

Übergangsmetallkomplexe und Clusterverbindungen ausgehend von funktionalisierten Telluroethern

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

Freie Universität Berlin
Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
Institut für Chemie und Biochemie

vorgelegt von
Lars Kirsten
aus Eisenhüttenstadt

Juni 2016

1. Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Abram
2. Gutachter: Prof. Dr. Christian Müller

Disputation am: 19.12.2016

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Ulrich Abram für die permanent hilfsbereite und äußerst engagierte Betreuung während meiner Promotion. Vielen Dank für die immer währende Unterstützung, den stetigen Ansporn und die vermittelte Begeisterung für Chemie. Auch möchte ich mich für die vier ermöglichten Forschungsaufenthalte in Brasilien, die mein Leben sehr bereichert haben, herzlichst bedanken.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Christian Müller für die Bereitschaft zur Anfertigung des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang möchte ich herzlichst für die Möglichkeiten zur Forschung in seiner Arbeitsgruppe danken. Insbesondere möchte ich mich für die gute Betreuung, die vielfältigste Unterstützung und Hilfen in Santa Maria bedanken.

Frau Dr. Adelheid Hagenbach danke ich sehr für die große Geduld und die Mühen beim Messen meiner Kristalle, der umfassenden und ausführlichen Unterstützung in Rat und Tat zur Lösung ungezählter kristallographischer Herausforderungen sowie für deine Hilfe in allen Belangen.

Frau Dr. Samundeeswari Mariappan Balasekaran, Herrn Dr. Ali Barandov, Frau Dr. Jennifer Schroer, Herrn Dr. Axel Rodenstein, Herrn Dr. Jacob Jesudas Jegathesh, Herrn Dr. Juan Castillo, Pham Chien Thang, Dirk Hauenstein, Abdullah Abdulkader und allen Arbeitsgruppenmitgliedern danke ich sehr für die Freundschaft und den Support bei diversen Computerfragestellungen.

Besonders danken möchte ich Herrn Prof. Dr. Davi Fernando Back, Herrn Prof. Dr. Sailer Santos dos Santos, Frau Prof. Dr. Vânia Denise Schwade, Frau Prof. Dr. Bárbara Tirloni und Bruno Noschang Cabral für die Freundschaft, die zahlreichen Tipps und Diskussionen zur Tellurchemie, die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit und die gemeinsamen Unternehmungen in Santa Maria.

Herrn Dr. Andreas Springer danke ich sehr für die Messungen und Hilfestellungen zur Auswertung der ESI-Massenspektren meiner Clusterverbindungen.

Ich danke Herrn Dr. Bernhard Loll vielmals für die Unterstützung und Hilfe bei den Kristallstrukturmessungen meiner Clusterverbindungen mittels Synchrotronstrahlung.

Frau Dr. Karine Sparta danke ich insbesondere für die Mithilfe bei den Strukturverfeinerungen der Telluroxid-Cluster und Frau Anke Schindler für die entsprechenden EDX-Messungen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Paulo Cesar Piquini für die DFT-Berechnungen zu einer Komplexverbindung.

Allen Mitarbeitern der Serviceeinrichtungen am Institut für Chemie und Biochemie möchte ich meinen Dank für die Aufnahmen der Raman- und ESI-Massenspektren sowie den Durchführungen der Elementaranalysen und LSC-Messungen aussprechen.

Meinen Bachelorstudenten und Forschungspraktikanten Marian Reupke, Lars Selters, Hendrik Reuter, Silke Plachetta, Marc Wienecke, Maria Elena Schembri und Paul Kubella danke ich für ihre Ausdauer und die engagierte Mitarbeit.

Der Freien Universität Berlin danke ich für die Möglichkeit zur Promotion, dem DAAD für die mehrmalige finanzielle Unterstützung während der Forschungsaufenthalte in Brasilien und dem Helmholtz-Zentrum, BESSY II, für die Möglichkeiten der Kristallstrukturmessungen.

Ich danke herzlichst meiner Gastfamilie in Santa Maria, insbesondere Harry und Halyne, die mich immer mit viel Freude, Hingabe und Begeisterung in ihr Leben integriert haben und mir unvergessliche Aufenthalte ermöglicht haben.

Ich danke all meinen Freunden in Südamerika und zu Hause, meiner Freundin sowie meiner gesamten Familie und ganz besonders meiner Mutter.

Vielen Dank!

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Ergebnisse und Diskussion	9
2.1. Übergangsmetallkomplexe mit potentiell dreizähligen Telluroether-Liganden	9
2.1.1. Synthese und Reaktionen von 3-(Phenyltellanyl)propylammoniumchlorid	10
2.1.1.1. Synthese von 3-(Phenyltellanyl)propylammoniumchlorid und seine Reaktion mit CO ₂	11
2.1.1.2. Synthese von halogenierten [PhTe ^{IV} X ₂ (CH ₂) ₃ NH ₃]X-Derivaten	17
2.1.2. Mehrzählig funktionalisierte Telluroether-Liganden	21
2.1.2.1. Synthese und Charakterisierung des Picolyamid-Derivats HL ¹	22
2.1.2.2. Synthese und Charakterisierung des Thiocarbamoylbenzamidin- Derivats HL ²	23
2.1.3. Palladium- und Platinkomplexe mit HL ¹ und HL ²	24
2.1.3.1. Synthese und Charakterisierung der Metallkomplexe [M ^{II} Cl(L ¹ -κN,N',Te)] und [M ^{II} Cl(L ² -κS,N,Te)] (M = Pd, Pt)	24
2.1.3.2. Festkörperstrukturen der Metallkomplexe [M ^{II} Cl(L ¹ -κN,N',Te)] (M = Pd, Pt)	28
2.1.3.3. Reaktion der Metallkomplexe [M ^{II} Cl(L ¹ -κN,N',Te)] (M = Pd, Pt) mit Iod	32
2.1.3.4. Festkörperstrukturen der Metallkomplexe [Pd ^{II} I ₂ (PhTeI-κTe) ₂] und [Pt ^{IV} I ₃ (L ¹ -κN,N',Te)]	37
2.1.4. Quecksilberkomplex mit HL ²	39
2.1.5. Zusammenfassung	44
2.2. Supramolekulare Organotelluroxancluster-Verbindungen	45
2.2.1. [{(PhTe ^{IV}) ₁₉ O ₂₄ } ₂ (I ₁₈)] und [(LM) ⊂ { (PhTe ^{IV}) ₁₉ O ₂₄ } ₂ (I ₁₈)] (LM = Py, MeOH)	45
2.2.1.1. Synthese von [{(PhTe ^{IV}) ₁₉ O ₂₄ } ₂ (I ₁₈)]	46
2.2.1.2. Synthese von [(Py) ⊂ { (PhTe ^{IV}) ₁₉ O ₂₄ } ₂ (I ₁₈)]	47

2.2.1.3. Synthese von $[(\text{MeOH})\text{c}\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$	49
2.2.1.4. Strukturelle Charakterisierung von $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ und $[(\text{LM})\text{c}\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (LM = Py, MeOH)	51
2.2.1.5. Spektroskopische Untersuchungen an $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$	57
2.2.1.6. Molekulare Abläufe der Bildung von $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ und $[(\text{LM})\text{c}\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (LM = Py, MeOH)	62
2.2.2. Reaktionen von HL^1 und Diphenylditellurid mit Brom	63
2.2.2.1. $[\text{HpyC}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Br}][\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_4]$	63
2.2.2.2. <i>cis</i> - $[(\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_2)_2(\mu\text{-Br})_2] \cdot \textit{trans}$ - $[(\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_2)_2(\mu\text{-Br})_2]$	67
2.2.3. $[\{\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{16})]$	70
2.2.3.1. Synthese von $[\{\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{16})]$	70
2.2.3.2. Struktur von $[\{\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{16})]$	71
2.2.3.3. Spektroskopische Charakterisierung von $[\{\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{16})]$	76
2.2.4. Zusammenfassung	78
3. Zusammenfassung	81
4. Summary	87
5. Experimenteller Teil	93
5.1. Ausgangsverbindungen	95
5.2. Spektroskopische Methoden	95
5.3. Röntgenstrukturanalysen	96
5.4. Synthesen.	99
5.4.1. $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ (23)	99
5.4.2. $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3][\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOO}]$ (24)	100
5.4.3. $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ (25).	101
5.4.4. $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Br}$ (26).	102
5.4.5. HL^1 (27)	103
5.4.6. HL^2 (28)	104
5.4.7. $[\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{L}^1\text{-}\kappa\text{N},\text{N}',\text{Te})]$ {M = Pd (29), Pt (30)}	105
5.4.8. $[\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{L}^2\text{-}\kappa\text{S},\text{N},\text{Te})]$ {M = Pd (31), Pt (32)}	106
5.4.9. $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{I}_2(\text{PhTeI-}\kappa\text{Te})_2]$ (33)	108

5.4.10. [Pt ^{IV} I ₃ (L ¹ -κN,N',Te)] (34)	108
5.4.11. [Hg ^{II} Cl ₂ (HL ² -κS,Te)] (35)	109
5.4.12. [{{(PhTe ^{IV}) ₁₉ O ₂₄ } ₂ (I ₁₈)}] (36)	110
5.4.13. [(Py)⊂{{(PhTe ^{IV}) ₁₉ O ₂₄ } ₂ (I ₁₈)}] (37).	111
5.4.14. [(MeOH)⊂{{(PhTe ^{IV}) ₁₉ O ₂₄ } ₂ (I ₁₈)}] (38)	112
5.4.15. [HpyC(O)NH(CH ₂) ₃ Br][PhTe ^{IV} Br ₄] (39)	112
5.4.16. <i>cis</i> -[(PhTe ^{IV} Br ₂) ₂ (μ-Br) ₂] · <i>trans</i> -[(PhTe ^{IV} Br ₂) ₂ (μ-Br) ₂] (40)	113
5.4.17. [{{(PhTe ^{IV}) ₁₈ O ₂₄ {Ca(H ₂ O) ₂ } ₂ (I ₁₆)}] (41)	114
Literaturverzeichnis	117
Kristallographischer Anhang	127
[PhTe ^{II} (CH ₂) ₃ NH ₃][PhTe ^{II} (CH ₂) ₃ NHCOO] (24)	129
[PhTe ^{IV} Cl ₂ (CH ₂) ₃ NH ₃]Cl (25)	133
[PhTe ^{IV} Br ₂ (CH ₂) ₃ NH ₃]Br (26).	137
[Pd ^{II} Cl(L ¹ -κN,N',Te)] (29)	139
[Pt ^{II} Cl(L ¹ -κN,N',Te)] (30)	143
[Pd ^{II} I ₂ (PhTeI-κTe) ₂] (33)	155
[Pt ^{IV} I ₃ (L ¹ -κN,N',Te)] (34)	159
[Hg ^{II} Cl ₂ (HL ² -κS,Te)] (35)	163
[{{(PhTe ^{IV}) ₁₉ O ₂₄ } ₂ (I ₁₈)}] (36)	167
[(Py)⊂{{(PhTe ^{IV}) ₁₉ O ₂₄ } ₂ (I ₁₈)}] (37)	189
[(MeOH)⊂{{(PhTe ^{IV}) ₁₉ O ₂₄ } ₂ (I ₁₈)}] (38)	213
[HpyC(O)NH(CH ₂) ₃ Br][PhTe ^{IV} Br ₄] (39)	237
<i>cis</i> -[(PhTe ^{IV} Br ₂) ₂ (μ-Br) ₂] · <i>trans</i> -[(PhTe ^{IV} Br ₂) ₂ (μ-Br) ₂] (40)	241
[{{(PhTe ^{IV}) ₁₈ O ₂₄ {Ca(H ₂ O) ₂ } ₂ (I ₁₆)}] (41)	245
Bindungsparameter Anhang	255
[{{(PhTe ^{IV}) ₁₉ O ₂₄ } ₂ (I ₁₈)}] (36) [(Py)⊂{{(PhTe ^{IV}) ₁₉ O ₂₄ } ₂ (I ₁₈)}] (37) und	
[(MeOH)⊂{{(PhTe ^{IV}) ₁₉ O ₂₄ } ₂ (I ₁₈)}] (38)	257
[{{(PhTe ^{IV}) ₁₈ O ₂₄ {Ca(H ₂ O) ₂ } ₂ (I ₁₆)}] (41)	269

Verwendete Abkürzungen

aq.	aqueous (wässrig)
ber.	berechnet
br.	broad (breit)
d	Duplett
dd	Duplett eines Dupletts
ddd	Duplett eines Dupletts eines Dupletts
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMSO	Dimethylsulfoxid
dt	Tripletts eines Dupletts
dq	Quartett eines Dupletts
EDS	energiedispersive Röntgenspektroskopie
ESI	Elektrosprayionisierung
gef.	gefunden
Gew.-%	Gewichtsprozent
IR	Infrarot
m (IR)	medium (mittel)
m (NMR)	Multiplett
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanz)
ppb	parts per billion
Py	Pyridin
q	Quartett
qui	Quintett
s (IR)	strong (stark)
s (NMR)	Singulett
t	Tripletts
tt	Tripletts eines Tripletts
V	Volumen
w	weak (schwach)

Einleitung

1. Einleitung

Das Element Tellur bildet mit den Elementen Sauerstoff, Schwefel und Selen sowie dem radioaktiven Polonium die Gruppe der Chalkogene. Die natürliche Häufigkeit von Tellur innerhalb der Erdkruste ist mit ca. 1 ppb geringer als die von Palladium, Platin, Gold oder die der anderen Halbmetalle Bor, Silizium, Germanium, Arsen und Antimon [1]. Es kommt in geringen Mengen sowohl gediegen als auch in einer Vielzahl bekannter Mineralien in Form von Telluriden des Silbers, Gold oder Bismuts vor [2]. Derartige Vorkommen besitzen für die industrielle Gewinnung von Tellur jedoch keinerlei Bedeutung. Diese wird hauptsächlich durch die großtechnische Kupfergewinnung aus entsprechenden Sulfiden ermöglicht. Hierbei fällt Tellur mit bis zu 5% als Nebenprodukt im Anodenschlamm an und kann durch weitere Aufarbeitung in elementarer Form erhalten werden [2].

Trotz seiner geringen natürlichen Häufigkeit findet Tellur vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. Organotellurverbindungen finden sowohl Einsatz in der organischen Synthesechemie als auch in der chemischen Gasphasenabscheidung (MOCVD) zur Herstellung von Halbleitermaterialien wie CdTe-haltigen Photovoltaikmodulen [2, 3, 4]. Anorganische Tellurkomponenten werden bei der Herstellung von Pigmenten, Gläsern, Katalysatoren, Schmierstoffen und Gummierzeugnissen verwendet [2]. Der größte und bedeutendste Anwendungsbereich des Elements Tellur stellt jedoch die Metallurgie dar. Neben der Optimierung von nicht-eisenhaltigen Legierungen dient es vorrangig als wichtiges Additiv zur Verbesserung der Eigenschaften von Stählen [2].

Tellurhaltige Verbindungen sind im Vergleich zu Schwefel- und Selenverbindungen weitaus weniger bekannt. Die Gründe hierfür liegen in der über lange Zeit nicht kommerziellen Verfügbarkeit vieler Tellur- und Organotellur-Ausgangsverbindungen und der Annahme, entsprechende Verbindungen seien grundsätzlich luftempfindlich und geruchsintensiv [4]. Auch heutzutage sind im Vergleich zur Verfügbarkeit von Schwefel- und Selenverbindungen nur wenige Tellurverbindungen kommerziell erhältlich.

Die in der Vergangenheit erzielten Fortschritte in der Tellurchemie lassen auf weitere potentielle Anwendungsgebiete für tellurhaltige Verbindungen schließen. Hierzu zählen insbesondere Anwendungen, die sich aus den besonderen optischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften kristalliner als auch nicht-kristalliner Tellurverbindungen ergeben [1, 5, 6]. Aus diesem Interesse heraus ergibt sich die Notwendigkeit dem Forschungsgebiet der grundlagenbezogenen Tellurchemie weitere Beachtung zu schenken.

Tellurverbindungen besitzen im Vergleich zu analogen Verbindungen der leichteren Chalkogene Schwefel und Selen häufig abweichende Eigenschaften [1-3]. Das beruht vorwiegend auf dem deutlich größeren Ionenradius und der geringeren Elektronegativität von Tellur [3]. Hieraus ergibt sich nicht nur eine erhöhte Polarisierbarkeit und eine damit einhergehende Labilisierung der Te-C- und Te-H-Bindungen, sondern auch das für Tellurverbindungen wesentlich häufigere Auftreten von Hypervalenz und 'Secondary bonding' [1, 3].

Die Strukturvielfalt von Tellurverbindungen lässt sich in besonderem Maße mittels ^{125}Te -NMR-Spektroskopie untersuchen. Der bislang beobachtete Bereich der chemischen Verschiebung erstreckt sich über ca. 5000 ppm und ermöglicht die Beurteilung unterschiedlichster chemischer Umgebungen um das Telluratome und dessen Oxidationsstufe. Zusätzlich lassen sich durch Kopplungen mit anderen Heteroatomen wie ^{31}P , ^{29}Si , ^{119}Sn oder ^{195}Pt weitere Strukturinformationen gewinnen [1]. Die ^{125}Te -NMR-Spektroskopie stellt neben der Einkristallröntgenstrukturanalyse sowie der ESI-Massenspektrometrie eine der geeignetsten Charakterisierungsmethoden für tellurhaltige Verbindungen dar.

Die Möglichkeiten zur Strukturaufklärung mittels ^{125}Te -NMR-Spektroskopie lassen sich insbesondere zur Charakterisierung von Metallkomplexen mit tellurhaltigen Liganden anwenden. Entsprechende Komplexverbindungen können tellurhaltige Liganden in Form von Organotellurhalogenid- (1), Organyltelluroolato- (2), Diorganylditellurid- (3) oder Telluroether-Liganden (4) enthalten und verdeutlichen die Lewis-Base-Eigenschaft von Tellur als 'weiches' Donoratom [7-10].

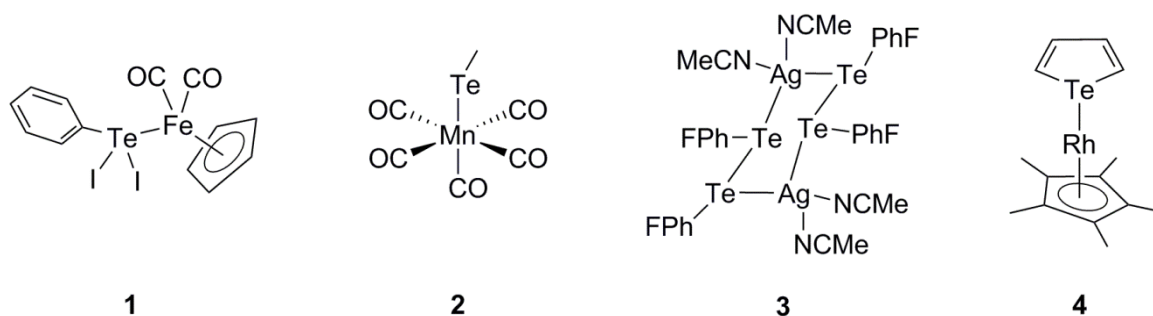


Abbildung 1.1. Typische Übergangsmetallkomplexe mit Organotellurhalogenid- (1), Organyltelluroolato- (2), Diorganylditellurid- (3) und Telluroether-Liganden (4) [7-10].

Der Einbau von zusätzlichen Donoratomen wie *N*, *O*, *P*, *S* oder *Se* in das Molekülgerüst von Telluroether-Liganden führt zur Bildung von Hybridtelluroethern (5–7). Diese bilden mit einer Vielzahl verschiedener Übergangsmetallionen stabile Komplexe und zeigen ein variables Koordinationsvermögen als die unsubstituierten Telluroether [11-18].

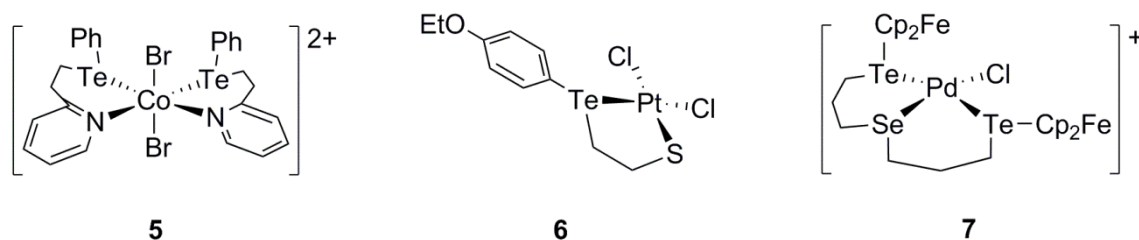


Abbildung 1.2. Übergangsmetallkomplexe mit Hybridtelluroethern (**5–7**) [12, 17, 18].

Die Anzahl an Telluroether-Liganden mit zwei oder mehreren Donorgruppen im Molekülgerüst beschränkt sich auf eine kleine Gruppe von Verbindungen [13, 19-35]. In Anlehnung daran leitet sich eine Zielsetzung dieser Arbeit ab, wonach die Synthese und Charakterisierung potentiell mehrzähliger Telluroether-Liganden und ihrer Übergangsmetallkomplexe mit Pd-, Pt- und Hg-Ionen untersucht werden soll.

Hypervalenz von Tellurverbindungen geht oftmals mit der Ausbildung von schwachen Wechselwirkungen zwischen Tellur und anderen Atomen einher. Diese Art von Wechselwirkung wird auch als 'Secondary bonding' bezeichnet und wird neben den $\text{Te}\cdots\text{O/N}$ -Kontakten insbesondere für $\text{Te}\cdots\text{Halogen}$ -'long range'-Wechselwirkungen beobachtet [36]. Letztere treten besonders häufig in Form von $\text{Te}\cdots\text{I}$ -Kontakten auf, was sich mit den ähnlichen Atomradien und Elektronegativitäten beider Elemente begründen lässt [37].

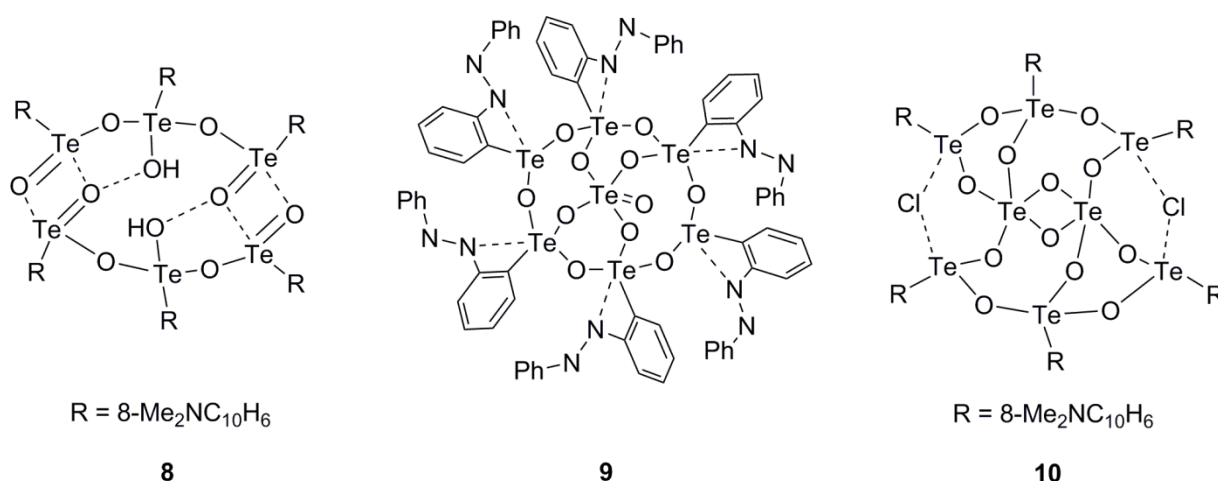


Abbildung 1.3. Clusterverbindungen mit $\text{Te}\cdots\text{O/N/Halogen}$ -Kontakten (**8–10**) [38-40].

Weitreichende Wechselwirkungen ausgehend von Tellur lassen sich in intra- und intermolekulare Kontakte unterscheiden. Beide Wechselwirkungen besitzen große Bedeutung für die Bildung supramolekularer Anordnungen im kristallinen Festkörper von Tellurverbindungen und

damit für die zu Schwefel- und Selenverbindungen häufig abweichenden Materialeigenschaften [36]. In vielen Fällen stellen die langreichende Te···O/N- (**8, 9**) sowie Te···Halogen-Wechselwirkungen (**10**) ebenfalls die Voraussetzung und Triebkraft zur Bildung tellurhaltiger Clusterverbindungen dar [40].

Die Synthese und Struktur derartiger Clusterverbindungen soll innerhalb dieser Arbeit anhand von großen Telluroxiden beschrieben werden.

Ergebnisse und Diskussion

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Übergangsmetallkomplexe mit potentiell dreizähligen Telluroether-Liganden

Die Anzahl an synthetisch zugänglichen, potentiell mehrzähligen Telluroether-Liganden beschränkt sich aktuell auf eine kleine Gruppe von Verbindungen. Die bislang strukturell charakterisierten Verbindungen stellen vorwiegend *O,N,Te*-, *N,N',Te*- sowie *S,N,Te*-Liganden dar [11, 19-35]. Hierbei sind die Telluroether-Funktionen über Alkylketten an Amido- (**11**, **12**), Azomethin- (**13** – **15**) und Amino-Gruppen (**16** – **18**) an Pyridin- (**12**), Phenol- (**13**, **15**, **16**, **18**) oder Thioether-Gruppen (**14**, **17**) gebunden.

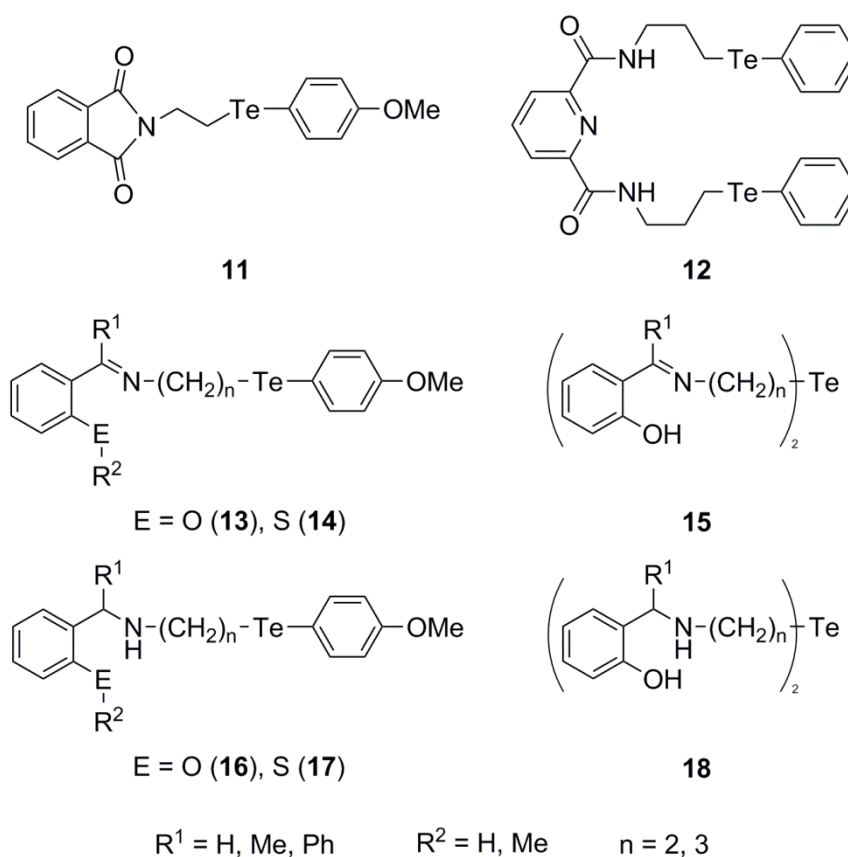


Abbildung 2.1. Potentiell mehrzählige Telluroether-Liganden [20-29].

Die untersuchten Metallkomplexe dieser potentiell mehrzähligen Telluroether-Liganden beschränken sich auf "tellurophile" Metallionen wie Co^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} , Ru^{II} und Hg^{II} [20-29]. Trotz der geringen Anzahl an bekannten Beispielen lässt sich ein potentieller Vorteil gegenüber ausschließlich einfach funktionalisierten Telluroethern ableiten. Die erhöhte Anzahl an verfügbaren Donoratomen in den Telluroether-Liganden erhöht deren Variabilität in Bezug auf mögliche Koordinationsmodi im Metallkomplex. Folgerichtig kann dies zur Bildung unter-

schiedlich koordinierter Metallionen durch ein geeignetes Ligandensystem führen und somit neuartige Metallkomplexe zugänglich machen [22].

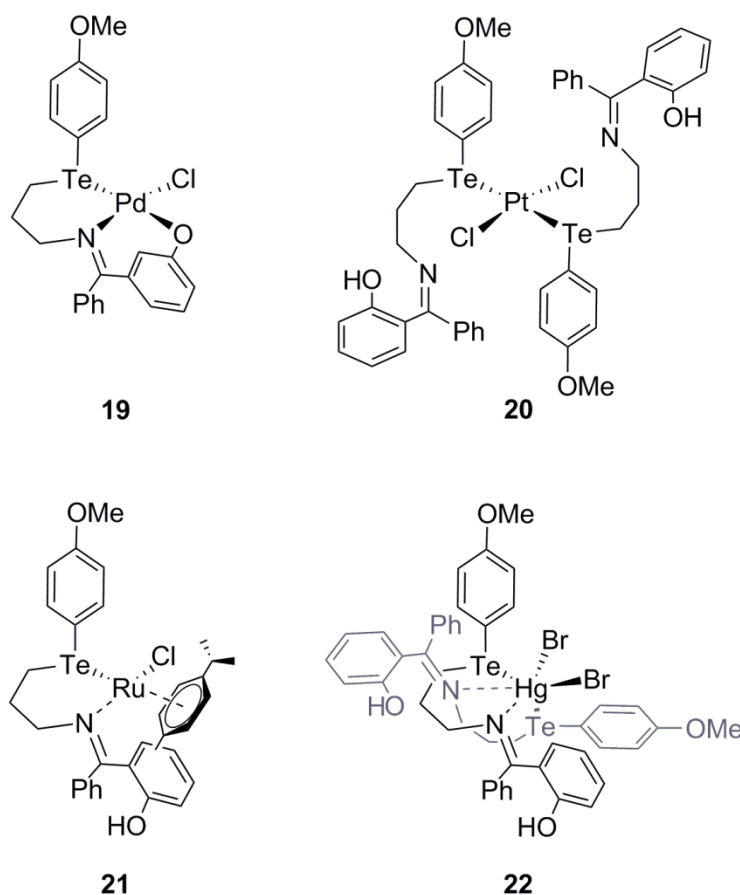


Abbildung 2.2. Koordinationsvielfalt des potentiell mehrzähligen Telluroethers **13** [22].

Hier sollen neue N,N',Te - und S,N,Te - Liganden sowie ihre Metallkomplexe mit Pd^{II} -, Pt^{II} -, Pt^{IV} - und Hg^{II} -Ionen vorgestellt werden. Dazu werden zunächst die Synthesen der Verbindungen und im Anschluss die Ergebnisse der spektroskopischen sowie röntgenkristallographischen Untersuchungen an den Produkten diskutiert.

2.1.1. Synthese und Reaktionen von 3-(Phenyltellanyl)propylammoniumchlorid

3-(Phenyltellanyl)propylamin stellt eine für die Synthese von potentiell dreizähligen N,N',Te - und S,N,Te -Liganden geeignete Vorstufe dar. Die Ausgangsverbindung wurde mit einem zum Teil veränderten Arylrest bereits als Vorstufe für die Bildung der Ligandensysteme **12**, **13** und **16** verwendet [22, 25, 29]. Als synthetisch einfach zugänglicher Telluroether ermöglicht es die angestrebte Funktionalisierung des Molekülgerüsts an der terminalen Amin-Gruppe [41]. Die enthaltene Propylkette dient dabei nicht nur der Verknüpfung zwischen Telluroether- und

Amin-Funktion. Sie spielt auch für die spätere Bildung der Metallkomplexe eine wichtige Rolle. Hierbei werden die räumliche Flexibilität sowie die Fähigkeit zur Chelatbildung während der Komplexbildung maßgeblich durch die Länge der Alkylkette beeinflusst. Dies gilt insbesondere für den damit einhergehenden Stabilitätszuwachs der Reaktionsprodukte.

3-(Phenyltellanyl)propylamin ist keine einfach handhabbare chemische Verbindung. Es ist eine stark riechende, viskose Flüssigkeit und bei Zimmertemperatur instabil. Um das zu umgehen, wurde das entsprechende Ammoniumchlorid **23** verwendet. $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ (**23**) ist ein unter Ar-Schutzgasatmosphäre lange Zeit stabiler Feststoff. Er kann in Lösung unter Zugabe einer Hilfsbase wie NEt_3 oder KOH leicht in das Amin überführt werden [42]. Demzufolge wird in den nachfolgend beschriebenen Synthesen jeweils $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ (**23**) als Edukt eingesetzt und, sofern notwendig, *in situ* in das benötigte $\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ überführt.

2.1.1.1. Synthese von 3-(Phenyltellanyl)propylammoniumchlorid und seine Reaktion mit CO_2

Die Synthese von $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ (**23**) wurde in Anlehnung an die Reaktionsvorschrift von A. Khanna *et al.* [43] durchgeführt. Anders als dort beschrieben, wurde jedoch das Ammoniumchlorid **23** anstelle desamins erhalten, da eine basische Aufarbeitung des Reaktionsgemischs unterlassen wurde. Die Darstellung erfolgte ausgehend von Diphenylditellurid, das durch Zugabe einer NaBH_4 -Lösung zum Phenyltellurolat reduziert werden konnte. Es wurde unter Schutzgasatmosphäre und unter Verwendung von sauerstofffreiem Lösungsmittel gearbeitet um die Rückreaktion des Tellurolats zum Ditellurid auszuschließen. Durch die anschließende Zugabe von äquivalenten Mengen an 3-Chlorpropylammoniumchlorid konnte das Phenyl-

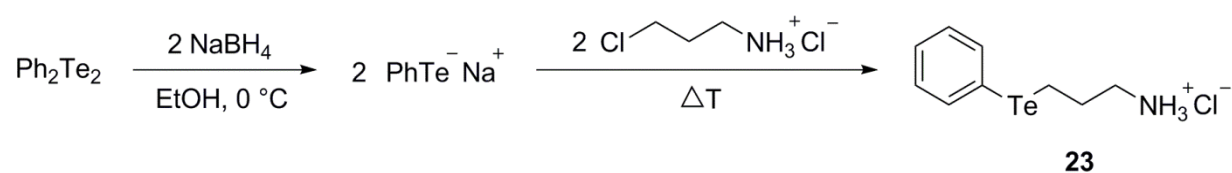


Abbildung 2.3. Synthese von $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ (**23**).

nyltellurolat unter Rückfluss in den Telluroether 3-(Phenyltellanyl)propylammoniumchlorid (**23**) überführt werden. Dabei fiel NaCl aus. Nach der Aufarbeitung wurde das Reaktionsprodukt als farbloser Feststoff isoliert.

Die spektroskopischen Daten von **23** sind nahezu identisch mit denen, die in der Literatur für das freie Amin beschrieben wurden. Der einzige nennenswerte Unterschied bezieht sich er-

wartungsgemäß auf die Verschiebung der NH-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindungen (1.60 ppm (**Amin**) und 1.06 ppm (**23**)). Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 475 ppm und entspricht damit den Erwartungen für Aryl(alkyl)telluride [44].

Die Lagerung von festem $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ (**23**) an der Luft ist für wenige Monate unproblematisch. Bei Lagerungszeiten, die darüber hinausgehen, bedarf es jedoch den Ausschluss von CO_2 . Andernfalls wandelt sich der farblose Feststoff in ein viskoses Öl um. Diese Beobachtung geht mit einer gleichzeitig ablaufenden Reaktion zwischen dem Ammoniumchlorid **23** und CO_2 -Gas aus der Luft einher. Das dabei entstehende Reaktionsprodukt ist das Ionenpaar $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3][\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOO}]$ (**24**). Die Reaktion ist bemerkenswert, da sie nicht in Lösung und trotz der geringen CO_2 -Konzentration in der Umgebungsluft abläuft. Der Ablauf der beschriebenen Reaktion lässt sich anhand eines spektroskopischen Vergleichs mit Verbindung **23** führen. Hierzu wurden die Daten einer frisch präparierten Probe von **23** mit denen einer für ein Jahr an der Luft gelagerten Probe verglichen.

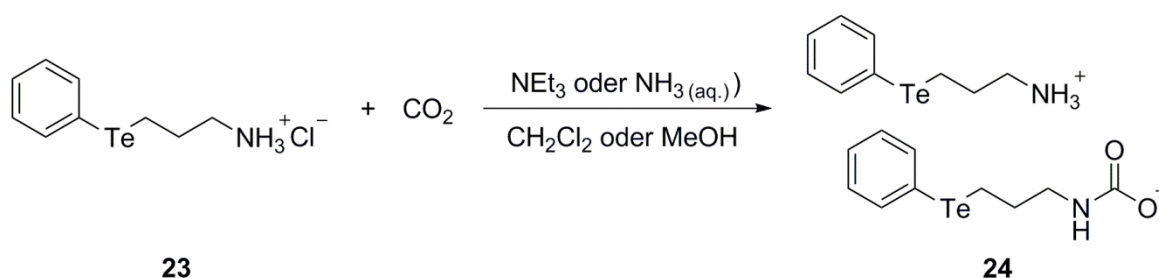


Abbildung 2.4. Synthese des Ionenpaares $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3][\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOO}]$ (**24**).

Das Ionenpaar $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3][\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOO}]$ (**24**) kann in einfacher Weise durch eine Reaktion von **23** in CH_2Cl_2 oder MeOH und CO_2 -Gas hergestellt werden. Um einen effektiven und schnellen Umsatz zu gewährleisten, wurde NEt_3 oder wässrige NH_3 -Lösung zu der Lösung von **23** gegeben und bei Raumtemperatur CO_2 -Gas durchgeleitet. Die Zugabe der Hilfsbase führt zu einer *in situ*-Bildung desamins, von dem aus die Carbamat-Bildung abläuft. Die Umwandlungsrate der Reaktion beträgt 50% und führt somit zum neuen Ionenpaar $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3][\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOO}]$ (**24**). Alle Experimente mit dem Ziel, eine höhere oder vollständige Umwandlungsrate zu erzielen, waren nicht erfolgreich. Sowohl die Verlängerung der Reaktionszeit, als auch die Zugabe äquivalenter Mengen von Na^+ - oder NBu_4^+ -Salzen, führte zu keiner Erhöhung der Carbamat-Ausbeute. In beiden Fällen bildete sich wiederum ausschließlich die Verbindung **24**.

Die Bildung des Ionenpaars **24** lässt sich mit Hilfe der NMR-Spektroskopie gut beobachten. Alle NMR-Spektren zeigen eine Verdopplung der Signale, was auf das gleichzeitige Vorliegen der kationischen und anionischen Spezies hinweist. Im ^{125}Te -NMR-Spektrum sind die Signale bei 471 ppm ($\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOO}^-$) und 475 ppm ($\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+$) zu beobachten. Ebenso wie in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen der Signale der identischen NMR-aktiven Atomgruppen nur geringfügig. Das lässt sich mit einem nur geringem magnetischem Einfluss der Carbamat-Gruppe auf das Phenyl(propyl)tellurid-Gerüst begründen. Eine deutliche Verschiebung ist hingegen für das N-H-Signal im ^1H -NMR-Spektrum von **24** zu beobachten. Während das $-\text{NHCOO}^-$ -Signal mit 4.48 ppm im erwarteten Bereich eines Alkyl(ammonium)carbamats liegt, erscheint das $-\text{NH}_3^+$ -Signal in **24** mit 3.85 ppm gegenüber dem Singulett im Spektrum der Startverbindung **23** (1.06 ppm) deutlich tieffeldverschoben [45]. Diese Beobachtung kann mit Hilfe von ionischen Wechselwirkungen zwischen den Ionenpaaren in **24**, die nicht nur im Festkörper, sondern auch in Lösung, beständig sind, interpretiert werden. Damit wird auch die nur 50%ige Bildungsrate des Carbamats nachvollziehbar. Und es wird verständlich, warum das Carbamat nicht in Form eines Na^+ - oder NBu_4^+ -Salzes isoliert werden konnte. In den +ESI- und -ESI-Massenspektren des Ionenpaars **24** lassen sich Signale für das Kation $\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+$ ($m/z = 266.0189$) und das Anion $\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOO}^-$ ($m/z = 307.9934$) mit den zu erwartenden Isotopenmustern nachweisen.

Die Aufarbeitung des nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltenen Rückstandes erfolgte unter mehrmaligem Waschen mit wenig MeOH um die angefallenen Nebenprodukte (HNEt_3Cl und NH_4Cl) zu entfernen und ergab **24** als viskoses Öl. Aus dem Reaktionsansatz von **23** in CH_2Cl_2 und wässriger NH_3 -Lösung konnten ohne Aufarbeitung und unter langsamem Abdampfen des Lösungsmittels farblose Nadeln erhalten werden. In der Elementarzelle der Kristallstruktur sind zwei voneinander unabhängige Spezies des Ionenpaars **24** enthalten. Die Molekülstruktur ist in Abb. 2.5. gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.1. zusammengefasst. Nachfolgend werden nur die Bindungsparameter einer Spezies des Ionenpaars diskutiert, da beide Teilstrukturen in allen Strukturparametern grundlegend übereinstimmen.

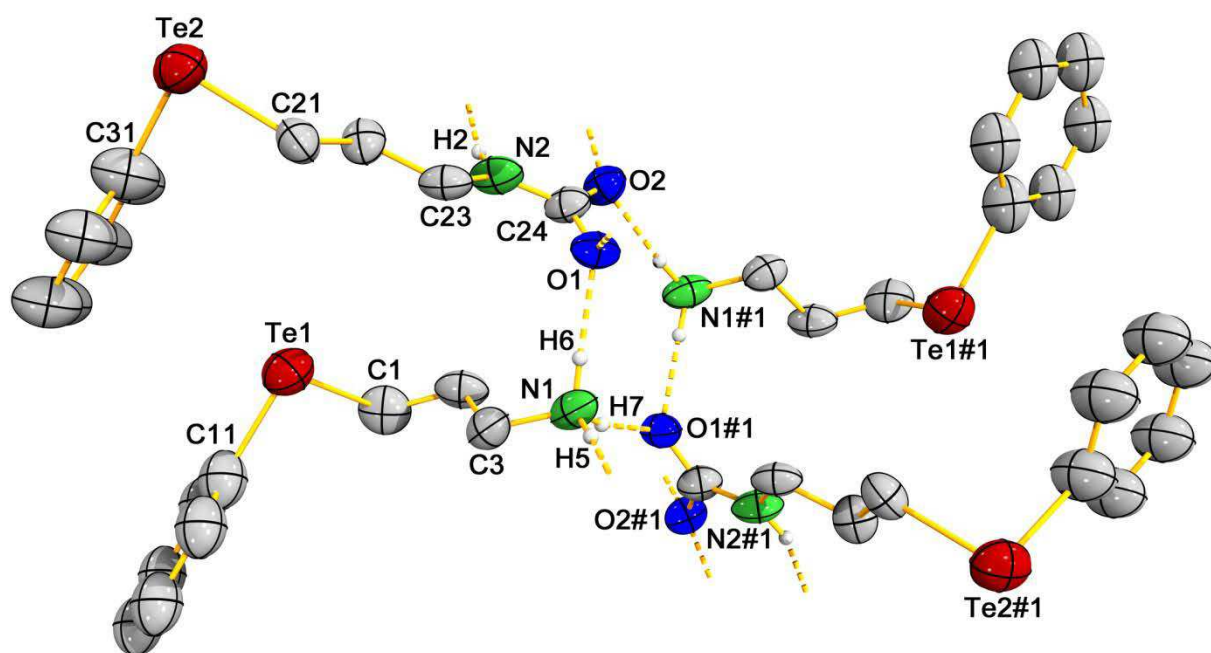


Abbildung 2.5. Molekülstruktur des Ionenpaars $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3][\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOO}]$ (**24**) mit vorliegenden Wasserstoffbrückenbindungen. Alle an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Atome beschriftet. Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atompositionen: $1-x, 0.5+y, 0.5-z$ (#1).

