, G. A. Webb, *Org. Magn. Reson.* **1982**, *19*, 216–218.
- [70] R. J. Gillespie, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 765–770.
- [71] C. Adams, A. Downs, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1972**, *28*, 1841–1854.
- [72] K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *416*, 12–18.
- [73] a) D. Christen, O. D. Gupta, J. Kadel, R. L. Kirchmeier, H. G. Mack, H. Oberhammer, J. M. Shreeve, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9131–9135. b) J. M. Martell, R. J. Boyd, Z. Shi, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7208–7215. c) R. D.

- Ernst, J. W. Freeman, L. Stahl, D. R. Wilson, A. M. Arif, B. Nuber, M. L. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5075–5081. d) M. Kaupp, B. Metz, H. Stoll, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4780–4782. e) M. Kaupp, S. Riedel, *Inorganica Chimica Acta* **2004**, *357*, 1865–1872. f) B. A. Lindquist, T. H. Dunning, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 3139–3143.
- [74] H. Schachner, W. Sundermeyer, *Journal of Fluorine Chemistry* **1981**, *18*, 259–268.
- [75] J. E. Griffiths, D. F. Sturman, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1969**, *25*, 1355–1362.
- [76] W. C. Smith, C. W. Tullock, R. D. Smith, V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 551–555.
- [77] F. Devillanova (Ed.) *Handbook of Chalcogen Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge **2006**.
- [78] N. Walker, W. Fox, R. A. de Marco, W. Moniz, *Journal of Magnet Resonance* **1979**, *34*, 295–299.
- [79] J. S. Thrasher, C. W. Bauknight, D. D. DesMarteau, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1598–1599.
- [80] H. Duddeck, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **1995**, *27*, 1–323.
- [81] P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11178.
- [82] A. F. Clifford, C. S. Kobayashi, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 571–574.
- [83] U. Biermann, O. Glemser, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3795–3800.
- [84] J. S. Thrasher, D. Lentz, in: *Inorganic Syntheses* (Ed.: J. M. Shreeve), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA **1986**.
- [85] N. Y. Derkach, G. G. Barashenkov, E. S. Levchenko, *Zhurnal Organicheskoi Khimii* **1982**, *18*, 964–967.
- [86] K. Seppelt, D. Lentz, G. Klöter, C. J. Schack, in: *Inorganic Syntheses* (Ed.: J. M. Shreeve), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA **1986**.
- [87] M. Veith, H. Bärnighausen, *Acta Crystallogr. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1974**, *30*, 1806–1813.
- [88] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A Found Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- [89] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837–838.

- [90] M. Nardelli, *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, *28*, 659.
- [91] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
- [92] S. P. Westrip, *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, *43*, 920–925.
- [93] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

8 Kristallografischer Anhang

Die .cif-files und .rtf-Dokumente mit den Daten der Einkristallstrukturanalysen befinden sich auf der beiliegenden CD.

Tab. 21: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Diglyme}$.

Summenformel	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{Se}$	
Molmasse [g mol^{-1}]	303.17	
Messtemperatur [K]	133	
Wellenlänge [\AA]	0.71073	
Kristallgröße [mm^3]	$0.8 \times 0.5 \times 0.4$	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$	
Gitterkonstanten [\AA] / [$^\circ$]	$a = 7.643 (6)$	$\alpha = 84.701 (16)$
	$b = 7.651 (6)$	$\beta = 89.908 (17)$
	$c = 11.962 (9)$	$\gamma = 63.773 (18)$
Zellvolumen [\AA^3]	624.2 (8)	
Z	2	
berechnete Dichte [g cm^{-3}]	1.613	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	3.028	
F(000)	304	
θ -Bereich der Datensammlung [$^\circ$]	6.0 bis 61.0	
Bereich der Indizes	$-9 \leq h \leq 6; -7 \leq k \leq 9; -13 \leq l \leq 14$	
Anzahl gemessener Reflexe	2631	
unabhängige Reflexe	2105 [R(int) = 0.109]	
Vollständigkeit zu θ_{max}	0.954	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
minimale / maximale Transmission	0.589 / 0.746	
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate	
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	2105 / 0 / 147	
Goodness-of-fit gegen F^2	1.07	
engültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.036$	$wR_2 = 0.091$
R-Wert (alle Reflexe)	$R_1 = 0.039$	$wR_2 = 0.093$
größte / kleinste Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	1.33 / -0.54	

Tab. 22: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{THF}$.

Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_0\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Se}$	
Molmasse [g mol^{-1}]	297.08	
Messtemperatur [K]	133	
Wellenlänge [\AA]	0.71073	
Kristallgröße [mm^3]	$0.7 \times 0.21 \times 0.19$	
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, Pnma	
Gitterkonstanten [\AA] / [$^\circ$]	$a = 13.717 (18)$	$\alpha = 90$
	$b = 20.45 (4)$	$\beta = 90$
	$c = 4.804 (5)$	$\gamma = 90$
Zellvolumen [\AA^3]	1348 (3)	
Z	4	
berechnete Dichte [g cm^{-3}]	1.464	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	2.800	
F(000)	568	
θ -Bereich der Datensammlung [$^\circ$]	2.0 bis 30.5	
Bereich der Indizes	$-12 \leq h \leq 9; -3 \leq k \leq 27; 0 \leq l \leq 6$	
Anzahl gemessener Reflexe	1299	
unabhängige Reflexe	906 [R(int) = 0.108]	
Vollständigkeit zu θ_{max}	0.431	
Absorptionskorrektur	keine	
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate	
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	906 / 0 / 82	
Goodness-of-fit gegen F^2	0.93	
engültige R-Werte [$ I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.085$	$wR_2 = 0.197$
R-Wert (alle Reflexe)	$R_1 = 0.122$	$wR_2 = 0.218$
größte / kleinste Restelektronendichte [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.74 / -1.96	

Tab. 23: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 18\text{-Krone-6}$.

Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{Se}$	
Molmasse [g mol^{-1}]	433.31	
Messtemperatur [K]	123	
Wellenlänge [\AA]	0.71073	
Kristallgröße [mm^3]	$0.45 \times 0.42 \times 0.40$	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$	
Gitterkonstanten [\AA] / [$^\circ$]	$a = 8.4405$ (11)	$\alpha = 90$
	$b = 17.999$ (2)	$\beta = 94.513$ (3)
	$c = 12.5274$ (17)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [\AA^3]	1897.3 (4)	
Z	4	
berechnete Dichte [g cm^{-3}]	1.517	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	2.029	
F(000)	888	
θ -Bereich der Datensammlung [$^\circ$]	6.6 bis 60.7	
Bereich der Indizes	$-12 \leq h \leq 11$; $-25 \leq k \leq 25$; $-17 \leq l \leq 17$	
Anzahl gemessener Reflexe	30738	
unabhängige Reflexe	5758 [R(int) = 0.020]	
Vollständigkeit zu θ_{max}	0.993	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
minimale / maximale Transmission	0.630 / 0.746	
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate	
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	5758 / 0 / 226	
Goodness-of-fit gegen F^2	1.04	
engültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.023$	$wR_2 = 0.053$
R-Wert (alle Reflexe)	$R_1 = 0.030$	$wR_2 = 0.056$
größte / kleinste Restelektronendichte [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.48 / -0.22	

Tab. 24: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 12\text{-Krone-4-Toluol}$.

Summenformel	$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Se}$	
Molmasse [g mol^{-1}]	437.34	
Messtemperatur [K]	100	
Wellenlänge [\AA]	0.71073	
Kristallgröße [mm^3]	0.34 × 0.17 × 0.08	
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, Pbca	
Gitterkonstanten [\AA] / [°]	$a = 16.404 (3)$	$\alpha = 90$
	$b = 12.071 (2)$	$\beta = 90$
	$c = 19.750 (5)$	$\gamma = 90$
Zellvolumen [\AA^3]	3910.9 (15)	
Z	8	
berechnete Dichte [g cm^{-3}]	1.486	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.962	
F(000)	1792	
θ -Bereich der Datensammlung [°]	4.8 bis 56	
Bereich der Indizes	$-21 \leq h \leq 18; -16 \leq k \leq 14; -26 \leq l \leq 26$	
Anzahl gemessener Reflexe	50710	
unabhängige Reflexe	4839 [R(int) = 0.048]	
Vollständigkeit zu θ_{max}	0.994	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
minimale / maximale Transmission	0.592 / 0.746	
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate	
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	4839 / 0 / 236	
Goodness-of-fit gegen F^2	1.01	
engültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.036$	$wR_2 = 0.083$
R-Wert (alle Reflexe)	$R_1 = 0.056$	$wR_2 = 0.095$
größte / kleinste Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.75 / -0.46	

Tab. 25: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{MeCN}$ (Verfeinerung mit fehlgeordnetem Selenatom).

Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_6\text{F}_2\text{N}_4\text{Se}$	
Molmasse [g mol^{-1}]	251.11	
Messtemperatur [K]	100	
Wellenlänge [\AA]	0.71073	
Kristallgröße [mm^3]	$0.8 \times 0.15 \times 0.1$	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$	
Gitterkonstanten [\AA] / [$^\circ$]	$a = 5.0299$ (12)	$\alpha = 90$
	$b = 16.661$ (4)	$\beta = 92.667$ (5)
	$c = 11.942$ (3)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [\AA^3]	999.7 (4)	
Z	4	
berechnete Dichte [g cm^{-3}]	1.668	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	3.747	
F(000)	488	
θ -Bereich der Datensammlung [$^\circ$]	6.0 bis 60.8	
Bereich der Indizes	$-7 \leq h \leq 7$; $-19 \leq k \leq 23$; $-12 \leq l \leq 17$	
Anzahl gemessener Reflexe	11695	
unabhängige Reflexe	3045 [R(int) = 0.050]	
Vollständigkeit zu θ_{max}	0.998	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
minimale / maximale Transmission	0.394 / 0.746	
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate	
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	3045 / 0 / 130	
Goodness-of-fit gegen F^2	1.06	
engültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.080$	$wR_2 = 0.218$
R-Wert (alle Reflexe)	$R_1 = 0.089$	$wR_2 = 0.229$
größte / kleinste Restelektronendichte [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]	6.69 / -0.80	

Tab. 26: Strukturverfeinerung von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{MeCN}$ ohne fehlgeordnetes Selenatom.

Goodness-of-fit gegen F^2	1.41	
engültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.119$	$wR_2 = 0.285$
R-Wert (alle Reflexe)	$R_1 = 0.129$	$wR_2 = 0.293$
größte / kleinste Restelektronendichte [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]	13.14 / -0.86	

Tab. 27: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{EtCN}$.

Summenformel	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_2\text{N}_4\text{Se}$	
Molmasse [g mol^{-1}]	279.16	
Messtemperatur [K]	130	
Wellenlänge [\AA]	0.71073	
Kristallgröße [mm^3]	0.25 × 0.33 × 0.35	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, I2/a	
Gitterkonstanten [\AA] / [°]	$a = 12.652$ (3)	$\alpha = 90$
	$b = 7.3448$ (18)	$\beta = 97.547$ (4)
	$c = 12.726$ (3)	$\gamma = 90$
Zellvolumen [\AA^3]	1172.3 (5)	
Z	4	
berechnete Dichte [g cm^{-3}]	1.582	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	3.204	
F(000)	552	
θ -Bereich der Datensammlung [°]	6.4 bis 61.1	
Bereich der Indizes	$-18 \leq h \leq 16$; $-10 \leq k \leq 10$; $-18 \leq l \leq 16$	
Anzahl gemessener Reflexe	5316	
unabhängige Reflexe	1773 [R(int) = 0.017]	
Vollständigkeit zu θ_{max}	0.990	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
minimale / maximale Transmission	0.654 / 0.746	
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate	
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	1773 / 0 / 114	
Goodness-of-fit gegen F^2	1.07	
engültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.017$	$wR_2 = 0.042$
R-Wert (alle Reflexe)	$R_1 = 0.020$	$wR_2 = 0.044$
größte / kleinste Restelektronendichte [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.55 / -0.18	

Tab. 28: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{PhCN}$ (Verfeinerung mit fehlgeordneten Selenatomen).

Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{F}_2\text{N}_4\text{Se}$	
Molmasse [g mol^{-1}]	375.24	
Messtemperatur [K]	100	
Wellenlänge [\AA]	0.71073	
Kristallgröße [mm^3]	0.62 × 0.28 × 0.25	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$	
Gitterkonstanten [\AA] / [°]	$a = 10.8706 (16)$	$\alpha = 90$
	$b = 16.630 (3)$	$\beta = 96.431 (4)$
	$c = 18.484 (3)$	$\gamma = 90$
Zellvolumen [\AA^3]	3320.6 (9)	
Z	8	
berechnete Dichte [g cm^{-3}]	1.501	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	2.284	
F(000)	1488	
θ -Bereich der Datensammlung [°]	6.7 bis 59.9	
Bereich der Indizes	$-14 \leq h \leq 15$; $-23 \leq k \leq 23$; $-25 \leq l \leq 22$	
Anzahl gemessener Reflexe	42419	
unabhängige Reflexe	9592 [R(int) = 0.035]	
Vollständigkeit zu θ_{max}	0.988	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
minimale / maximale Transmission	0.501 / 0.746	
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate	
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	9592 / 0 / 435	
Goodness-of-fit gegen F^2	1.11	
engültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.045$	$wR_2 = 0.109$
R-Wert (alle Reflexe)	$R_1 = 0.055$	$wR_2 = 0.113$
größte / kleinste Restelektronendichte [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.87 / -0.67	

Tab. 29: Strukturverfeinerung von $\text{SeF}_2(\text{CN})_2 \cdot 2\text{PhCN}$ ohne fehlgeordnete Selenatome.

Goodness-of-fit gegen F^2	1.12	
engültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.074$	$wR_2 = 0.188$
R-Wert (alle Reflexe)	$R_1 = 0.083$	$wR_2 = 0.195$
größte / kleinste Restelektronendichte [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]	6.30 / -0.84	

Tab. 30: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von Se(CN)₂-18-Krone-6.

Summenformel	C _{13.33} H ₂₄ F ₀ N _{1.33} O ₆ Se _{0.67}	
Molmasse [g mol ⁻¹]	351,64	
Messtemperatur [K]	133	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallgröße [mm ³]	0.33 × 0.27 × 0.18	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten [Å] / [°]	a = 14.766 (4)	α = 90
	b = 9.834 (3)	β = 112.511 (5)
	c = 18.608 (5)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	2496.2 (11)	
Z	6	
berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.404	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.553	
F(000)	1104	
θ -Bereich der Datensammlung [°]	4.7 bis 50.0	
Bereich der Indizes	-12 ≤ h ≤ 17; -11 ≤ k ≤ 11; -22 ≤ l ≤ 22	
Anzahl gemessener Reflexe	25644	
unabhängige Reflexe	4444 [R(int) = 0.063]	
Vollständigkeit zu θ _{max}	0.982	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
minimale / maximale Transmission	0.500 / 0.745	
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate	
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	4444 / 0 / 289	
Goodness-of-fit gegen F ²	1.04	
engültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.045	wR ₂ = 0.114
R-Wert (alle Reflexe)	R ₁ = 0.054	wR ₂ = 0.121
größte / kleinste Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	2.47 / 0.66	

Tab. 31: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $(\text{Se}(\text{CN})_2)_2 \cdot 18\text{-Krone-6}$.

Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_6\text{Se}$	
Molmasse [g mol^{-1}]	399.31	
Messtemperatur [K]	133	
Wellenlänge [\AA]	0.71073	
Kristallgröße [mm^3]	$0.8 \times 0.7 \times 0.6$	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$	
Gitterkonstanten [\AA] / [$^\circ$]	$a = 8.436 (14)$	$\alpha = 90$
	$b = 8.045 (14)$	$\beta = 99.81 (4)$
	$c = 16.10 (3)$	$\gamma = 90$
Zellvolumen [\AA^3]	1077 (3)	
Z	2	
berechnete Dichte [g cm^{-3}]	1.231	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.771	
F(000)	412	
θ -Bereich der Datensammlung [$^\circ$]	5.1 bis 50.3	
Bereich der Indizes	$-10 \leq h \leq 9; -9 \leq k \leq 9; -19 \leq l \leq 19$	
Anzahl gemessener Reflexe	8144	
unabhängige Reflexe	8144 [R(int) = 0.000]	
Vollständigkeit zu θ_{max}	0.894	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
minimale / maximale Transmission	0.234 / 0.429	
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate	
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	8144 / 0 / 128	
Goodness-of-fit gegen F^2	1.08	
engültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.076$	$wR_2 = 0.214$
R-Wert (alle Reflexe)	$R_1 = 0.086$	$wR_2 = 0.222$
größte / kleinste Restelektronendichte [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]	1.78 / -1.27	