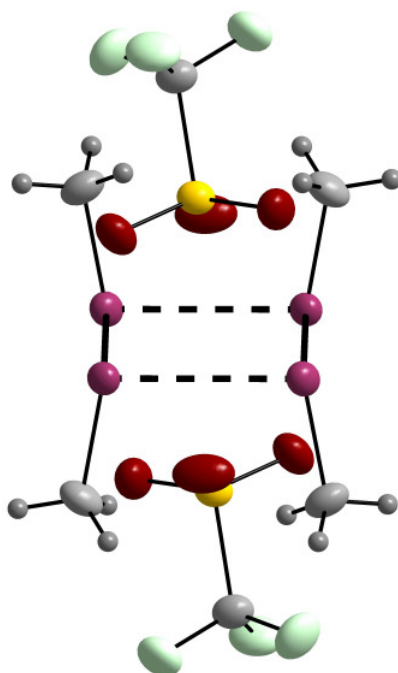


---

# Oxidation von Diorganodichalkogeniden

---



## Inaugural-Dissertation

Zur Erlangung der Doktorwürde  
des Fachbereichs Biologie, Chemie, Pharmazie  
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

**Birgit Müller**

Juni 2010

Tag der Disputation: 14.07.2010

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von Prof. Dr. Konrad Seppelt zwischen Februar 2007 und Juni 2010 am Institut für Chemie und Biochemie an der Freien Universität Berlin angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Konrad Seppelt

2. Gutachter: Prof. Dr. Jens Beckmann

„Das Schönste, was wir erleben können, ist das Geheimnisvolle.“

Albert Einstein

## Danksagung

Ich möchte mich bei Herrn Prof. Dr. Seppelt für die Überlassung des Themas dieser Arbeit, für geduldige Betreuung und stete Gesprächsbereitschaft herzlich bedanken.

Für die Messung und Auswertung der Einkristallstrukturanalysen danke ich ebenfalls Herrn Prof. Dr. Seppelt.

Prof. Dr. Beckmann danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Weiterhin bedanke ich mich bei meinen Kollegen, besonders bei Dr. Helmut Poleschner, Dr. Hashem Shorafa, Dr. Sevim Hoyer und M.Sc. Roland Friedemann für stete Hilfsbereitschaft und gute Zusammenarbeit im Labor, sowie Dieter Rusch und Thomas Drews.

Von besonderer Bedeutung war die Freundschaft zu vielen Doktoranden anderer Arbeitsgruppen des Instituts, bei denen ich mich für ihre Hilfs- und Diskussionsbereitschaft bedanken möchte. Hervorheben möchte ich Pamela Finke und die Außenstelle der AG Lentz im 1.OG.

Den Mitarbeitern der Einrichtungen und Serviceabteilungen der FU Berlin danke ich für ihre Freundlichkeit und die zügige Durchführung der Messungen.

Meiner Mutter und meiner ganzen Familie, sowie meinem Freundeskreis danke ich herzlich für die Geduld und Unterstützung während meines gesamten Studiums.

## Abkürzungsverzeichnis

aHF	anhydrous hydrogen fluoride, wasserfreier Fluorwasserstoff
<sup>i</sup> Bu	<i>iso</i> -Butyl, 2-Methylpropyl
DMF	Dimethylformamid
d, m, q, s, t	Dublett, Multiplett, Quartett, Singulett, Triplett
DPPH	2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl
E	Chalkogen
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
h	Stunde
HSAB	Hard and Soft Acids and Bases
<i>J</i>	Kopplungskonstante
Me	Methyl
NMR	nuclear magnetic resonance
PFA	Polyperfluorethenperfluorvinylether Copolymerisat
<i>neo</i> -Pent	<i>neo</i> -Pentyl, 2,2-Dimethylpropyl
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Pr	Propyl
R	Organischer Rest
R, R1, wR2	Verfeinerungsfaktoren
RT	Raumtemperatur
TfO <sup>-</sup> , Triflat	Trifluormethansulfonat, CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
TIP	2,4,6-Tri- <i>iso</i> -propylphenyl
X	Halogen
Z	Gegenion bzw. Formeleinheiten einer Elementarzelle

Die Abbildungen der Kristallstrukturen wurden mit dem Programm Diamond 3.1 angefertigt.<sup>1</sup> Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Legende für die Abbildungen:



## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
2	Aufgabenstellung .....	5
3	Ergebnisse und Diskussion .....	6
3.1	Oxidation von Diorganodichalkogeniden .....	6
3.1.1	Diethylditellurid, Dipropylditellurid und Di- <i>iso</i> -butylditellurid .....	6
3.1.2	Di- <i>neo</i> -pentylditellurid .....	16
3.1.3	Dimethyldiselenid und Diethyldiselenid .....	17
3.1.4	4,4-Dimethyl-1,2-ditellurolan .....	21
3.1.5	Dimethylditellurid .....	25
3.1.6	Bis(trifluormethyl)ditellurid .....	29
3.1.7	Diorganodisulfide .....	39
3.1.8	Diperfluor- <i>iso</i> -propyltrisulfid .....	44
3.2	Chalkogen-Halogen-Verbindungen .....	47
3.2.1	Organoselen-Iod-Addukte .....	47
3.2.2	CH <sub>3</sub> SeI <sub>2</sub> <sup>+</sup> : ein neues Organoselen-Iod-Kation .....	51
3.2.3	(C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> )SBr <sub>2</sub> <sup>+</sup> : ein neues Schwefel-Brom-Kation .....	53
4	Zusammenfassung und Ausblick .....	55
5	Experimenteller Teil .....	59
5.1	Allgemeine experimentelle Bedingungen .....	59
5.2	Literaturbekannte Verbindungen und Ausgangsreagenzien .....	59
5.2.1	Synthese von Diorganodichalkogeniden .....	59
5.2.2	Oxidationsmittel .....	60
5.2.3	Lösungsmittel .....	60

5.3	Spektroskopie und Analytik.....	61
5.4	Synthese neuer Verbindungen.....	62
5.4.1	Synthese von Bis(ethyltelluro)bis(methyltelluronium)- bis(trifluormethansulfonat) [(EtTe) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> (TfO <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> ].....	62
5.4.2	Synthese von Bis(propyltelluro)bis(propyltelluronium)- bis(trifluormethansulfonat) [(PrTe) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> (TfO <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> ].....	63
5.4.3	Synthese von Bis( <i>iso</i> -butyltelluro)bis( <i>iso</i> -butyltelluronium)- bis(trifluormethansulfonat) [( <i>i</i> BuTe) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> (TfO <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> ].....	64
5.4.4	Versuch zur Oxidation von Di- <i>neo</i> -pentylditellurid.....	65
5.4.5	Synthese von Bis(methylseleno)bis(methylselenonium)- bis(trifluormethansulfonat) [(MeSe) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> (TfO <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> ].....	65
5.4.6	Synthese von Bis(ethylseleno)bis(ethylselenonium)- bis(trifluormethansulfonat) [(EtSe) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> (TfO <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> ].....	66
5.4.7	Synthese von Bis(methylseleno)methylselenoniumhexachloroantimonat [(MeSe) <sub>3</sub> <sup>+</sup> SbCl <sub>6</sub> <sup>-</sup> ].....	67
5.4.8	Synthese von Bis(4,4-dimethyl-1,2-ditelluro)bis(4,4-dimethyl-1,2- ditelluro)bis(trifluormethansulfonat) [(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> Te <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> (TfO <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> ].....	67
5.4.9	Synthese von Bis(4,4-dimethyl-1,2-ditelluro)bis(trifluormethansulfonat) [(C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> Te <sub>4</sub> ) <sup>2+</sup> (TfO <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> ].....	68
5.4.10	Oxidation von Dimethylditellurid mit Nitrosyltetrakis(perfluor- <i>tert</i> -butyloxy)- aluminat.....	68
5.4.11	Synthese von Bis(trifluormethyltelluro)bis(trifluormethyltelluronium)- bis(hexafluoroantimonat) [(CF <sub>3</sub> Te) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> (SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> ]•2HF.....	69
5.4.12	Synthese von Bis(trifluormethyltelluro)trifluormethyltelluronium- hexafluoroantimonat [(CF <sub>3</sub> Te) <sub>3</sub> <sup>+</sup> SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]•HF.....	70
5.4.13	Synthese von Tetrakis(trifluormethyltelluro)trifluormethyltelluronium- hexafluoroantimonat [(CF <sub>3</sub> Te) <sub>5</sub> <sup>+</sup> SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]•HF.....	71
5.4.14	Oxidation von Dimethyldisulfid.....	71
5.4.15	Oxidation von Diethyldisulfid.....	71

5.4.16	Synthese des Di- <i>neo</i> -pentyldisulfid-Nitrosyltrifluormethansulfonat-Addukts [C <sub>5</sub> H <sub>22</sub> S <sub>2</sub> •NO <sup>+</sup> TfO <sup>-</sup> ].....	72
5.4.17	Oxidation von Di- <i>neo</i> -pentyldisulfid mit Dioxigenylhexafluoroantimonat ..	72
5.4.18	Oxidation von Di- <i>neo</i> -pentyldisulfid mit Antimonpentafluorid .....	72
5.4.19	Oxidation von Di- <i>neo</i> -pentyldisulfid mit Arsenpentafluorid.....	73
5.4.20	Oxidation von Di- <i>neo</i> -pentyldisulfid mit Molybdänhexafluorid .....	73
5.4.21	Oxidation von Bis(trifluormethyl)disulfid .....	73
5.4.22	Synthese von Perfluorpropylthioperfluorpropylsulfonium- hexafluoroantimonat [((C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ].....	74
5.4.23	Synthese von Bis(perfluor- <i>iso</i> -propylthio) perfluor- <i>iso</i> -propylfluoro- sulfoniumundecafluorodiantimonat [( <sup>i</sup> C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>3</sub> F <sup>+</sup> Sb <sub>2</sub> F <sub>11</sub> <sup>-</sup> ].....	74
5.4.24	Versuch der Oxidation von Diethyltellurid mit Iod und Nitrosyltrifluormethansulfonat.....	75
5.4.25	Synthese des Dimethyldiselenid-Bis(iod)-Addukts Me <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> •2I <sub>2</sub> .....	75
5.4.26	Synthese des Dimethyldiselenid-Iod-Addukts Me <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> •I <sub>2</sub> .....	76
5.4.27	Synthese von Methylidiodoselenoniumiodid [MeSeI <sub>2</sub> <sup>+</sup> I <sup>-</sup> ] .....	77
5.4.28	Synthese von Perfluorpropyldibromosulfoniumhexafluoroantimonat [(C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> )SBr <sub>2</sub> <sup>+</sup> SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ] .....	77
6	Anhang .....	78
6.1	Kristallographie .....	78
6.1.1	Kristall- und Strukturdaten von ( <sup>i</sup> C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> .....	78
6.1.2	Kristall- und Strukturdaten der zweiten Modifikation von [(EtTe) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> (TfO <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> ] .....	80
6.1.3	Kristall- und Strukturdaten von [(PrTe) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> (TfO <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> ].....	83
6.1.4	Kristall- und Strukturdaten von [( <sup>i</sup> BuTe) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> (TfO <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> ].....	84
6.1.5	Kristall- und Strukturdaten von [(MeSe) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> (TfO <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> ] .....	85
6.1.6	Kristall- und Strukturdaten von [(EtSe) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> (TfO <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> ].....	86
6.1.7	Kristall- und Strukturdaten von [(MeSe) <sub>3</sub> <sup>+</sup> SbCl <sub>6</sub> <sup>-</sup> ] .....	87



6.1.8	Kristall- und Strukturdaten von $[(C_5H_{10}Te_2)_4^{2+}(TfO^-)_2]$ .....	88
6.1.9	Kristall- und Strukturdaten von $[(C_{10}H_{20}Te_4)^{2+}(TfO^-)_2]$ .....	92
6.1.10	Kristall- und Strukturdaten von "Me <sub>3</sub> Te <sub>3</sub> <sup>+</sup> " .....	94
6.1.11	Kristall- und Strukturdaten von "Me <sub>3</sub> Te <sub>3</sub> <sup>+</sup> /Me <sub>5</sub> Te <sub>5</sub> <sup>+</sup> " .....	95
6.1.12	Kristall- und Strukturdaten von $[(CF_3Te)_4^{2+}(SbF_6^-)_2] \cdot 2HF$ .....	96
6.1.13	Kristall- und Strukturdaten von $[(CF_3Te)_3^+SbF_6^-] \cdot 1,3HF$ .....	100
6.1.14	Kristall- und Strukturdaten von $[(CF_3Te)_5^+SbF_6^-] \cdot HF$ .....	103
6.1.15	Kristall- und Strukturdaten von $[C_{10}H_{22}S_2 \cdot NO^+TfO^-]$ .....	107
6.1.16	Kristall- und Strukturdaten von $[(C_3F_7)_2S_2]^+SbF_6^-$ .....	111
6.1.17	Kristall- und Strukturdaten von $[(C_3F_7)_2S_3F^+Sb_2F_{11}^-]$ .....	114
6.1.18	Kristall- und Strukturdaten von Me <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> •2I <sub>2</sub> .....	118
6.1.19	Kristall- und Strukturdaten von Me <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> •I <sub>2</sub> .....	120
6.1.20	Kristall- und Strukturdaten von [MeSeI <sub>2</sub> <sup>+</sup> I <sup>-</sup> ].....	122
6.1.21	Kristall- und Strukturdaten von $[(C_3F_7)SBr_2^+SbF_6^-]$ .....	123
7	Literaturverzeichnis.....	127

## 1 Einleitung

Die Chalkogene (griech. „Erzbildner“) Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur, Polonium sowie das künstlich hergestellte Ununhexium bilden die 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente.

Eine Vielfalt an Organochalkogenverbindungen des Sauerstoffs, Schwefels, Selens und Tellurs sind bekannt, wobei die Chemie der Organoselenverbindungen nach der Beschreibung von Methylselenol um 1930 lange Zeit nicht weiter verfolgt wurde.<sup>2</sup>

Laut Fredga sind hierfür wahrscheinlich Aussagen wie die von Wöhler verantwortlich, der in einem Brief an Berzelius schrieb, dass bereits Schwefelverbindungen einen schlechten Ruf wegen ihres Geruchs hätten, aber Selenverbindungen seien „schandhaft“ und „infernalisches“, weil ihr Geruch die Tendenz aufweise an Kleidung, Schuhen, Haaren, an der gesamten Person zu haften. Er beschrieb weiter, dass beim Chemiker selbst eine Gewöhnung eintrete, jedoch nicht bei Familienmitgliedern, Nachbarn und Partnern.<sup>2</sup>

1950 wurde entdeckt, dass Selen ein essentielles Element ist, was die Untersuchung und Darstellung vieler Selenanaloga bekannter Schwefelverbindungen zur Folge hatte, z. B. *D*-Selenomethionin.<sup>2</sup> Aber auch der  $\gamma$ -Strahler,  $^{75}\text{Se}$ , der als radiopharmazeutisches Agens in der Diagnostik verwendet wird,<sup>3</sup> führte zu einem neuen Interesse an der Chemie des Selens. Ein Aufschwung erfuhr die Organoselenchemie mit der Entdeckung der Selenoxid-Eliminierung in den frühen 1970er Jahren, der zur Anwendung von Organoselenverbindungen in der asymmetrischen Katalyse führte.<sup>4</sup>

Disulfide haben wegen ihrer Bedeutung in biochemischen Prozessen schon zuvor zu einem großen Interesse in der Forschung geführt.<sup>5</sup> Genauso ist es ein häufiges Ziel in der organischen Chemie eine schwefelhaltige, funktionelle Gruppe aufzubauen. Dabei sind Schwefelreagenzien unter anderem durch die thio-Claisen-Umlagerung sowie die Pummerer-Reaktion etabliert, wobei letztere auch analog mit Selen durchführbar ist.<sup>6</sup>

Allgemein werden Diorganodichalkogenide mittlerweile häufig als Ausgangssubstanzen eingesetzt. Diphenyldiselenid wird z. B. als  $\text{PhSe}^+$ -Überträger verwendet, wobei sich als Zwischenprodukte Seleniranium- bzw. Selenirenium-Ionen bilden.<sup>7</sup> Letztere konnten 2008 erstmals von Poleschner und Seppelt isoliert und vollständig charakterisiert werden.<sup>8</sup> Auch Ditelluride finden Anwendung in organischen Synthesen, unter anderem das Diphenylditellurid, das entsprechend als  $\text{PhTe}^+$ -Überträger eingesetzt wird.<sup>9,10</sup>

Die Oxidation der Elemente Schwefel, Selen und Tellur ist seit dem frühen 19. Jahrhundert bekannt, da sie in konzentrierter Schwefelsäure intensiv gefärbte Lösungen ergeben. Die Zusammensetzung dieser Lösungen blieb jedoch bis in die 60er Jahre des 20. Jahrhunderts verborgen. Dann zeigten die bahnbrechenden Arbeiten der Gruppen um Gillespie und Corbett, dass polyatomare, positiv geladene Cluster für die Farbe verantwortlich sind, indem sie die Verbindungen kristallographisch untersuchten und die Oxidation der Elemente mit anderen Oxidationsmitteln erforschten.<sup>11</sup> Anschließend wurde eine Vielfalt an Methoden erfolgreich entwickelt, um Polykationen der Chalkogene darzustellen, z. B. mit  $S_2O_6F_2$  oder  $AsF_5$  als Oxidationsmittel. Auf diesem Weg werden salzartige Verbindungen erhalten, deren wenig nucleophile Anionen  $AsF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $SO_3F^-$  oder  $AlCl_4^-$  die polykationischen Cluster stabilisieren. Die Vielfalt dieser Polykationen steigt in der Reihe  $S > Se > Te$ .<sup>12</sup> So sind z. B. die farbigen Kationen  $S_4^{2+}$ ,  $S_8^{2+}$  und  $S_{16}^{2+}$  des Schwefels und  $Se_2^+$ ,  $Se_4^{2+}$ ,  $Se_6^{3+}$  und  $Se_8^{2+}$  vom Selen bekannt.<sup>13,14</sup> Tellurpolykationen wie z. B.  $Te_4^{2+}$ ,  $Te_6^{2+}$ ,  $Te_6^{4+}$ ,  $(Te_7^{2+})_n$ ,  $Te_8^{2+}$  und  $(Te_8^{2+})_n$  existieren in großem Umfang.<sup>15,16</sup> Auch gemischte Polykationen, wie die acht- und zehnatomigen Spezies  $Te_2Se_6^{2+}$  und  $Te_2Se_8^{2+}$  wurden in der Arbeitsgruppe von Gillespie hergestellt.<sup>17</sup> In ähnlichem Umfang ist es auch möglich, Chalkogenonium-Halogenide z. B. der Form  $[(R_3E)^+ X^-]$  zu synthetisieren. Diese Salze wurden im Jahre 1865 erstmals dargestellt.<sup>18</sup> Chalkogenoniumsalze mit drei gleichen Alkylgruppen lassen sich leicht durch Reaktion von Dialkylchalkogeniden mit Alkyljodiden darstellen. Auf diese Weise erhält man z. B. Trimethyltelluroniumiodid und Triethyltelluroniumiodid. Chadha *et al.*<sup>19</sup> berichteten 1988 über ein solches Telluroniumsalz mit der Synthese und Kristallstruktur von  $[Et_3Te^+Ag_4I_5^-]_n$ . Ferner sind Alkylarylchalkogenonium- und Triarylchalkogenoniumverbindungen bekannt.<sup>18</sup> Dabei zeigte sich, dass Selenoniumsalze thermisch stabiler als Sulfoniumsalze aber instabiler als Telluroniumsalze sind ( $S < Se < Te$ ). Gewöhnlich zerfallen sie dabei zu  $R_2E$  und  $RX$ . Im Allgemeinen beeinflusst die Größe des Anions dabei ihre thermische Stabilität.<sup>20</sup>

In der Festkörperchemie der Chalkogene wurden viele unerwartete Strukturen entdeckt, die durch einfache Bindungsmodelle nur sehr schwer zu beschreiben sind. Häufig bilden sich hier unkonventionelle molekulare Strukturen mit weitreichenden Inter-Chalkogen-Bindungen. Dabei ähneln die Struktur motive im Fall von Selen und Tellur denen von komplexen Polyiodid-Verbindungen.<sup>21</sup>

Es existieren nicht nur die Tellurid-Analoga der Polyiodide, wie  $\text{Te}_3^{4-}$  zu  $\text{I}_3^-$ ,<sup>22</sup> sondern auch Organotellurid-Analoga, wie  $(\text{TeCF}_3)^-$  zu  $\text{I}^-$ ,  $(\text{TeCF}_3)_2$  zu  $\text{I}_2$  und  $(\text{TeCF}_3)_3^-$  bzw.  $(\text{TePh})_3^-$  zu  $\text{I}_3^-$ , die isoelektronisch zueinander sind.<sup>21,23</sup> Die Polyiodide weisen eine große Strukturvielfalt auf. Es existieren Beispiele von sehr einfachen diskreten Einheiten über eindimensionale Ketten bis hin zu komplizierten zwei- und dreidimensionalen Netzwerken. Dabei ist es möglich, sowohl Anionen wie  $\text{I}_2^-$ ,  $\text{I}_4^-$  und  $\text{I}_6^-$  als auch Polyiodonium-Kationen darzustellen.<sup>24</sup> Die polyatomaren Kationen  $\text{I}_2^+$ ,  $\text{I}_3^+$ ,  $\text{I}_4^{2+}$ ,  $\text{I}_5^+$ ,  $\text{I}_7^+$  und  $\text{I}_{15}^{3+}$  können aus Iod mit starken Oxidationsmitteln erzeugt werden,<sup>25</sup> auch hier sollten Organotellurid-Analoga darstellbar sein.

Im Rahmen einer Untersuchung von Selen-Tellur-Legierungen mit Defekten wurden organische Modellverbindungen gesucht, die die dabei auftretende ungewöhnliche weich-weich-Wechselwirkung (HSAB-Prinzip) nachahmen. Diese Modellverbindungen sind Telluroniumtellurolate  $[\text{Ph}_3\text{Te}^+\text{R}\text{Te}^-]$ ,<sup>26</sup> die mit Blick auf ihre Existenz, Struktur und ihren Zersetzungsgrad von du Mont *et al.*<sup>27</sup> untersucht wurden. Dabei stellten sie fest, dass diese Verbindungen im festen Zustand als Dimere aus Ionenpaaren existieren, die schwache Kation-Anion-Te-Te-Wechselwirkungen aufweisen. Telluroniumselenolate scheinen etwas stabiler zu sein als die Tellurolate, dabei weisen sie ähnliche Strukturen auf. Der Arbeitsgruppe um du Mont ist außerdem die Synthese von  $[(\text{Mes}_5\text{Te}_3)^+\text{SbF}_6^-]$  gelungen.<sup>28</sup> Dabei wurde die ausgeprägte Elektrophilie des Ditelluronium-Ions  $(\text{Mes}_3\text{Te}_2)^+$  genutzt, an das sich Dimesityltellurid  $\text{Mes}_2\text{Te}$  anlagern lässt. Damit konnte durch Addition eines  $\text{Te}_1$ -Kations an eine  $\text{Te}_2$ -Einheit das formale, kationische Triiodid-Analogon, das Pentamesityltritelluronium, synthetisiert werden.<sup>29</sup>

Entsprechende Trialkyldisulfonium-Ionen  $(\text{R}_2\text{SSR})^+$  lassen sich zwar in Synthesen zur Übertragung von  $\text{RS}^+$ -Einheiten nutzen, sie neigen aber nicht zur Oktettüberschreitung durch Kation-Anion-Wechselwirkung oder durch Anlagerung von weiterem Dialkylsulfid, wie es allgemein für Schwefel im Gegensatz zu Selen und Tellur beobachtet wird. Im Fall des Schwefels sind dafür aber Kationen des Typs  $((\text{RS})_3\text{S})^+$  bekannt, wie z. B. das farblose Salz  $[(\text{CH}_3\text{S})_3\text{S}]^+\text{SbF}_6^-$ .<sup>30</sup>

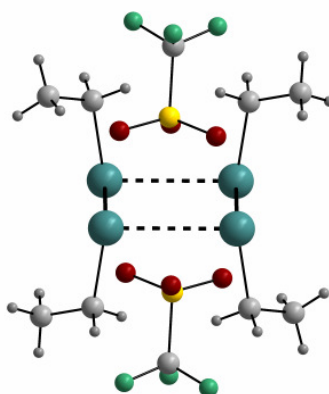
Aufbauend auf der Erkenntnis, dass Organylselenenylhalogenide in einer Austauschreaktion mit Silbersalzen schwach koordinierender Anionen (z. B.  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ) in situ in Organylselenenyl-Kationen überführt werden können,<sup>31</sup> wiesen Köllemann und Sladky 1990 Methyltellurenylkationen nach.<sup>32</sup>

Ihnen gelang durch Oxidation von Dimethylditellurid mit Nitrosyltetrafluoroborat und anschließende Reaktion mit Tributylphosphan der Nachweis von Methyltellurenylkationen als Methyltellurenylphosphoniumkationen mittels NMR-Spektroskopie.

Oxidationsreaktionen von Diorganodichalkogeniden, die zu Kationen mit identischer Anzahl von Chalkogen und organischem Rest führen, sind bisher selten beschrieben worden. Das Bismethylthiomethylsulfoniumsalz  $[(\text{Me}_3\text{S}_3)^+\text{SbCl}_6^-]$  und das analoge Selenoniumsalz  $[(\text{Me}_3\text{Se}_3)^+\text{SbCl}_6^-]$  sowie  $[(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})_3^+\text{AsF}_6^-]$  oder auch  $[(\text{C}_2\text{F}_5\text{Se})_3^+\text{SbF}_6^-]$  sind die wenigen in der Literatur bekannten Salze mit Organochalkogenkationen in einem Verhältnis von Alkylgruppe zu Chalkogenatom von 1:1.<sup>33,34,35,36</sup> Analoge Tellurspezies  $(\text{RTe})_3^+$  sind nicht bekannt.

Passmore *et al.*<sup>37</sup> haben 1976 im Rahmen von Versuchen zur Oxidation von Diperfluorethyldiselenid mit Antimonpentafluorid und  $\text{O}_2\text{Sb}_2\text{F}_{11}$  anhand von schwingungsspektroskopischen Untersuchungen ein Kation der Zusammensetzung  $(\text{SeC}_2\text{F}_5)_4^{2+}$  postuliert.

Im Jahr 2007 ist es im Rahmen meiner Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe Seppelt gelungen,<sup>38</sup> aufbauend auf den Arbeiten von Poleschner zu Selenirenium- und Tellurireniumionen,<sup>8</sup> mittels Oxidation von Diethylditellurid mit Nitrosyltriflat ein neues Organochalkogenkation  $(\text{EtTe})_4^{2+}$  (Abb. 1) darzustellen und zu charakterisieren. Das zweifach positiv geladene Kation besteht formal aus zwei radikalisch kationischen Ditellurid-Einheiten, die dimerisiert sind,<sup>39</sup> wie es bereits für  $\text{I}_2^{2+}$  und  $\text{I}_4^{2+}$  bekannt ist.<sup>40</sup>



**Abbildung 1:** Struktur von  $[(\text{EtTe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$ .

## 2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist es  $[(\text{EtTe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$  vollständig zu charakterisieren,<sup>38,39</sup> sowie die Untersuchung, ob die Oxidation von Diorganodichalkogeniden bei Variation der organischen Reste als auch der Chalkogene selbst allgemeingültig ist. Auf diese Weise sollen diverse bisher unbekannte, alkylsubstituierte Chalkogensalze mit dem gleichen Strukturmotiv synthetisiert und charakterisiert werden. Desweiteren sollen Charge-Transfer-Komplexe durch Kombination von Diorganodichalkogeniden mit Iod dargestellt werden, die ebenfalls eine kationische Vierring-Struktur aufweisen sollen.

In der vorangegangenen Diplomarbeit „Oxidation von Diorganoditelluriden“ konnte die Existenz eines  $(\text{MeTe})_5^+$ -Kations nicht bewiesen werden.<sup>38,41</sup> Aus diesem Grund besteht weiterhin das Ziel unter Verwendung verschiedener Gegenionen Einkristalle zu erhalten und deren Strukturen vollständig zu lösen.

Da sich neben Antimonpentachlorid auch die Pentafluoride von Arsen und Antimon als geeignete Oxidationsmittel bei der Oxidation von elementaren Chalkogenen zu polykationischen Clustern herausgestellt haben,<sup>42</sup> werden sie auch in dieser Arbeit eingesetzt. Ebenso werden Nitrosylsalze als Oxidationsmittel verwendet, z. B. Nitrosyltriflat, das im Fall des Diethylditellurids zum Erhalt einer neuen Verbindung  $[(\text{EtTe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$  führte.<sup>38,39</sup>

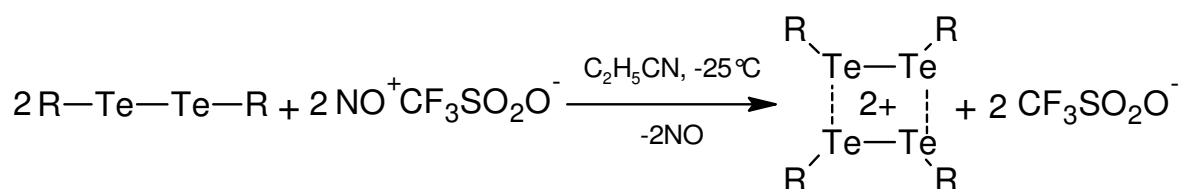
Im Rahmen der ersten Ergebnisse der Oxidation von Diorganoditelluriden soll die vorliegende Arbeit das Phänomen der Oxidation von Dimethylditellurid erklären, sowie die Reaktivität bzw. die Zusammensetzung der erhaltenen ringförmigen Substanzen in Lösung untersuchen. Desweiteren sollen Substanzen synthetisiert und charakterisiert werden, die der Analogie des bisher erhaltenen viergliedrigen Tellurkations und der isoelektronischen Iod-Kationen  $\text{I}_4^{2+}$ ,  $\text{I}_3^+$  und  $\text{I}_5^+$  entsprechen und die Reihe innerhalb der Chalkogene vervollständigen.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Oxidation von Diorganodichalkogeniden

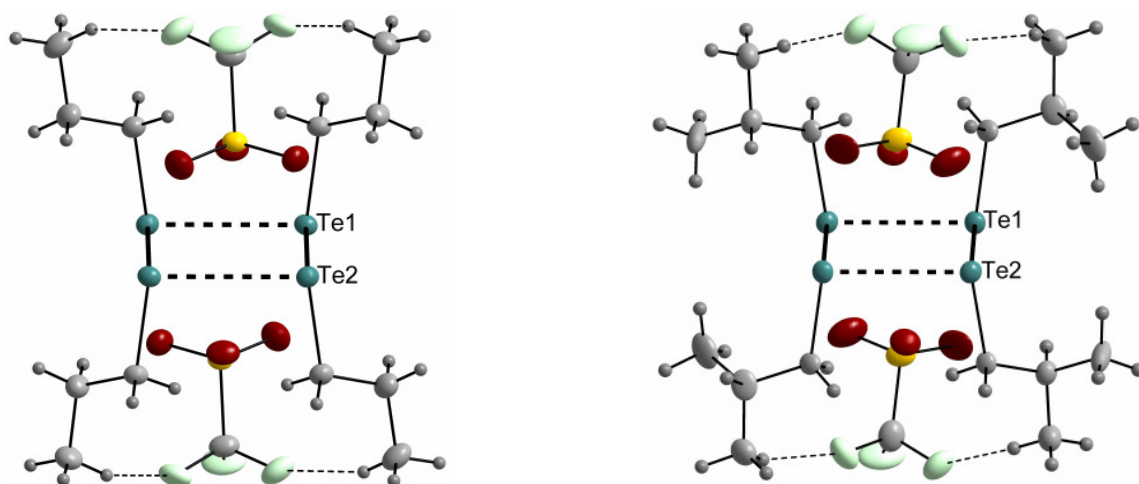
#### 3.1.1 Diethylditellurid, Dipropylditellurid und Di-*iso*-butylditellurid

Die Verbindung  $[(\text{EtTe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$  wurde während der vorangegangenen Diplomarbeit durch Oxidation von Diethylditellurid mit Nitrosyltriflat dargestellt.<sup>38,39</sup> Unter Verwendung der gleichen Reaktionsparameter und Variation der organischen Gruppe wurden die analogen Tellur-Vierringe  $(\text{PrTe})_4^{2+}$  und  $(i\text{BuTe})_4^{2+}$  (Abb. 2) erhalten.<sup>39</sup> Die Reaktionen wurden entsprechend der Reaktionsgleichung des Schemas 1 mit  $\text{R} = \text{Et}$ ,  $\text{Pr}$  und  $i\text{Bu}$  durchgeführt.



**Schema 1:** Oxidation von  $\text{Et}_2\text{Te}_2$ ,  $\text{Pr}_2\text{Te}_2$  und  $i\text{Bu}_2\text{Te}_2$  mit NOOTf.

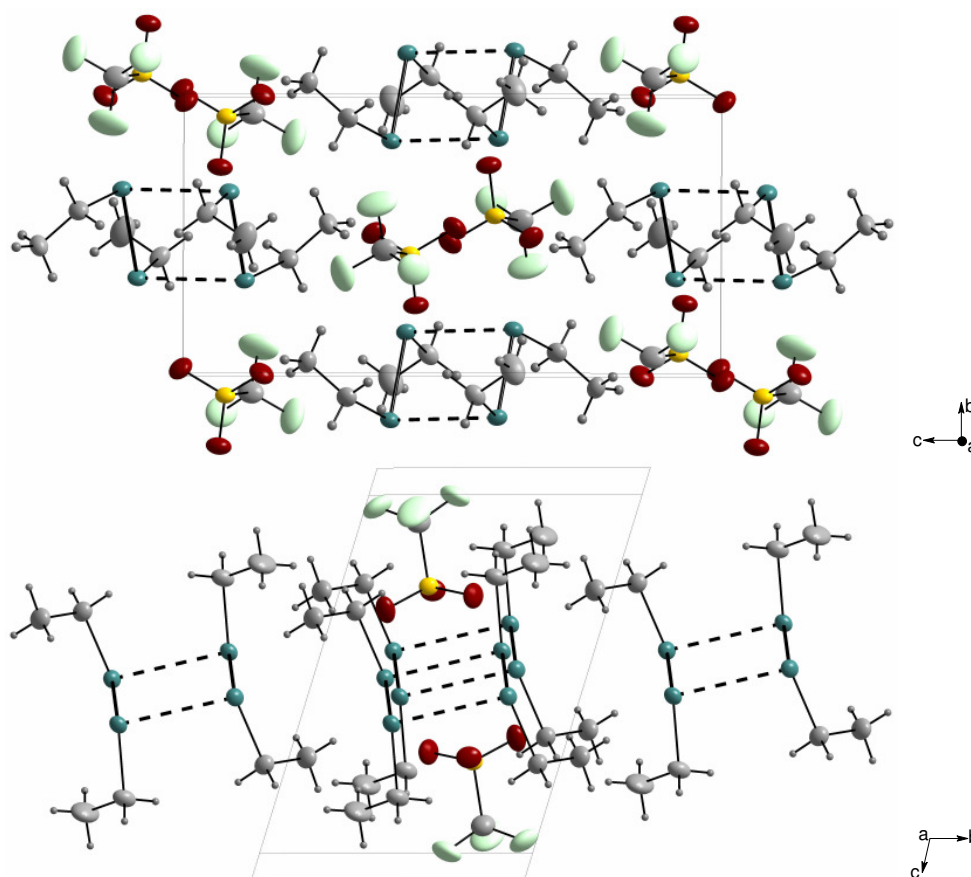
In der Diplomarbeit wurde bereits festgestellt, dass mit den Alkylgruppen *iso*-Propyl und *tert*-Butyl keine neuen kationischen Strukturen durch Oxidation der Diorganoditelluride mit Nitrosyltriflat erhalten werden können.<sup>38</sup> Als Grund dafür wurde die Bildung von  $\text{RTe}^+$  (mit  $\text{R} = i\text{Pr}$ ,  $t\text{Bu}$ ) vermutet, welche unter Abspaltung von elementarem Tellur durch die relativ hohe Stabilität sekundärer bzw. tertiärer Alkylkationen zu den jeweiligen Alkenen umwandeln. Daraufhin wurden in der vorliegenden Arbeit nur primäre Alkylgruppen verwendet.



**Abbildung 2:** Struktur von  $[(\text{PrTe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$  (links) und von  $[(i\text{BuTe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$  (rechts).

Bei der Umsetzung von diesen Diorganoditelluriden mit Nitrosyltriflat bei Reaktionstemperaturen von  $-25^{\circ}\text{C}$  in Propionitril werden farbige Niederschläge erhalten, die in Lösung bei Raumtemperatur und unter Luftausschluss nach ca. 24 Stunden unter Abscheidung von elementarem Tellur zerfallen. An Luft zerfließen sie, wahrscheinlich auf Grund der hygroskopischen Eigenschaften des Triflats. Zusätzlich wird eine Farbveränderung der Produkte beobachtet, die wahrscheinlich durch Hydrolyse verursacht wird. Da sie jedoch in Substanz thermisch stabil sind, steigend von Ethyl < Propyl < *iso*-Butyl mit Zersetzungstemperaturen von  $90,8^{\circ}\text{C}$  und  $101^{\circ}\text{C}$  und einem Schmelzpunkt von  $135\text{-}140^{\circ}\text{C}$ , können die Verbindungen unter einer Schutzgasatmosphäre gelagert werden. Aus Propionitril werden die Substanzen als farbige Nadeln kristallisiert, deren Struktur mit Hilfe der Röntgenbeugung am Einkristall verifiziert werden konnte.

Im Rahmen der vollständigen Charakterisierung von  $[(\text{EtTe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$ , wurde eine zweite Modifikation erhalten. In dieser kristallisierte die Verbindung in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Im Vergleich zu der Kristallstruktur von  $[(\text{EtTe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$  in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ , wie sie bereits in der Diplomarbeit diskutiert wurde,<sup>38</sup> sind die Bindungslängen und -winkel des Kations nahezu gleich (Abb. 3 und Tab. 1).



**Abbildung 3:** Elementarzelle von  $[(\text{EtTe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$ , oben:  $P2_1/c$  und unten:  $P\bar{1}$ .



Die Struktur des Vierrings beinhaltet ein Inversionszentrum, weshalb die asymmetrische Einheit in beiden Fällen aus einem halben Molekül  $[(\text{EtTe})_2^+(\text{TfO}^-)]$  besteht. Mit Te-Te-Abständen von ca. 3,3 Å, die wesentlich geringer sind als die Summe der van der Waals-Radien (Te: 2,1 Å),<sup>43</sup> kann es als Dimer beschrieben werden. Neben den nahezu gleich langen Te-Te-Bindungen, stimmen auch die anderen Strukturparameter der  $(\text{EtTe})_4^{2+}$ -Kationen der unterschiedlichen Modifikationen annähernd überein (Tab. 1).

**Tabelle 1:** Vergleich der zwei unterschiedlichen Modifikationen von  $[(\text{EtTe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$ , Teil I.

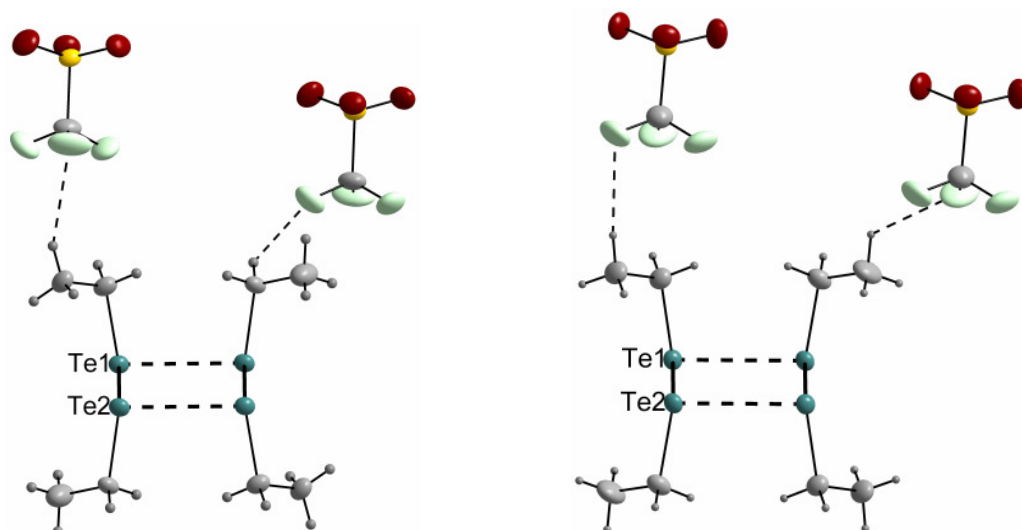
Raumgruppe	Te-Te [Å]	Te--Te [Å]	Te-C [Å]	C-C [Å]	Te-Te-Te [°]	C-Te-Te-C [°]
monoklin, $P2_1/c$	2,65	3,28	2,17; 2,15	1,50; 1,48	89,3; 90,7	1,7; 162,3
triklin, $P\bar{1}$	2,67	3,32	2,18; 2,19	1,52; 1,48	89,4; 90,6	0,8; 162,9

Die berechnete Dichte ist mit ca. 2,5 g/cm<sup>3</sup> ebenfalls fast identisch, so dass die Packungsdichte sehr ähnlich ist. Dies ist jedoch nicht verwunderlich, da es sich um die gleiche Verbindung mit identischen Ionen handelt und somit die Raumforderung (Ionenradien) dieselbe ist (Tab. 2).

**Tabelle 2 :** Vergleich der zwei unterschiedlichen Modifikationen von  $[(\text{EtTe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$ , Teil II.

Raumgruppe	Zellparameter [Å] bzw. [°]	Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Z	R1
monoklin, $P2_1/c$	a = 10,41; b = 7,69; c = 15,24; β = 103,85	1184,1	2,594	4	4%
triklin, $P\bar{1}$	a = 7,67; b = 8,47; c = 11,12; α = 104,95; β = 96,50; γ = 115,08	611,6	2,511	2	5%

Der Unterschied der zwei Modifikationen zeigt sich in der Wechselwirkung des Kations mit den Triflationen (Abb. 4). In der triklinen Struktur kommt es nur zu H-F-Kontakten zwischen den F-Atomen und den H-Atomen der Methyl-Einheiten, wohingegen in der monoklinen Struktur sowohl ein H-Atom der Methyl- als auch eines der Methylen-Einheit mit dem Gegenion wechselwirkt, was durch Abstände von 2,6 – 2,8 Å beobachtet wird. Diese veränderte Lage der Triflationen zwingt die Struktur in die trikline Raumgruppe, die nicht in die höher symmetrische zu überführen ist.



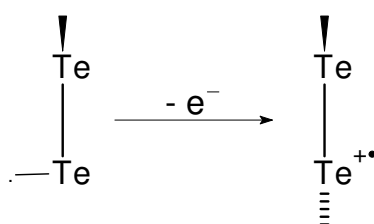
**Abbildung 4:** H-F-Kontakte in  $[(\text{EtTe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$ , links:  $P2_1/c$ , rechts:  $P\bar{1}$ .

Die beiden anderen Verbindungen  $[(\text{PrTe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$  und  $[(\text{tBuTe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$  kristallisieren ebenfalls in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 2, Tab. 3).

**Tabelle 3:** Ausgewählte Strukturparameter von  $[(\text{PrTe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$  und  $[(\text{tBuTe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$ .