Tabelle 2.1. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in der Molekülstruktur des Ionenpaars $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3][\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOO}]$ (**24**). Alle Werte sind für zwei voneinander unabhängige Spezies in der Elementarzelle angegeben.

Bindungslängen [Å]			
Te1-C11	2.12(2) / 2.10(1)	C3-N1	1.52(2) / 1.55(2)
Te1-C1	2.19(2) / 2.11(2)		
Te2-C31	2.13(1) / 2.09(2)	N2-C24	1.34(2) / 1.33(2)
Te2-C21	2.12(2) / 2.12(2)	C24-O1	1.29(2) / 1.30(2)
C23-N2	1.46(2) / 1.43(2)	C24-O2	1.28(2) / 1.29(2)
Bindungswinkel [°]			
C11-Te1-C1	95.7(7) / 93.7(7)		
C31-Te2-C21	93.8(7) / 95.5(7)	N2-C24-O2	117.(2) / 118.(2)
N2-C24-O1	119.(2) / 118.(2)	O1-C24-O2	123.(2) / 122.(2)

Wasserstoffbrücken				
D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(D-H···A)
N1-H···O1	0.89	1.85	2.74(2)	174.9
N1-H···O1#2	0.89	1.89	2.77(2)	167.3
N1-H···O1#4	0.89	1.83	2.70(2)	166.6
N1-H···O1#5	0.89	1.80	2.69(2)	175.8
N1-H···O1#6	0.89	1.86	2.73(2)	165.2
N1-H···O2#1	0.89	1.83	2.72(2)	172.1
N1-H···O2#4	0.89	1.83	2.70(2)	166.6
N2-H···O2#3	0.86	2.10	2.91(2)	157.0
N2-H···O2 #4	0.86	2.11	2.92(2)	157.5

Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atompositionen: 1 - x, 0.5 + y, 0.5 - z (#1); -x + 1, y + 0.5, -z + 0.5 (#2); -x + 1, -y, -z + 1 (#3); -x, -y - 1, -z (#4); x, y - 1.5, z + 0.5 (#5); -x, -y - 2, -z (#6).

In Abbildung 2.6. ist die gewinkelte Struktur der beiden $C_{\text{Aryl}}\text{-Te-C}_{\text{Alkyl}}$ -Einheiten zu sehen. Die Bindungswinkel von $95.7(7)^\circ$ ($\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+$) und $93.8(7)^\circ$ ($\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOO}^-$) resultieren aus dem für Telluroether bekannten Abstoßungseffekt der freien Elektronenpaare. Die $\text{Te-C}_{\text{Aryl}}$ - und die $\text{Te-C}_{\text{Alkyl}}$ -Bindungslängen entsprechen denen literaturbekannter Verbindungen [21, 46-50]. Während die $\text{N-C}_{\text{Alkyl}}$ -Bindungen mit $1.52(2)$ Å (N1-C3) und $1.46(2)$ Å (N2-C23) Einfachbindungscharakter aufweisen, liegt die N2-C24 Bindung mit $1.34(2)$ Å deutlich verkürzt vor. Die Beobachtung geht mit den gemessenen N-C-O-Bindungswinkeln von nahezu 120° einher (N2-C24-O1: $119.(2)^\circ$, N2-C24-O2: $117.(2)^\circ$) und belegt die Carbamat-Bildung in **24** [51-53].

Die N-H···O-Wasserstoffbrückenbindungen, die ebenfalls in Tabelle 2.1. aufgeführt sind, sind von grundlegender Bedeutung für die Festkörperstruktur von **24**. Es ergibt sich eine geordnete, zweidimensionale Struktur, in der die Ionen $\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+$ und $\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOO}^-$ miteinander verknüpft vorliegen. Eine geringere Rolle für das Organisationsmuster des Kristallverbands von $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3][\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOO}]$ (**24**) spielen die beobachteten $\text{Te}\cdots\text{O}$ -'long range'-Wechselwirkungen. Der gemessene $\text{Te2}\cdots\text{O2\#1}$ -Atomabstand zwischen zwei benachbarten $\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOO}^-$ Ionen liegt mit $3.49(1)$ Å im oberen Bereich der Summe der Van-der-Waals-Radien von Tellur und Sauerstoff [54]. Ebenso sind die beobach-

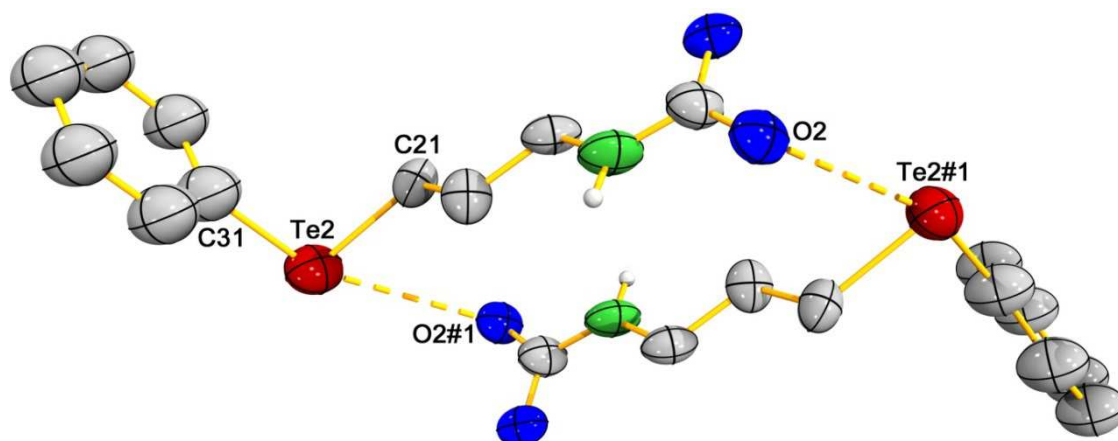


Abbildung 2.6. Schwache Te···O-`long range'-Wechselwirkungen zwischen zwei benachbarten $\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOO}^-$ -Ionen in Verbindung **24**. Alle an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Atome beschriftet. Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atompositionen: $1 - x, -1 - y, 1 - z$ (#1).

teten Kontaktwinkel (C21-Te2-O2\#1 : $68.0(1)^\circ$ und C31-Te2-O2\#1 : $161.5(1)^\circ$) zu klein, um einen effektiven Bindungskontakt zwischen einem der freien Elektronenpaare am Telluratome und der Carbamat-Gruppe (O2\#1) zu gewährleisten.

Die Carbamat-Bildung ausgehend von primären Aminen ist mit Blick auf die technische Anwendung von Ethanolamin als Absorptionsmittel für CO_2 -Gas keine unerwartet ablaufende Reaktion. Dennoch gibt es kein bekanntes Beispiel, bei dem dessen Bildung von einer tellurhaltigen Ausgangsverbindung ausgeht. Die entsprechende Umsetzung zum Ionenpaar **24** ist pH-abhängig und erfordert schwach basische Reaktionsbedingungen. Diese Voraussetzung wird durch die Zugabe einer Hilfsbase realisiert und geht mit einer teilweisen Überführung des Ammoniumchlorids **23** in das freie Amin einher. Stärker basische Bedingungen führen nicht zu einer vollständigen Carbamat-Bildung, sondern zur Oxidation und Entstehung von undefinierten Tellur(IV)-Verbindungen sowie Carbonaten [55]. In analoger Weise verhält sich das Ionenpaar $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3][\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOO}]$ (**24**) instabil gegenüber starken Säuren und Basen. Zersetzungsreaktionen und die Abspaltung von CO_2 aus dem Carbamat-Ion sind die Folge. Diese Zersetzungsreaktionen lassen sich leicht anhand des ^{13}C -NMR-Spektrums des Reaktionsansatzes nachvollziehen. Hierbei verschwindet das Signal der Carbamat-Funktion bei 163.4 ppm.

2.1.1.2. Synthese von halogenierten $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{X}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{X}$ -Derivaten

Um den Telluroether $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ (**23**) gezielt in ein definiertes Oxidationsprodukt zu überführen, wurden zwei verschiedene Reaktionsansätze gewählt. Die klassische Methode stellt dabei die Versetzung des Telluroethers **23** mit einem gebräuchlichen Oxidationsmittel wie Cl_2 oder Br_2 dar [56-60]. Auf diese Weise konnten die entsprechenden, halogenierten Tellur(IV)-Verbindungen $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{X}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**25**) und $\text{X} = \text{Br}$ (**26**)) als farbloser (**25**) und gelber Feststoff erhalten werden (**26**). Die Reaktionen führen zu hohen Produktausbeuten (86% (**25**) und 95% (**26**)) und verlaufen unter Austausch des Gegenions im Falle der Bromierung.

Der zweite Reaktionsweg führt ausgehend von $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ **23** in MeOH durch Zugabe einer konzentrierten HCl- oder HBr-Lösung zu den Tellur(IV)-Propylammoniumsalzen **25** und **26**. Die Halogenierung folgt hierbei dem Oxidationsschritt des Telluroethers und wurde bereits für die Synthese von $[\{4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\}\text{Te}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ mechanistisch beschrieben [61, 62]. Luftkontakt sowie stark saure Reaktionsbedingungen (6.6 M HCl oder 5.9 M HBr) sind notwendige Voraussetzungen für diese Darstellungsweise der Verbindungen. Die Chlorierung von **23** konnte dabei ebenfalls mit HCl-Gas erfolgreich durchgeführt werden. Anders als für die Verbindung $[\{4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\}\text{Te}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ beschrieben, war die Umsetzung zu $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ (**25**) bereits nach wenigen Minuten vollständig abgelaufen und das Produkt konnte von der Reaktionslösung abfiltriert werden. Es ist davon auszugehen, dass die Länge des Alkylgerüsts das Reaktionsverhalten beeinflusst, wie in mehreren Untersuchungen nachgewiesen werden konnte [61, 63, 64].

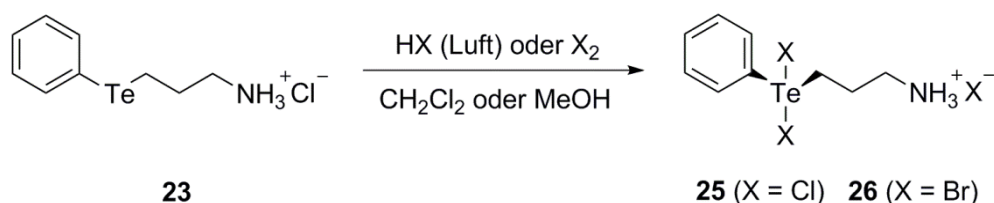


Abbildung 2.7. Synthese der halogenierten Tellur(IV)-Verbindungen $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{X}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**25**) und $\text{X} = \text{Br}$ (**26**)).

Der bei der Reaktion ablaufende Oxidationsprozess kann auch in diesem Fall mittels NMR-Spektroskopie nachverfolgt werden. Die deutliche Tieffeldverschiebung des ^{125}Te -Signals fällt mit 968 ppm (**25**) und 939 ppm (**26**) in den charakteristischen Bereich von dihalogenierten Tellur(IV)-Verbindungen [44]. Die gemessenen Werte zeigen, dass die Brom-Substituenten stär-

ker entschirmend auf die Telluroether-Einheit wirken als die Chlor-Substituenten [67]. Dieser Einfluss lässt sich ebenfalls in den ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen anhand der Te-CH_2 - und $\text{Te-C}_{\text{Aryl}}$ -Signale nachweisen. Beide Signale liegen gegenüber der Ausgangsverbindung $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ **23** (5.3 ppm und 112.2 ppm) tieffeldverschoben bei 24.4 ppm und 129.8 ppm (**25**), bzw. 25.2 ppm und 127.8 ppm (**26**). Der veränderte Substitutionsgrad des Telluratoms wirkt sich spektroskopisch ebenfalls auf die endständige Ammonium-Gruppe im Molekül aus. Auch diese Atomgruppe zeigt im ^1H -NMR-Spektrum unabhängig vom Gegenion eine deutliche Verschiebung ihres Signals. Das Singulett erscheint bei 8.20 ppm (**25**) bzw. 7.82 ppm (**26**) und verdeutlicht damit einen signifikanten Unterschied zur Ausgangsverbindung $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ (**23**) (1.06 ppm). Massenspektrometrisch lässt sich die erfolgte Dihalogenierung von **23** nur bedingt nachweisen. Die +ESI-Massenspektren der Produkte **25** und **26** zeigen in erster Linie Molekülfragmente, die auf die nicht ungewöhnliche Abspaltung eines oder zweier HX Moleküle hinweist ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Das Molekülion ($m/z = 423.8552$) konnte im Fall des bromierten Reaktionsprodukts **26** mit äußerst geringer Intensität (1%) nachgewiesen werden.

Nach dem Abfiltrieren und Umkristallisieren der Reaktionsprodukte aus $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Gemischen konnten Kristalle beider Verbindungen erhalten werden. Die damit bestimmten Molekülstrukturen der Verbindungen **25** und **26** sind nahezu identisch. Aufgrund dessen wird in Abbildung 2.8. ausschließlich die Struktur des bromierten Reaktionsprodukts **25** dargestellt. Die Werte ausgewählter Bindungslängen und -winkel sind jedoch für beide Verbindungen in der Tabelle 2.2. gegenübergestellt.

Der offensichtlich von 120° abweichende äquatoriale C11-Te-Cl -Winkel verdeutlicht abermals den Abstoßungseffekt des freien Elektronenpaares am Telluratome. Die Bindungswinkel liegen hierbei mit $93.4(5)^\circ$ (**25**) und $98.0(3)^\circ$ (**26**) nahe dem Durchschnittswert für dihalogenierte Tellur(IV)-Verbindungen (96.3°) und resultieren aus der typisch pseudo-trigonal-bipyramidalen Anordnung der Substituenten [60, 66]. Die axialen X1-Te-X2 -Bindungswinkel ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) betragen nahezu 180° ($177.9(1)^\circ$ (**25**) und $178.2(1)^\circ$ (**26**)) und entsprechen damit denen vergleichbarer Literaturverbindungen [57-68].

Weitreichende Wechselwirkungen zwischen Tellur- und Halogenatomen vervollständigen die Koordinationssphäre der Telluratome zu *Pseudo*-Oktaedern [58, 61, 69, 70]. Dies wird durch die resultierenden $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{-Te-X3\#1-}$ und $\text{C}_{\text{Alkyl}}\text{-Te-X2\#1-}$ Kontaktwinkel ($171.4(1)^\circ$, $171.3(1)^\circ$ (**25**) und $169.9(1)^\circ$, $171.6(1)^\circ$ (**26**)) verdeutlicht. Die dabei ausgebildeten $\text{Te}\cdots\text{X}$ -'long range'

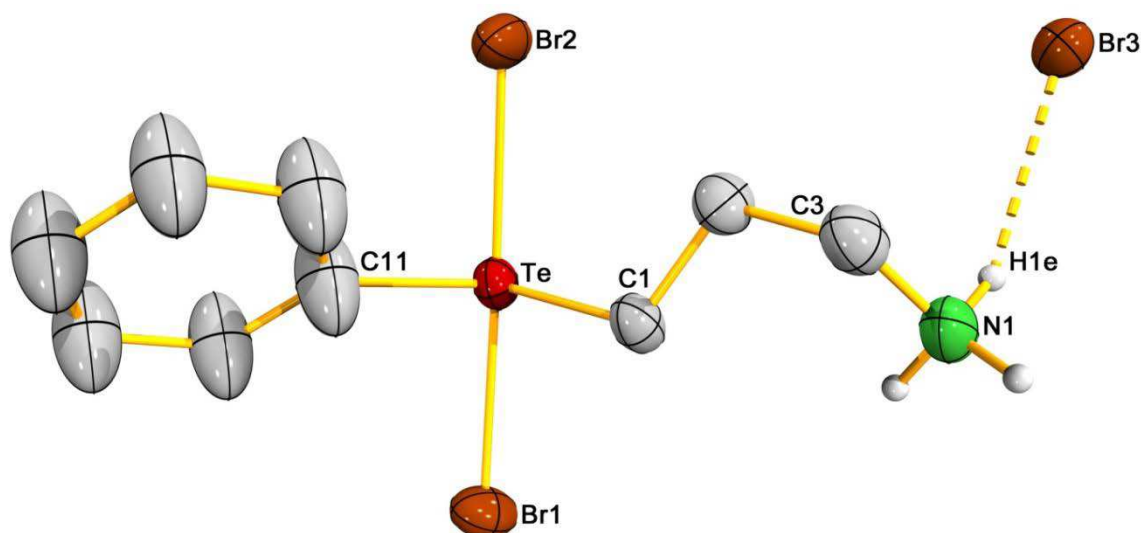


Abbildung 2.8. Molekülstruktur von $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Br}$ (**26**) mit einer Wasserstoffbrückenbindung. Alle an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Atome beschriftet.

Tabelle 2.2. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{X}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{X}$ (X = Cl (**25**) und X = Br (**26**)).

	25	26	25	26
Bindungslängen [Å]				
Te-C11	2.17(1)	/ 2.108(6)	Te-X2	2.513(2) / 2.686(1)
Te-C1	2.145(7)	/ 2.158(5)	C3-N1	1.48(2) / 1.486(9)
Te-X1	2.490(2)	/ 2.653(1)		
Bindungswinkel [°]				
C11-Te-C1	93.4(5)	/ 98.0(3)	C1-Te-X1	86.0(2) / 87.1(2)
C11-Te-X1	85.0(6)	/ 92.7(3)	C1-Te-X2	93.8(2) / 94.7(2)
C11-Te-X2	93.8(2)	/ 86.7(3)	X1-Te-X2	177.9(1) / 178.2(1)
Wasserstoffbrücken				
D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(D-H···A)
N1-H1C···Cl3#1	0.89	2.31	3.195(7)	171.5
N1-H1D···Cl3#2	0.89	2.34	3.202(7)	162.2
N1-H1E···Cl3#3	0.89	2.57	3.307(7)	140.6

N1-H1E···Cl1#3	0.89	2.80	3.414(8)	126.9
N1-H1C···Br3#1	0.89	2.60	3.370(6)	145.0
N1-H1D···Br3#2	0.89	2.50	3.380(5)	168.7
N1-H1E···Br3	0.89	2.61	3.397(6)	147.7
N1-H1E···Br1#3	0.89	2.94	3.542(7)	126.4

Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atompositionen: $x, y, z + 1$ (#1); $x, -y - 0.5, z + 0.5$ (#2); $-x + 1, -y - 1, -z + 1$ (#3) für $X = \text{Cl}$ (**25**) und $-x + 1, y - 0.5, -z + 0.5$ (#1); $-x + 1, -y - 1, -z + 1$ (#2); $-x + 1, -y - 1, -z$ (#3) für $X = \text{Br}$ (**26**).

Wechselwirkungen ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) liegen alle innerhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien für Tellur und des jeweiligen Halogens (3.8 \AA ($X = \text{Cl}$) und 3.9 \AA ($X = \text{Br}$)) [54]. Dennoch sind die gefundenen Wechselwirkungen nicht identisch, sondern unterscheiden sich im Abstand und der Art der beteiligten Halogenatome. Die stärker ausgebildeten $\text{Te} \cdots \text{X3\#1}$ -Wechselwirkungen besitzen Atomabstände von $3.35(1) \text{ \AA}$ (**25**) bzw. $3.50(1) \text{ \AA}$ (**26**) und reflektieren Bindungskontakte mit Halogenidionen. Im Gegensatz dazu repräsentieren die längeren und damit schwächer ausgebildeten $\text{Te} \cdots \text{X2\#1}$ -Kontakte ($3.66(1) \text{ \AA}$ (**25**) und $3.72(1) \text{ \AA}$ (**26**)) die

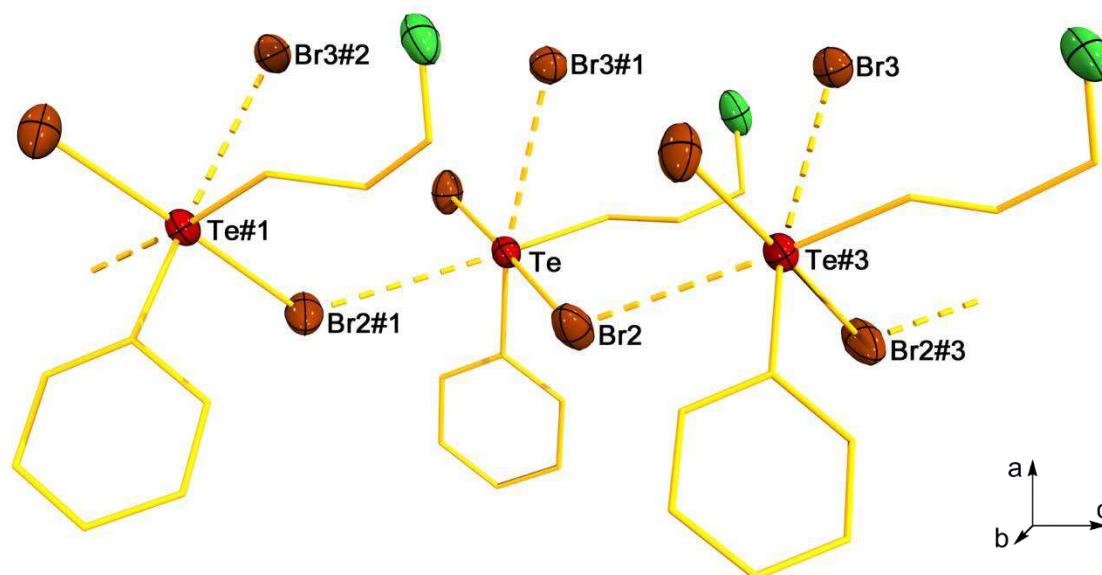


Abbildung 2.9. $\text{Te} \cdots \text{Br}$ -`long range'-Wechselwirkungen im Kristallverbund von Verbindung **26**. Alle Wasserstoffatome wurden weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Atome beschriftet. Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atompositionen: $x, -0.5 - y, -0.5 + z$ (#1); $x, y, -1 + z$ (#2); $x, -0.5 - y, 0.5 + z$ (#3).

Wechselwirkungen mit kovalent gebundenen Halogenatomen. Die Summe der auftretenden $\text{Te}\cdots\text{X}$ -Kontakte ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) führt zur Ausbildung einer Kettenstruktur innerhalb des Kristallverbands analog zur Situation in $[\{4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\}\text{Te}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ [61].

Derartige schwache Wechselwirkungen tragen bei einer Vielzahl von halogenierten Tellurverbindungen zur Ausbildung der beobachteten Festkörperstrukturen bei. Dazu werden die Grundstrukturen zu di-, tri-, tetra-, oligo- oder polymeren Einheiten verknüpft, was bis zur Bildung supramolekularer Gesamtstrukturen führen kann [36, 70]. Die physikochemischen Eigenschaften der Verbindungen werden häufig durch die im Kristall erhaltenen Überstrukturen bestimmt, was wiederum zu neuen optischen, magnetischen oder elektrischen Eigenschaften führen kann [1, 71].

Über die Betrachtung der $\text{Te}\cdots\text{X}$ -'long range'-Wechselwirkungen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) hinaus führen die ebenfalls in Tabelle 2.2. aufgeführten Wasserstoffbrückenbindungen zu einer sekundären Vernetzung der Molekülonen. Daraus ergibt sich die Verknüpfung zweier Kettenstrukturen im Kristallsystem. Ausgangspunkt hierfür sind die Propylammonium-Gruppen, die in den Verbindungen **25** und **26** Wasserstoffbrückenbindungen zu Halogenidionen bzw. kovalent gebundenen Halogenatomen ausbilden.

2.1.2. Mehrzählig funktionalisierte Telluroether-Liganden

Bei der Darstellung potentiell dreizähliger Liganden aus $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ (**23**) oder dessen einfacher Derivate **24**, **25** und **26** mussten die Beobachtungen und Erkenntnisse aus den zuvor beschriebenen Reaktionen berücksichtigt werden. Besonders mit Blick auf das pH-abhängige Reaktionsverhalten von **23** musste in weiterführenden Synthesen die Oxidation der Telluroether-Einheit verhindert werden. Hierzu bedurfte es dem konsequenten Ausschluss von sauren oder stark basischen Reaktionsbedingungen. Des Weiteren erforderten die Ligandensynthesen entsprechende Schutzgasbedingungen um die konkurrierende Carbamat-Bildung unter schwach basischen Bedingungen auszuschließen.

Die luftstabilen Telluroether **HL**¹ und **HL**² sind neuartige *N,N',Te*- bzw. *S,N,Te*-Donorliganden. Sie konnten durch die Reaktionen von $\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ mit 2-Picolinsäurechlorid (**HL**¹) bzw. *N*-(*N'*-Methyl-*N'*-(phenyl)aminothiocarbonyl)benzimidoylchlorid (**HL**²) erhalten werden.

2.1.2.1. Synthese und Charakterisierung des Picolylamid-Derivats **HL**¹

Die Synthese des Liganden **HL**¹ erfolgte ausgehend vom Telluroether [PhTe^{II}(CH₂)₃NH₃]⁺Cl⁻ (**23**) in MeCN unter Schutzgasbedingungen. Durch Zugabe äquivalenter Mengen NEt₃ bildete sich *in situ* das freie Amin PhTe^{II}(CH₂)₃NH₂, das die eigentliche Startverbindung für die nachfolgende Amid-Bildung darstellt. Die Umsetzung mit 2-Picolinsäurechlorid und einem weiteren Äquivalent NEt₃ führt zur Bildung von **HL**¹. Hierbei fungiert das NEt₃ als Hilfsbase und kann im Aufarbeitungsprozess in Form von HNEt₃Cl abgetrennt werden. Nach dreistündiger Reaktionszeit bei Raumtemperatur und erfolgter Aufarbeitung wurde das erhaltene Öl säulenchromatographisch aufgereinigt. Der Ligand **HL**¹ konnte als gelbbraune, viskose Flüssigkeit erhalten werden.

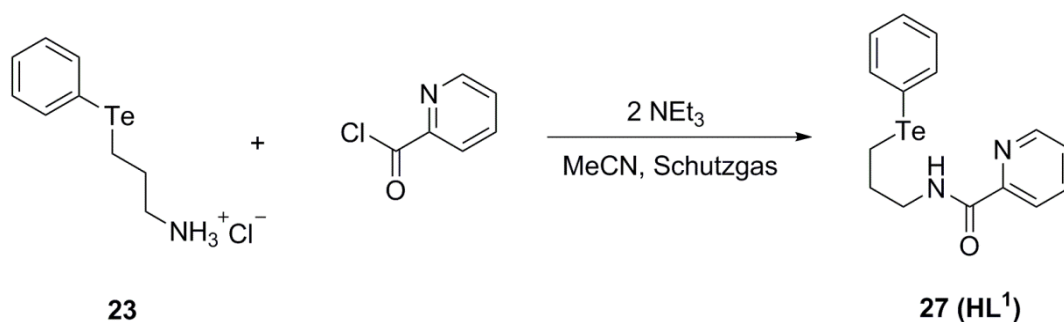


Abbildung 2.10. Synthese des potentiell dreizähligen Telluroether-Liganden **HL**¹ (**27**).

Das Ligandensystem **HL**¹ ist ein potentiell dreizähliger Telluroether, der sowohl eine 'weiche' (Telluroether) als auch 'harte' Donorstellen im Molekülgerüst (Pyridyl- und Amid-Gruppe) aufweist und damit als Hybrid-Ligand bezeichnet werden kann. Der potentielle Chelatligand zeigt große Ähnlichkeit zum literaturbekannten Telluroether **12**.

Die spektroskopische Charakterisierung von **HL**¹ gelang insbesondere durch NMR-Spektroskopie. Die spektroskopischen Daten des gesamten Phenyl(propyl)tellanyl-Gerüsts entsprechen mit geringen Abweichungen den NMR-spektroskopischen Daten der Telluroether-Ausgangsverbindung **23** und somit den Erwartungen. Die 2-Picolylamid-Einheit zeigt das N-H-Signal tieffeldverschoben bei 8.50 ppm (¹H-NMR-Spektrum), während die C=O-Gruppe ein Signal bei 164.3 ppm im ¹³C-NMR-Spektrum erzeugt. Gleichzeitig ergibt sich im IR-Spektrum eine starke Absorptionsbande bei 1670 cm⁻¹, was ebenfalls auf die Carbonyl-Gruppe hinweist. Im +ESI-Massenspektrum ist das Molekülion als Kalium- (*m/z* = 409.0027) und Natrium-Addukt (*m/z* = 393.0222) mit Intensitäten von 13% und 100% nachweisbar. Die jeweiligen Isotopenmuster der Signale entsprechen dabei den Berechnungen.

2.1.2.2. Synthese und Charakterisierung des Thiocarbamoylbenzamidin-Derivats HL^2

Analog zur Synthese von HL^1 wurde auch HL^2 ausgehend von $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ (**23**) in Aceton dargestellt. Die Umsetzung mit *N*-(*N*'-Methyl-*N*'-(phenyl)aminothiocarbonyl)benzimidoylchlorid führt bei Raumtemperatur zur Bildung des Liganden. Auch diese Reaktionsführung erfordert die Zugabe von zwei Äquivalenten NEt_3 zum Reaktionsgemisch. In Übereinstimmung zur Synthese von HL^1 dient sie der Überführung von **23** in das freie Amin und weiterhin als Hilfsbase zur Bildung der Benzamidin-Einheit in HL^2 . Nach dem Abfiltrieren des Nebenprodukts HNEt_3Cl und der säulenchromatographischen Aufreinigung wurde der Ligand als dunkelrote, viskose Flüssigkeit erhalten.

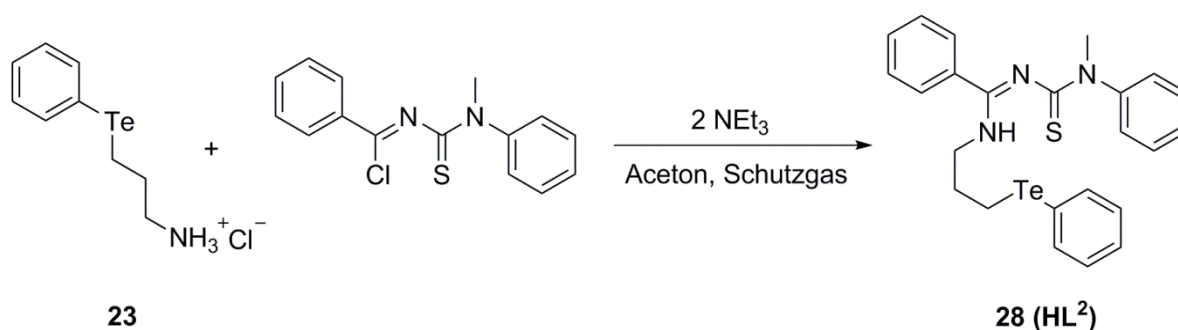


Abbildung 2.11. Synthese des potentiell dreizähligen Telluroether-Liganden HL^2 (**28**).

Der potentiell dreizählige Hybridligand HL^2 weist zwei 'weiche' (Telluroether und Thioharnstoff) sowie eine 'harte' Donorfunktion (Benzamidin) im Molekülgerüst auf. Ein Vergleich zwischen HL^2 und den literaturbekannten *S,N,Te*-Liganden **14** und **17** verdeutlicht fundamentale Strukturunterschiede. Diese beziehen sich auf die Länge der tellurgebundenen Alkylkette sowie die Art der Donorgruppen (Azomethin- (**14**), Amino- (**17**) und Thioether-Gruppe (**14**, **17**)), weshalb sich auch die Komplexbildungseigenschaften der Liganden deutlich voneinander unterscheiden sollten [26-28, 72].

Die Bildung von HL^2 lässt sich im ^{13}C -NMR-Spektrum anhand der charakteristischen N-C_{Aryl} - (145.1 ppm), C=N - (155.8 ppm) und C=S -Signale (190.1 ppm) nachvollziehen. Die C=N -Gruppe kann auch im IR-Spektrum eindeutig nachgewiesen werden. Die entsprechende Absorptionsbande erscheint bei 1598 cm^{-1} und liegt damit gegenüber vielen anderen Benzamidin-Derivaten geringfügig bathochrom verschoben [73-75]. Die C=S -Gruppe bildet hingegen keine charakteristische Absorptionsbande im IR-Spektrum aus. Das N-H-Signal wird im ^1H -NMR-Spektrum gegenüber **23** wiederum stark tieffeldverschoben bei 10.22 ppm beobachtet. Es ist zu erwähnen, dass im ^{125}Te -NMR-Spektrum, anstelle von einem, zwei Signale bei 471 ppm und

475 ppm erhalten werden. Diese Beobachtung lässt sich durch das Auftreten einer *E/Z*-Isomerie im Liganden **HL**² erklären und wurde bereits für andere Benzamidinthioharnstoff-Derivate beschrieben [76-78]. Der massenspektrometrische Nachweis des Liganden **HL**² gelingt anhand der Kalium- und Natrium-Addukte ($m/z = 556.0576$ und $m/z = 540.0704$) des Moleküls.

2.1.3. Palladium- und Platinkomplexe mit **HL**¹ und **HL**²

Die Liganden **HL**¹ und **HL**² wurden mit den tellurophilen Metallionen Pd^{II} und Pt^{II} in Form von MCl₂ (M = Pd, Pt) umgesetzt. Die resultierenden Metallkomplexe **29** – **32** sind luftstabile Verbindungen.

2.1.3.1. Synthese und Charakterisierung der Metallkomplexe [M^{II}Cl(L¹-κN,N',Te)] und [M^{II}Cl(L²-κS,N,Te)] (M = Pd, Pt)

Die Umsetzung der Liganden **HL**¹ und **HL**² mit MCl₂ (M = Pd, Pt) führt zur Bildung der Metallkomplexe [M^{II}Cl(L¹-κN,N',Te)] (M = Pd (**29**), Pt (**30**)) und [M^{II}Cl(L²-κS,N,Te)] (M = Pd (**31**), Pt (**32**)). Die Reaktionen wurden in CH₂Cl₂/MeOH-Gemischen durchgeführt, wobei die Reaktionsprodukte als braune Feststoffe in zufriedenstellenden Ausbeuten erhalten wurden. Während sich die Komplexe **29** und **30** gut in chlorierten Lösungsmitteln und MeOH lösen, zeigten die von **HL**² abgeleiteten Verbindungen **31** und **32** lediglich in DMSO eine für spektroskopische Untersuchungen hinreichende Löslichkeit.

Die IR-Spektren der Verbindungen **29** und **30** zeigen, verglichen mit denen des Liganden, eine deutliche Verschiebung der C=O-Absorptionen hin zu kleineren Wellenzahlen. Die Rotverschiebungen betragen 85 cm⁻¹ (**29**) und 75 cm⁻¹ (**30**) und führen zu Absorptionsbanden bei 1585 cm⁻¹ (**29**) und 1595 cm⁻¹ (**30**). Die Abwesenheit der N-H-Valenzschwingungen weist auf *N*-amidogebundene Metallionen hin. Infolge der Komplexbildung kann eine Tieffeldverschiebung der C=O-Signale (172.2 ppm (**29**) und 172.3 ppm (**30**)) in den ¹³C-NMR-Spektren der Verbindungen festgestellt werden. Ähnliche Signalverschiebungen lassen sich auch in den ¹²⁵Te-NMR-Spektren beobachten. Die Signale liegen bei 577 ppm (**29**) und 537 ppm (**30**) und damit im typischen Bereich für koordinierte Telluroether [22, 26, 27, 29, 33].

Das ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektrum der Verbindung **30** zeigt ein Signal bei -3450 ppm, was dem Bereich der chemischen Verschiebung andere Platin(II)-Komplexe mit Telluroether- oder Telluroolato-Liganden entspricht [79, 80]. Die +ESI-Massenspektren beider Verbindungen deuten auf die

Aggregation einzelner Komplexmoleküle zu oligomeren Struktureinheiten hin. Es wurden Signale nennenswerter Intensitäten beobachtet, die unter anderem den Clusterionen $[3M + Na]^+$ ($m/z = 1548.6795$, 31%), $[2M + Na]^+$ ($m/z = 1040.7841$, 46%) (**29**) und $[2M + Na]^+$ ($m/z = 1218.8991$, 22%) (**30**) zugeordnet werden können.

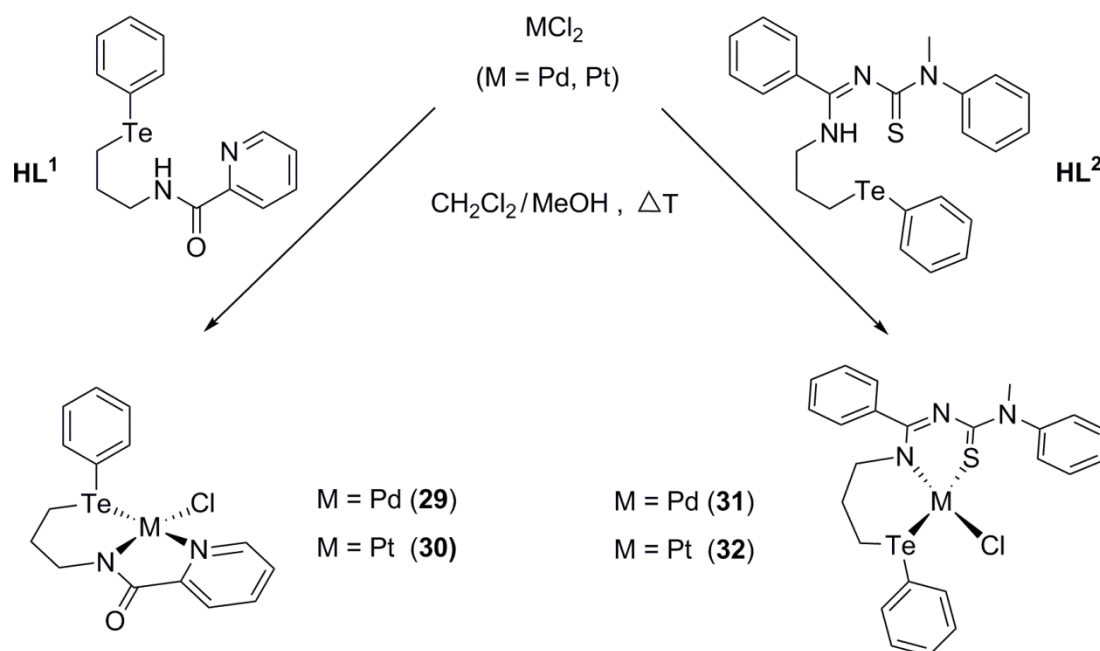


Abbildung 2.12. Synthese der Metallkomplexe **29-32** mit den Telluroethern **HL¹** und **HL²**.

Die Umkristallisation der Verbindungen aus $MeOH/CH_2Cl_2$ (**29**) bzw. $DMSO$ (**30**) ergab rote Nadeln (**29**) und gelbe Platten (**30**). Die Molekülstrukturen der Palladium- (**29**) und Platinverbindungen (**30**) sind strukturgleich, weshalb lediglich die des Platinkomplexes (**30**) in Abbildung 2.13. gezeigt wird. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel beider Strukturen sind in der Tabelle 2.3. gegenübergestellt. Die Elementarzelle von **29** enthält vier unabhängige Komplexmoleküle von $[Pd^{II}Cl(L^1-\kappa N,N',Te)]$. Da alle Spezies in ihren Bindungsparametern nahezu identisch sind, wurden nur die Werte eines dieser Moleküle in die Tabelle 2.3. aufgenommen.

Die Molekülstrukturen bestätigen die dreizählige Koordination des deprotonierten Liganden (L^1) in den einkernigen Komplexen. Die Metallionen besitzen die für Pd^{II} - und Pt^{II} -Komplexe bevorzugte quadratisch-planare Koordinationsumgebung [81]. Die verbleibenden vierten Koordinationsstellen sind durch Chlorido-Liganden besetzt. Die von 90° abweichenden Bindungswinkel zwischen benachbarten Donoratomen ergeben sich aus dem organischen Gerüst des fünfgliedrigen Chelatrings. Die Koordinationsebenen ($M-Cl-Te-N1-N2$) ($M = Pd$ (**29**), Pt (**30**)) sind auch unter Einbeziehung der fünfgliedrigen Chelatränge planar. Die maximalen Abwei-

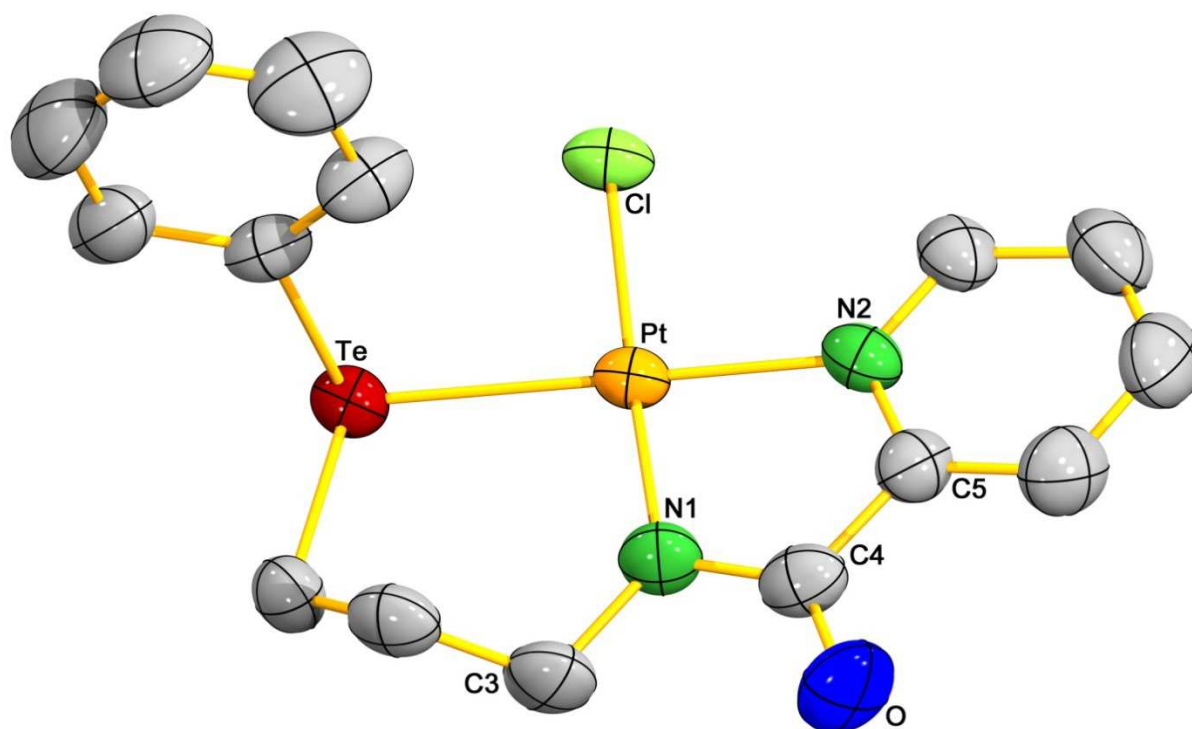


Abbildung 2.13. Molekülstruktur des Komplexes $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{L}^1\text{-}\kappa\text{N,N}',\text{Te})]$ (**30**). Alle Wasserstoffatome wurden weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Atome beschriftet.

Tabelle 2.3. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in $[\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{L}^1\text{-}\kappa\text{N,N}',\text{Te})]$ ($\text{M} = \text{Pd}$ (**29**) und $\text{M} = \text{Pt}$ (**30**)). Alle Bindungsparameter sind für nur eine unabhängige Spezies in der Elementarzelle angegeben.

	29	30		29	30
Bindungslängen [Å]					
M-C1	2.337(2)	2.324(2)	M-N2	2.057(5)	2.059(6)
M-Te	2.532(1)	2.526(1)	N1-C4	1.341(8)	1.343(9)
M-N1	2.012(5)	2.017(5)	C4-O	1.260(7)	1.256(8)
Bindungswinkel [°]					
Cl-M-Te	85.4(1)	84.4(1)	N1-M-N2	81.4(2)	80.9(2)
Cl-M-N1	174.6(2)	173.6(2)	M-N1-C3	131.5(4)	129.2(5)
Cl-M-N2	94.7(2)	94.2(2)	M-N1-C4	114.5(4)	115.5(5)
Te-M-N1	98.5(2)	100.6(2)	N1-C4-O	126.2(7)	127.4(7)
Te-M-N2	179.4(1)	177.6(2)	N1-C4-C5	115.6(5)	114.8(7)

chungen hiervon betragen 0.076 Å (**29**) bzw. 0.118 Å (**30**), jeweils für N2. Die bestimmten Bindungslängen befinden sich im erwarteten Bereich.

Die gefundene Strukturanalogie der Reaktionsprodukte **29** und **30** ist nicht unerwartet und wurde bislang für die Mehrheit der bekannten Pd^{II}- und Pt^{II}-Komplexe mit funktionalisierten Telluroether-Liganden beobachtet [22, 82-87].

Die Verbindungen **31** und **32** weisen im IR-Spektrum starke Absorptionsbanden bei 1545 cm⁻¹ (**31**) und 1539 cm⁻¹ (**32**) auf. Diese Banden sind auf die Absorption der C=N-Bindung zurückzuführen. Gegenüber dem unkoordinierten Liganden **HL**² bedeutet dies eine bathochrome Verschiebung um 50 – 60 cm⁻¹ und lässt auf die Chelatbildung innerhalb der Benzamidinthioharnstoff-Einheit unter *N,S*-Koordination schließen [74, 78, 88, 89]. Andere Pd^{II}- und Pt^{II}-Komplexe mit picolylverknüpften Benzamidinthioharnstoff-Liganden zeigen dagegen eine ausgeprägtere Rotverschiebung im IR-Spektrum [90]. Demnach ist für die Verbindungen **31** und **32** von einem geringeren Delokalisationsgrad der π -Elektronen im Chelatring auszugehen. Diese Vermutung deckt sich mit den ¹³C-NMR-Spektren der Komplexe, die das C=S-Signal gegenüber **HL**² nahezu unverändert bei jeweils 189.8 ppm zeigen. Das C=N-Signal weist jedoch die bei Chelatbildung zu erwartende Tieffeldverschiebung ($\Delta\delta = \sim 15$ ppm) auf und liegt in den Komplexen bei 170.0 ppm (**31**) und 170.7 ppm (**32**). In Übereinstimmung damit sind auch die jeweiligen Telluroether-Signale in den ¹²⁵Te-NMR-Spektrum deutlich zu höheren Frequenzen verschoben und lassen auf eine *S,N,Te*-Koordination von **L**²⁻ schließen. Die entsprechenden Signale liegen für Verbindung **31** bei 539 ppm und 542 ppm und deuten auf das Vorliegen von Konformeren in Lösung hin. Die entsprechende Platin(II)-Verbindung **32** zeigt ein einzelnes Signal mit einer ¹²⁵Te-¹⁹⁵Pt-Kopplung von 2303 Hz bei 515 ppm. Im ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektrum werden jedoch auch hier zwei Signale bei -3652 ppm sowie -3792 ppm beobachtet, was wiederum auf das Vorliegen von Konformationsisomerie innerhalb der Benzamidinthioharnstoff-Einheit hinweist. In gleicher Weise wie es für die von **HL**¹ abgeleiteten Komplexe **29** und **30** beobachtet wurde, deuten die +ESI-Massenspektren von **31** und **32** auf die Aggregation einzelner Komplexmoleküle hin. Die in der Gasphase beobachteten Dimere zeigen jedoch eine deutlich geringe Signalintensität gegenüber den Clusterionen von **29** und **30**. Die einfachen Molekülionen wurden für [M + H]⁺ bei *m/z* = 657.9513 (**31**) und für [M]⁺ bei *m/z* = 746.0139 (**32**) nachgewiesen.

2.1.3.2. Festkörperstrukturen der Metallkomplexe $[M^{II}Cl(L^1-\kappa N, N', Te)]$ ($M = Pd, Pt$)

Einkristalle der Metallkomplexe $[M^{II}Cl(L^1-\kappa N, N', Te)]$ ($M = Pd$ (**29**), Pt (**30**)) wurden aus $CH_2Cl_2/MeOH$ erhalten. Die auffallend großen Elementarzellen (3447 \AA^3 (**29**) und 6863 \AA^3 (**30**)) resultieren aus dem Vorliegen von vier (**29**), bzw. acht (**30**), unabhängigen Komplexmolekülen innerhalb der asymmetrischen Einheiten. Die Platinverbindung **30** konnte zusätzlich mit einem Komplexmolekül je Elementarzelle aus einer DMSO-Lösung kristallisiert werden. Die dazugehörige Molekülstruktur ist zu der aus $CH_2Cl_2/MeOH$ erhaltenen identisch.

Die Festkörperstrukturen der aus $CH_2Cl_2/MeOH$ erhaltenen Verbindungen **29** und **30** zeigen deren Fähigkeit zur Assoziation. In beiden Strukturen kommt es zur Ausbildung von $M^{II}\cdots M^{II}$ -Kontakten zwischen $3.24(1) - 3.32(1) \text{ \AA}$ (**29**) bzw. $3.25(1) - 3.34(1) \text{ \AA}$ (**30**). Diese experimentell gefundenen Abstände befinden sich damit am Rande der Summe der Van-der-Waals-Radien der beteiligten Elemente [54]. Die Art der Aggregation lässt sich in erster Linie mit den in den Dimerstrukturen gleichzeitig auftretenden $Te\cdots Cl$ -'long range'-Wechselwirkungen erklären [21, 23, 24, 28, 30, 90]. Diese Abstände liegen mit $3.42(1) - 3.52(1) \text{ \AA}$ (**29**) bzw. $3.42(1) - 3.62(1) \text{ \AA}$ (**30**) innerhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien von Tellur und Chlor. Die quadratisch-planaren Koordinationsebenen der Metallionen sind innerhalb der Dimerstrukturen parallel zueinander ausgerichtet. Eine graphische Darstellung der Bindungsverhältnisse in den Festkörperstrukturen von **29** und **30** ist am Beispiel der Palladiumverbindung **29** in Abbildung 2.14. (a) dargestellt.

Die aus $CH_2Cl_2/MeOH$ erhaltenen Festkörperstrukturen von $[M^{II}Cl(L^1-\kappa N, N', Te)]$ ($M = Pd$ (**29**) und $M = Pt$ (**30**)) zeigen neben der Ausbildung von Dimerstrukturen weiterführende Organisationsmuster innerhalb ihrer Kristallverbände. Bei der Palladiumverbindung **29** führt dies zur Ausbildung definierter Oktamere. Dem entgegen zeigt die Kristallstruktur des Platinkomplexes **30** die Bildung tetramerer Strukturen. Die beschriebene Ausweitung des Assoziationsverhaltens lässt sich wiederum mit dem Auftreten schwacher $Te\cdots Cl$ -'long range'-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Dimereinheiten erklären. Anders als bei der Dimerbildung liegen die beteiligten Atomabstände ($3.85(1) - 4.22(1) \text{ \AA}$ (**29**) und $3.76(1) - 4.13(1) \text{ \AA}$ (**30**)) hierbei jedoch außerhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien und führen somit auch zu vermeintlich geringen bis sehr schwachen Anziehungskräften. In letzter Konsequenz führt die Festkörperaggregation der Komplexstrukturen **29** und **30** zur Ausbildung polymerer Kettenstrukturen. Die dabei beobachteten $Te\cdots Cl$ -Kontakte sind jedoch mit $5.61(1) \text{ \AA}$ (**29**) bzw. $4.73(1) - 5.09(1) \text{ \AA}$ (**30**) sehr lang.

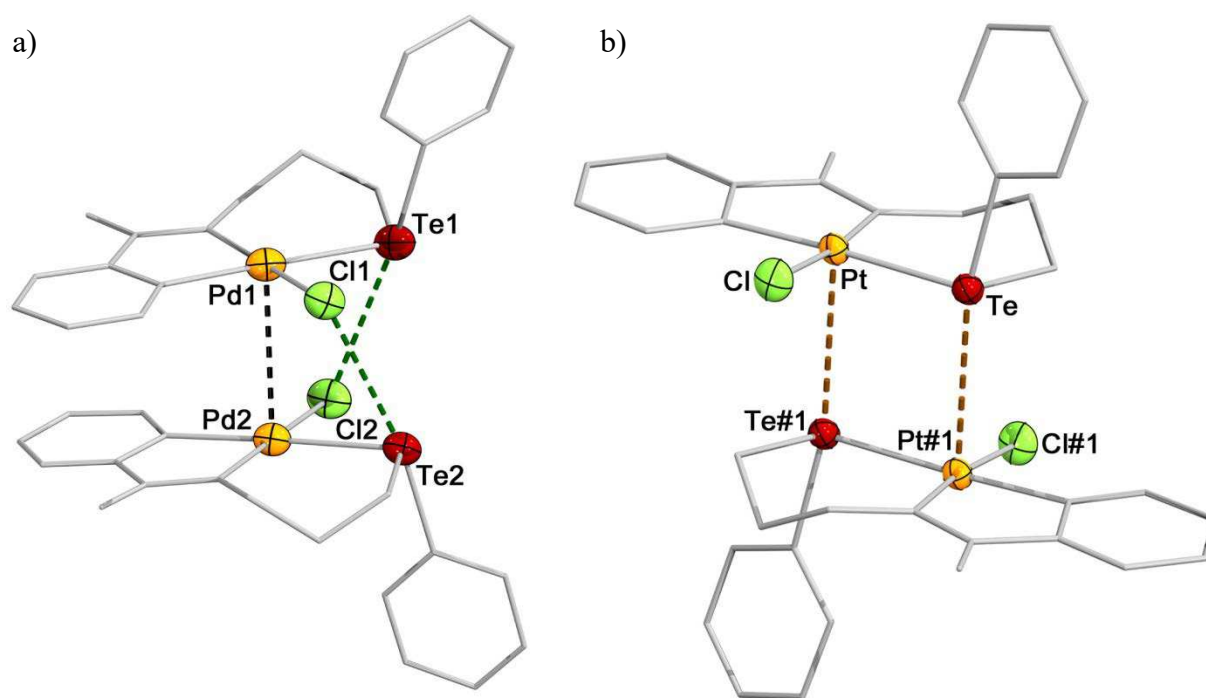


Abbildung 2.14. Dimere in den Festkörperstrukturen von $[M^{II}Cl(L^1-\kappa N,N',Te)]$ ($M = Pd$ (**29**) und $M = Pt$ (**30**)). Die unterschiedlichen Festkörperstrukturen wurden aus den Lösungsmitteln $CH_2Cl_2/MeOH$ (a) (**29** und **30**) bzw. $DMSO$ (b) (**30**) erhalten. Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atompositionen: $-2-x, -y, -1-z$ (#1).

Tabelle 2.4. $Te \cdots Cl$ -, $M^{II} \cdots M^{II}$ - und $Te \cdots Pt$ -Kontakte in den Festkörperstrukturen der Komplexe $[M^{II}Cl(L^1-\kappa N,N',Te)]$ ($M = Pd$ (**29**), Pt (**30**)) aus $CH_2Cl_2/MeOH$ (a) und $DMSO$ (b). Die angegebenen Linienfarben und -formen beziehen sich auf die Abbildungen 2.14. und 2.15.

$Te \cdots Cl$ - 'long range'-Wechselwirkungen [Å]	29 ^(a)	30 ^(a)	30 ^(b)
Dimerbildung	3.42(1) / 3.45(1)	3.42(1) / 3.46(1)	
(Grün gestrichelte Linien)	3.47(1) / 3.52(1)	3.55(1) / 3.62(1)	
Oligomerbildung	3.85(1) / 4.14(1)	3.76(1) / 4.13(1)	
(Gelb gestrichelte Linien)	4.22(1)		
Kettenbildung (Blau gestrichelte Linien)	5.61(1)	4.73(1) / 5.09(1)	
$M^{II} \cdots M^{II}$ -Bindungskontakte [Å]	29 ^(a)	30 ^(a)	30 ^(b)
(Schwarz gestrichelte Linien)	3.24(1) / 3.32(1)	3.25(1) / 3.34(1)	
$Te \cdots Pt^{II}$ -Bindungskontakte [Å]	29 ^(a)	30 ^(a)	30 ^(b)
(Braun gestrichelte Linien)			3.72(1)

Die Tabelle 2.4. fasst die in den Festkörperstrukturen auftretenden $\text{Te}\cdots\text{Cl}$ -Wechselwirkungen sowie $\text{M}^{\text{II}}\cdots\text{M}^{\text{II}}$ -Kontakte ($\text{M} = \text{Pd}$ (**29**) und $\text{M} = \text{Pt}$ (**30**)) zusammen.

Repräsentative Ausschnitte der Kristallverbände der aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ kristallisierten Komplexe **29** und **30** sind in der Abbildung 2.15. dargestellt. Sie zeigen die Bildung oligomerer Komplexeinheiten innerhalb der Palladium- und Platinstrukturen und verdeutlichen die Abschirmung der jeweiligen Metallionen durch die Telluroether-Gerüste.

Eine vergleichbare Festkörperaggregation wurde bislang nur für wenige andere Pd^{II} - und Ru^{II} -Komplexe mit Hybridtelluroether-Liganden beobachtet [21, 23, 24, 28, 30]. Auch die Literaturbeispiele zeigen ausgehend von $\text{Te}\cdots\text{Cl}$ -'long range'-Wechselwirkungen die Bildung dimerer oder tetramerer Struktureinheiten. Dies geht jeweils mit der Ausbildung einer *pseudo*-oktaedrischen Koordinationsgeometrie um die beteiligten hypervalenten Telluratome einher und kann anhand der entsprechenden Kontaktwinkel ($76.0(1) - 103.3(1)^\circ$, $171.6(1) - 172.3(1)^\circ$ (**29**) und $78.5(1) - 105.6(1)^\circ$, $168.98(1) - 170.78(1)^\circ$ (**30**)) auch für die vorgestellten Palladium- (**29**) und Platinstrukturen (**30**) beobachtet werden [21]. Die charakteristische *Zick-Zack*-Ausrichtung der oligomeren Strukturen in **29** und **30** wird, anders als in der Mehrzahl der Tellur-Halogen-Verbindungen, nicht durch die $\text{Te}\cdots\text{X}$ -'long range'-Wechselwirkungen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), sondern durch die Koordinationssphäre des Metallions, bestimmt. [36, 70].

Die in den Kristallverbänden des Palladium- (**29**) und Platinkomplexes (**30**) auftretenden Assoziations- und Organisationsmuster konnten teilweise bereits mithilfe der +ESI-Massenspektren der Komplexe nachgewiesen werden. Hieran zeigt sich, dass die Festkörperaggregate zum Teil in die flüssige und letztlich in die gasförmige Phase überführt werden können. Demnach liegen die Verbindungen **29** und **30** vermutlich auch in Lösung ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$) nicht komplett separiert vor.

Eine andere Aggregation im Kristallverband wurde für den aus DMSO kristallisierten Platin-komplex $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{L}^1\text{-}\kappa\text{N},\text{N}',\text{Te})]$ (**30**) festgestellt. Die in Abbildung 2.14. (b) dargestellte Dimerbildung wird ausschließlich durch Ausbildung intermolekularer $\text{Te}\cdots\text{Pt}^{\text{II}}$ -Kontakte bewirkt. Die entsprechenden Atomabstände betragen jeweils $3.72(1)$ Å und liegen damit am oberen Rand der Summe der betreffenden Van-der-Waals-Radien [54]. Die Ausbildung derartiger $\text{Te}\cdots\text{M}$ -Kontakte ist bislang nur an wenigen anderen Koordinationsverbindungen beschrieben worden [28, 31]. Die Abwesenheit von $\text{Te}\cdots\text{Cl}$ -'long range'-Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstruktur des aus DMSO kristallisierten Platinkomplexes **30** verhindert letztlich auch eine weiterführende Aggregation im Kristallverband.

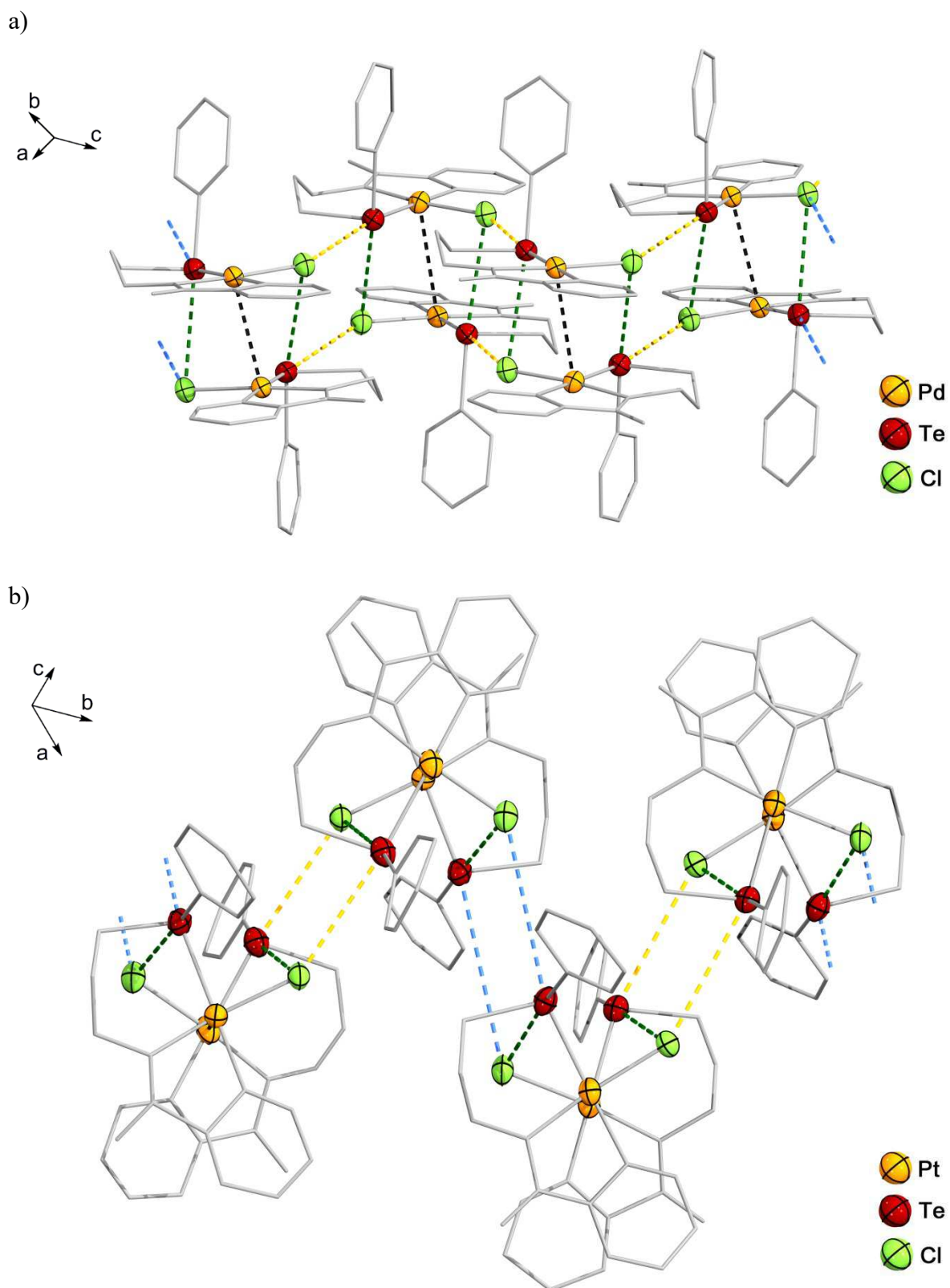


Abbildung 2.15. Oligomer- und Kettenbildung in den Festkörperstrukturen der Komplexverbindungen $[M^{II}Cl(L^1-\kappa N,N',Te)]$ ($M = Pd$ (**29**), $M = Pt$ (**30**)). Die Wasserstoffatome wurden weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Anders als es für Verbindung **29** beobachtet wurde führt die Umsetzung des Pt^{II}-Komplexes **30** mit I₂ zur Oxidation des Metallions. Während der Telluroether unverändert koordiniert bleibt, wird unter Halogenidaustausch ein oktaedrisches {Pt^{IV}I₃}⁺-Zentrum gebildet. Der Metallkomplex [Pt^{IV}I₃(L¹-κN,N',Te)] (**34**) ist der erste bekannte Pt^{IV}-Komplex mit einem mehrfach funktionalisierten, asymmetrischen Telluroether-Liganden.

Die Molekülstruktur der Verbindung **33** konnte durch die Einkristallröntgenstrukturanalyse ermittelt werden und ist in Abbildung 2.17. dargestellt. Die dazugehörigen Bindungslängen und -winkel sind in der Tabelle 2.5. zusammengefasst. Die Koordination der Phenyltellurenyliodid-Liganden führt zu einer verzerrt quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie für das zentrale Pd^{II}-Ion. Die I-Pd-Te- bzw. Te1-Pd-Te2-Winkel weichen deutlich von 90° und 180° ab. Die Ursache dieser Verzerrung beruht auf einer molekularen Besonderheit der *trans*-ständigen PhTeI-Liganden. Diese bilden intramolekulare Wechselwirkungen mit denen am Palladium gebundenen Iodido-Liganden I1 und I2 aus. Hierzu wird die Koordinationssphäre um das Palladiumion in einer Art und Weise ausgerichtet, dass das freie Elektronenpaar der Telluratome auf den jeweils nächstliegenden Iodido-Liganden gerichtet ist. Die Ausbildung intramolekularer Te⋯I-Kontakte führt wiederum zur Stärkung der Pd-Te-Bindungen [7]. Die gemessenen Atomabstände liegen mit 3.27(1) Å (Te2⋯I2) und 3.34(1) Å (Te1⋯I1) deutlich innerhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien für Tellur und Iod und stellen damit bindende Wechselwirkungen dar [54]. Hiermit einhergehen nahezu lineare I-Te⋯I-Anordnungen (160.4(4)° und 161.4(3)°) in der Festkörperstruktur von [Pd^{II}I₂(PhTeI-κTe)₂] (**33**).

Eine ähnliche Koordinationsweise von Phenyltellurenyliodid-Liganden wurde bereits für Fe^{II}- und Re^I-Komplexe beschrieben [91-93]. Die Telluratome fungieren mit Blick auf die Metallkoordination als *Lewis*-Base, während sie bei der Bildung der intramolekularen Te⋯I-Wechselwirkungen auch *Lewis*-Säure-Eigenschaften aufweisen [93]. Hervorgerufen wird dieses Verhalten durch den elektronenziehenden Effekt des Iodatoms im PhTeI-Liganden. Der daraus resultierende elektrophile Charakter des Telluratoms kann wiederum durch den angesprochenen Te⋯I-Kontakt teilweise ausgeglichen werden. In wie weit ein gegenseitiger *trans*-Einfluss der Tellurdonoren (Te1 und Te2) auf die Pd-Te-Bindungslängen in **33** wirkt, bleibt unklar [4].

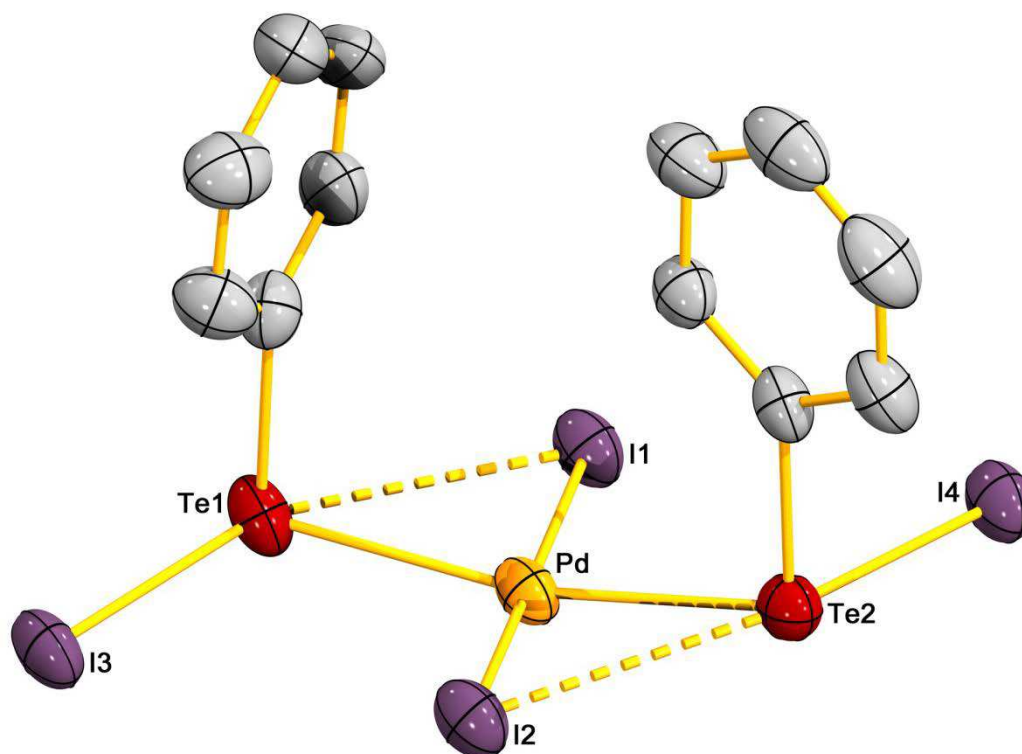


Abbildung 2.17. Molekülstruktur von $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{I}_2(\text{PhTeI-}\kappa\text{Te})_2]$ (**33**) mit intramolekularen $\text{Te}\cdots\text{I}$ -Kontakten. Die Wasserstoffatome wurden weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Atome beschriftet.

Tabelle 2.5. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie intramolekulare $\text{Te}\cdots\text{I}$ -Kontakte in $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{I}_2(\text{PhTeI-}\kappa\text{Te})_2]$ (**33**).

Bindungslängen [Å]					
Pd-I1	2.599(1)	Pd-Te2	2.583(1)	Te1 \cdots I1	3.34(1)
Pd-I2	2.595(1)	Te1-I3	2.721(1)	Te2 \cdots I2	3.27(1)
Pd-Te1	2.595(1)	Te2-I4	2.734(1)		
Bindungswinkel [°]					
I1-Pd-I2	176.3(1)	I2-Pd-Te2	78.2(1)	I3-Te1 \cdots I1	160.4(4)
I1-Pd-Te1	79.9(1)	Te1-Pd-Te2	166.5(1)	I4-Te2 \cdots I2	161.4(3)
I1-Pd-Te2	100.2(1)	I3-Te1-Pd	111.8(1)		
I2-Pd-Te1	100.9(1)	I4-Te2-Pd	110.5(1)		

Phenyltellurenyliodid liegt im Feststoff nicht als Monomer, sondern als tetramer stabilisiertes $[\text{PhTeI}]_4$, vor [94]. Zur Darstellung von monomeren PhTeI -Einheiten bedarf es der beschriebenen Metallkoordination oder einer anderweitigen Donorstabilisierung, wie es durch die Bil-

dung von Phosphan- oder Thioketon-Gruppen beobachtet wurde [95-97]. Der stabilisierende Einfluss der sekundären $\text{Te}\cdots\text{I}$ -Wechselwirkungen im Metallkomplex $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{I}_2(\text{PhTeI-}\kappa\text{Te})_2]$ (**33**) konnte durch eine DFT-Rechnung gestützt werden [98]. Demnach besitzt die Bindungsordnung des $\text{Te1}\cdots\text{I3}$ -Kontakts (0.281) rund ein Drittel des Werts der entsprechenden Te1-I1 -Bindung (0.760) und ist somit nicht vernachlässigbar. Die berechnete Bindungsordnung der Pd-Te1 -Bindung liegt mit 0.582 zwischen denen der Te1-I1 -Bindung und des $\text{Te1}\cdots\text{I3}$ -Kontakts.

Anders als $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{I}_2(\text{PhTeI-}\kappa\text{Te})_2]$ (**33**) konnte der Metallkomplex $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{I}_3(\text{L}^1\text{-}\kappa\text{N,N}',\text{Te})]$ (**34**) auch spektroskopisch untersucht werden. Der bei der Reaktion ablaufende Oxidationsprozess konnte gut mittels ^{125}Te - und ^{195}Pt -NMR Spektroskopie nachvollzogen werden. Beide Spektren veranschaulichen eine deutliche Signalverschiebung zu höheren Frequenzen. Das erhaltene ^{125}Te -Signal des Pt^{IV} -Komplexes **34** erscheint bei 973 ppm ($\delta = 537$ ppm für **30**), während im ^{195}Pt -NMR-Spektrum ein Signal bei 2367 ppm ($\delta = -3450$ ppm für **30**) beobachtet wird. Während die Veränderung im ^{195}Pt -NMR-Spektrum auf der unmittelbaren Oxidation und Erweiterung der Koordinationssphäre am Platinion beruht, ist die Entschirmung des Telluratoms auf Wechselwirkungen zwischen der Telluroether-Einheit und dem Pt^{IV} -Ion zurückzuführen [99]. Dieser Effekt, der nicht durch Veränderungen in den beteiligten Bindungslängen belegt werden kann, kann an dieser Stelle nicht abschließend bewertet werden, da analoge Untersuchungen an ähnlichen Verbindungen bislang fehlen. Festzuhalten bleibt jedoch auch, dass ebenfalls die an das Metallion gebundenen Halogenidoliganden erheblichen Einfluss auf die chemische Verschiebung der ^{125}Te - und ^{195}Pt -Signale besitzen.

Die Molekülstruktur der Verbindung **34** bestätigt die aus der Interpretation der NMR-Spektren abgeleitete Oxidation des Metallions. Abbildung 2.18. veranschaulicht die verzerrt-oktaedrische Koordinationssphäre um das Pt^{IV} -Ion. Die axialen Pt-I -Bindungslängen (2.667(1) Å und 2.669(1) Å) sind gegenüber der äquatorialen Pt-I1 -Bindung (2.559(1) Å) geringfügig aufgeweitet. Hierbei macht sich der gegenseitige *trans*-Einfluss der Iodido-Liganden bemerkbar. Die Bindungen zwischen dem Metallion und dem dreizähligen Liganden sind im Vergleich zum Pt^{II} -Komplex **30** ebenfalls geringfügig aufgeweitet. Das kann zum einen mit der Erhöhung der Koordinationszahl am Metallion und zum anderen mit dem *trans*-Einfluss des äquatorialen Iodido-Liganden erklärt werden. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{I}_3(\text{L}^1\text{-}\kappa\text{N,N}',\text{Te})]$ (**34**) sind in der Tabelle 2.6. zusammengefasst.

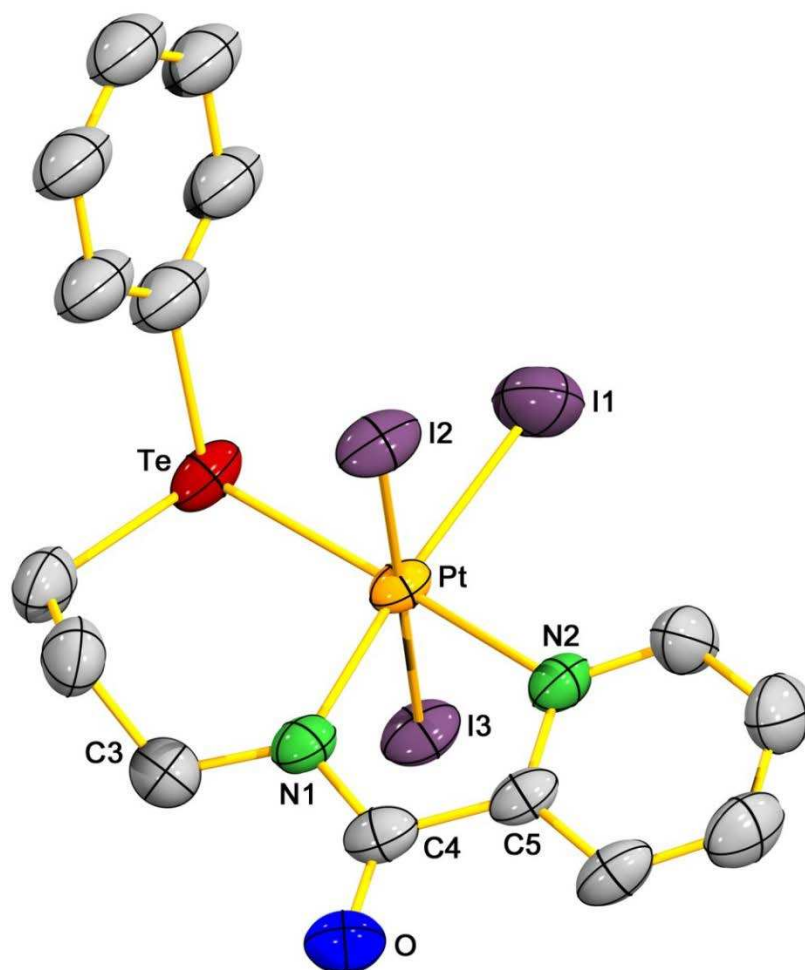


Abbildung 2.18. Molekülstruktur von $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{I}_3(\text{L}^1\text{-}\kappa\text{N},\text{N}',\text{Te})]$ (**34**) ohne Wasserstoffatome. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 2.6. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{I}_3(\text{L}^1\text{-}\kappa\text{N},\text{N}',\text{Te})]$ (**34**).

Bindungslängen [Å]					
Pt-I1	2.559(1)	Pt-Te	2.590(1)	N1-C4	1.33(2)
Pt-I2	2.667(1)	Pt-N1	2.06(2)	C4-O	1.23(2)
Pt-I3	2.669(2)	Pt-N2	2.11(1)		
Bindungswinkel [°]					
I1-Pt-I2	89.3(1)	I2-Pt-N1	91.8(3)	N1-Pt-N2	79.4(4)
I1-Pt-I3	89.3(1)	I3-Pt-N1	87.2(3)	Pt-N1-C3	124.9(9)
I2-Pt-I3	179.0(1)	I1-Pt-N2	96.9(3)	Pt-N1-C4	115.5(9)
I1-Pt-Te	83.2(1)	I2-Pt-N2	86.5(3)	N1-C4-O	125.(2)
I2-Pt-Te	96.6(1)	I3-Pt-N2	93.1(3)	N1-C4-C5	114.(2)
I3-Pt-Te	83.3(1)	Te-Pt-N1	100.3(3)		
I1-Pt-N1	174.8(1)	Te-Pt-N2	176.9(3)		

Im Gegensatz zur Situation im Palladium(II)-Komplex **33** werden in Verbindung **34** keine intramolekularen Te \cdots I-Kontakte beobachtet. Die ermittelten Atomabstände zwischen Tellur und Iod (3.44 Å (Te \cdots I1), 3.51 Å (Te \cdots I3) und 3.92 Å (Te \cdots I2)) liegen zwar innerhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien, was jedoch mit der Koordination im oktaedrischen Koordinationspolyeder hinreichend begründet ist. Das freie Elektronenpaar am Telluratom ist keinem der Iodatome zugewandt. Die Kontakte können demnach keine bindenden Wechselwirkungen im Komplexmolekül darstellen.

2.1.3.4. Festkörperstrukturen der Metallkomplexe [Pd^{II}I₂(PhTeI-κTe)₂] und [Pt^{IV}I₃(L¹-κN,N',Te)]

Die Organisation der Komplexmoleküle **33** und **34** im Kristallverband ist ebenfalls durch das Auftreten intermolekularer Wechselwirkungen geprägt. Innerhalb der Kristallstruktur der Palladiumverbindung **33** wird erneut die Assoziation zweier Komplexmoleküle zu Dimeren beobachtet. Sie beruht auf der Ausbildung von insgesamt vier langreichenden Te \cdots I-Wechselwirkungen. Die dazugehörigen Atomabstände liegen mit 3.79(1) Å und 3.94(1) Å am oberen Rand der Summe der Van-der-Waals-Radien der Elemente, was zu einer vermeintlich schwachen Anziehung der Komplexstrukturen führt [54]. Dennoch resultiert aus der Summe der Einzelattraktionen die beschriebene Dimeranordnung. Hieraus folgend ergeben sich verkürzte intermolekulare Pd \cdots Pd-Kontakte von 3.40(1) Å. Die gemessenen Atomabstände überschreiten zwar geringfügig den zweifachen Wert des Van-der-Waals-Radiuses für Palladium (3.26 Å), können dennoch als schwach ausgeprägte Wechselwirkungen zwischen den Metallionen angesehen werden [100, 101]. Das assoziative Organisationsmuster führt abermals zu einer parallelen 'face-to-face'-Ausrichtung der Komplexmoleküle im Kristallverband. Hiermit begründet sich auch die beobachtete *cis*-Anordnung der im Komplex enthaltenen Phenylringe.

Die in **33** beobachteten Dimere sind zu polymeren Ketten entlang der kristallographischen *c*-Achse angeordnet. Abbildung 2.19. (a) zeigt die entsprechende Verknüpfung der Einheiten über sekundäre I \cdots I-Kontakte zwischen den Iodido- und PhTeI-Liganden benachbarter Moleküle. Die Atomabstände betragen 3.81(1) Å und 3.86(1) Å und liegen damit innerhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien. Die Bedeutung intermolekularer I \cdots I-Wechselwirkungen für die Kristallpackung wurde bereits für Organotelluriodid-Verbindungen beschrieben [102-104].

Die Festkörperstruktur von $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{I}_3(\text{L}^1\text{-}\kappa\text{N},\text{N}',\text{Te})]$ (**34**) zeigt keinerlei $\text{Te}\cdots\text{I}$ -Kontakte. Die Hypervalenz des Telluratoms führt stattdessen zur Ausbildung intermolekularer $\text{Te}\cdots\text{O}$ -'long range'-Wechselwirkungen im Kristallverband. Die resultierende Kettenbildung (violett gestrichelte Linien) ist aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abbildung 2.19. (b) nur im Ansatz

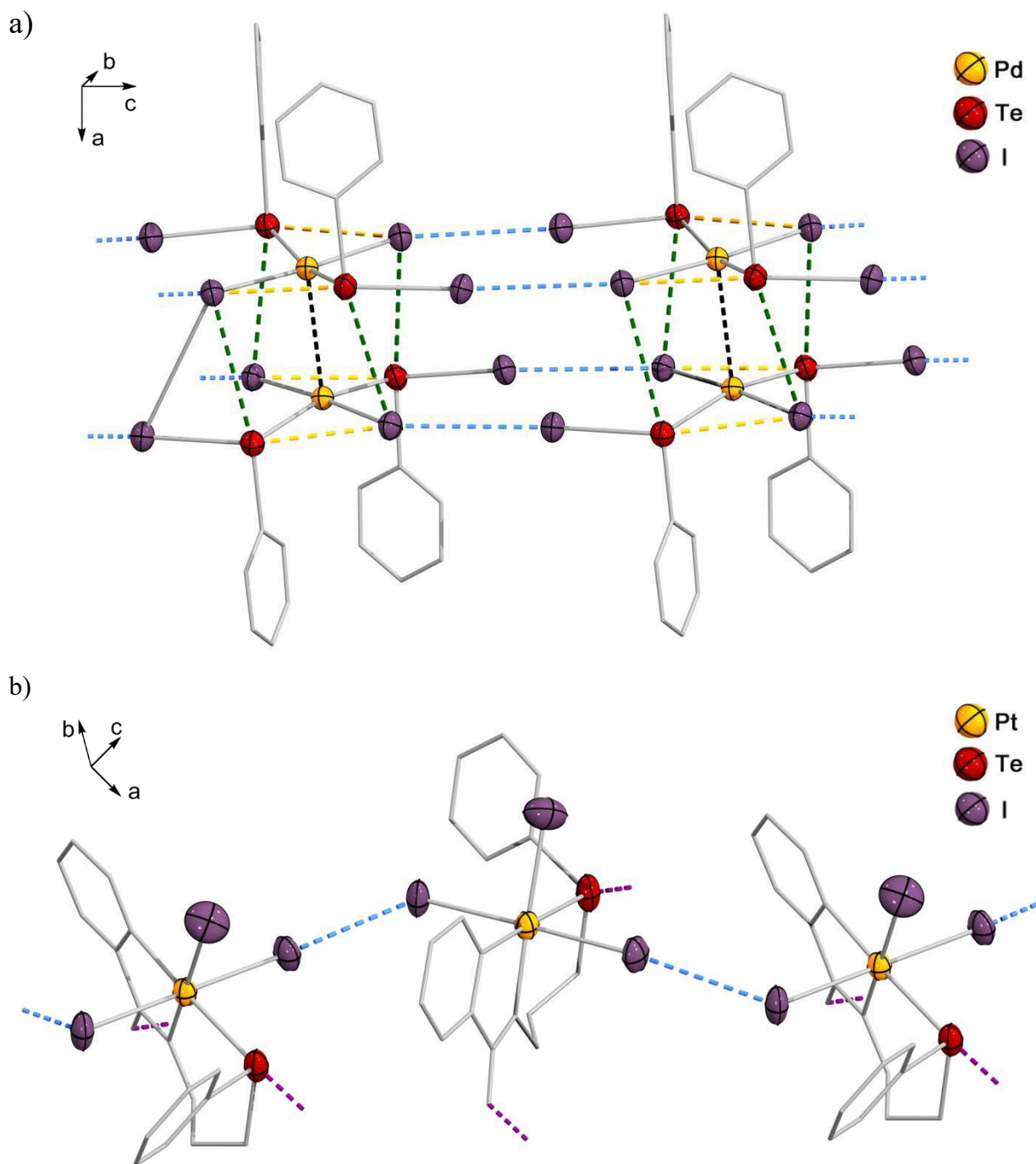


Abbildung 2.19. Vernetzung in den Festkörperstrukturen von $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{I}_2(\text{PhTeI-}\kappa\text{Te})_2]$ (**33**) (a) und $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{I}_3(\text{L}^1\text{-}\kappa\text{N},\text{N}',\text{Te})]$ (**34**) (b). Die Wasserstoffatome wurden weggelassen.

dargestellt. Die $\text{Te}\cdots\text{O}$ -Kontakte ergeben sich durch die Wechselwirkungen zwischen einer Telluroether-Einheit und einer benachbarten Carbonyl-Gruppe. Die beobachteten Atomabstän-

de liegen mit 3.23(1) Å deutlich innerhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien von Tellur und Sauerstoff und verweisen damit auf die strukturelle Signifikanz der Te \cdots O-Kontakte für die Kristallpackung.

Analog zu den Beobachtungen für die Palladiumverbindung **33** kommt es in **34** zu einer weiterführenden Vernetzung der Komplexeinheiten über langreichende I \cdots I-Wechselwirkungen. Die beteiligten Iodatome sind die axialen Iodido-Liganden I2 und I3 eines jeden Komplexes, was zu einer *Zick-Zack*-Anordnung der Kette führt. Die beobachteten I \cdots I-Abstände sind etwas kleiner (3.63(1) Å) als die im Kristallverband von [Pd^{II}I₂(PhTeI- κ Te)₂] (**33**) und liegen somit ebenfalls deutlich innerhalb des Bereichs der Van-der-Waals-Radien.

Tabelle 2.7. Sekundäre Te \cdots I-, Te \cdots O- und I \cdots I-Wechselwirkungen sowie M^{II} \cdots M^{II}-Kontakte in den Festkörperstrukturen von [Pd^{II}I₂(PhTeI- κ Te)₂] (**33**) und [Pt^{IV}I₃(L¹- κ N,N',Te)] (**34**). Die angegebenen Linienfarben und -formen beziehen sich auf die Abbildung 2.19.

Te \cdots I-'long range'-Wechselwirkungen [Å]	33	34
Intramolekular (<i>Gelb gestrichelte Linien</i>)	3.27(1) / 3.34(1)	
Intermolekular (Dimerbildung) (<i>Grün gestrichelte Linien</i>)	3.79(1) / 3.94(1)	
Te \cdots O-'long range'-Wechselwirkungen [Å]	33	34
Kettenbildung (<i>Violett gestrichelte Linien</i>)		3.23(1)
I \cdots I-'long range'-Wechselwirkungen [Å]	33	34
Kettenbildung (<i>Blau gestrichelte Linien</i>)	3.81(1) / 3.86(1)	3.63(1)
Pd ^{II} \cdots Pd ^{II} -Bindungskontakte [Å]	33	34
(<i>Schwarz gestrichelte Linien</i>)	3.40(1)	

2.1.4. Quecksilberkomplex mit HL²

Nachdem die Palladium- und Platinkomplexe (**29–34**) der Liganden HL¹ und HL² erfolgreich dargestellt und charakterisiert wurden, konnte ein Hg^{II}-Komplex des Hybridtelluroethers HL² synthetisiert werden. Hg^{II}-Ionen gelten ebenso wie Pd^{II}- und Pt^{II}-Teilchen als 'weiche' Metallzentren und besitzen eine hohe Bindungsaffinität zu Telluroether-Liganden [11, 13, 19, 22, 29,

30, 90, 99, 105-107]. Dennoch gibt es bislang nur zwei Verbindungen, die eine *S,Te*-Koordination eines Telluroethers aufweisen [105, 106].