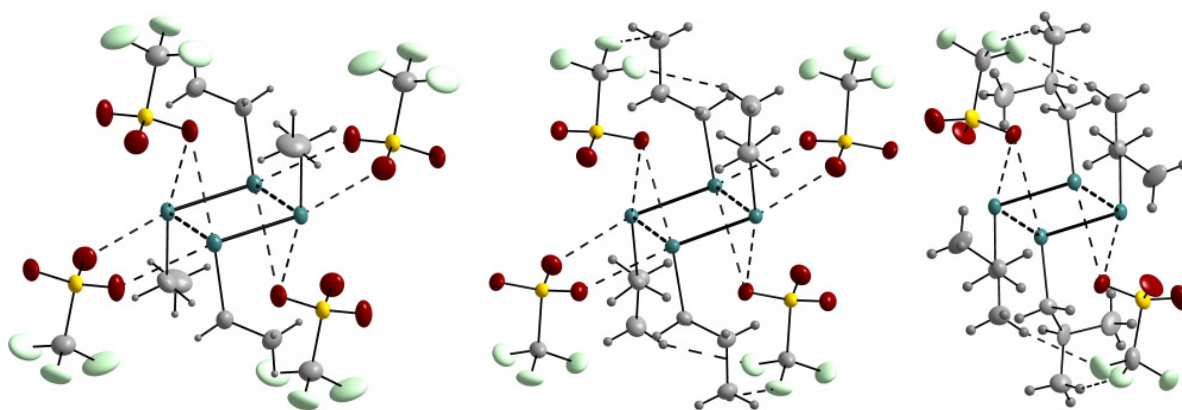
	Te-Te [Å]	Te--Te [Å]	Te-C [Å]	Te-Te-Te [°]	Te-Te-C [°]	C-C-Te [°]	C-Te-Te-C [°]
$(\text{PrTe})_4^{2+}$	2,66	3,30	2,16; 2,16	89,5; 90,5	95,2; 96,4	113,5; 115,0	1,1; 164,9
$(\text{tBuTe})_4^{2+}$	2,65	3,27	2,15; 2,16	89,9; 90,1	94,7; 96,5	115,3; 114,6	1,8; 163,4

Wie bereits erwähnt beinhalten die Strukturen ein Inversionszentrum, welches sich genau in der Mitte des Vierrings befindet, so dass die asymmetrische Einheit dieser Verbindungen aus einem Monomer des kationischen Diorganoditellurids und einem Triflation besteht. Diese monomeren Einheiten dimerisieren zu zweifach positiv geladenen Tellur-Vierringen, die mit nahezu rechten Winkeln annähernd planar sind. Die organischen Gruppen am Ring sind trans angeordnet im Gegensatz zu den ungeladenen Ditelluriden, bei denen die Alkylgruppen eine gauche-Konfiguration aufweisen (Schema 2).<sup>44</sup>



**Schema 2:** Konfigurationssänderung vom Diorganoditellurid zur monomeren Einheit der  $\text{Te}_4$ -Kationen.

Die C-C-Te-Bindungswinkel weichen mit Werten von über  $110^\circ$  aus sterischen Gründen stärker vom rechten Winkel ab, als es bei den neutralen Ditelluriden zu beobachten ist. Der Te-Te-C-Bindungswinkel ist hingegen nur wenig aufgeweitet.<sup>44</sup> Der  $\text{Te}_4$ -Ring ist rechteckig, mit zwei kurzen, in allen drei Strukturen nahezu identischen Te-Te-Bindungen (2,65 – 2,66 Å), entlang welcher die Ditellurid-Einheit verläuft (Abb. 5). Wie für ein Kation zu erwarten, ist diese gegenüber der Bindung in den neutralen Ditelluriden verkürzt.<sup>44</sup> Die beiden anderen Te-Te-Bindungen sind mit 3,26 – 3,30 Å länger, liegen aber weit unter der Summe der van der Waals-Radien (Te: 2,1 Å).<sup>43</sup> Die C-C- und Te-C-Bindungen befinden sich mit Längen von 1,5 Å und 2,2 Å im erwarteten Bereich. Sowohl das  $(\text{EtTe})_4^{2+}$ - als auch das  $(\text{PrTe})_4^{2+}$ -Kation sind jeweils von vier Triflationen umgeben, mit denen Te-O-Wechselwirkungen im Bereich von 2,9 – 3,2 Å bestehen (Abb. 5).

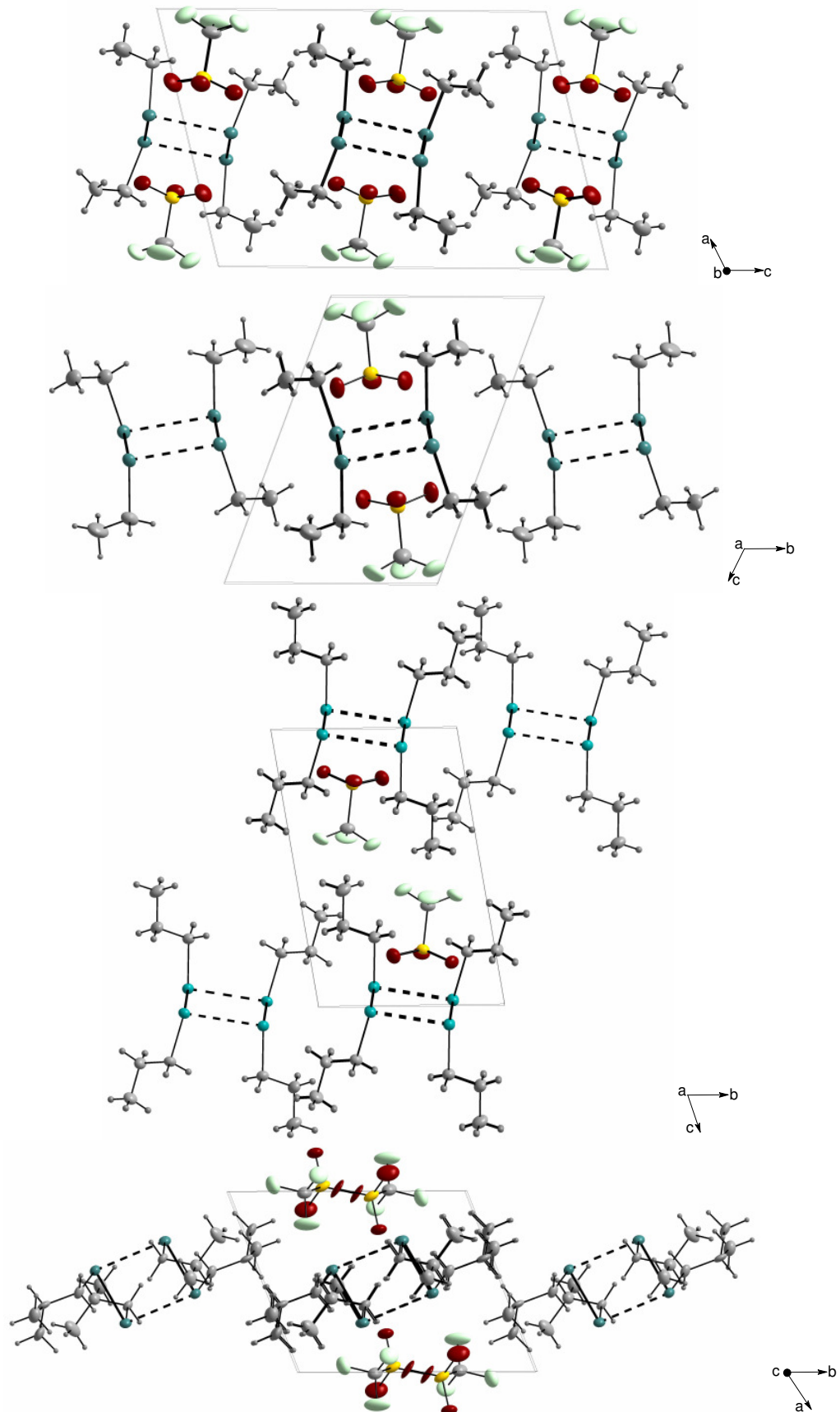


**Abbildung 5:** Anordnung der Triflationen um  $(\text{EtTe})_4^{2+}$  (links),  $(\text{PrTe})_4^{2+}$  (mitte) und  $(i\text{-BuTe})_4^{2+}$  (rechts).

Im Fall des  $(i\text{-BuTe})_4^{2+}$ -Kations ist der Vierring nur von zwei Triflationen umgeben, die ober- und unterhalb des Rings mit Te-O-Kontakten von ca. 3,2 Å angeordnet sind. Wahrscheinlich wird dieser Packungseffekt im Kristall von  $[(i\text{-BuTe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$  durch den größeren sterischen Anspruch der *iso*-Butyl-Gruppe verursacht.

Zusätzlich kommt es in allen drei Strukturen zu interionischen H-F-Wechselwirkungen mit Abständen von 2,6 – 2,9 Å. Dies sind gängige Werte laut der zahlreichen Angaben in der Literatur, in der jedoch über ihren Charakter als Wasserstoffbrückenbindung und ihren Einfluss auf die Kristallstruktur teils kontrovers diskutiert wird.<sup>45</sup>

In den Kristallen dieser Verbindungen kommt es zur Ausbildung von Schichten der  $\text{Te}_4$ -Kationen im Wechsel mit den Triflat-Gegenionen, wie es in Abbildung 6 dargestellt ist.



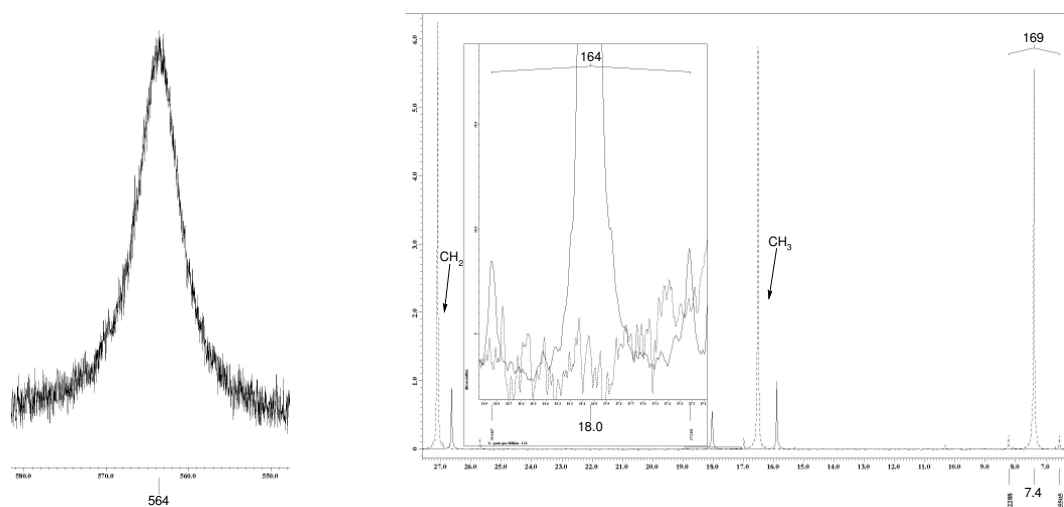
**Abbildung 6:** Schichtenbildung in den Verbindungen  $[(EtTe)_4^{2+}(TfO^-)_2]$  ( $P2_1/c$ ),  $[(EtTe)_4^{2+}(TfO^-)_2]$  ( $P\bar{1}$ ),  $[(PrTe)_4^{2+}(TfO^-)_2]$ ,  $[(tBuTe)_4^{2+}(TfO^-)_2]$  (von oben nach unten).

Vergleicht man die in DMF aufgenommenen NMR-Spektren dieser drei Substanzen fällt auf, dass das Signal im  $^{125}\text{Te}$ -NMR jeweils Halbwertsbreiten von 5 – 10 ppm aufweist. Gleichzeitig wird eine deutliche Tieffeldverschiebung gegenüber dem jeweiligen Ditellurid ( $\text{Et}_2\text{Te}_2$ : 186 ppm,  $\text{Pr}_2\text{Te}_2$ : 124 ppm,  $^i\text{Bu}_2\text{Te}_2$ : 99 ppm)<sup>46</sup> mit chemischen Verschiebungen bei 634 ppm für  $[(\text{EtTe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$ , 564 ppm für  $[(\text{PrTe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$  (Abb. 7) und 504 ppm für  $[(^i\text{BuTe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$  beobachtet. Diese wird durch den Verlust eines Elektrons und somit durch eine geringere Abschirmung des Kerns verursacht. Die Breite des Signals lässt vermuten, dass in Lösung ein Gleichgewicht zwischen der paramagnetischen monomeren und der diamagnetischen dimeren Einheit besteht. ESR-spektroskopisch konnte dies aber nicht bestätigt werden, da sowohl in einer eingefrorenen Lösung (-196 °C) als auch bei Raumtemperatur kein Signal beobachtet wurde, so dass weiterhin lediglich die Möglichkeit eines solchen Gleichgewichts vermutet werden kann.

Die Verbreiterung des NMR-Signals kann zudem an Fluktuationen der Bindungslängen zwischen den Te-Atomen liegen, wodurch zwar über die Zeit alle Te-Atome äquivalent erscheinen, es aber nicht sind. Diese mögliche Fluktuation muss schneller als die NMR-Zeitskala sein, da auch eine Variation der Temperatur im Bereich von -60 °C bis 0 °C keine Veränderung des Signals erbrachte. Die Verbindungen sind in DMF besser löslich als in Propionitril, so dass hier konzentriertere NMR-Proben vermessen werden konnten. Dabei wurden teilweise schmalere Signale von den DMF- gegenüber den Propionitril-Lösungen erhalten. Die Konzentration der jeweiligen Lösung hat demnach Einfluß auf die Signalbreite, was wiederum ein Indiz für ein konzentrationsabhängiges Gleichgewicht in Lösung zwischen den monomeren Einheiten und den  $\text{Te}_4$ -Kationen ist. Ein weiterer Einfluß der Lösungsmittel auf die  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Signale kann ausgeschlossen werden, da keine zusätzliche Verschiebung der Signale zu beobachten ist.

In Abbildung 7 sind neben dem  $^{125}\text{Te}$ -Spektrum auch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $[(\text{PrTe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$  und des dazugehörigen Edukts  $\text{Pr}_2\text{Te}_2$  gezeigt. Die Propylgruppen dieser Verbindungen sind jeweils magnetisch äquivalent, so dass drei Signale für die drei unterschiedlichen C-Atome eines Propyl-Restes beobachtet werden. Die zwei Signale der C-Atome, die nicht direkt an einem Te-Atom gebunden sind, beobachtet man mit einer geringen Hochfeldverschiebung, die vermutlich durch den Einfluß der verschiedenen Lösungsmittel (vgl. Abb. 7) verursacht wurde. Eine charakteristische Verschiebung ins Tieffeld ist hingegen für das C-Atom zu beobachten, das an ein Te-Atom bindet. In diesem Fall verschiebt sich das Signal von 7,4 ppm zu 18,0 ppm.

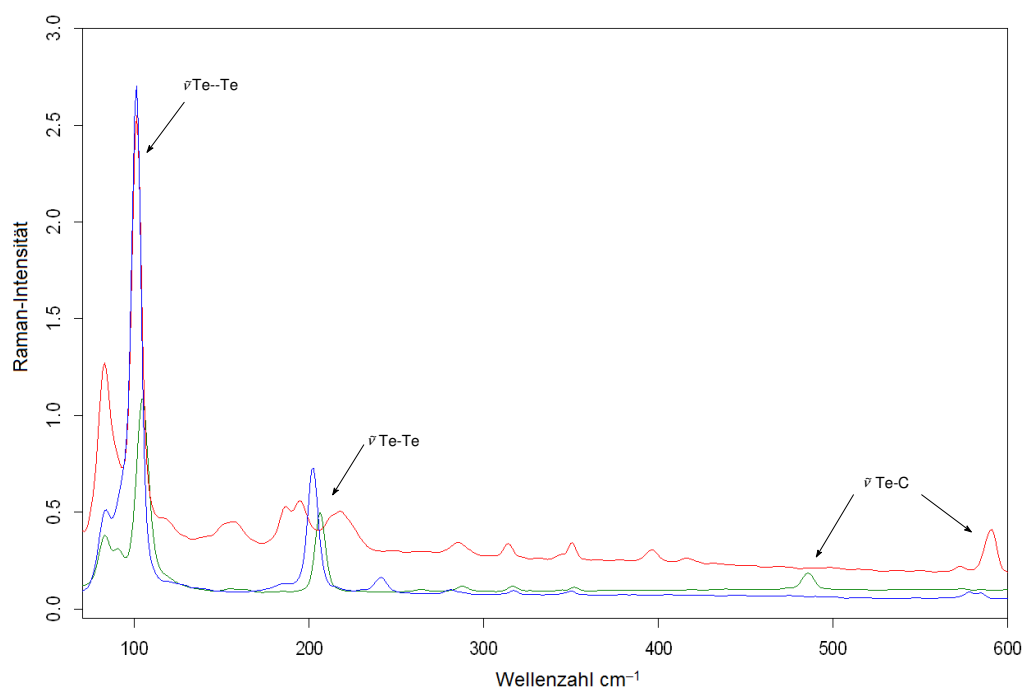
Anhand der C-Te-Kopplung von ungefähr 166 Hz kann dieses Signal eindeutig zugeordnet werden.



**Abbildung 7:**  $^{125}\text{Te}$ - (links) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (rechts) von  $[(\text{PrTe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$  in  $\text{DMF}/\text{CD}_3\text{CN}$  sowie  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Pr}_2\text{Te}_2$  in  $\text{CDCl}_3$  (gestrichelt dargestellt) bei  $-30^\circ\text{C}$  [ppm]

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt sich eine geringe, vergleichbare Verschiebung aller Signale ins Tieffeld um weniger als 1 ppm. Hier ist daher keine charakteristische Veränderung der Atome, die der positiven Ladung am Tellur am nächsten sind, zu beobachten.

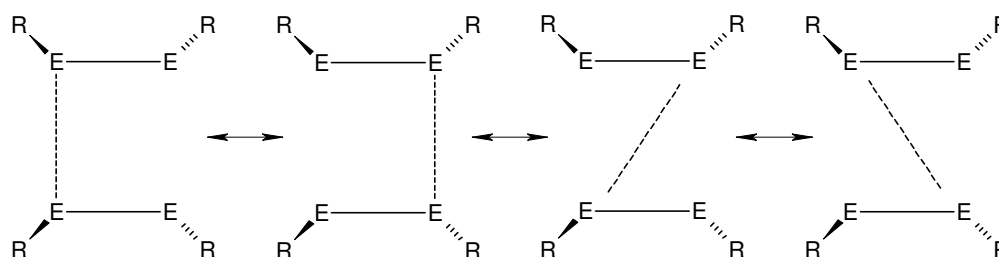
Die Substanzen wurden außerdem mittels Raman-Spektroskopie charakterisiert, wobei durch den Laser ein  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang angeregt wird, der wegen seiner hohen Intensität die Schwingungen des Moleküls überlagert. Mit einer geringen Laserleistung von 20 mW war es möglich Raman-Spektren der Salze zu erhalten.



**Abbildung 8:** Ausschnitt ( $500 - 600 \text{ cm}^{-1}$ ) aus den Raman-Spektren von  $[(\text{EtTe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$  (grün),  $[(\text{PrTe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$  (blau) und  $[(i\text{BuTe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$  (rot)

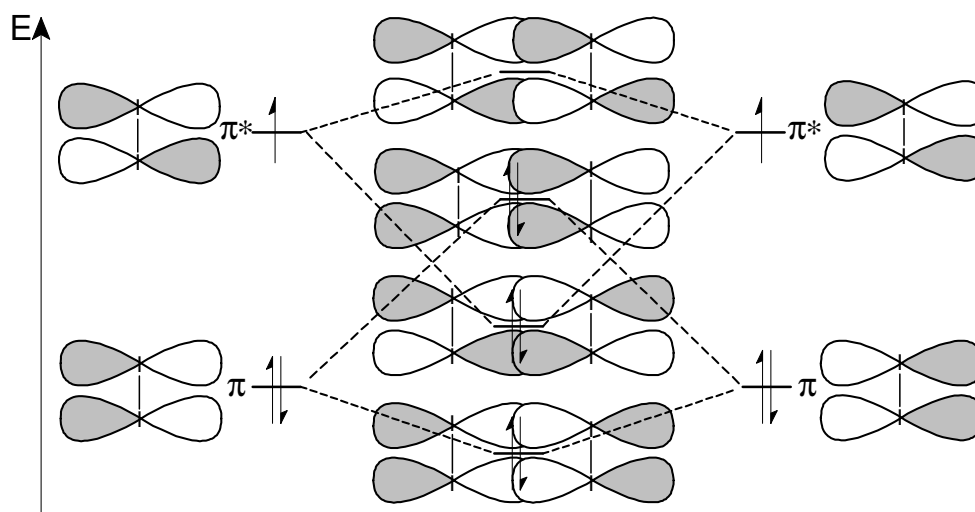
Wie zu erwarten ist, befinden sich im Bereich von  $2700 - 3010 \text{ cm}^{-1}$  die C-H-Valenzschwingungen.<sup>47</sup> Die C-F- und S-O-Schwingungen des Gegenions sind der Bande bei  $1100 \text{ cm}^{-1}$  und die Te-C-Schwingung des Kations der Bande bei ca.  $500 \text{ cm}^{-1}$  zuzuordnen.<sup>47</sup> Die charakteristischen Te-Te-Schwingungen der Vierringe werden bei Wellenzahlen unterhalb von  $400 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Hier befindet sich eine Te-Te-Schwingung der kurzen Bindung, die auch im Raman-Spektrum der neutralen Ditelluride vorhanden ist.<sup>48</sup> Zusätzlich wird eine starke Bande bei ca.  $100 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die der langen Te-Te-Bindung zugeordnet werden kann, da die Bindung schwächer ist und somit mit einer geringeren Frequenz schwingt. Anhand dieser charakteristischen Banden kann die Struktur der  $\text{Te}_4$ -Kationen bestätigt werden.

Einleitend wurde erwähnt, dass es möglich ist, die Organochalkogen-Spezies als Iod-Analoga zu formulieren. Die in dieser Arbeit beschriebenen  $(\text{RE})_4^{2+}$ -Ionen sind isostrukturell und isoelektronisch zum  $\text{I}_4^{2+}$ -Ion. Somit können diese Chalkogenkationen ebenfalls als Elektronenmangelverbindungen mit einer Vier-Zentren-Sechs-Elektronen-Bindung (4z-6e) beschrieben werden.<sup>49</sup> Dementsprechend können so die in Schema 3 gezeigten Resonanzformeln der Chalkogenkationen formuliert werden.



**Schema 3:** Darstellung der 4z-6e-Bindung über mesomere Grenzformeln.

Dabei haben die Chalkogenatome formal eine Oxidationszahl von  $+1/2$ . Mit Hilfe der Molekülorbitaltheorie kann diese 4z-6e-Bindung über eine Dimerisierung zweier  $(\text{RTE})_2^{+}$ -Kationen beschrieben werden, auch wenn die Existenz dieser monomeren Einheit im Gegensatz zu  $\text{I}_2^{+}$  bisher nicht bewiesen werden konnte. In Abbildung 9 sind die Bindungsverhältnisse des  $\text{I}_4^{2+}$  dargestellt,<sup>50</sup> in der die Dimerisierung zweier  $\text{I}_2^{+}$ -Ionen zum  $\text{I}_4^{2+}$ -Ion gezeigt ist. Die Paarung der Elektronen des  $\pi^*$ -Orbitals von  $\text{I}_2^{+}$  in das bindende HOMO von  $\text{I}_4^{2+}$  führt zu einem deutlichen Energiegewinn bei der Dimerisierung.



**Abbildung 9:** Beschreibung der Bindungsverhältnisse in  $I_4^{2+}$  aus zwei  $I_2^{+}$  nach der MO-Theorie.<sup>50</sup>

Zhang *et al.*<sup>50</sup> diskutieren außerdem eine mögliche Aromatizität solcher Systeme. Aufgrund einer  $\pi$ -Konjugation in der Ebene der sechs  $p_\pi$ -Elektronen kommt es zur Erfüllung der Hückel-Regel im  $I_4^{2+}$ . Mit Hilfe von nucleus-independent chemical shifts (NICS)-Berechnungen, kann diese Aussage unterstützt werden. Hierbei wird die chemische Verschiebung einer ringförmigen Verbindung berechnet, indem ein hypothetisches Lithium-Ion in der Mitte des Rings positioniert wird. Dabei weisen negative NICS-Werte auf Aromatizität und positive auf Antiaromatizität hin.<sup>51</sup>

Für  $I_4^{2+}$  wird ein NICS(0)-Wert von -21,1 ppm erhalten.<sup>50</sup> Ähnliche Werte wurden für die Beispiolverbindungen  $(HSe)_4^{2+}$  von -18,2 ppm und  $(HTe)_4^{2+}$  von -18,4 ppm berechnet.<sup>39</sup> Unter Verwendung dieses Kriteriums ist es somit möglich, die erhaltenen Kationen als aromatisch zu beschreiben. Damit wäre neben der starken charakteristischen Tieffeldverschiebung der Signale in den NMR-Spektren auch die relativ hohe thermische Stabilität der Verbindungen erklärt.



### 3.1.2 Di-*neo*-pentylditellurid

Beim Versuch  $[(neo-PentTe)_4^{2+}(TfO^-)_2]$  durch Oxidation von Di-*neo*-pentylditellurid mit Nitrosyltriflat zu synthetisieren, wurde ein magentafarbener Feststoff erhalten. Kristallisationsansätze in aprotischen, polaren Lösungsmitteln, z. B. Propionitril, führten jedoch nur zur Isolierung des Edukts.

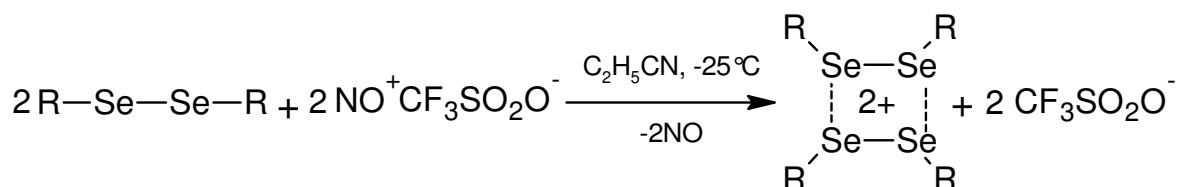
Bei -80 ppm im  $^{19}F$ -NMR-Spektrum kann allerdings das Triflation mit einer C-F-Kopplungskonstanten von 321 Hz nachgewiesen werden. Hinzu kommt, dass im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum bei 27 ppm kein Signal für die  $TeCH_2$ -Gruppe des Edukts beobachtet werden kann, dafür aber ein breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von 32 ppm. Betrachtet man diese Tieffeldverschiebung im Zusammenhang mit dem  $^{19}F$ -NMR-Spektrum und im Vergleich zu den zuvor diskutierten Spektren der  $Te_4$ -Kationen liegt die Vermutung nahe, dass der farbige Feststoff die Verbindung  $[(neo-PentTe)_4^{2+}(TfO^-)_2]$  ist. Gleichzeitig besteht die Möglichkeit, dass hier die monomere, radikalische Verbindung  $[(neo-PentTe)_2^{+}TfO^-]$  erhalten wurde, da kein  $^{125}Te$ -NMR-Signal detektiert wurde, auch nicht das des Edukts. Es wurde jedoch auch kein ESR-Signal beobachtet.

Ein auswertbares Ramanspektrum konnte wegen starker Fluoreszenz der Verbindung nicht erhalten werden, was im Vergleich mit den Spektren der anderen  $Te_4$ -Kationen wahrscheinlich Aufschluss über die hier erhaltene Struktur gegeben hätte.

Der sterische Anspruch der hier verwendeten organischen Gruppe und die scheinbare Zersetzung des Feststoffs zurück zum Edukt bei den Kristallisationsversuchen ohne Abscheidung elementaren Tellurs sind Hinweise für eine radikalische Verbindung im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten  $Te_4$ -Kationen.

### 3.1.3 Dimethyldiselenid und Diethyldiselenid

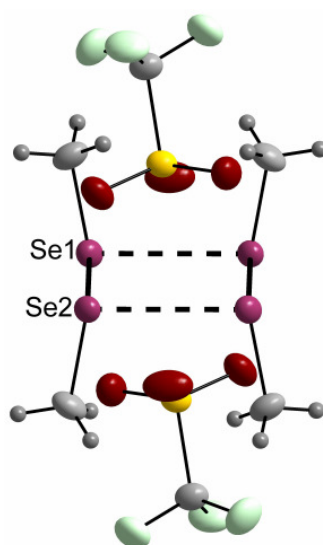
Die Oxidationen von Dimethyl- und Diethyldiselenid mit Nitrosyltriflat führten ebenfalls zu Vierring-Strukturen.<sup>39</sup> An dieser Stelle kann somit gezeigt werden, dass dieses Strukturmotiv auch bei Variation des Chalkogens reproduzierbar ist.



**Schema 4:** Umsetzung von  $\text{R}_2\text{Se}_2$  (mit  $\text{R} = \text{Me, Et}$ ) mit Nitrosyltriflat.

Die Reaktionen wurden analog zu denen der Telluride durchgeführt (Schema 4). Die Selenalze sind orangefarbene Feststoffe und zersetzen sich genauso wie die  $\text{Te}_4$ -Verbindungen in Lösung unter Abscheidung elementaren Selen mit dem Unterschied, dass sich hier vom Methyl zum Ethyl eine Destabilisierung zeigt. Das Ethylsalz zerfließt unmittelbar wenn es an die Luft kommt und auch die thermische Stabilität nimmt von Methyl zu Ethyl ab (Schmelzpunkt  $110\text{--}115^\circ\text{C}$  und  $97^\circ\text{C}$ ). Aus Propionitril konnten die Substanzen als Nadeln isoliert werden, deren Struktur mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse untersucht werden konnte. Für  $[(\text{EtSe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$  wurden jedoch nur schlechte Datensätze erhalten.

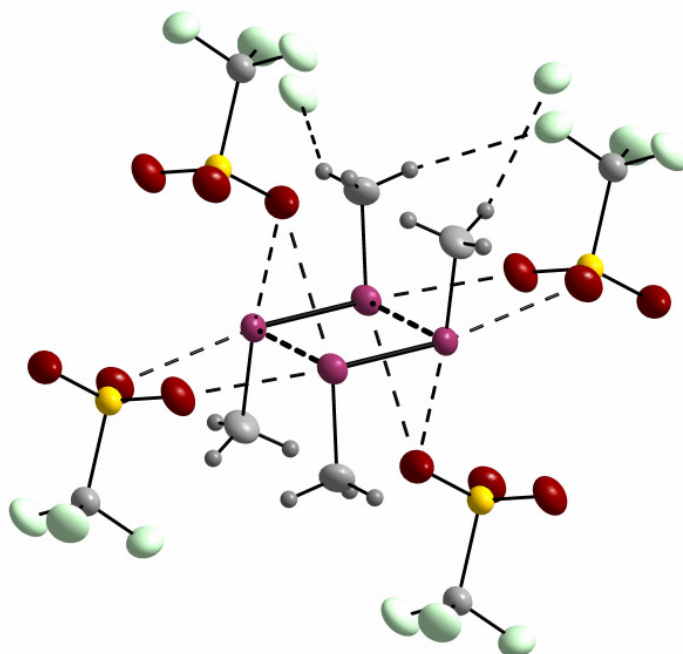
Die Strukturen von  $[(\text{MeSe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$  (Abb. 10) und  $[(\text{EtSe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$  entsprechen denen der Telluronium-Salze. Auch hier bilden sich kationische Dimere aus zwei oxidierten Diselenid-Einheiten, die mit annähernd  $90^\circ$ -Winkeln ein nahezu planares Rechteck formen.



**Abbildung 10:** Struktur von  $[(\text{MeSe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$ .

$[(\text{MeSe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Struktur von  $[(\text{EtSe})_4^{2+}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2]$  konnte nur unvollständig mit einem R1-Wert von 16% gelöst werden, weshalb sie an dieser Stelle nicht näher diskutiert wird.

In Dimethyldiselenid wird ein C-Se-Se-C-Diederwinkel von  $85^\circ$  ausgebildet,<sup>44</sup> der in  $(\text{MeSe})_4^{2+}$  mit  $160^\circ$  extrem aufgeweitet ist. Diese trans-Konfiguration der Dichalkogenid-Einheit im Gegensatz zur gauche-Konfiguration im neutralen Diorganodichalkogenid wurde bereits bei den Telluroniumsalzen beobachtet (vgl. 3.1.1). Die Bindungslängen im  $\text{Se}_4$ -Dikation sind denen in den  $\text{Te}_4$ -Ringen ähnlich. Die kurzen Se-Se-Bindungen sind mit  $2,26 \text{ \AA}$  ebenfalls ein wenig kürzer als in Dimethyldiselenid und die langen Se-Se-Bindungen befinden sich mit  $2,97 \text{ \AA}$  deutlich unterhalb der Summe der van der Waals-Radien (Se:  $1,9 \text{ \AA}$ ).<sup>44,43</sup> Die Se-C-Bindungen sind mit  $1,94 \text{ \AA}$  identisch mit denen im neutralen Diselenid.<sup>44</sup> Bei  $(\text{MeSe})_4^{2+}$  sind die umgebenden Triflationen identisch angeordnet wie in den Telluronium-Strukturen. Direkt ober- und unterhalb des Se-Gerüsts befinden sich Gegenionen, die Se-O-Kontakte mit  $3,1 \text{ \AA}$  ausbilden. Neben den langen Se-Se-Bindungen befinden sich ebenfalls Triflationen. Hier findet man neben Se-O-Wechselwirkungen ( $2,9 \text{ \AA}$ ) auch interionische H-F-Wechselwirkungen ( $2,7 \text{ \AA}$ ). Zusätzlich kommt es noch zu weiteren H-F-Wechselwirkungen mit Abständen von ca.  $2,7 \text{ \AA}$  zu zwei Triflationen, die nicht direkt neben dem Se-Gerüst angeordnet sind (Abb. 11).

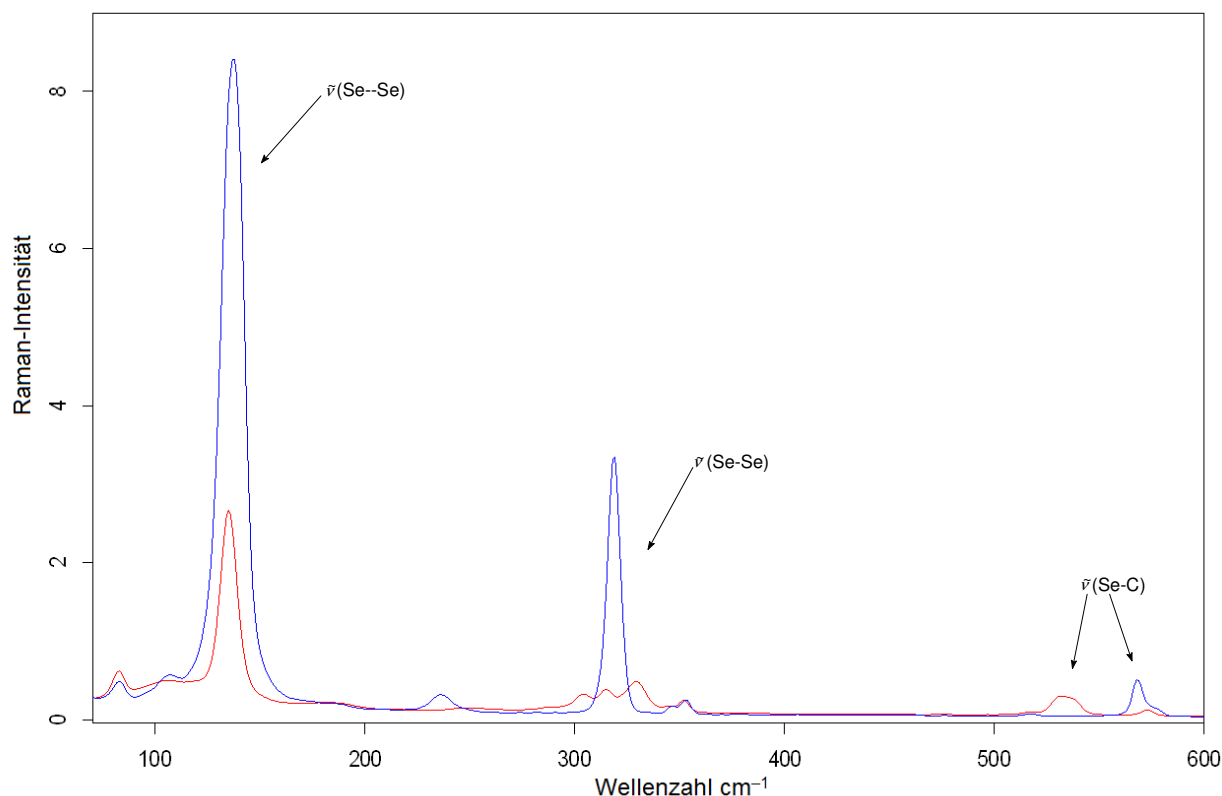


**Abbildung 11:** Anordnung der Triflationen um das  $(\text{MeSe})_4^{2+}$ -Kation.

Im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum von  $[(\text{MeSe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$  zeigt sich eine leichte Abhängigkeit der Verschiebung vom eingesetzten Lösungsmittel mit 533 ppm in DMF gegenüber 571 ppm in Propionitril.  $[(\text{EtSe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$  weist in DMF ein Signal bei 604 ppm auf. Jedoch ist mit einer Halbwertsbreite von jeweils 1 ppm der beiden Signale keine charakteristische Signalverbreiterung wie bei den  $\text{Te}_4$ -Kationen zu beobachten (vgl. 3.1.1). Für diese Kationen wurde bereits ein Einfluss der Konzentration der Lösung auf die Signalbreite diskutiert und die Selensalze weisen gegenüber den Tellursalzen eine wesentlich bessere Löslichkeit auch in Propionitril auf. Die geringere Halbwertsbreite kann darauf hindeuten, dass ein mögliches Gleichgewicht in Lösung zwischen dem paramagnetischen Monomer und dem jeweiligen  $\text{Se}_4$ -Kation gegenüber der  $\text{Te}_4$ -Kationen stärker auf der Seite der Dimere liegt und konzentrationsabhängig ist.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind für die äquivalenten Ethylgruppen zwei Signale zu beobachten, für die Methylgruppe bei 15,6 ppm und für die Methylengruppe bei 41,9 ppm. Gegenüber dem Signal der Methylengruppe des Diethyldiselenids in  $\text{CDCl}_3$  bei 16,2 ppm ist dies eine deutliche Tieffeldverschiebung.<sup>52</sup> Für  $[(\text{MeSe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$  ist nur eine leichte Verschiebung von ca. 6 ppm zu beobachten mit 15,8 ppm gegenüber 10,1 ppm (Dimethyldiselenid in  $\text{CDCl}_3$ ), welche jedoch so gering ist, dass sie bereits durch Lösemittelleffekte bedingt sein kann.

Die Raman-Spektren von  $[(\text{MeSe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$  und  $[(\text{EtSe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$  (Abb. 12) konnten bei Laserleistungen von 75 mW gemessen werden, da hier keine Fluoreszenz eintritt. Im Spektrum von  $[(\text{MeSe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$  sieht man bei ca.  $3000\text{ cm}^{-1}$  die C-H-Schwingungen.<sup>47</sup> Im Spektrum von  $[(\text{EtSe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$  sind im Bereich von  $2867\text{ cm}^{-1}$  bis  $2978\text{ cm}^{-1}$  vier Banden zu beobachten. Die charakteristischen Schwingungen des Se-Gerüsts werden bei  $137\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $135\text{ cm}^{-1}$  für die langen Se-Se-Bindungen und bei  $319\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $329\text{ cm}^{-1}$  für die kurzen Se-Se-Bindungen beobachtet. Die Bande bei  $568\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $532\text{ cm}^{-1}$  kann der Valenzschwingung der Se-C-Bindungen zugeordnet werden. Für das Triflation werden Banden im Bereich von  $1000\text{ cm}^{-1}$  bis  $1300\text{ cm}^{-1}$  erwartet.<sup>47</sup> Daher ist die Bande bei  $1033\text{ cm}^{-1}$ , die im Spektrum von  $[(\text{MeSe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$  beobachtet wird, dem Gegenion zuzuordnen. Für  $[(\text{EtSe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$  zeigen sich mehrere Banden im Bereich von  $959\text{ cm}^{-1}$  bis  $1444\text{ cm}^{-1}$ , die unter Vorbehalt den Schwingungen des Triflations zugeordnet werden.



**Abbildung 12:** Raman-Spektren von  $[(\text{MeSe})_4]^{2+}(\text{TfO}^-)_2$  (blau) und  $[(\text{EtSe})_4]^{2+}(\text{TfO}^-)_2$  (rot) im Bereich von 70 – 600  $\text{cm}^{-1}$ .

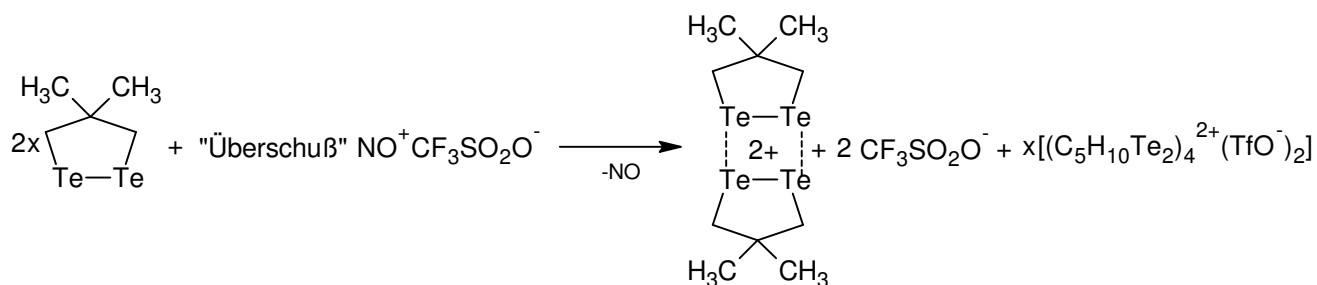
Die Wahl des Oxidationsmittels und damit das Gegenion, das in der Reaktionslösung zur Verfügung steht, beeinflusst die Struktur des Kations. Diese Beobachtung ist besonders deutlich bei der Oxidation von Dimethyldiselenid. Mit Nitrosylhexachloroantimonat in der Stöchiometrie 1:1 erhält man die Verbindung des bereits bekannten dreigliedrigen Kations  $[(\text{MeSe})_3^+(\text{SbCl}_6)^-]$  wie es bereits 1986 von Laitinen *et al.*<sup>34</sup> beschrieben wurde, obwohl die Reaktionsstöchiometrie zu  $[(\text{MeSe})_4]^{2+}(\text{SbCl}_6^-)_2$  führen sollte. Somit bestimmt nicht die vorgegebene Stöchiometrie unmittelbar das Ergebnis der Oxidation. Die treibende Kraft an dieser Stelle scheint die Verwendung unterschiedlich großer Gegenionen zu sein, die zu einer Änderung der Gitterenergie führt, so dass die Ausbildung unterschiedlicher Kationen die Folge ist. Zusätzlich besteht jedoch die Möglichkeit, dass auch die Oxidationsstärke der verschiedenen Nitrosylsalze so variieren kann, dass keine Einelektronenoxidation mehr stattfindet.

Letzlich steht der Beweis aus, was die treibende Kraft für das Auftreten der unterschiedlichen Struktur motive bei nahezu identischen Reaktionsbedingungen ist.