Die Darstellung des Komplexes $[\text{Hg}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{HL}^2-\kappa\text{S},\text{Te})]$ (**35**) erfolgte durch Zugabe von HgCl_2 zu einer Lösung von HL^2 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$. Das Produkt konnte bei Raumtemperatur als Niederschlag mit 84%iger Ausbeute erhalten werden. Durch anschließendes Eindiffundieren von H_2O in eine DMSO-Lösung konnte **35** als farblose, kristalline Verbindung isoliert werden.

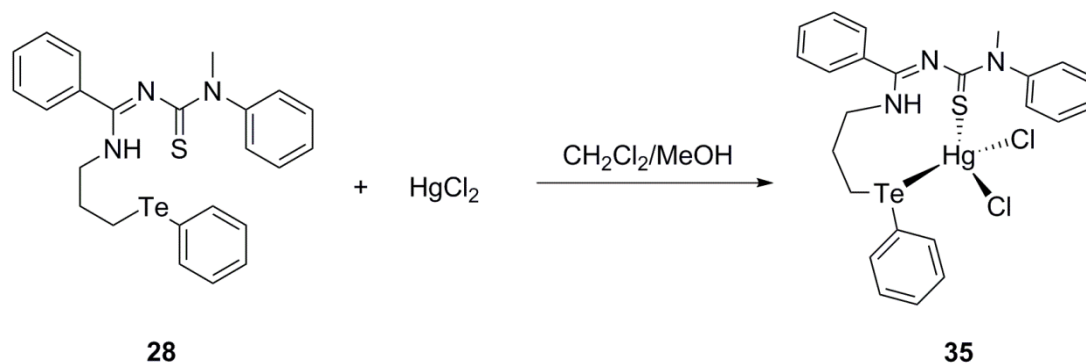


Abbildung 2.20. Synthese des Metallkomplexes **35** mit dem Telluroether-Liganden HL^2 .

Die spektroskopische und kristallographische Untersuchung der Verbindung **35** bestätigt die Koordination von HL^2 als Neutralligand. Als Donoratome fungieren ausschließlich die 'weichen' Thiocarbonyl- und Telluroether-Gruppen, während die Benzamidin-Einheit unkoordiniert bleibt. Hinweise auf ein solches Koordinationsverhalten ergeben sich bereits aus dem IR-Spektrum, das eine breite Absorptionsbande für die N-H-Valenzschwingung bei 3254 cm^{-1} zeigt. Eine intensive Schwingungsbande bei 1545 cm^{-1} ist auf die C=N-Valenzschwingung zurückzuführen. Diese ist gegenüber dem freien Liganden HL^2 um 53 cm^{-1} bathochrom verschoben und weist damit auf eine nur geringfügige Delokalisation von π -Elektronendichte innerhalb der Benzamidinthioharnstoff-Einheit hin [108].

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt im Vergleich zu den Palladium(II)- (**31**) und Platin(II)-Komplexen (**32**) des Telluroethers HL^2 eine deutlich verstärkte Abschirmung der Te- CH_2 -Gruppe (19.5 ppm). Gleichzeitig wird im Gegensatz zu **31** und **32** eine Frequenzerniedrigung der C=S-Einheit nach 184.2 ppm beobachtet. Zum einen verweisen diese spektroskopischen Befunde auf die erwähnte *S,Te*-Koordination von HL^2 , zum anderen verdeutlichen sie die Auswirkungen einer zwei- und dreizähligen Koordinationsweise des Liganden auf die NMR-Spektren der Komplexe. Das C=N-Signal erscheint bei 161.2 ppm und zeigt damit eine nur schwach ausgeprägte Tieffeldverschiebung im Vergleich zum unkoordinierten Liganden HL^2 .

Das ^{125}Te -NMR Spektrum der Verbindung **35** zeigt ein Signalpaar bei 393 ppm und 398 ppm. Es dokumentiert eine deutlich erhöhte Abschirmung des Telluratoms ($\Delta\delta = 77$ ppm und 78 ppm) gegenüber dem unkoordinierten Liganden. Die für **35** beobachtete chemische Verschiebung ist demnach der für **31** und **32** beobachteten Tieffeldverschiebung entgegengesetzt. Identische Beobachtungen in den ^{125}Te -NMR-Spektren wurden auch für andere Hg^{II} -Komplexe mit Telluroether-Liganden gemacht [11, 19, 22, 29, 99, 107]. Das Auftreten zweier ^{125}Te -Signale kann abermals mit der in Lösung auftretenden *E/Z*-Isomerie dieses Ligandentyps in seinen Komplexen erklärt werden. Das ^{199}Hg -NMR-Spektrum des Komplexes **35** bleibt hiervon unberührt und zeigt ein einziges Signal bei -1227 ppm. Die auftretende Signalverschiebung stimmt mit der in den wenigen untersuchten Telluroether-gebundenen $\{\text{Hg}^{\text{II}}\text{Cl}_2\}$ -Komplexen überein [107].

Die Molekülstruktur des Komplexes $[\text{Hg}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{HL}^2\text{-}\kappa\text{S}, \text{Te})]$ (**35**) ist in Abbildung 2.21. dargestellt. Die Verbindung stellt den einzigen kristallographisch charakterisierten Hg^{II} -Komplex mit einer *S*-Koordination eines Telluroethers dar. In der überwiegenden Anzahl aller Telluroether-gebundenen Hg^{II} -Komplexe wurde bislang eine ausschließlich monodentate *Te*-Koordinatation des Metallions beobachtet [107, 109-112]. Gleiches gilt für die Mehrzahl der bekannten Hg^{II} -Komplexe von potentiell mehrzähligen Hybridtelluroethern [22, 29, 30, 90]. Eine entsprechende Komplexbildung unter *S*-Koordinatation konnte zuvor nur unter Verwendung eines Thioether-funktionalisierten Telluroether-Liganden beobachtet werden, der jedoch nur spektroskopisch charakterisiert werden konnte [105, 106].

Die zweizählige *S,Te*-Koordinatation von HL^2 geht mit der für Hg^{II} -Ionen bevorzugten tetraedrischen Koordinationsgeometrie einher. Die größte Abweichung vom idealen Tetraederwinkel findet sich für den *Te*-*Hg*-*S*-Winkel von $119.5(3)^\circ$. Mit Torsionswinkeln von -161.2° (N1-C4-N2-C5) und -127.5° (S1-C5-N2-C4) liegt die Ausrichtung der Benzamidinthioharnstoff-Einheit zwischen der einer *E,Z'*- und *E,E'*-Konfiguration, was auf der Minimierung der repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Phenylsubstituenten beruht [113]. Die bereits aus dem IR-Spektrum des Komplexes **35** abgeleitete schwache Delokalisation von π -Elektronendichte innerhalb der Benzaminthioharnstoff-Einheit lässt sich auch anhand der gefundenen C-N-Bindungslängen nachvollziehen. Sie zeigen partiellen Doppelbindungscharakter auf ($1.306(4) - 1.341(4)$ Å). Alle weiteren in **35** vorkommenden Bindungslängen entsprechen den erwarteten Werten [13, 107, 112, 114-116]. Die Ladung des zentralen Quecksilber(II)-Ions wird durch die zwei Chlorido-Liganden kompensiert.

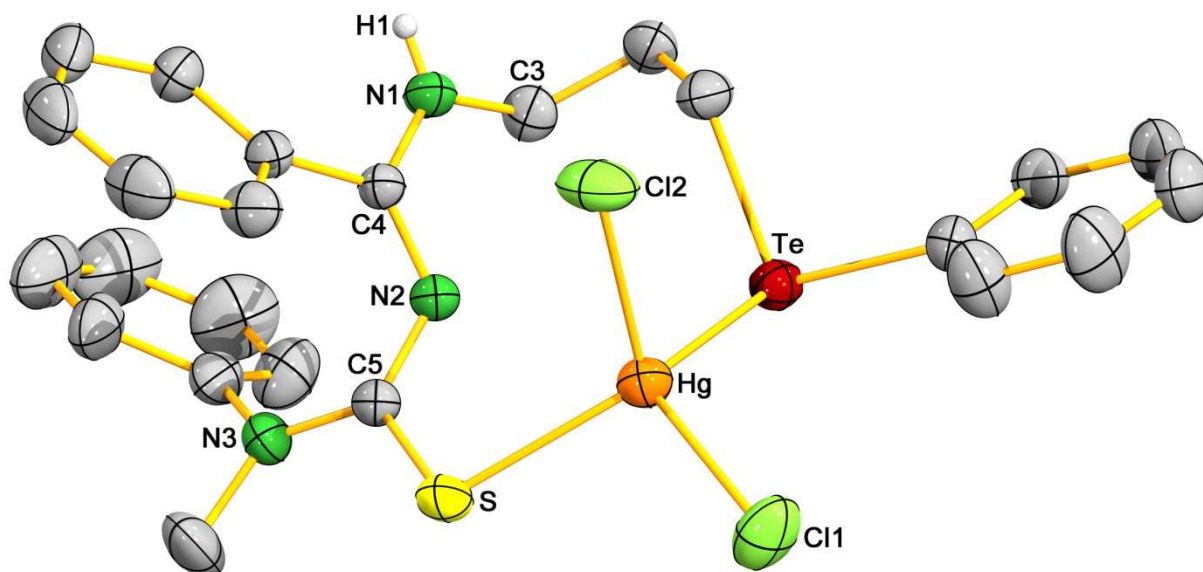


Abbildung 2.21. Molekülstruktur des Komplexes $[\text{Hg}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{HL}^2-\kappa\text{S}, \text{Te})]$ (**35**). Alle an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Atome beschriftet.

Tabelle 2.8. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in $[\text{Hg}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{HL}^2-\kappa\text{S}, \text{Te})]$ (**35**).

Bindungslängen [Å]					
Hg-Cl1	2.482(1)	N1-C3	1.453(5)	C5-S	1.721(4)
Hg-Cl2	2.550(1)	N1-C4	1.328(4)	C5-N3	1.336(5)
Hg-Te	2.751(1)	N2-C4	1.306(4)		
Hg-S	2.487(1)	N2-C5	1.341(4)		
Bindungswinkel [°]					
Cl1-Hg-Cl2	108.8(1)	Cl2-Hg-S	108.9(1)	C4-N2-C5	123.3(3)
Cl1-Hg-Te	114.5(1)	Te-Hg-S	119.5(3)	N2-C5-S	120.3(3)
Cl1-Hg-S	102.7(1)	C3-N1-C4	124.2(3)	N2-C5-N3	121.0(3)
Cl2-Hg-Te	102.2(1)	N1-C4-N2	119.7(3)	N3-C5-S	118.6(3)

Die Festkörperstruktur von Komplex **35** ist durch die Bildung von *pseudo*-Dimerstrukturen gekennzeichnet und ist in der Abbildung 2.22. dargestellt. Die Aggregation erfolgt hierbei über 'long range'-Wechselwirkungen der 'weichen' Schwefel- und Telluratome benachbarter Komplexmoleküle. Die dazugehörigen Atomabstände liegen mit 3.47 Å innerhalb des Bereichs der Summe beider Van-der-Waals-Radien (3.86 Å).

Bereits im +ESI-Massenspektrum des Komplexes $[\text{Hg}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{HL}^{2-\kappa}\text{S,Te})]$ (**35**) konnten erste Anzeichen einer Assoziation beobachtet werden. Das Spektrum zeigt mit geringen Signalintensitäten die zweifachen Clusterionen $[2\text{M} - \text{HgCl}_2]^+$ ($m/z = 1301.0859$, 2%) und $[2\text{M} - \text{HgCl}_2 - \text{Cl}]^+$ ($m/z = 1267.1136$, 4%).

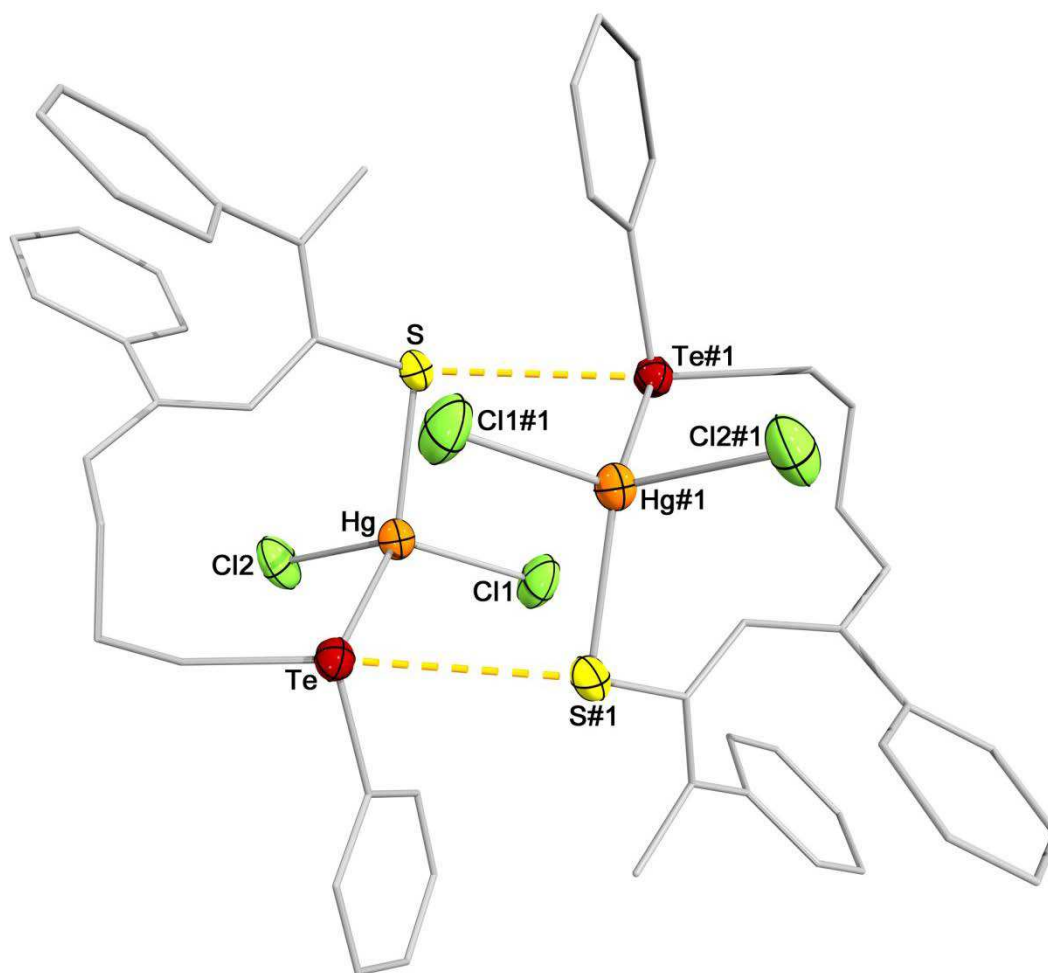


Abbildung 2.22. Dimerbildung in der Festkörperstruktur von $[\text{Hg}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{HL}^{2-\kappa}\text{S,Te})]$ (**35**). Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atompositionen: $2-x, 1-y, 2-z$ (#1).

Weitere Wechselwirkungen, wie sie in den Festkörperstrukturen der Verbindungen **29**, **30**, **33** und **34** beobachtet wurden, treten in **35** nicht auf. Trotz der deutlichen Dominanz von $\text{Te}\cdots\text{X}$ -Kontakten ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in Bezug auf die supramolekulare Organisation von Tellurverbindungen sind auch die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Tellur- und Schwefelgruppen von kristallographischer Bedeutung. Der Großteil der betroffenen Kristallstrukturen wird bisher durch die Verbindungsklassen der Dithiocarbamate, Xanthogenate, Dithiophosphate und Imidodiphosphate abgedeckt [70, 117]. Analoge Beobachtungen innerhalb anderer

er Verbindungsklassen, wie beispielsweise in unkoordinierten Thiocarbamoyliminotelluriden, sind selten [118].

2.1.5. Zusammenfassung

Die Darstellung der mehrfach funktionalisierten Telluroether-Liganden **HL**¹ und **HL**² ermöglicht den Zugang zu Komplexverbindungen tellurophiler Metallionen. Als Vorstufe für die Ligandensynthese wurde die literaturbekannte Verbindung [PhTe^{II}(CH₂)₃NH₃]Cl (**23**) verwendet. Diese ist pH-abhängig in eine Carbamat- (**24**) sowie zwei halogenierte Tellur(IV)-Verbindungen (**25**, **26**) überführbar. Zur Darstellung von **HL**¹ und **HL**² wurde sie unter schwach basischen Bedingungen mit 2-Picolinsäurechlorid bzw. *N*-(*N'*-Methyl-*N'*(phenyl)aminothiocarbonyl)benzimidoylchlorid umgesetzt. Die Produkte sind potentiell dreizählige *N,N',Te*- und *S,N,Te*-Donorliganden.

Komplexbildungsreaktionen von **HL**¹ und **HL**² führten unter dreizähliger, monoanionischer Koordination der Liganden zur Bildung quadratisch-planarer Pd^{II}- und Pt^{II}-Verbindungen. Reaktionen der erhaltenen Produkte [M^{II}Cl(L¹-κ*N,N',Te*)] (M = Pd (**29**) und M = Pt (**30**)) mit Iod führten zu den Komplexen [Pd^{II}I₂(PhTeI-κ*Te*)₂] (**33**) und [Pt^{IV}I₃(L¹-κ*N,N',Te*)] (**34**). Analoge Umsetzungen der mit **HL**² hergestellten Komplexe [M^{II}Cl(L²-κ*S,N,Te*)] (M = Pd (**31**), Pt (**32**)) ergaben keine definierten Reaktionsprodukte. Ein Hg^{II}-Komplex **35** konnte unter Verwendung des Telluroethers **HL**² gebildet werden. Der Ligand ist im Komplex [Hg^{II}Cl₂(HL²-κ*S,Te*)] (**35**) mit einer zweizähligen *S,Te*-Koordination unter Erhalt der N-H-Funktion der Benzamidin-Einheit an das Hg^{II}-Ion gebunden.

Anders als in einer Vielzahl von Komplexverbindungen mit einfach funktionalisierten Telluroether-Liganden entspricht das Verhältnis von Ligand und Metallion für die von **HL**¹ und **HL**² abgeleiteten Metallkomplexe stets 1:1. Des Weiteren weisen alle röntgenkristallographisch charakterisierten Verbindungen eine auf intermolekulare Wechselwirkungen basierende Organisation der Komplexstrukturen auf. In besonderer Weise ist hierbei die Bildung von dimeren Strukturen auffällig. Als Ursache dafür ist in erster Linie die Hypervalenz des Telluratoms und die damit einhergehende Ausbildung von Te⋯Z-'long range'-Wechselwirkungen (Z = Halogen, O, S, Pt) anzusehen.

2.2. Supramolekulare Organotelluroxancluster-Verbindungen

Im vorangegangenen Kapitel wurde bereits das pH-abhängige Reaktionsverhalten der Verbindung $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ (**23**) diskutiert. Die gezielte und reproduzierbare Überführung von **23** in die Tellur(IV)-Verbindungen $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{X}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**25**) und $\text{X} = \text{Br}$ (**26**)) gelang unter Verwendung von Halogenwasserstoffsäuren oder Halogenen. Entgegen den Erwartungen und trotz einer Vielzahl an literaturbekannten Vergleichsreaktionen führte die analoge Umsetzung von **23** mit HI oder elementarem Iod nicht zum entsprechenden Tellur(IV)-Produkt [57-60, 66, 69, 119-121]. Eine nähere Betrachtung der Reaktionsführung mit elementarem Iod belegte die Spaltung der labilen $\text{Te}-\text{C}_{\text{Alkyl}}$ -Bindung. Das dabei entstehende Reaktionsprodukt $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**36**) stellt eine Clusterverbindung dar und ist der Verbindungsklasse der Organotelluroxane zuzuordnen. Organotelluroxan-Verbindungen besitzen die Struktureinheit $\{\text{O}(\text{Te}^{\text{IV}}\text{R})_2\}^{4+}$ ($\text{R} = \text{Aryl}, \text{Alkyl}$) im Molekülgerüst [40].

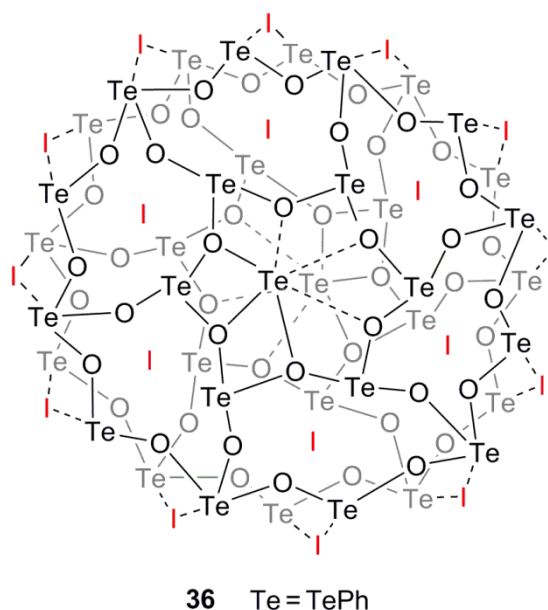


Abbildung 2.23. Organotelluroxan-Verbindung $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**36**).

Die Verbindung **36** ist sowohl aus synthetischer als auch aus struktureller Sichtweise bemerkenswert. Dies wurde zum Anlass ausführlicher Untersuchungen zur Chemie von **36** und ihrer Derivate genommen.

2.2.1. $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ und $[(\text{LM}) \subset \{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ ($\text{LM} = \text{Py}, \text{MeOH}$)

Im Verlauf der Untersuchungen konnten die nachfolgenden Clusterverbindungen dargestellt und charakterisiert werden: $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**36**), $[(\text{Py}) \subset \{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**37**)

und $[(\text{MeOH}) \subset \{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**38**). Die Verbindungen sind sich in ihrem strukturellem Aufbau und chemischen Eigenschaften sehr ähnlich. Die wesentlichen Unterschiede beschränken sich auf die in zwei Fällen beobachtete Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen (Pyridin (**37**) und MeOH (**38**)) innerhalb der Hohlraumstrukturen sowie die unterschiedlichen Synthesewege für die Verbindungen.

2.2.1.1. Synthese von $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$

Die Darstellung der Verbindung **36** erfolgte durch die Reaktion von $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ (**17**) mit elementarem Iod in einem $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ -Gemisch bei Zimmertemperatur. Die Synthese ist reproduzierbar und führt nach Umkristallisation des erhaltenen Produktes zu Ausbeuten von bis zu 90%. Als notwendige Voraussetzungen für hohe Ausbeuten ist es wichtig, die angegebenen Lösungsmittelverhältnisse ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 3/8/3$) beim Umkristallisieren exakt einzuhalten, Luftkontakt sowie ein äußerst langsames Abdampfen des Lösungsmittelgemischs zu gewährleisten.

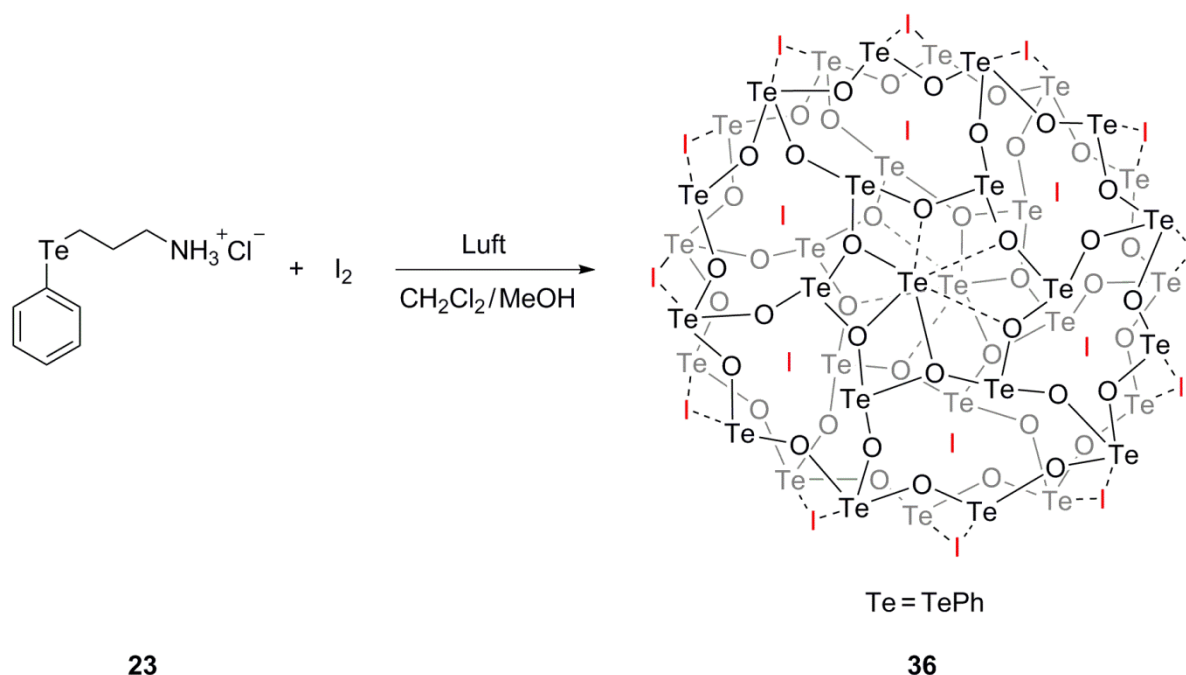


Abbildung 2.24. Synthese der Verbindung $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**36**).

Der iodinduzierte Bruch der $\text{Te}-\text{C}_{\text{Alkyl}}$ -Bindung und der damit einhergehende Zersetzungsprozess von **23** ist spektroskopisch nachweisbar. Hierzu wurden ESI-Massenspektren des gelb-orangen Reaktionsansatzes aufgenommen. Darin findet sich eine Vielzahl von Signalen, die, zum Teil in Form von Iod-Addukten, eine schrittweise Zersetzung des 3-(Phenyltellanyl)propylammonium-Gerüsts nahelegen. Die ESI-Massenspektren zeigen das Vorliegen von Frag-

menten der Zusammensetzung $[\text{Ph}_2\text{Te}^{\text{IV}}\text{C}]^+$ ($m/z = 296.0334$) (72%), $[\text{PhTe}^{\text{II}}]^+$ ($m/z = 206.9480$) (100%), (+ESI-MS), $[\text{PhTe}^{\text{II}}\text{I}_2]^-$ ($m/z = 460.7590$) (70%), $[\text{I}_3]^-$ ($m/z = 380.7169$) (10%) und $[\text{I}]^-$ ($m/z = 126.9067$) (100%) (-ESI-MS) an. Ein Signal des zunächst erwarteten Oxidationsprodukts konnte hingegen nicht beobachtet werden. Unabhängig von den Bedingungen und Reaktionsabläufen während des massenspektrometrischen Messvorgangs wird deutlich, dass die beobachteten Tellurspezies nur teilweise in der Oxidationsstufe +IV vorliegen. Hieraus lässt sich bereits erkennen, dass die äquimolare Umsetzung von **23** mit Iod in zunächst nur unzureichender Weise zur erwarteten Oxidation des darin enthaltenen Telluratoms führt und vorrangig auf das organische Molekülgerüst der Ausgangsverbindung **23** gerichtet ist. Die nachgewiesenen Tellur(II)-Spezies werden dann in Lösung durch darin enthaltenen Luftsauerstoff oxidiert. Der massenspektrometrische Nachweis des Molekülfragments $[\text{Ph}_2\text{Te}^{\text{IV}}\text{C}]^+$ verdeutlicht gleichzeitig den konkurrierenden Ablauf von zusätzlichen Te-C_{Aryl}-Bindungsbrüchen und die daraus resultierende Arylübertragung auf das Telluratom.

Das bei der Reaktion intermediär gebildete Molekülion $[\text{PhTe}^{\text{II}}\text{I}_2]^-$ gilt als wenig stabile Tellur(II)-Spezies, von der lediglich wenige Verbindungen in Gegenwart eines geeigneten Kations im Festkörper bekannt sind [122, 123].

2.2.1.2. Synthese von $[(\text{Py}) \subset \{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$

Nachdem aus der Reaktion des Telluroethers $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ (**23**) mit elementarem Iod ein unerwartetes Produkt isoliert wurde, wurde auch der von **23** abgeleitete Telluroether **HL**¹ in identischer Weise mit I₂ umgesetzt. Auch in diesem Fall führt die Reaktion nicht zur Bildung des entsprechenden oxidierten Ligandensystems. Stattdessen wurde nach mehrmaligem Umkristallisieren des Reaktionsrückstands aus CH₂Cl₂/CHCl₃/MeOH = 3 / 8 / 3 unter Luftkontakt eine zu **36** strukturgleiche Telluroxid-Clusterverbindung erhalten. Die Organotelluroxan-Verbindung $[(\text{Py}) \subset \{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**37**) kristallisiert in Form von roten Kristallblöcken und konnte in hohen Ausbeuten von bis zu 84% isoliert werden.

Die von $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ (**23**) oder **HL**¹ ausgehende Bildung nahezu identischer Organotelluroxancluster (**36** und **37**) lässt auf weitgehend übereinstimmende Reaktionsabläufe und -mechanismen schließen. Beide Reaktionen führen zu einer Abspaltung der 'PhTe'-Einheit vom organischen Molekülgerüst des jeweiligen Edukts. Die Beobachtung steht in deutlichem Widerspruch zu einer Vielzahl zuvor beschriebener Oxidationsreaktionen an Aryl(alkyl)telluriden [57-60, 66, 69, 119-121]. Der Grund für dieses abweichende Reaktionsverhalten bleibt

zunächst unklar, muss jedoch zwangsläufig mit dem im Telluroether vorliegenden Alkylrest und einer einfachen Aktivierung der Te-C_{Alkyl}-Bindung zusammenhängen.

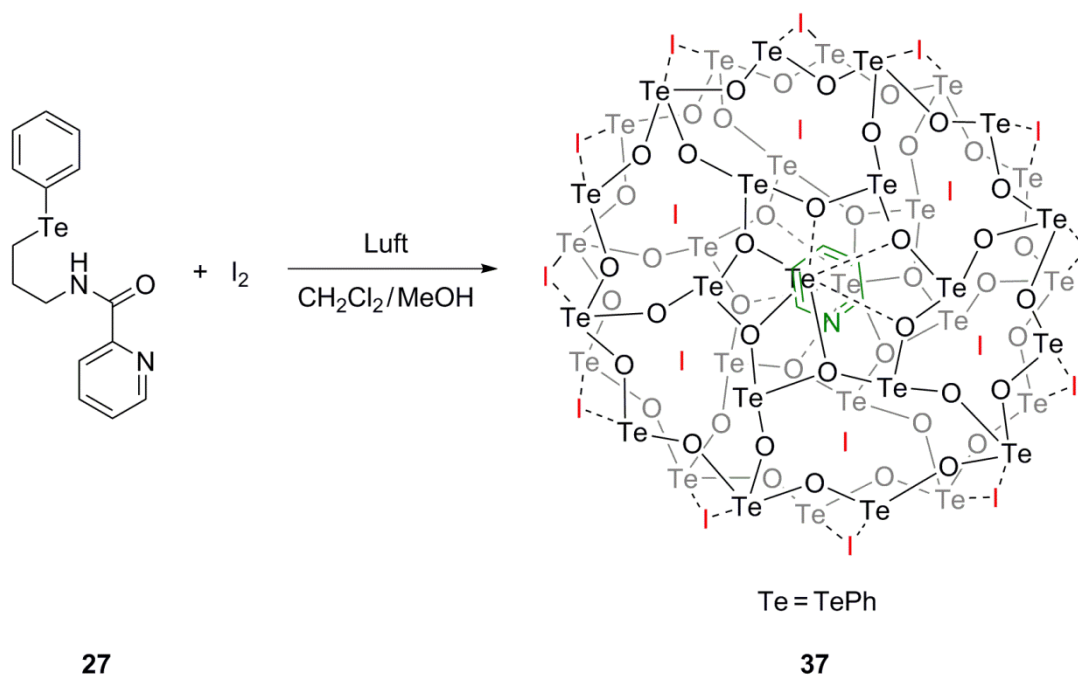


Abbildung 2.25. Synthese der Verbindung $[(\text{Py}) \subset \{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**37**).

Der unmittelbar nach der Reaktion von **HL**¹ mit Iod erhaltene Feststoff wurde mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen aus der Reaktion von **23** mit I₂ wurden Signale erhalten, die Iod-Addukten zuzuordnen sind und die beginnende Zersetzung des Ligandensystems **HL**¹ anzeigen. Ganz analog ließen sich auch in diesen Spektren die Ionen [I₃]⁻ ($m/z = 380.7246$) (100%), [I]⁻ ($m/z = 126.9099$) (27%) sowie mit deutlich geringeren Intensitäten die Ionen [PhTe^{II}I₄]⁻ ($m/z = 712.5997$) (3%) und [PhTe^{II}I₂]⁻ ($m/z = 460.7651$) (72%), (-ESI-MS) nachweisen. Das Tellur(IV)-Oxidationsprodukt des Liganden **HL**¹, [PhTe^{IV}I₂(CH₂)₃NHC(O)Py] wurde wiederum nicht detektiert. Stattdessen wurde ein Molekülfragment nachgewiesen, welches die zweifache Iodierung des Telluratoms unter Abspaltung des Pyridinrings ([PhTe^{IV}I₂(CH₂)₃NHC(O)C]⁺ ($m/z = 599.0880$) (6%), (+ESI-MS)) vermuten lässt.

Die in den ESI-Massenspektren beobachteten Zersetzungsprozesse von **HL**¹ liefern eine Erklärung für den Ursprung des in die Käfigstruktur von **37** eingebauten Pyridinmoleküls. Ein gezielter Einbau von Pyridin oder Benzol durch eine direkte Hinzugabe des Lösungsmittels zu den Reaktions- bzw. Kristallisationslösungen, ausgehend von [PhTe^{II}(CH₂)₃NH₃]Cl (**23**) oder Ph₂Te₂ mit Iod, war nicht erfolgreich. Hierbei kommt es lediglich zur Co-kristallisation von

Pyridinmolekülen innerhalb der Elementarzelle, nicht aber zu deren Einbau in die Clusterstruktur.

2.2.1.3. Synthese von $[(\text{MeOH}) \subset \{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$

Aus den bisher beschriebenen Reaktionen wurde deutlich, dass die Bildung der Cluster **36** und **37** jeweils von einer kontrollierten Bildung und oxidativen Hydrolyse von 'PhTe'-Einheiten abhängig ist. Das geschah bislang durch die oxidative Spaltung von Aryl(alkyl)telluriden. Die dabei entstehenden Nachfolgeprodukte der abgespaltenen Alkylketten nehmen teilweise an der Produktbildung teil (z.B. durch die Bildung der Einschlussverbindung **37**) bzw. verkomplizieren deren Aufreinigung. Für die Bildung des Clustergerüsts selbst werden dagegen nur die 'PhTe'-Bausteine benötigt. Daraus ergibt sich, dass eine rationale Synthese des Clusters **36** und ihrer Derivate durch Hydrolyse bzw. oxidative Hydrolyse von Phenyltellur(II)- oder Phenyltellur(IV)-Verbindungen abläuft. Als mögliche Ausgangsstoffe dafür kommen $[\text{PhTe}^{\text{II}}\text{I}]_4$ oder $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{I}_3]_2$ in Frage. Beide Verbindungen lassen sich in relativ einfachen Prozeduren aus dem Ditellurid Ph_2Te_2 und elementarem Iod herstellen.

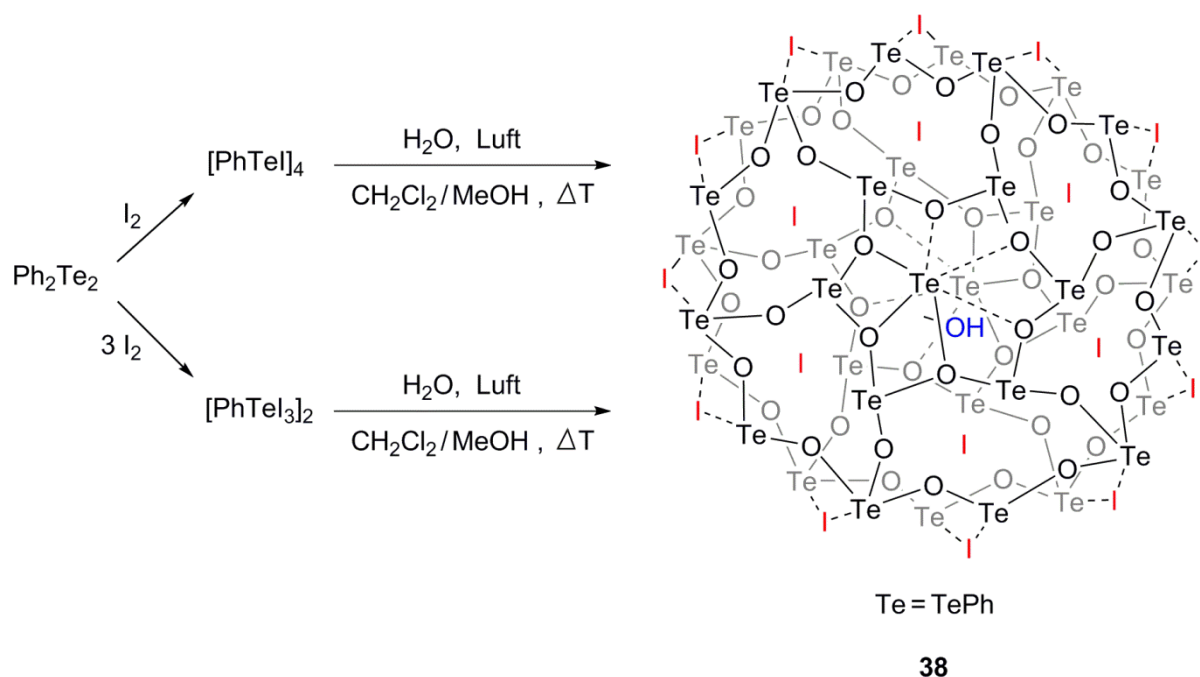


Abbildung 2.26. Synthese der Verbindung $[(\text{MeOH}) \subset \{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**38**).

Die Reaktion von Diphenylditellurid mit drei Äquivalenten Iod verläuft bei Raumtemperatur unter nahezu quantitativer Bildung eines dunkelroten Niederschlags von $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{I}_3]_2$. Das bedeutet, dass bereits dieser erste Reaktionsschritt zu einer vollständigen Oxidation des Tellur-

atoms führt. Das in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ suspendierte $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{I}_3]_2$ wurde mit wenigen Tropfen Wasser versetzt und anschließend am Rückfluss erhitzt. Der erhaltene Rückstand kann durch mehrmaliges Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 3 / 8 / 3$ teilweise in die Verbindung **38** überführt werden. Die so erhaltenen Ausbeuten an kristallinem Reaktionsprodukt sind gering. Das erklärt sich mit der thermodynamischen Stabilität von $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{I}_3]_2$ [124]. Gleichzeitig löst sich diese Verbindung schlecht in allen gängigen organischen Lösungsmitteln. Das führt zu einem nahezu inerten Verhalten und begründet die Notwendigkeit zu einer mehrmaligen Durchführung der Hydrolyse- und Kristallisationsvorgänge.

Die Hydrolyse von Organotellurtrichloriden und -bromiden (RTeX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$)) stellt eine lange bekannte Darstellungsmöglichkeit für Organotellurinsäuren ($\text{RTe}(\text{O})\text{OH}$), Organotelluronsäuren ($\text{RTeO}(\text{OH})_3$), Organotellurinsäureanhydriden ($[\text{RTeO}_{1.5}]_n$) ($R = \text{Aryl}$) sowie ihrer halogenierten Derivate dar [38, 124-128]. Wegen der schlechten Löslichkeit von $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{I}_3]_2$ sind analoge Reaktionen mit Organotellurtriiodiden weniger effizient [124]. Derartige Beobachtungen dienen als Erklärung für die geringe Ausbeute der Verbindung **38**.

Eine günstigere Clustersynthese mit Produktausbeuten von bis zu 50% gelang durch die Umsetzung äquivalenter Mengen von Diphenylditellurid und elementarem Iod. Dieser erste Reaktionsschritt führt unter einem ersten Oxidationsprozess nahezu quantitativ zur Bildung von 'PhTeI'. Die Umsetzung entspricht einer literaturbekannten Standardsynthese und ermöglicht die Isolierung des Intermediats in Form von schwarzen Kristallen der Verbindung $[\text{PhTe}^{\text{II}}\text{I}]_4$ [94, 95]. Die Isolierung und Kristallisation des Zwischenprodukts ist nicht zwingend erforderlich, da der nachfolgende Reaktionsschritt ebenfalls mit der ursprünglichen Reaktionslösung durchführbar ist. Hierbei wird das in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ gelöste 'PhTeI' unter Zugabe von 5 Tropfen H_2O für 2 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand unter permanenten Luftkontakt mehrmals aus einem Gemisch von $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 3 / 8 / 3$ umkristallisiert. Während des Umkristallisationsprozesses unter sehr langsamen Abdampfen des Lösungsmittels findet ein Farbwechsel der Lösung von schwarz nach rot statt. Das Einhalten der Lösungsmittelvolumina und -verhältnisse zur Kristallisation von $[(\text{MeOH})_c \{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**38**) ist auch für diese Syntheseroute wichtig. Bei Nichtbeachtung findet eine vermehrte Bildung von Nebenprodukten wie $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{I}_3]_2$ oder $\text{Ph}_2\text{Te}^{\text{IV}}\text{I}_2$ statt, was letztlich zur Minderung der Produktausbeute führt. Die in den Kristallisationslösungen enthaltenen Spezies wurden unter Zuhilfenahme der ESI-Massenspektrometrie analysiert. Die aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ -Lösung aufgenommenen +ESI-Massenspektren zeigen nach nur kurzer Reaktionszeit eine Vielzahl unterschiedlicher Molekülfragmente der Zusammensetzung $[\text{Ph}_m\text{Te}_n\text{O}_p]^+$: $[(\text{PhTe}^{\text{IV}})_7\text{O}_{10}]^+$ ($m/z = 1594.5475$) (4%), $[(\text{PhTe}^{\text{IV}})_5\text{O}_7]^+$ ($m/z =$

1136.6779) (6%), $[(\text{PhTe}^{\text{IV}})_4\text{O}_7]^+$ ($m/z = 930.7579$) (2%), $[\text{Ph}_3\text{Te}^{\text{IV}}_4\text{O}_6]^+$ ($m/z = 840.7024$) (2%), $[(\text{PhTe}^{\text{IV}})_3\text{O}_4]^+$ ($m/z = 678.8082$) (20%) und $[(\text{PhTe}^{\text{IV}})\text{O}]^+$ ($m/z = 222.7579$) (1%). Alle detektierten Ionen oder Molekülfragmente verweisen auf Telluratome in der Oxidationsstufe +IV. Dies kann als Indiz für eine vorherige Oxidation von 'PhTeI' durch Luftsauerstoff in Lösung angesehen werden. Auffällig ist, dass der Aggregationsprozess der zuvor genannten Tellur(IV)-Spezies, der letztendlich zur Bildung des Organotelluroxanclusters **38** führt, bereits nach kurzer Zeit in der Lösung nachweisbar ist.

2.2.1.4. Strukturelle Charakterisierung von $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ und $[(\text{LM}) \subset \{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (LM = Py, MeOH)

Die Verbindungen $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**36**) und $[(\text{LM}) \subset \{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (LM = Py (**37**), MeOH (**38**)) kristallisieren jeweils im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die großen Clusterstrukturen enthalten ausschließlich Telluratome in der Oxidationsstufe +IV. Die käfigartigen Verbindungen sind aus drei Grundkomponenten aufgebaut: zwei positiv geladene, halbschalenähnliche Telluroxid-Netzwerke der jeweiligen Zusammensetzung $[(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}]^{9+}$ und eine nahezu planare Schicht von 18 Iodatomen. Die Iodatome verknüpfen die beiden Halbschalen und bewirken den Ladungsausgleich. Die Peripherie der Strukturen wird durch die nach außen gerichteten Phenylsubstituenten gebildet. Im Vergleich mit literaturbekannten Organotelluroxanen besitzen die Verbindungen **36** – **38** einen beispiellosen Aggregationsgrad [37-40, 128-139]. Die drei Organotelluroxane sind grundsätzlich isostrukturell, was in der nachfolgenden Diskussion der Te-O- und Te \cdots I-Bindungslängen und der intermolekularen Wechselwirkungen deutlich wird und im Kapitel 'Bindungsparameter' dieser Arbeit dokumentiert ist. In der nachfolgenden Diskussion und den dazugehörigen Abbildungen wird ausschließlich auf die lösungsmittelfreie Verbindung $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**36**) Bezug genommen, da der einzige Unterschied zwischen **36** – **38** die Einlagerung von Pyridin (**37**) oder MeOH (**38**) in den verbleibenden Hohlräumen der zentralen Iod-Schicht darstellt.

Die dreidimensionale Ausdehnung der drei Cluster beträgt etwa 22.3 x 20.3 x 18.0 Å. Die Struktur von **36** ist in Abbildung 2.27. wiedergegeben. Im Kristallgitter bedingen die großen Clustereinheiten große, für Lösungsmittel (Py, CHCl_3 , CH_2Cl_2 und H_2O) zugängliche, Lücken. Die Einkristallröntgenstrukturanalysen der Verbindungen zeigen, dass die eingebauten Lösungsmittelmoleküle stark fehlgeordnet sind und nicht lokalisiert werden können. Es kann jedoch ein diffuser Hohlraumanteil von rund 9 Vol.% je asymmetrischer Einheit angenommen

werden [140]. Analoge Ergebnisse wurden für Kristallstrukturmessungen mit Synchrotronstrahlung erhalten.

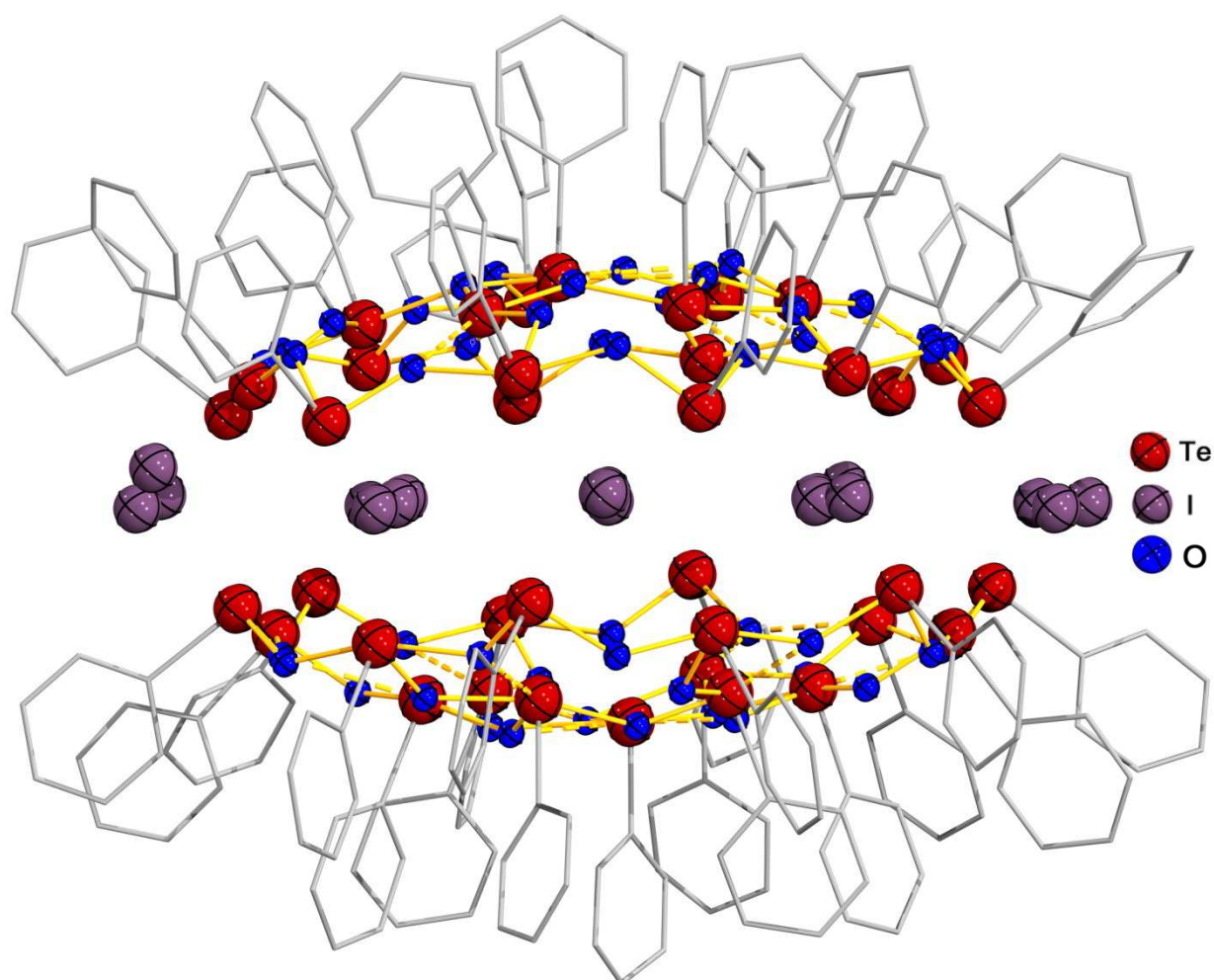


Abbildung 2.27. Struktur der Organotelluroxan-Verbindung $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**36**). Alle an Kohlenstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome wurden weggelassen.

Die Strukturdiskussion beschränkt sich auf ein repräsentatives Organotelluroxan-Gerüst (Te1 bis Te31) des lösungsmittelfreien Clusters $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**36**). Die Struktur besteht aus zwei hochgeladenen Halbschalen, die durch eine Schicht von Iodatomen miteinander verknüpft sind. Grundsätzlich lässt sich das Te-O-Netzwerk in drei Strukturkomponenten einteilen: einen äußeren $\text{Te}_{12}\text{O}_{12}$ -Ring (Te1 bis Te12), einen inneren Te_6O_6 -Ring (Te21 bis Te26) sowie das zentrale Telluratom (Te31). Die Telluratome dieser Struktureinheiten sind ihrerseits durch Sauerstoff-Brücken miteinander verknüpft. Die Te-O-Bindungslängen und -kontakte erstrecken sich dabei über einen weiten Bereich von 1.87(1) – 2.92(1) Å. Damit reflektieren die Te-O-Atomabstände unterschiedliche Bindungssituationen, welche von Doppelbindungen über Einfachbindungen bis hin zu kürzeren 'long range'-Wechselwirkungen reichen. Eine derartige

Varianz der Te-O-Bindungsparameter ist nicht unüblich und wurde ebenfalls in anderen Organotelluroxan-Verbindungen beobachtet [37-40, 134-137, 139]. In den Clusterverbindungen **36** – **38** weisen alle Telluratome, die drei Te-O-Bindungen ausbilden, eine kurze und zwei längere Atombindungen auf. Hingegen weisen Telluratome mit nur zwei Te-O-Bindungen ausschließlich kurze Bindungen auf. Aus beiden Beobachtungen ergeben sich für die verbrückenden Sauerstoffatome jeweils alternierend kurze und längere Te-O-Bindungen. Die genannte Beobachtung ist ebenfalls typisch für diese Verbindungsklasse und geht oftmals mit der Ausbildung definierter, geschlossener Te_nO_m -Einheiten einher [38-40, 128-130, 134, 138, 141-143]. Zyklische Struktureinheiten, die zusammengefügt jeweils eine Halbschale ergeben, finden sich in Form von sechs Te_5O_5 -Einheiten ebenfalls im Gerüst der Verbindung **36**.

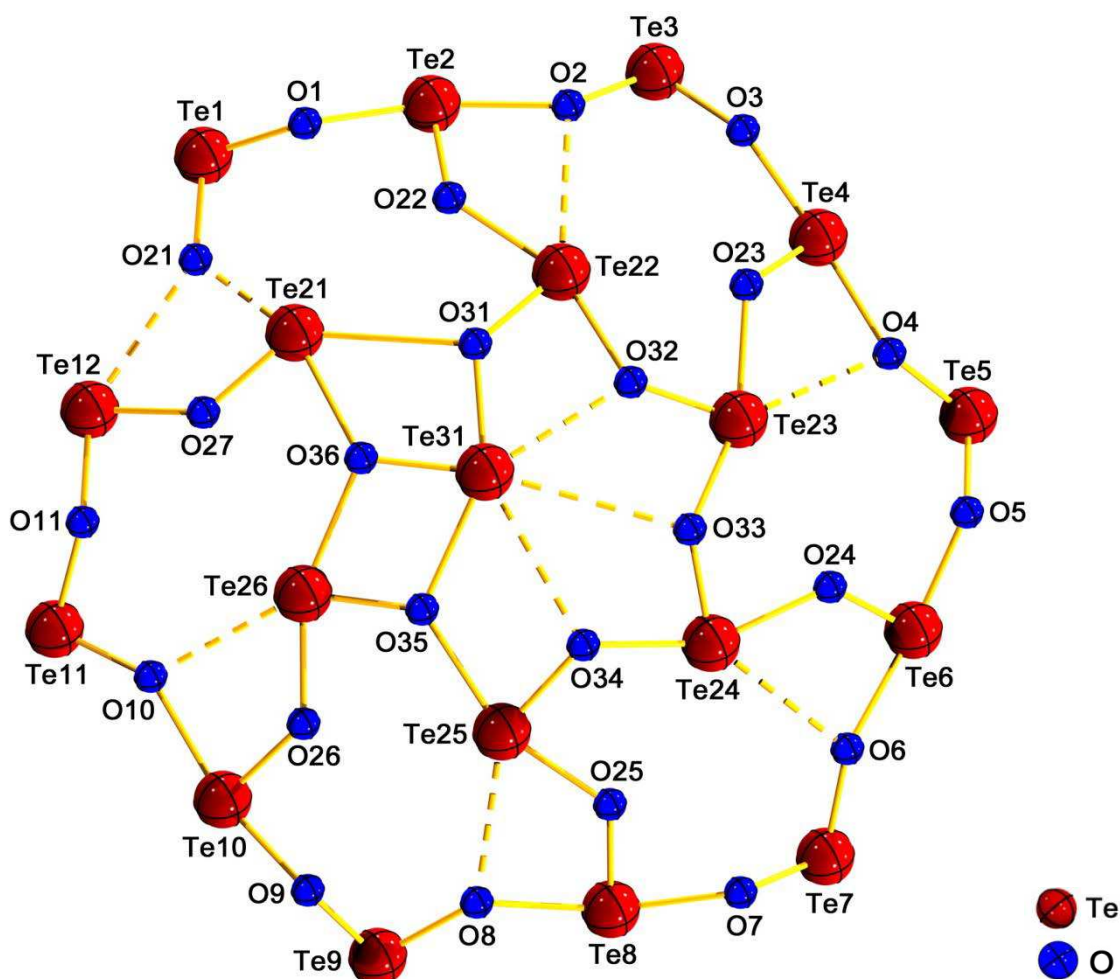


Abbildung 2.28. Te-O-Gerüst (Te1 bis Te31) der Verbindung $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**36**).

Eine besondere Stellung nimmt das zentrale Telluratom (Te31) ein. Seine Position und atomare Verknüpfung besitzt Ähnlichkeiten mit dem eines durch Kronenether koordinierten Metallions. Te31 liegt um $0.51(1)$ Å über der Ebene der Sauerstoffatome O31 bis O36. Ein ähnliches

Strukturmuster wurde bereits für analoge $\{\text{Te}^{\text{IV}}\text{Cl}_3\}^+$ - und $\{(\text{Te}^{\text{IV}}\text{OCl})_2\}^{2+}$ -Einheiten beobachtet [144, 145].

Neben der Stabilisierung des Clustergerüsts durch eine Vielzahl von Te-O-Bindungen könnte die hydrophobe Peripherie des Te-O-Gerüsts dem System weitere Stabilisierung verleihen. Die 19 tellurgebundenen Phenylringe sind auf der Außenseite der Halbschale angeordnet, was über deren Abstoßungseffekte zur beobachteten Krümmung des Telluroxid-Gerüsts beitragen könnte. Die Krümmungstiefe beträgt 1.92(1) Å und beschreibt damit die Atomposition von Te31 im Bezug zu der von den Atomen Te1, Te4, Te7 und Te10 aufgespannten Ebene.

Für gewöhnlich wird die kinetische Stabilisierung von Organotelluroxanen durch sterisch anspruchsvolle Arylsubstituenten ermöglicht. Dies führte jedoch zu einer Begrenzung der Größe und Ausdehnung der erhaltenen Te-O-Cluster [40, 128-130]. Versuche, die Strukturtypen **36** – **38** unter Verwendung sterisch anspruchsvollerer Substituenten (Mesityl, $\{2,6-(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4\}$ oder $\{2,4,6-(\text{Ph})_3\text{C}_6\text{H}_2\}$) zu reproduzieren, scheiterten. Es bildeten sich jeweils nur die entsprechenden $[\text{ArTe}^{\text{IV}}\text{I}_3]_2$ -Verbindungen. Das größte publizierte Organotelluroxancluster besitzt ein $\{\text{Te}_{12}\text{O}_{16}\}^{4+}$ -Gerüst und wurde unter Verwendung von *iso*-Propylsubstituenten hergestellt [131]. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Anzahl und Größe der tellurgebundenen Arylsysteme ebenfalls als für Telluroxid-Netzwerke strukturdirigierende Faktoren angesehen werden können.

Eine aus 18 Iodatomen bestehende, planare Schicht stellt die dritte Grundkomponente der Clusterverbindung dar. Ähnlich dem Te-O-Netzwerk sind diese Iodatome ringförmig angeordnet. Es ergeben sich ein äußerer zwölfgliedriger Ring (I1 bis I12) sowie eine innere sechsgliedrige Ringeinheit (I21 bis I26). Aus dieser Anordnung resultiert eine Vielzahl von $\text{Te}\cdots\text{I}$ -'long range'-Wechselwirkungen mit den Telluratomen der Telluroxid-Gerüste. Neben der Ladungskompensation, die durch die Anzahl der Iodatome gewährleistet wird, tragen die beobachteten $\text{Te}\cdots\text{I}$ -Kontakte auch zum Aufbau, Zusammenhalt und der Stabilität des Gesamtmoleküls bei.

Die Te-I-Atomabstände liegen zwischen 3.14(1) – 4.63(1) Å. Grundsätzlich lassen sich Wechselwirkungen mit zwei Gruppen von Telluratomen feststellen, wobei sich diese Gruppen aus der bereits diskutierten Ringstruktur des Te-O-Netzwerks ergeben: dem äußeren Ring, der sich aus den Telluratomen Te1 bis Te12 bildet und einem inneren Ring, der die Telluratome Te21 bis Te26 enthält. Es wird ersichtlich, dass die Telluratome des äußeren $\text{Te}_{12}\text{O}_{12}$ -Rings insgesamt jeweils drei, zum Teil deutlich voneinander abweichende, $\text{Te}\cdots\text{I}$ -Kontakte (3.14(1) – 4.62(1) Å) ausbilden. Dem entgegen ergeben sich für die Telluratome des inneren Te_6O_6 -Rings lediglich jeweils zwei $\text{Te}\cdots\text{I}$ -Wechselwirkungen (3.81(1) – 4.62(1) Å). Die unterschied-

lichen Bereiche der $\text{Te}\cdots\text{I}$ -Kontakte ergeben sich aus der Krümmung der beiden Te-O-Netzwerke der Halbschalen. Damit sollten die $\text{Te}\cdots\text{I}$ -Wechselwirkungen der Iodatome des äußeren Rings auch stärker zur Stabilisierung der Clusterverbindung beitragen als die der Iodatome des inneren Rings. Für das zentrale Telluratom Te31 lassen sich keine $\text{Te}\cdots\text{I}$ -Wechselwirkungen feststellen. Die kürzesten Te31-I-Abstände liegen im Bereich von 5.54(1) – 6.63(1) Å.

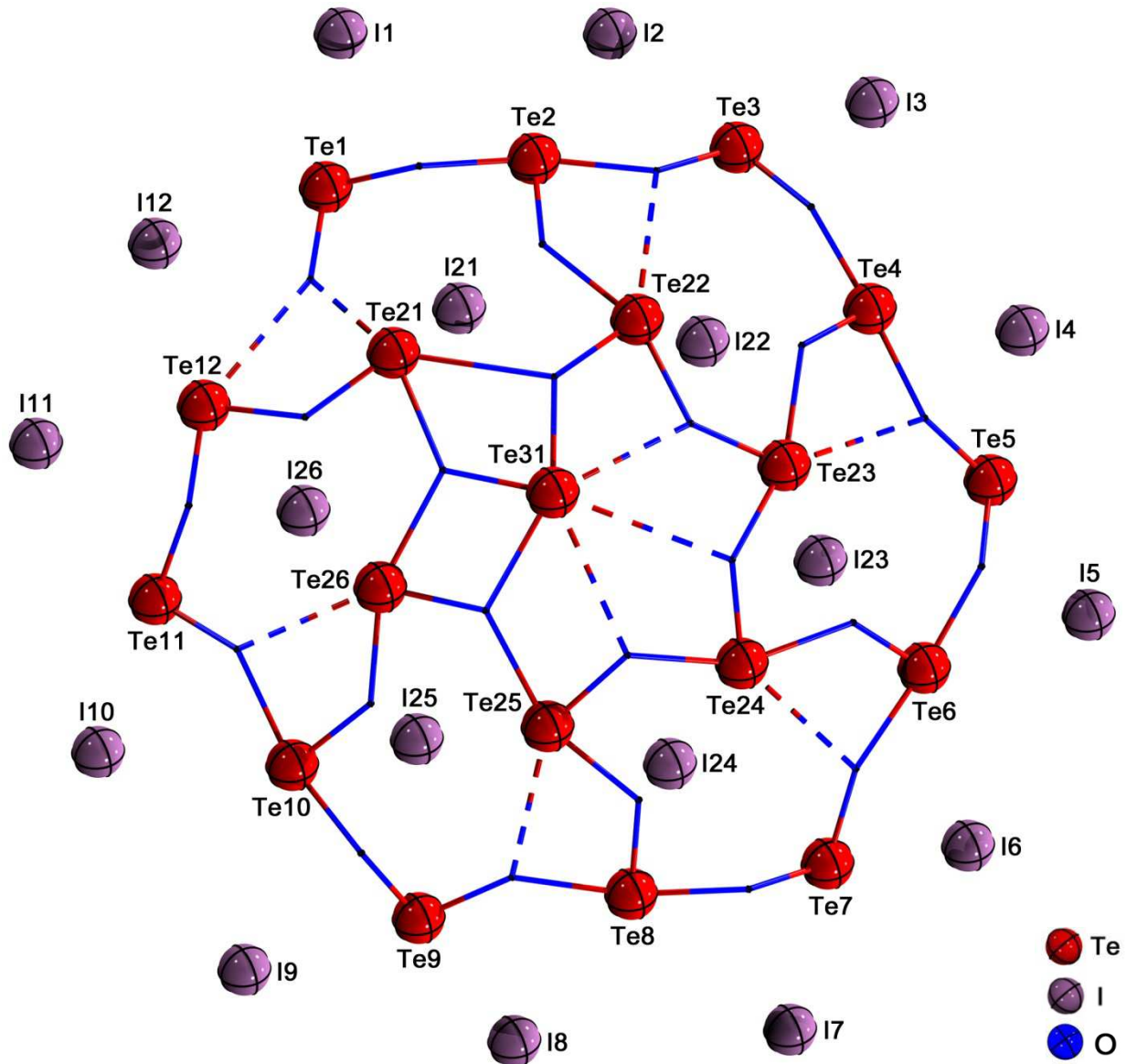


Abbildung 2.29. Te-O-Gerüst (Te1 bis Te31) und Iod-Schicht in $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**36**).

Aus diesen Beobachtungen könnte abgeleitet werden, dass das Telluratom Te31 insgesamt am wenigsten in den Clusterverband eingebunden ist und unter Umständen damit am reaktivsten sein könnten.

Bereits während der vorangegangenen Beschreibungen der beiden Telluroxan-Halbschalen und der zentralen Iod-Schicht wurde klar, dass sich im Inneren der Organotelluroxan-Cluster-

struktur **36** ein Hohlraum ergibt. In der Verbindung **37** wird dieser Hohlraum durch die Einlagerung eines Pyridinmoleküls gefüllt. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Wirt-Gast-Verbindung $[(\text{Py}) \subset \{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**37**) zeigt das eingelagerte Ringmolekül in paralleler Ausrichtung innerhalb der Iod-Ebene (Abbildung 2.30.). Das hexagonale Gast-Molekül wird durch die Ausbildung von schwachen Wasserstoffbrücken über die Wasserstoffatome des Pyridinrings mit den umgebenden Iodatomen fixiert.

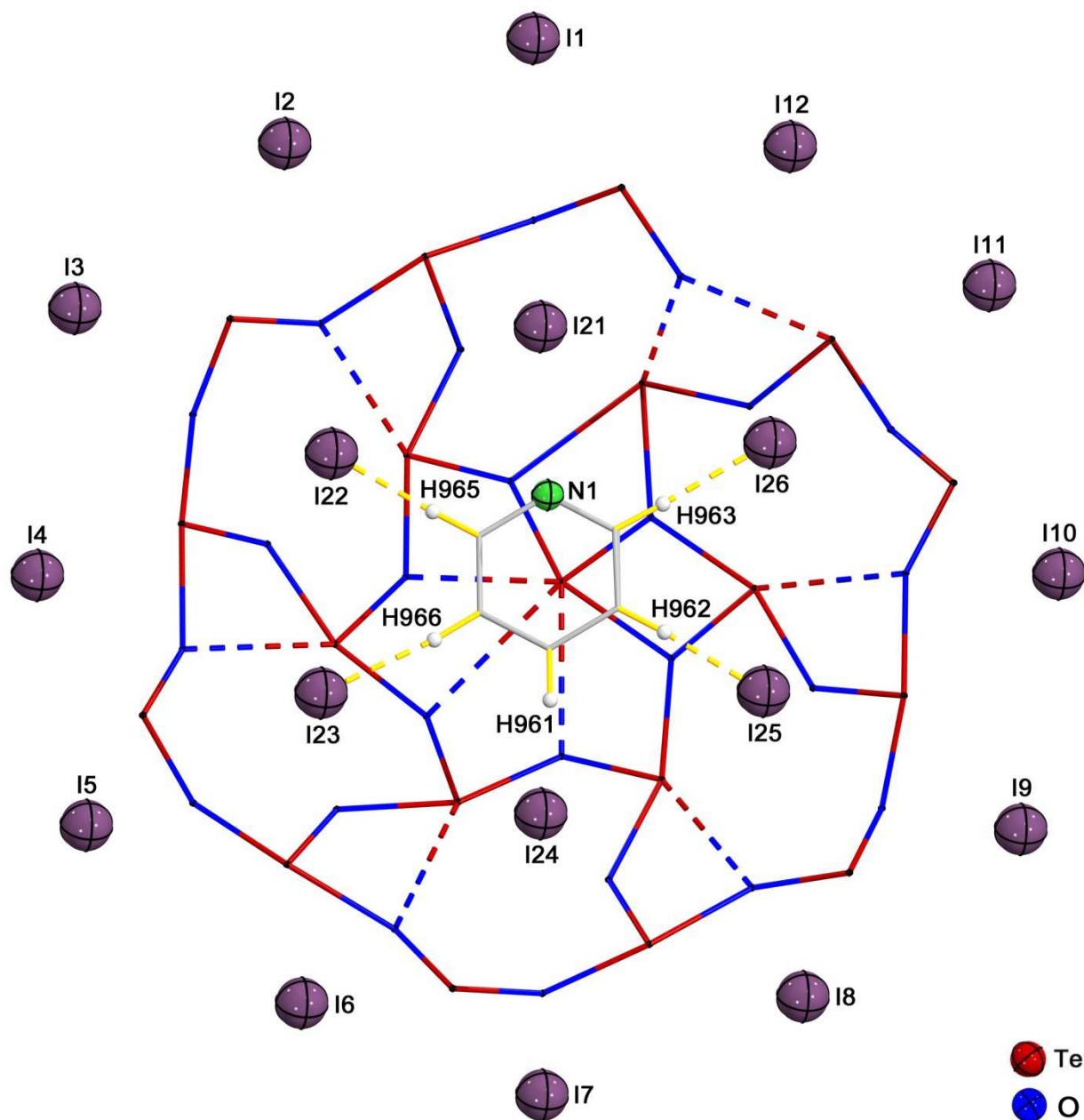


Abbildung 2.30. Te-O-Gerüst und zentrale Iod-Schicht mit eingelagertem Pyridinring des Organotelluroxans $[(\text{Py}) \subset \{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**37**).

Tabelle 2.9. Wasserstoffbrückenbindungen (Å, °) in [(Py) c { (PhTe^{IV})₁₉O₂₄ }₂(I₁₈)] (**37**) und [(MeOH) c { (PhTe^{IV})₁₉O₂₄ }₂(I₁₈)] (**38**).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
[(Py) c { (PhTe ^{IV}) ₁₉ O ₂₄ } ₂ (I ₁₈)] (37)				
C962-H962...I21	0.93	2.10	2.995(1)	162.4
C963-H963...I22	0.93	2.00	2.917(1)	167.3
C965-H965...I24	0.93	2.08	2.981(1)	163.8
C966-H966...I25	0.93	2.00	2.925(1)	173.7
[(MeOH) c { (PhTe ^{IV}) ₁₉ O ₂₄ } ₂ (I ₁₈)] (38)				
O80-H80a...O76	0.75	2.63	3.318(1)	152.0

Eine ähnliche Situation ergibt sich für die Verbindung [(MeOH) c { (PhTe^{IV})₁₉O₂₄ }₂(I₁₈)] (**38**). Es zeigt sich, dass auch andere Lösungsmittelmoleküle in die Grundstruktur des Clusters eingelagert werden können. Das kristallographisch bestimmte MeOH-Molekül liegt mit seiner Methylgruppe innerhalb der planaren Iod-Schicht, während die Hydroxylgruppe hin zu einem der beiden Te-O-Gerüste ausgerichtet vorliegt, was durch eine Wasserstoffbrücke zwischen dem MeOH-Molekül und dem Telluroxid-Netzwerk nachgewiesen werden kann.

2.2.1.5. Spektroskopische Untersuchungen an [{ (PhTe^{IV})₁₉O₂₄ }₂(I₁₈)]

Die nachfolgende Diskussion der spektroskopischen Charakterisierung der Telluroxidcluster [{ (PhTe^{IV})₁₉O₂₄ }₂(I₁₈)] (**36**) und [(LM) c { (PhTe^{IV})₁₉O₂₄ }₂(I₁₈)] (LM = Py (**37**), MeOH (**38**)) erfolgt ausschließlich für die Verbindung **36**, da die Lösungsmittelmoleküle in den Verbindungen **37** und **38** spektroskopisch nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden konnten.

Die entsprechenden Schwingungsspektren bestätigen die zuvor kristallographisch nachgewiesene Zusammensetzung der Telluroxid-Gerüste, deren organische Peripherie (Phenylsubstituenten) sowie die inhomogenen Te-I-Bindungen und -Kontakte. Während die aromatischen C-H- (3049 cm⁻¹ und 3057 cm⁻¹) und C-C-Valenzschwingungen in den charakteristischen Bereichen (1573 – 1435 cm⁻¹ und 1574 – 1476 cm⁻¹) hoher Wellenzahlen beobachtet werden, erlauben die 'Fingerprint'-Bereiche der Spektren keine weitere Zuordnung von Schwingungsbanden. Hier kommt es zu einer vielfachen Überlagerung von Absorptionsbanden, die auf die un-

terschiedlichen Arten von Deformations- (C-C-H-, Te-O-Te-, O-Te-O-, Te-I-Te-, I-Te-I-) und Valenzschwingungen im Molekül (Te-O-, Te-C-, Te-I-) zurückzuführen sind [123, 146-149].

Die geringe Löslichkeit der Clusterverbindung verhindert die Aufnahme von ^{13}C - und ^{125}Te -NMR-Spektren hinreichender Qualität. Das ^1H -NMR-Spektrum von **36** zeigt einen stark aufgespaltenen Bereich (6.55 – 8.14 ppm) für die Gesamtheit aller aromatischen Protonen. Weitergehende Strukturinformationen konnten dem ^1H -NMR-Spektrum nicht entnommen werden.

Das für eine CH_2Cl_2 -Lösung der Verbindung **36** erhaltene +ESI-Massenspektrum zeigt die Molekülionenpeaks des intakten Clusters $[\text{M} + 2\text{H}]^{2+}$ ($m/z = 5417.0$) und $[\text{M} + 3\text{H}]^{3+}$ ($m/z = 3611.6$). Dies belegt, dass die Verbindung **36** beim Lösungsvorgang und dem Übergang in die Gasphase intakt bleibt.

Das +ESI-Massenspektrum zeigt zwei Serien von Signalen, die zwei- ($m/z = 5200$ bis 5500) bzw. dreifach positiv geladenen Molekülfragmenten ($m/z = 3350$ bis 3650) zugeordnet werden können (Abb. 2.31.). Die beiden Signalserien zeigen in Bezug auf die Intensitätsverteilung deutliche Ähnlichkeit. Die Intensität der beobachteten Signale ist jedoch insgesamt gering. Die darin eindeutig zuordenbaren Signale sind in der Tabelle 2.10. zusammengefasst. Die nachge-

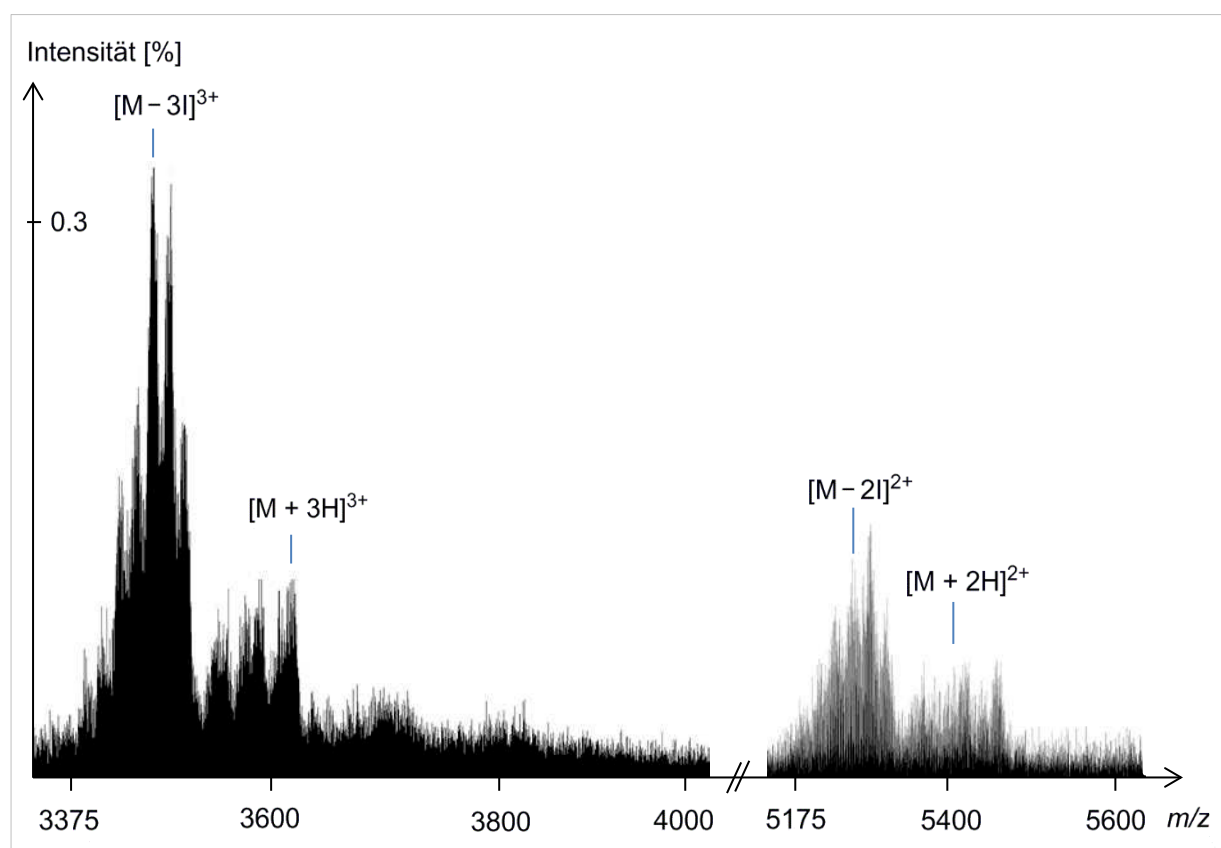


Abbildung 2.31. Ausschnitte aus dem +ESI-Massenspektrum von $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**36**). Verwendetes Lösungsmittel: CH_2Cl_2 .

wiesenen Fragmente werden entweder durch die Abspaltung von Iodid-Ionen oder durch die Addition von Protonen, Chlorid- oder Bromid-Ionen aus der Meßmatrix gebildet.

Bedingt durch die geringe Löslichkeit von **36**, die große Anzahl natürlicher Tellurisotope (^{130}Te , 33.8%; ^{128}Te , 31.7%; ^{126}Te , 18.9%; ^{125}Te , 7.1%; ^{124}Te , 4.8%; ^{122}Te , 2.6%) und die Gesamtzahl von 38 Telluratomen im Molekülverband sind die detektierten Isotopenverteilungen der erhaltenen Massenspektren sehr breit. Das bedingt eine Überlappung der einzelnen Isotopenverteilungen. Dennoch gelingt die Zuordnung eines Großteils der Signale durch den direkten Vergleich der gemessenen mit den theoretischen Isotopenverteilungen. So konnte der Isotopenverteilung mit der höchsten Intensität das Pseudomolekülion $[\text{M} - 3\text{I}]^{3+}$ ($m/z = 3483.4$) zugeordnet werden.

Tabelle 2.10. Ausgewählte Signale des +ESI-Massenspektrums von $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**36**) (CH_2Cl_2 -Lösung).

Einfach positiv geladene Ionen (m/z)					
$[\text{Ph}_7\text{Te}_9\text{O}_{15}]^+$	1934.2	$[\text{Ph}_4\text{Te}_5\text{O}_8]^+$	1073.3	$[\text{Ph}_4\text{Te}_4\text{O}_7]^+$	931.4
Zweifach positiv geladene Ionen (m/z)					
$[\text{M} + 2\text{H}]^{2+}$	5417.0	$[\text{M} - 3\text{I}, + \text{Br}]^{2+}$	5264.5	$[\text{M} - 4\text{I}, + 2\text{Br}]^{2+}$	5242.5
$[\text{M} - 2\text{I}]^{2+}$	5289.1	$[\text{M} - 3\text{I}, + \text{Cl}]^{2+}$	5243.1	$[\text{M} - 4\text{I}, + \text{Br}, + \text{Cl}]^{2+}$	5219.6
Dreifach positiv geladene Ionen (m/z)					
$[\text{M} + 3\text{H}]^{3+}$	3611.6	$[\text{M} - 3\text{I}]^{3+}$			3483.4
$[\text{M} - \text{I}, + \text{Br}, + 3\text{H}]^{3+}$	3596.0	$[\text{M} - 4\text{I}, + \text{Br}]^{3+}$			3469.4
$[\text{M} - \text{I}, + \text{Cl}, + 3\text{H}]^{3+}$	3581.9	$[\text{M} - 4\text{I}, + \text{Cl}]^{3+}$			3452.1
$[\text{M} - \text{I}, + 2\text{H}]^{3+}$	3569.0	$[\text{M} - 5\text{I}, + \text{Br}, + \text{Cl}]^{3+}$			3437.4

Es werden nur wenige einfach geladene, durch Fragmentierung entstandene, Ionen beobachtet. Einige dieser Peaks sind ebenfalls in der Tabelle 2.10. aufgeführt.

Die experimentell beobachteten Signale stimmen in ihren m/z -Werten und Isotopenverteilungen mit denen der entsprechenden berechneten Werte überein. Dies wird beispielhaft anhand von dreifach positiv geladenen Ionen in Abbildung 2.32. dargestellt.

Im +ESI-Massenspektrum der Verbindung **36** aus MeOH können keine zwei- oder dreifach geladenen Ionen nachgewiesen werden. Das Spektrum zeigt ausschließlich Peaks von einfach geladenen Bruchstücken des Telluroxid-Netzwerks im Bereich von 206–4277 m/z . Die Vielzahl der beobachteten Signale legt wiederum einen schrittweisen Zersetzungsmechanismus der Tel-

luroxid-Gerüste in MeOH-haltiger Lösung nah. Die dichte Signalabfolge lässt auf eine systematische Abspaltung von {Ph}-, {PhTe}-, {Te}- und {O}-Fragmenten schließen. Eine Auswahl der beobachteten Ionen ist in Tabelle 2.11. aufgeführt. Alle Signale zeigen das erwartete Isotopenmuster für Tellur. Signale für iodhaltige Fragmente konnten im +ESI-Massenspektrum der in MeOH gemessenen Probe nicht nachgewiesen werden.

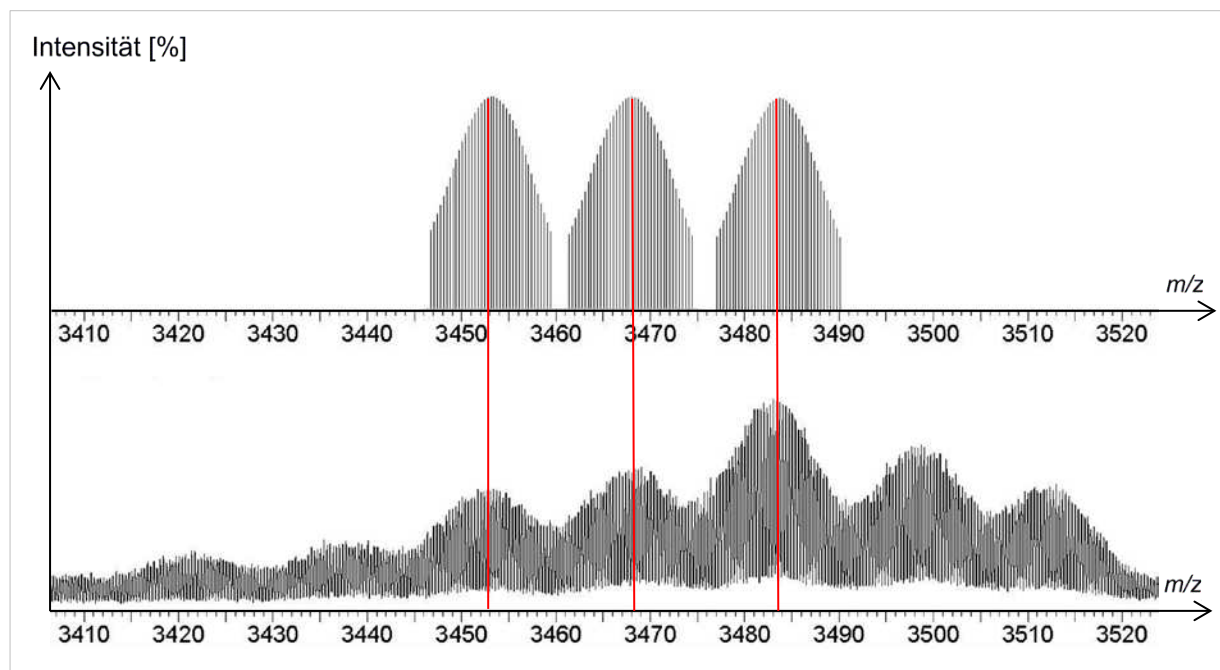


Abbildung 2.32. Ausschnitte aus dem berechnetem (oben) und experimentellem (unten) +ESI-Massenspektrum von $[\{(PhTe^{IV})_{19}O_{24}\}_2(I_{18})]$ (**36**) im Vergleich. Dargestellte Signale: 3452.1 $[M - 4I, + Cl]^{3+}$, 3469.4 $[M - 4I, + Br]^{3+}$, 3483.4 $[M - 3I]^{3+}$.

Tabelle 2.11. Ausgewählte Signale des +ESI-Massenspektrums von $[\{(PhTe^{IV})_{19}O_{24}\}_2(I_{18})]$ (**36**) (MeOH-Lösung).

Einfach positiv geladene Ionen (m/z)					
$[Ph_{10}Te_{12}O_{22}]^+$	2657.1	$[Ph_7Te_7O_{13}]^+$	1640.6	$[Ph_3Te_4O_6]^+$	838.7
$[Ph_{10}Te_{12}O_{21}]^+$	2636.1	$[Ph_7Te_7O_{10}]^+$	1594.6	$[Ph_3Te_4O_5]^+$	820.7
$[Ph_{10}Te_{11}O_{21}]^+$	2434.2	$[Ph_6Te_6O_{10}]^+$	1388.6	$[Ph_3Te_3O_4]^+$	678.8
$[Ph_8Te_{11}O_{18}]^+$	2312.2	$[Ph_5Te_6O_8]^+$	1280.6	$[Ph_3Te_3O_3]^+$	662.8
$[Ph_9Te_9O_{18}]^+$	2114.3	$[Ph_5Te_5O_7]^+$	1136.7	$[Ph_2Te_2O_4]^+$	472.9
$[Ph_9Te_9O_{13}]^+$	2050.4	$[Ph_5Te_5O_6]^+$	1122.7	$[Ph_2Te_2O_3]^+$	458.9

Das Telluroxidcluster **36** wurde unter Verwendung von $H_2^{18}O$ synthetisiert. Das Markierungsexperiment wurde ausgehend von Ph_2Te_2 und I_2 durchgeführt. Das gebildete $[PhTe^{II}I]_4$ wurde in einer Mischung aus CH_2Cl_2 und MeOH gelöst und anschließend mit drei Tropfen

H_2^{18}O versetzt. Das Lösungsmittel wurde langsam abgedampft und der Rückstand aus einem Gemisch von $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (3/8/3) umkristallisiert. Zur Kristallisationslösung wurden erneut drei Tropfen H_2^{18}O hinzugegeben. Das erhaltene Produkt wurde abfiltriert, im Hochvakuum getrocknet und anschließend das +ESI-Massenspektrum aus einer CH_2Cl_2 -Lösung aufgenommen. Es zeigt analog dem Spektrum der unmarkierten Verbindung **36** zwei Signalserien. Diese entsprechen den zwei- ($m/z = 5250 - 5900$) und dreifach positiv geladenen Ionen ($m/z = 3450 - 3900$) des vollständig ^{18}O -markierten Clusters $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\{^{18}\text{O}\}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$.