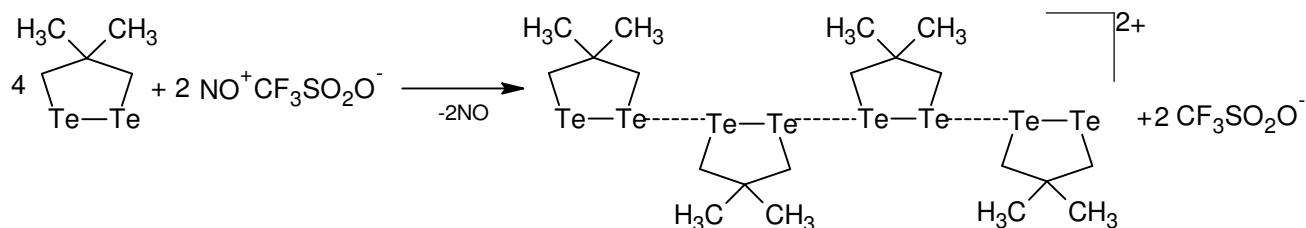
### 3.1.4 4,4-Dimethyl-1,2-ditellurolan

Bei den bisher vorgestellten  $E_4$ -Kationen wurde eine cis/trans-Konfiguration der organischen Reste beobachtet, was aus sterischen Gründen nicht erwartet wird. Eine Erklärung dieser Konfiguration wäre die Dimerisierung zweier Radikalkationen mit einer trans-Konfiguration (vgl. 3.1.1), deren Existenz in Lösung nur vermutet, aber bisher nicht nachgewiesen werden konnte. Deshalb wurde mit 4,4-Dimethyl-1,2-ditellurolan ein ringförmiges Ditellurid verwendet, um zu beweisen, ob es sich tatsächlich um eine Dimerisierung einzelner oxidierter Dichalkogenid-Einheiten handelt.

Bei der Oxidation des 4,4-Dimethyl-1,2-ditellurolans wurde auch ein Vierring erhalten (Schema 5 und Abb. 13), jedoch auch eine achtgliedrige Te-Kette (Schema 6 und Abb. 14). Hier zeigt sich wieder die scheinbare Unabhängigkeit von der Reaktionsstöchiometrie bei der Synthese neuer Kationen, da die beiden Verbindungen  $[(C_{10}H_{20}Te_4)^{2+}(TfO^-)_2]$  und  $[(C_5H_{10}Te_2)_4^{2+}(TfO^-)_2]$  im selben Reaktionsansatz entstehen. Dabei lassen sich diese Verbindungen nur bedingt gezielt darstellen. Die  $Te_4$ -Verbindung entsteht nur bei Verwendung eines Überschusses an Oxidationsmittel (2:1) und als Nebenprodukt fällt immer die  $Te_8$ -Verbindung an. Diese wiederum lässt sich in einem äquimolaren Ansatz von Ditellurid und Nitrosyltriflat reproduzierbar rein darstellen (Schema 5 und 6).

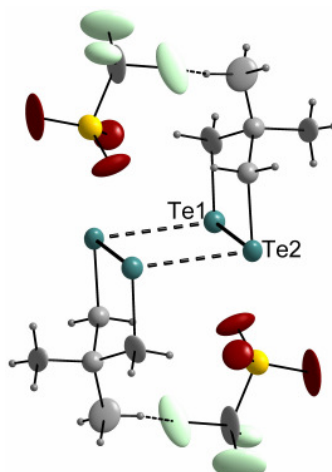


**Schema 5:** Oxidation von 4,4-Dimethyl-1,2-ditellurolan zu  $[(C_{10}H_{20}Te_4)^{2+}(TfO^-)_2]$ .



**Schema 6:** Oxidation von 4,4-Dimethyl-1,2-ditellurolan zu  $[(C_5H_{10}Te_2)_4^{2+}(TfO^-)_2]$ .

Das viergliedrige Dikation weist wegen des zyklischen Ditellurids eine andere Konfiguration auf als es im Fall der freien Ditelluride zu beobachten ist. So befindet sich hier die cis/cis-Anordnung entlang der kurzen Te-Te-Bindung, was bedeutet, dass die Konfiguration des eingesetzten Ditellurids beibehalten wird. Dies beweist, dass bei der Bildung der  $E_4$ -Ringe formal tatsächlich eine Dimerisierung von Radikalkationen, monomerer Diorganodichalkogenid-Einheiten, vorliegt. Diese Konfigurationsänderung hat keine charakteristische Änderung der Strukturparameter in  $(C_{10}H_{20}Te_4)^{2+}$  gegenüber den anderen  $Te_4$ -Kationen zur Folge. Genauso wie die erste Modifikation von  $[(EtTe)_4^{2+}(TfO^-)_2]$  kristallisiert  $[(C_{10}H_{20}Te_4)^{2+}(TfO^-)_2]$  in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.<sup>38,39</sup> Die Te-Te-Bindungslängen stimmen mit 2,7 Å und 3,3 Å mit denen in den anderen Kationen überein (vgl. 3.1.1).

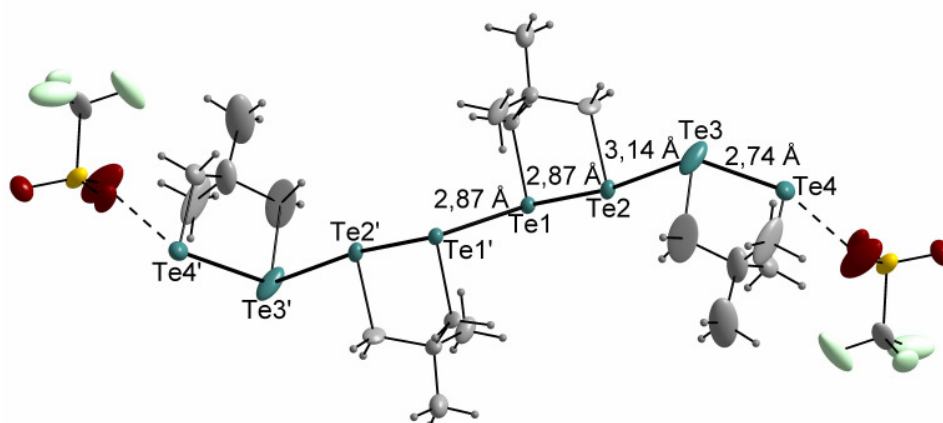


**Abbildung 13:** Struktur von  $[(C_{10}H_{20}Te_4)^{2+}(TfO^-)_2]$ .

Auch hier finden sich Te-O- und H-F-Kontakte im Bereich der zuvor genannten Werte. Der  $Te_4$ -Ring in  $[(C_{10}H_{20}Te_4)^{2+}(TfO^-)_2]$  ist ebenfalls von vier Triflationen umgeben, wobei je eines ober- und unterhalb der Ringebene und je eines neben den langen Te-Te-Bindungen angeordnet ist. Im Vergleich mit der Struktur des 4,4-Dimethyl-1,2-ditelluro-lans (2,74 Å) ist die Te-Te-Bindung in  $(C_{10}H_{20}Te_4)^{2+}$  mit 2,71 Å nur wenig verkürzt.<sup>53</sup> Im Kristall des Edukts wurden die kürzesten intermolekularen Abstände mit 3,46 Å gefunden, aber auch ein Abstand im Bereich der Summe der van der Waals-Radien mit 4,06 Å wird beschrieben, der eine mögliche Dimerisierung andeutet. Hierzu hat sich der Te-Te-Abstand im  $Te_4$ -Kation mit 3,36 Å stark verringert. Der C-Te-Te-Bindungswinkel ist mit 87,7° nahezu unverändert und der C-C<sub>q</sub>-C-Bindungswinkel ist mit 105,4° gegenüber 110,2° ein wenig kleiner, was auf Grund der Verkürzung der Te-Te-Bindung zu erwarten ist, aber nicht auf eine Erhöhung der Ringspannung schließen lässt.

Da es nicht gelungen ist,  $[(C_{10}H_{20}Te_4)^{2+}(TfO^-)_2]$  rein zu synthetisieren bzw. in größeren Mengen zu isolieren, konnten hier NMR-Daten nur in der Mischung erhalten werden. Eine Zuordnung wegen einer Überlagerung der Signale ist nicht fehlerfrei möglich. Auch ein auswertbares Raman-Spektrum von  $[(C_{10}H_{20}Te_4)^{2+}(TfO^-)_2]$  konnte deshalb nicht erhalten werden.

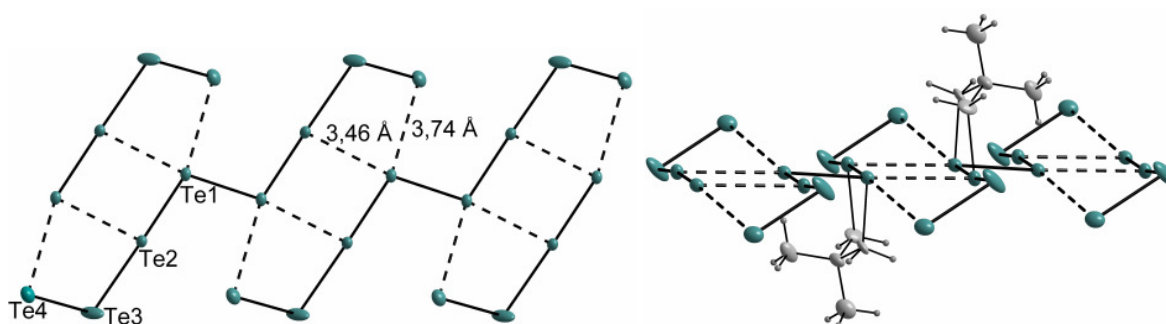
Das Salz des achtgliedrigen, kettenförmigen Kations  $[(C_5H_{10}Te_2)_4^{2+}(TfO^-)_2]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 14). Die asymmetrische Einheit  $[(C_{10}H_{20}Te_4)^+TfO^-]$  besteht aus einem halben Molekül der Verbindung. Die schwarzen Nadeln werden aus einer gesättigten Propionitrillösung bei  $-80^\circ C$  erhalten. Mit Werten von 2,74 Å, 3,14 Å und 2,87 Å existieren drei unterschiedlich lange Te-Te-Bindungen. Die kürzeste Bindungslänge ist identisch mit der im neutralen Ditellurid, daher ist auch keine charakteristische Änderung der Bindungssituation zum bzw. im organischen Rest zu beobachten. Und auch die etwas längere Bindung von 2,87 Å einer Ditellurid-Einheit ist durch die Koordination zur nächsten Ditellurid-Einheit zu erklären. Die Abstände von 2,87 Å und 3,14 Å zwischen diesen Einheiten liegen weit unter der Summe der van der Waals-Radien von Tellur und sind außerdem deutlich geringer als die kürzesten intermolekularen Abstände, die in der Kristallstruktur des 4,4-Dimethyl-1,2-ditellurolans gefunden wurden.<sup>53</sup>



**Abbildung 14:** Struktur von  $[(C_5H_{10}Te_2)_4^{2+}(TfO^-)_2]$ .

Zusätzlich kommt es zur Ausbildung von intermolekularen Te-Te-Wechselwirkungen von 3,74 Å und 3,46 Å der  $Te_8^{2+}$ -Kationen. Über den kürzeren dieser beiden Abstände zeigt sich das Motiv der ringförmigen  $Te_4$ -Einheit (Abb. 15). Die mittleren vier Te-Atomen der  $Te_8$ -Kette bilden eine Ebene, aus der die Atome Te3 mit ca.  $75^\circ$  und Te4 mit Winkeln von  $153^\circ$  abweichen.





**Abbildung 15:** Intermolekulare Te-Te-Wechselwirkung mit dem Motiv der ringförmigen Te<sub>4</sub>-Einheit in [(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>Te<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>(TfO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>.

Im <sup>125</sup>Te-NMR-Spektrum sind die Te-Atome magnetisch äquivalent, so dass ein einziges Signal bei 760 ppm mit einer Tieffeldverschiebung von ca. 670 ppm gegenüber dem Edukt (94 ppm in *d*-Benzol) erhalten wird. Ebenfalls eine charakteristische Tieffeldverschiebung des Signals der CH<sub>2</sub>-Gruppe von 24 ppm im neutralen Ditellurid zu 51 ppm im Te<sub>8</sub>-Kation ist im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zu beobachten und anhand einer Te-C-Kopplung von 164 Hz eindeutig zuzuordnen.

Im Raman-Spektrum zeigen sich die drei unterschiedlich langen Te-Te-Bindungen des Te<sub>8</sub>-Kations mit Valenzschwingungen bei 117 cm<sup>-1</sup>, 145 cm<sup>-1</sup> und 189 cm<sup>-1</sup>. Außerdem findet man die Te-C-Schwingung bei 779 cm<sup>-1</sup> und zwei weitere sehr schwache Schwingungen bei 1173 cm<sup>-1</sup> und 3384 cm<sup>-1</sup>, die den CH<sub>x</sub>- und den Schwingungen des Gegenions zugeordnet werden können.<sup>47</sup>

### 3.1.5 Dimethyditellurid

Die Oxidation von Dimethyditellurid mit diversen Oxidationsmitteln führte im Gegensatz zu der Oxidation von Dimethydiselenid (vgl. 3.1.3) weder zu den bekannten Vierringen noch zu einer dreigliedrigen Spezies. Ein möglicher Ansatz zur Erklärung dieses Phänomens kann mit Blick auf die unterschiedlichen Ergebnisse der Oxidation des zuvor vorgestellten 4,4-Dimethyl-1,2-ditellurolans gefunden werden. Wenn Tellur stärker als Selen zur Ausbildung weitreichender Wechselwirkungen neigt, so dass sich die erhaltenen Kationen in Schichten mit nahezu identischen Te-Te-Abständen anordnen, lassen sich keine konkreten, isolierten Strukturen identifizieren. Auf diese Weise lassen sich die diversen Kristalldaten interpretieren, die bei den Oxidationen von Dimethyditellurid erhalten wurden.<sup>38</sup>

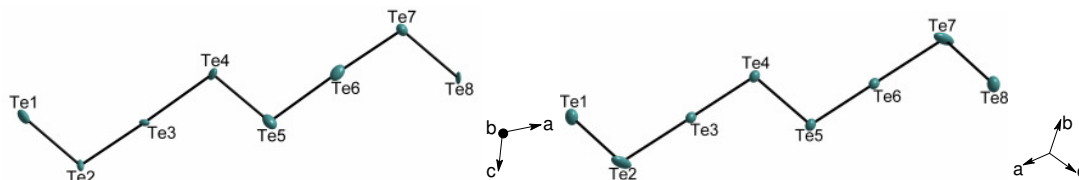
Beim ersten Versuch eine  $(\text{MeTe})_3^+$ -Spezies analog zu den Schwefel- und Selensalzen darzustellen wurde von Poleschner scheinbar eine Spezies der Form  $(\text{MeTe})_5^+$  erhalten.<sup>41</sup> Zahlreiche Versuche, dieses Kation vollständig zu charakterisieren oder das eigentliche Zielkation  $(\text{MeTe})_3^+$  darzustellen, wurden unter anderem in der vorangegangenen Diplomarbeit durchgeführt.<sup>38</sup> Als Oxidationsmittel kamen die Lewis-Säuren  $\text{AsF}_5$  und  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{Br}_2$  in Kombination mit den Silbersalzen  $\text{AgSbF}_6$  und  $\text{AgOTf}$  sowie die Nitrosylsalze  $\text{NOSbF}_6$ ,  $\text{NOSbCl}_6$ ,  $\text{NOBF}_4$  und  $\text{NOOTf}$  als Einelektronenoxidationsmittel zum Einsatz. Dabei wurden schwarze, plättchenförmige Kristalle erhalten, deren Struktur mit Hilfe der Röntgenbeugung nicht vollständig gelöst werden konnte.

Die Umsetzung von Dimethyditellurid mit Nitrosyltetrafluoroborat führte zum Erhalt von Kristallen, deren Strukturanalyse einen widersprüchlichen Datensatz aufweist. Je nach Orientierung der Elementarzelle erhält man entweder ein Kation der Form  $(\text{MeTe})_8^{2+}$  oder eine Mischung aus  $(\text{MeTe})_3^+$  und  $(\text{MeTe})_5^+$ .<sup>38</sup> Das Ergebnis der Oxidation von 4,4-Dimethyl-1,2-ditellurolan zu  $[(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Te}_2)_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$  bietet nun eine neue Diskussionsgrundlage dieser Ergebnisse.

**Tabelle 4:** Ausgewählte Parameter des „ $\text{Me}_8\text{Te}_8^{2+}$ “-Kations und von  $[(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Te}_2)_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$ .

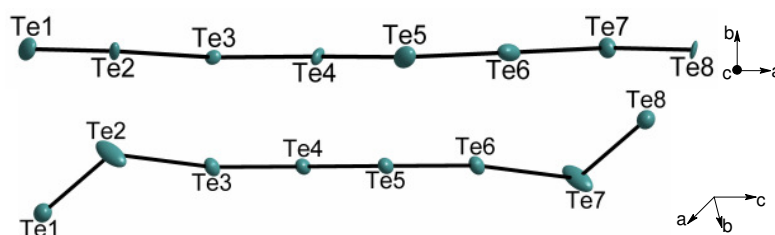
	Raum- gruppe	Zellparameter [Å] bzw. [°]	Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Z	R1
$\text{„Me}_8\text{Te}_8^{2+}$	monoklin, C2/c	a = 42,01; b = 15,30; c = 18,53; $\beta$ = 115,98	10706,2	2,36	8	14%
$(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Te}_2)_4^{2+}$	monoklin, P2 <sub>1</sub> /c	a = 14,40; b = 19,12; c = 7,39; $\beta$ = 99,84	2004,2	2,21	2	5%

Die Anordnungen der Telluratome der beiden  $\text{Te}_8$ -Spezies erscheinen auf den ersten Blick (Abb. 16) identisch. Zur Vereinfachung des Vergleichs sind die Te-Atome der beiden Strukturen an dieser Stelle unabhängig von der Symmetrie von links nach rechts nummeriert.



**Abbildung 16:** „ $\text{Te}_8^{2+}$ “-Einheit des oxidierten  $\text{Me}_2\text{Te}_2$  (links) und  $\text{Te}_8^{2+}$ -Einheit von  $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Te}_2)_4^{2+}$  (rechts).

Der Unterschied zeigt sich jedoch in der Planarität. Die  $\text{Te}_8^{2+}$ -Einheit des oxidierten Dimethylditellurids hat einen Diederwinkel von nahezu  $180^\circ$ , die des oxidierten 4,4-Dimethyl-1,2-ditellurolans jedoch nicht. Hier spannen lediglich die vier mittleren Te-Atome eine Ebene auf, gegen die die Enden der  $\text{Te}_8$ -Kette verdrillt sind (Abb. 17).



**Abbildung 17:** „ $\text{Te}_8^{2+}$ “-Einheit des oxidierten  $\text{Me}_2\text{Te}_2$  (links) und  $\text{Te}_8^{2+}$ -Einheit von  $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Te}_2)_4^{2+}$  (rechts).

Anhand der sehr ähnlichen Te-Te-Abstände und Winkel dieser beiden  $\text{Te}_8^{2+}$ -Spezies (Tab. 5 – 7) erscheint die Interpretation des schlechten Datensatzes der oxidierten Spezies von Dimethylditellurid als  $(\text{MeTe})_8^{2+}$  wahrscheinlicher.

**Tabelle 5:** Bindungslängen im „ $\text{Me}_8\text{Te}_8^{2+}$ “-Kation und von  $[(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Te}_2)_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$ .

	Te1-Te2 [Å]	Te2-Te3 [Å]	Te3-Te4 [Å]	Te4-Te5 [Å]	Te5-Te6 [Å]	Te6-Te7 [Å]	Te7-Te8 [Å]
„ $\text{Me}_8\text{Te}_8^{2+}$ “	2,84	2,94	3,18	2,82	3,18	2,93	2,82
$(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Te}_2)_4^{2+}$	2,74	3,14	2,87	2,87	2,87	3,14	2,74

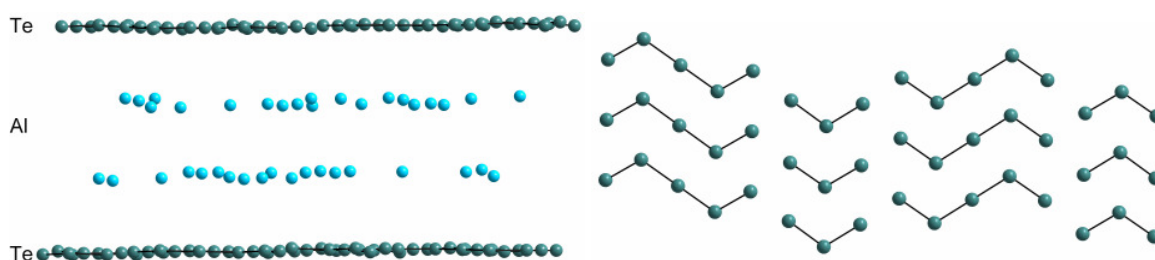
**Tabelle 6:** Bindungswinkel im „ $\text{Me}_8\text{Te}_8^{2+}$ “-Kation und von  $[(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Te}_2)_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$ .

	Te1-Te2- Te3 [°]	Te2-Te3- Te4 [°]	Te3-Te4- Te5 [°]	Te4-Te5- Te6 [°]	Te5-Te6- Te7 [°]	Te6-Te7- Te8 [°]
„ $\text{Me}_8\text{Te}_8^{2+}$ “	105,5	176,2	104,2	103,8	177,8	105,5
$(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Te}_2)_4^{2+}$	102,9	180,0	105,1	105,1	173,2	102,9

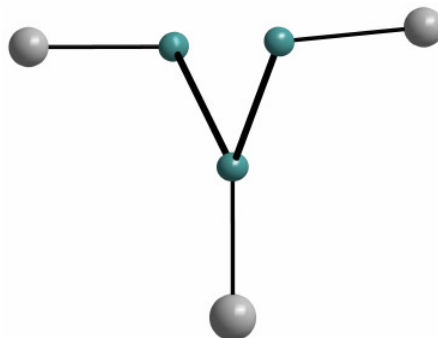
**Tabelle 7:** Diederwinkel im „ $\text{Me}_8\text{Te}_8^{2+}$ “-Kation und von  $[(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Te}_2)_4]^{2+}(\text{TfO}^-)_2$ .

	Te1-Te2-Te4-Te5 [°]	Te3-Te4-Te5-Te6 [°]	Te4-Te5-Te7-Te8 [°]
„ $\text{Me}_8\text{Te}_8^{2+}$ “	179,2	178,3	179,3
$(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Te}_2)_4^{2+}$	144,8	102,9	144,8

Weitere Versuche, vollständig charakterisierbare Einkristalle eines Produkts des oxidierten Dimethylditellurids darzustellen, gelangen auch mit  $\text{NO}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$  als Oxidationsmittel nicht. Lediglich weitere unvollständige Kristalldaten, bei denen dasselbe Problem auftrat wie bei den vorherigen Versuchen, wurden erhalten. Die Ionen sind in Schichten angeordnet, weshalb die fehlgeordneten Anionen trotz Variation nicht vollständig lokalisiert werden konnten (Abb. 18). Daher bleibt weiterhin neben der Interpretation einer kationischen, achtgliedrigen Te-Kette nur die Vermutung über eine mögliche Existenz drei- oder fünfgliedriger Te-Kationen bestehen.

**Abbildung 18:** Interpretation der unvollständigen Kristalldaten der Oxidation von  $\text{Me}_2\text{Te}_2$  mit  $\text{NO}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ .

Einer der Datensätze eines Kristalls, der bei der Reaktion von Dimethylditellurid und  $\text{NO}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$  erhalten wurde, wies scheinbar einheitliche dreigliedrige Te-Kationen auf (Abb. 19, vgl. 5.4.10 und 6.1.10). Aber auch hier war eine Lokalisierung des Gegenions nicht möglich.

**Abbildung 19:** Struktur von  $(\text{MeTe})_3^+$ . H-Atome sind nicht abgebildet.

Da dieser Datensatz einer der besten war, der erhalten wurde und ähnliche Zellparameter wie die vorherigen aufweist, besteht schlussfolgernd die Möglichkeit, dass die bisherigen Interpretationen nicht richtig sind. In diesem Fall wäre dann jedes Mal die gleiche dreigliedrige kationische Spezies mit unterschiedlichen Gegenionen entstanden. Verwachsungen der vermessenen Kristalle in unterschiedlicher Orientierung verbunden mit der bereits erwähnten Fehlordnung in den Schichten der Anionen können zur Vortäuschung unterschiedlicher Strukturen geführt haben. Letztendlich fehlt der Beweis für all diese Vermutungen bis eine vollständige Kristallstrukturanalyse der Reaktionsprodukte gelingt.

NMR-spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen zeigen im  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum unterschiedliche Verschiebungen im Bereich von 261 ppm bis 803 ppm (NOSbF<sub>6</sub>: 261 ppm, 787 ppm; NOOTf: 488 ppm; Br<sub>2</sub>/AgSbF<sub>6</sub>: 500 ppm; NOSbCl<sub>6</sub>: 803 ppm),<sup>38</sup> was für die Synthese unterschiedlicher Verbindungen spricht. Allerdings wurden mit 193 ppm und 214 ppm für die unterschiedlichen Reaktionsansätze mit NO[Al(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] sehr ähnliche Werte beobachtet, so dass hier wiederum die Synthese der gleichen Spezies wahrscheinlich ist.

### 3.1.6 Bis(trifluormethyl)ditellurid

Im Gegensatz zur Methylgruppe weist die Trifluormethylgruppe einen  $-I$ -Effekt auf, der zu einer zusätzlichen Verringerung der Elektronendichte am Tellur führt. Dadurch ist die  $(CF_3)Te$ -Einheit dem Iod ähnlicher als die  $(CH_3)Te$ -Einheit, so dass die erfolgreiche Synthese analoger Strukturen zu den Polyiodonium-Kationen wahrscheinlicher wird. Aus diesem Grund wurde nach den Oxidationen von Dimethylditellurid, die zu nicht charakterisierbaren Produkten führten (vgl. 3.1.5), Bis(trifluormethyl)ditellurid verwendet. Oxidiert man dieses Ditellurid mit Dioxigenylhexafluoroantimonat in wasserfreiem Fluorwasserstoff werden drei unterschiedliche Verbindungen erhalten, die röntgenographisch untersucht werden konnten. Diese stellten sich als vier-, drei- und fünfgliedrige Spezies  $(CF_3Te)_4^{2+}$ ,  $(CF_3Te)_3^+$  und  $(CF_3Te)_5^+$  des Hexafluoroantimonats heraus und somit wurden die Analoga der Iod-Kationen  $I_4^{2+}$ ,  $I_3^+$  und  $I_5^+$  erhalten.

Unter Einlagerung zweier Moleküle HF kristallisiert  $[(CF_3Te)_4^{2+}(SbF_6^-)_2]$  in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle.  $(CF_3Te)_4^{2+}$  bildet eine  $Te_4$ -Kette, die mit einem Diederwinkel der Te-Atome von  $36,5^\circ$  die Konfiguration eines Vierrings andeutet (Abb. 20).

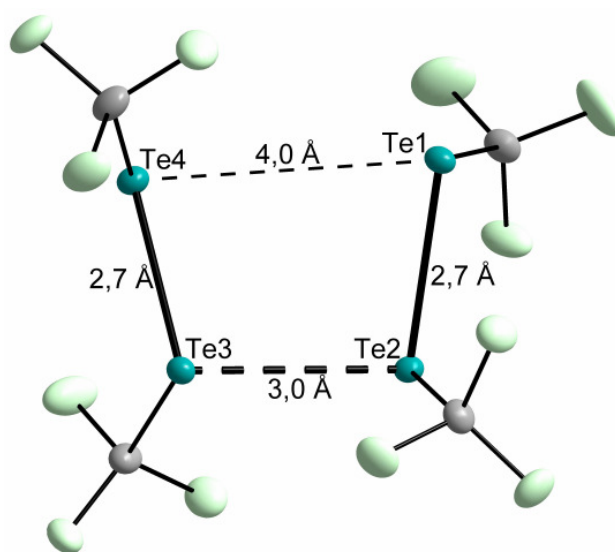
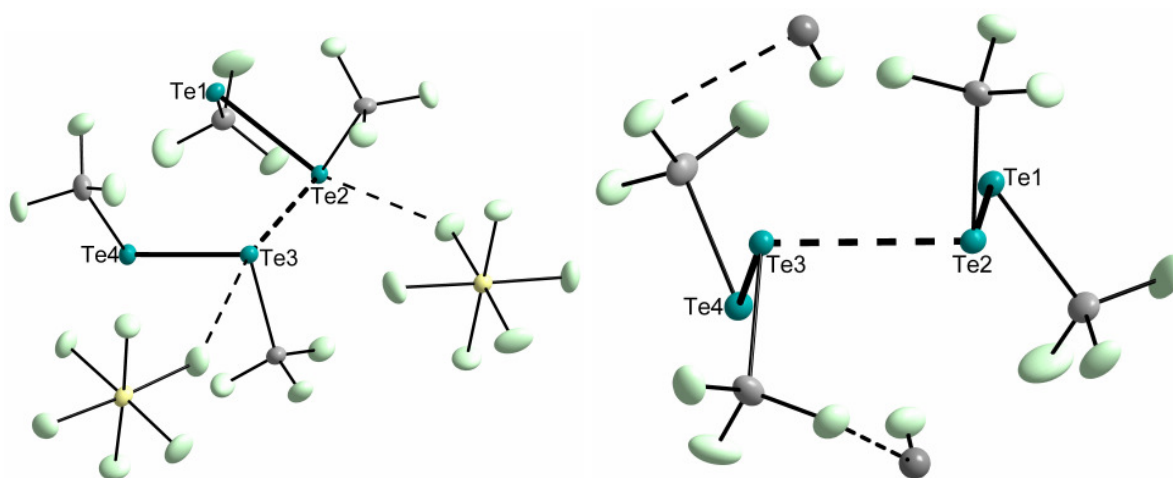


Abbildung 20: Struktur von  $(CF_3Te)_4^{2+}$ .

Die zwei kurzen Te-Te-Bindungen haben eine Länge von  $2,7 \text{ \AA}$  und sind gegenüber der im neutralen Ditellurid nahezu unverändert.<sup>54</sup> Die lange Te-Te-Bindung ist mit  $3,0 \text{ \AA}$  um ca.  $0,3 \text{ \AA}$  kürzer als die vergleichbaren Bindungen der anderen  $Te_4$ -Strukturen. Der Abstand von  $4,0 \text{ \AA}$  der beiden endständigen Te-Atome liegt noch unter der Summe der van der Waals-Radien von Tellur, was auf eine Wechselwirkung dieser Te-Atome hinweist, aus der die ringförmige Anordnung resultiert.

Im Mittel entsprechen die langen Te-Te-Bindungen mit 3,5 Å in  $(\text{CF}_3\text{Te})_4^{2+}$  den äquivalenten Bindungen mit 3,3 Å der  $\text{Te}_4$ -Strukturen, so dass  $(\text{CF}_3\text{Te})_4^{2+}$  eine Erweiterung der bisher vorgestellten viergliedrigen Te-Verbindungen darstellt (vgl. 3.1.1 und 3.1.4). Im Gegensatz zur Konfiguration der organischen Reste bei diesen  $\text{Te}_4$ -Kationen ist in der Struktur von  $(\text{CF}_3\text{Te})_4^{2+}$  eine all-trans-Konfiguration der Trifluormethylgruppen zu beobachten. Diese Änderung ist wahrscheinlich auf die Öffnung des Rings zurückzuführen, welche wiederum durch die starke elektrostatische Abstoßung der freien Elektronenpaare der Fluoratome der Trifluormethylgruppe gegenüber der bisher verwendeten organischen Reste resultiert.<sup>55</sup>

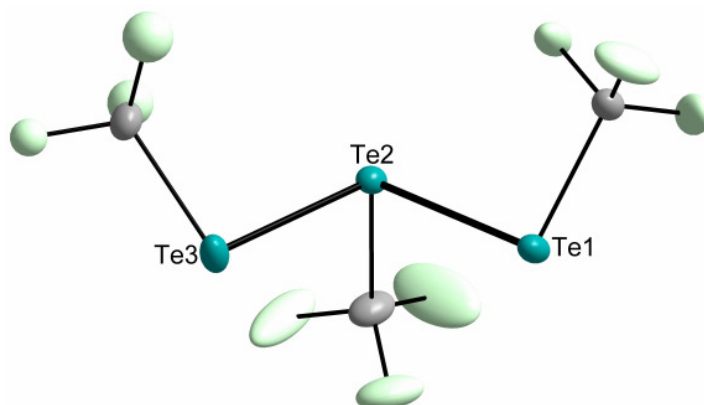


**Abbildung 21:** Wechselwirkungen von  $(\text{CF}_3\text{Te})_4^{2+}$  mit  $\text{SbF}_6^-$  (links) und mit HF (rechts).

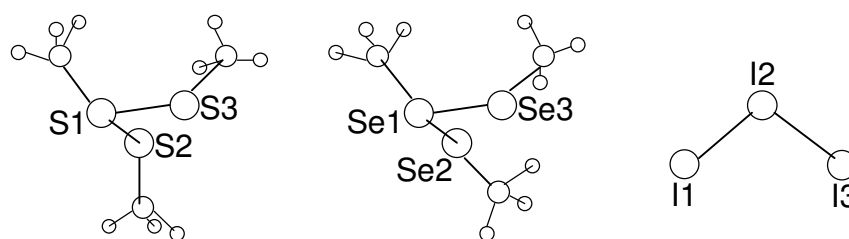
Kation-Anion-Kontakte existieren mit Abständen von 2,83 Å und 3,07 Å zwischen den mittleren Te-Atomen und je einem F-Atom der Gegenionen. Zusätzlich weisen Abstände von 2,65 Å und 2,83 Å auf Wechselwirkungen zwischen den Trifluormethylgruppen und den HF-Molekülen hin, die sich ober- und unterhalb des Kations befinden (Abb. 21).

Bei Versuchen diese Te-Spezies zu reproduzieren, wurde stattdessen die Verbindung  $[(\text{CF}_3\text{Te})_3^+\text{SbF}_6^-]$  des dreigliedrigen Kations erhalten. Auch hier ist die Stöchiometrie als Reaktionsparameter nicht ausschlaggebend für das Ergebnis. Daher konnte  $[(\text{CF}_3\text{Te})_4^{2+}(\text{SbF}_6^-)_2]$  bisher nicht NMR- und ramanspektroskopisch charakterisiert werden.

$[(\text{CF}_3\text{Te})_3^+\text{SbF}_6^-]$  (Abb. 22) ist das analoge Te-Kation zu den dreigliedrigen  $(\text{MeS})_3^+$ - und  $(\text{MeSe})_3^+$ -Spezies,<sup>33,34</sup> das bisher nicht bekannt war. Im Gegensatz zu den Methylschwefel- und Methylselenverbindungen (Abb. 23) liegt hier eine andere Konfiguration vor, da die endständigen Trifluormethylgruppen trans zur mittleren angeordnet sind und damit cis zueinander. Der Te-Te-Te-Winkel beträgt  $102,9^\circ$ . Damit wird der Trend der dreigliedrigen Spezies, der bereits bei  $(\text{MeS})_3^+$  und  $(\text{MeSe})_3^+$  mit abnehmenden Winkeln von  $108,0^\circ$  und  $104,3^\circ$ , sowie mit einem Winkel von  $101,8^\circ$  bei  $\text{I}_3^+$  zu beobachten ist, vervollständigt.<sup>25c</sup> Dieser Effekt wird aus sterischen Gründen mit dem Anstieg der Atomradien von Schwefel zu Tellur (S: 0,87; Se: 0,99; Te: 1,10 Å) und der Tatsache, dass am Iod mit einem Atomradius von 1,01 Å keine Substituenten gebunden sind, verursacht.<sup>56</sup>



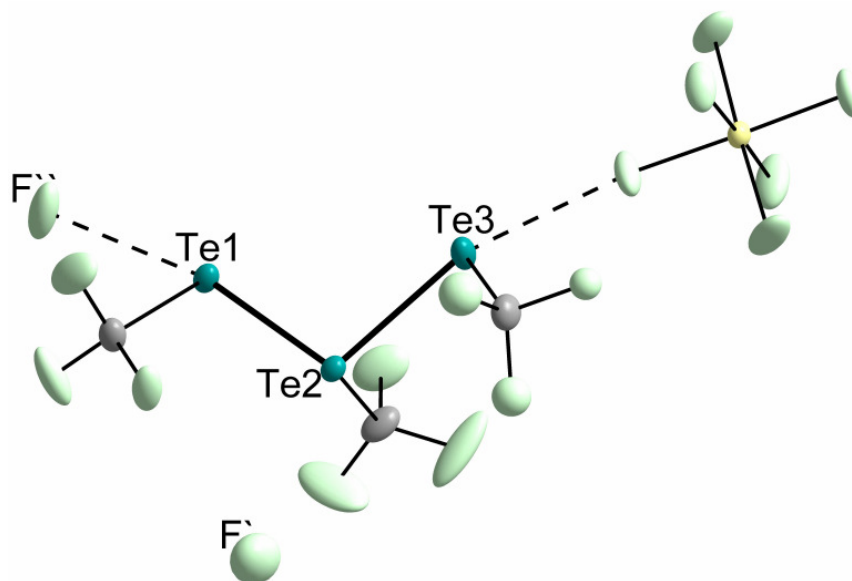
**Abbildung 22:** Struktur von  $(\text{CF}_3\text{Te})_3^+$ .



**Abbildung 23:** Struktur der Kationen von  $(\text{CH}_3\text{S})_3^+$ ,  $(\text{CH}_3\text{Se})_3^+$  und  $\text{I}_3^+$ .<sup>34,57</sup>

$[(\text{CF}_3\text{Te})_3^+\text{SbF}_6^-]$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Im Kristall sind HF-Moleküle eingelagert, die teilweise jedoch fehlgeordnet sind. Diese besetzen zwei unterschiedliche Stellen im Kristall mit ungefähr 30% und 100% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (Abb. 24), so dass 1,3 Äquivalente HF resultieren.





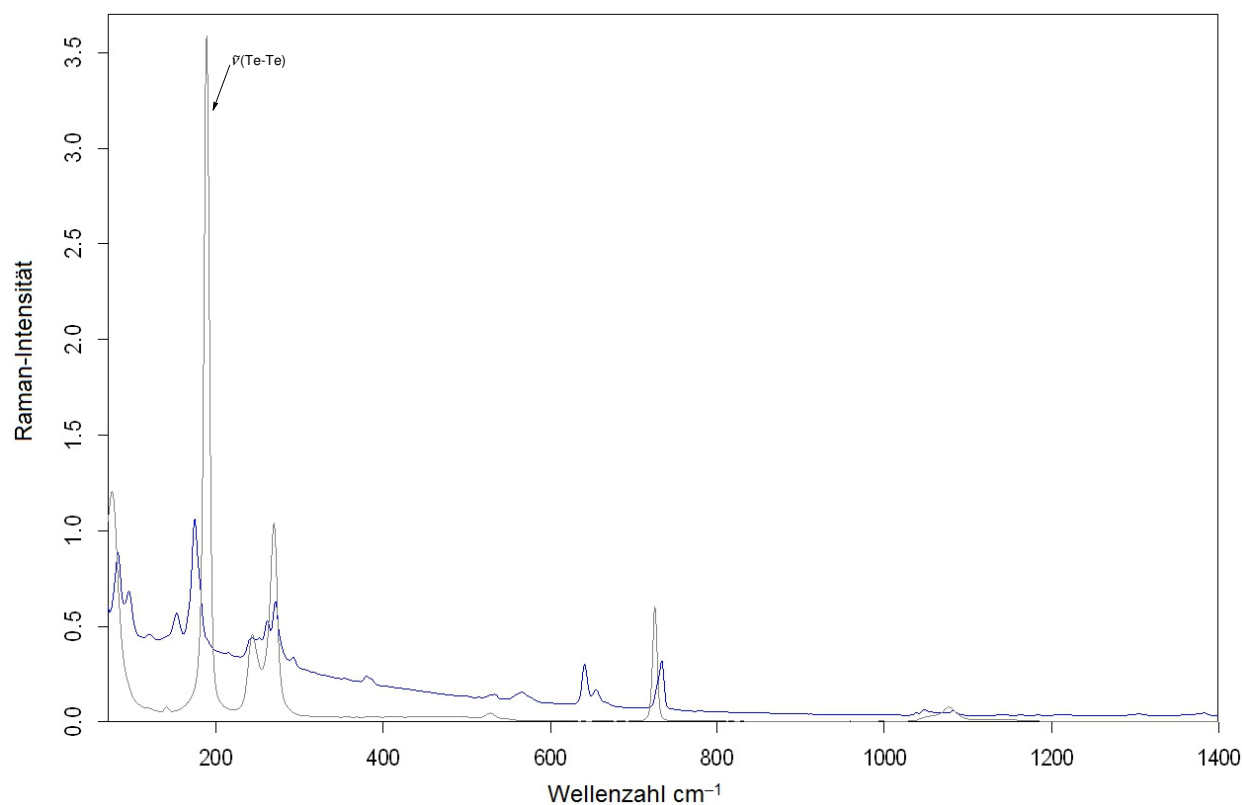
**Abbildung 24:** Struktur von  $[(\text{CF}_3\text{Te})_3^+\text{SbF}_6^-] \cdot 1,3\text{HF}$ .

Die Te-Te-Bindungslängen sind mit 2,7 Å identisch und genauso lang wie die I-I-Bindungslängen in  $\text{I}_3^+$ , das als Hexafluoroarsenat kristallographisch untersucht wurde.<sup>25c</sup> Beide Verbindungen weisen keine charakteristische Bindungsverkürzung gegenüber ihren neutralen Edukten auf,<sup>54,58</sup> obwohl eine Verkürzung der Bindungslänge als Konsequenz des Verlustes eines Elektrons aus dem  $\pi^*$ -Orbital zu erwarten wäre.

Die Te-C-Bindungen betragen ungefähr 2,2 Å, wobei die Bindung des mittleren Te-Atoms um ca. 0,03 Å länger ist. Da dieses Te-Atom allerdings drei Bindungen ausbildet, im Gegensatz zu den zwei Bindungen, die die äußeren Te-Atome eingehen, ist eine Bindungsverlängerung nicht überraschend.

Im Vergleich zum C-Te-Te-C-Diederwinkel im Edukt von 88° sind die Diederwinkel des  $(\text{CF}_3\text{Te})_3^+$ -Kations mit 127° und -118° aufgeweitet.<sup>54</sup> Interionische Kontakte bestehen mit 2,9 Å zwischen einem F-Atom des Hexafluoroantimonats und dem Te3-Atom und zusätzlich kommt es zu Wechselwirkungen zwischen dem  $\text{F}''$ -Atom des eingelagerten HF-Moleküls und dem Te1-Atom.

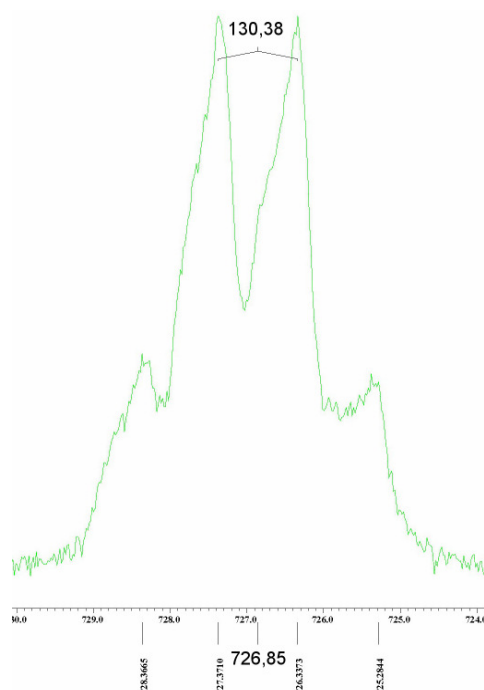
Das Raman-Spektrum der Verbindung (Abb. 25) weist mehrere Banden im Bereich von 82  $\text{cm}^{-1}$  bis 271  $\text{cm}^{-1}$  auf. Deren Intensität und Lage lassen vermuten, dass es sich hierbei um Schwingungen unter Beteiligung von Te-Atomen handelt. Im Vergleich zu den zuvor diskutierten Ramanspektren der  $\text{Te}_4$ -Kationen wird hier nur eine Te-Te-Valenzschwingung erwartet, die wegen der nahezu unveränderten Bindungslänge zum Edukt bei ähnlichen Wellenzahlen vorkommen sollte. Deshalb wird die Bande bei 174  $\text{cm}^{-1}$  dieser Schwingung zugeordnet.