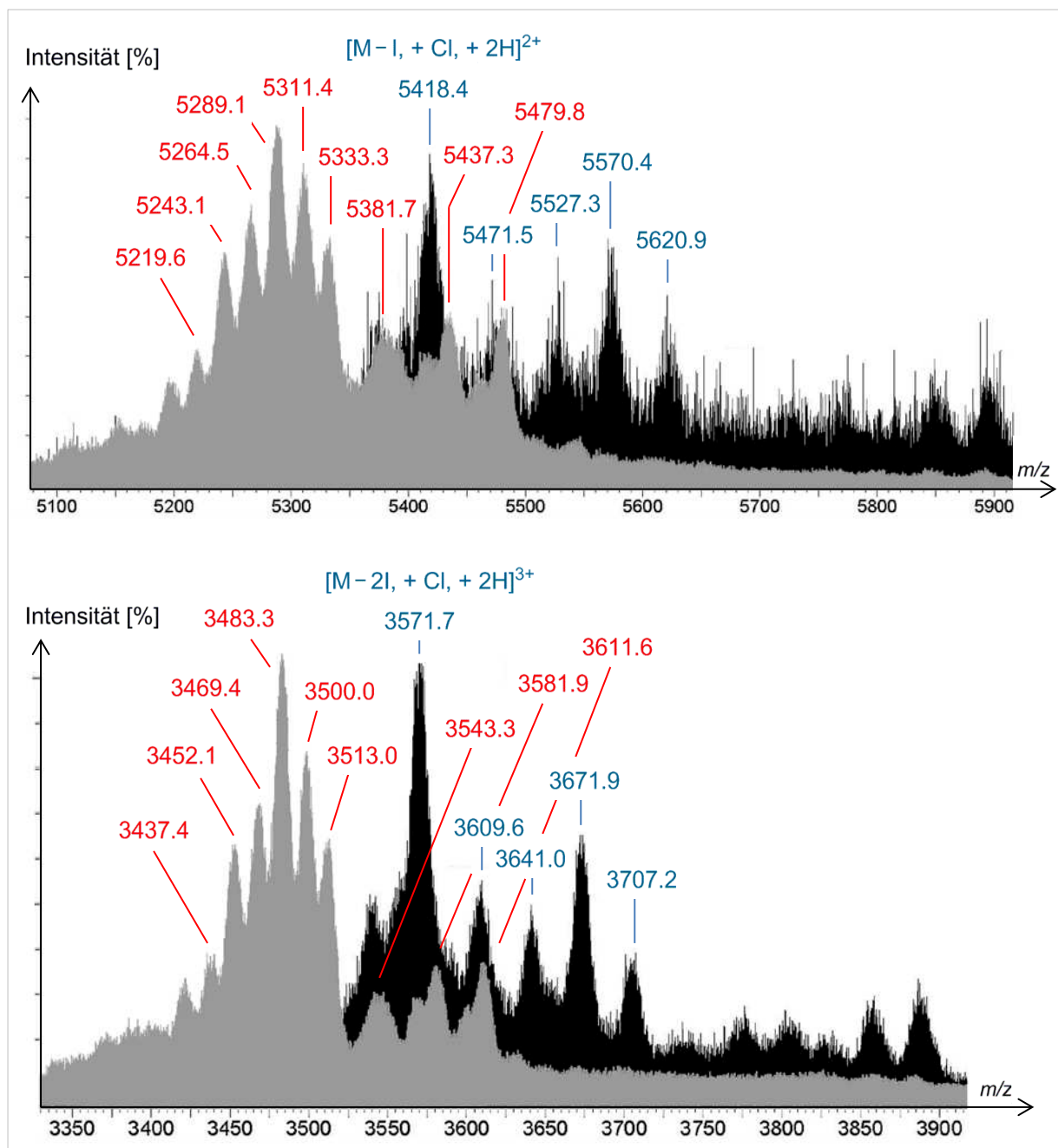


Abbildung 2.33. Ausschnitte aus den +ESI-Massenspektren von $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**36**) (grau) und $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\{^{18}\text{O}\}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (schwarz) im Vergleich. Lösungsmittel: CH_2Cl_2 .

Die Signale höchster Intensität der Serien entsprechen den Molekülfragmenten $[M - I, + Cl, + 2H]^{2+}$ ($m/z = 5418.4$) und $[M - 2I, + Cl, + 2H]^{3+}$ ($m/z = 3571.7$) (Abb. 2.33.). Alle beobachteten Isotopenverteilungen sind sehr breit, was zu zahlreichen Signalüberlagerungen führt. Das erschwert die eindeutige Zuordnung der Signale. Tabelle 2.12. enthält die Ionen, die trotz dieser Einschränkung mit hinreichender Sicherheit zugeordnet werden konnten und die erwartete Signalverschiebung zu größeren m/z -Werten verdeutlichen.

Tabelle 2.12. Ausgewählte Peaks des +ESI-Massenspektrums von $[\{(PhTe^{IV})_{19}\{^{18}O\}_{24}\}_2(I_{18})]$ (CH_2Cl_2 -Lösung).

Zweifach positiv geladene Ionen (m/z)					
$[M + 2H]^{2+}$	5471.5	$[M - I, + H]^{2+}$	5402.0		
$[M - I, + Br, + 2H]^{2+}$	5439.5	$[M - 3I, + Cl]^{2+}$	5292.5		
$[M - I, + Cl, + 2H]^{2+}$	5418.4				
Dreifach positiv geladene Ionen (m/z)					
$[M + 3H]^{3+}$	3641.0	$[M - 2I, + Cl, + 2H]^{3+}$	3571.7	$[M - 4I, + Br]^{3+}$	3501.7
$[M - I, + 2H]^{3+}$	3609.6	$[M - 3I]^{3+}$	3506.1	$[M - 4I, + Cl]^{3+}$	3486.1

Das +ESI-Massenspektrum der ^{18}O -markierten Verbindung $[\{(PhTe^{IV})_{19}O_{24}\}_2(I_{18})]$ legt nahe, dass für die Darstellung des Telluroxid-Gerüsts der Verbindung **36** Wasser als Reaktant im Lösungsmittelgemisch notwendig ist und dessen Sauerstoffatome als Oxid-Lieferanten für das Te-O-Netzwerk agieren. Dies geschieht durch Hydrolyse- und Kondensationsschritte.

2.2.1.6. Molekulare Abläufe der Bildung von $[\{(PhTe^{IV})_{19}O_{24}\}_2(I_{18})]$ und $[(LM) \subset \{(PhTe^{IV})_{19}O_{24}\}_2(I_{18})]$ (LM = Py, MeOH)

Die durchgeführten Reaktionen von $[PhTe^{II}(CH_2)_3NH_3]Cl$ (**23**), **HL**¹ oder Ph_2Te_2 mit elementarem I_2 führen nicht zur vollständigen Oxidation der Telluratome. Das Oxidationsmittel für die Oxidation zu Tellur(IV)-Einheiten ist mit großer Wahrscheinlichkeit Luftsauerstoff. Das ^{18}O -Markierungsexperiment zeigt, dass ebenfalls Hydrolyseprozesse eine entscheidende Rolle bei der Clusterbildung spielen. Durch eine Vielzahl nachfolgender Kondensations- und Aggregationsschritte erfolgt die Bildung der Verbindungen **36** – **38**. Die dabei ablaufenden Reaktionsschritte laufen im Sinne einer molekularen Selbstorganisation ab. Die Bildung des Clusters verläuft dabei vermutlich unter Ausbildung von dominierenden $Te \cdots I$ -'long range'-Wechselwirkungen zwischen den Molekülbausteinen. Diese vermögen die Molekülbausteine zu stabilisieren und die Clusterbildung zu kontrollieren. Dadurch werden auch sterisch ungünstige

Anordnungen, wie es die gleichseitige Ausrichtung aller Phenylringe darstellt, ermöglicht. Die Bedeutung der $\text{Te}\cdots\text{I}$ -Wechselwirkungen für die Clustersynthesen lässt sich auch anhand der Beobachtungen ableiten, dass analoge Umsetzungen von **23**, **HL**¹ oder Ph_2Te_2 mit Br_2 nicht zu vergleichbaren Verbindungen führen. Neben den $\text{Te}\cdots\text{I}$ -'long range'-Wechselwirkungen könnten auch die $\text{Te}\cdots\text{O}$ -Kontakte eine strukturdirigierende Wirkung auf die Bildung der Telluroxid-Gerüste in **36–38** ausüben.

2.2.2. Reaktionen von **HL**¹ und Diphenylditellurid mit Brom

In den Verbindungen **36–38** spielen offensichtlich $\text{Te}\cdots\text{I}$ -'long range'-Wechselwirkungen eine wichtige Rolle bei der Bildung und Stabilisierung der Cluster. Hieraus leitet sich die Fragestellung ab, ob die $\text{Te}\cdots\text{I}$ -Kontakte für die molekulare Selbstorganisation und die chemische Stabilität der Clusterstrukturen essentiell sind oder ob auch andere $\text{Te}\cdots\text{Halogen}$ -Wechselwirkungen (Halogen = Br, Cl) diese Rolle übernehmen können. Um diese Fragestellung zu beantworten, wurden der Telluroether **HL**¹ (**27**) sowie Ph_2Te_2 mit Br_2 umgesetzt.

Keine dieser Reaktionen lieferte eine entsprechende Clusterverbindung. Die erhaltenen Produkte sollen dennoch nachfolgend beschrieben werden.

2.2.2.1. $[\text{HpyC}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Br}][\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_4]$

Die Umsetzung des Telluroethers **HL**¹ mit äquivalenten Mengen Br_2 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ führte zur Bildung eines gelben Niederschlags. Durch Umkristallisation aus Aceton/THF (5/4) konnten daraus gelbe Nadeln von $[\text{HpyC}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Br}][\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_4]$ (**39**) isoliert werden. Die besten Produktausbeuten (68%) wurden unter Verwendung eines vierfachen Überschusses an Br_2 erhalten. Andere Reaktionsprodukte wurden bei dieser Reaktion nicht isoliert. Die Verbindung $[\text{HpyC}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Br}][\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_4]$ (**39**) ist stabil und in einer Vielzahl organischer-polarer Lösungsmittel gut löslich.

Das Anion $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_4]^-$ ist literaturbekannt und kann eindeutig anhand seines ¹²⁵Te-NMR-Spektrums charakterisiert werden. Das entsprechende Signal wurde bei 1184 ppm in THF-*d*₈ gemessen. Auch alle weiteren spektroskopischen Daten des Anions entsprechen denen aus der Literatur [150].

Das Kation $[\text{HpyC}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Br}]^+$ entstand durch die Bromierung der durch den $\text{Te}-\text{C}_{\text{Alkyl}}$ -Bindungsbruch entstehenden terminalen Propyl-Gruppe sowie der nachfolgenden Protonierung des Pyridinring. Die Carbonyl-Gruppe des Amids ergibt im IR-Spektrum eine intensive Ab-

sorptionsbande bei 1674 cm^{-1} und führt im ^{13}C -NMR-Spektrum zu einem im Vergleich zu **HL**¹ nur geringfügig hochfeldverschobenem Signal bei 158.6 ppm . Die dazugehörige N-H-Funktion ist sowohl im IR-Spektrum anhand einer schmalen Schwingungsbande bei 3319 cm^{-1} als auch im ^1H -NMR-Spektrum mit Signalen bei 8.13 ppm (THF- d_8), beziehungsweise $8.05\text{--}8.13\text{ ppm}$ (DMSO- d_6), nachweisbar. Die NMR-Signale der Br-CH₂-Gruppe weisen im Vergleich zu den entsprechenden Signalen in den Spektren von **HL**¹ eine Verschiebung ins Tieffeld auf. Die Protonierung des Pyridinrings kann in den ^1H -NMR-Spektren aus THF- d_8 bei 6.84 ppm (breites Singulett) und in DMSO- d_6 bei 7.65 ppm (Duplett eines Triplett) nachgewiesen werden. Weitere Belege für die Entstehung des Produkts $[\text{HpyC}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Br}][\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_4]$ (**39**) können dem +ESI-Massenspektrum der Verbindung entnommen werden. Dieses zeigt die Signale des Molekülfragments $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_2]^+$ ($m/z = 364.9439$) sowie der beiden Molekülonen $[\text{M}]^+$ ($m/z = 243.0133$) und $[\text{M} - \text{H}, + \text{Na}]^+$ ($m/z = 266.9938$).

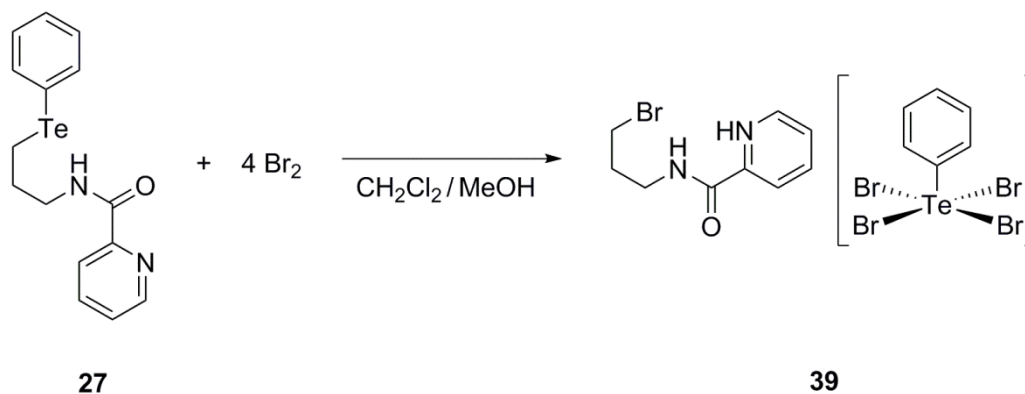


Abbildung 2.34. Synthese des Zersetzungsprodukts $[\text{HpyC}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Br}][\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_4]$ (**39**).

Neben der spektroskopischen Charakterisierung konnte die Struktur der kristallinen Verbindung **39** über die Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Die Struktur ist in Abbildung 2.35. dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Tabelle 2.13. zusammengestellt. Das $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_4]^-$ -Anion zeigt die erwartete quadratisch-pyramidale Struktur. Darin bilden das Telluratome und die vier Bromatome die quadratische Grundebene, während die apikale Position durch das C_{ipso} -Atom des Phenylrings (C11) besetzt wird. Die bestimmten Bindungslängen und -winkel stimmen mit denen, die bereits in der Literatur beschriebenen Verbindungen mit einem $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_4]^-$ -Ion, überein [150-152].

Im $[\text{HpyC}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Br}]^+$ -Kation beträgt die C1-Br1-Bindungslänge $1.886(1)\text{ \AA}$. Der sich aus der Bromierung ergebende C2-C1-Br1-Winkel liegt mit $114.1(14)^\circ$ etwas oberhalb des Idealwerts eines sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatoms. Weitere Bindungslängen und -winkel, insbesondere der Amid-Gruppe, entsprechen denen in vergleichbaren Verbindungen [153-155].

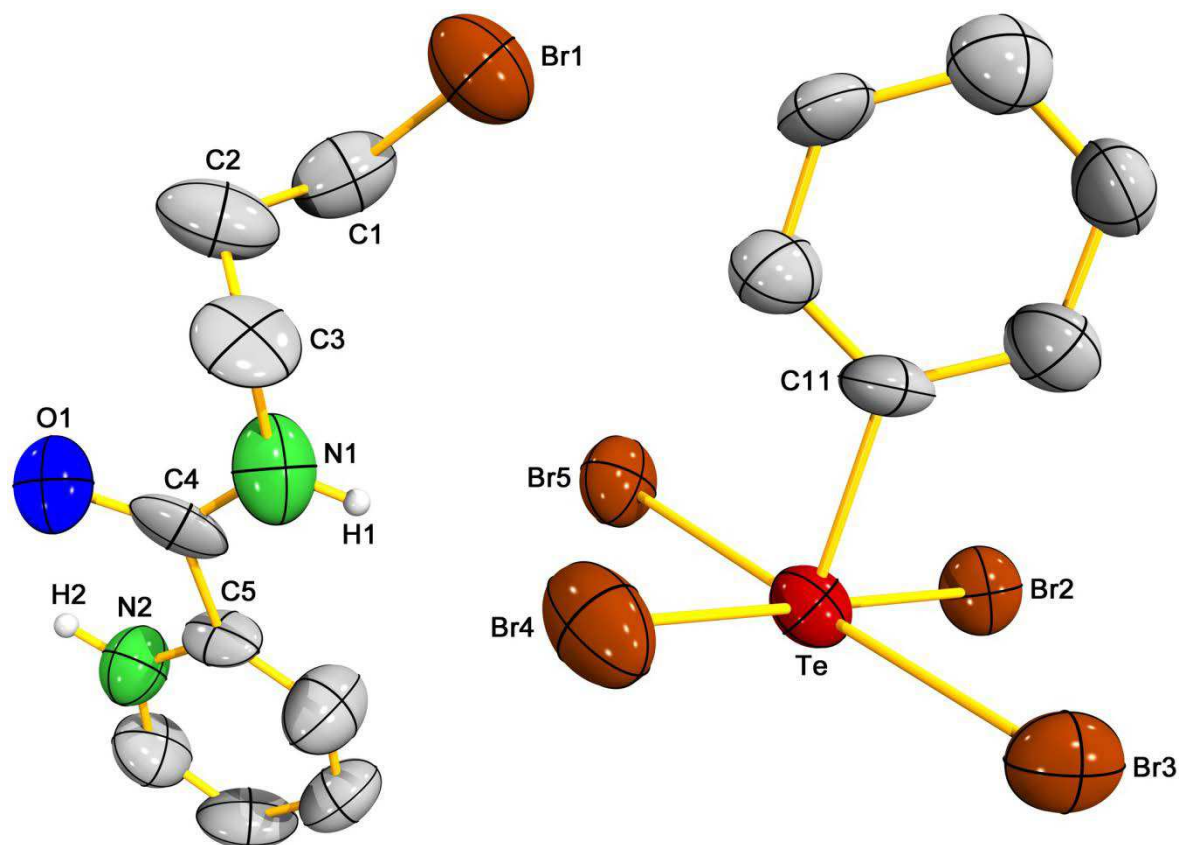


Abbildung 2.35. Molekülstruktur von $[\text{HpyC}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Br}][\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_4]$ (**39**). Alle an Kohlenstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome wurden weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Atome beschriftet.

Tabelle 2.13. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie Wasserstoffbrücken in der Verbindung $[\text{HpyC}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Br}][\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_4]$ (**39**).

Bindungslängen [Å]					
Te-Br2	2.656(3)	Te-Br5	2.719(2)	N1-C4	1.329(1)
Te-Br3	2.686(2)	Te-C11	2.119(7)	C4-O1	1.297(1)
Te-Br4	2.704(3)	C1-Br1	1.886(1)	C4-C5	1.515(1)
Bindungswinkel [°]					
Br2-Te-Br3	88.0(1)	Br4-Te-Br5	91.9(1)	C2-C1-Br1	114.1(2)
Br2-Te-Br4	178.8(1)	Br2-Te-C11	90.4(3)	C3-N1-C4	122.8(2)
Br2-Te-Br5	89.0(1)	Br3-Te-C11	90.5(3)	N1-C4-O1	121.5(2)
Br3-Te-Br4	91.2(1)	Br4-Te-C11	88.7(3)	N1-C4-C5	116.9(2)
Br3-Te-Br5	177.0(1)	Br5-Te-C11	89.4(3)	O1-C4-C5	121.6(2)

Wasserstoffbrücken

D-H···A		d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(D-H···A)
N1-H1···Br5 (blau)		0.86	2.37	3.466(2)	153.6
N2-H2···O1#1 (gelb)		0.86	2.05	2.793(2)	144.8
N2-H2···Br2#2 (blau)		0.86	3.11	3.661(2)	124.4

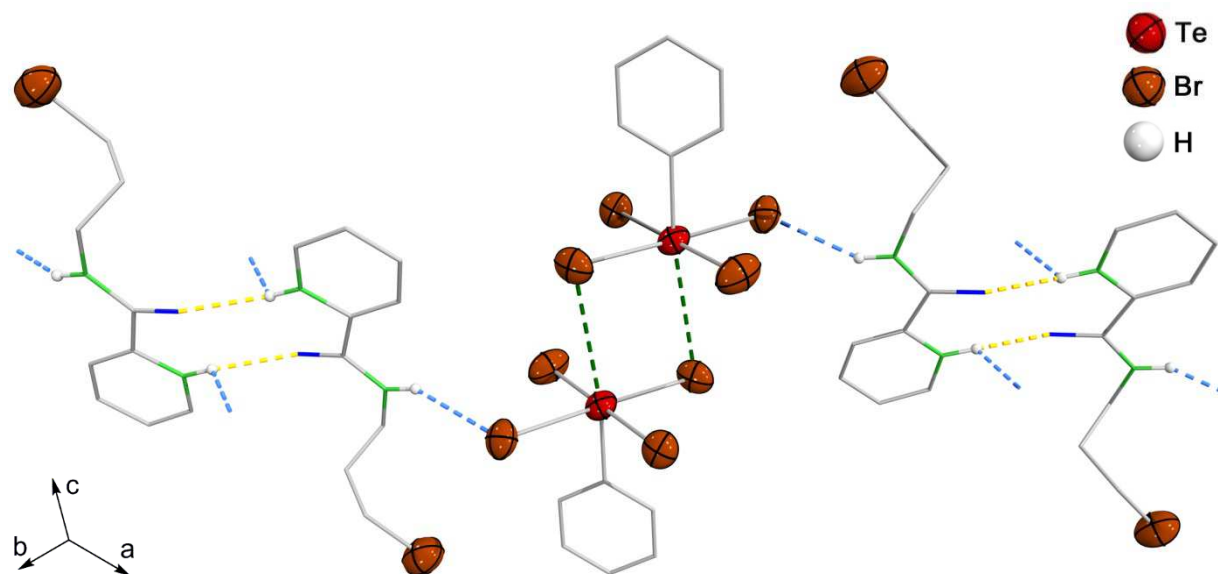


Abbildung 2.36. Te···Br-Kontakte und Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur der Verbindung $[\text{HpyC}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Br}][\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_4]$ (**39**).

Innerhalb der Kristallstruktur von $[\text{HpyC}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Br}][\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_4]$ (**39**) ergeben sich intermolekulare Te···Br-Wechselwirkungen. Dabei kommt es zu einer Aggregation von benachbarten $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_4]$ -Einheiten. Diese sind parallel und 'face-to-face' zueinander ausgerichtet. Die dabei auftretenden $\text{Te}1\cdots\text{Br}3\#3$ - und $\text{Te}1\#3\cdots\text{Br}3$ -Kontakte sind identisch und liegen mit $3.76(1)$ Å deutlich innerhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien (3.91 Å) [54]. Es kommt zur Ausbildung einer *pseudo*-oktaedrischen Koordinationsgeometrie um die beteiligten Telluratome. Ein analoges Verhalten wurde auch für andere Verbindungen mit $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_4]$ -Ionen beobachtet [150, 151, 156].

Die Festkörperaggregation der Verbindung **39** ist in der Abbildung 2.36. dargestellt. Diese zeigt neben den Te···Br-'long range'-Wechselwirkungen zusätzliche Wasserstoffbrücken. Die dazugehörigen Werte sind in der Tabelle 2.13. zusammengefasst und lassen sich in zwei Gruppen unterteilen. Zwei der vier Wasserstoffbrücken beschreiben die Verknüpfung einer Picolylamid-Einheit mit zwei unterschiedlichen $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_4]$ -Einheiten. Die Ausgangspunkte der

Wasserstoffbrücken stellen die Amid- und die Pyridinium-Einheit dar. Sie sind in der Abbildung 2.36. als blau gestrichelte Linien dargestellt. Die zweite Gruppe von Wasserstoffbrücken verknüpft zwei Picolyamid-Einheiten miteinander. Die zwei Wasserstoffbrücken sind identisch und wurden als gelb gestrichelte Linien dargestellt. Ihr Ausgangspunkt ist jeweils die Pyridinium-Einheit, die mit der Carbonyl-Gruppe eines benachbarten $[\text{HpyC}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Br}]^+$ -Ions wechselwirkt. Hinweise auf eine derartige Aggregation der Molekülonen konnten bereits im +ESI-Massenspektrum der Verbindung **39** ($[\text{2M} - 2\text{H}, + \text{Na}]^+$ (23%) ($m/z = 509.0003$)) beobachtet werden.

Es muss konstatiert werden, dass eine Reaktion von **HL**¹ mit Br_2 wie die mit elementarem Iod unter Spaltung der $\text{Te}-\text{C}_{\text{Alkyl}}$ -Bindung abläuft, im weiteren Reaktionsverlauf jedoch andere Produkte entstehen. Auch die Umsetzung von $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ (**23**) mit elementarem Brom führt nicht zu einer mit **36**–**38** vergleichbaren Clusterbildung. Es entsteht das bereits beschriebene $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Br}$ (**26**). Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Reaktionen unter Verwendung von Br_2 zu stabilen Tellur(IV)-Spezies führen, während die Synthesen mit I_2 reaktive Zwischenstufen ergeben, die zu den Clustern **36** und **37** weiterreagieren.

2.2.2.2. *cis*- $[(\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_2)_2(\mu\text{-Br})_2] \cdot \textit{trans}$ - $[(\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_2)_2(\mu\text{-Br})_2]$

Reaktionen von Ph_2Te_2 mit äquivalenten Mengen von elementarem Brom unter Luftkontakt und nachfolgender Zugabe von H_2O führten ebenfalls nicht zu clusterartigen Produkten. Anstelle dessen entstand die bekannte Tellur(IV)-Verbindung $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_3]_2$ [157]. Die mit 77% beste Ausbeute wurde unter Verwendung von 2.5 Äquivalenten Brom in einem Lösungsmittelgemisch aus $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (1 / 1) erhalten. Durch Umkristallisation von $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_3]_2$ aus MeOH konnte die Verbindung in einer bislang unbekannten Festkörperstruktur, mit kokristallisierten *cis*- $[(\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_2)_2(\mu\text{-Br})_2]$ - und *trans*- $[(\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_2)_2(\mu\text{-Br})_2]$ -Isomeren erhalten werden.

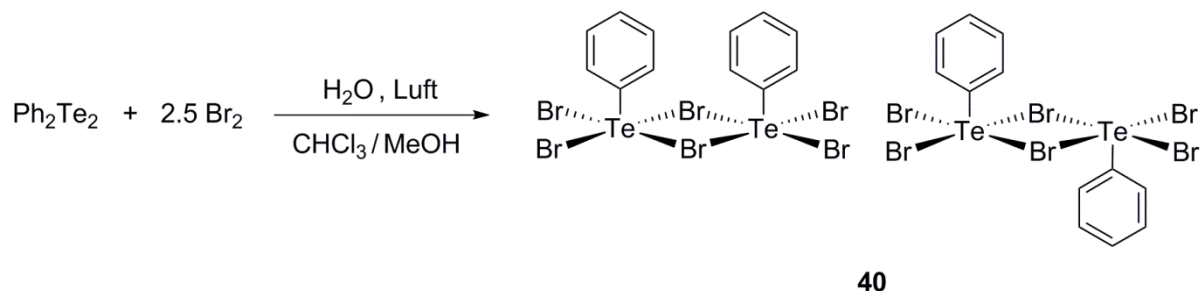


Abbildung 2.37. Synthese von *cis*- $[(\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_2)_2(\mu\text{-Br})_2] \cdot \textit{trans}$ - $[(\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_2)_2(\mu\text{-Br})_2]$ (**40**).

Verbindung **40** ist in polaren Lösungsmitteln mäßig löslich, während es in unpolaren Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist. Sie dissoziiert in Lösung in die Molekülonen $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_2]^+$ und $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_4]^-$, wie sich durch das ^{125}Te -NMR-Spektrum gut nachweisen lässt. Es treten Signale bei 537 ppm ($[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_2]^+$) und 1307 ppm ($[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_4]^-$) auf. Die Assoziierung zu den $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_3]_2$ -Dimeren tritt also nur im Festkörper auf und ist durch die Ausbildung von schwachen $\text{Te}\cdots\text{Br}$ -Kontakten charakterisiert.

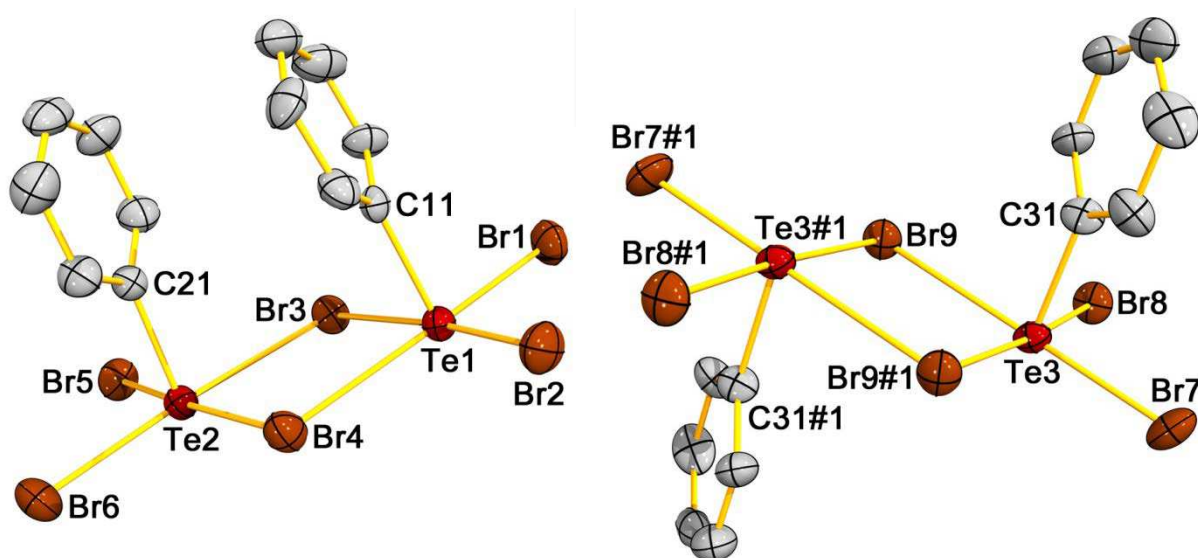


Abbildung 2.38. Strukturen von *cis*- $[(\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_2)_2(\mu\text{-Br})_2]$ und *trans*- $[(\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_2)_2(\mu\text{-Br})_2]$ (**40**). Die Darstellung entspricht nicht der tatsächlichen Anordnung der Moleküle im Festkörper. Alle Wasserstoffatome wurden weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atompositionen: $1-x, -y, 1-z$ (#1).

Die Molekülstrukturen der beiden Komponenten von **40** sind in der Abbildung 2.38. gezeigt. Die Verbindung kristallisiert hierbei in einer *cis*- als auch einer *trans*-Form von $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_3]_2$ aus. Die in einem triklinen Kristallsystem erhaltene Festkörperstruktur verdeutlicht die stattgefundenen Dimerisierung monomerer $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_2]^+$ - und $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_4]^-$ -Moleküleinheiten. In beiden Isomeren werden die quadratisch-pyramidale Koordinationssphären der Telluratome aus denen in den Grundebenen liegenden Bromatomen gebildet, während die apikalen Positionen durch die Phenylgruppen gebildet werden. Eine Auswahl der Bindungslängen und -winkel in **40** sind in der Tabelle 2.14. aufgeführt. Die einzelnen Werte sind für das *cis*- und *trans*-Isomer als auch für die bereits beschriebene Verbindung *cis*- $[(4\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{Te}^{\text{IV}}\text{Br})_2(\mu\text{-Br})_2]$ gleich [158]. Die Festkörperaggregation der Verbindung $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_3]_2$ entspricht den strukturellen Beobachtungen von weiteren *cis*-, als auch *trans*-ständigen $[(\text{ArTe}^{\text{IV}}\text{X}_2)_2(\mu\text{-X})_2]$ -Verbin-

dungen (Ar = Ph, X = F; Ar = 4-PhOC₆H₄; X = Cl, Ar = 4-CH₃CH₂OC₆H₄; X = Br; Ar = Ph oder CH₃OC₆H₄, X = I) und stellt damit das am häufigsten beobachtete Strukturmotiv (Dimer) von PhTe^{IV}X₃-Einheiten (X = Halogen) dar.

Tabelle 2.14. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in *cis*-[(PhTe^{IV}Br₂)₂(μ-Br)₂] · *trans*-[(PhTe^{IV}Br₂)₂(μ-Br)₂] (**40**).

Bindungslängen [Å]					
Te1-Br1	2.549(2)	Te2-Br3	2.940(2)	Te3-Br7	2.541(2)
Te1-Br2	2.534(2)	Te2-Br4	2.905(2)	Te3-Br8	2.560(2)
Te1-Br3	2.929(2)	Te2-Br5	2.551(2)	Te3-Br9	2.929(2)
Te1-Br4	2.923(2)	Te2-Br6	2.537(2)	Te3-Br9#1	2.895(2)
Te1-C11	2.125(8)	Te2-C21	2.130(8)	Te3-C31	2.188(8)
Bindungswinkel [°]					
Br1-Te1-Br2	93.8(1)	Br3-Te2-Br4	84.5(1)	Br7-Te3-Br8	93.4(1)
Br1-Te1-Br3	92.5(1)	Br3-Te2-Br5	90.8(1)	Br7-Te3-Br9#1	90.3(1)
Br1-Te1-Br4	176.8(1)	Br3-Te2-Br6	175.7(1)	Br7-Te3-Br9	177.3(1)
Br2-Te1-Br3	173.6(1)	Br4-Te2-Br5	174.9(1)	Br8-Te3-Br9#1	176.0(1)
Br2-Te1-Br4	89.3(1)	Br4-Te2-Br6	92.1(1)	Br8-Te3-Br9	89.1(1)
Br3-Te1-Br4	84.4(1)	Br5-Te2-Br6	92.5(1)	Br9-Te3-Br9#1	87.2(1)
Br1-Te1-C11	92.7(2)	Br3-Te2-C21	89.7(2)	Br7-Te3-C31	92.7(2)
Br2-Te1-C11	94.6(2)	Br4-Te2-C21	89.1(2)	Br8-Te3-C31	92.9(2)
Br3-Te1-C11	86.4(2)	Br5-Te2-C21	92.7(2)	Br9-Te3-C31	86.4(2)
Br4-Te1-C11	87.4(2)	Br6-Te2-C21	92.9(2)	Br9#1-Te3-C31	85.3(2)
Te1-Br3-Te2	95.0(1)	Te1-Br4-Te2	95.9(1)	Te3-Br9-Te3#1	92.8(1)

Innerhalb der Kristallstruktur der Verbindung **40** kommt es zu intermolekularen Te···Br-`long range'-Wechselwirkungen und damit zur Ausbildung von unvollständigen Dicuban-Strukturen. Diese ergeben sich aus der Verknüpfung von zwei zueinander parallel und `face-to-face' ausgerichteten *cis*-[(PhTe^{IV}Br₂)₂(μ-Br)₂]-Einheiten. Ein identisches Strukturmotiv wird in den Kristallstrukturen verschiedener Diorganotellurdichloride R₂Te^{IV}Cl₂ (R = R' = Ph; 4-BrC₆H₄; 4-CH₃OC₆H₄; 2,2'-C₆H₄C₆H₄) beobachtet [70, 159-161]. Die vorliegenden Te···Br-Kontakte (grün gestrichelte Linien) liegen in einem Bereich von 3.81(1)–3.86(1) Å und damit innerhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien von Tellur und Brom [54]. Wie aus der Abbildung 2.39. ersichtlich kommt es für **40** zu einer weiteren Verknüpfung (gelb gestrichelte Linien) der

unvollständigen Dicuban-Strukturen über eine verbrückende *trans*-[(PhTe^{IV}Br₂)₂(μ-Br)₂]-Einheit (Te₃⋯Br1: 3.83(1) Å).

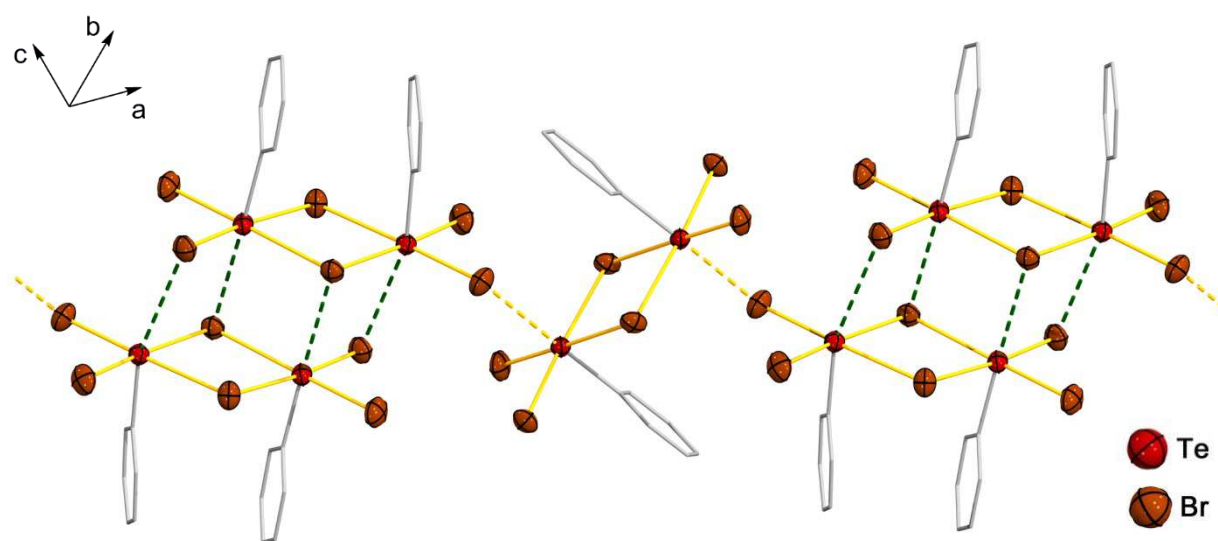


Abbildung 2.39. Intermolekulare Te⋯Br-'long range'-Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von *cis*-[(PhTe^{IV}Br₂)₂(μ-Br)₂] · *trans*-[(PhTe^{IV}Br₂)₂(μ-Br)₂] (**40**). Alle Wasserstoffatome wurden weggelassen.

2.2.3. [{{Ca(H₂O)₂}(PhTe^{IV})₁₈O₂₄}]₂(I₁₆)

2.2.3.1. Synthese von [{{Ca(H₂O)₂}(PhTe^{IV})₁₈O₂₄}]₂(I₁₆)

[{{Ca(H₂O)₂}(PhTe^{IV})₁₈O₂₄}]₂(I₁₆) (**41**) entsteht, wenn [PhTe^{II}I]₄ vollständig in einem Lösungsmittelgemisch aus CH₂Cl₂ und MeOH gelöst wird und nach einer Stunde unter Luftkontakt bei Raumtemperatur über eine mit CaO oder Kieselgel als stationäre Phase beladene Säule mit MeOH chromatographiert wird. Unabhängig von der Wahl der stationären Phase kommt es zu einem Farbwechsel der zunächst dunklen Reaktionslösung nach Gelb. Während der Einbau von Ca²⁺-Ionen in das Te-O-Netzwerk bei der Verwendung von CaO als Reaktionspartner nachvollziehbar ist, bleiben die Prozesse, die zur chemischen Verfügbarkeit von Ca²⁺-Ionen aus Kieselgel führen, ungeklärt. Es ist allerdings bekannt, dass innerhalb der Silikatstruktur von Kieselgel eine Vielzahl unterschiedlichster Metallionen vergesellschaftet vorliegen und es damit möglicherweise auf diese Weise als Überträger von Ca²⁺-Ionen fungieren kann [162]. Die resultierende gelbgefärbte Lösungsmittelfraktion wurde aufgefangen und zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde aus einem Lösungsmittelgemisch von CH₂Cl₂/CHCl₃/MeOH = 3 / 8 / 3 umkristallisiert. [{{Ca(H₂O)₂}(PhTe^{IV})₁₈O₂₄}]₂(I₁₆) (**41**) kristallisiert in Form von

farblosen Oktaedern. Die Ausbeuten an kristallinem Produkt fallen sowohl für CaO (17%) als auch für Kieselgel (8%) vergleichsweise niedrig aus.

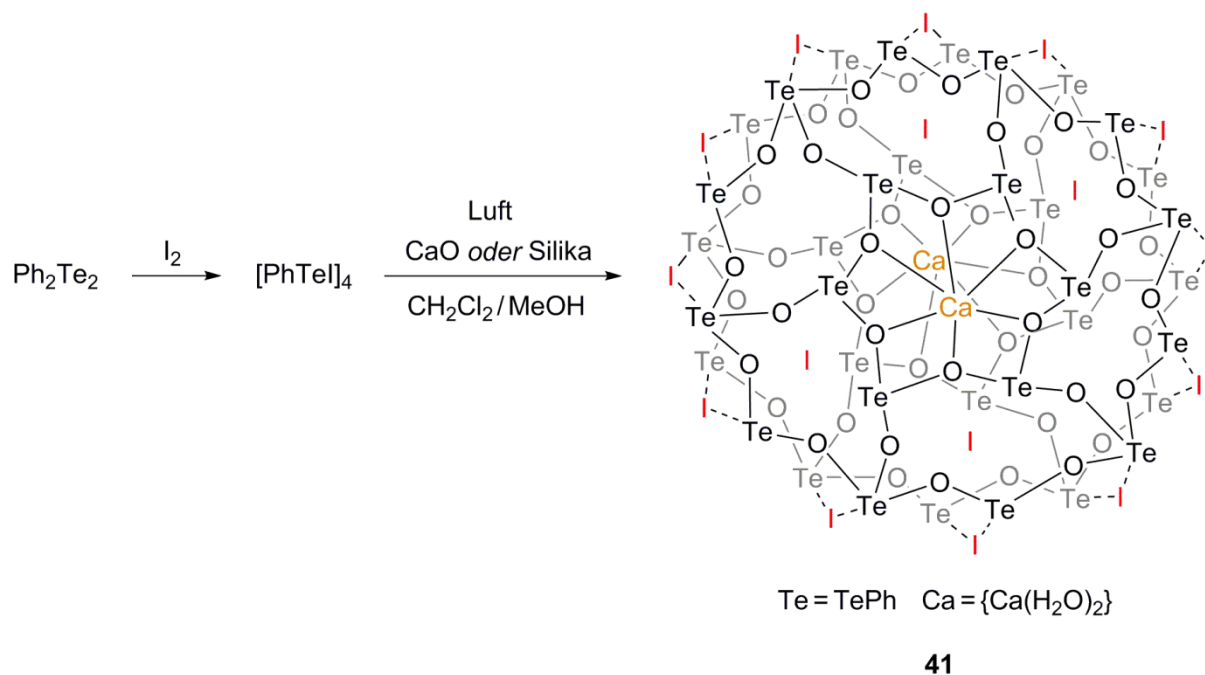


Abbildung 2.40. Synthese von $[\{\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{16})]$ (**41**).

2.2.3.2. Struktur von $[\{\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{16})]$

Die Verbindung $[\{\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{16})]$ (**41**) kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $P4_22_12$ mit einem Viertel des Clusters in der asymmetrischen Einheit. Die zwei Telluroxid-Gerüste der Clusterverbindung **41** entsprechen jeweils einer Zusammensetzung von $[(\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}]^{8+}$. Die beiden Halbschalen sind um 24° gegeneinander verdreht. Die im Vergleich zu **36**–**38** um den Betrag Eins erniedrigte Ladung einer jeden Telluroxid-Halbschale resultiert aus der Substitution der jeweils zentral gebundenen $\{\text{PhTe}^{\text{IV}}\}^{3+}$ -Einheit durch eine $\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$ -Einheit. Die erforderliche Ladungskompensation innerhalb der Verbindung **41** wird durch Iodatome realisiert. Dementsprechend wird die planare Iod-Schicht in **41** aus nur noch 16, anstelle von 18 in den Verbindungen **36**–**38**, entsprechenden Atomen gebildet.

Die molekularen Dimensionen der Komplexstruktur **41** sind mit denen der Verbindungen **36**–**38** nahezu identisch. Eine lediglich geringfügige Abweichung ergibt sich dennoch in Bezug auf den Grad der Krümmung der einzelnen schalenförmigen Te-O-Netzwerkstrukturen. Die resultierende Schalentiefe ist für **41** mit 2.31 Å etwas ausgeprägter als in **36**–**38**.