**Abbildung 25:** Raman-Spektrum von  $[(CF_3Te)_3^+SbF_6^-] \cdot 1,3HF$  (blau) in PFA und  $(CF_3Te)_2$  (grau) in Glas im Bereich von  $70 - 1400 \text{ cm}^{-1}$

Bei den anderen Banden handelt es sich vermutlich um Deformationsschwingungen. Vergleicht man die Ramanspektren des Produkts und des Edukts miteinander, wie in Abbildung 25 gezeigt, lassen sich folgende Zuordnungen abschätzen. Die Bande unterhalb  $100 \text{ cm}^{-1}$  ist wahrscheinlich eine Te-Te-Deformationsschwingung und die Banden bei  $240 \text{ cm}^{-1}$  bis  $270 \text{ cm}^{-1}$  scheinen Te-C-Deformationsschwingungen zu sein. Zusätzlich werden die Te-C-Schwingungen bei  $532 \text{ cm}^{-1}$ , die C-F-Schwingungen bei  $733 \text{ cm}^{-1}$  (Deformation),  $1048 \text{ cm}^{-1}$  und  $1085 \text{ cm}^{-1}$  (Valenz) sowie die Schwingungen von  $SbF_6^-$  bei  $641 \text{ cm}^{-1}$  und  $655 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet.<sup>47</sup> Die Intensität der Bande bei  $733 \text{ cm}^{-1}$  im Spektrum von  $[(CF_3Te)_3^+SbF_6^-] \cdot 1,3HF$  ist nur unter Vorbehalt zu berücksichtigen, da sie ebenfalls im Raman-Spektrum von PFA vorkommt.

Im  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum beobachtet man bei  $-30^\circ\text{C}$  ein Quartett bei  $727 \text{ ppm}$  mit einer Kopplung der Te-Atome zu den F-Atomen der  $CF_3$ -Gruppe von  $130 \text{ Hz}$  (Abb. 26). Zu erwarten wären zwei Signale, da aus Gründen der Symmetrie nur die äußeren Te-Atome äquivalent sind. NMR-spektroskopisch scheinen nun aber alle drei Te-Atome äquivalent zu sein, was auf einen intra- oder intermolekularen Austausch der  $(CF_3)Te$ -Einheiten in Lösung hindeutet. Das Signal spaltet allerdings bei  $-100^\circ\text{C}$  nicht weiter auf.



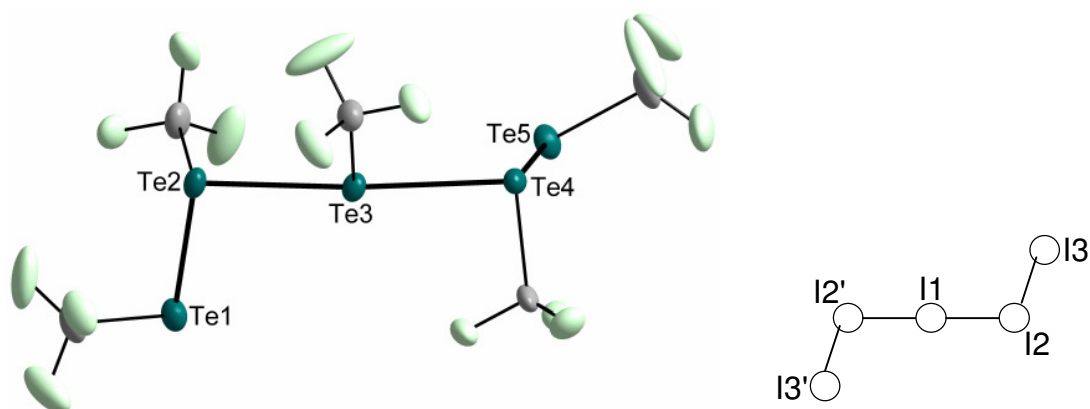
**Abbildung 26:**  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum von  $[(\text{CF}_3\text{Te})_3^+\text{SbF}_6^-]\cdot 1,3\text{HF}$  bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  [ppm].

Da ein intermolekularer Austausch bei einer solchen Temperatur normalerweise eingefroren sein sollte, aber keine Signalaufspaltung beobachtet wird, scheint es sich hier um einen intramolekularen Austausch über einen Ringschluß-Ringöffnungsmechanismus zu handeln. Der Abstand der beiden äußeren Te-Atome beträgt  $4,3\text{ \AA}$  und ist damit noch minimal kleiner als die Summe der van der Waals-Radien von Tellur. Somit ist ein solcher Mechanismus eine plausible Erklärung.

Die Tieffeldverschiebung des  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Signals von  $(\text{CF}_3\text{Te})_3^+$  gegenüber dem Signal von Bis(trifluormethyl)ditellurid bei  $680\text{ ppm}$  wird durch die kationische Ladung an den Te-Atomen verursacht. Im Gegensatz zu den vorangegangenen  $\text{Te}_4$ -Kationen beträgt die Verschiebung allerdings nur ca.  $50\text{ ppm}$ , da hier kein aromatisches System vorliegt (vgl. 3.1.1).

Für das Edukt wird eine wesentlich kleinere Te-F-Kopplung von  $95\text{ Hz}$  beobachtet, sowohl im  $^{19}\text{F}$ -NMR bei  $-25\text{ ppm}$  als auch im  $^{125}\text{Te}$ -NMR. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $(\text{CF}_3\text{Te})_3^+$  zeigt ein Signal bei  $-28\text{ ppm}$  mit einer Kopplungskonstanten von  $127\text{ Hz}$ . Somit wird ein Unterschied der Te-F-Kopplung vom Edukt zu  $(\text{CF}_3\text{Te})_3^+$  von ca.  $33\text{ Hz}$  gefunden. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum beider Verbindungen weist ebenfalls ein Quartett mit einer C-F-Kopplung von ca.  $358\text{ Hz}$  auf mit einer Verschiebung für  $(\text{CF}_3\text{Te})_3^+$  und  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}_2$  bei je ungefähr  $90\text{ ppm}$ . Somit ist hier keine Tieffeldverschiebung zu beobachten.

Mit der Synthese von  $[(\text{CF}_3\text{Te})_5^+\text{SbF}_6^-]$  ist es gelungen ein Organotellur-Analogon zu  $\text{I}_5^+$  darzustellen, ebenfalls ausgehend vom Bis(trifluormethyl)ditellurid (Abb. 27).

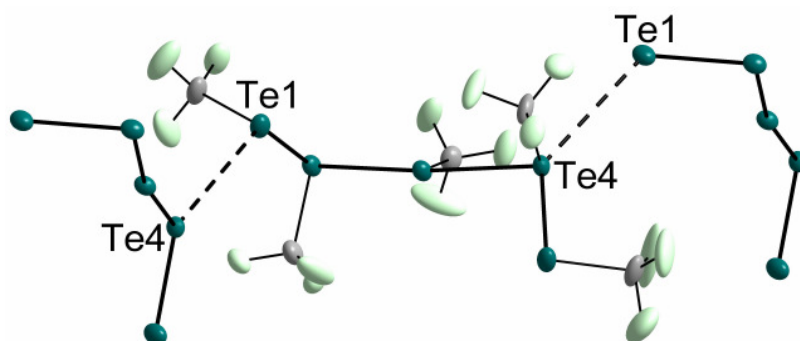


**Abbildung 27:** Struktur von  $(\text{CF}_3\text{Te})_5^+$  (links) und schematische Abbildung von  $\text{I}_5^+$  (rechts).

$[(\text{CF}_3\text{Te})_5^+\text{SbF}_6^-]$  lagert ein Äquivalent HF im Kristall ein und kristallisiert mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Te-Te-Bindungen der äußeren Atome sind mit 2,7 Å im Vergleich zum neutralen Ditellurid nahezu unverändert.<sup>54</sup> Die Bindungslängen der drei annähernd linear ( $169,0^\circ$ ) angeordneten Te-Atome in der Mitte betragen ca. 3,0 Å. Te1 und Te5 sind mit Winkeln von  $94,6^\circ$  und  $98,8^\circ$  angeordnet und stehen mit einem Diederwinkel von  $82,3^\circ$  gauche zueinander. Bis auf den C3-Te3-Te4-C4-Diederwinkel mit  $133,4^\circ$  betragen die C-Te-Te-C-Winkel ca.  $110^\circ$ , so dass keine trans-Konfiguration wie bei den  $\text{Te}_4$ -Strukturen resultiert (vgl. 3.1.1). Aber die gauche-Anordnung ist gegenüber dem Diederwinkel von  $88,3^\circ$  im neutralen Ditellurid aufgeweitet,<sup>54</sup> wie es bereits beim  $(\text{CF}_3\text{Te})_3^+$ -Kation diskutiert wurde. Die Te-C-Bindungslängen betragen hier ebenfalls ca. 2,2 Å, wobei erneut die Beobachtung gemacht wird, dass die Te-C-Bindungen der Te-Atome mit drei Bindungen ein wenig länger sind als die der endständigen Te-Atome.

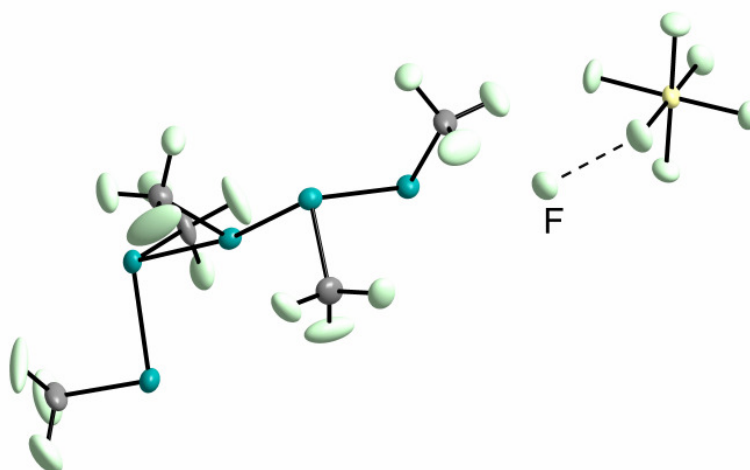
Das  $\text{I}_5^+$ -Kation, das wie  $\text{I}_3^+$  als Hexafluoroarsenat kristallographisch untersucht wurde, bildet mit einer linearen Kette der mittleren drei I-Atome eine planare Z-Form aus. Daraus resultiert eine  $\text{C}_{2h}$ -Symmetrie mit dem Symmetriezentrum im mittleren I-Atom. Zu diesen sind die endständigen I-Atome mit einem I-I-I-Winkel von  $97^\circ$  trans angeordnet (Abb. 27). Aber auch hier werden zwei unterschiedlich lange Bindungen von 2,6 Å zu den endständigen I-Atomen und 2,9 Å zwischen den mittleren I-Atomen beobachtet.<sup>25d</sup> Somit sind die Kationen  $\text{I}_5^+$  und  $(\text{CF}_3\text{Te})_5^+$  nicht isostrukturell (Abb. 27). Jedoch besteht eine strukturelle Ähnlichkeit, auch bei den intermolekularen Abständen zwischen den Kationen.

Im Fall von  $I_5^+$  werden Abstände mit 3,92 Å beobachtet, die ein wenig kleiner sind als die Summe der van der Waals-Radien von Iod (I: 2,0 Å).<sup>43</sup> Mit Abständen von 4,1 Å zwischen den Atomen Te1 und Te4, die ebenfalls unter der Summe der van der Waals-Radien von Tellur liegen (Te: 2,1 Å),<sup>43</sup> werden auch in der Kristallstruktur von  $[(CF_3Te)_5^+SbF_6^-]$  Kation-Kation-Kontakte beobachtet.<sup>43</sup> In Abbildung 28 ist dies angedeutet, wobei zur Vereinfachung die  $CF_3$ -Gruppen nur bei einer  $Te_5$ -Kette abgebildet sind.

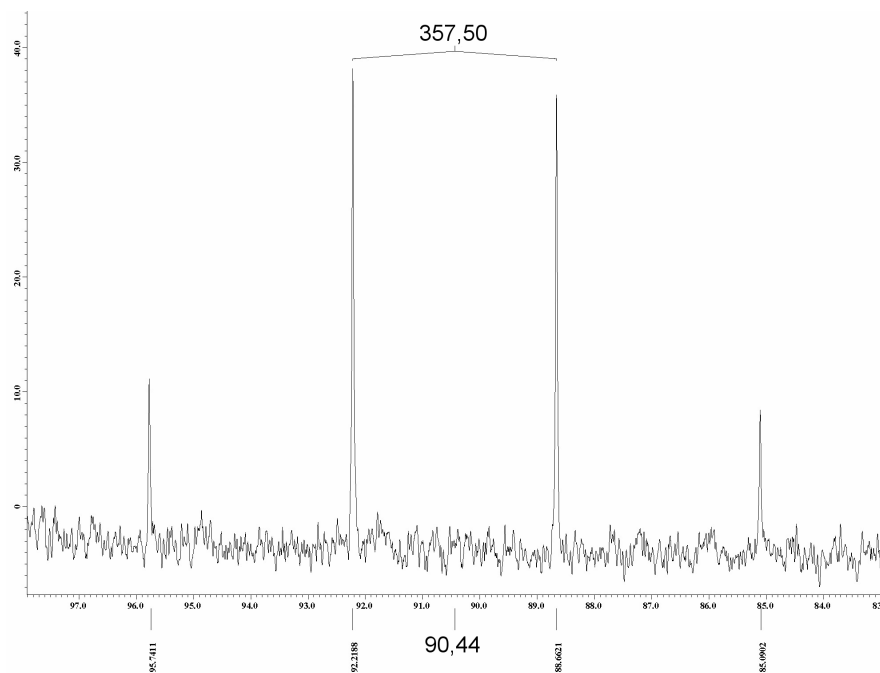


**Abbildung 28:** Kation-Kation-Wechselwirkungen in  $[(CF_3Te)_5^+SbF_6^-] \cdot HF$ .

Interionische Wechselwirkungen zwischen dem Kation und dem  $SbF_6^-$ -Gegenion findet man hier im Gegensatz zu  $[(CF_3Te)_3^+SbF_6^-] \cdot 1,3HF$  nicht. Lediglich packungsbedingte Abstände von 2,9 Å zwischen den  $CF_3$ -Gruppen des Kations und dem Gegenion werden beobachtet. Die Einlagerung von HF im Kristall wurde anhand eines F-Atoms, das sich im Abstand von 2,5 Å zu einem äquatorialen F-Atom des Anions befindet, festgestellt. Da dieser Abstand kürzer ist als die Summe der van der Waals-Radien zweier F-Atome (F: 1,4 Å),<sup>43</sup> ist das Proton zwischen diesen beiden F-Atomen lokalisiert und bildet eine H-F-Wechselwirkung aus. Diese Wechselwirkung führt zu einer charakteristischen Verlängerung der Sb-F-Bindung von 1,89 Å gegenüber den Bindungslängen der anderen F-Atome am Antimon, die im Mittel 1,87 Å betragen (Abb 29).



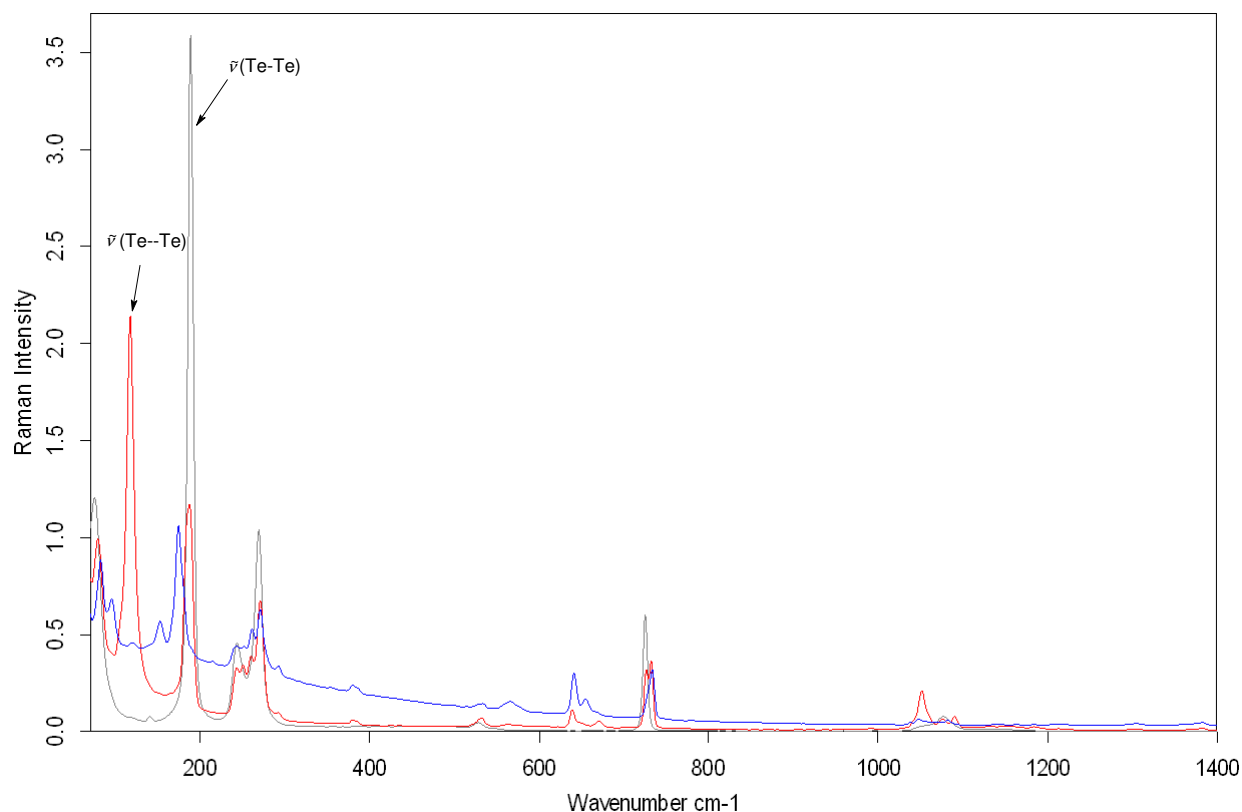
**Abbildung 29:** Struktur von  $[(CF_3Te)_5^+SbF_6^-] \cdot HF$ .



**Abbildung 30:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[(\text{CF}_3\text{Te})_5^+\text{SbF}_6^-]\cdot\text{HF}$  bei  $-30^\circ\text{C}$  [ppm].

Im  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum findet man bei  $-30^\circ\text{C}$  ein nahezu identisches Quartett für  $[(\text{CF}_3\text{Te})_5^+\text{SbF}_6^-]\cdot\text{HF}$  bei 728 ppm mit einer Te-F-Kopplung von 130 Hz wie es bereits bei  $[(\text{CF}_3\text{Te})_3^+\text{SbF}_6^-]\cdot 1,3\text{HF}$  beobachtet wurde. Mit 1 ppm Unterschied bei der chemischen Verschiebung und einer gleich großen Te-F-Kopplungskonstanten, besteht nicht die Möglichkeit diese zwei Substanzen anhand von  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Daten zu unterscheiden. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abb. 30) ist mit einem Quartett für die äquivalenten  $\text{CF}_3$ -Gruppen bei einer chemischen Verschiebung von 90 ppm und einer C-F-Kopplungskonstanten von 358 Hz ebenfalls zur Unterscheidung der beiden Verbindungen nicht geeignet. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ist ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von  $-28$  ppm und einer Te-F-Kopplungskonstanten von ca. 129 Hz zu beobachten.

Das Raman-Spektrum von  $[(\text{CF}_3\text{Te})_5^+\text{SbF}_6^-]\cdot\text{HF}$  wird mit den Spektren von  $[(\text{CF}_3\text{Te})_3^+\text{SbF}_6^-]\cdot 1,3\text{HF}$  und  $(\text{CF}_3\text{Te})_2$  in Abbildung 31 verglichen. Es zeigen sich ebenfalls eine Bande der Te-C-Schwingungen bei  $532\text{ cm}^{-1}$ , Banden der Schwingungen des Hexafluoroantimonats bei  $639\text{ cm}^{-1}$  und  $668\text{ cm}^{-1}$  sowie Banden der C-F-Schwingungen bei  $1051\text{ cm}^{-1}$ ,  $1076\text{ cm}^{-1}$ ,  $1091\text{ cm}^{-1}$  und ca.  $730\text{ cm}^{-1}$ .<sup>47</sup> Die Bandengruppierung von  $241\text{ cm}^{-1}$  bis  $271\text{ cm}^{-1}$  wird auch beobachtet und wird wie bei  $(\text{CF}_3\text{Te})_3^+$  und  $(\text{CF}_3\text{Te})_2$  den Te-C-Deformationsschwingungen zugeordnet.

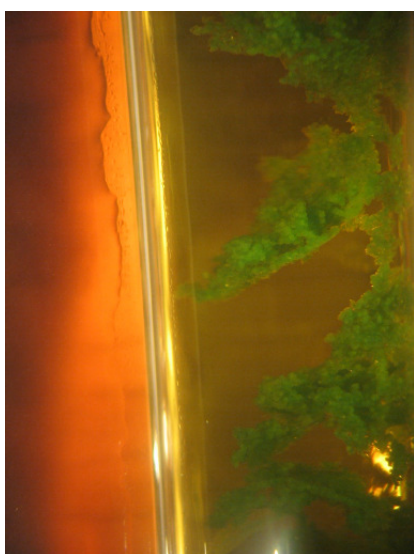


**Abbildung 31:** Raman-Spektrum von  $[(\text{CF}_3\text{Te})_5^+\text{SbF}_6^-]\cdot\text{HF}$  (rot),  $[(\text{CF}_3\text{Te})_3^+\text{SbF}_6^-]\cdot 1,3\text{HF}$  (blau) jeweils in PFA und  $(\text{CF}_3\text{Te})_2$  (grau) in Glas im Bereich von  $70 - 1400 \text{ cm}^{-1}$

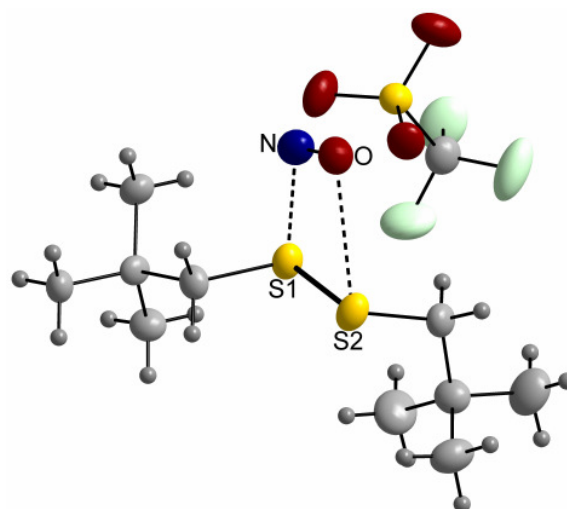
Die Te-Te-Schwingung der Bindung mit einer Länge von  $2,7 \text{ \AA}$  wird auch hier bei  $187 \text{ cm}^{-1}$  detektiert. Zusätzlich wird im Spektrum von  $[(\text{CF}_3\text{Te})_5^+\text{SbF}_6^-]\cdot\text{HF}$  eine sehr charakteristische Bande bei  $117 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die wie zuvor bei den  $\text{Te}_4$ -Kationen die Schwingung der langen Te-Te-Bindung widerspiegelt (vgl. 3.1.1). Diese Bande ist in den Ramanspektren von  $(\text{CF}_3\text{Te})_3^+$  und  $(\text{CF}_3\text{Te})_2$  nicht vorhanden, so dass die Kationen  $(\text{CF}_3\text{Te})_5^+$  und  $(\text{CF}_3\text{Te})_3^+$  im Gegensatz zur NMR-Spektroskopie deutlich zu unterscheiden sind.

### 3.1.7 Diorganodisulfide

Bei Versuchen Diorganodisulfide mit Nitrosyltriflat zu oxidieren konnten unter Verwendung von Dimethyl- und Diethyldisulfid keine Kristalle aus den erhaltenen, farbigen Lösungen isoliert werden. Im Fall von Di-*neo*-pentyldisulfid werden aus einer roten Propionitrillösung bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  grüne Kristalle erhalten (Abb. 32). Die Kristallstrukturanalyse führte zu der Erkenntnis, dass es sich hierbei um ein Addukt zwischen Di-*neo*-pentyldisulfid und Nitrosyltriflat handelt (Abb. 33). Dieses Ergebnis lässt vermuten, dass  $\text{NO}^+$  zu schwach oxidierend ist und auch im Fall der beiden anderen Disulfide keine Oxidation stattgefunden hatte. Die Farbänderung der jeweiligen Reaktionslösung ist ebenfalls auf eine Adduktbildung zurückzuführen.



**Abbildung 32:** Fotografie der roten Propionitrillösung bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  (links) und der daraus erhaltenen grünen Kristalle bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  (rechts).

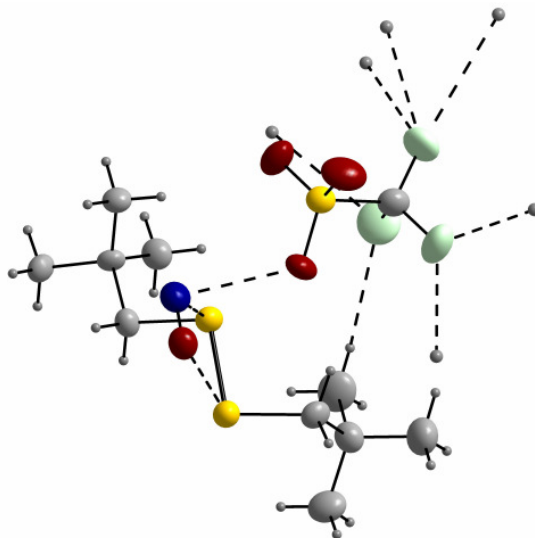


**Abbildung 33:** Struktur von  $[\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{S}_2 \cdot \text{NO}^+\text{TfO}^-]$ .

$[\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{S}_2 \cdot \text{NO}^+\text{TfO}^-]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Geht man davon aus, dass auch die Disulfide eine gauche-Konfiguration in ihrer Struktur aufweisen, beobachtet man wegen der Koordination zum  $\text{NO}^+$  eine ähnliche Veränderung des Diederwinkels mit  $160^\circ$ , wie sie bereits mehrfach bei den zuvor beschriebenen Kationen diskutiert wurde (vgl. 3.1.1 bis 3.1.6). Der S-S-Abstand beträgt  $2,0\text{ \AA}$ . Der N-O-Bindungsabstand ist mit  $1,1\text{ \AA}$  vergleichbar mit den Bindungslängen anderer NO-charge-transfer-Komplexe.<sup>59</sup> Die S-Atome bilden mit  $\text{NO}^+$  ein Trapez mit Bindungslängen von  $2,3\text{ \AA}$  zwischen einem S- und dem N-Atom und  $2,9\text{ \AA}$  zwischen dem anderen S- und dem O-Atom. Diese Bindungslängen liegen innerhalb der Summe der van der Waals-Radien von Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff (S:  $1,85\text{ \AA}$ , N:  $1,55\text{ \AA}$ , O:  $1,52\text{ \AA}$ ).<sup>43</sup>



Das Trapez ist mit einem S-S-O-N-Diederwinkel von  $3,7^\circ$  nahezu planar. Zusätzlich kommt es zu Wechselwirkungen eines O-Atoms des Triflats mit dem N-Atom mit einem Abstand von  $2,6 \text{ \AA}$  sowie zu H-F-Wechselwirkungen mit Abständen von  $2,6 \text{ \AA}$  bis  $3,1 \text{ \AA}$  zwischen den H-Atomen der *neo*-Pentylgruppen und dem Triflat (Abb. 34).



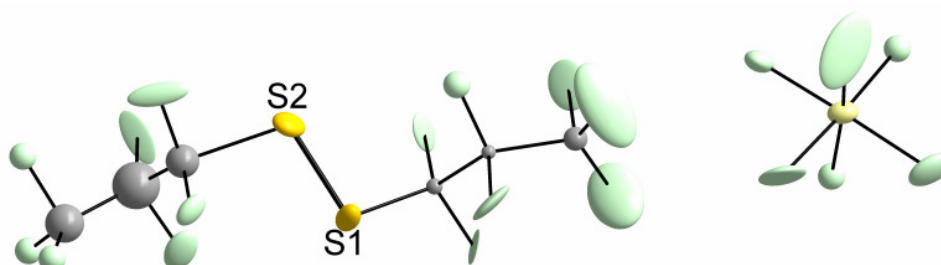
**Abbildung 34:** Wechselwirkungen in  $[\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{S}_2\cdot\text{NO}^+\text{TfO}^-]$ .

Die Reaktionen mit Dioxigenylhexafluoroantimonat ähnelten einer Verbrennung und zeigten, dass dessen Oxidationskraft für diese Diorganodisulfide wiederum zu groß ist. Mit Antimonpentafluorid als Oxidationsmittel wurde ein brauner amorpher Feststoff erhalten. Bei der Reaktion von Di-*neo*-pentylidisulfid und Arsenpentafluorid wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten, der nicht kristallisiert werden konnte. Versuche, Di-*neo*-pentylidisulfid mit Molybdänhexafluorid zu oxidieren, führten ebenfalls zu isolierbaren Feststoffen, aber nicht zu Einkristallen und zusätzlich waren diese instabil. Es zeigte sich bereits nach wenigen Stunden die typische Blaufärbung der gemischt-valenten Molybdänoxide (vgl. Molybdänblau).<sup>60</sup> Eine Strukturbestimmung konnte weder NMR- noch raman-spektroskopisch durchgeführt werden.

Das Dioxigenylhexafluoroantimonat kann bei Anwesenheit perfluorierter organischer Reste eingesetzt werden, da diese gegenüber Oxidation weitgehend stabil sind. Die Reaktion mit Bis(trifluormethyl)disulfid führte zu einer hellgelben Lösung, die sich jedoch bereits bei Temperaturen unter  $-80^\circ\text{C}$  entfärbte. Die daraus erhaltenen farblosen Kristalle erwiesen sich als die bekannte Verbindung  $[\text{SbF}_6^- \cdot \text{SCl}_3^+]$ .<sup>61</sup> Chlor kam wahrscheinlich durch geringe Verunreinigungen des Dioxigenylsalzes in das Reaktionsgemisch.

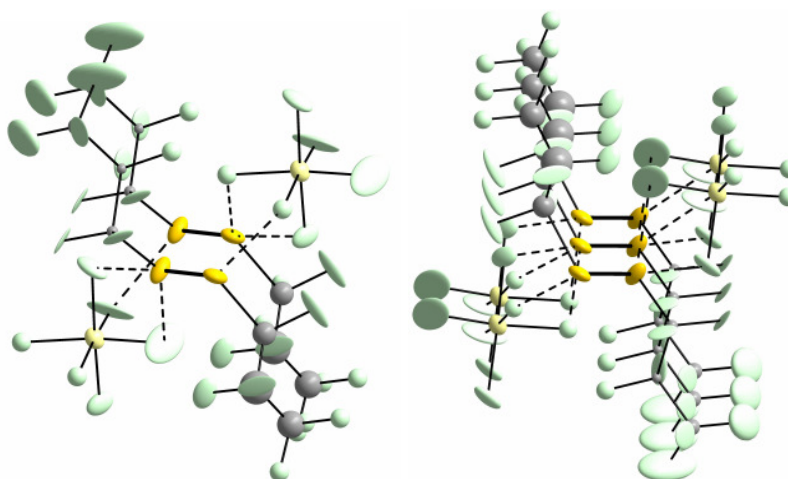
Daraufhin wurde die Perfluorpropylgruppe als organischer Rest verwendet, da diese aus sterischen Gründen zu einer höheren Stabilität des Oxidationsprodukts führen sollte. Bei der Reaktion wurde ein Salz erhalten, dessen Kation bisher nicht eindeutig charakterisiert werden konnte (Abb. 35). Der Datensatz der Kristallstruktur mit einem R1-Wert von 7% lässt die Interpretation zu, dass ein Radikalkation erhalten wurde. Außerdem besteht die Möglichkeit, dass es sich um ein Sulfonium-Ion der Form  $(C_3F_7)_2S_2H^+$  handeln könnte, wobei das Proton in der Kristallstruktur nicht eindeutig lokalisierbar ist.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Cc* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.



**Abbildung 35:** Struktur von  $[(C_3F_7)_2S_2]^+ SbF_6^-$ .

Die S-S-Bindungslänge beträgt ca. 2,0 Å. Der C-S-S-C-Diederwinkel von 167° deutet auf die Struktur eines Radikalkations von  $(C_3F_7)_2S_2$  hin. Eine trans-Konfiguration der monomeren, radikalischen Einheit der  $E_4$ -Kationen gegenüber der gauche-Anordnung der organischen Reste in den neutralen Diorganodichalkogeniden wurde bereits bei den Strukturen der  $Se_4$ - und  $Te_4$ -Kationen diskutiert (vgl. 3.1.1 – 3.1.4). Hinzu kommt, dass die C-S-S-Bindungswinkel mit 100° und 95° für ein Sulfonium-Kation zu ähnlich sind, was die Interpretation der Verbindung mit einem Radikal als Kation noch plausibler erscheinen lässt.



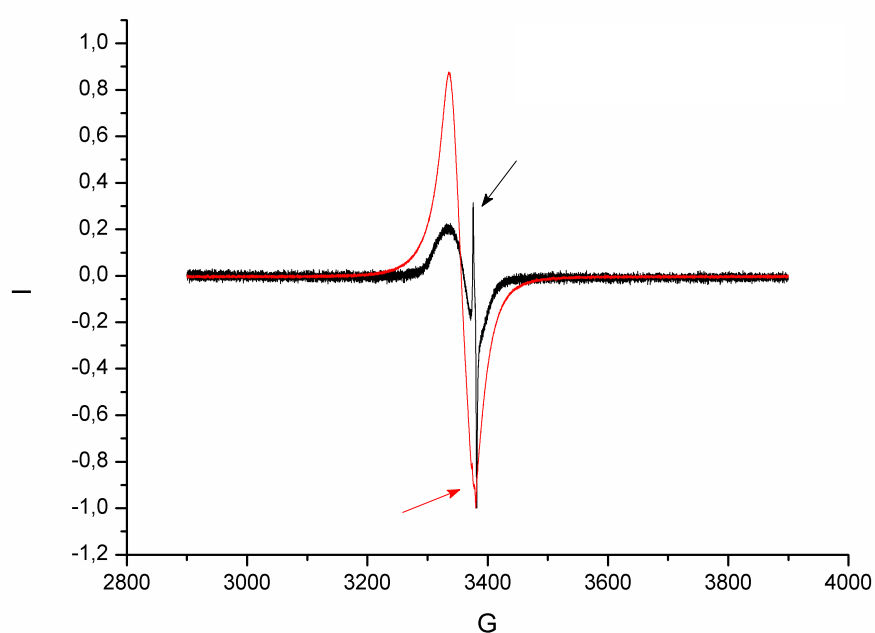
**Abbildung 36:** Kation-Anion-Wechselwirkung in  $[(C_3F_7)_2S_2]^+ SbF_6^-$ .

Über Kation-Anion-Wechselwirkungen mit S-F-Abständen von 2,9 – 3,2 Å kommt es zur Ausbildung von Schichten der  $S_2$ -Kationen, die durch das Hexafluoroantimonat zweifach verbrückt sind, wie es in Abbildung 36 dargestellt ist. Die Disulfid-Einheiten sind dabei 6,7 Å voneinander entfernt, was weit größer ist als die Summe der van der Waals-Radien von Schwefel (S: 1,85 Å).<sup>43</sup>

$(C_3F_7)_2S_2^{+}$  ist das erste Organochalkogen-Analogon zu  $I_2^{+}$ , dessen Existenz bei den Te- und Se-Vierringen bisher nicht nachgewiesen werden konnte.

Der Vergleich mit Arbeiten von Bock<sup>62</sup> unterstützt die These der erfolgreichen Synthese von  $[(C_3F_7)_2S_2^{+}SbF_6^{-}]$ , da die Oxidation von Polysulfiden ohne S-S-Bindung zu Radikalkationen mit Disulfid-Brücken führt. Grund hierfür ist die energetisch bevorzugte Bildung einer Zwei-Zentren-Drei-Elektronen- $\pi$ -Bindung in den planaren Disulfid-Radikalkationen, die sich sogar bei offenkettigen Dialkylsulfiden ausbildet.

Als Beweis für die Radikalkationen erhält Bock ESR-Spektren mit g-Werten von ca. 2,0 und sehr charakteristischen  $^{33}S$ -Kopplungskonstanten.<sup>62</sup> Bei einem Radikal wie  $[(C_3F_7)_2S_2^{+}SbF_6^{-}]$  müsste zusätzlich eine charakteristische  $^{19}F$ -Kopplung zu beobachten sein. Im ESR-Spektrum der Reaktionslösung von  $(C_3F_7)_2S_2$  mit Dioxigenylhexafluoroantimonat (Abb. 37) wurde jedoch auch bei Überschuß des Disulfids nur das charakteristisch breite Signal von  $O_2^{+}$  (g-Wert  $\approx 2.0$ ) beobachtet,<sup>63</sup> ohne Anzeichen für ein Signal mit Aufspaltung von  $(C_3F_7)_2S_2^{+}$ . In Abbildung 37 sind nur die Signale der Referenz (DPPH) zusätzlich zu beobachten, die durch Pfeile markiert sind.



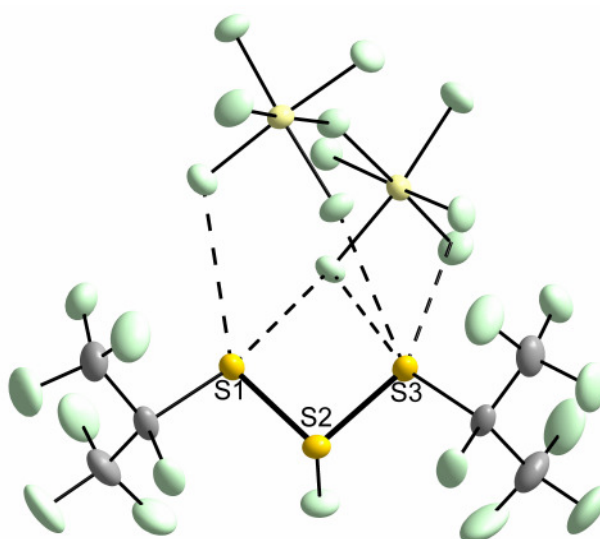
**Abbildung 37:** ESR-Spektren von  $[(C_3F_7)_2S_2^{+}SbF_6^{-}]$  zweier Ansätze: Überschuß Oxigenyl (rot), Überschuß Disulfid (schwarz), Signale der Referenz DPPH durch Pfeile markiert.

Da die Substanz nicht rein isoliert werden konnte, wurde ein Raman-Spektrum in PFA mit Verunreinigungen an nicht umgesetztem  $\text{O}_2\text{SbF}_6$  aufgenommen. Sowohl das Oxidationsmittel als auch das PFA verursachen starke Banden im Ramanspektrum. Deshalb ist es leider nicht möglich die zahlreichen Banden, bei denen es zusätzlich zu Überlagerungen kommt, eindeutig zuzuordnen. Im Bereich von  $2400\text{ cm}^{-1}$  bis  $2600\text{ cm}^{-1}$ , in dem S-H-Schwingungen zu erwarten sind,<sup>64</sup> konnte jedoch keine Bande beobachtet werden. Diese Bande ist allerdings auch bei anderen Substanzen mit einer SH-Gruppe nur schwach ausgeprägt.<sup>65</sup> Lediglich eine Bande bei  $431\text{ cm}^{-1}$  lässt die Vermutung zu, dass die S-S-Bindung mit  $2,0\text{ \AA}$  gegenüber der im neutralen Disulfid ( $470 - 480\text{ cm}^{-1}$ ) tatsächlich verkürzt ist. Eine Verkürzung der Bindung ist aber für beide Fälle, sowohl für ein Radikalkation als auch für ein protonenhaltiges Sulfonium-Kation, in einem ähnlichen Ausmaß zu vermuten.

Eine ähnliche Problematik zeigt sich im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Sowohl die Anwesenheit des paramagnetischen Oxidationsmittels als auch die Verwendung von Fluorwasserstoff als Lösungsmittel der Reaktion, macht das Auffinden eines Signals einer SH-Gruppe nahezu unmöglich. Fluorwasserstoff führt zu einem so starken Signal, dass alle anderen Signale eine sehr geringe Intensität aufweisen. Zusätzlich kann das Proton in einem protischen Lösungsmittel austauschen und wird nicht an einem der beiden S-Atome lokalisiert sein. Die Verwendung eines aprotischen, deuterierten Lösungsmittels würde die Wahrscheinlichkeit erhöhen, das Proton einer SH-Gruppe nachweisen zu können, jedoch begrenzen Verunreinigungen von nicht umgesetztem Dioxigenylhexafluoroantimonat die Auswahl, da dieses mit nahezu allen Lösungsmitteln reagiert. Erschwerend kommt hinzu, dass sich die Verbindung bei Temperaturen über  $-60^\circ\text{C}$  zersetzt. Daher ist die Reproduktion von Kristallen der Verbindung bisher nicht gelungen, deren Strukturanalysen womöglich zu zweifelsfrei interpretierbaren Datensätzen geführt hätten.

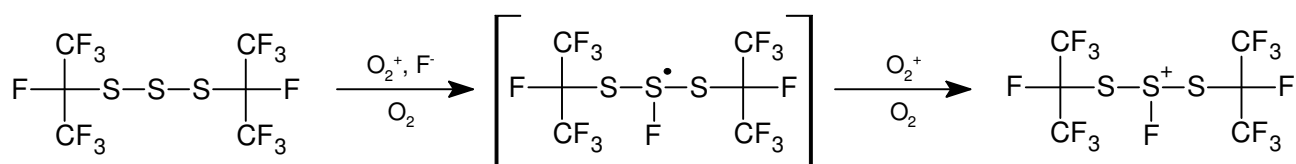
### 3.1.8 Diperfluor-*iso*-propyltrisulfid

Die perfluorierte *iso*-Propylgruppe bietet gegenüber der *n*-Propylgruppe aus sterischen Gründen bessere Kristallisationseigenschaften. Deshalb sollten Oxidationsversuche mit Diperfluor-*iso*-propyldisulfid durchgeführt werden. Jedoch konnte das Disulfid nur in einer Mischung mit Di-*iso*-perfluorpropyltrisulfid von 2:1 synthetisiert werden.<sup>66</sup> Eine Reaktion dieser Mischung mit  $O_2SbF_6$  in wasserfreiem Fluorwasserstoff führte zu azurblauen Kristallen, deren Struktur mit Hilfe der Röntgenbeugung gelöst werden konnte (Abb. 38).

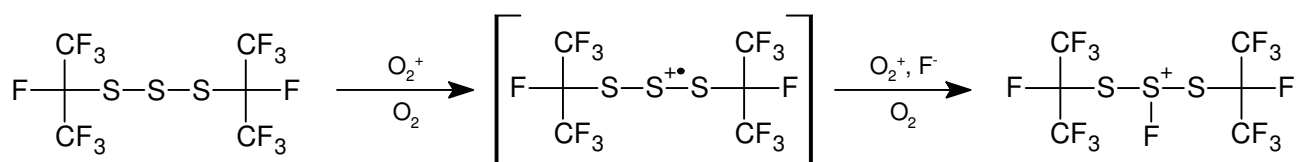


**Abbildung 38:** Struktur von  $[(C_3F_7)_2S_3F^+Sb_2F_{11}^-]$  mit Kation-Anion-Wechselwirkung.

Ein möglicher Reaktionsweg zu diesem Kation lässt sich als Zweielektronenoxidation beschreiben, wobei das Fluor entweder vor (Schema 7) oder nach (Schema 8) der zweiten Oxidation addiert worden sein kann.



**Schema 7:** Möglicher Reaktionsweg I.

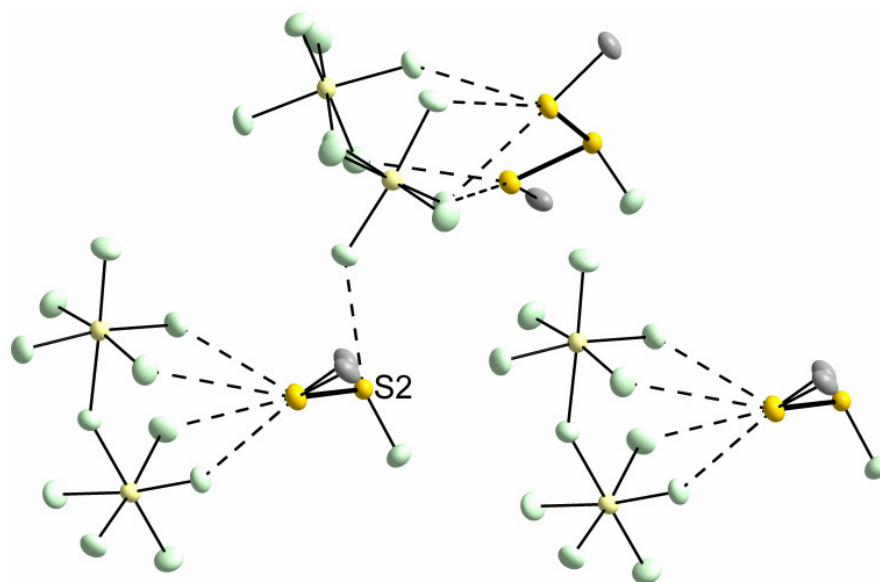


**Schema 8:** Möglicher Reaktionsweg II.

$[(C_3F_7)_2S_3F^+Sb_2F_{11}^-]$  kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pna2_1$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

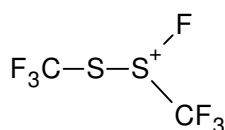
Die S-S-Bindungslängen sind identisch und betragen ungefähr 2,0 Å. Die C-S-S-F-Diederwinkel betragen ca. 90° und der S-S-S-Winkel 93°. Mit diesen Strukturparametern passt dieses Kation in die Reihe der anderen dreigliedrigen Kationen, wie sie in Abschnitt 3.1.6 diskutiert wurden. Dabei zeigt es die gleiche Konfiguration wie das  $(\text{CF}_3\text{Te})_3^+$ -Kation mit einer cis-Anordnung der endständigen  $\text{CF}_3$ -Gruppen. Die S-C-Bindungslängen betragen ca. 1,9 Å. Der S-F-Bindungsabstand beträgt 1,57 Å und ist somit nahezu identisch mit der Bindungslänge in  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{SF}^+\text{SbF}_6^-]$  (1,58 Å), welches von Minkwitz *et al.*<sup>67</sup> 1992 aus Bis(pentafluorphenyl)sulfid und Monofluorxenoniumhexafluoroantimonat synthetisiert und anschließend kristallographisch charakterisiert wurde.

Kation-Anion-Wechselwirkungen bestehen bei  $[(^i\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{S}_3\text{F}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-]$  zwischen den F-Atomen des  $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ -Ions und den Atomen S1 und S3 mit 3,0 Å bis 3,2 Å, wobei das Atom S1 zwei und S3 drei Kontakte ausbildet (Abb. 38). Der kürzeste S-F-Kontakt beträgt 2,8 Å und wird zwischen dem Atom S2 und einem F-Atom des Anions, das darüber angeordnet ist, ausgebildet. Diese Wechselwirkungen führen zur Ausbildung von Ketten in der Kristallstruktur von  $[(^i\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{S}_2\text{F}^+\text{SbF}_6^-]$ , in denen sich ein Anion und ein Kation jeweils abwechseln. Die Ketten wiederum sind versetzt und verdrillt zueinander in Schichten angeordnet (Abb. 39).



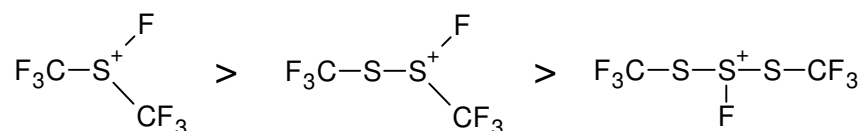
**Abbildung 39:** Anordnung von  $[(^i\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{S}_3\text{F}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-]$  im Kristall. Zur Vereinfachung sind von der Perfluor-*iso*-propylgruppe nur die C-Atome gezeigt, die direkt am Schwefel gebunden sind.

Minkwitz berichtete bereits 1991 über die Synthese von Fluorothiosulfonium-Salzen,<sup>68</sup> unter anderem beschrieb er das gelbliche  $[(CF_3)_2S_2F^+SbF_6^-]$  (Schema 9), das ausgehend vom Disulfid über oxidative Fluorierung mit  $XeF^+SbF_6^-$  erzeugt wurde.



**Schema 9:** Kation von  $[(CF_3)_2S_2F^+SbF_6^-]$ .<sup>68</sup>

Die Verbindung wird als stark hydrolyseempfindlich, aber mit einem Zersetzungspunkt von  $-20^\circ C$  als thermisch relativ stabil beschrieben, gegenüber dem analogen Sulfonium-Salz jedoch als weniger stabil. Das hier beschriebene  $[(C_3F_7)_2S_3F^+Sb_2F_{11}^-]$  kann in diese Reihe eingefügt werden, so dass es wiederum instabiler als das Thiosulfonium-Salz sein müsste, wie es in Schema 10 angedeutet wird.



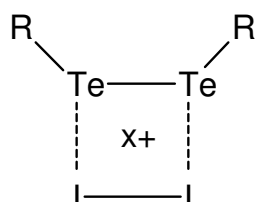
**Schema 10:** Qualitative Abschätzung der relativen Stabilität von Schwefel-Fluor-Kationen.

Experimentelle Daten zur Bestätigung dieser Einordnung, wie Schmelzpunkt oder auch NMR- und Ramanspektren, fehlen bisher, da die Substanz noch nicht reproduziert werden konnte.

## 3.2 Chalkogen-Halogen-Verbindungen

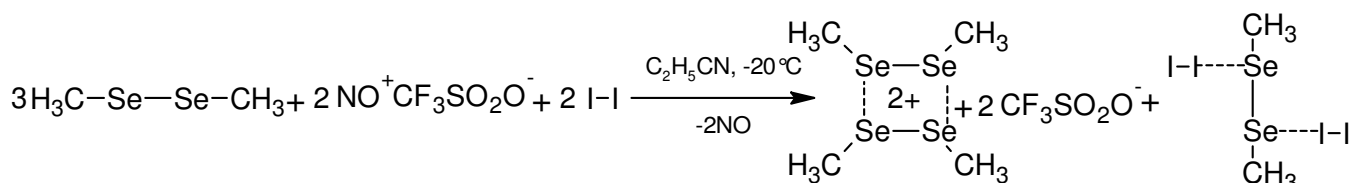
### 3.2.1 Organoselen-Iod-Addukte

Die Synthese eines Vierrings bestehend aus einer oxidierten Ditellurid-Einheit und einem Molekül Iod wurde angestrebt (Schema 11), da Diorganoditelluride und molekulares Iod isoelektronisch sind.

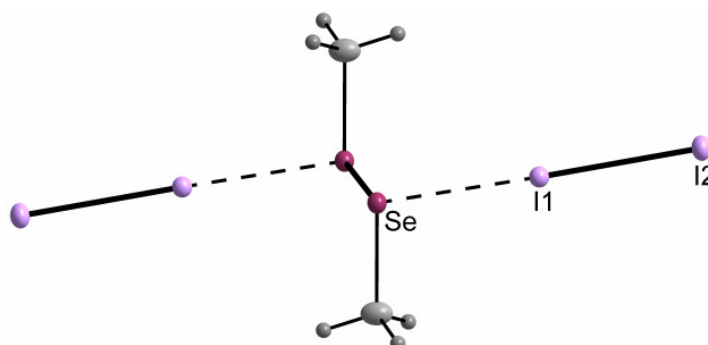


**Schema 11:** Zielverbindung der Umsetzung eines Diorganoditellurids mit Nitrosyltriflat und Iod ( $x = 1, 2$ ).

Die Versuche mit Diethylditellurid scheiterten jedoch, da anstelle einer gemischten Spezies nur der bereits bekannte  $\text{Te}_4$ -Ring und nicht umgesetztes Iod erhalten wurden. Die Beträge der Standardpotentiale von Selen (-0,67) und Iod (0,54) sind ähnlicher als die von Tellur (-0,84) und Iod,<sup>69</sup> deshalb wurde die Reaktion mit Dimethydiselenid, Iod und Nitrosyltriflat wiederholt. Neben der bereits bekannten orangefarbenen Verbindung  $[(\text{MeSe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$  wurde dabei ein schwarzes Diselenid-Iod-Addukt erhalten (Schema 12 und Abb. 40).



**Schema 12:** Reaktion von Dimethydiselenid mit Nitrosyltriflat und Iod im Verhältnis 3:2:2.

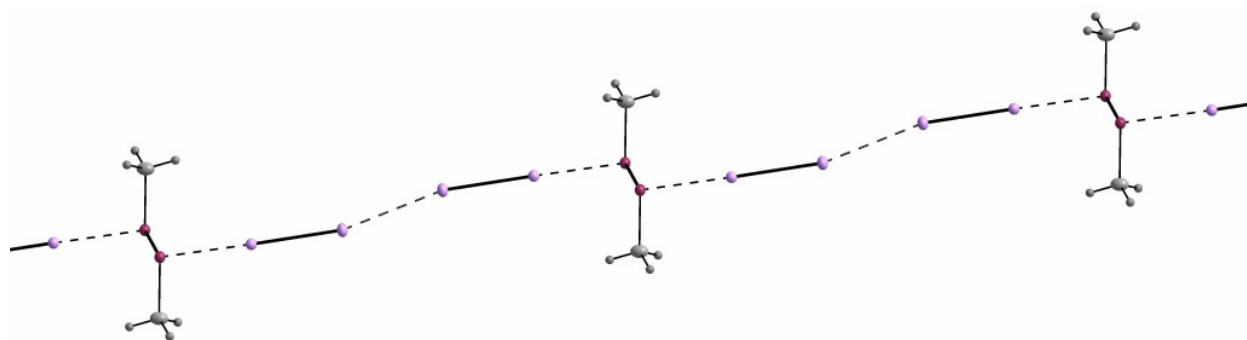


**Abbildung 40:** Struktur von  $[\text{Me}_2\text{Se}_2 \cdot 2\text{I}_2]$ .

Dieses Addukt kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Durch die Koordination des Iods an das Dimethydiselenid ist die Iod-Iod-Bindung mit 2,85 Å gegenüber 2,70 Å in  $\text{I}_2$  verlängert.<sup>58</sup>



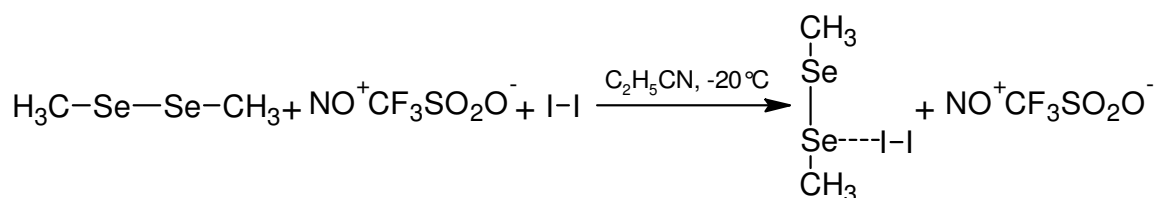
Der Se-I-Abstand ist mit 2,85 Å genauso lang wie die I-I-Bindung und liegt damit weit unter der Summe der van der Waals-Radien (I: 2,0 Å, Se: 1,9 Å)<sup>43</sup> und im Bereich von koordinativen Bindungen anderer Selen-Iod-Addukte.<sup>70</sup> Die Se-Se-Bindung ist mit 2,39 Å nur minimal länger als in Dimethyldiselenid.<sup>44</sup> Das gleiche gilt mit 1,97 Å für die Se-C-Bindung. Der C-Se-Se-C-Diederwinkel ist gegenüber dem unkoordinierten Dimethyldiselenid stark verändert. Durch die Koordination zu zwei Molekülen Iod weitet sich dieser von 85° (gauche-Anordnung) auf 180° (trans-Anordnung), so dass diese vier Atome eine Ebene aufspannen. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem halben Molekül des Dimethyldiselenids und einem Molekül Iod, so dass aus symmetrischen Gründen auch die Se- und I-Atome eine Ebene bilden. Diese Ebenen stehen mit einem Winkel von 81° zueinander.



**Abbildung 41:** Intermolekulare Wechselwirkung im [Me<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>·2I<sub>2</sub>].

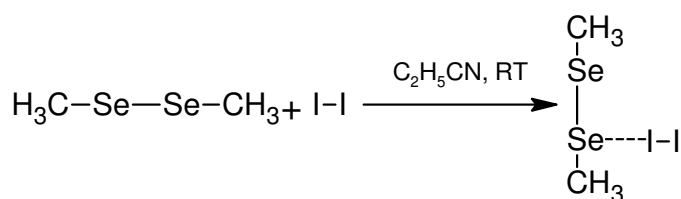
Die intermolekularen Abstände zwischen den Iod-Molekülen in diesem Addukt betragen 3,70 Å und sind somit länger als in reinem molekularem Iod,<sup>58</sup> aber dennoch kürzer als die Summe der van der Waals-Radien (I: 2,0 Å).<sup>43</sup> Sie führen zur Bildung von treppenartigen Ketten, bei denen die [Me<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>·2I<sub>2</sub>]-Einheiten Stufen bilden (Abb. 41).

Bei Umsetzungen von Dimethyldiselenid mit Iod und Nitrosyltriflat im Verhältnis 1:1:1 wurde ein weiteres Diselenid-Iod-Addukt erhalten (Schema 13).



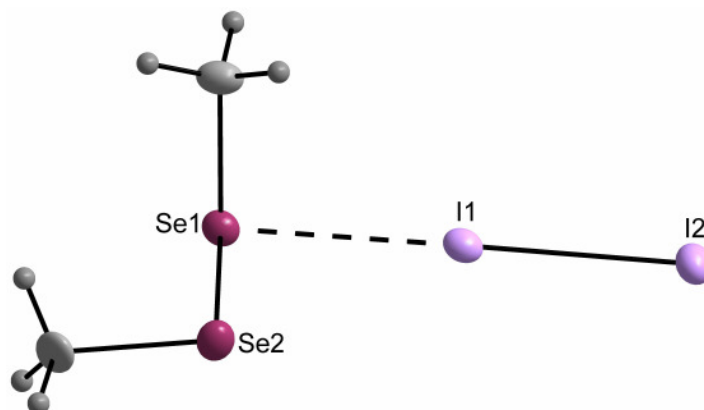
**Schema 13:** Reaktion von Dimethyldiselenid mit Nitrosyltriflat und Iod im Verhältnis 1:1:1.

Bei dieser Reaktion wurde keine oxidierte Spezies als Nebenprodukt beobachtet. Deshalb wurde anschließend die Umsetzung von Dimethyldiselenid und Iod in Abwesenheit von Nitrosyltriflat durchgeführt. Auf diese Weise wird dasselbe Addukt erhalten (Schema 14).



**Schema 14:** Reaktion von Dimethyldiselenid mit Iod.

Hier findet im Gegensatz zum oben beschriebenen Addukt nur eine Koordination zu einem Iod-Molekül statt (Abb. 42).



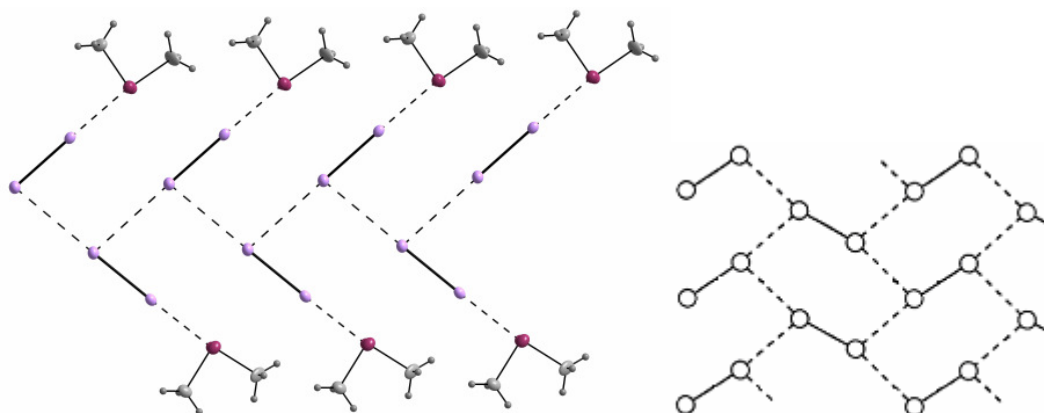
**Abbildung 42:** Struktur von  $[\text{Me}_2\text{Se}_2 \cdot \text{I}_2]$ .

$[\text{Me}_2\text{Se}_2 \cdot \text{I}_2]$  kristallisiert ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Struktur weist gegenüber den unkoordinierten Molekülen kaum eine Veränderung auf. So sind die Bindungslängen Se-C und Se-Se nur etwas länger als in reinem  $\text{Me}_2\text{Se}_2$  und auch der Diederwinkel C-Se-Se-C ist nur leicht aufgeweitet.<sup>44</sup> Der C-Se-Se-I-Diederwinkel ist mit  $174,1^\circ$  annähernd planar. Mit einem Se-I-I-Winkel von  $178,8^\circ$  sind die Iod-Atome mit dem koordinierten Selen fast linear angeordnet und die Se-I- und I-I-Bindungslängen weichen mit  $2,93 \text{ \AA}$  und  $2,81 \text{ \AA}$  nicht ganz so stark von den unkoordinierten Spezies ab wie im  $[\text{Me}_2\text{Se}_2 \cdot 2\text{I}_2]$ -Addukt (Tab. 8).

**Tabelle 8:** Vergleich der Strukturparameter von  $\text{Me}_2\text{Se}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $[\text{Me}_2\text{Se}_2 \cdot \text{I}_2]$  und  $[\text{Me}_2\text{Se}_2 \cdot 2\text{I}_2]$ .

	Se1- Se2 [Å]	Se1- C1 [Å]	Se2- C2 [Å]	Se2- Se1-C1 [°]	Se1- Se2-C2 [°]	C1-Se1- Se2-C2 [°]	I-I [Å]	Se-I [Å]	I-I [Å]
$\text{Me}_2\text{Se}_2$ <sup>44</sup>	2,31	1,94	1,95	101,7	100,0	-85	-	-	-
$\text{I}_2$ <sup>58</sup>	-	-	-	-	-	-	2,72	-	3,50
$[\text{Me}_2\text{Se}_2 \cdot \text{I}_2]$	2,33	1,96	1,95	101,7	99,3	89,1	2,81	2,93	3,87
$[\text{Me}_2\text{Se}_2 \cdot 2\text{I}_2]$	2,39	1,97	-	94,5	-	180,0	2,85	2,85	3,70

In  $[\text{Me}_2\text{Se}_2\cdot\text{I}_2]$  kommt es zur Ausbildung von intermolekularen Wechselwirkungen, wie sie auch in reinem molekularem Iod beobachtet werden (Abb. 43). Hier sind sie jedoch wegen der Koordination zum Dimethyldiselenid mit  $3,87 \text{ \AA}$  gegenüber  $3,50 \text{ \AA}$  länger.<sup>58</sup>



**Abbildung 43:** Intermolekulare Wechselwirkungen im  $\text{Me}_2\text{Se}_2\cdot\text{I}_2$  (links) und zweidimensionales Netzwerk in  $\text{I}_2$  in der Ebene  $(100)$ <sup>58</sup> (rechts).

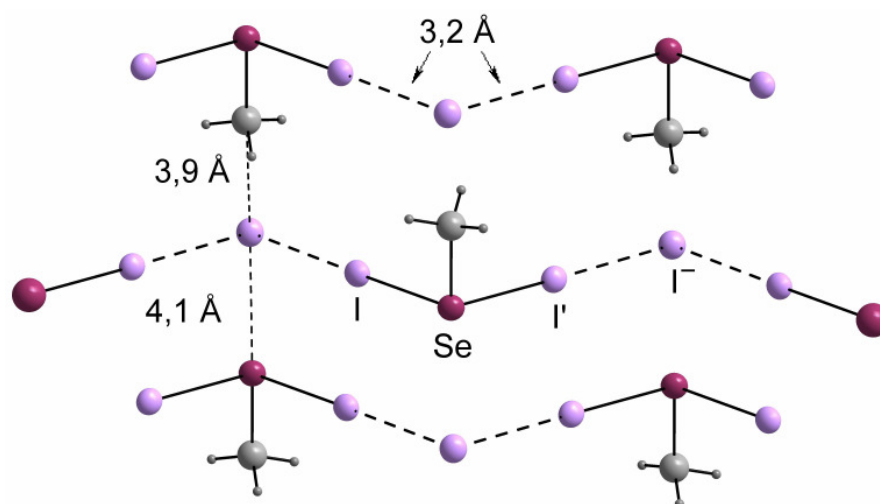
Die Koordination zum Iod führt zu einer Tieffeldverschiebung des Signals im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum. Mit  $423 \text{ ppm}$  für  $[\text{Me}_2\text{Se}_2\cdot\text{I}_2]$  ist diese Verschiebung nahezu so stark wie die der  $\text{Se}_4$ -Kationen. Außerdem ist im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum mit einem Signal bei  $14 \text{ ppm}$  wie bei  $(\text{MeSe})_4^{2+}$  (vgl. 3.1.3) eine leichte Tieffeldverschiebung zu beobachten, verursacht durch eine positive Teilladung am Selen wegen der Ausbildung eines Charge-Transfer-Komplexes. Auch die Iod-Addukte von Diphenyldiselenid und Di-*p*-tolyl-diselenid zeigen Tieffeldverschiebungen von  $468 \text{ ppm}$  und  $488 \text{ ppm}$  im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum gegenüber den freien Diseleniden.<sup>71</sup>

Boyle und Godfrey diskutierten bereits die lineare Anordnung von Diorganoselenbisiod-Addukten.<sup>72</sup> Es wurde die Beobachtung gemacht, dass Diorganoselenide bessere Donormoleküle sind als Diorganosulfide, da die Verlängerung der Bindung des Iod-Moleküls viel größer ist. Diese Feststellung lässt sich scheinbar auch auf Selen und Tellur übertragen, weil im Fall des Diethylditellurids keine Iod-Addukte erhalten wurden. Hier findet scheinbar keine Koordination zwischen Tellur und Iod statt. Somit begünstigen die Eigenschaften von Selen und Iod offensichtlich die Koordination zueinander, aber die Eigenschaften von Schwefel und Iod bzw. Tellur und Iod nicht.

Das Selen-Iod-Addukt  $[(\text{TIP}_2\text{Se}_2)_2\cdot\text{I}_2]$ , das bereits 1990 von du Mont beschrieben wurde,<sup>73</sup> vervollständigt mit einer Stöchiometrie von Diorganodiselenid zu Iod von 2:1 zusammen mit  $[\text{Me}_2\text{Se}_2\cdot\text{I}_2]$  (1:1) und  $[\text{Me}_2\text{Se}_2\cdot 2\text{I}_2]$  (1:2) die verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten eines Diorganodiselenid-Iod-Addukts. All diese neutralen Selen-Iod-Addukte enthalten hypervalentes Selen.

### 3.2.2 $\text{CH}_3\text{SeI}_2^+$ : ein neues Organoselen-Iod-Kation

Die Reaktionen von Dimethyldiselenid mit Nitrosyltriflat und Iod in den vorgestellten Verhältnissen (vgl. 3.2.1) führten nicht zu Spezies der Form  $(\text{Me}_2\text{Se}_2\text{I}_2)^{x+}$  ( $x = 1, 2$ ). Aus diesem Grund wurde  $\text{I}_2^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$  als Oxidationsmittel eingesetzt, da es eine stärkere Oxidationskraft als Nitrosyltriflat aufweist und außerdem den Vorteil bietet, dass Iod unabhängig von einem zusätzlichen Oxidationsmittel in der Reaktion vorhanden ist. Passmore zeigte jedoch bereits 1976 mittels Elementaranalyse, dass mit  $\text{I}_2^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$  als Oxidationsmittel  $\text{Se}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{I}_2^+$  darstellbar ist.<sup>74</sup> Demzufolge wird bei der Umsetzung von Dimethyldiselenid mit  $\text{I}_2^+$  die Se-Se-Bindung unter Addition von Iod gespalten, so dass ein Diiodomethylselenonium-Kation mit einem Iodid als Gegenion erhalten wird. Für die Struktur eines solchen Kations schlug Passmore sowohl eine Se-I-I-Bindung als auch eine I-Se-I-Bindung vor.<sup>74</sup> Mit der Kristallstrukturanalyse von  $[\text{CH}_3\text{SeI}_2^+\text{I}^-]$  ist nun bewiesen, dass trivalentes Selen mit zwei Bindungen zu I-Atomen entsteht (Abb. 44).



**Abbildung 44:** Struktur von  $[\text{CH}_3\text{SeI}_2^+\text{I}^-]$  mit Kation-Anion-Wechselwirkungen.

$[\text{CH}_3\text{SeI}_2^+\text{I}^-]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Der Se-I-Abstand ist mit  $2,72 \text{ \AA}$  etwas länger als in  $\text{Se}_2\text{I}_4^{2+}$ .<sup>75</sup> Dieser Abstand liegt laut du Mont außerhalb des Bereichs einer kovalenten Se-I-Bindung, die nah an  $2,5 \text{ \AA}$  sein müsste.<sup>71</sup> Stattdessen beschreibt du Mont dies als typisch für eine 3z-4e-Bindung mit einem hypervalenten Zentralatom und einer Bindungsordnung von  $1/2$ . Der Se-C-Abstand ist mit  $2,02 \text{ \AA}$  etwas länger als in Dimethyldiselenid.<sup>44</sup> Zwischen dem Kation und dem Anion besteht mit einem Abstand von  $3,17 \text{ \AA}$  eine sekundäre Wechselwirkung, die gegenüber der in molekularem Iod von  $3,50 \text{ \AA}$  deutlich verkürzt ist.<sup>58</sup> Da es sich hier jedoch um Kation-Anion-Wechselwirkungen handelt, ist eine Verkürzung des Abstands plausibel.

In der Verbindung Bis(*N*-methylbenzothiazolyl-2-seleno)iodoniumtriiodid wurden hingegen keine Kation-Anion-Wechselwirkungen zwischen den I-Atomen beobachtet.<sup>76</sup>

In  $[\text{CH}_3\text{SeI}_2^+\text{I}^-]$  führen die I-I-Kontakte zur Ausbildung von gewinkelten Ketten mit I-I-I-Winkeln von  $97^\circ$  und nahezu linearen Se-I-I-Einheiten. Diese Ketten sind ca.  $4,0 \text{ \AA}$  voneinander entfernt (Abb. 44), was annähernd der Summe der van der Waals-Radien von Selen und Iod (Se:  $1,9 \text{ \AA}$ , I:  $2,0 \text{ \AA}$ )<sup>43</sup> bzw. zwei Iod-Atomen entspricht. Dabei zeigen die Methylgruppen in entgegengesetzte Richtungen, so dass es zu einer AB-Schichtung mit C-I-Abständen von  $3,9 \text{ \AA}$  kommt. Damit befindet sich auch dieser Abstand im Bereich der Summe der van der Waals-Radien (C:  $1,68 \text{ \AA}$ ).<sup>43</sup>

Berücksichtigt man das freie Elektronenpaar am Selen ergibt sich eine pseudo-trigonal pyramidale Anordnung. Der Winkel von  $99,1^\circ$  der I-Se-I-Einheit sowie der I-Se-C-Winkel mit  $96,4^\circ$  sind wie erwartet kleiner als der Tetraederwinkel ( $109^\circ$ ). Ähnliche Strukturparameter zeigen sich auch in  $\text{SeI}_3^+$ , das sowohl als Hexafluoroarsenat als auch als Hexafluoroantimonat synthetisiert und röntgenographisch charakterisiert wurde.<sup>77</sup> Auch hier ergibt sich eine pseudo-trigonal pyramidale Anordnung mit Se-I-Bindungslängen von  $2,5 \text{ \AA}$  und I-Se-I-Winkeln von  $102^\circ$ .  $\text{CH}_3\text{SeI}_2^+$  und  $\text{SeI}_3^+$  sind daher isostrukturell.

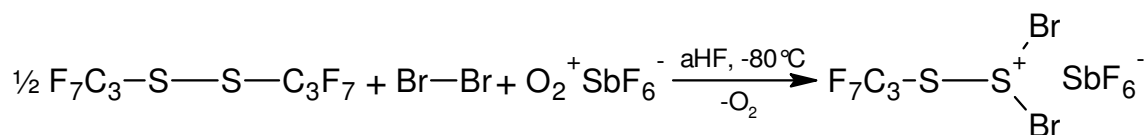
$[\text{CH}_3\text{SeI}_2^+\text{I}^-]$  wird durch Oxidation von Dimethyldiselenid mit  $\text{I}_2^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$  synthetisiert, so dass  $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$  als Gegenion zur Verfügung steht. Dieses konnte auch im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum des erhaltenen Feststoffes in DMF bei  $-129 \text{ ppm}$  nachgewiesen werden. Damit besteht die Möglichkeit, dass das  $\text{CH}_3\text{SeI}_2^+$ -Kation auch als Salz dieses Anions existiert, aber das Iodid bessere Kristallisationseigenschaften aufweist. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass bereits Spuren von nicht umgesetztem  $\text{I}_2^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$  als Verunreinigung des Produkts zur Beobachtung des Signals im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum geführt haben können.

$\text{CH}_3\text{SeI}_2^+$  kann außerdem durch die Reaktion von Dimethyldiselenid mit Iod und einem Überschuss an Nitrosyltriflat dargestellt werden. In diesem Fall steht als Gegenion in Lösung das Triflation zur Verfügung und wird ebenfalls im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum beobachtet. Wie im Fall der Reaktion mit  $\text{I}_2^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$  werden jedoch erneut ausschließlich Kristalle mit Iodid als Gegenion erhalten.

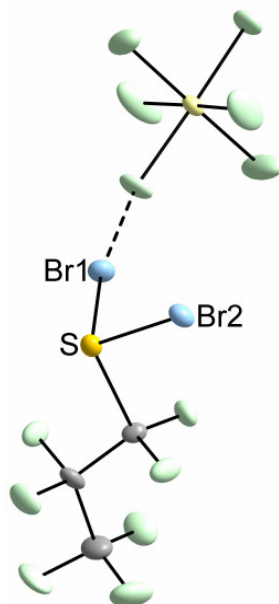
In beiden Fällen wird eine Tieffeldverschiebung für  $\text{CH}_3\text{SeI}_2^+$  in DMF mit einem Signal bei  $543 \text{ ppm}$  im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum beobachtet. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist ebenfalls eine charakteristische Tieffeldverschiebung der Methylgruppe bei  $17 \text{ ppm}$  gegenüber Dimethyldiselenid sichtbar.<sup>52</sup>

### 3.2.3 (C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)SBr<sub>2</sub><sup>+</sup>: ein neues Schwefel-Brom-Kation

Wird (C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> mit O<sub>2</sub><sup>+</sup>SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> in Gegenwart von Brom oxidiert, erhält man die Verbindung [(C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)SBr<sub>2</sub><sup>+</sup>SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>] (Schema 15 und Abb. 45).



**Schema 15:** Oxidation von Diperfluorpropyldisulfid mit Dioxigenylhexafluoroantimonat und Brom.

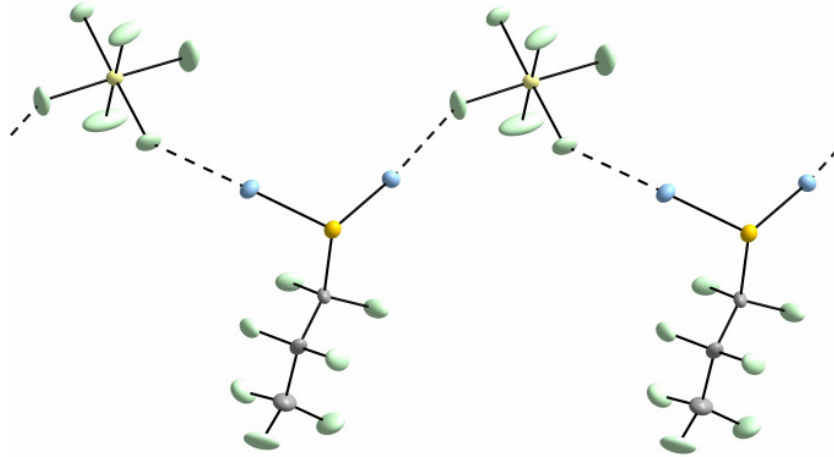


**Abbildung 45:** Struktur von [(C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)SBr<sub>2</sub><sup>+</sup>SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>].

Unter Spaltung der S-S-Bindung und Addition eines Äquivalents Brom entsteht ein Heptafluorpropyldibromosulfonium-Kation. Minkwitz beschrieb bereits 1988 analoge Strukturen mit [CH<sub>3</sub>SBr<sub>2</sub><sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>] und [CH<sub>3</sub>SBr<sub>2</sub><sup>+</sup>AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>], die aus Dimethyldisulfid in Anwesenheit von Brom und den jeweiligen Lewis-Säuren darstellbar sind.<sup>78</sup> Auch wurden [CF<sub>3</sub>SBr<sub>2</sub><sup>+</sup>SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>] und [CF<sub>3</sub>SBr<sub>2</sub><sup>+</sup>AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>] NMR- und ramanspektroskopisch untersucht.<sup>79</sup>

[(C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)SBr<sub>2</sub><sup>+</sup>SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>] kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Der S-C-Bindungsabstand ist mit 1,93 Å länger als in [CH<sub>3</sub>SBr<sub>2</sub><sup>+</sup>AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>] (1,85 Å),<sup>78</sup> allerdings ist diese Verlängerung der Bindung auf den Austausch von Methyl- zu Trifluormethylgruppe zurückzuführen. Die S-Br-Bindungen sind mit 2,14 Å genauso lang wie im SBr<sub>3</sub><sup>+</sup>-Kation<sup>78</sup> und somit wesentlich kürzer als die Summe der van der Waals-Radien von Brom und Schwefel (Br 1,8 Å, S 1,85 Å).<sup>43</sup>

Der Br-S-Br-Winkel in  $(C_3F_7)SBr_2^+$  beträgt  $104^\circ$  und ist damit gegenüber  $108^\circ$  in  $CH_3SBr_2^+$  ein wenig kleiner. Die Br-S-C-Winkel sind mit  $99,5^\circ$  und  $98,7^\circ$  annähernd gleich groß. Im Gegensatz dazu variieren die C-S-Br-Winkel im Methylidibromosulfonium-Kation um  $3^\circ$ .



**Abbildung 46:** Anordnung von  $[(C_3F_7)SBr_2^+SbF_6^-]$  im Kristall.

In  $[(C_3F_7)SBr_2^+SbF_6^-]$  wirkt ein Hexafluoroantimonat als Bücke zwischen zwei Kationen, so dass sich die in Abbildung 46 angedeuteten Ketten ausbilden. Dabei wechselwirkt ein Br-Atom mit einem Abstand von  $2,63 \text{ \AA}$  mit einem äquatorialen Fluoratom des Hexafluoroantimonats und das andere Br-Atom mit einem Abstand von  $2,68 \text{ \AA}$  zu einem axialen Fluoratom.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen analoge Organochalkogen-Spezies der Stöchiometrien  $(RE)_4^{2+}$ ,  $(RE)_3^+$  und  $(RE)_5^+$  zu den Iod-Kationen  $I_4^{2+}$ ,  $I_3^+$  und  $I_5^+$  zu synthetisieren und mittels Einkristallstrukturanalyse, NMR- und Ramanspektroskopie zu charakterisieren. Desweiteren wurde die Möglichkeit bewiesen ein Strukturmotiv der Oxidation von Diorganodichalkogeniden unter Variation des organischen Restes und auch des Chalkogens selbst zu reproduzieren. Daraus resultiert eine große Anzahl an Verbindungen viergliedriger Kationen, welche in der vorliegenden Arbeit mit  $[(EtTe)_4^{2+}(TfO^-)_2]$ ,  $[(PrTe)_4^{2+}(TfO^-)_2]$ ,  $[(iBuTe)_4^{2+}(TfO^-)_2]$ ,  $[(C_{10}H_{20}Te_4)^{2+}(TfO^-)_2]$ ,  $[(MeSe)_4^{2+}(TfO^-)_2]$ ,  $[(EtSe)_4^{2+}(TfO^-)_2]$  und  $[(CF_3Te)_4^{2+}(SbF_6^-)_2] \cdot 2HF$  dargestellt wurden. Die Vermutung, dass in Lösung monomere Radikalkationen dieser Spezies vorliegen, die Analoga zu  $I_2^{+ \cdot}$  wären, konnte mittels ESR-Spektroskopie nicht bewiesen werden. Die Konfigurationsänderung des  $Te_4$ -Rings in  $[(C_{10}H_{20}Te_4)^{2+}(TfO^-)_2]$  gegenüber den anderen  $E_4$ -Kationen ist jedoch ein deutlicher Hinweis für die formale Dimerisierung von radikalisch kationischen Diorganodichalkogenid-Einheiten. Die Synthese des Organoschwefel-Radikalkations  $[(C_3F_7)_2S_2^{+ \cdot}SbF_6^-]$  zeigt, dass dieses Strukturmotiv in der Chemie der Organochalkogene vorkommt. Mit der Oxidation von Bis(trifluormethyl)-ditellurid zu  $[(CF_3Te)_4^{2+}(SbF_6^-)_2] \cdot 2HF$ ,  $[(CF_3Te)_3^+SbF_6^-] \cdot 1,3HF$  und  $[(CF_3Te)_5^+SbF_6^-] \cdot HF$  ist es zudem gelungen, ausgehend vom selben Diorganodichalkogenid alle drei Iod-Analoga zu synthetisieren. Die Oxidation von 4,4-Dimethyl-1,2-ditellurolan führte zu einem achtegliedrigen Tellurkation,  $[(C_5H_{10}Te_2)_4^{2+}(TfO^-)_2]$ , das ein vollkommen neues Strukturmotiv aufweist, welches dem bisher noch nicht nachgewiesenen  $I_8^{2+}$ -Kation entspräche.

Diese Arbeit zeigt, dass die Wahl der Reaktionsparameter entscheidend für die Synthese neuer Organochalkogen-Kationen ist. Dabei spielt das Oxidationsmittel und die Wahl des Gegenions eine entscheidende Rolle. Besonders im Fall der Oxidation von Dimethylditellurid mit einer Anzahl an Kristallen, deren Strukturen nicht vollständig gelöst werden konnten, war dies zu beobachten. Aber auch bei den Reaktionen von Dimethyldiselenid mit Nitrosyltriflat oder Nitrosylhexachloroantimonat konnte dieses Phänomen beobachtet werden, da sie unabhängig von der Reaktionsstöchiometrie zu den Kationen  $(MeSe)_4^{2+}$  und  $(MeSe)_3^+$  führten.



Auch wenn die Synthese eines viergliedrigen Organochalkogen-Iod-Kations nicht erfolgreich war, konnten mit dem Salz  $[\text{CH}_3\text{SeI}_2^+\text{I}^-]$  und den Addukten  $[\text{Me}_2\text{Se}_2 \cdot 2\text{I}_2]$  und  $[\text{Me}_2\text{Se}_2 \cdot \text{I}_2]$  neue Organoselen-Iod-Verbindungen dargestellt werden. Diese können für weitere Untersuchungen der Bindungsverhältnisse zwischen Selen und Iod dienen.

Mit der Synthese und Kristallstrukturanalyse von  $[\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{S}_2 \cdot \text{NO}^+\text{TfO}^-]$  konnte das erste Organoschwefel-Nitrosyl-Addukt nachgewiesen werden. Eine Erweiterung der Organochalkogen-Halogen-Spezies bilden die neuen Salze  $[(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{S}_3\text{F}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-]$  und  $[(\text{C}_3\text{F}_7)\text{SBr}_2^+\text{SbF}_6^-]$ , die ebenfalls mit Hilfe der Röntgenbeugung am Einkristall charakterisiert werden konnten.

Die vorliegende Arbeit zeigt einen wertvollen Ausschnitt der weitreichenden Organochalkogenid-Chemie, die mit den vorgestellten Strukturen an Vielfalt gewinnt. Eine Vervollständigung der jeweiligen Substanzklassen, z. B. innerhalb der Chalkogene sowie der Versuch ein  $\text{I}_8^{2+}$ -Kation zu isolieren oder die Suche nach weiteren neuen Strukturmotiven stellen Möglichkeiten weiterer Arbeiten in diesem Bereich der Hauptgruppenchemie dar.

## Conclusion and Outlook

In this work the synthesis and characterization by X-ray crystallography, NMR and raman spectroscopy of the analogous organochalkogenonium cations  $(RE)_4^{2+}$ ,  $(RE)_3^+$  and  $(RE)_5^+$  of the iodonium cations  $I_4^{2+}$ ,  $I_3^+$  and  $I_5^+$  was successful. Furthermore, the reproducibility of the structural motif by oxidizing diorgano dichalcogenides was proven by variation of the organic group and of the chalcogen atom itself. This approach leads to a wide range of the four-membered cations  $[(EtTe)_4^{2+}(TfO^-)_2]$ ,  $[(PrTe)_4^{2+}(TfO^-)_2]$ ,  $[(iBuTe)_4^{2+}(TfO^-)_2]$ ,  $[(C_{10}H_{20}Te_4)^{2+}(TfO^-)_2]$ ,  $[(MeSe)_4^{2+}(TfO^-)_2]$ ,  $[(EtSe)_4^{2+}(TfO^-)_2]$  and  $[(CF_3Te)_4^{2+}(SbF_6^-)_2] \cdot 2HF$ . The existence of an equilibrium in solution between these species and their monomeric units, which would be the analogues of  $I_2^{2+}$ , could not be proven by EPR spectroscopy. The change in configuration of the four-membered tellurium ring in  $[(C_{10}H_{20}Te_4)^{2+}(TfO^-)_2]$  in contrast to the other four-membered cations is an obvious hint for a formal dimerization of radical cationic diorgano dichalcogenide units. However, the synthesis of the organosulphur radical cation  $[(C_3F_7)_2S_2^+SbF_6^-]$  shows that such a structural motif does exist in the chemistry of organochalcogens. Moreover, the synthesis and characterization of three different iodonium analogues by oxidation of the same ditelluride, namely bis(trifluoromethyl) ditelluride, to the salts  $[(CF_3Te)_4^{2+}(SbF_6^-)_2] \cdot 2HF$ ,  $[(CF_3Te)_3^+SbF_6^-] \cdot 1,3HF$  and  $[(CF_3Te)_5^+SbF_6^-] \cdot HF$  was successful. The oxidation of 4,4-dimethyl 1,2-ditellurolane to the eight-membered telluronium cation  $[(C_5H_{10}Te_2)_4^{2+}(TfO^-)_2]$  shows a completely new structural motif, which would be the corresponding  $I_8^{2+}$  whose existence has not been proven until today.