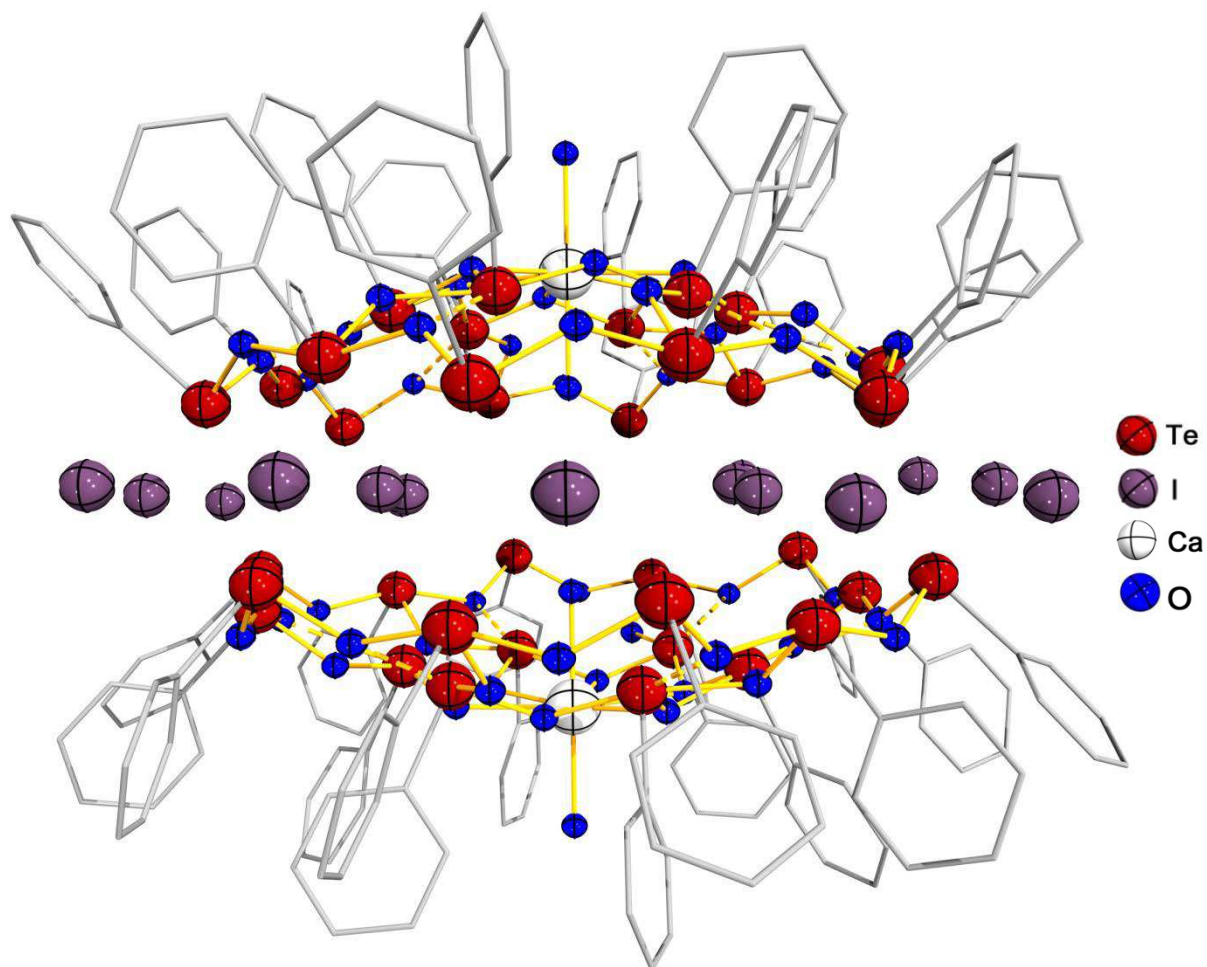


Abbildung 2.41. Molekülstruktur der Verbindung $[\{\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{16})]$ (**41**).

Im Kristallverband von $[\{\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{16})]$ (**41**) ergeben sich kanalartige Strukturen entlang der kristallographischen c -Achse (Abb. 2.42). Die symmetrischen Kanalstrukturen werden durch die Arylsubstituenten der organischen Peripherie der Clustereinheiten begrenzt und besitzen einen mittleren Durchmesser von 7.42 Å. Innerhalb der hydrophoben Kanäle kommt es zur diffusen Einlagerung von H_2O . Der verbleibende Hohlraumanteil im Kristallverband liegt bei 11 Vol.% und ist damit etwas größer als der diffuse Hohlraumanteil in der Verbindung $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**36**) (9%) [140].

Die Molekülstruktur der Verbindung **41** zeigt eine deutliche Analogie zu denen der Verbindungen **36**–**38** auf. Auch hier können in den zwei identischen Te-O-Netzwerkschalen jeweils eine äußere $\text{Te}_{12}\text{O}_{12}$ - und eine innere Te_6O_6 -Ringeinheit nachgewiesen werden. Innerhalb der Clusterstruktur der Verbindung $[\{\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{16})]$ (**41**) kommt es zur Ausbildung von fünf zyklischen Te_5O_5 -Einheiten. Die Bindungslängen und -kontakte liegen in einem Bereich von 1.87(1) – 2.86(1) Å. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel eines Telluroxid-

Gerüsts der Verbindung **41** sind in dem Kapitel 'Bindungsparameter' dieser Arbeit aufgelistet. Die entsprechende Molekülstruktur ist in der Abbildung 2.43. dargestellt.

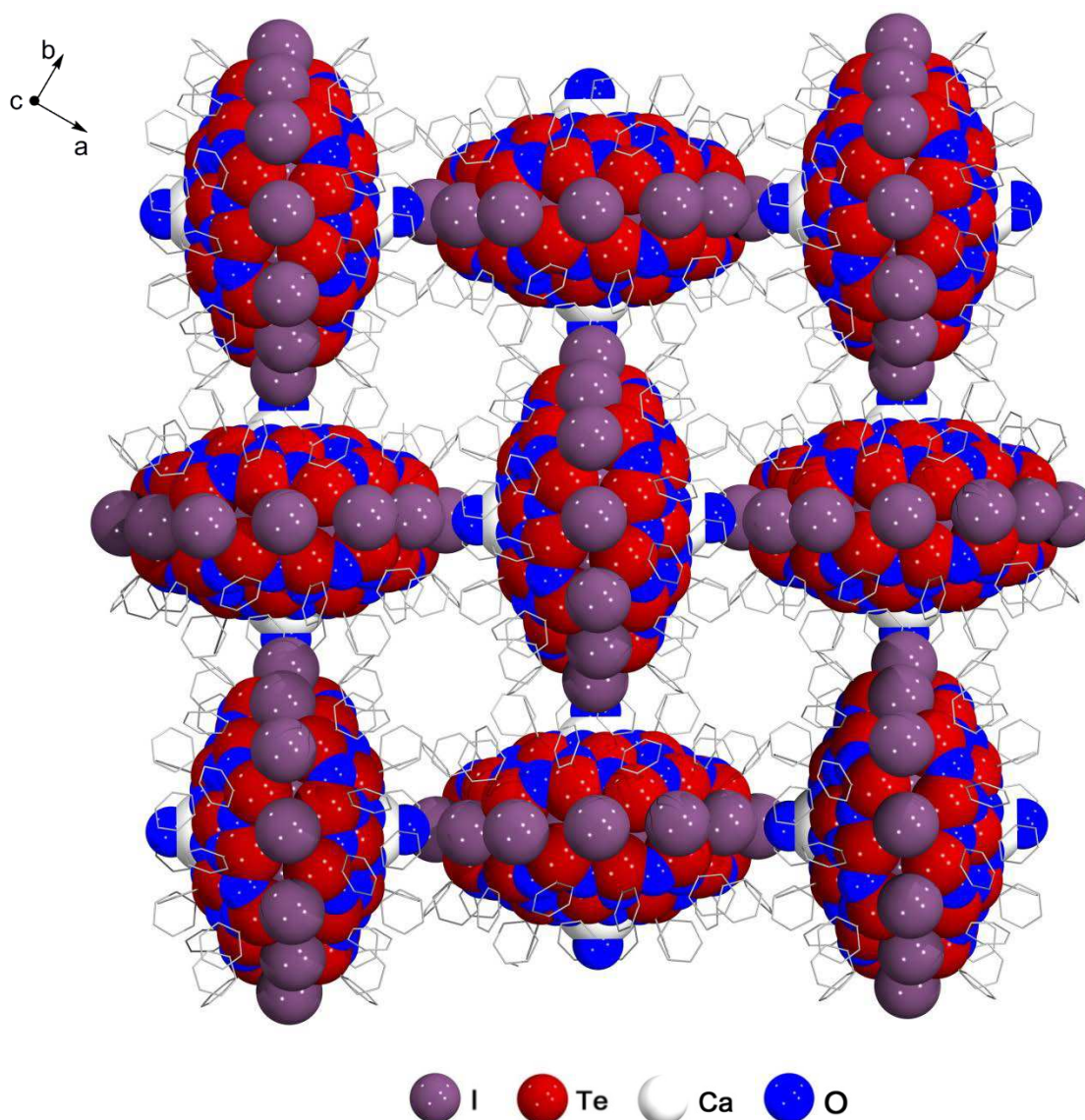


Abbildung 2.42. Kristallverband von $[\{\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{16})]$ im Kalottenmodell mit den darin resultierenden Kanalstrukturen.

Der Hauptunterschied zwischen den Clusterhalbschalen von **41** und denen von **36** – **38** ist die zentrale Komplexierung einer *trans*- $\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$ -Einheit. Die Koordination des Metallions erfolgt dabei über die innere Te_6O_6 -Einheit des Te-O-Gerüsts. Diese verhält sich wie ein Kronenetherchelator. Im Gegensatz zu der in **36** – **38** dezentral angeordneten $\{\text{PhTe}^{\text{IV}}\}^{3+}$ -Einheit befindet sich das Calciumion in **41** in einer nahezu zentrierten Position. Daraus ergeben sich nahezu gleiche Ca-O-Bindungslängen im Bereich von 2.479(7) bis 2.538(3) Å. Die formale Substitution einer $\{\text{PhTe}^{\text{IV}}\}^{3+}$ -Einheit durch $\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$ wird durch die Ähnlichkeit der Ionen bzw. Van-der-Waals-Radien von Te^{4+} und Ca^{2+} möglich [54, 163]. Calciumionen werden

von [18]-Krone-6 und ihren Derivaten gut komplexiert, wie die strukturellen Untersuchungen an einer Reihe solcher Komplexe belegen [164-167]. Die Hohlräume im Inneren der Te_6O_6 -Ringeinheiten der Te-O-Clusterhalbschalen in **41** besitzen eine ähnliche Größe wie die in einer [18]-Krone-6, sodass die Calciumionen dort gebunden werden.

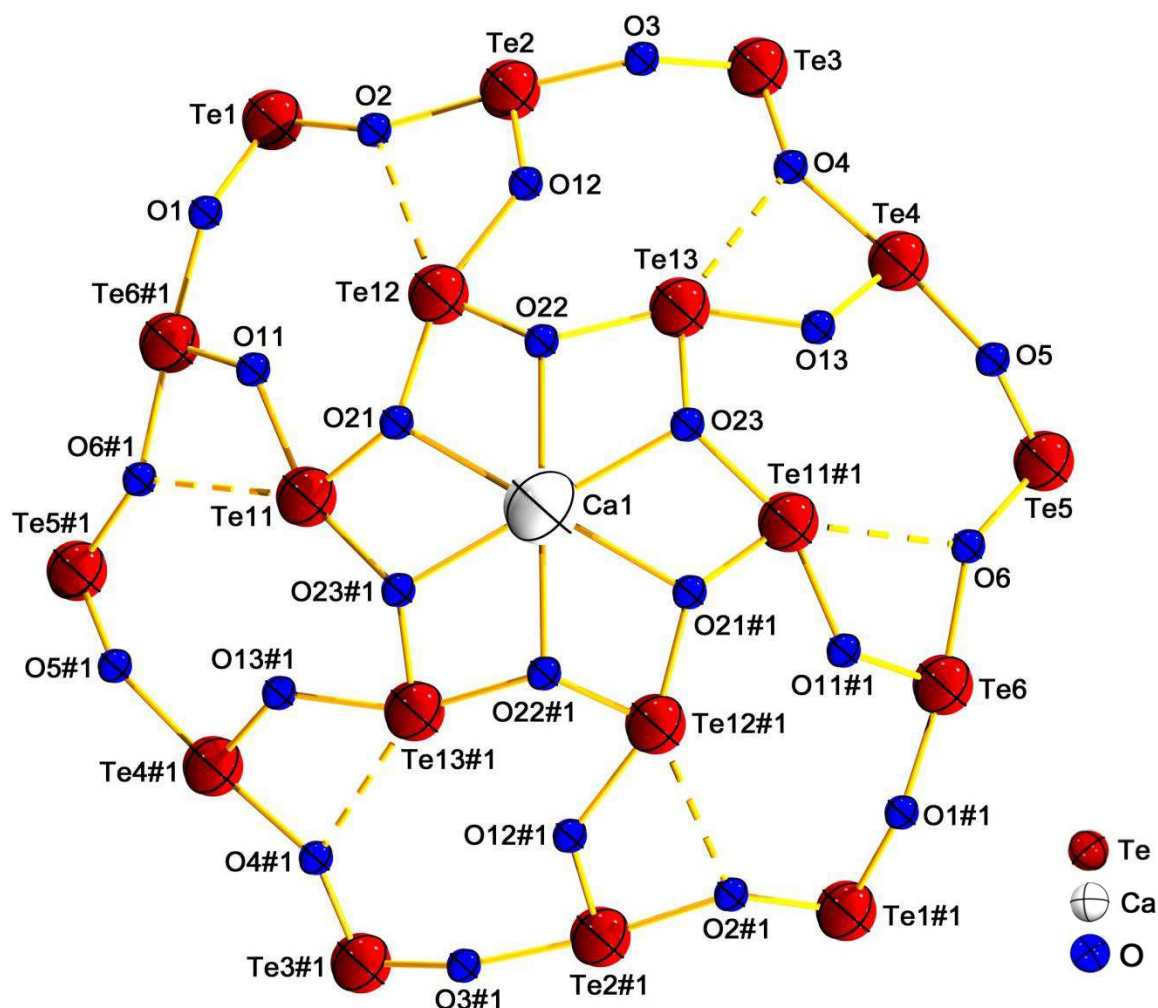


Abbildung 2.43. Te-O-Gerüst von $[\{\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{16})]$ (**41**). Symmetriecooperation zur Erzeugung äquivalenter Atompositionen: $x, y, 2-z$ (#1).

Die Verbindung **41** ist die bislang erste Komplexstruktur mit einer entsprechenden Te-O-Ca-Atomverknüpfung. Daneben konnten ähnliche Polyoxotellurolate mit einer großen Anzahl anderer Haupt- und Nebengruppenmetallionen dargestellt werden. Clusterstrukturen unter Einbindung von $\{\text{M}^{\text{V}}\text{O}_2\}^+$, $\{\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_2\}^{2+}$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Mo}, \text{W}$) und Zn^{2+} -Ionen stellen dabei die am häufigsten zu beobachtenden metallischen Vertreter dar, wobei die zuerst genannten Ionen besonders häufig zur Ausbildung von $\{\text{Te}(\text{O})_2\text{M}\}$ -Subeinheiten führen [168-174]. Einschränkend muss jedoch angefügt werden, dass mit Ausnahme der Verbindungen mit Li^+ , Na^+ - und Sn^{4+} -

Ionen keine der Verbindungen organische Substituenten an den Telluratomen trägt [129, 131, 141-143].

Die äquatoriale Koordination der Ca^{2+} -Ionen an je sechs Sauerstoffatome ermöglicht die apikale Bindung von je zwei H_2O -Liganden an die Calciumionen. Die Ca-OH_2 -Bindungslängen betragen 2.453(1) Å (Ca-O31), beziehungsweise 2.386(1) Å (Ca-O32). *trans*-ständig koordinierte Aqua-Liganden sind ein häufig beobachtetes Strukturmotiv in entsprechenden Kronen-

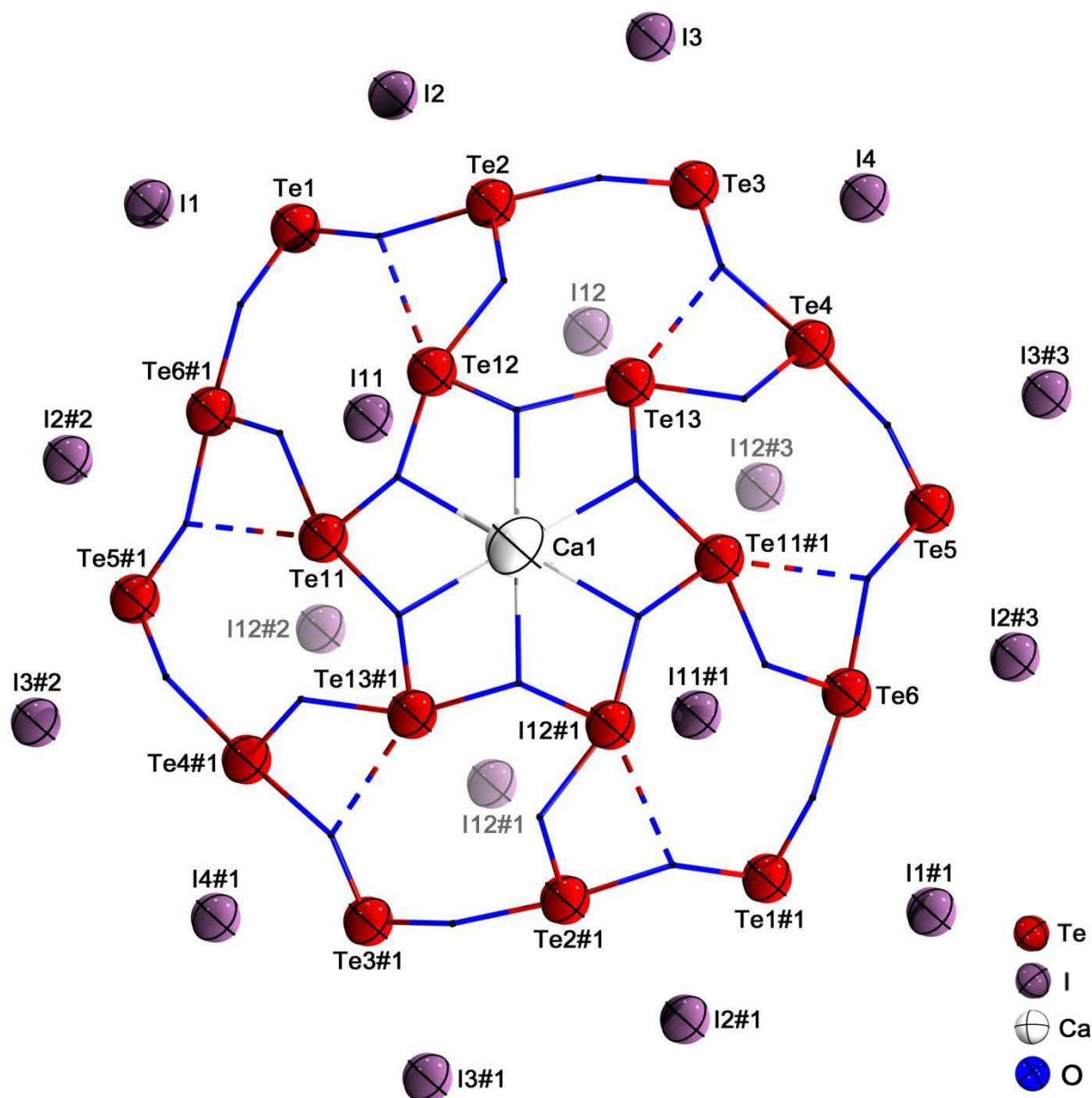


Abbildung 2.44. Te-O-Gerüst und Iod-Schicht von $[\{\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{16})]$ (41). Halb besetzte Iod-Positionen wurden aufgehellt dargestellt. Symmetrieeoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atompositionen: $x, y, 2-z$ (#1), $2-x, 2-y, z$ (#2), $2-x, 2-y, 2-z$ (#3).

ether-Verbindungen des Calciums [164, 165, 175]. Die Koordination negativ geladener Hydroxid-Liganden wird hingegen nur selten und ausschließlich verbrückend in entsprechenden Komplexstrukturen des Calciums beobachtet [178-178].

Der Einbau von zweiwertigen Calciumionen in das Telluroxid-Gerüst anstelle von je zwei $\{\text{PhTe}^{\text{IV}}\}^{3+}$ -Einheiten führt zwangsläufig zu einer Veränderung der Gesamtladung des Te-O-Gerüsts. Die erforderliche Ladungskompensation erfolgt über eine Anpassung der Iodatome innerhalb der Molekülstruktur von **41**. Die sich ergebende Iod-Schicht muss zwangsläufig zwei Iodatome weniger besitzen als die in der Verbindung **36**. Dies wird durch eine nur partielle Besetzung der Iod-Positionen des inneren Iod-Rings realisiert. Während der äußere Iod-Ring ausschließlich voll besetzte Atompositionen aufweist, besitzen vier von sechs der inneren Iodatome (I12, I12#1, I12#2, I12#3) lediglich einen Besetzungsfaktor von 0.5 und bewirken damit die Neutralität von **41** [179].

Die unterschiedlichen Besetzungsfaktoren der Iod-Positionen ergeben sich aus dem Datensatz der Einkristallröntgenstrukturanalyse von **41**. Die Anzahl der in **41** ausgebildeten $\text{Te}\cdots\text{I}$ -'long range'-Wechselwirkungen je Telluratom ist abhängig von dessen Lage und Besetzungsfaktor der betroffenen Iodatome. Die äußeren Telluratome bilden eine größere Anzahl an $\text{Te}\cdots\text{I}$ -Kontakten als die Inneren aus. Die für das gesamte Supramolekül **46** beobachteten $\text{Te}\cdots\text{I}$ -Kontaktabstände liegen im Bereich von 3.32(1) – 4.83(1) Å und sind damit gegenüber denen von **36** – **38** geringfügig aufgeweitet, wobei die Kürzeren erwartungsgemäß von den Iodatomen des äußeren $\{\text{I}_{12}\}^{12-}$ -Rings ausgehen.

2.2.3.3. Spektroskopische Charakterisierung von $[\{\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{16})]$

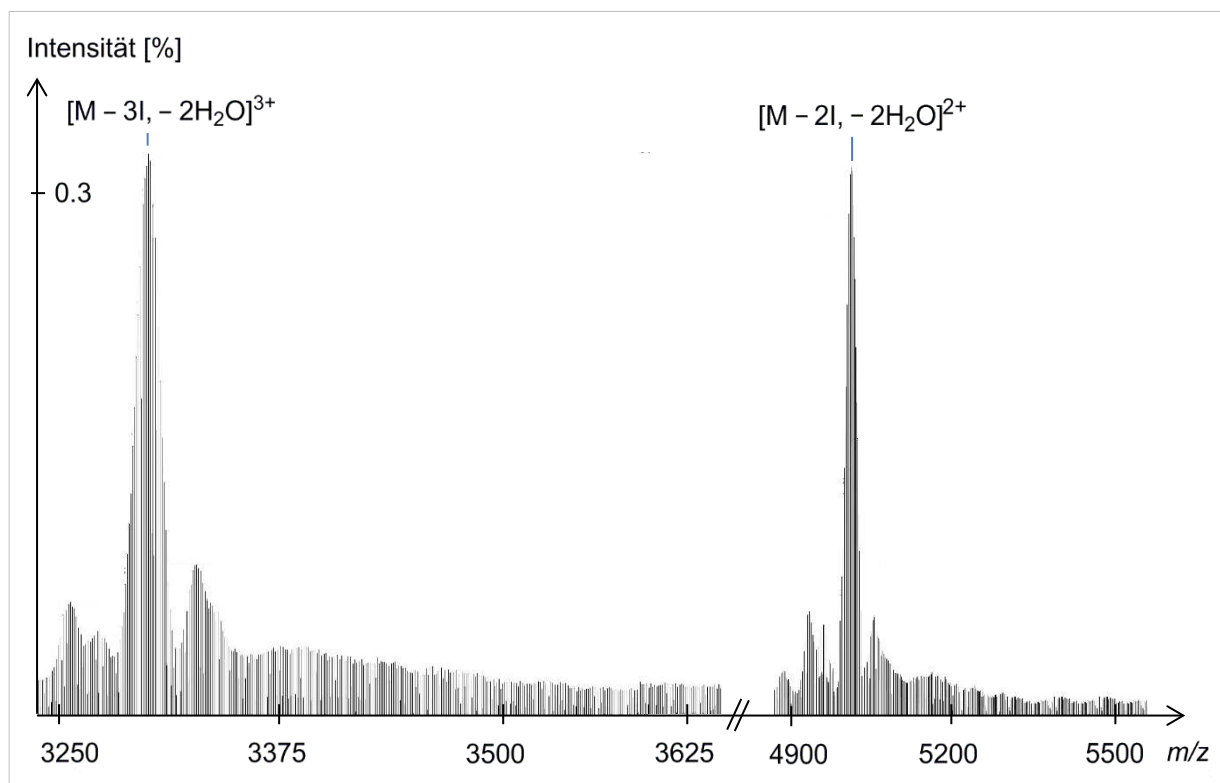
Die Schwingungs- und ^1H -NMR-Spektren der Verbindung **41** sind naturgemäß denen der Cluster **36** – **38** sehr ähnlich. Demzufolge war eine eindeutige spektroskopische Unterscheidung zwischen den Clusterverbindungen nicht möglich.

Alle Versuche, den Calciumgehalt in der Verbindung **41** mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS, beziehungsweise EDX) zu bestimmen, lieferten keine befriedigenden Ergebnisse. Als Hauptgrund dafür ist mit großer Wahrscheinlichkeit der nahe an der Nachweisgrenze der Methode liegende prozentuale Gewichtsanteil von Calcium (~0.8 Gew.-%) anzusehen. Die Verlängerung der Messzeiten führte ebenfalls zu keinen verwertbaren Ergebnissen.

Wie bereits bei der Charakterisierung der Verbindungen **36** – **38** beobachtet, stellt die +ESI-

Tabelle 2.15. Signale im +ESI-Massenspektrum von [$\{\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{16})$] (**41**).

Zweifach positiv geladene Ionen (m/z)			
$[\text{M} - \text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}, + \text{H}]^{2+}$	5079.6	$[\text{M} - 4\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}, + 2\text{Br}]^{2+}$	4965.7
$[\text{M} - 2\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}, + \text{HBr}]^{2+}$	5056.2	$[\text{M} - 4\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}, + \text{Br}, + \text{Cl}]^{2+}$	4952.2
$[\text{M} - 2\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$	5018.7	$[\text{M} - 5\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}, + \text{Br}, + 2\text{Cl}]^{2+}$	4908.7
$[\text{M} - 3\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}, + \text{Cl}]^{2+}$	4970.8	$[\text{M} - 6\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}, + \text{Br}, + 3\text{Cl}]^{2+}$	4858.3
Dreifach positiv geladene Ionen (m/z)			
$[\text{M} - 3\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}, + \text{HBr}]^{3+}$	3328.5	$[\text{M} - 4\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}, + \text{Cl}]^{3+}$	3269.8
$[\text{M} - 3\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}]^{3+}$	3301.5	$[\text{M} - 5\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}, + \text{Br}, + \text{Cl}]^{3+}$	3259.8
$[\text{M} - 5\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}, + 2\text{Br}]^{3+}$	3273.9	$[\text{M} - 6\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}, + \text{Br}, + 2\text{Cl}]^{3+}$	3230.3
Vierfach positiv geladene Ionen (m/z)			
$[\text{M} - 4\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}]^{4+}$	2444.2	$[\text{M} - 5\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}, + \text{Cl}]^{4+}$	2416.5
$[\text{M} - 5\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}, + \text{Br}]^{4+}$	2438.0	$[\text{M} - 6\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}, + \text{Br}, + \text{Cl}]^{4+}$	2411.5
Fünffach positiv geladene Ionen (m/z)			
$[\text{M} - 7\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}, + \text{Br}, + \text{Cl}]^{5+}$	1904.7		

Abbildung 2.45. +ESI-Massenspektrum von [$\{\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{16})$] (**41**) (Ausschnitte). Verwendetes Lösungsmittel: CH_2Cl_2 .

Massenspektrometrie auch im Falle der Clusterverbindung **41** neben der Einkristallröntgenstrukturanalyse eine geeignete analytische Methode dar. Das aufgenommene CH₂Cl₂-Spektrum von [$\{\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{16})$] (**41**) zeigt zwei-, drei-, vier- und sogar fünfach positiv geladene Ionen. Die Signalbereiche der sowohl zwei- ($\Delta m/z = 5100 - 4820$) als auch dreifach ($\Delta m/z = 3350 - 3200$) positiv geladenen Ionen zeigen ein konform laufendes Fragmentierungsmuster (Abb. 2.45). Auf diese Weise ergeben sich innerhalb als auch zwischen den Ladungszuständen miteinander verwandte Fragment-Ionen. Entsprechendes ist anhand der Auflistung aller im +ESI-Massenspektrum von **41** zugeordneten Ionen in Tabelle 2.15. nachvollziehbar. Die Peaks mit den höchsten Intensitäten entsprechen den Ionen $[\text{M} - 2\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ ($m/z = 5018.74$) sowie $[\text{M} - 3\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ ($m/z = 3301.51$).

Alle zugeordneten Signale verdeutlichen die Abspaltung von H₂O-Liganden. Derartige Beobachtungen sind für Koordinationsverbindungen mit schwach gebundenen Liganden bei einer massenspektrometrischen Fragmentierung nicht unüblich. Dennoch fällt auf, dass ausschließlich zwei der insgesamt vier H₂O-Liganden abgespalten werden. Dies lässt vermuten, dass aus jeder der beiden *trans*- $\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$ -Einheiten jeweils zunächst nur der äußere H₂O-Ligand abstrahiert wird.

2.2.4. Zusammenfassung

Reaktionen des Telluroethers $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ (**23**) mit den Halogenen Cl₂ und Br₂ führen zur Bildung der oxidierten und halogenierten Reaktionsprodukte $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{X}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{X}$ (X = Cl (**25**) und X = Br (**26**)). Die Reaktionen von **23** verlaufen unter Erhalt des organischen Molekülgerüsts und entsprechen damit den Erwartungen. Im Gegensatz dazu führen die Umsetzungen der Telluroether $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ (**23**) oder **HL**¹ mit äquivalenten Mengen I₂ zur Bildung der Telluroxane $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**36**) und $[(\text{Py}) \subset \{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**37**). Sie verlaufen damit also unter Zersetzung der organischen Molekülgerüste mit Te-C_{Alkyl}-Bindungsbrüchen. Eine rationale Clustersynthese gelang unter Verwendung von Ph₂Te₂ als tellurhaltige Ausgangsverbindung. Hierzu wurde Ph₂Te₂ mit I₂ zu Phenyltellurenyliodid als reaktives Zwischenprodukt umgesetzt. Dieses reagiert in wasserhaltigem MeOH unter Kontakt mit Luftsauerstoff zur Organotelluroxan-Verbindung $[(\text{MeOH}) \subset \{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**38**).

Die Verbindungen **36** – **38** sind in ihren Gerüststrukturen nahezu identisch und unterscheiden sich lediglich hinsichtlich der Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen in den Hohlraumstrukturen.

Die Clusterverbindungen **36** – **38** sind jeweils aus drei strukturellen Grundeinheiten aufgebaut. Hierzu gehören zwei halbschalenförmige Telluroxid-Gerüste der jeweiligen Zusammensetzung $[(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}]^{9+}$. Diese sind durch eine planare Iod-Schicht aus 18 Iod-Teilchen verknüpft. Dadurch wird auch die Ladungskompensation gewährleistet.

Die erhaltenen Cluster sind in CH_2Cl_2 stabil, was zu ihrer massenspektrometrischen Charakterisierung genutzt werden konnte. Für das Clustersystem **36** wurden mehrfach geladene Ionen im +ESI-Massenspektrum nachgewiesen.

Die Reaktionen von Ph_2Te_2 , $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ (**23**) und **HL**¹ mit Br_2 führten zur Bildung von $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_3]_2$, $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Br}$ (**26**) sowie $[\text{HpyC}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Br}][\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_4]$ (**39**).

Die Reaktion von gelöstem $[\text{PhTe}^{\text{II}}\text{I}]_4$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$) mit CaO führt zur Bildung der Verbindung $[\{\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{16})]$ (**41**). Die Clusterstruktur **41** unterscheidet sich von denen der Verbindungen **36** – **38** durch den Einbau einer *trans*- $\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$ -Einheit anstelle einer $\{\text{PhTe}^{\text{IV}}\}^{3+}$ -Gruppierung sowie der darauf basierenden zahlenmäßigen Anpassung der Iodatome. Auch im +ESI-Massenspektrum einer CH_2Cl_2 -Lösung der Verbindung **41** konnten mehrfach geladene Ionen nachgewiesen werden.

Zusammenfassung

3. Zusammenfassung

$[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ (**23**) reagiert bei Basenzugabe und Kontakt mit CO_2 zum Carbamat **24**. Bei Zugabe von Halogenwasserstoffsäure HX reagiert **23** zu den halogenierten Tellur(IV)-Verbindungen **25** ($\text{X} = \text{Cl}$) und **26** ($\text{X} = \text{Br}$). Beide Reaktionsprodukte konnten auch durch die Umsetzungen von $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ (**23**) mit den Halogenen X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) erhalten werden.

Die Bildung der potentiell dreizähligen N,N',Te - und S,N,Te -Donorliganden **HL**¹ und **HL**² gelingt ausgehend von **23** durch Umsetzung mit 2-Picolinsäurechlorid (**HL**¹) bzw. N -(N,N' -Methyl(phenyl)aminothiocarbonyl)benzimidoylchlorid (**HL**²). Die Synthesen der Liganden erfordern schwach basische Bedingungen.

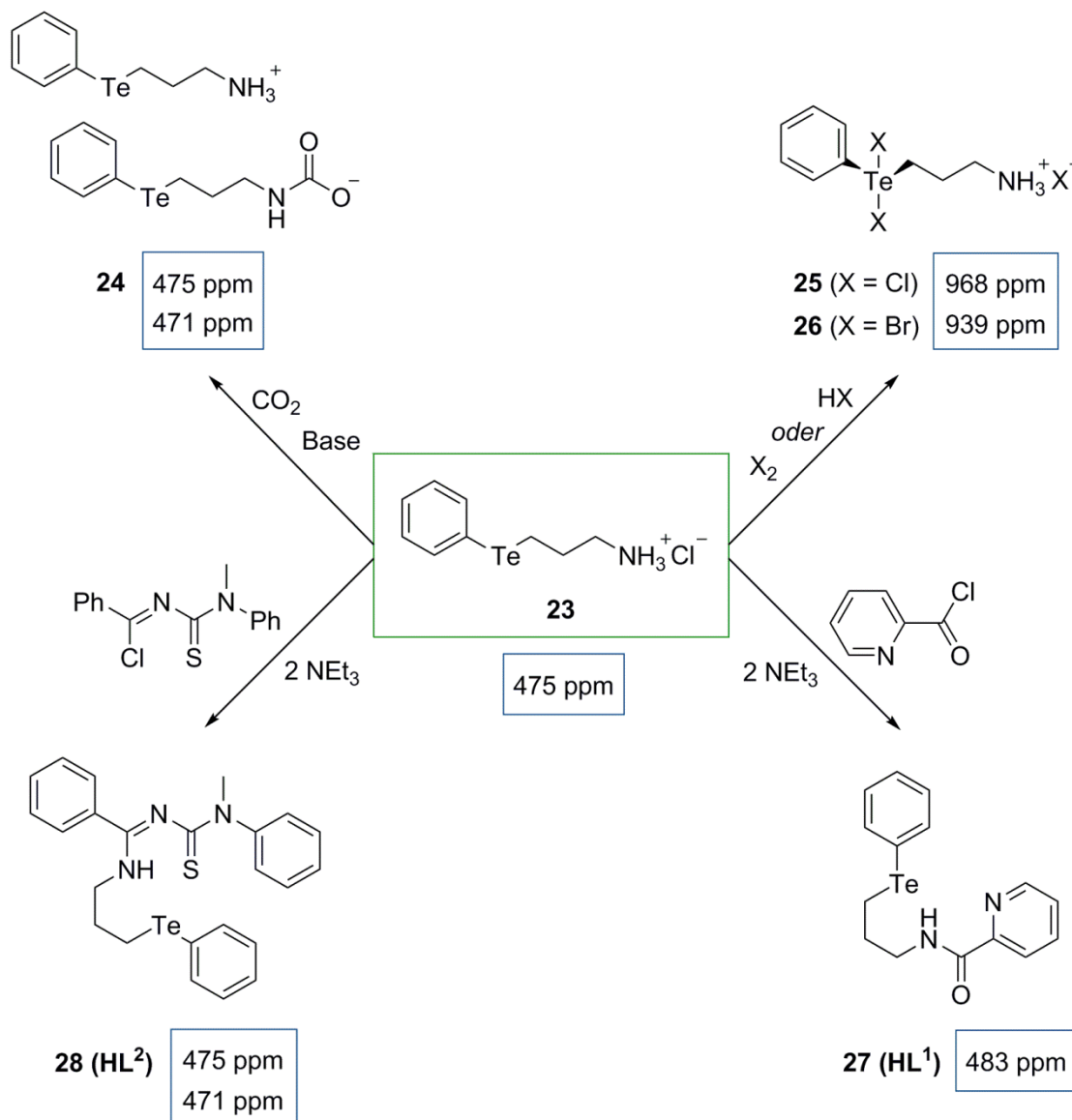


Abbildung 3.1. Reaktionen ausgehend von $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ (**23**) mit den ^{125}Te -NMR-Signalen der erhaltenen Produkte.

Der Bereich der ^{125}Te -NMR-Signale der Telluroether-Verbindungen **23**, **24**, **25** und **26** ist eng gefasst (471 – 483 ppm). Er unterscheidet sich deutlich vom dazu tieffeldverschobenen Signalbereich der Tellur(IV)-Verbindungen **25** (939 ppm) und **26** (968 ppm). Während die Kristallstruktur der Carbamat-Verbindung **24** von Wasserstoffbrücken zwischen den Kationen und Anionen dominiert wird, sind in den Festkörperstrukturen der halogenierten Tellur(IV)-Verbindungen **25** und **26** sowohl Wasserstoffbrücken als auch langreichende $\text{Te}\cdots\text{X}$ -Wechselwirkungen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) nachweisbar.

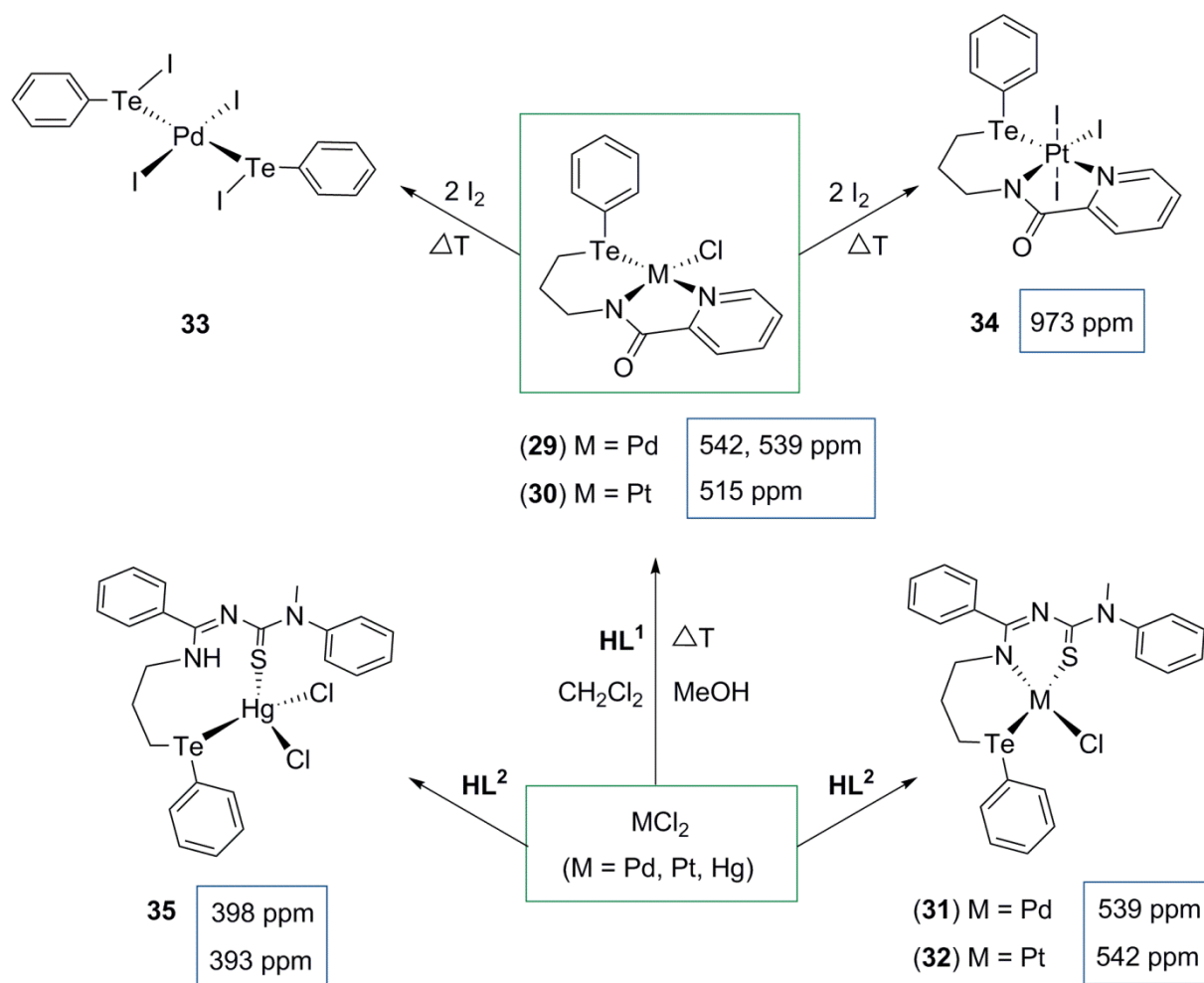


Abbildung 3.2. Komplexbildungsreaktionen von HL^1 und HL^2 mit den ^{125}Te -NMR-Signalen der erhaltenen Produkte.

Reaktionen des Telluroethers HL^1 mit PdCl_2 oder PtCl_2 ergeben quadratisch-planare Komplexe, in denen L^{1-} als dreizähniger, monoanionischer Chelator fungiert. Die zwei Reaktionsprodukte $[\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{L}^{1-}\text{-}\kappa\text{N},\text{N}',\text{Te})]$ ($\text{M} = \text{Pd}$ (**29**) und $\text{M} = \text{Pt}$ (**30**)) sind isostrukturell. Erwartungsgemäß reagieren sie mit Iod zu unterschiedlichen Produkten. Die Reaktion des Pd^{II} -Komplexes **29** mit I_2 verläuft unter Spaltung der labilen $\text{Te-C}_{\text{Alkyl}}$ -Bindung im Telluroether-Gerüst von L^{1-} .

Es resultiert die Komplexverbindung $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{I}_2(\text{PhTeI-}\kappa\text{Te})_2]$ (**33**) mit zwei zueinander *trans*-ständigen PhTeI-Liganden. Die analoge Umsetzung des Pt^{II} -Komplexes **30** mit I_2 führt unter Erhalt der *N,N',Te*-Koordination von L^1 zur Oxidation des Metallions und zur Bildung des oktaedrischen Komplexes $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{I}_3(\text{L}^1\text{-}\kappa\text{N,N',Te})]$ (**34**).

Reaktionen von HL^2 mit Pd^{II} - und Pt^{II} -Ionen führen zu den quadratisch-planaren Komplexen $[\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{L}^2\text{-}\kappa\text{S,N,Te})]$ ($\text{M} = \text{Pd}$ (**31**), Pt (**32**)). Bei einer Reaktion von HL^2 mit HgCl_2 entsteht $[\text{Hg}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{HL}^2\text{-}\kappa\text{S,Te})]$ (**35**). Die HgCl_2 -Einheit wird dabei nur über die S- und Te-Atome von HL^2 koordiniert. Die NH-Funktion der Benzamidin-Einheit des Liganden bleibt unkoordiniert.

Die Komplexbildung mit Pd^{II} - und Pt^{II} -Ionen geht mit einer moderaten Tieffeldverschiebung der ^{125}Te -NMR-Signale (515 – 542 ppm) einher. Wesentlich deutlicher fällt diese für den Pt^{IV} -Komplex **34** (973 ppm) aus. Im Gegensatz dazu zeigt der Hg^{II} -Komplex **35** eine signifikante Hochfeldverschiebung des ^{125}Te -NMR-Signals im Vergleich zum unkoordinierten Liganden HL^2 .

Die Kristallstrukturen der Pd^{II} - (**29**, **33**), Pt^{II} - (**30**) und Hg^{II} - Komplexe (**35**) sind durch die Bildung dimerer Einheiten gekennzeichnet. Die Palladium- und Platinkomplexe sind darüber hinaus im Festkörper zu größeren Organisationseinheiten verknüpft. Die Aggregation basiert auf der Ausbildung einer Vielzahl langreichender $\text{Te}\cdots\text{Halogen}$ -, $\text{Te}\cdots\text{Chalkogen}$ - oder $\text{Te}\cdots\text{Metall}$ -Wechselwirkungen zwischen den jeweiligen Komplexmolekülen.

Bei Reaktionen von $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ (**23**) und HL^1 mit I_2 wurden die $\text{Te-C}_{\text{Alkyl}}$ -Bindungen gespalten und die Cluster $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**36**) bzw. $[(\text{Py})\subset\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**37**) gebildet. Durch Verwendung von Ph_2Te_2 und I_2 als Ausgangsverbindungen wurde die analoge Verbindung $[(\text{MeOH})\subset\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**38**) erhalten. Die Verbindungen **36**–**38** bilden große Hohlraumstrukturen aus, unterscheiden sich jedoch in der Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen innerhalb des Hohlraums.