This work demonstrates the crucial effect of reaction parameters on the synthesis of new organochalcogen cations. Especially, the influence of the oxidizing reagent and by that the counter ion was shown firstly in the case of dimethyl ditelluride with the undefined tellurium species. Secondly this was shown by the contrasting oxidation products  $(MeSe)_4^{2+}$  and  $(MeSe)_3^+$  obtained from dimethyl diselenide with nitrosyl triflate and nitrosyl hexachloroantimonate, respectively.

The synthesis of a four-membered organochalcogen iodine cation was not successful. Instead, the new organoselenium iodine compounds  $[CH_3SeI_2^+I^-]$ ,  $[Me_2Se_2 \cdot 2I_2]$  and  $[Me_2Se_2 \cdot I_2]$  were synthesized. They may be valuable for further investigation of the bonding situation between selenium and iodine.

With the synthesis and crystal structure of  $[\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{S}_2 \cdot \text{NO}^+\text{TfO}^-]$  the existence of the first organosulphur nitrosyl adduct was proven. The new salts  $[(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{S}_3\text{F}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-]$  and  $[(\text{C}_3\text{F}_7)\text{SBr}_2^+\text{SbF}_6^-]$  which were also characterized by X-ray crystallography are an addition of the number of organochalcogen halogen species.

This work contributes a structurally diverse chapter to the extensive chemistry of organochalcogenides which gains more variety with the introduced structures. A completion of the particular class of substances, for example within the chalcogens as well as the attempt to isolate an  $\text{I}_8^{2+}$  cation or searching for other new structural motifs are opportunities for further investigation in this field of chemistry.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

Die Reaktionen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Als Schutzgas diente Argon der Firma Air Liquide (> 99,996%). Alle Arbeiten wurden mittels Schlenktechnik oder im Vakuum (Glas- bzw. Metall-Hochvakuumapparatur der Firma HOOKE) durchgeführt. Die Handhabung luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen, die bei Raumtemperatur stabil sind, erfolgte in einem Handschuhkasten der Firma Braun (MB 150 B/G) mit automatischer Trocknungseinrichtung.

Reaktionen, bei denen aHF als Lösungsmittel verwendet wurde, wurden in PFA (Polyperfluorethenperfluorvinylether Copolymerisat)-Schläuchen, mit einem Außendurchmesser von 8 mm und 4 mm als Reaktionsgefäß durchgeführt.

### 5.2 Literaturbekannte Verbindungen und Ausgangsreagenzien

#### 5.2.1 Synthese von Diorganodichalkogeniden

Zur Synthese von primären und sekundären Dialkyldiseleniden und -ditelluriden ist die Alkylierung von Alkalichalkogeniden gut geeignet, die aus dem Chalkogen und einem Alkalimetall in flüssigem Ammoniak darstellbar sind.<sup>80</sup>

Die hier verwendeten Dialkyldichalkogenide,  $\text{Me}_2\text{Te}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{Te}_2$ ,  $\text{Pr}_2\text{Te}_2$ ,  $i\text{Bu}_2\text{Te}_2$ ,  $neo\text{Pent}_2\text{Te}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{Se}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{Se}_2$  und auch  $(\text{CF}_3)_2\text{Te}_2$ <sup>81</sup> wurden nach der von Chen beschriebenen Vorschrift mit Natrium in flüssigem Ammoniak, elementarem Selen bzw. Tellur und den jeweiligen Alkylhalogeniden hergestellt.<sup>82</sup>

4,4-Dimethyl-1,2-ditellurolan wurde aus 1,3-Dibrom-2,2-dimethylpropan und  $\text{Na}_2\text{Te}_2$  synthetisiert bzw. von Sharma persönlich zur Verfügung gestellt.<sup>83</sup>

Die Disulfide  $\text{Me}_2\text{S}_2$  (Fluka) und  $\text{Et}_2\text{S}_2$  (Alfa Aesar) wurden kommerziell erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Di-*neo*-pentyldisulfid wurde laut Literatur synthetisiert.<sup>84</sup> Auch die verwendeten perfluorierten Disulfide  $(\text{CF}_3)_2\text{S}_2$ ,  $(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{S}_2$  und  $(i\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{S}_2$  wurden nach bekannten Synthesewegen dargestellt.<sup>66</sup> Die Struktur von  $(i\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{S}_2$  wurde zum Vergleich mit den neuen Strukturen mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert (vgl. 6.1.1).

### 5.2.2 Oxidationsmittel

Neben dem Nitrosyltriflat, das nach Weiß und Wagner synthetisiert wurde,<sup>85</sup> kamen auch die Nitrosylsalze  $\text{NO}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ ,<sup>86</sup>  $\text{NOSbF}_6$  und  $\text{NOSbCl}_6$  zum Einsatz. Im Fall der perfluorierten Diorganodichalkogenide wurde  $\text{O}_2\text{SbF}_6$  als Einelektronenoxidationsmittel verwendet. Außerdem wurden die Lewis-Säuren  $\text{AsF}_5$  und  $\text{SbF}_5$ , sowie Molybdänhexafluorid als Oxidationsmittel benutzt.

Bei den Versuchen Chalkogen-Iod-Vierringe zu erhalten, wurde neben Nitrosyltriflat in Kombination mit Iod auch  $\text{I}_2\text{Sb}_2\text{F}_{11}$  eingesetzt.<sup>25a</sup>

$\text{MoF}_6$ ,  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{NOSbCl}_6$  und  $\text{O}_2\text{SbF}_6$  entstammen Arbeitskreisbeständen und  $\text{SbF}_5$  (fluorochem, durch Umkondensation aufgereinigt),  $\text{NOSbF}_6$  (Aldrich) und Iod (Riedel-deHaën AG) waren kommerziell erhältlich.

### 5.2.3 Lösungsmittel

Als Lösungsmittel wurden Acetonitril, Dichlormethan, Diethylether, Dimethylformamid und Propionitril verwendet, die von der Materialverwaltung des Instituts erworben wurden. Diese Lösungsmittel wurden nach Literaturvorschrift absolutiert.<sup>87</sup> Außerdem wurden aHF (Solvay) und *d*-Acetonitril (Chemotrade) verwendet, wobei letzteres über Molekularsieb 0,3 nm getrocknet wurde.

### 5.3 Spektroskopie und Analytik

Die Einkristallstrukturanalyse erfolgte unter Stickstoffkühlung an einem Bruker Smart CCD 1000 TU Diffraktometer mit MoK $\alpha$ -Strahlung und Graphitmonochromator. Die Auswahl der Kristalle und ihre Befestigung an einem Glasfaden erfolgte unter Schutzgas (N<sub>2</sub>) und Kühlung in einer speziellen Apparatur.<sup>88</sup> Die Strukturen wurden mit Hilfe von SHELX-Programmen gelöst und verfeinert.<sup>89</sup>

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem Multikern-NMR-Spektrometer der Firma Jeol Typ Lambda 400 (<sup>1</sup>H bei 399,65 MHz, <sup>13</sup>C bei 100,4 MHz, <sup>19</sup>F bei 376,00 MHz, <sup>77</sup>Se bei 76,20 MHz, <sup>125</sup>Te bei 126,20 MHz). <sup>13</sup>C-, <sup>77</sup>Se- und <sup>125</sup>Te-NMR-Spektren wurden unter <sup>1</sup>H-Breitbandentkopplung gemessen. Chemische Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm angegeben und bezogen auf Me<sub>2</sub>Te (<sup>125</sup>Te), Me<sub>2</sub>Se (<sup>77</sup>Se) und Trichlorfluormethan (<sup>19</sup>F) als externen Standard, sowie auf das jeweilige deuterierte Lösungsmittel (<sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H) als internen Standard. Negative Werte entsprechen laut der IUPAC-Übereinkunft niederfrequenter Verschiebung (Hochfeldverschiebung).

Raman-Spektren wurden mit einem Bruker RFS 100 FT-Raman-Spektrometer aufgenommen. Die Anregung erfolgte mit einem Nd-YAG-Laser der Wellenlänge 1064 nm und Leistungen von 20 – 300 mW. Die Messungen wurden bei -100°C je nach Substanzeigenschaften in abgeschmolzenen Glasampullen bzw. in PFA-Röhrchen durchgeführt.

Die ESR-Spektren wurden mit einem Bruker ER 200D-SCR Spektrometer, ausgestattet mit Bruker B-E25 Magneten und einem ER 041MR Mikrowellengenerator, aufgenommen.

Schmelzpunkte wurden an einem Schmelzpunktmessgerät IA9200 der Firma Electrothermal bestimmt.

## 5.4 Synthese neuer Verbindungen

### 5.4.1 Synthese von Bis(ethyltelluro)bis(methyltelluronium)- bis(trifluormethansulfonat) [(EtTe)<sub>4</sub><sup>2+</sup>(TfO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>]

Zu einer Lösung aus Nitrosyltriflat (0,45 g; 2,5 mmol) in 10 ml Acetonitril wird bei Temperaturen von -30 °C bis -20 °C Diethylditellurid (0,78 g; 2,5 mmol) mit einer Spritze hinzugefügt. Nach ca. einer Stunde wird die Reaktionslösung eingeeengt und das Produkt mit Diethylether gefällt. Die überstehende Lösung wird entfernt und der erhaltene Feststoff gewaschen. Das lilafarbene Produkt wird in quantitativer Ausbeute nach Trocknen im Hochvakuum erhalten. Röntgenographisch vermessbare Kristalle erhält man bei -80 °C aus einer Propionitrillösung.

**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CN/CD<sub>3</sub>CN):** δ (ppm) = 3,4 (q, 8H, CH<sub>2</sub>, J<sub>C-H</sub> = 8 Hz); 1,8 (t, 12H, CH<sub>3</sub>, J<sub>C-H</sub> = 8 Hz)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CN /CD<sub>3</sub>CN):** δ (ppm) = 120,8 (q, CF<sub>3</sub>, J<sub>C-F</sub> = 319 Hz); 19,4 (CH<sub>2</sub>); 10,4 (CH<sub>3</sub>)

**<sup>19</sup>F-NMR (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CN /CD<sub>3</sub>CN):** δ (ppm) = -80,1 (t, CF<sub>3</sub>, J<sub>C-F</sub> = 319 Hz)

**<sup>125</sup>Te{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CN /CD<sub>3</sub>CN):** δ (ppm) = 634

**Schmelzpunkt:** Zersetzung beginnend bei 90,8 °C

**Raman:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 104 (100), 206 (42), 486 (8), 1029 (4), 2741 (2), 2863 (2), 2920 (2), 2956 (2), 2971 (2), 3008 (2).

**Kristall- und Strukturdaten:** s. 6.1.2

#### 5.4.2 Synthese von Bis(propyltelluro)bis(propyltelluronium)- bis(trifluormethansulfonat) [(PrTe)<sub>4</sub><sup>2+</sup>(TfO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>]

Zu einer Lösung aus Nitrosyltriflat (0,36 g; 2 mmol) in 10 ml Acetonitril wird bei Temperaturen von -30 °C bis -20 °C Dipropylditellurid (0,68 g; 2 mmol) mit einer Spritze hinzugefügt. Nach ca. einer Stunde wird die Reaktionslösung eingeeengt und das Produkt mit Diethylether gefällt. Die überstehende Lösung wird entfernt und der erhaltene Feststoff gewaschen. Das lilafarbene Produkt wird in quantitativer Ausbeute nach Trocknen im Hochvakuum erhalten. Röntgenographisch vermessbare Kristalle erhält man bei -80 °C aus einer Propionitrillösung.

**<sup>1</sup>H-NMR (DMF/CD<sub>3</sub>CN):** δ (ppm) = 3,30 (t, 8H, TeCH<sub>2</sub>, J<sub>C-H</sub> = 7,5 Hz); 1,78 (sext, 8H, CH<sub>2</sub>, J<sub>C-H</sub> = 7,3 Hz); 0,84 (t, 12H, CH<sub>3</sub>, J<sub>C-H</sub> = 7,3 Hz)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (DMF/CD<sub>3</sub>CN):** δ (ppm) = 121,0 (q, CF<sub>3</sub>, J<sub>C-F</sub> = 321 Hz); 27,8 (CH<sub>2</sub>); 19,2 (TeCH<sub>2</sub>, J<sub>Te-C</sub> = 163 Hz); 17,0 (CH<sub>3</sub>)

**<sup>19</sup>F-NMR (DMF/CD<sub>3</sub>CN):** δ (ppm) = -79.0 (t, CF<sub>3</sub>, J<sub>C-F</sub> = 321)

**<sup>125</sup>Te{<sup>1</sup>H}-NMR (DMF/CD<sub>3</sub>CN):** δ (ppm) = 564

**Schmelzpunkt:** Zersetzung beginnend bei 101 °C

**Raman:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 101 (100), 202 (26), 578 (2), 1030 (2), 2866 (1), 2936 (1), 2949 (1), 2972 (1), 2990 (1).

**Kristall- und Strukturdaten:** s. 6.1.3



### 5.4.3 Synthese von Bis(*iso*-butyltelluro)bis(*iso*-butyltelluronium)-bis(trifluormethansulfonat) [ $(i\text{-BuTe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2$ ]

Zu einer Lösung aus Nitrosyltriflat (0,54 g; 3 mmol) in Acetonitril wird bei Temperaturen von -30 °C bis -20 °C Di-*iso*-butylditellurid (1,11 g; 3 mmol) mit einer Spritze hinzugefügt. Nach ca. einer Stunde wird die Reaktionslösung eingeeengt und das Produkt mit Diethylether gefällt. Die überstehende Lösung wird entfernt und der erhaltene Feststoff gewaschen. Das lilafarbene Produkt wird in Ausbeuten über 70% nach Trocknen im Hochvakuum erhalten. Röntgenographisch vermessbare Kristalle erhält man bei -80 °C aus einer Propionitrillösung.

**$^1\text{H-NMR}$  (DMF/ $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta$  (ppm) = 3,27 (d, 8H,  $\text{TeCH}_2$ ,  $J_{\text{C-H}} = 6,9$  Hz); 1,83 (m, 4H, CH,  $J_{\text{C-H}} = 6,9$  Hz); 0,90 (d, 24H,  $\text{CH}_3$ ,  $J_{\text{C-H}} = 6,9$  Hz)

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMF/ $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta$  (ppm) = 122,1 (q,  $\text{CF}_3$ ,  $J_{\text{C,F}} = 321$  Hz); 34,4 ( $\text{TeCH}_2$ ,  $J_{\text{Te-C}} = 191$  Hz); 32,2 (CH); 24,1 ( $\text{CH}_3$ )

**$^{19}\text{F-NMR}$  (DMF/ $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta$  (ppm) = -79,0 (s,  $\text{CF}_3$ ,  $J_{\text{C-F}} = 322$  Hz)

**$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMF/ $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta$  (ppm) = 504

**Schmelzpunkt:** 135-140 °C

**Raman:**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 101 (100), 195 (12), 591 (10), 1026 (8), 2878 (2), 2937 (2), 2962 (2), 2995 (2).

**Kristall- und Strukturdaten:** s. 6.1.4

#### 5.4.4 Versuch zur Oxidation von Di-*neo*-pentylditellurid

Nitrosyltriflat (0,361 g; 2 mmol) wird bei -25°C in ca. 20 ml Acetonitril gelöst und bei -20°C Di-*neo*-pentylditellurid (0,80 g; mmol) hinzugegeben. Die violett-rote Lösung mit magentafarbenem Niederschlag wird eingeeengt. Der Niederschlag wird anschließend mehrfach mit Diethylether gewaschen und getrocknet.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}/\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 122,2$  (q,  $\text{CF}_3$ ,  $J_{\text{C-F}} = 321$  Hz); 33,4 ( $\text{C}_q$ ); 32,5 ( $\text{CH}_2$ ); 30,0 ( $\text{CH}_3$ )

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}/\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -80,3$  ( $\text{CF}_3$ ,  $J_{\text{C-F}} = 321$  Hz)

#### 5.4.5 Synthese von Bis(methylseleno)bis(methylselenonium)-bis(trifluormethansulfonat) $[(\text{MeSe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$

Zu einer Lösung aus Nitrosyltriflat (0,54 g; 3 mmol) in 5 ml Acetonitril wird bei Temperaturen von -30°C bis -20°C Dimethyldiselenid (0,56 g; 3 mmol) mit einer Spritze hinzugefügt. Nach ca. einer Stunde wird die Reaktionslösung eingeeengt und das Produkt mit Diethylether gefällt. Die überstehende Lösung wird entfernt und der erhaltene Feststoff gewaschen. Das orangefarbene Produkt wird mit Ausbeuten über 75% nach Trocknen im Hochvakuum erhalten. Röntgenographisch vermessbare Kristalle erhält man bei -80°C aus einer Propionitrillösung.

$^1\text{H}$ -NMR (DMF/ $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 2,86$  (s, 12H,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMF/ $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 121,0$  (q,  $\text{CF}_3$ ,  $J_{\text{C-F}} = 322$  Hz); 15,8 ( $\text{CH}_3$ ,  $J_{\text{Se-C}} = 69\text{Hz}$ )

$^{19}\text{F}$ -NMR (DMF/ $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -79,1$  (s,  $\text{CF}_3$ ,  $J_{\text{C-F}} = 321$  Hz)

$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMF/ $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 533$

Schmelzpunkt: 110-115°C

Raman:  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 137 (100), 319 (39), 568 (6), 1033 (5), 2945 (1), 3036 (1).

Kristall- und Strukturdaten: s. 6.1.5

#### 5.4.6 Synthese von Bis(ethylseleno)bis(ethylselenonium)- bis(trifluormethansulfonat) [(EtSe)<sub>4</sub><sup>2+</sup>(TfO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>]

Zu einer Lösung aus Nitrosyltriflat (0,72 g; 4 mmol) in 5 ml Acetonitril wird bei Temperaturen von -30 °C bis -20 °C Diethyldiselenid (0,86 g; 4 mmol) mit einer Spritze hinzugefügt. Nach ca. einer Stunde wird die Reaktionslösung eingeeengt und das Produkt mit Diethylether gefällt. Die überstehende Lösung wird entfernt und der erhaltene Feststoff gewaschen. Das orange-ockerfarbene Produkt wird mit Ausbeuten über 50% nach Trocknen im Hochvakuum erhalten. Röntgenographisch vermessbare Kristalle erhält man bei -80 °C aus einer Propionitrillösung.

**<sup>1</sup>H-NMR (DMF/CD<sub>3</sub>CN):** δ (ppm) = 3,32 (q, 8H, CH<sub>2</sub>, J<sub>C-H</sub> = 7,3 Hz); 1,49 (t, 12H, CH<sub>3</sub>, J<sub>C-H</sub> = 7,3 Hz)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (DMF/CD<sub>3</sub>CN):** δ (ppm) = 121,4 (q, CF<sub>3</sub>, J<sub>C-F</sub> = 320 Hz); 30,8 (CH<sub>2</sub>, J<sub>Se-C</sub> = 64 Hz); 16,2 (CH<sub>3</sub>)

**<sup>19</sup>F-NMR (DMF/CD<sub>3</sub>CN):** δ (ppm) = -79,3 (CF<sub>3</sub>, J<sub>C-F</sub> = 320 Hz)

**<sup>77</sup>Se{<sup>1</sup>H}-NMR (DMF/CD<sub>3</sub>CN):** δ (ppm) = 564

**Schmelzpunkt:** 97 °C

**Raman:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 135 (100), 304 (14), 315 (17), 329 (21), 352 (11), 532 (13), 573 (5), 759 (7), 959 (3), 1031 (13), 1048 (3), 1224 (3), 1255 (3), 1421 (3), 1444 (3), 2867 (1), 2930 (4), 2957 (2), 2978 (3).

**Kristall- und Strukturdaten:** s. 6.1.6

#### 5.4.7 Synthese von Bis(methylseleno)methylselenoniumhexachloroantimonat [(MeSe)<sub>3</sub><sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>]

Nitrosylhexachloroantimonat (0,73 g; 2 mmol) wird in 5 ml Propionitril gelöst und bei -25 °C Dimethyldiselenid (0,38 g; 2 mmol) mit einer Spritze hinzugegeben. Die rotbraune Lösung wird eingengt und bei -80 °C werden daraus orangefarbene Kristalle erhalten.

**Kristall- und Strukturdaten:** s. 6.1.7

#### 5.4.8 Synthese von Bis(4,4-dimethyl-1,2-ditellurolano)bis(4,4-dimethyl-1,2-ditellurolanium)bis(trifluormethansulfonat) [(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>Te<sub>2</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>(TfO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>]

4,4-Dimethyl-1,2-ditellurolan (0,46 g; 1,4 mmol, anteilig bereits polymerisiert) wird in 5 ml Propionitril suspendiert und eine Lösung von Nitrosyltriflat (0,26 g; 1,4 mmol) in 1 ml Propionitril bei Temperaturen von -30 °C bis -20 °C mit einer Spritze hinzugegeben. Die blaue Lösung wird unmittelbar rot. Aus der Reaktionslösung wird ein lilafarbener Niederschlag nach Einengen der Reaktionslösung und anschließendes Waschen mit Diethylether mit Ausbeuten von ca. 50% erhalten. Röntgenographisch vermessbare Kristalle erhält man bei -80 °C aus einer Dimethylformamidlösung.

**<sup>1</sup>H-NMR (DMF/CD<sub>3</sub>CN):** δ (ppm) = 4,22 (d, 8H, CH<sub>2</sub>, J<sub>C-H</sub> = 11,45 Hz); 3,99 (d, 8H, CH<sub>2</sub>, J<sub>C-H</sub> = 11,45 Hz); 1,19 (d, 24H, CH<sub>3</sub>, J<sub>C-H</sub> = 16,49 Hz)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (DMF/CD<sub>3</sub>CN):** δ (ppm) = 122,2 (q, CF<sub>3</sub>, J<sub>C-F</sub> = 321 Hz); 50,9 (CH<sub>2</sub>, J<sub>Te-C</sub> = 164 Hz); 48,8 (C<sub>q</sub>); 29,7 (CH<sub>3</sub>)

**<sup>19</sup>F-NMR (DMF/CD<sub>3</sub>CN):** δ (ppm) = -79,0 (t, CF<sub>3</sub>, J<sub>C-F</sub> = 321 Hz)

**<sup>125</sup>Te{<sup>1</sup>H}-NMR (DMF/CD<sub>3</sub>CN):** δ (ppm) = 760

**Raman:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 117 (39), 145 (100), 189 (10), 779 (2), 1173 (2), 3384 (1).

**Kristall- und Strukturdaten:** s. 6.1.8

#### 5.4.9 Synthese von Bis(4,4-dimethyl-1,2-ditelluroanium)- bis(trifluormethansulfonat) [(C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>Te<sub>4</sub>)<sup>2+</sup>(TfO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>]

Nitrosyltriflat (0,43 g; 2,4 mmol) wird bei -30 °C in 1 ml Dichlormethan suspendiert und 4,4-Dimethyl-1,2-ditelluroan (0,31 g; 1,0 mmol) in bis zu 10 ml Dichlormethan mit einer Spritze hinzugefügt. Die blaue Lösung wird instantan rot. Nach ca. einer Stunde Rühren bei Temperaturen von -30 °C bis -20 °C wird ein mehrfarbiger Niederschlag erhalten. Aus Dimethylformamid werden bei -80 °C neben bereits bekannten roten Kristallen, [(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>Te<sub>2</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>(TfO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>], auch schwarze röntgenographisch vermessbare Kristalle erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (DMF/CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 5,70; 5,71; 4,2 (d); 3,9 (d); 3,72; 3,55; 3,39; 1,50; 1,37; 1,27; 1,15

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (DMF/CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 122,3 (q, CF<sub>3</sub>, J<sub>C-F</sub> = 320 Hz); 50,9; 48,9; 48,1; 43,7; 30,5; 29,2

<sup>19</sup>F-NMR (DMF/CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = -78,2 (CF<sub>3</sub>, J<sub>C-F</sub> = 320 Hz)

<sup>125</sup>Te{<sup>1</sup>H}-NMR (DMF/CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 834, 756

Kristall- und Strukturdaten: s. 6.1.9

#### 5.4.10 Oxidation von Dimethylditellurid mit Nitrosyltetrakis(perfluor-*tert*-butyloxy)- aluminat

zu "(MeTe)<sub>3</sub><sup>+</sup>": Nitrosyltetrakis(perfluor-*tert*-butyloxy)aluminat (0,997 g; 1 mmol) wird in 5 ml Acetonitril gelöst und bei -25 °C Dimethylditellurid (0,720 g; 2,5 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird eingengt und der erhaltene schwarz-silberne Niederschlag mehrmals mit Diethylether gewaschen. Aus Propionitril werden schwarze, metallisch glänzende, plättchenförmige Kristalle erhalten.

<sup>125</sup>Te{<sup>1</sup>H}-NMR (DMF/CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 193

Kristall- und Strukturdaten: s. 6.1.10

zu  $(\text{MeTe})_3^+ / (\text{MeTe})_5^+$ : Nitrosyltetrakis(perfluor-*tert*-butyloxy)aluminat (0,613 g; 0,6 mmol) wird in ca. 10 ml Dichlormethan gelöst und bei  $-35^\circ\text{C}$  Dimethylditellurid (0,215 g; 0,8 mmol) hinzugegeben. Aus der roten Reaktionslösung wird ein lilafarbener, metallisch glänzender Niederschlag mit Diethylether gefällt. Die überstehende Lösung wird entfernt und der Niederschlag zweimal mit Diethylether gewaschen und getrocknet. Aus Propionitril werden lilafarbene, metallisch glänzende, plättchenförmige Kristalle erhalten.

$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMF/ $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = 214

**Kristall- und Strukturdaten:** s. 6.1.11

#### 5.4.11 Synthese von Bis(trifluormethyltelluro)bis(trifluormethyltelluronium)-bis(hexafluoroantimonat) $[(\text{CF}_3\text{Te})_4^{2+}(\text{SbF}_6^-)_2] \cdot 2\text{HF}$

Bis(trifluormethyl)ditellurid (200 mg; 0,5 mmol) wird in ca. 1 ml aHF suspendiert und zu einer Suspension von Dioxigenylhexafluoroantimonat (134 mg; 0,5 mmol) in ca. 2 ml aHF bei  $-80^\circ\text{C}$  gegeben. Man erhält eine rote Lösung und pinkfarbenen Niederschlag, der bei Temperaturen bis zu  $-30^\circ\text{C}$  aufgelöst wird. Bei ungefähr  $-50^\circ\text{C}$  werden schwarze Kristalle erhalten, die röntgenographisch vermessen werden können.

**Kristall- und Strukturdaten:** s. 6.1.12

#### 5.4.12 Synthese von Bis(trifluormethyltelluro)trifluormethyltelluronium-hexafluoroantimonat $[(\text{CF}_3\text{Te})_3^+\text{SbF}_6^-]\cdot\text{HF}$

Bis(trifluormethyl)ditellurid (200 mg; 0,5 mmol) wird in ca. 1 ml aHF suspendiert und zu einer Suspension von Dioxigenylhexafluoroantimonat (134 mg; 0,5 mmol) in ca. 2 ml aHF bei  $-80^\circ\text{C}$  gegeben. Man erhält eine rote Lösung und roten Niederschlag, der bei Temperaturen bis zu  $-30^\circ\text{C}$  aufgelöst wird. Aus der nun rot-braunen Lösung werden bei Temperaturen von ungefähr  $-50^\circ\text{C}$  rot-braune Kristalle erhalten, die röntgenographisch vermessen werden können.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}/\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = 90,9 (q,  $\text{CF}_3$ ,  $J_{\text{C-F}} = 357$  Hz)

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN} / \text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = -27,9 ( $\text{CF}_3$ ,  $J_{\text{Te-F}} = 127$  Hz)

$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN} / \text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = 727 (q,  $J_{\text{Te-F}} = 128$  Hz)

**Raman:**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 82 (63), 95 (34), 152 (20), 174 (100),  
243 (14), 261 (28), 271 (50), 532 (4), 641 (36),  
655 (13), 1048 (5), 1085 (4).

**Kristall- und Strukturdaten:** s. 6.1.13

#### 5.4.13 Synthese von Tetrakis(trifluormethyltelluro)trifluormethyltelluronium-hexafluoroantimonat $[(CF_3Te)_5^+SbF_6^-] \cdot HF$

Bis(trifluormethyl)ditellurid (200 mg; 0,5 mmol) wird in ca. 1 ml aHF suspendiert und zu einer Suspension von Dioxigenylhexafluoroantimonat (54 mg; 0,2 mmol) in ca. 2 ml aHF bei  $-80^\circ C$  gegeben. Man erhält eine rote Lösung mit orangefarbenem Niederschlag, der bei Temperaturen bis zu  $-30^\circ C$  aufgelöst wird. Bei Temperaturen von ungefähr  $-50^\circ C$  werden rote Nadeln erhalten, die röntgenographisch vermessen werden können.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $C_2H_5CN/CD_3CN$ ):  $\delta$  (ppm) = 90,4 (q,  $CF_3$ ,  $J_{C-F}$  = 358 Hz)

$^{19}F$ -NMR ( $C_2H_5CN/CD_3CN$ ):  $\delta$  (ppm) = -28,0 ( $CF_3$ ,  $J_{Te-F}$  = 129 Hz)

$^{125}Te\{^1H\}$ -NMR ( $C_2H_5CN/CD_3CN$ ):  $\delta$  (ppm) = 728 (q,  $J_{Te-F}$  = 130 Hz)

**Raman:**  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 117 (100), 187 (54), 241 (12), 250 (13),  
260 (15), 271 (31), 532 (2), 639 (5), 668 (2),  
1051 (10), 1076 (2), 1091 (3).

**Kristall- und Strukturdaten:** s. 6.1.14

#### 5.4.14 Oxidation von Dimethyldisulfid

Zu einer Lösung aus Nitrosyltriflat (0,72 g; 4 mmol) in 15 ml Acetonitril wird bei  $-25^\circ C$  Dimethyldisulfid (0,38 g; 4 mmol) mit einer Spritze hinzugefügt. Die farblose Reaktionslösung wird instantan dunkelrot. Einengen und langes Trocknen führt zu einem grün-blauen Öl, das nicht charakterisiert werden konnte.

#### 5.4.15 Oxidation von Diethyldisulfid

Zu einer Lösung aus Nitrosyltriflat (0,54 g; 3 mmol) in 7 ml Acetonitril wird bei  $-25^\circ C$  Diethyldisulfid (0,37 g; 3 mmol) mit einer Spritze hinzugefügt. Die farblose Reaktionslösung wird instantan gelb-braun. Bei Kühlung auf  $-80^\circ C$  werden gelbe Nadeln erhalten, die sich jedoch zersetzten, bevor sie vermessen werden konnten.



#### 5.4.16 Synthese des Di-*neo*-pentyldisulfid-Nitrosyltrifluormethansulfonat-Addukts [C<sub>5</sub>H<sub>22</sub>S<sub>2</sub>•NO<sup>+</sup>TfO<sup>-</sup>]

Zu einer Lösung aus Nitrosyltriflat (0,54 g; 3 mmol) in 5 ml Propionitril wird bei Temperaturen von -30 °C bis -20 °C Di-*neo*-pentyldisulfid (0,62 g; 3 mmol) mit einer Spritze hinzugefügt. Nach ca. einer Stunde wird die rote Reaktionslösung eingeeengt. Bei -80 °C erhält man daraus das Addukt als grüne Kristalle mit annähernd quantitativer Ausbeute.

**Kristall- und Strukturdaten:** s. 6.1.15

#### 5.4.17 Oxidation von Di-*neo*-pentyldisulfid mit Dioxigenylhexafluoroantimonat

Di-*neo*-pentyldisulfid (0,54 g; 2,6 mmol) wird in 2 ml Propionitril gelöst. Bei -70 °C wird Dioxigenylhexafluoroantimonat (0,70 g; 2,6 mmol) in 5 ml Propionitril gelöst mit einer Spritze hinzugefügt. Eine heftige Reaktion unter Schwarzfärbung der Lösung ist zu beobachten. Der dabei entstehende Niederschlag ist in Diethylether löslich. Es werden keine Kristalle erhalten.

#### 5.4.18 Oxidation von Di-*neo*-pentyldisulfid mit Antimonpentafluorid

Di-*neo*-pentyldisulfid (0,50 g; 2,4 mmol) wird in 4 ml Propionitril gelöst und bei -40 °C zu Antimonpentafluorid (0,87 g; 4 mmol) gegeben. Aus der braunen Reaktionslösung wird mit Diethylether ein brauner Niederschlag gefällt. Vermessbare Kristalle konnten jedoch nicht erhalten werden.

#### 5.4.19 Oxidation von Di-*neo*-pentyldisulfid mit Arsenpentafluorid

Di-*neo*-pentyldisulfid (0,50 g; 2,4 mmol) wird mit 20 ml Dichlormethan überschichtet und anschließend Arsenpentafluorid (0,65 g; 3,7 mmol) aufkondensiert. Bei -60 °C tritt die Reaktion mit einer Orangefärbung der Lösung ein. Weiteres Auftauen bis -20 °C und anschließendes Einengen führt zum Erhalt eines gelben Niederschlags. Dieser wird getrocknet und in Propionitril gelöst. Bei -80 °C werden aus der gelben Lösung feine gelbliche Nadeln erhalten, die jedoch nicht vermessbar sind.

#### 5.4.20 Oxidation von Di-*neo*-pentyldisulfid mit Molybdänhexafluorid

Molybdänhexafluorid (1,36 g; 6,5 mmol) wird in einen Schlenk Kolben einkondensiert und in ca. 2 ml Propionitril suspendiert. Bei -80 °C wird Di-*neo*-pentyldisulfid (0,88 g; 4,3 mmol) in 3 ml Propionitril gelöst mit einer Spritze hinzugefügt. Man erhält eine braune Lösung, die bei Temperaturen bis zu -40 °C eingeengt wird, wobei ein Farbwechsel zu rot-orange zu beobachten ist. Der daraus resultierende leicht bräunliche Niederschlag wird mit Ethylacetat gewaschen und getrocknet. Vermessbare Kristalle wurden nicht erhalten.

#### 5.4.21 Oxidation von Bis(trifluormethyl)disulfid

Dioxigenylhexafluoroantimonat (0,07 g; 0,2 mmol) wird in ca. 0,5 ml aHF suspendiert und Bis(trifluormethyl)disulfid (0,02 g; 0,1 mmol) hinzukondensiert. Bei -80 °C wird die Reaktionslösung durchmischt, wobei eine leichte Gelbfärbung zu beobachten ist. Weiteres Auftauen auf bis zu -60 °C führt nahezu zur Entfärbung der Lösung. Beim erneuten Abkühlen auf -80 °C fällt ein farbloser Niederschlag aus und die Entstehung einiger farbloser Nadeln ist zu beobachten.

Farblose Nadeln:  $[\text{SCl}_3^+\text{SbF}_6^-]$ <sup>61</sup>

#### 5.4.22 Synthese von Perfluorpropylthioerfluorpropylsulfoniumhexafluoroantimonat $[((\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{S}_2)^+\text{SbF}_6^-]$

Eine Suspension aus Dioxigenylhexafluoroantimonat (0,03 g; 0,1 mmol) in ca. 0,5 ml aHF wird zu Dierfluorpropylidisulfid (0,02 g; 0,05 mmol) bei  $-80^\circ\text{C}$  gegeben. Der dabei entstehende gelbe Niederschlag wird teils bei  $-65^\circ\text{C}$  gelöst. Durch langsames Abkühlen der Reaktionsmischung erhält man das Produkt als gelbliche Nadeln.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}/\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = 33,6; 28,4; 9,7

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}/\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = -82,0 ( $\text{CF}_3$ ); -96,7 ( $\text{CF}_2$ ); -108,4 ( $\text{SbF}_6^-$ ); -126,5 (S- $\text{CF}_2$ )

Raman:  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 119 (100), 228 (71), 279 (77), 431 (47), 577 (46), 626 (45), 636 (36), 651 (59), 671 (61), 702 (40), 745 (52), 1507 (27).

Kristall- und Strukturdaten: s. 6.1.16

#### 5.4.23 Synthese von Bis(perfluor-*iso*-propylthio) perfluor-*iso*-propylfluorosulfoniumundecafluorodiantimonat $[((\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{S}_3\text{F}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-)]$

Eine Suspension aus Dioxigenylhexafluoroantimonat (0,19 g; 0,7 mmol) in ca. 2 ml aHF wird mit 0,14 g eines Gemisches aus Dierfluor-*iso*-propylidisulfid und Dierfluor-*iso*-propyltrisulfid im Verhältnis 2:1 bei  $-80^\circ\text{C}$  gegeben. Eine sofortige Reaktion anhand einer kräftigen Grün-Blaufärbung ist zu beobachten. Bei Reaktionstemperaturen über  $-80^\circ\text{C}$  (max. Temperatur  $-20^\circ\text{C}$ ) ist die Lösung orangefarben. Beim Abkühlen bzw. Einfrieren ist erneut die blaue Farbe zu beobachten. Bei  $-80^\circ\text{C}$  werden vermessbare blaue Kristalle erhalten.

Kristall- und Strukturdaten: s. 6.1.17

#### 5.4.24 Versuch der Oxidation von Diethylditellurid mit Iod und Nitrosyltrifluormethansulfonat

Zu Diethylditellurid (0,38 g; 1,2 mmol) und Iod (0,31 g; 1,2 mmol) in 5 ml Acetonitril wird bei  $-30^{\circ}\text{C}$  Nitrosyltriflat (0,43 g; 2,4 mmol) in 1 ml Acetonitril gelöst gegeben. Aus der roten Reaktionslösung wird neben nichtumgesetztem Iod ein schwarzer Niederschlag durch Einengen und Waschen mit Diethylether isoliert. Aus Propionitril werden bei  $-80^{\circ}\text{C}$  schwarze Kristalle erhalten.

Schwarze Kristalle:  $[(\text{EtTe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$ , Charakterisierung s.o.

#### 5.4.25 Synthese des Dimethydiselenid-Bis(iod)-Addukts $\text{Me}_2\text{Se}_2 \cdot 2\text{I}_2$

Zu einer Suspension aus Iod (0,51 g; 2 mmol) und Dimethydiselenid (0,26 g; 1,4 mmol) in 5 ml Propionitril wird eine Lösung aus Nitrosyltriflat (0,36 g; 2 mmol) in 1 ml Propionitril mit einer Spritze hinzugefügt. Aus der roten Reaktionslösung werden die Produkte mit Diethylether gefällt und nach Entfernen der überstehenden Lösung mit Diethylether gewaschen. Als Hauptprodukt wird ein orangefarbener Niederschlag erhalten und als Nebenprodukt ein schwarzer Niederschlag. Röntgenographisch charakterisierbare Kristalle werden aus einer Mischung von Propionitril und Dimethylformamid (2:1) gewonnen.

Orangefarbener Niederschlag:  $[(\text{MeSe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$ , Charakterisierung s.o.

Schwarzer Niederschlag:  $\text{Me}_2\text{Se}_2 \cdot 2\text{I}_2$

**Kristall- und Strukturdaten:** s. 6.1.18

#### 5.4.26 Synthese des Dimethyldiselenid-Iod-Addukts $\text{Me}_2\text{Se}_2\cdot\text{I}_2$

Methode 1:

Zu einer Suspension aus Iod (0,51 g; 2mmol) in 5 ml Propionitril bei  $-80^\circ\text{C}$  wird Dimethyldiselenid (0,38 g; 2 mmol) mit einer Spritze hinzugefügt. Bei Raumtemperatur wird die Suspension so lange gerührt bis alles Iod in Lösung ist. Aus der Reaktionslösung lassen sich bei  $-80^\circ\text{C}$  neben elementarem Iod auch röntgenographisch vermessbare braun-rote Kristalle isolieren.

Methode 2:

Nitrosyltriflat (0,45 g; 2,5 mmol) wird in 5 ml Propionitril gelöst vorgelegt. Dazu wird bei  $-30^\circ\text{C}$  Iod (0,16 g; 0,6 mmol) gelöst in Pentan und Dimethyldiselenid (0,19 g; 1 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wird ca. 30 Minuten kräftig gerührt. Anschließend wird die rot-violette Pentan-Phase abpipetiert und die restliche Lösung eingeengt. Der so erhaltene glitzernde, orangefarbene Niederschlag wird getrocknet. Aus Propionitril werden bei  $-80^\circ\text{C}$  rot-schwarze Kristalle erhalten.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMF/ $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = 18,6; 14,5

$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMF/ $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = 423

**Kristall- und Strukturdaten:** s. 6.1.19

#### 5.4.27 Synthese von Methyl-diiodoselenoniumiodid [MeSeI<sub>2</sub><sup>+</sup>I<sup>-</sup>]

Methode 1:

Iodoniumundecafluorodiantimonat (1,06 g; 1,5 mmol) wird in 5 ml Propionitril bei -70 °C suspendiert und Dimethyldiselenid (0,20 g; 1,1 mmol) zugefügt. Bei -30 °C wird eine klare dunkelrote Lösung erhalten. Nach Einengen, Entfernen der überstehenden Lösung und Waschen mit Diethylether wird mit einer Ausbeute von ca. 60% ein brauner Niederschlag erhalten. Röntgenographisch vermessbare Kristalle werden aus Propionitril bei -80 °C gewonnen.

Methode 2:

Iod (0,39 g; 1,4 mmol) wird in 5 ml Propionitril suspendiert und kurz nacheinander Dimethyldiselenid (0,33 g; 1,4 mmol) und Nitrosyltriflat (0,72 g; 4 mmol) in Propionitril bei -30 °C mit Spritzen hinzugefügt. Einengen und Trocknen liefert neben geringen Mengen elementarem Iod einen braunen Niederschlag mit einer Ausbeute bis zu 90%. Braun-rote Kristalle werden aus einer Propionitril-Dimethylformamid-Mischung (2:1) bei -80 °C erhalten.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (DMF/CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 17,3

<sup>77</sup>Se{<sup>1</sup>H}-NMR (DMF/CD<sub>3</sub>CN): δ (ppm) = 543

**Kristall- und Strukturdaten:** s. 6.1.20

#### 5.4.28 Synthese von Perfluorpropyldibromosulfoniumhexafluoroantimonat



Eine Suspension aus Dioxigenylhexafluoroantimonat (0,03 g; 0,1 mmol) in ca. 0,5 ml aHF, das Brom in unbekanntem Mengen gelöst enthält, wird zu Diperfluorpropyldisulfid (0,02 g; 0,05 mmol) bei -80 °C gegeben. Der dabei entstehende orange-gelbe Niederschlag wird anteilig bei -65 °C gelöst. Durch langsames Abkühlen der Reaktionsmischung auf -80 °C erhält man das Produkt als gelbe Nadeln.

**Kristall- und Strukturdaten:** s. 6.1.21

## 6 Anhang

### 6.1 Kristallographie

#### Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Die kristallographischen Daten der bereits publizierten Strukturen wurden an das Cambridge Crystallographic Data Centre als Zusatzpublikationen übermittelt. Kopien können auf Anfrage bei CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK (fax: + (44)1223-336-033; Email: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)) unter Angabe der jeweiligen CCDC-Nummer kostenfrei angefordert werden.

#### 6.1.1 Kristall- und Strukturdaten von $(C_3F_7)_2S_2$

##### Liste 1: Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel	$C_6F_{14}S_2$
Molare Masse (g/mol)	402,18
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Gitterkonstanten a, b, c (Å)	14,640(5); 9,735(3); 9,402(3)
Winkel $\beta$ (°)	113,912(6)
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	1225,0(6)
Z	8
Kristalldimension (mm)	0,2; 0,2; 0,04
Farbe und Kristallform	farblose Nadeln
Wellenlänge (Å)	0,71073
Messtemperatur (°C)	-140
Messbereich (°)	$2,59 < \theta < 30,42$
Indexbereich	$-20 \leq h \leq 20, -13 \leq k \leq 12, -13 \leq l \leq 9$
F(000)	866
Röntgenographische Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	2,438
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0,647

gemessene / unabhängige Reflexe	1471 / 1732
Vollständigkeit zu $\theta = 30,42^\circ$	0,932
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$
Parameter	100
Goodness-of-fit gegen $F^2$	1,275
$R$ mit ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0,0415$ ; $wR2 = 0,1208$
$R$ (alle Daten)	$R1 = 0,0485$ ; $wR2 = 0,1237$
Restelektronendichte max / min [ $e/\text{\AA}^3$ ]	0,424 / -0,303

**Liste 2:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{S}_2$ .  $U(\text{eq})$  ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C1	0,40649	0,78732	0,34348	0,02294
C2	0,30192	0,85050	0,25222	0,03481
C3	0,41786	0,72406	0,50060	0,03086
F1	0,47537	0,89138	0,37759	0,03494
F2	0,27690	0,93809	0,33925	0,05437
F3	0,30155	0,91882	0,12945	0,05363
F4	0,23255	0,75320	0,20205	0,05265
F5	0,40869	0,81871	0,59599	0,04755
F6	0,34935	0,62767	0,47957	0,04906
C7	0,50803	0,66636	0,57164	0,04566
S1	0,42492	0,65694	0,21447	0,02558

**Liste 3:** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{S}_2$ . Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $-2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	0,02518	0,02252	0,02264	0,00036	0,01126	-0,00040
C2	0,03694	0,03828	0,03227	0,00834	0,01717	0,01368
C3	0,03188	0,03610	0,02511	0,00473	0,01205	0,00142
F1	0,04512	0,02551	0,03945	-0,01251	0,02256	-0,01450



F2	0,06354	0,05993	0,04846	0,00678	0,03180	0,03343
F3	0,06629	0,06001	0,04133	0,02755	0,02875	0,03254
F4	0,02463	0,06816	0,05527	0,00415	0,00601	0,00245
F5	0,06051	0,05866	0,02653	-0,00249	0,02080	0,00973
F6	0,05296	0,05313	0,04337	0,01257	0,02187	-0,01670
C7	0,04115	0,06024	0,02932	0,01129	0,00783	0,01563
S1	0,02447	0,02411	0,02740	-0,00560	0,00972	-0,00398

### 6.1.2 Kristall- und Strukturdaten der zweiten Modifikation von $[(\text{EtTe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$

**Liste 4:** Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{F}_6\text{S}_2\text{Te}_4$
Molare Masse (g/mol)	924,78
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten a, b, c (Å)	7,673(9); 8,469(9); 11,120(14)
Winkel $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ (°)	104,95(5); 96,49(4); 115,08(4)
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	611,6(12)
Z	2
Kristalldimension (mm)	0,2; 0,05; 0,02
Farbe und Kristallform	schwarze Nadeln
Wellenlänge (Å)	0,71073
Messtemperatur (°C)	-140
Messbereich (°)	$2,82 < \theta < 30,5$
Indexbereich	$-5 \leq h \leq 10$ , $-6 \leq k \leq 7$ , $-15 \leq l \leq 10$
F(000)	422
Röntgenographische Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	2,511
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	4,96
gemessene / unabhängige Reflexe	2319 / 1894

Vollständigkeit zu $\theta = 30,5^\circ$	0,622
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$
Parameter	127
Goodness-of-fit gegen $F^2$	1,065
$R$ mit ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0,0541$ ; $wR2 = 0,1376$
$R$ (alle Daten)	$R1 = 0,0643$ ; $wR2 = 0,1459$
Restelektronendichte max / min [ $e/\text{\AA}^3$ ]	3,4 / -2,353

**Liste 5:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $[(\text{EtTe})_4^{2+} (\text{TfO}^-)_2]$ .  $U(\text{eq})$  ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Te1	0,95082	0,73516	0,52064	0,02387
Te2	1,22023	0,66174	0,42124	0,02376
S1	0,45283	0,32090	0,26915	0,02544
O3	0,44637	0,49452	0,29347	0,00186
O2	0,31759	0,18872	0,31997	0,04139
F2	0,35008	0,04521	0,05564	0,06373
O1	0,65235	0,34032	0,29363	0,03617
F3	0,17694	0,18507	0,05629	0,08340
F1	0,47729	0,31620	0,03670	0,08285
C5	0,36218	0,21220	0,09626	0,04429
C1	1,15138	0,91852	0,71011	0,03157
H1A	1,08478	0,98082	0,75914	
H1B	1,17645	0,84258	0,75715	
C3	1,06136	0,55699	0,21848	0,03413
H3A	1,14665	0,53010	0,16487	
H3B	0,93979	0,43868	0,20153	
C2	1,34981	1,06545	0,70580	0,03935
H2A	1,43180	1,14199	0,79375	

H2B	1,32698	1,14385	0,66162	
H2C	1,41860	1,00523	0,65925	
C4	1,00356	0,68519	0,17796	0,06059
H4A	0,93319	0,62839	0,08650	
H4B	1,12310	0,80160	0,19174	
H4C	0,91616	0,71041	0,22883	

**Liste 6:** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $[(\text{EtTe})_4^{2+} (\text{TfO})_2]$ . Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $-2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Te1	0,02347	0,02660	0,02785	0,01104	0,00910	0,01572
Te2	0,02187	0,02808	0,02622	0,01278	0,01083	0,01291
S1	0,02115	0,03064	0,02715	0,00886	0,00769	0,01469
O3	0,04771	0,03437	0,05288	0,01791	0,01065	0,02918
O2	0,03606	0,03857	0,06183	0,02634	0,02779	0,01941
F2	0,08262	0,05076	0,04314	-0,00786	0,01064	0,03346
O1	0,02567	0,05270	0,03938	0,01398	0,01089	0,02693
F3	0,06986	0,08408	0,06768	0,00421	-0,03423	0,03609
F1	0,11094	0,07933	0,04017	0,03117	0,02831	0,02056
C5	0,04493	0,04632	0,03692	0,01103	0,00389	0,02076
C1	0,02646	0,03000	0,03323	0,00765	0,00951	0,01021
H1A	0,03788					
H1B	0,03788					
C3	0,04021	0,04530	0,02673	0,01596	0,01315	0,02558
H3A	0,04096					
H3B	0,04096					
C2	0,03099	0,03257	0,03890	0,00965	0,00835	0,00284
H2A	0,05902					
H2B	0,05902					

H2C	0,05902					
C4	0,08899	0,06875	0,03353	0,02357	0,00471	0,04469
H4A	0,09089					
H4B	0,09089					
H4C	0,09089					

### 6.1.3 Kristall- und Strukturdaten von $[(\text{PrTe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$

**Liste 7:** Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{F}_6\text{S}_2\text{Te}_4$
Molare Masse (g/mol)	980,89
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten a, b, c (Å)	7,8167(14); 8,4933(15); 11,623(2)
Winkel $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ (°)	81,367(4); 89,475(4); 64,800(3)
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	689,0(2)
Z	2
Kristalldimension (mm)	0,2; 0,03; 0,01
Farbe und Kristallform	schwarze Nadeln
Wellenlänge (Å)	0,71073
Messtemperatur (°C)	-100
Messbereich (°)	$1,78 < \theta < 30,54$
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11, -11 \leq k \leq 11, -14 \leq l \leq 16$
F(000)	454,0
Röntgenographische Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	2,364
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	4,41
gemessene / unabhängige Reflexe	4108 / 3071
Vollständigkeit zu $\theta = 30,54^\circ$	0,976
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$

Parameter	148
Goodness-of-fit gegen $F^2$	0,994
$R$ mit ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0,0295$ ; $wR2 = 0,0612$
$R$ (alle Daten)	$R1 = 0,0516$ ; $wR2 = 0,0708$
Restelektronendichte max / min [ $e/\text{\AA}^3$ ]	1,223 / -0,809
CCDC	670386

### 6.1.4 Kristall- und Strukturdaten von $[(^i\text{BuTe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$

#### Liste 8: Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{F}_6\text{S}_2\text{Te}_4$
Molare Masse (g/mol)	1036,99
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten a, b, c ( $\text{\AA}$ )	7,904(4); 9,750(5); 10,916(5)
Winkel $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ ( $^\circ$ )	85,046(10); 88,275(12); 68,728(9)
Zellvolumen ( $\text{\AA}^3$ )	781,0(6)
Z	2
Kristalldimension (mm)	0,2; 0,07; 0,03
Farbe und Kristallform	schwarze Nadeln
Wellenlänge ( $\text{\AA}$ )	0,71073
Messtemperatur ( $^\circ\text{C}$ )	-100
Messbereich ( $^\circ$ )	$1,87 < \theta < 25,08$
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9$ , $-11 \leq k \leq 11$ , $-12 \leq l \leq 12$
F(000)	486
Röntgenographische Dichte ( $\text{g/cm}^3$ )	2,205
Absorptionskoeffizient ( $\text{mm}^{-1}$ )	3,897
gemessene / unabhängige Reflexe	6266 / 5217
Vollständigkeit zu $\theta = 25,08^\circ$	0,973

Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$
Parameter	169
Goodness-of-fit gegen $F^2$	1,085
$R$ mit ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0,0626$ ; $wR2 = 0,1804$
$R$ (alle Daten)	$R1 = 0,0743$ ; $wR2 = 0,1887$
Restelektronendichte max / min [ $e/\text{\AA}^3$ ]	3,294 / -3,185
CCDC	670387

### 6.1.5 Kristall- und Strukturdaten von $[(\text{MeSe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$

#### Liste 9: Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{F}_6\text{S}_2\text{Se}_4$
Molare Masse (g/mol)	674,12
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten a, b, c ( $\text{\AA}$ )	7,173(5); 7,455(5); 9,880(5)
Winkel $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ ( $^\circ$ )	76,932(5); 75,714(5); 64,608(5)
Zellvolumen ( $\text{\AA}^3$ )	458,1(5)
Z	2
Farbe und Kristallform	orangefarbene Parallelepipet
Wellenlänge ( $\text{\AA}$ )	0,71073
Messtemperatur ( $^\circ\text{C}$ )	-100
Messbereich ( $^\circ$ )	$2,15 < \theta < 27,54$
Indexbereich	$-7 \leq h \leq 9$ , $-6 \leq k \leq 9$ , $-12 \leq l \leq 12$
F(000)	318
Röntgenographische Dichte ( $\text{g/cm}^3$ )	2,443
Absorptionskoeffizient ( $\text{mm}^{-1}$ )	8,313
gemessene / unabhängige Reflexe	2088 / 1551
Vollständigkeit zu $\theta = 27,54^\circ$	0,985

Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$
Parameter	111
Goodness-of-fit gegen $F^2$	1,043
$R$ mit ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0,0363$ ; $wR2 = 0,0835$
$R$ (alle Daten)	$R1 = 0,059$ ; $wR2 = 0,0956$
Restelektronendichte max / min [ $e/\text{\AA}^3$ ]	1,044 / -0,57
CCDC	670388

### 6.1.6 Kristall- und Strukturdaten von $[(\text{EtSe})_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$

#### Liste 10: Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{F}_6\text{S}_2\text{Se}_4$
Molare Masse (g/mol)	730,23
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3$
Gitterkonstanten a, b, c ( $\text{\AA}$ )	13,7305(**); 13,7305(**); 29,2345(**)
Winkel $\gamma$ ( $^\circ$ )	120,000(*)
Zellvolumen ( $\text{\AA}^3$ )	4773,08(**)
Farbe und Kristallform	orangefarbene Quader
Wellenlänge ( $\text{\AA}$ )	0,71073
Messtemperatur ( $^\circ\text{C}$ )	-100
F(000)	3150,0
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$
Parameter	113
GooF Goodness-of-fit gegen $F^2$	1,594
$R$ mit ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0,1577$ ; $wR2 = 0,4919$
$R$ (alle Daten)	$R1 = 0,2627$

**6.1.7 Kristall- und Strukturdaten von [(MeSe)<sub>3</sub><sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>]****Liste 11:** Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung (vgl. Laitinen *et al.*<sup>34</sup>)

Summenformel	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>6</sub> SbSe <sub>3</sub>
Molare Masse (g/mol)	616,45
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Gitterkonstanten a, b, c (Å)	7,0048(10); 19,684(4); 11,1987(13)
Winkel β (°)	101,428(15)
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	1513,5(4)
Z	4
Kristalldimension (mm)	0,25; 0,1; 0,03
Farbe und Kristallform	orangefarbene Nadeln
Wellenlänge (Å)	0,71073
Messtemperatur (°C)	-100
Messbereich (°)	2,07 < θ < 30,54
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 8, -28 ≤ k ≤ 28, -13 ≤ l ≤ 16
F(000)	1128
Röntgenographische Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	2,705
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	10,059
gemessene / unabhängige Reflexe	4550 / 3774
Vollständigkeit zu θ = 30,54°	0,986
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen F <sup>2</sup>
Parameter	155
Goodness-of-fit gegen F <sup>2</sup>	1,067
R mit (I > 2σ(I))	R1 = 0,0215; wR2 = 0,0425
R (alle Daten)	R1 = 0,0331; wR2 = 0,0468
Restelektronendichte max / min [e/Å <sup>3</sup> ]	0,626 / -0,657



### 6.1.8 Kristall- und Strukturdaten von $[(C_5H_{10}Te_2)_4^{2+}(TfO^-)_2]$

**Liste 12:** Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel	$C_{22}H_{40}O_6F_6S_2Te_8$
Molare Masse (g/mol)	1599,48
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten a, b, c (Å)	14,395(7); 19,117(9); 7,392(4)
Winkel $\beta$ (°)	99,844(12)
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	2004,2(18)
Z	2
Kristalldimension (mm)	0,15; 0,03; 0,01
Farbe und Kristallform	schwarze Plättchen
Wellenlänge (Å)	0,71073
Messtemperatur (°C)	-140
Messbereich (°)	$1,44 < \theta < 24,06$
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 16, -20 \leq k \leq 20, -8 \leq l \leq 8$
F(000)	1736
Röntgenographische Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	3,144
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	6,059
gemessene / unabhängige Reflexe	3161 / 2197
Vollständigkeit zu $\theta = 24,06^\circ$	0,993
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$
Parameter	204
Goodness-of-fit gegen $F^2$	1,186
R mit ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0,0538; wR2 = 0,1166
R (alle Daten)	R1 = 0,0873; wR2 = 0,1445
Restelektronendichte max / min [e/Å <sup>3</sup> ]	2,828 / -3,017

**Liste 13:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $[(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Te}_2)_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$ .  $U(\text{eq})$  ist definiert als  $1/3$  des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C1	-0,13203	0,93536	0,25706	0,02142
H1A	-0,16551	0,93393	0,36337	
H1B	-0,17841	0,94931	0,14826	
C2	-0,09714	0,86172	0,22489	0,02481
C3	-0,03594	0,86122	0,07038	0,02842
H3A	-0,07420	0,87941	-0,04403	
H3B	-0,01867	0,81230	0,04727	
C4	-0,04290	0,82980	0,39542	0,03353
H4A	0,01405	0,85747	0,43714	
H4B	-0,02504	0,78184	0,36945	
H4C	-0,08213	0,82917	0,49147	
C5	-0,18459	0,81783	0,15372	0,03586
H5A	-0,16607	0,76892	0,14208	
H5B	-0,21467	0,83547	0,03342	
H5C	-0,22906	0,82096	0,24006	
C6	0,32582	0,85553	0,09804	0,08208
H6A	0,31027	0,89931	0,15790	
H6B	0,35091	0,82159	0,19536	
C7	0,40177	0,87064	-0,02344	0,05518
C8	0,36522	0,92339	-0,17257	0,02996
H8A	0,41604	0,93400	-0,24327	
H8B	0,34928	0,96735	-0,11401	
C9	0,44069	0,80592	-0,09515	0,08063
H9A	0,38926	0,77894	-0,16678	
H9B	0,47200	0,77755	0,00792	
H9C	0,48638	0,81877	-0,17370	

C10	0,48374	0,90614	0,11126	0,10811
H10A	0,50943	0,87294	0,20800	
H10B	0,45963	0,94745	0,16666	
H10C	0,53356	0,92028	0,04359	
C11	0,35480	0,13020	0,40064	0,06245
F1	0,34244	0,14720	0,56101	0,14825
F2	0,33733	0,18331	0,28172	0,09391
F3	0,44729	0,11058	0,41309	0,06098
O1	0,18881	0,07753	0,32234	0,06079
O2	0,31516	-0,00072	0,43828	0,10645
O3	0,29920	0,04534	0,12891	0,04238
S1	0,28126	0,05358	0,31078	0,04221
Te1	-0,02419	1,01476	0,30743	0,02068
Te2	0,09291	0,92340	0,13474	0,02143
Te3	0,19909	0,81329	-0,06924	0,05308
Te4	0,24351	0,88796	-0,35839	0,03174

**Liste 14:** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $[(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Te}_2)_4^{2+}(\text{TfO}^-)_2]$ . Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $-2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	0,03172	0,01523	0,01765	0,00813	0,00516	-0,00583
H1A	0,02571					
H1B	0,02571					
C2	0,03233	0,02229	0,02052	0,00243	0,00653	-0,00880
C3	0,03434	0,00876	0,04357	-0,00620	0,01065	-0,00224
H3A	0,03410					
H3B	0,03410					
C4	0,03489	0,02317	0,04817	0,01169	0,02310	0,01294
H4A	0,05030					

---

H4B	0,05030					
H4C	0,05030					
C5	0,04490	0,03243	0,03404	-0,00242	0,01751	-0,00063
H5A	0,05379					
H5B	0,05379	0,04530	0,02673	0,01596	0,01315	0,02558
H5C	0,05379					
C6	0,06849	0,11256	0,06501	0,06790	0,01087	0,06220
H6A	0,09850					
H6B	0,09850					
C7	0,04513	0,09165	0,02872	0,01906	0,00626	0,01899
C8	0,03119	0,02899	0,03057	-0,00542	0,00775	0,00388
H8A	0,03595					
H8B	0,03595					
C9	0,06955	0,06372	0,12918	0,05227	0,07541	0,05478
H9A	0,12094					
H9B	0,12094					
H9C	0,12094					
C10	0,04384	0,22372	0,05413	0,01515	0,00087	0,04615
H10A	0,16217					
H10B	0,16217					
H10C	0,16217					
C11	0,01365	0,13862	0,03303	-0,02955	-0,00185	-0,00848
F1	0,03817	0,31599	0,09109	-0,13413	0,01246	-0,02223
F2	0,05428	0,05895	0,16427	-0,03357	0,00666	-0,00595
F3	0,02580	0,09338	0,06841	-0,02855	0,02125	-0,02173
O1	0,02619	0,12251	0,03227	0,01342	0,00107	-0,02415
O2	0,05929	0,14624	0,10384	0,09073	-0,01441	-0,01849
O3	0,05615	0,03827	0,03166	-0,00190	0,00451	0,00386

S1	0,03171	0,06461	0,02881	0,01195	0,00089	-0,02054
Te1	0,02200	0,02350	0,01716	0,00149	0,00510	-0,00296
Te2	0,02130	0,02565	0,01828	0,00432	0,00607	0,00224
Te3	0,05341	0,02534	0,09182	0,02730	0,04460	0,01625
Te4	0,03554	0,03081	0,03029	-0,00711	0,00972	-0,00580

### 6.1.9 Kristall- und Strukturdaten von $[(C_{10}H_{20}Te_4)^{2+}(TfO^-)_2]$

**Liste 15:** Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel	$C_{12}H_{20}O_6F_6S_2Te_4$
Molare Masse (g/mol)	948,81
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten a, b, c (Å)	10,77(13); 8,25(8); 15,2(2)
Winkel $\beta$ (°)	98,6(3)
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	1333,1(3)
Z	4
Farbe und Kristallform	rotschwarze Quader
Wellenlänge (Å)	0,71073
Messtemperatur (°C)	-140
Messbereich (°)	$1,91 < \theta < 25,08$
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 10, -9 \leq k \leq 9, -17 \leq l \leq 18$
F(000)	812
Röntgenographische Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	2,233
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	4,546
gemessene / unabhängige Reflexe	2200 / 1170
Vollständigkeit zu $\theta = 25,08^\circ$	0,929
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$
Parameter	138

Goodness-of-fit gegen $F^2$	1,27
$R$ mit ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0,1339$ ; $wR2 = 0,3117$
$R$ (alle Daten)	$R1 = 0,2113$ ; $wR2 = 0,3413$
Restelektronendichte max / min [ $e/\text{\AA}^3$ ]	2,189 / -2,869

**Liste 16:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $[(C_{10}H_{20}Te_4)^{2+}(TfO^-)_2]$ .  $U(\text{eq})$  ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	Z	U(eq)
Te1	0,09622	0,12049	0,61804	0,03521
Te2	-0,01773	0,25017	0,46300	0,03519
S3	0,21075	0,76545	0,79246	0,04258
F1	0,46719	0,73035	0,80509	0,16401
O2	0,23231	0,94460	0,78515	0,10076
C3	0,17706	0,23370	0,42345	0,10984
C1	0,28171	0,09201	0,56101	0,10752
O1	0,10745	0,69819	0,72938	0,05704
C2	0,28301	0,24251	0,47908	0,07170
F2	0,35000	0,51708	0,74747	0,11108
F3	0,34982	0,73492	0,66156	0,07599
O3	0,22620	0,71230	0,88363	0,07229
C5	0,40668	0,19802	0,44020	0,06880
C4	0,30408	0,40619	0,53274	0,04539
C6	0,35541	0,68977	0,75045	0,05592

**Liste 17:** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $[(C_{10}H_{20}Te_4)^{2+}(TfO^-)_2]$ . Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $-2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Te1	0,03936	0,03907	0,02582	0,00031	0,00041	0,00245
Te2	0,03744	0,03362	0,03083	0,00485	-0,00687	0,00277
S3	0,04892	0,03843	0,03866	0,00890	0,00087	0,00275
F1	0,14358	0,22843	0,13337	0,04366	0,06428	0,06407

O2	0,13803	0,03852	0,11812	0,09794	-0,00562	0,03514
C3	0,08447	0,07281	0,20788	-0,03469	0,13830	-0,00094
C1	0,18134	0,04627	0,13485	0,00780	0,15390	0,02445
O1	0,00604	0,12343	0,02626	-0,04696	-0,04781	-0,02704
C2	0,02012	0,05887	0,14851	0,00957	0,05314	0,01002
F2	0,26448	0,07100	0,00001	0,00847	0,02716	0,08380
F3	0,07696	0,10263	0,05958	0,01392	0,04676	0,04005
O3	0,12446	0,06032	0,05093	0,04019	0,07461	0,03303
C5	0,07076	0,06688	0,07846	-0,02796	0,04286	-0,03941
C4	0,06658	0,03824	0,03769	-0,03968	0,02852	-0,02383
C6	0,03034	0,11816	0,00001	0,06021	-0,06055	-0,02002

### 6.1.10 Kristall- und Strukturdaten von "Me<sub>3</sub>Te<sub>3</sub><sup>+</sup>"

#### Liste 18: Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel	nicht bekannt
Molare Masse (g/mol)	nicht bekannt
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>
Gitterkonstanten a, b, c (Å)	14,83(3); 4,522(9); 11,75(3)
Winkel β (°)	102,79(6)
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	768(3)
Z	8
Farbe und Kristallform	schwarz-silberne Plättchen
Wellenlänge (Å)	0,71073
Messtemperatur (°C)	-100
Messbereich (°)	2,82 < θ < 30,50
Indexbereich	-19<=h<=20, -6<=k<=5, -16<=l<=16
F(000)	2208

Röntgenographische Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	10,771
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	22,604
gemessene / unabhängige Reflexe	1162 / 1065
Vollständigkeit zu $\theta = 30,50^\circ$	0,991
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen F <sup>2</sup>
Parameter	23
Goodness-of-fit gegen F <sup>2</sup>	1,245
<i>R</i> mit ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0,1618; wR2 = 0,3725
<i>R</i> (alle Daten)	R1 = 0,1683; wR2 = 0,3748
Restelektronendichte max / min [e/Å <sup>3</sup> ]	13,712 / -13,406

### 6.1.11 Kristall- und Strukturdaten von "Me<sub>3</sub>Te<sub>3</sub><sup>+</sup>/Me<sub>5</sub>Te<sub>5</sub><sup>+</sup>"

#### Liste 19: Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel	nicht bekannt
Molare Masse (g/mol)	nicht bekannt
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten a, b, c (Å)	9,087(6); 19,058(13); 31,16(2)
Winkel $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ (°)	94,152(15); 92,119(16); 93,780(15)
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	5365(6)
Z	2
Farbe und Kristallform	lila-silberne Plättchen
Wellenlänge (Å)	0,71073
Messtemperatur (°C)	-100
Messbereich (°)	0,66 < $\theta$ < 30,62
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -27 ≤ k ≤ 27, -36 ≤ l ≤ 44
F(000)	1780
Röntgenographische Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	1,266



Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	2,797
gemessene / unabhängige Reflexe	31614 / 7895
Vollständigkeit zu $\theta = 30,62^\circ$	0,957
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen F <sup>2</sup>
Reflexe / restraints / Parameter	215
GooF Goodness-of-fit gegen F <sup>2</sup>	1,033
<i>R</i> mit ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0,2540; wR2 = 0,5535
<i>R</i> (alle Daten)	R1 = 0,4494; wR2 = 0,6556
Restelektronendichte max / min [e/Å <sup>3</sup> ]	11,578 / -6,376

### 6.1.12 Kristall- und Strukturdaten von [(CF<sub>3</sub>Te)<sub>4</sub><sup>2+</sup>(SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2HF

#### Liste 20: Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> F <sub>26</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>
Molare Masse (g/mol)	1297,92
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterkonstanten a, b, c (Å)	9,6474(18); 10,078(2); 13,827(3)
Winkel $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ (°)	92,710(4); 106,881(4); 106,566(4)
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	1220,6(4)
Z	2
Kristalldimension (mm)	0,15; 0,5; 0,3
Farbe und Kristallform	schwarze Nadeln
Wellenlänge (Å)	0,71073
Messtemperatur (°C)	-140
Messbereich (°)	1,55 < $\theta$ < 30,08
Indexbereich	-13<=h<=12, -14<=k<=14, -19<=l<=19
F(000)	1140
Röntgenographische Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	3,532

Absorptionskoeffizient ( $\text{mm}^{-1}$ )	7,09
gemessene / unabhängige Reflexe	6987 / 5400
Vollständigkeit zu $\theta = 30,08^\circ$	0,974
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$
Parameter	331
Goodness-of-fit gegen $F^2$	1,306
$R$ mit ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0,0314$ ; $wR2 = 0,0560$
$R$ (alle Daten)	$R1 = 0,0491$ ; $wR2 = 0,0719$
Restelektronendichte max / min [ $\text{e}/\text{\AA}^3$ ]	1,355 / -1,03

**Liste 21:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $[(\text{CF}_3\text{Te})_4^{2+}(\text{SbF}_6^-)_2] \cdot 2\text{HF}$ .  $U(\text{eq})$  ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C1	1,11374	1,15046	0,31373	0,02101
C2	0,73993	0,80859	-0,00058	0,01822
C3	0,55249	0,65481	0,31171	0,02021
C4	1,05916	0,54593	0,33161	0,02215
F1	1,19996	1,25536	0,28286	0,04228
F2	0,98150	1,17448	0,30356	0,03164
F3	1,18054	1,14956	0,41149	0,04607
F4	0,87158	0,82223	-0,01825	0,02567
F5	0,66406	0,87629	-0,06421	0,02715
F6	0,65888	0,67387	-0,01820	0,02648
F7	0,52193	0,77206	0,29357	0,02835
F8	0,42583	0,54922	0,28071	0,02706
F9	0,61769	0,66102	0,41031	0,03605
F10	0,96056	0,44548	0,25815	0,03030
F11	1,12883	0,48498	0,40666	0,02681
F12	1,16492	0,62383	0,29621	0,03149

F13	0,83231	0,93265	0,38874	0,02816
H13	0,78342	0,95829	0,40534	
F14	0,92975	0,64415	0,12109	0,02313
H14	0,92250	0,58727	0,08872	
F31	0,47530	0,88683	0,05261	0,03233
F32	0,32578	0,67643	-0,10294	0,02695
F33	0,18425	0,85018	-0,05625	0,03163
F34	0,11152	0,58639	-0,01886	0,03682
F35	0,40580	0,62757	0,08598	0,03646
F36	0,25518	0,79189	0,13355	0,03051
F37	0,56605	0,26272	0,47914	0,03139
F38	0,81222	0,30003	0,42379	0,02628
F39	0,56802	0,33836	0,29645	0,03075
F40	0,40085	0,07941	0,31308	0,03313
F41	0,65789	0,04695	0,43996	0,02830
F42	0,64971	0,11272	0,25963	0,02656
Sb1	0,29308	0,73865	0,01520	0,01568
Sb2	0,60554	0,19174	0,36754	0,01646
Te1	1,08400	0,95287	0,22183	0,01490
Te2	0,77834	0,89903	0,16055	0,01385
Te3	0,70412	0,61524	0,22426	0,01385
Te4	0,94842	0,67581	0,39502	0,01662

**Liste 22:** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $[(\text{CF}_3\text{Te})_4^{2+}(\text{SbF}_6^-)_2] \cdot 2\text{HF}$ . Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $-2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	0,01910	0,01827	0,02219	-0,00155	0,00579	0,00208
C2	0,01949	0,01879	0,01936	0,00350	0,01080	0,00564
C3	0,01662	0,02611	0,02182	0,00774	0,00899	0,00897

---

C4	0,02558	0,02066	0,02058	0,00256	0,00283	0,01242
F1	0,04063	0,01388	0,07457	-0,00187	0,03365	-0,00249
F2	0,02100	0,02352	0,05011	-0,00682	0,01168	0,00805
F3	0,04785	0,04778	0,03120	-0,01741	-0,00184	0,01606
F4	0,02329	0,03364	0,02355	0,00360	0,01213	0,00942
F5	0,03158	0,03397	0,01667	0,00665	0,00285	0,01579
F6	0,02654	0,02224	0,02387	-0,00590	0,00663	0,00021
F7	0,02821	0,02606	0,03646	0,00278	0,01458	0,01291
F8	0,01819	0,02710	0,03943	0,01064	0,01395	0,00662
F9	0,03068	0,06461	0,01996	0,00504	0,00997	0,02380
F10	0,03273	0,02526	0,02649	-0,00594	-0,00123	0,01175
F11	0,03196	0,02827	0,02177	0,00418	0,00073	0,01968
F12	0,02614	0,03727	0,04086	0,01149	0,01834	0,01593
F13	0,02930	0,03292	0,02815	0,00241	0,00958	0,01847
H13	0,05000					
F14	0,02209	0,02141	0,02459	-0,00162	0,00715	0,00587
H14	0,05000					
F31	0,01890	0,02989	0,03854	-0,00672	0,00486	-0,00077
F32	0,02633	0,03148	0,02320	-0,00201	0,01181	0,00619
F33	0,02586	0,02911	0,03776	0,01052	0,00102	0,01368
F34	0,03150	0,01983	0,05540	-0,00862	0,02398	-0,00577
F35	0,05666	0,03926	0,02847	0,01302	0,01449	0,03538
F36	0,03752	0,03517	0,02738	-0,00032	0,01763	0,01753
F37	0,03884	0,02771	0,03321	-0,00387	0,01776	0,01372
F38	0,01460	0,02717	0,03113	-0,00056	0,00058	0,00510
F39	0,03172	0,02485	0,03948	0,00834	0,00935	0,01595
F40	0,01539	0,02942	0,04612	-0,00378	0,00495	0,00058
F41	0,03530	0,02268	0,03327	0,00789	0,01463	0,01420

F42	0,03179	0,02801	0,02399	-0,00093	0,01155	0,01355
Sb1	0,01466	0,01457	0,01789	0,00161	0,00511	0,00487
Sb2	0,01298	0,01540	0,01986	-0,00118	0,00369	0,00484
Te1	0,01247	0,01321	0,01824	0,00000	0,00471	0,00335
Te2	0,01298	0,01439	0,01441	0,00147	0,00360	0,00546
Te3	0,01308	0,01277	0,01537	0,00125	0,00454	0,00361
Te4	0,01554	0,01763	0,01670	0,00251	0,00348	0,00686

### 6.1.13 Kristall- und Strukturdaten von $[(CF_3Te)_3^+SbF_6^-] \cdot 1,3HF$

#### Liste 23: Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel	$C_3H_{1,3}F_{16,3}SbTe_3$
Molare Masse (g/mol)	851,57
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten a, b, c (Å)	8,695(4); 9,708(3); 9,960(3)
Winkel $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ (°)	99,287(12); 98,512(18); 96,712(15)
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	812,0(5)
Z	2
Kristalldimension (mm)	0,1; 0,05; 0,04
Farbe und Kristallform	rotbraune Parallelepipet
Wellenlänge (Å)	0,71073
Messtemperatur (°C)	-140
Messbereich (°)	$2,1 < \theta < 30,59$
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12, -13 \leq k \leq 13, -13 \leq l \leq 14$
F(000)	720
Röntgenographische Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	3,377
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	7,12
gemessene / unabhängige Reflexe	4831 / 4354

Vollständigkeit zu $\theta = 30,59^\circ$	0,966
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$
Parameter	215
Goodness-of-fit gegen $F^2$	1,024
$R$ mit ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0,0267$ ; $wR2 = 0,060$
$R$ (alle Daten)	$R1 = 0,0307$ ; $wR2 = 0,062$
Restelektronendichte max / min [ $e/\text{\AA}^3$ ]	1,931 / -1,281

**Liste 24:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $[(\text{CF}_3\text{Te})_3^+\text{SbF}_6^-] \cdot 1,3\text{HF}$ .  $U(\text{eq})$  ist definiert als  $1/3$  des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C1	0,75776	0,22578	0,80026	0,02476
C2	0,20038	0,11249	0,60466	0,03171
C3	0,22770	0,60438	0,61773	0,02788
F1	0,86560	0,31758	0,89071	0,05407
F2	0,81380	0,10618	0,78046	0,05489
F2	0,74432	0,27401	0,68233	0,03774
F4	0,15306	0,07762	0,71422	0,05448
F5	0,24995	0,00754	0,53910	0,09439
F6	0,07735	0,14555	0,52959	0,08655
F71	0,20314	0,52783	0,49131	
F72	0,12326	0,56009	0,50176	
F82	0,21812	0,72798	0,67531	
F81	0,11904	0,69394	0,61882	
F91	0,36367	0,68894	0,63645	
F92	0,36691	0,60242	0,57781	
F10	0,38378	0,16538	0,16020	0,04020
F11	0,06885	0,12223	0,12248	0,03776
F12	0,21985	0,28242	-0,01988	0,04643

F13	0,37614	0,44215	0,21060	0,05142
F14	0,23820	0,27355	0,35492	0,06536
F15	0,06456	0,39090	0,17308	0,04528
F16	0,76566	0,11262	1,07196	0,05617
F17	0,48121	0,08210	0,41170	0,07510
Sb1	0,22622	0,28009	0,16839	0,01774
Te1	0,53710	0,20363	0,88123	0,02055
Te2	0,38906	0,29784	0,65875	0,01740
Te3	0,19932	0,47115	0,77370	0,02690

**Liste 25:** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $[(\text{CF}_3\text{Te})_3^+\text{SbF}_6^-] \cdot 1,3\text{HF}$ . Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $-2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	0,02091	0,03120	0,02637	0,01205	0,00763	0,00691
C2	0,03116	0,03017	0,02828	0,00877	-0,00465	-0,01062
C3	0,02823	0,02302	0,03391	0,00987	0,00312	0,00607
F1	0,02394	0,08493	0,04341	0,00143	0,00383	-0,01616
F2	0,05164	0,04761	0,09144	0,03971	0,04541	0,03363
F3	0,02735	0,06130	0,03750	0,03196	0,01473	0,01564
F4	0,05758	0,05310	0,04671	0,01740	0,00762	-0,02663
F5	0,08329	0,04814	0,12744	-0,05151	0,04197	-0,02672
F6	0,05860	0,07600	0,10549	0,06228	-0,05514	-0,04605
F71	0,04120					
F72	0,06061					
F82	0,07438					
F81	0,02717					
F91	0,04991					
F92	0,04313					
F10	0,02591	0,03760	0,06419	0,01697	0,01257	0,01669

F11	0,02346	0,02485	0,06735	0,01776	0,00682	0,00130
F12	0,03355	0,08634	0,02337	0,02588	0,00457	0,00314
F13	0,02895	0,02860	0,08595	0,00732	-0,01406	-0,00519
F14	0,03997	0,14203	0,01858	0,02054	0,00673	0,02111
F15	0,02739	0,03044	0,07081	-0,00838	-0,00415	0,01505
F16	0,02608	0,09979	0,05596	0,04844	0,00649	0,01649
F17	0,08441	0,08736	0,05909	0,02280	0,00781	0,02760
Sb1	0,01650	0,01984	0,01772	0,00549	0,00197	0,00440
Te1	0,01611	0,02858	0,01840	0,00852	0,00338	0,00266
Te2	0,01488	0,01996	0,01670	0,00430	0,00135	0,00021
Te3	0,02531	0,03744	0,02424	0,01279	0,00779	0,01574

### 6.1.14 Kristall- und Strukturdaten von $[(CF_3Te)_5^+SbF_6^-] \cdot HF$

#### Liste 26: Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel	$C_5HF_{22}SbTe_5$
Molare Masse (g/mol)	1238,78
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten a, b, c (Å)	9,225(2); 18,396(5); 14,044(4)
Winkel $\beta$ (°)	99,397(9)
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	2351,3(11)
Z	4
Kristalldimension (mm)	0,1; 0,05; 0,05
Farbe und Kristallform	rote Nadeln
Wellenlänge (Å)	0,71073
Messtemperatur (°C)	-140
Messbereich (°)	$1,84 < \theta < 28,03$
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 12, -23 \leq k \leq 24, -18 \leq l \leq 18$



F(000)	2120
Röntgenographische Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	3,443
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	7,41
gemessene / unabhängige Reflexe	5673 / 5082
Vollständigkeit zu $\theta = 28,03^\circ$	0,997
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen F <sup>2</sup>
Parameter	298
Goodness-of-fit gegen F <sup>2</sup>	1,262
<i>R</i> mit ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0,0427; wR2 = 0,0867
<i>R</i> (alle Daten)	R1 = 0,0482; wR2 = 0,0882
Restelektronendichte max / min [e/Å <sup>3</sup> ]	2,091 / -1,121

**Liste 27:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (pm<sup>2</sup> x 10<sup>-1</sup>) für [(CF<sub>3</sub>Te)<sub>5</sub><sup>+</sup>SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>•HF. U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C1	1,15541	0,06718	0,33785	0,03916
C2	0,65100	0,04849	0,25006	0,03941
C3	0,57638	0,13573	0,54642	0,03383
C4	0,62020	0,40605	0,50000	0,03761
C5	0,09373	0,39210	0,42712	0,04399
F1	1,17738	0,04942	0,43013	0,05124
F2	1,11724	0,00764	0,28854	0,07977
F3	1,28270	0,09010	0,31653	0,07523
F4	0,59058	0,10725	0,20593	0,07572
F5	0,54215	0,00819	0,27177	0,05491
F6	0,72080	0,01190	0,19005	0,04334
F7	0,50752	0,17108	0,60894	0,05588
F8	0,50063	0,07864	0,51463	0,09816
F9	0,69707	0,11232	0,60059	0,05781

F10	0,74503	0,37689	0,47927	0,06778
F11	0,57518	0,45549	0,43324	0,04759
F12	0,65314	0,43871	0,58469	0,05096
F13	0,09406	0,46010	0,43981	0,09084
F14	-0,03279	0,38135	0,36660	0,09565
F15	0,08546	0,35812	0,50189	0,12576
F21	0,25300	0,10452	0,67151	0,04357
F22	-0,01227	0,12189	0,57072	0,04232
F23	0,03938	0,15486	0,76001	0,04952
F24	-0,02064	0,25660	0,63118	0,04504
F25	0,24881	0,24241	0,73169	0,04653
F26	0,20180	0,21397	0,54589	0,03864
F27	-0,27245	0,29129	0,66595	0,04282
Sb1	0,12040	0,18142	0,65145	0,02679
Te1	0,99481	0,15408	0,30336	0,03161
Te2	0,79863	0,07587	0,38456	0,02724
Te3	0,62534	0,20488	0,42768	0,02570
Te4	0,45267	0,32203	0,50884	0,02399
Te5	0,26499	0,35577	0,34734	0,03337

**Liste 28:** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $[(\text{CF}_3\text{Te})_5^+\text{SbF}_6^-]\cdot\text{HF}$ . Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $-2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	0,03601	0,04596	0,03682	0,00916	0,00984	0,02009
C2	0,04479	0,03569	0,03757	-0,01186	0,00621	0,00752
C3	0,03617	0,02717	0,03933	0,00505	0,00969	0,00688
C4	0,03081	0,02580	0,06326	-0,00002	0,02863	0,00382
C5	0,03682	0,05179	0,04671	0,01499	0,01683	0,02537
F1	0,04899	0,06493	0,04061	0,01914	0,00974	0,02466

---

F2	0,11039	0,05932	0,06539	-0,01353	0,00177	0,05206
F3	0,04242	0,10218	0,08596	0,04966	0,02503	0,02661
F4	0,11105	0,05029	0,04975	-0,01332	-0,03471	0,03105
F5	0,02937	0,06929	0,06491	-0,02698	0,00425	0,00676
F6	0,04915	0,04282	0,03917	-0,01632	0,01052	-0,00489
F7	0,05590	0,04871	0,07335	0,02099	0,04136	0,01449
F8	0,17032	0,05628	0,05631	0,01168	-0,01596	-0,06867
F9	0,04831	0,08724	0,04156	0,02664	0,01832	0,03051
F10	0,03945	0,03408	0,14188	-0,00880	0,05075	-0,00321
F11	0,04890	0,03599	0,06481	0,00926	0,02992	-0,00340
F12	0,05007	0,03673	0,06463	-0,01117	0,00505	-0,00937
F13	0,09123	0,05530	0,14470	-0,01968	0,07503	0,01621
F14	0,03577	0,14368	0,11070	-0,00277	0,02153	0,00956
F15	0,13758	0,16191	0,10653	0,09675	0,10558	0,11332
F21	0,03882	0,04214	0,05109	0,01197	0,01133	-0,00112
F22	0,03281	0,04858	0,04467	-0,01301	0,00368	-0,01486
F23	0,05843	0,06072	0,03655	-0,00212	0,02903	-0,01965
F24	0,03603	0,04222	0,06004	-0,00047	0,01724	0,00792
F25	0,04074	0,05189	0,04470	-0,01135	0,00022	-0,02007
F26	0,03897	0,04662	0,03296	0,01105	0,01372	-0,00136
F27	0,03260	0,04981	0,04711	-0,00227	0,00966	0,00174
Sb1	0,02460	0,03173	0,02590	-0,00206	0,00967	-0,00826
Te1	0,03310	0,03222	0,02997	0,00445	0,00649	0,00983
Te2	0,03309	0,02101	0,02699	-0,00175	0,00305	0,00634
Te3	0,03178	0,02116	0,02371	-0,00015	0,00323	0,00378
Te4	0,02638	0,02297	0,02436	-0,00102	0,00932	0,00085
Te5	0,03510	0,04165	0,02522	0,00333	0,01048	0,00994

---

**6.1.15 Kristall- und Strukturdaten von [C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>S<sub>2</sub>•NO<sup>+</sup>TfO<sup>-</sup>]****Liste 29:** Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> F <sub>3</sub> S <sub>3</sub> N
Molare Masse (g/mol)	353,49
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>
Gitterkonstanten a, b, c (Å)	27,469(10); 8,375(3); 16,151(6)
Winkel β (°)	106,749(7)
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	3558(2)
Z	8
Farbe und Kristallform	grüne Prismen
Wellenlänge	0,71073
Messtemperatur (°C)	-140
Messbereich (°)	1,55 < θ < 21,99
Indexbereich	-28<=h<=28, -7<=k<=8, -15<=l<=16
F(000)	1616
Röntgenographische Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	1,439
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0,459
gemessene / unabhängige Reflexe	2165 / 1334
Vollständigkeit zu θ = 21,99°	0,993
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen F <sup>2</sup>
Parameter	206
Goodness-of-fit gegen F <sup>2</sup>	1,035
R mit (I > 2σ(I))	R1 = 0,0691; wR2 = 0,158
R (alle Daten)	R1 = 0,1198; wR2 = 0,2131
Restelektronendichte max / min [e/Å <sup>3</sup> ]	0,857 / -0,472

**Liste 30:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $[\text{neoPent}_2\text{S}_2 \cdot \text{NO}^+\text{TfO}^-]$ .  $U(\text{eq})$  ist definiert als  $1/3$  des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C1	0,30863	0,07684	0,33124	0,03252
H1A	0,32041	-0,00370	0,29836	
H1B	0,27203	0,06657	0,31829	
C2	0,32168	0,24345	0,30388	0,02722
C3	0,29312	0,25804	0,20841	0,03441
H3A	0,29942	0,36122	0,18772	
H3B	0,25734	0,24551	0,20065	
H3C	0,30456	0,17660	0,17657	
C4	0,30369	0,37214	0,35517	0,03596
H4A	0,32064	0,35894	0,41567	
H4B	0,26764	0,36286	0,34536	
H4C	0,31148	0,47560	0,33675	
C5	0,37912	0,25772	0,31715	0,03913
H5A	0,39003	0,17379	0,28613	
H5B	0,39676	0,24898	0,37763	
H5C	0,38650	0,35930	0,29599	
C6	0,38194	-0,23276	0,55689	0,03480
H6A	0,38626	-0,13678	0,59188	
H6B	0,36992	-0,31645	0,58761	
C7	0,43348	-0,28173	0,54710	0,03912
C8	0,42671	-0,43444	0,49444	0,05335
H8A	0,40458	-0,41466	0,43746	
H8B	0,41210	-0,51522	0,52209	
H8C	0,45918	-0,47006	0,49046	
C9	0,46676	-0,31254	0,63922	0,06303
H9A	0,50002	-0,34533	0,63793	

H9B	0,45176	-0,39521	0,66502	
H9C	0,46942	-0,21644	0,67264	
C10	0,45743	-0,15131	0,50802	0,06027
H10A	0,45938	-0,05533	0,54132	
H10B	0,43717	-0,13219	0,44965	
H10C	0,49102	-0,18320	0,50815	
C11	0,41776	0,23616	0,71763	0,04326
N	0,26388	0,07972	0,48370	0,04484
O4	0,25187	-0,04200	0,49951	0,04204
F1	0,42895	0,11367	0,77173	0,08198
F2	0,44047	0,21163	0,65619	0,07708
F3	0,43861	0,36566	0,75953	0,06972
O1	0,33518	0,10192	0,63358	0,04252
O2	0,34445	0,38345	0,60962	0,05533
O3	0,33209	0,29162	0,74316	0,06087
S1	0,33777	0,04316	0,44577	0,03652
S2	0,33373	-0,19559	0,45464	0,03969
S3	0,34994	0,25631	0,67067	0,03386

**Liste 31:** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $[\text{neoPent}_2\text{S}_2 \cdot \text{NO}^+\text{TfO}^-]$ . Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $-2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	0,03139	0,03577	0,02824	0,00199	0,00516	-0,00436
H1A	0,03902					
H1B	0,03902					
C2	0,03037	0,01803	0,03562	0,00208	0,01326	-0,00478
C3	0,04055	0,03305	0,02923	0,00621	0,00941	0,00476
H3A	0,05162					
H3B	0,05162					

---

H3C	0,05162					
C4	0,03739	0,02896	0,04108	-0,00327	0,01060	0,00307
H4A	0,05394					
H4B	0,05394					
H4C	0,05394					
C5	0,03090	0,04375	0,04437	-0,00097	0,01342	-0,00274
H5A	0,05870					
H5B	0,05870					
H5C	0,05870					
C6	0,04023	0,03043	0,03461	0,00732	0,01214	0,00065
H6A	0,04176					
H6B	0,04176					
C7	0,03207	0,04344	0,04109	-0,00248	0,00934	-0,00388
C8	0,04698	0,04519	0,07155	-0,00162	0,02293	0,00607
H8A	0,08002					
H8B	0,08002					
H8C	0,08002					
C9	0,05076	0,06209	0,06386	0,00294	-0,00317	0,00283
H9A	0,09454					
H9B	0,09454					
H9C	0,09454					
C10	0,04234	0,06856	0,07465	0,01316	0,02442	-0,01130
H10A	0,09040					
H10B	0,09040					
H10C	0,09040					
C11	0,04761	0,03348	0,04754	0,00195	0,01187	-0,00405
N	0,04678	0,04417	0,04115	-0,00576	0,00882	0,00295
O4	0,03760	0,04637	0,04032	0,00107	0,00833	-0,00386

F1	0,07034	0,05402	0,09438	0,02852	-0,01953	-0,00193
F2	0,04283	0,09409	0,10068	-0,00903	0,03081	0,00926
F3	0,05719	0,05288	0,08236	-0,00956	-0,00649	-0,02108
O1	0,05212	0,03310	0,03905	-0,01145	0,00792	-0,00794
O2	0,04815	0,04392	0,06884	0,02110	0,00880	0,00219
O3	0,07424	0,05685	0,06615	-0,01755	0,04351	-0,00744
S1	0,04147	0,02836	0,03626	0,00208	0,00567	-0,00072
S2	0,03985	0,03110	0,04091	0,00078	0,00016	0,00065
S3	0,03508	0,03166	0,03623	-0,00109	0,01251	-0,00172

### 6.1.16 Kristall- und Strukturdaten von $[(C_3F_7)_2S_2]^+ [SbF_6]^-$

#### Liste 32: Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel	$C_6F_{20}S_2Sb$
Molare Masse (g/mol)	637,92
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$Cc$
Gitterkonstanten a, b, c (Å)	9,33(2); 9,51(2); 18,73(4)
Winkel $\beta$ (°)	93,53(6)
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	1658(7)
Z	4
Farbe und Kristallform	hellgelbe Nadeln
Wellenlänge	0,71073
Messtemperatur (°C)	-140
Messbereich (°)	$2,18 < \theta < 23,01$
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 8, -10 \leq k \leq 10, -20 \leq l \leq 20$
F(000)	1196
Röntgenographische Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	2,556
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	2,119



gemessene / unabhängige Reflexe	1935 / 1336
Vollständigkeit zu $\theta = 23,01^\circ$	0,993
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$
Parameter	233
Goodness-of-fit gegen $F^2$	1,071
$R$ mit ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0,0738$ ; $wR2 = 0,1793$
$R$ (alle Daten)	$R1 = 0,1180$ ; $wR2 = 0,2075$
Restelektronendichte max / min [ $e/\text{\AA}^3$ ]	2,201 / -0,947

**Liste 33:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $[(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{S}_2]^{++} \text{SbF}_6^-$ .  $U(\text{eq})$  ist definiert als  $1/3$  des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C1	0,06460	0,28625	0,35522	
C2	0,18044	0,27000	0,30902	
C3	0,11233	0,20300	0,23823	
C4	0,20589	0,21012	0,58861	
C5	0,08012	0,24123	0,64314	
C6	0,12520	0,25618	0,72561	
F23	0,03699	0,12808	0,91583	0,08828
F24	0,22930	0,37321	1,03506	0,15086
F25	0,31142	0,16458	0,96243	0,13343
F26	-0,03848	0,33466	0,98855	0,10644
F1	-0,02869	0,17678	0,35865	0,02677
F2	-0,03169	0,39962	0,33874	0,04800
F3	0,23873	0,15039	0,34460	0,03883
F4	0,25347	0,37369	0,31419	0,04718
F5	0,21944	0,17737	0,20110	0,03560
F6	0,01245	0,12217	0,22309	0,13837
F7	0,06673	0,32820	0,20532	0,04297

F8	0,28987	0,32742	0,58344	0,03352
F9	0,27515	0,10019	0,62016	0,05239
F10	0,00434	0,36102	0,62010	0,07820
F11	-0,01740	0,13018	0,64105	0,04898
F12	0,21604	0,37249	0,72329	0,05820
F13	-0,00032	0,28942	0,75704	0,13634
F14	0,21241	0,15353	0,75760	0,09902
F21	0,15177	0,36626	0,90500	0,03814
F22	0,08833	0,11771	1,05560	0,04561
S1	0,11374	0,15407	0,50522	0,03253
S2	0,12128	0,34192	0,45802	0,03023
Sb1	0,12180	0,24770	0,97934	0,02488

**Liste 34:** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $[(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{S}_2]^+ \text{SbF}_6^-$ . Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $-2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	0,03950					
C2	0,07805					
C3	0,05220					
C4	0,00885					
C5	0,00672					
C6	0,01802					
F23	0,17535	0,01098	0,07845	0,00591	0,00721	0,00509
F24	0,26248	0,09180	0,07849	0,05579	-0,14971	-0,13929
F25	0,13108	0,12407	0,15614	0,09090	0,09786	0,15362
F26	0,03370	0,17487	0,11469	0,08075	0,03631	-0,01792
F1	0,01962	0,02841	0,03311	0,01494	0,00846	-0,00109
F2	0,00195	0,01566	0,12623	0,00830	0,00260	0,00112
F3	0,03236	0,03831	0,04488	0,01557	-0,00525	-0,02334

F4	0,01736	0,08649	0,03900	-0,02691	0,01248	-0,04368
F5	0,01569	0,07306	0,01603	-0,02319	-0,01535	-0,00532
F6	0,20206	0,14564	0,07815	-0,10929	0,09554	-0,15734
F7	0,05756	0,05977	0,00782	0,00227	-0,02826	0,04237
F8	0,04001	0,04720	0,01545	-0,00401	0,01878	-0,01770
F9	0,10131	0,04642	0,00745	0,01198	-0,01285	0,02123
F10	0,08214	0,07951	0,07218	-0,03911	-0,00153	0,08044
F11	0,06553	0,03233	0,04836	0,03127	-0,00233	0,01074
F12	0,02078	0,09615	0,05404	-0,01260	-0,02707	0,02643
F13	0,06035	0,24543	0,10953	-0,07515	0,05601	-0,05524
F14	0,03775	0,14737	0,10976	-0,00558	-0,01312	0,04241
F21	0,06457	0,02266	0,02823	-0,00685	0,01123	0,00619
F22	0,03981	0,02391	0,07354	0,02284	0,00689	-0,00412
S1	0,05517	0,01942	0,02156	0,00265	-0,00941	-0,00653
S2	0,03207	0,02553	0,03437	-0,00654	0,01248	0,00488
Sb1	0,02370	0,01751	0,03324	0,00048	0,00015	0,00205

### 6.1.17 Kristall- und Strukturdaten von $[(C_3F_7)_2S_3F^+Sb_2F_{11}]^-$

#### Liste 35: Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel	$C_6F_{26}S_3Sb_2$
Molare Masse (g/mol)	905,72
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pna2_1$
Gitterkonstanten a, b, c (Å)	19,102(2); 11,4314(13); 10,0287(11)
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	2189,9(4)
Z	4
Kristalldimension (mm)	0,05; 0,05; 0,03
Farbe und Kristallform	azurblaue Quader

Wellenlänge	0,71073
Messtemperatur (°C)	-140
Messbereich (°)	2,08 < $\theta$ < 30,54
Indexbereich	-27<= $h$ <=26, -15<= $k$ <=16, -14<= $l$ <=14
F(000)	1680
Röntgenographische Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	2,747
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	2,967
gemessene / unabhängige Reflexe	6615 / 6183
Vollständigkeit zu $\theta = 30,54^\circ$	0,999
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen F <sup>2</sup>
Parameter	334
Goodness-of-fit gegen F <sup>2</sup>	1,09
R mit ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0,0231; wR2 = 0,0484
R (alle Daten)	R1 = 0,0266; wR2 = 0,0498
Restelektronendichte max / min [e/Å <sup>3</sup> ]	0,713 / -0,426

**Liste 36:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (pm<sup>2</sup> x 10<sup>-1</sup>) für [(C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S<sub>3</sub>F<sup>+</sup>Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]. U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C1	0,08152	0,42962	0,74280	0,02719
C2	0,05719	0,30732	0,79067	0,04085
C3	0,03239	0,48764	0,63938	0,03888
C4	0,36345	0,58628	0,81796	0,02689
C5	0,39915	0,68078	0,73191	0,03761
C6	0,41376	0,50938	0,90030	0,04822
F1	0,41580	0,22817	0,45534	0,03697
F2	0,28525	0,31684	0,48840	0,02739
F3	0,31389	0,20033	0,26984	0,02984
F4	0,41631	0,34630	0,21976	0,03425

---

F5	0,38819	0,46071	0,43978	0,03168
F6	0,28809	0,42622	0,25857	0,02768
F7	0,29223	0,64656	0,18788	0,03626
F8	0,19409	0,51002	0,09469	0,03294
F9	0,15707	0,45862	0,34017	0,03429
F10	0,25436	0,59426	0,43269	0,03042
F11	0,15812	0,68762	0,26290	0,03933
F21	0,08502	0,49930	0,85119	0,03871
F22	0,05153	0,23589	0,68872	0,05539
F23	-0,00321	0,31576	0,85333	0,06390
F24	0,10396	0,26527	0,87514	0,05595
F25	-0,03305	0,48551	0,68040	0,06404
F26	0,05118	0,59693	0,62194	0,05791
F27	0,03705	0,43083	0,52449	0,04804
F28	0,44999	0,57336	0,98503	0,06971
F29	0,24265	0,35035	0,89292	0,03386
F30	0,32048	0,64180	0,90477	0,04327
F31	0,35123	0,74686	0,67447	0,05609
F32	0,43673	0,62999	0,63707	0,04876
F33	0,44062	0,74613	0,80616	0,05313
F34	0,45767	0,45462	0,81849	0,06512
F35	0,37676	0,43278	0,96674	0,07804
S1	0,16786	0,41859	0,65796	0,02339
S2	0,22757	0,46754	0,81631	0,02119
S3	0,31344	0,49277	0,70061	0,02384
Sb1	0,21946	0,56281	0,26334	0,02054
Sb2	0,35612	0,32420	0,36080	0,01975

---

**Liste 37:** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $[(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{S}_3\text{F}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ . Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $-2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	0,01969	0,02815	0,03372	-0,01147	0,00714	-0,00318
C2	0,03659	0,03998	0,04598	-0,00055	0,01716	-0,01106
C3	0,02299	0,04369	0,04995	-0,00155	-0,00061	0,00154
C4	0,01925	0,03461	0,02681	-0,01179	-0,00387	0,00313
C5	0,02886	0,03407	0,04991	-0,01174	-0,00391	-0,00451
C6	0,04405	0,05093	0,04968	0,00059	-0,02473	-0,00141
F1	0,03482	0,03735	0,03873	0,00495	-0,00671	0,01145
F2	0,02732	0,03188	0,02298	-0,00230	0,00813	-0,00375
F3	0,03425	0,02306	0,03221	-0,00738	0,00006	-0,00221
F4	0,02808	0,04134	0,03334	0,00209	0,01285	0,00316
F5	0,02897	0,02700	0,03908	-0,00777	-0,00085	-0,00898
F6	0,03064	0,02631	0,02608	-0,00158	-0,00029	0,00708
F7	0,03934	0,03259	0,03686	0,00855	0,00442	-0,00897
F8	0,03853	0,03902	0,02126	-0,00350	-0,00746	0,00378
F9	0,03089	0,03905	0,03293	0,00102	0,00586	-0,00838
F10	0,03623	0,03287	0,02216	-0,00624	-0,00722	0,00535
F11	0,04254	0,03452	0,04093	-0,00658	-0,00795	0,01725
F21	0,03311	0,04470	0,03834	-0,02168	0,01238	-0,00754
F22	0,06118	0,03234	0,07264	-0,01772	0,01509	-0,01859
F23	0,04910	0,06173	0,08088	0,00052	0,03741	-0,01778
F24	0,05945	0,05543	0,05296	0,02304	0,01152	-0,00445
F25	0,02588	0,08734	0,07890	0,00228	0,00898	0,00704
F26	0,04956	0,03877	0,08541	0,00978	-0,01363	0,00490
F27	0,03515	0,06981	0,03916	-0,00717	-0,00824	-0,00533
F28	0,06185	0,08699	0,06028	-0,01394	-0,04098	0,00259
F29	0,04615	0,02721	0,02822	0,00786	-0,00068	0,00388

F30	0,02886	0,06383	0,03712	-0,03090	0,00303	0,00016
F31	0,05333	0,03591	0,07903	0,00595	-0,02076	-0,00163
F32	0,03985	0,06251	0,04393	-0,01221	0,00976	-0,01647
F33	0,04185	0,04754	0,07001	-0,02227	-0,00847	-0,01452
F34	0,04622	0,05792	0,09123	-0,01591	-0,02228	0,02689
F35	0,09404	0,08619	0,05389	0,03401	-0,04046	-0,02058
S1	0,02083	0,02817	0,02117	-0,00439	0,00254	-0,00253
S2	0,02504	0,02081	0,01772	-0,00036	0,00053	0,00145
S3	0,02109	0,03134	0,01908	-0,00657	-0,00014	-0,00216
Sb1	0,02267	0,02122	0,01773	-0,00003	-0,00117	0,00169
Sb2	0,01879	0,01944	0,02101	-0,00107	0,00244	0,00045

### 6.1.18 Kristall- und Strukturdaten von $\text{Me}_2\text{Se}_2\cdot 2\text{I}_2$

#### Liste 38: Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel	$\text{C}_2\text{H}_6\text{Se}_2\text{I}_4$
Molare Masse (g/mol)	695,61
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten a, b, c (Å)	6,5260(10); 8,5911(14); 11,155(3)
Winkel $\beta$ (°)	103,84(3)
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	607,2(2)
Z	4
Farbe und Kristallform	schwarze Nadeln
Wellenlänge	0,71073
Messtemperatur (°C)	-140
Messbereich (°)	$3,03 < \theta < 30,51$
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9, -12 \leq k \leq 11, -15 \leq l \leq 15$
F(000)	596
Röntgenographische Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	3,804

Absorptionskoeffizient ( $\text{mm}^{-1}$ )	16,194
gemessene / unabhängige Reflexe	1856 / 1581
Vollständigkeit zu $\theta = 30,51^\circ$	0,995
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$
Parameter	40
Goodness-of-fit gegen $F^2$	1,043
$R$ mit ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0,0192$ ; $wR2 = 0,0433$
$R$ (alle Daten)	$R1 = 0,0250$ ; $wR2 = 0,0455$
Restelektronendichte max / min [ $\text{e}/\text{\AA}^3$ ]	1,779 / -0,765

**Liste 39:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{Me}_2\text{Se}_2 \cdot 2\text{I}_2$ .  $U(\text{eq})$  ist definiert als  $1/3$  des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
I1	0,03869	0,40518	0,83349	0,01406
I2	-0,34079	0,41174	0,64290	0,01815
Se	0,40523	0,39573	1,03253	0,01431
C	0,56025	0,23163	0,96815	0,02396
H0A	0,56191	0,25539	0,88246	
H0B	0,49058	0,13121	0,97143	
H0C	0,70544	0,22660	1,01849	

**Liste 40:** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{Me}_2\text{Se}_2 \cdot 2\text{I}_2$ . Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
I1	0,01333	0,01454	0,01404	-0,00054	0,00273	-0,00003
I2	0,01479	0,02216	0,01570	-0,00102	0,00008	0,00034
Se	0,01306	0,01547	0,01364	-0,00065	0,00170	0,00011
C	0,02952	0,01868	0,02689	0,00172	0,01307	0,00248
H0A	0,06093					
H0B	0,06093					
H0C	0,06093					



**6.1.19 Kristall- und Strukturdaten von Me<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>I<sub>2</sub>****Liste 41:** Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Se <sub>2</sub> I <sub>2</sub>
Molare Masse (g/mol)	441,80
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
Gitterkonstanten a, b, c (Å)	9,675(2); 5,8376(16); 15,304(3)
Winkel β (°)	98,420(16)
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	855,0(4)
Z	4
Farbe und Kristallform	rotbraune bis rotschwarze Nadeln
Wellenlänge	0,71073
Messtemperatur (°C)	-140
Messbereich (°)	2,35 < θ < 30,55
Indexbereich	-13<=h<=12, -8<=k<=4, -19<=l<=21
F(000)	768
Röntgenographische Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	3,432
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	15,769
gemessene / unabhängige Reflexe	2540 / 1659
Vollständigkeit zu θ = 30,55°	0,967
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen F <sup>2</sup>
Parameter	58
Goodness-of-fit gegen F <sup>2</sup>	1,085
R mit ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	R1 = 0,0458; wR2 = 0,0993
R (alle Daten)	R1 = 0,0837; wR2 = 0,1122
Restelektronendichte max / min [e/Å <sup>3</sup> ]	2,245 / -1,606

**Liste 42:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{Me}_2\text{Se}_2\cdot\text{I}_2$ .  $U(\text{eq})$  ist definiert als  $1/3$  des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
I1	0,97144	0,18515	0,12189	0,01987
I2	1,14015	0,55051	0,19281	0,02685
Se3	0,80031	-0,20246	0,04774	0,02038
Se4	0,67296	-0,21590	0,16582	0,02492
C1	0,67603	-0,02277	-0,03933	0,02667
H1A	0,59207	-0,11240	-0,06034	
H1B	0,72468	0,01489	-0,08931	
H1C	0,64929	0,11892	-0,01181	
C2	0,56406	-0,49190	0,13389	0,03252
H2A	0,50140	-0,46606	0,07841	
H2B	0,50875	-0,52919	0,18075	
H2C	0,62725	-0,61932	0,12644	

**Liste 43:** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $\text{Me}_2\text{Se}_2\cdot\text{I}_2$ . Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $-2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
I1	0,01904	0,02009	0,02142	0,00352	0,00614	0,00309
I2	0,02900	0,02009	0,03045	0,00090	0,00099	-0,00064
Se3	0,01989	0,02054	0,02145	0,00189	0,00550	0,00033
Se4	0,02861	0,02721	0,01993	-0,00250	0,00690	-0,00537
C1	0,02754	0,03113	0,02167	0,00804	0,00473	0,00199
H1A	0,06713					
H1B	0,06713					
H1C	0,06713					
C2	0,03754	0,03367	0,02684	0,00823	0,00633	-0,02128
H2A	0,06713					
H2B	0,06713					
H2C	0,06713					

**6.1.20 Kristall- und Strukturdaten von [MeSeI<sub>2</sub><sup>+</sup>I<sup>-</sup>]****Liste 44:** Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

---

Summenformel	CH <sub>3</sub> SeI <sub>3</sub>
Molare Masse (g/mol)	474,71
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>
Gitterkonstanten a, b, c (Å)	5,66(6); 8,88(10); 8,26(6)
Winkel β (°)	90,6(3)
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	415(7)
Z	2
Farbe und Kristallform	braunrote Nadeln
Wellenlänge	0,71073
Messtemperatur (°C)	-140
Messbereich (°)	2,47 < θ < 28,07
Indexbereich	-7 ≤ h ≤ 7, -11 ≤ k ≤ 11, -8 ≤ l ≤ 10
F(000)	404
Röntgenographische Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	3,799
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	15,574
gemessene / unabhängige Reflexe	1046 / 640
Vollständigkeit zu θ = 28,07°	0,981
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen F <sup>2</sup>
Parameter	29
Goodness-of-fit gegen F <sup>2</sup>	1,034
R mit ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	R1 = 0,0789; wR2 = 0,1944
R (alle Daten)	R1 = 0,1264; wR2 = 0,2262
Restelektronendichte max / min [e/Å <sup>3</sup> ]	3,307 / -2,345

---

**Liste 45:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $[\text{MeSeI}_2^+\Gamma^-]$ .  $U(\text{eq})$  ist definiert als  $1/3$  des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
I1	0,63157	0,25000	0,24656	0,03404
I2	0,73180	0,01686	0,70482	0,03096
Se	1,03822	0,25000	0,66544	0,03237
C	1,16652	0,25000	0,89434	0,04409
H0A	1,28541	0,32958	0,90614	
H0B	1,23923	0,15222	0,91802	
H0C	1,03721	0,26819	0,97001	

**Liste 46:** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $[\text{MeSeI}_2^+\Gamma^-]$ . Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
I1	0,02657	0,03549	0,04007	0,00000	0,00077	0,00000
I2	0,02640	0,03165	0,03482	-0,00081	-0,00024	0,00482
Se	0,02812	0,03517	0,03391	0,00000	0,00472	0,00000
C	0,04755	0,04136	0,04307	0,00000	-0,01518	0,00000
H0A	0,06614					
H0B	0,06614					
H0C	0,06614					

### 6.1.21 Kristall- und Strukturdaten von $[(\text{C}_3\text{F}_7)\text{SBr}_2^+\text{SbF}_6^-]$

**Liste 47:** Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

Summenformel	$\text{C}_3\text{F}_{13}\text{SSbBr}_2$
Molare Masse (g/mol)	596,64
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Gitterkonstanten a, b, c (Å)	9,610(3); 12,933(5); 20,624(4)
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	2563,3(13)

Z	8
Kristalldimension (mm)	0,1; 0,1; 0,03
Farbe und Kristallform	farblose Nadeln
Wellenlänge	0,71073
Messtemperatur (°C)	-140
Messbereich (°)	2,82 < $\theta$ < 30,55
Indexbereich	-12<=h<=11, -18<=k<=0, -17<=l<=24
F(000)	2968
Röntgenographische Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	4,175
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	8,870
gemessene / unabhängige Reflexe	2612 / 1731
Vollständigkeit zu $\theta = 30,55^\circ$	0,664
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen F <sup>2</sup>
Parameter	184
Goodness-of-fit gegen F <sup>2</sup>	1,068
R mit ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0,0500; wR2 = 0,1114
R (alle Daten)	R1 = 0,0874; wR2 = 0,1233
Restelektronendichte max / min [e/Å <sup>3</sup> ]	1,149 / -1,162

**Liste 48:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (pm<sup>2</sup> x 10<sup>-1</sup>) für [(C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)SBr<sub>2</sub><sup>+</sup>SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>]. U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Br1	0,40268	0,12322	0,32732	0,02299
Br2	0,05667	0,16456	0,33832	0,02028
C1	0,21343	0,01320	0,42836	0,01557
C2	0,28238	-0,09267	0,43863	0,01948
C3	0,30406	-0,12693	0,50909	0,02798
F1	0,77383	0,50634	0,30733	0,02803
F2	0,52182	0,42225	0,31910	0,04850

F3	0,69996	0,35448	0,23233	0,04069
F4	0,63327	0,23903	0,33260	0,03188
F5	0,88370	0,32041	0,32373	0,05263
F6	0,70685	0,39359	0,40952	0,06313
F7	0,28310	0,08699	0,45921	0,02804
F8	0,08398	0,01159	0,44850	0,03241
F9	0,40582	-0,09143	0,40844	0,02435
F10	0,20216	-0,16289	0,40942	0,03106
F11	0,18767	-0,13272	0,54076	0,04819
F12	0,36811	-0,21966	0,50805	0,04549
F13	0,39109	-0,06151	0,53921	0,03649
S	0,20840	0,04339	0,33681	0,01757
Sb	0,70433	0,37314	0,32142	0,01639

**Liste 49:** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $[(\text{C}_3\text{F}_7)\text{SBr}_2^+\text{SbF}_6^-]$ . Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $-2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br1	0,02107	0,02242	0,02548	0,00299	0,00429	-0,00364
Br2	0,01928	0,01560	0,02597	0,00300	-0,00206	0,00000
C1	0,01064	0,02170	0,01437	0,00323	-0,00210	-0,00025
C2	0,01783	0,01122	0,02939	0,00403	0,00013	-0,00239
C3	0,03375	0,03035	0,01985	0,00605	-0,00489	-0,00221
F1	0,03349	0,01537	0,03522	0,00137	-0,00002	-0,01070
F2	0,02148	0,03520	0,08882	0,00228	0,00997	0,01112
F3	0,06305	0,03725	0,02175	-0,00503	0,01024	-0,02341
F4	0,03833	0,01567	0,04166	0,00759	-0,00251	-0,01047
F5	0,01703	0,03008	0,11079	0,01474	-0,01145	0,00333
F6	0,12406	0,04579	0,01953	0,00271	0,00078	-0,03630
F7	0,04530	0,01315	0,02568	-0,00250	-0,00160	-0,00177

---

F8	0,03120	0,03679	0,02924	0,01243	0,01276	0,01618
F9	0,01973	0,02980	0,02352	0,00486	0,00503	0,01165
F10	0,03595	0,02025	0,03699	-0,00055	-0,01575	-0,00770
F11	0,04314	0,05555	0,04588	0,02233	0,01781	0,00054
F12	0,07431	0,01734	0,04481	0,01135	-0,00914	0,00875
F13	0,03998	0,03282	0,03667	0,00090	-0,01522	-0,00070
S	0,01657	0,01554	0,02060	-0,00077	0,00124	-0,00085
Sb	0,01724	0,01036	0,02156	0,00126	-0,00152	-0,00078

---

## 7 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> K. Brandenburg, Diamond Version 3.1, Crystal Impact GbR, **1996**.
- <sup>2</sup> A. Fredga, *Annals of the New York Academy of Science* **1972**, *192*, 1.
- <sup>3</sup> T. C. Stadtman, *Ann. Rev. Biochem.* **1980**, *49*, 93.
- <sup>4</sup> (a) A. L. Braga, D. S. Lüdtke, F. Vargas, *Current Org. Chem.* **2006**, *10*, 1921. (b) D. M. Freudendahl, S. A. Shahzad, T. Wirth, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1649.
- <sup>5</sup> M. Esseffar, R. Herrero, E. Quinzanilla, J. Z. Dávalos, P. Jiménez, J. M. Abboud, M. Yáñez, O. Mó, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1796.
- <sup>6</sup> S. V. Ley, *Ann. Reports on the progress of chemistry, Section B, Organic Chemistry* **1980**.
- <sup>7</sup> (a) D. M. Browne, T. Wirth, *Current Org. Chem.* **2006**, *10* (15), 1893. (b) L. Henriksen, N. Stuhr-Hansen, *Phosphorus, Sulphur and Silicon* **1998**, *136*, 175.
- <sup>8</sup> H. Poleschner, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6561.
- <sup>9</sup> Y.-Z. Huang, Y. Tang, Z.-L. Zhou, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 1667.
- <sup>10</sup> (a) H. Poleschner, M. Heydenreich, K. Spindler, G. Haufe, *Synthesis* **1994**, *10*, 1043. (b) K. Uneyama, H. Asai, Y. Dan-oh, H. Matta, *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 2005. (c) H. Poleschner, M. Heydenreich, U. Schilde, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *6*, 1307. (d) H. Poleschner, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6565.
- <sup>11</sup> (a) R. J. Gillespie, J. Passmore, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1975**, *17*, 49. (b) R. J. Gillespie, *J. Chem. Soc. Rev.* **1979**, *8*, 315. (c) J. D. Corbett, *Prog. Inorg. Chem.* **1976**, *21*, 129.
- <sup>12</sup> J. Beck; *Coordination Chem. Reviews* **1997**, *163*, 55.
- <sup>13</sup> (a) R. J. Gillespie, J. Passmore, *Chem. Commun.* **1969**, *22*, 1333. (b) J. Barr, R. J. Gillespie, *P. K. Ummat, ibid.* **1970**, 264. (c) C. Davies, R. J. Gillespie, J.J. Park, J. Passmore, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2781. (d) R. K. McMullan, D. J. Prince, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1749.
- <sup>14</sup> J. Barr, R. J. Gillespie, R. Kapoor, K.C. Mahotra, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 149.



- <sup>15</sup> (a) J. Beck, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 163. (b) J. Beck, G. Bock; *Angew. Chem.* **1995**, *107*(22), 2739.
- <sup>16</sup> (a) R. J. Gillespie, W.-C. Luk, E. Maharajh, D. R. Slim, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 892. (b) J. Beck, *Angew. Chem.* **1990**, *3*, 102. (c) J. Beck, A. Fischer; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 369.
- <sup>17</sup> M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1476.
- <sup>18</sup> E. Müller (Herausg.), *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Band IX, *Schwefel-, Selen- und Tellur-Verbindungen*, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1955**.
- <sup>19</sup> R. Chadha; *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1507.
- <sup>20</sup> S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), *The chemistry of organic selenium and tellurium compounds*, Vol. 1, Wiley Interscience, New York, **1986**.
- <sup>21</sup> D. Freedman, T. Emge, J. Brennan; *Inorg. Chem.* **2002**, *41*(3), 492.
- <sup>22</sup> M. C. Aragoni, M. Arca, F. A. Devillanova, F. Isaia, V. Lippolis, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **2008**, *183*, 1036.
- <sup>23</sup> H. Fischer, D. Naumann, W. Tyrra; *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2515.
- <sup>24</sup> P. Fournier de Violet, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *37*, 478.
- <sup>25</sup> (a) C. G. Davies; J. R. Gillespie; P. R. Irel; J. M. Sowa, *Can. J. Chem.* **1974**, *52* (11), 2048. (b) R. Faggiani; R. J. Gillespie; R. Kapoor; C. J. L. Lock; J. E. Vekris, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4350. (c) J. Passmore; G. Sutherland; P. S. White, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*(7), 2169. (d) A. Appleby, F. Grein; J. P. Johnson; J. Passmore; P. S. White, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 422. (e) J. Passmore; P. Taylor; T. Whidden; P. S. White, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 968. (f) C. Chung, G. H. Cady, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2528. (g) S. Hoyer, Inaugural-Dissertation, *Strukturchemie von Iodverbindungen in den Oxidationsstufen +1/7 bis +5*, Freie Universität Berlin, **2003**.
- <sup>26</sup> J. Jeske, W. du Mont, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1996**, *108*(22), 2822.
- <sup>27</sup> J. Jeske, W. du Mont, F. Ruthe, P. Jones, L. Mercuri, P. Deplano, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1591.
- <sup>28</sup> J. Jeske, W. du Mont, P. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, *109*(20), 2304.

- <sup>29</sup> A. Hillier, S. Liu, A. Sella, M. Elsegood, *Angew. Chem.* **1999**, 111(18), 2918.
- <sup>30</sup> R. Minkwitz, A. Kornath, W. Sawodny, V. Typke, J. Boatz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1073.
- <sup>31</sup> (a) G. H. Schmid, D. G. Garratt, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 46, 3991. (b) C. G. Francisco, E. I. León, J. A. Salazar, E. Suárez, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2513.
- <sup>32</sup> C. Köllemann, F. Sladky, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 396, C1-C3.
- <sup>33</sup> (a) R. Minkwitz, H. Prenzel, H. Pritzkow, *Z. Naturforsch.* **1987**, 42b, 750. (b) R. Minkwitz, V. Gerhard, R. Krause, H. Prenzel, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 559, 154. (c) R. Weiss, C. Schlierf, *Synthesis*, **1976**, 323.
- <sup>34</sup> R. Laitinen, R. Steudel, R. Weiss, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 6, 1095.
- <sup>35</sup> S. Brownridge, T. S. Cameron, J. Passmore, G. Schatte, G. W. Sutherland, *Can. J. Chem.* **1998**, 76, 1050.
- <sup>36</sup> J. Passmore, P. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Transactions Inorg. Chem.* **1976**, 9, 804.
- <sup>37</sup> J. Passmore, E. K. Richardson, P. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1006.
- <sup>38</sup> B. Müller, Diplomarbeit, *Oxidation von Dioganoditelluriden*, Freie Universität Berlin, **2007**.
- <sup>39</sup> B. Müller, H. Poleschner, K. Seppelt, *Dalton Trans.* **2008**, 33, 4424.
- <sup>40</sup> R. D. Harcourt, *J. Molecul. Struct. (Theochem)* **1985**, 122, 235.
- <sup>41</sup> H. Poleschner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>42</sup> J. Beck, F. Steden, A. Reich, H. Fölsing, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1073.
- <sup>43</sup> A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68(3), 441.
- <sup>44</sup> O. Mundt, G. Becker, J. Baumgarten, H. Riffel, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1687.
- <sup>45</sup> (a) J. D. Dunitz, *ChemBioChem* **2004**, 5, 614. (b) F. Marandi, P. McArdle, B. Mirtamidoust, A. A. Soudi, *J. Coord. Chem.* **2007**, 60(8), 891. (c) G. Asensio, M. Medio-Simon, P. Alemán, C. Ramírez de Arellano, *Crystal Growth & Design* **2006**, 6(12), 2769. (d) R. Fröhlich, T. C. Rosen, O. G. J. Meyer, K. Rissanen, G. Haufe, *J. Mol. Struct.* **2006**, 787, 50. (e) A. R. Choudhury, K. Nagarajan, T. N. Guru Row,

- Acta Cryst.* **2004**, C60, o644. (f) J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, E. R. T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 648, 204. (g) V. R. Thalladi, H.-C. Weiss, D. Bläser, R. Boese, A. Nangia, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8702. (h) L. Shimoni, J. P. Glusker, *Struct. Chem.* **1994**, 5(6), 383.
- <sup>46</sup> D. H. O'Brien, N. Dereu, R. A. Grigsby, K. J. Irgolic, *Organomet.* **1982**, 1 (3), 513.
- <sup>47</sup> J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I, Hauptgruppenelemente*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1981**.
- <sup>48</sup> (a) C. W. Sink, A. B. Harvey, *J. Mol. Struct.* **1969**, 4, 203. (b) W. R. McWhinnie, P. Zhavornyutikarn, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 33, 149.
- <sup>49</sup> R. D. Harcourt, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1985**, 122, 235.
- <sup>50</sup> Q. Zhang, S. Yue, X. Lu, Z. Chen, R. Huang, L. Zheng, P. von Ragué Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9789.
- <sup>51</sup> P. von Ragué Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6317.
- <sup>52</sup> J. A. Anderson, J. D. Odom, *Organometallics* **1988**, 7, 267.
- <sup>53</sup> C.H.W. Jones, R.D. Sharma, R.J. Batchelor, F.W.B. Einstein, I.D. Gay, *Phosphorous, Sulphur and Silicon* **1998**, 136, 291.
- <sup>54</sup> W. Dukat, F. Gall, C. Meyer, D. Mootz, D. Naumann, G. Nowicki, K. Schulz, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 617.
- <sup>55</sup> B. E. Smart, *Fluorinated Organic Molecules*, Chapter 4, *Molecular Structure and Energetics*, Vol. 3, VCH, 1986.
- <sup>56</sup> D. C. Ghosh, R. Biswas, T. Chakraborty, N. Islam, S. K. Rajak, *J. Molec. Struct. (Theochem)* **2008**, 865, 60.
- <sup>57</sup> P. Svensson, L. Kloo; *Chem. Rev.* **2003**, 103(5), 1649.
- <sup>58</sup> F. van Bolhuis, P. B. Koster, T. Migchelsen, *Acta Cryst.* **1976**, 23, 90.
- <sup>59</sup> S. V. Rosokha, S. V. Lindemann, R. Rathore, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 3947.
- <sup>60</sup> A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen*, 101. Aufl., Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, **1995**.

- <sup>61</sup> R. Minkwitz, A. Kornath, H. Preut, *Zeitschrift für Naturforschung, B: Chemical Sciences* **1992**, 47, 594.
- <sup>62</sup> H. Bock, B. L. Chenards, P. Rittmeyer, U. Stein, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43b, 117.
- <sup>63</sup> (a) F. J. DiSalvo, W. E. Falconer, R. S. Hutton, A. Rodriguez, J. V. Waszczak, *J. Chem. Phys.* **1975**, 62 (7), 2575. (b) I. B. Goldberg, K. O. Christe, R. D. Wilson, *Inorg. Chem.* **1975**, 14 (1), 152.
- <sup>64</sup> R. Minkwitz, V. Gerhard, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 364.
- <sup>65</sup> (a) R. Minkwitz, A. Kornath, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1991**, 605, 101. (b) R. Minkwitz, G. Nowicki, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 225.
- <sup>66</sup> M. Hauptschein, A. V. Grosse, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 5461.
- <sup>67</sup> R. Minkwitz, G. Nowicki, H. Preut, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1992**, 611, 23.
- <sup>68</sup> R. Minkwitz, G. Nowicki, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4426.
- <sup>69</sup> P. W. Atkins, A. Höpfner (Herausg.), *Physikalische Chemie*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- <sup>70</sup> (a) N. A. Barnes, P. Bhattacharyya, S. M. Godfrey, R. T. A. Halton, I. Mushtaq, R. G. Pritchard, *Phosphorous, Sulfur, and Silicon* **2005**, 180, 783. (b) P. D. Boyle, S. M. Godfrey, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 223, 265.
- <sup>71</sup> W.-W. du Mont, A. Martens-von Salzen, F. Ruthe, E. Seppälä, G. Mugesh, F. A. Devillanova, V. Lippolis, N. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 623, 14.
- <sup>72</sup> P. D. Boyle, S. M. Godfrey, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 223, 265.
- <sup>73</sup> W.-W. du Mont, A. Martens, S. Pohl, W. Saak, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4848.
- <sup>74</sup> J. Passmore, P. Taylor, *Dalton Trans. Inorg. Chem.* **1976**, 9, 804.
- <sup>75</sup> W. A. S. Nandana, J. Passmore, P. S. White, C.-M. Wong, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3529.
- <sup>76</sup> F. Demartin, P. Deplano, F. A. Devillanova, F. Isaia, V. Lippolis, G. Verani, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3694.
- <sup>77</sup> J. P. Johnson, M. Murchie, J. Passmore, M. Tajik, P. S. White, C.-M. Wong, *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 2744.

- <sup>78</sup> R. Minkwitz, H. Prenzel, A. Werner, H. Preut, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1988**, 562, 42.
- <sup>79</sup> R. Minkwitz, R. Lekies, A. Werner, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1988**, 559, 163.
- <sup>80</sup> K. Bhasin, V. Gupta, R. Sharma; *Indian Journal of chemistry*, **1991**, 30A, 632.
- <sup>81</sup> R. Kasemann, C. Lichenheim, G. Nowicki, D. Naumann, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 213.
- <sup>82</sup> G. Chen, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, 401.
- <sup>83</sup> C.H.W. Jones, R.D. Sharma, R.J. Batchelor, F.W.B. Einstein, I.D. Gay, *Phosphorous, Sulphur and Silicon* **1998**, 136, 291.
- <sup>84</sup> W.G. Bentrude, T. Kawashima, B.A. Keys, M. Garroussian, W. Heide, D. A. Wedegaertner, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1227.
- <sup>85</sup> R. Weiß, K.-G. Wagner, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 1973.
- <sup>86</sup> A. Decken, H. D. B. Jenkins, G. B. Nikiforov, J. Passmore, *Dalton Trans.* **2004**, 16, 2496.
- <sup>87</sup> Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 15. Aufl. **1985**.
- <sup>88</sup> H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, M.-B. Hossein, D. van der Helm, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 28, 2561.
- <sup>89</sup> G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112. SHELX97-2: Programmpaket zur Strukturauflösung und -verfeinerung von G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**.