Durch die Umsetzung von Ph_2Te_2 und I_2 mit CaO bildet sich eine zu **36**–**38** strukturverwandte Telluroxid-Verbindung **41**. Alle vier Clusterstrukturen sind aus zwei halbschalenförmigen Te-O-Gerüsten $[(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}]^{9+}$ (**36**–**38**) bzw. $[\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}]^{8+}$ (**41**) sowie einer verknüpfenden Iod-Schicht aufgebaut. Die ausgebildeten $\text{Te}\cdots\text{I}$ -'long range'-Wechselwirkungen tragen entscheidend zur Stabilität der Clusterstrukturen bei. Reaktionen von Ph_2Te_2 , $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ (**23**) und HL^1 mit Br_2 anstelle von I_2 führen zu den Reaktionsprodukten $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_3]_2$, $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Br}$ (**26**) und $[\text{HpyC}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Br}][\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_4]$ (**39**).

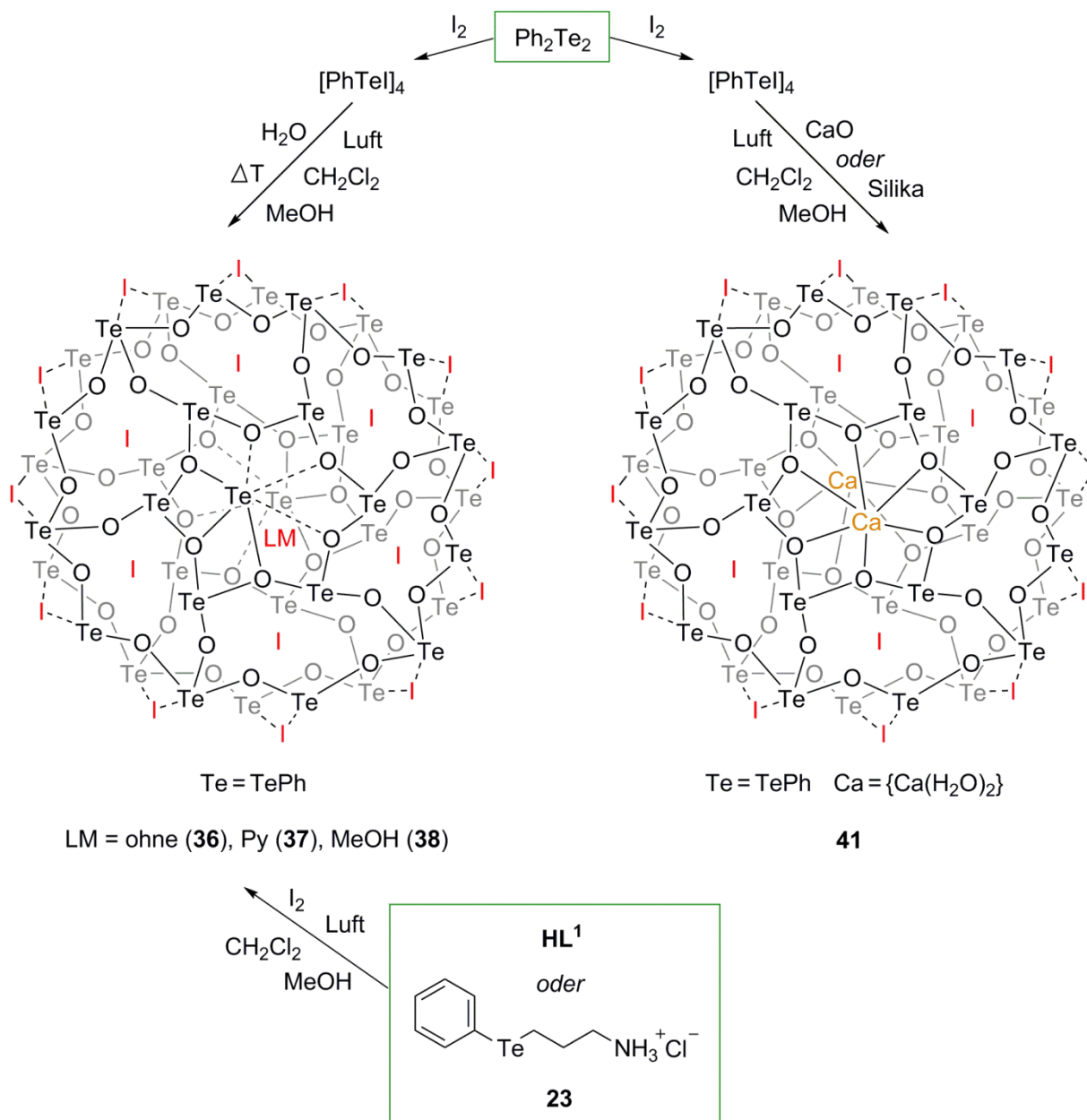


Abbildung 3.3. Synthese der Organotelluroxancluster 36–38 und 41.

Summary

4. Summary

[PhTe^{II}(CH₂)₃NH₃]Cl (**23**) reacts with CO₂ under basic conditions to the carbamate compound **24**. Addition of HX (X = Cl, Br) converts **23** into the tellurium(IV) compounds **25** (X = Cl) and **26** (X = Br). The two products could also be obtained from reactions of **23** with elemental chlorine or bromine.

Potentially tridentate *N,N',Te*- and *S,N,Te*-donor ligands, **HL**¹ and **HL**², have been prepared by reactions of **23** with 2-picolinic acid chloride (**HL**¹) or *N*-(*N',N'*-methyl(phenyl)aminothiobenzimidoyl)chloride (**HL**²). The ligand syntheses require weak basic conditions.

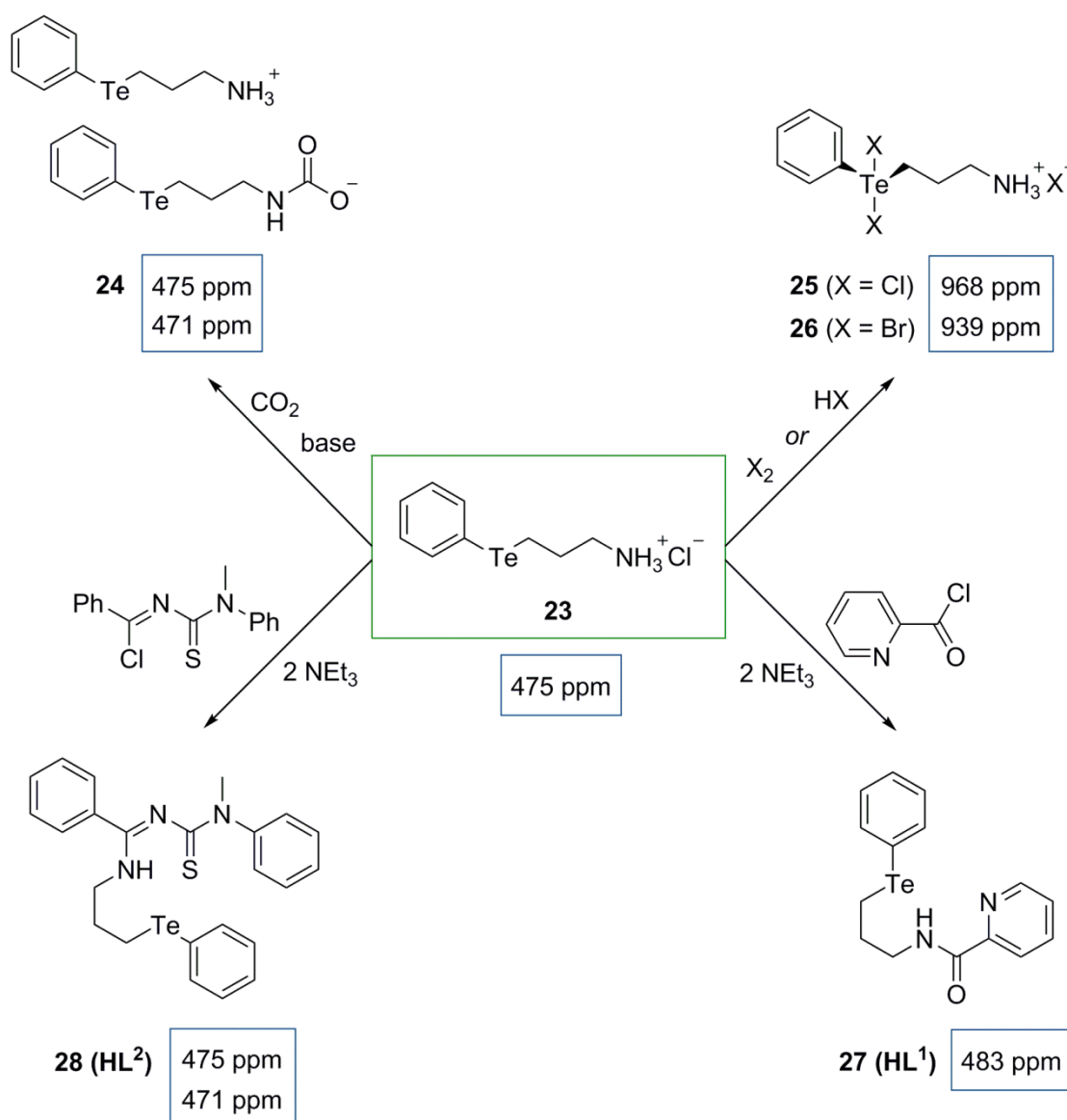


Figure 4.1. Reactions of [PhTe^{II}(CH₂)₃NH₃]Cl (**23**) and their products with the corresponding ¹²⁵Te-NMR signals.

The ^{125}Te -NMR signals of the telluroether compounds **23**, **24**, **25** and **26** range from 471 ppm to 483 ppm. The values differ significantly from the low-field shifted ^{125}Te -NMR signals of the tellurium(IV) compounds **25** (939 ppm) and **26** (968 ppm). Hydrogen bonds play an important role in the crystal structure of the carbamate **24**. In contrast, the solid state structures of the halogenated tellurium(IV) compounds **25** and **26** are dominated by hydrogen bonds and $\text{Te}\cdots\text{X}$ long-range interactions ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

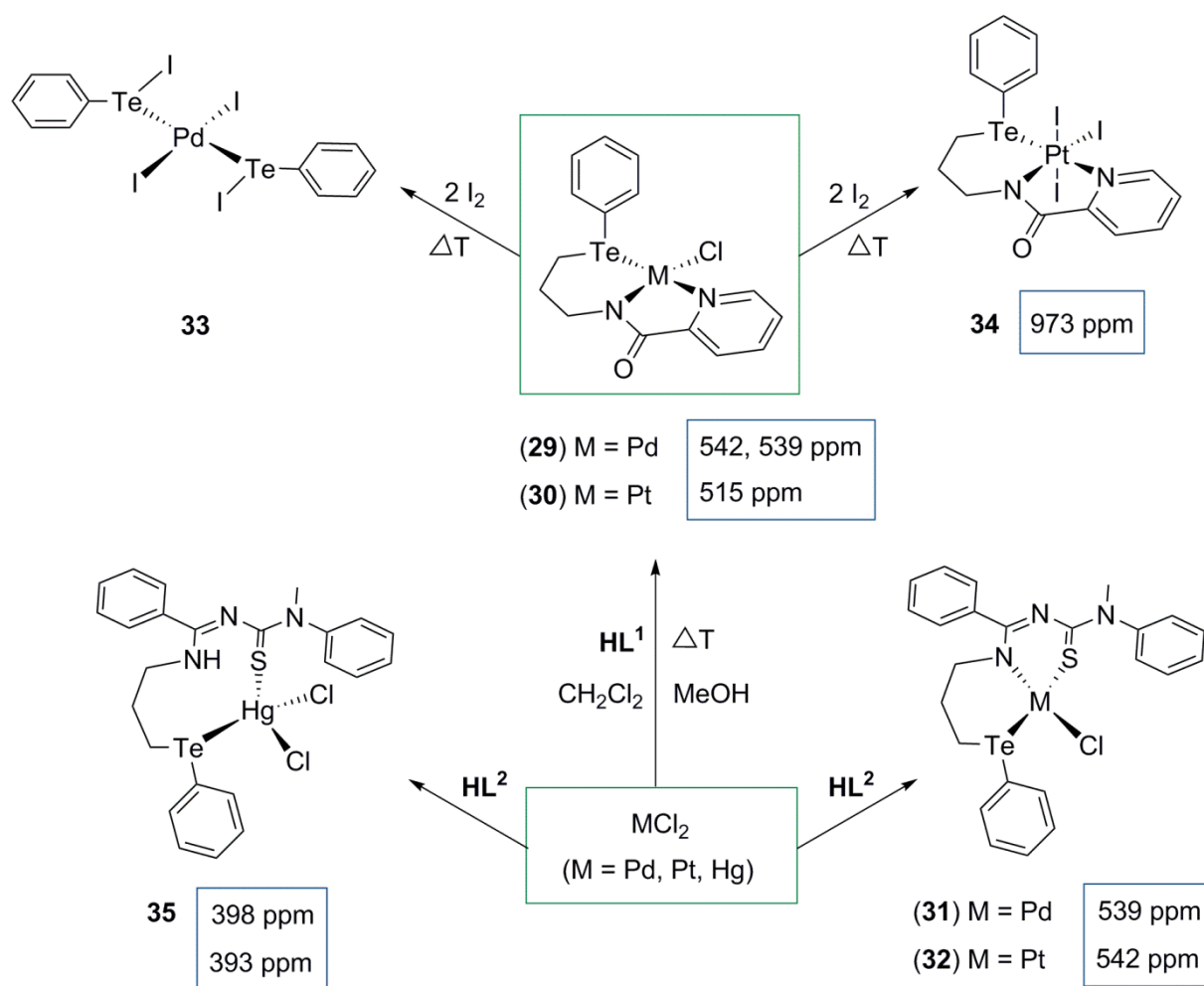


Figure 4.2. Reactions of HL^1 and HL^2 and their products with the corresponding ^{125}Te -NMR-signals.

Reactions of the telluroether HL^1 with PdCl_2 or PtCl_2 lead to square-planar complexes with L^{1-} as tridentate, monoanionic chelator. The two products $[\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{L}^1-\kappa\text{N},\text{N}',\text{Te})]$ ($\text{M} = \text{Pd}$ (**29**) and $\text{M} = \text{Pt}$ (**30**)) are isostructural. As expected, their reactions with I_2 give different products. The reaction of the Pd^{II} complex **29** with I_2 results in the cleavage of the labile $\text{Te}-\text{C}_{\text{Alkyl}}$ bond inside the telluroether framework of L^{1-} . The obtained complex $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{I}_2(\text{PhTeI}-\kappa\text{Te})_2]$ (**33**) contains two *trans*-coordinated PhTeI ligands. The analogous reaction of the Pt^{II} complex **30** with iodine afforded oxidation and gave the octahedral complex $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{I}_3(\text{L}^1-\kappa\text{N},\text{N}',\text{Te})]$ (**34**).

The reaction of \mathbf{HL}^2 with Pd^{II} and Pt^{II} ions leads to the square-planar metal complexes $[\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{L}^2-\kappa\text{S},\text{N},\text{Te})]$ ($\text{M} = \text{Pd}$ (**31**), Pt (**32**)). A reaction of the telluroether \mathbf{HL}^2 with HgCl_2 forms $[\text{Hg}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{HL}^2-\kappa\text{S},\text{Te})]$ (**29**). Thereby, the HgCl_2 moiety is exclusively coordinated by the sulfur and tellurium atoms of \mathbf{HL}^2 . The NH group of the benzamidine group remains uncoordinated.

The complex formation with Pd^{II} and Pt^{II} ions goes along with a moderate down-field shift of the ^{125}Te -NMR signals (515 – 542 ppm). It becomes more obvious in case of the Pt^{IV} complex **34** (973 ppm). In contrast, the Hg^{II} complex **35** shows a significant high-field shift in its ^{125}Te -

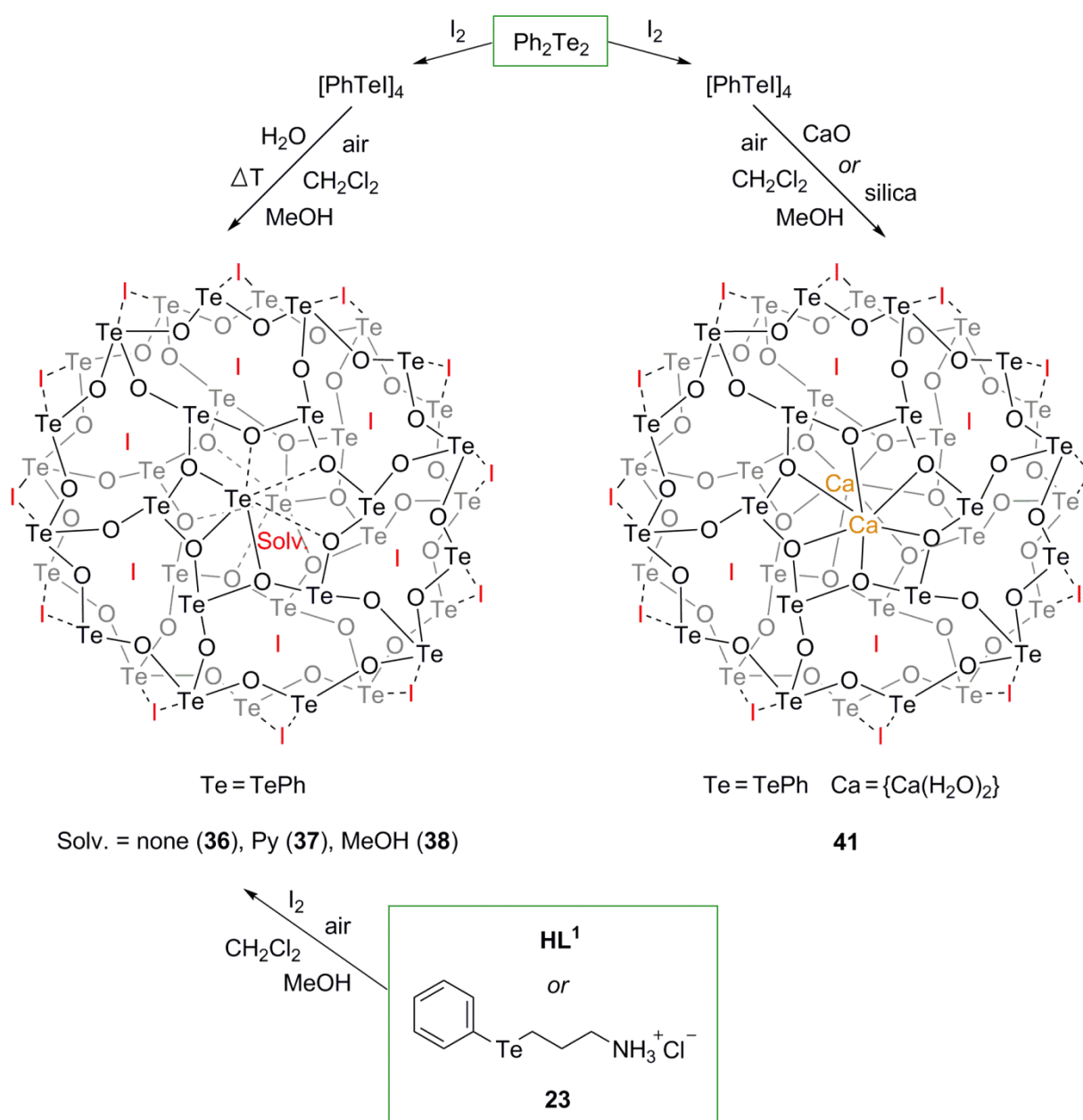


Figure 4.3. Syntheses of the organotelluroxane clusters **36**–**38** and **41**.

NMR spectrum compared to the uncoordinated **HL**².

The crystal structures of the Pd^{II} (**29**, **33**), Pt^{II} (**30**) and Hg^{II} complexes (**35**) reveal the formation of dimeric units. Furthermore, the palladium and platinum complexes are arranged to higher aggregated units. Their aggregations are based on a number of Te···halogen, Te···chalcogen or Te···metal long-range interactions.

Reactions of [PhTe^{II}(CH₂)₃NH₃]Cl (**23**) or **HL**¹ with I₂ result in the cleavage of the Te-C_{Alkyl} bonds and the formation of [{(PhTe^{IV})₁₉O₂₄}₂(I₁₈)] (**36**) and [(Py) ⊂ {(PhTe^{IV})₁₉O₂₄}₂(I₁₈)] (**37**) respectively. The cluster compound [(MeOH) ⊂ {(PhTe^{IV})₁₉O₂₄}₂(I₁₈)] (**38**) was obtained from Ph₂Te₂ and I₂. The clusters **36** – **38** contain huge cavities accessible for the inclusion of different solvents.

The reaction of Ph₂Te₂ with I₂ and CaO forms the tellurium oxide cluster **41**, which is similar to the compounds **36** – **38**. All four structures are composed by two half-shells of the composition [(PhTe^{IV})₁₉O₂₄]⁹⁺ (**36** – **38**) and [{Ca(H₂O)₂}(PhTe^{IV})₁₈O₂₄]⁸⁺ (**41**) respectively. In each case, the Te-O frameworks are linked by a layer of iodine. The formed Te···I long-range interactions are essential for the stability of the cluster products. The reactions of Ph₂Te₂, [PhTe^{II}(CH₂)₃NH₃]Cl (**23**) and **HL**¹ with elemental bromine give the products [PhTe^{IV}Br₃]₂, [PhTe^{IV}Br₂(CH₂)₃NH₃]Br (**26**) and [HpyC(O)NH(CH₂)₃Br][PhTe^{IV}Br₄] (**39**).

Experimenteller Teil

5. Experimenteller Teil

5.1. Ausgangsverbindungen

Alle verwendeten Chemikalien wurden von kommerziellen Anbietern (*Acros Organics, Alfa Aesar, Fluka, Merck, Sigma-Aldrich*) bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Die organischen Lösungsmittel wurden in der handelsüblichen Reinheit verwendet. Wasserfreies Aceton und MeCN wurden durch Trocknen über Phosphorpentoxid erhalten. EtOH wurde über Natrium und Diethylphthalat getrocknet und anschließend abdestilliert.

Die folgenden Edukte wurden nach Literaturmethoden dargestellt:

- 2-Picolinsäurechlorid [180]
- *N*-(*N*,*N*-Methyl(phenyl)aminothiocarbonyl)benzimidoylchlorid [75, 181]
- Diphenylditellurid [182]

Der Telluroether 3-(Phenyltellanyl)propylammoniumchlorid **23** [43] wurde in Anlehnung an die angegebene Literaturvorschrift dargestellt.

5.2. Spektroskopische Methoden

Die Schmelzpunktbestimmungen wurden mit einem *Gallenkamp* Schmelzpunktbestimmungsgerät MFB 59501CM durchgeführt.

Die Bestimmung der Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalte erfolgte mikroanalytisch durch Verbrennen in einem *Heraeus Vario El III* Elementaranalysator.

Die Infrarotspektren wurden von KBr-Presslingen mit einem *Shimadzu* FTIR-Spektrometer IRAffinity-1 im Bereich zwischen 4000 und 400 cm^{-1} aufgenommen. Die Infrarotspektren der Verbindungen **36** und **41** wurden mit einem FTIR-ATR *Nicolet* iS10 Smart DuraSamplIR-Spektrometer im Bereich zwischen 4000 und 550 cm^{-1} aufgenommen. Zur Messung von Infrarotspektren im Bereich zwischen 700 und 100 cm^{-1} wurde ein FTIR-Spektrometer Nexus 670 (*Nicolet*) verwendet.

Die Ramanspektren wurden mit einem *Bruker* RFS 100 Spektrometer im Bereich zwischen 3400 und 100 cm^{-1} aufgenommen.

Die NMR-Spektren wurden mit einem 400 MHz-Multikernspektrometer der Firma *JEOL* aufgezeichnet und mit der MestReNova Software [183] dargestellt. Als externe Standards wurden

Me_4Si (^1H -, ^{13}C -NMR), 85%ige H_3PO_4 ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR) und Me_2E (E = Se, Te und Hg für ^{77}Se -, ^{125}Te -, ^{199}Hg -NMR) sowie $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ (^{195}Pt -NMR) verwendet.

Die ESI-Massenspektren wurden an einem *Agilent* 6210 ESI-TOF (*Agilent Technologies*) Spektrometer mit Hochauflösung aufgenommen. Messungen von +ESI-Massenspektren der Verbindungen **36** und **41** wurden an einem *Waters* UPLC-ESI-IMS/MS Synapt G2-S HDMS Spektrometer durchgeführt.

5.3. Röntgenstrukturanalysen

Alle Einkristalle wurden mit Silikonfett auf einem Glasfaden montiert. Die Registrierung der Intensitäten für die Röntgenstrukturanalyse erfolgte auf *STOE* IPDS 2T- oder *BRUKER* APEX-II CCD-Diffraktometern mit Graphitkollimator und MoK_α -Strahlung. Die Raumgruppen wurden aufgrund systematischer Auslöschungen unter Verwendung der *CHECK HKL*-Software [184] bestimmt. Numerische oder semiempirische Absorptionskorrekturen wurden unter Verwendung der Programme *X-RED32* [185] bzw. *SADABS* [186] durchgeführt. Die Strukturlösungen und -verfeinerungen wurden mit den Programmen *SHELXS97* [187], *SHELXD* [188] und *SHELXL97* [179] oder *SHELXL2013* [189] durchgeführt. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Die Festkörperstrukturen der Clusterverbindungen **36** – **38** und **41** weisen große Hohlräume auf, die durch eine Vielzahl zumeist unregelmäßig verteilter Lösungsmittelmoleküle besetzt sind. Je nach Verbindung handelt es sich dabei um CHCl_3 , CH_2Cl_2 , Pyridin, MeOH oder H_2O . Eine Zuordnung und kristallographische Verfeinerung der Positionen dieser Lösungsmittelmoleküle gelingt jedoch nur für einen Bruchteil davon. Die Mehrheit der Lösungsmittelmoleküle ist aufgrund der resultierenden diffusen Restelektronendichten nicht eindeutig bestimmbar. Aus diesem Grund wurden bei den betroffenen Kristallstrukturanalysen parallele Rechnungen durchgeführt. Einerseits wurde jeweils versucht ein Maximum der Lösungsmittelmoleküle zuzuordnen und zu verfeinern. Alternativ dazu wurde nach der Verfeinerung der kompletten Clustergerüste mit der SQUEEZE-Option des Programmpakets PLATON [140] aus jedem der Datensätze die diffuse Restelektronendichte entfernt. Dabei wird klar, dass bei der

Tabelle 5.1. Vergleich ausgewählter Ergebnisse der Strukturrechnungen an den Verbindungen **36**, **37**, **38** und **41** mit und ohne Verwendung der SQUEEZE-Option aus PLATON [140].

	[{(PhTe ^{IV}) ₁₉ O ₂₄ } ₂ (I ₁₈)] (36)		[(Py) ⊂ {(PhTe ^{IV}) ₁₉ O ₂₄ } ₂ (I ₁₈)] (37)	
	Lösungsmittel	SQUEEZE	Lösungsmittel	SQUEEZE
Formel	36 · ³ / ₅ H ₂ O	-	37 · ¹ / ₂ CHCl ₃ · ¹ / ₂ MeOH · 2 ¹ / ₂ H ₂ O	-
Diff. Elektronendichte [e ⁻],	991		909	
berücksichtigt [%]	0.6	-	6.9	-
R1 (alle Reflexe)	0.1489	0.1243	0.1163	0.0977
R1 (I > 2 sigma)	0.0690	0.0553	0.0593	0.0509
wR2 (alle Reflexe)	0.1942	0.1338	0.1766	0.1449
wR2 (I > 2 sigma)	0.1707	0.1168	0.1545	0.1249
GoF	0.907	0.772	0.889	0.732
Max. Restelektro- nendichte [e · Å ⁻³]	4.550	4.133	6.494	6.276
Min. Restelektro- nendichte [e · Å ⁻³]	-3.240	-3.276	-2.634	-2.577

	[MeOH ⊂ {(PhTe) ₁₉ O ₂₄ } ₂ (I ₁₈)] (38)		[{{Ca(H ₂ O) ₂ }(PhTe ^{IV}) ₁₈ O ₂₄ } ₂ (I ₁₆)] (41)	
	Lösungsmittel	SQUEEZE	Lösungsmittel	SQUEEZE
Formel	38 · ¹ / ₄ Py · 5 H ₂ O	-	41 · H ₂ O	-
Diff. Elektronendichte [e ⁻],	897		1832	
berücksichtigt [%]	10.3	-	0.5	-
R1 (alle Reflexe)	0.1143	0.0962	0.1103	0.0963
R1 (I > 2 sigma)	0.0535	0.0452	0.0687	0.0592
wR2 (alle Reflexe)	0.1399	0.1131	0.1879	0.1657
wR2 (I > 2 sigma)	0.1240	0.0988	0.1656	0.1451
GoF	0.834	0.677	0.955	0.809
Max. Restelektro- nendichte [e · Å ⁻³]	3.804	3.755	3.335	3.080
Min. Restelektro- nendichte [e · Å ⁻³]	-3.916	-3.811	-1.774	-1.517

versuchten Zuordnung und Verfeinerung der Lösungsmittelmoleküle jeweils nur ein kleiner Teil von ihnen erfasst werden kann. Ein Vergleich der bei beiden Verfeinerungsprozeduren erhaltenen Ergebnisse (Tabelle 5.1.) zeigt ebenfalls, dass die Bindungslängen und -winkel in den Clustermolekülen von der SQUEEZE-Prozedur kaum beeinflusst werden. Die größten dabei zu beobachtenden Abweichungen sind 0.10 Å für die C614-C615-Bindung in **37** und 5.3° für den C71-C72-C73-Winkel in der Verbindung **36**. Die Stabilität der Strukturmodelle erhöht sich hingegen mit der ‘Entfernung’ der diffusen Elektronendichte. Aus diesem Grund wurde bei den Strukturdiskussionen denen mit SQUEEZE erhaltenen Werten der Vorzug gegeben.

Vollständige Tabellen und Bilder zu den jeweiligen Verfeinerungsvarianten sind ebenfalls im Kristallographischen Anhang dieser Arbeit hinterlegt.

5.4. Synthesen

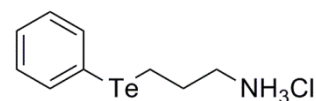
5.4.1. $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ (23)

Diphenylditellurid (5.45 g, 13.31 mmol) wurde in 100 ml trockenem EtOH suspendiert. Dazu wurde langsam eine Lösung von NaBH_4 (2.01 g, 53.25 mmol) in 15 ml trockenem EtOH gegeben bis eine farblose Reaktionslösung erhalten wurde. 3-Chloropropylammoniumchlorid (3.46 g, 26.64 mmol) wurde in 20 ml trockenem EtOH gelöst und tropfenweise zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 h am Rückfluss erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 50 ml CHCl_3 versetzt. Nach dem Filtrieren wurde die organische Phase mit destilliertem Wasser (2 x 100 ml) gewaschen und anschließend über MgSO_4 getrocknet. Die Lösung wurde im Vakuum eingedunstet und das Produkt durch Zugabe von Et_2O ausgefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und aus $\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$ (v/v 1/3) umkristallisiert. Der farblose Feststoff wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Das abgetrennte Filtrat wurde für weitere Umkristallisationen genutzt um die Reaktionsausbeute zu erhöhen. Gesamtausbeute: 78% (5.45 g).

Elementaranalyse:

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NCITe}$: C, 36.12; H, 4.72; N, 4.68%.

Gef.: C, 38.76; H, 4.67; N, 4.50%.



IR (v in cm^{-1}): 3256 (w), 3063 (w), 2932 (m), 2860 (w), 2822 (w),

2442 (w), 2189 (w), 1570 (s), 1487 (w), 1450 (m), 1431 (m), 1400 (s), 1341 (s), 1323 (m), 1194 (w), 1142 (w), 1059 (w), 1016 (w), 997 (w), 824 (w), 731 (s), 691 (s), 646 (m), 559 (m), 478 (w), 453 (m).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δ , ppm): 1.06 (s, 3H, NH_3), 1.87 (qui, $J = 6.9$ Hz, 2H, CH_2), 2.68 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H, Te-CH_2), 2.86 (qui, $J = 6.9$ Hz, 2H, N-CH_2), 7.14 (tt, $J = 7.5, 1.3$ Hz, 2H), 7.21 (tt, $J = 7.4, 1.4$ Hz, 1H) und 7.65 – 7.68 (m, 2H, Ph).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; δ , ppm): 5.3 (Te-CH_2), 34.8 (CH_2), 43.5 (N-CH_2), 112.2 (Te-Ph), 127.6, 129.2 und 138.3 (Ph).

$^{125}\text{Te-NMR}$ (CDCl_3 ; δ , ppm): 475.

+ESI-MS in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (m/z): 266.0191 $[\text{M}]^+$ (73%), 248.9927 $[\text{M} - \text{NH}_3]^+$ (100%), 206.9459 $[\text{TePh}]^+$ (46%), 178.9726 $[\text{Te}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]^+$ (26%).

Ber. MS für $[\text{M}]^+$: 266.0191.

5.4.2. [PhTe^{II}(CH₂)₃NH₃][PhTe^{II}(CH₂)₃NHCOO] (24)

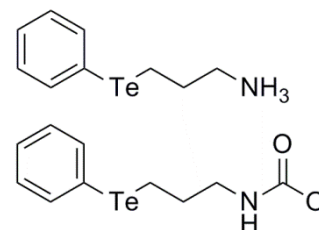
3-(Phenyltellanyl)propylammoniumchlorid (**1**) (300 mg, 1.0 mmol) wurde in 100 ml MeOH gelöst und mit NEt₃ (1 ml, 7.21 mmol) versetzt. CO₂-Gas wurde für 1 h bei Raumtemperatur durch die Lösung geleitet. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand mit kaltem MeOH gewaschen. Das Produkt wurde im Hochvakuum getrocknet. Durch Umkristallisation aus CH₂Cl₂/NH_{3(aq)} (v/v 99/1) wurden wenige farblose Nadeln erhalten, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Ausbeute des nicht-kristallinen Produkts: 89% (257 mg).

Elementaranalyse:

Ber. für C₁₉H₂₆N₂O₂Te₂: C, 40.06; H, 4.60; N, 4.92%.

Gef.: C, 38.10; H, 4.19; N, 4.44%.

IR (ν in cm⁻¹): 3254 (w), 3063 (w), 2928 (w), 2859 (w), 2189 (w), 1570 (s), 1541 (m), 1474 (m), 1431 (s), 1400 (m), 1341 (m), 1261 (w), 1144 (w), 1061 (m), 997 (w), 824 (w), 731 (s), 691 (s), 646 (w), 559 (w), 455 (m).



¹H-NMR (CDCl₃; δ, ppm): 1.85 (t, *J* = 7.1 Hz, 1H, CH₂), 1.93 (qui, *J* = 7.2 Hz, 3H, CH₂), 2.74 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, Te-CH₂), 2.80 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, Te-CH₂), 2.87 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, N-CH₂), 3.01 (t, *J* = 6.2 Hz, 1H, N-CH₂), 3.85 (s, 3H, NH₃), 4.48 (s, 1H, NHCOO), 7.11 – 7.18 (m, 4H), 7.21 – 7.25 (m, 2H) und 7.64 – 7.69 (m, 4H, Ph).

¹³C-NMR (CDCl₃; δ, ppm): 5.0, 5.7 (Te-CH₂), 32.5, 33.3 (CH₂), 42.6, 43.2 (N-CH₂), 111.9, 112.1 (Te-Ph), 127.2, 127.4, 129.0, 137.8 und 138.0 (Ph), 163.4 (NHCOO).

¹²⁵Te-NMR (CDCl₃; δ, ppm): 471 (PhTe(CH₂)₃NHCOO⁻), 475 (PhTe(CH₂)₃NH₃⁺).

+ESI-MS in CH₂Cl₂/MeOH (*m/z*): 266.0189 [PhTe(CH₂)₃NH₃]⁺ (100%), 248.9921 [PhTe(CH₂)₃]⁺ (12%), 206.9453 [PhTe]⁺ (3%), 187.9714 [Te(CH₂)₃NH₂]⁺ (3%).

Ber. MS für [PhTe(CH₂)₃NH₃]⁺: 266.0188.

-ESI-MS in CH₂Cl₂/MeOH (*m/z*): 347.0157 [PhTe(CH₂)₃NHCOO + K]⁻ (24%), 307.9934 [PhTe(CH₂)₃NHCOO]⁻ (4%).

Ber. MS für [PhTe(CH₂)₃NHCOO]⁻: 307.9930.

5.4.3. [PhTe^{IV}Cl₂(CH₂)₃NH₃]Cl (25)

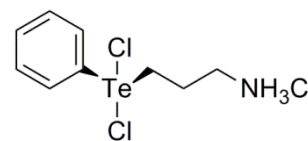
Methode A: Gelöstes 3-(Phenyltellanyl)propylammoniumchlorid (**1**) (78 mg, 0.26 mmol) in 1.5 ml MeOH wurde tropfenweise mit einer HCl-Lösung (6.6 M, 0.5 ml, 3.3 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 10 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in 1.5 ml heißem Aceton suspendiert und für 30 min bei 40 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert und aus MeOH/CH₂Cl₂ (v/v 1.5/1) umkristallisiert. Es wurden farblose Kristalle erhalten, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Ausbeute: 62% (60 mg). Die Synthese wurde ebenfalls unter Verwendung von HCl-Gas durchgeführt, wodurch eine höhere Produktausbeute erhalten werden konnte (93%).

Methode B: Festes 3-(Phenyltellanyl)propylammoniumchlorid (**1**) (375 mg, 1.25 mol) wurde in 400 ml eines MeOH/CH₂Cl₂-Gemischs (v/v 1/1) gelöst. Cl₂-Gas wurde für 2 min bei Raumtemperatur durch die Lösung geleitet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der erhaltene farblose Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 86% (397 mg).

Elementaranalyse:

Ber. für C₉H₁₄NCl₃Te: C, 29.20; H, 3.81; N, 3.71%.

Gef.: C, 29.66; H, 3.87; N, 3.50%.



IR (ν in cm⁻¹): 3210 (w), 3115 (w), 2968 (s), 2889 (s), 2828 (s), 2720 (m), 2627 (m), 2561 (m), 2450 (w), 2033 (w), 1618 (w), 1576 (m), 1506 (m), 1477 (m), 1464 (m), 1435 (s), 1393 (w), 1329 (w), 1190 (w), 1157 (w), 1134 (w), 1057 (w), 997 (m), 957 (w), 800 (w), 739 (s), 685 (s), 459 (m), 426 (w).

¹H-NMR (DMSO-*d*₆; δ , ppm): 2.27 (qui, $J = 7.7$ Hz, 2H, CH₂), 2.87 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H, Te-CH₂), 3.54 (t, $J = 8.1$ Hz, 2H, N-CH₂), 7.48 (d, $J = 7.7$ Hz, 3H) und 8.03 – 8.05 (m, 2H, Ph), 8.20 (br s, 3H, NH₃).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆; δ , ppm): 24.4 (Te-CH₂), 30.4 (CH₂), 42.5 (N-CH₂), 129.8 (Te-Ph), 131.4, 134.2, 135.0, 135.8 und 138.4 (Ph).

¹²⁵Te-NMR (DMSO-*d*₆; δ , ppm): 968.

+ESI-MS in MeOH (m/z): 299.9835 [M – HCl]⁺ (22%), 264.0071 [M – 2HCl]⁺ (34%), 235.9754 [PhTe(CH₂)₂ + H]⁺ (12%), 206.9486 [PhTe]⁺ (78%).

Ber. MS für [M – HCl]⁺: 299.9799.

5.4.4. [PhTe^{IV}Br₂(CH₂)₃NH₃]⁺Br⁻ (26)

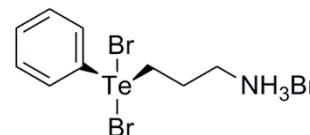
Methode A: Eine HBr-Lösung (5.9 M, 0.5 ml, 2.95 mmol) wurde zu gelöstem 3-(Phenyltellanyl)propylammoniumchlorid (**1**) (78 mg, 0.26 mmol) in 3 ml MeOH getropft. Das Gemisch wurde für 1 d bei Raumtemperatur stehen gelassen und filtriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 38% (50 mg).

Methode B: Eine Br₂-Lösung (15 µl, 0.3 mmol) in 1 ml CH₂Cl₂ wurde zu einer Lösung von 3-(Phenyltellanyl)propylammoniumchlorid (**1**) (60 mg, 0.2 mmol) in 3 ml MeOH/CH₂Cl₂ (v/v 2/1) getropft. Die Reaktionslösung wurde für 15 min bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene viskose Rückstand wurde in einem Gemisch aus MeOH/Et₂O (v/v 1/1) aufgenommen und im Kühlschrank gelagert. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit Et₂O gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die verbleibende Lösung wurde im Vakuum zur Trockne eingengt und der Aufarbeitungsschritt wiederholt. Ausbeute des nicht-kristallinen Produkts: 95% (96 mg). Wenige für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete gelbe Platten wurden durch erneute Umkristallisation aus MeOH/CH₂Cl₂ (v/v 4/3) erhalten.

Elementaranalyse:

Ber. für C₉H₁₄NBr₃Te: C, 21.47; H, 2.80; N, 2.78%.

Gef.: C, 21.47; H, 2.81; N, 2.80%.



IR (ν in cm⁻¹): 3096 (s), 2994 (s), 2924 (s), 2795 (m), 2585 (m),

2506 (w), 2421 (w), 1591 (s), 1570 (m), 1493 (s), 1476 (s), 1454 (m), 1433 (s), 1385 (m), 1315 (m), 1200 (m), 1157 (w), 1109 (w), 1072 (m), 1053 (m), 1015 (w), 989 (m), 937 (m), 910 (w), 829 (m), 731 (s), 704 (m), 681 (s), 600 (m), 491 (w), 453 (m), 428 (m).

¹H-NMR (DMSO-*d*₆; δ , ppm): 2.29 (qui, $J = 7.9$ Hz, 2H, CH₂), 2.92 (h, $J = 6.0$ Hz, 2H, Te-CH₂), 3.60 – 3.64 (m, 2H, N-CH₂), 7.46 – 7.49 (m, 3H, Ph), 7.82 (br s, 3H, NH₃), 8.04 – 8.08 (m, 2H, Ph).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆; δ , ppm): 25.2 (Te-CH₂), 30.5 und 31.6 (CH₂), 38.2 (N-CH₂), 127.8 (Te-Ph), 128.9, 129.9, 131.4, 135.0 und 140.6 (Ph).

¹²⁵Te-NMR (DMSO-*d*₆; δ , ppm): 939.

+ESI-MS in MeOH (m/z): 423.8552 [M]⁺ (1%), 343.9317 [M – HBr]⁺ (100%), 264.0035 [M – 2HBr]⁺ (19%), 235.9696 [PhTe(CH₂)₂ + H]⁺ (8%), 206.9466 [PhTe]⁺ (16%).

Ber. MS für [M]⁺: 423.8555.

5.4.5. HL¹ (27)

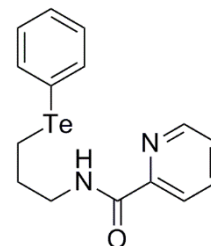
Frisch hergestelltes 2-Picolinsäurechlorid (398 mg, 3.23 mmol) wurde in 60 ml trockenem MeCN suspendiert und mit NEt₃ (0.5 mL, 6.46 mmol) versetzt. Festes 3-(Phenyltellanyl)-propylammoniumchlorid (**1**) (850 mg, 3.23 mmol) wurde hinzugegeben, woraufhin das grüne Reaktionsgemisch für weitere 3 h bei Raumtemperatur gerührt wurde. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der verbliebene Rückstand in 100 ml CHCl₃ gelöst und anschließend mit 50 ml destilliertem Wasser sowie 100 ml NaCl-Lösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurde eine dunkelbraune, viskose Flüssigkeit erhalten. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie unter Verwendung von Silika als stationäre Phase und CHCl₃/MeOH (v/v 95/5) als Eluent. Das Produkt HL¹ wurde als gelbe, viskose Flüssigkeit erhalten und abschließend im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 75% (893 mg).

Elementaranalyse:

Ber. für C₁₅H₁₆N₂O₂Te: C, 48.97; H, 4.38; N, 7.61%.

Gef.: C, 47.58; H, 4.45; N, 7.06%.

IR (ν in cm⁻¹): 3381 (s), 3053 (m), 2930 (s), 2860 (m), 1670 (s), 1589 (m), 1524 (s), 1464 (s), 1433 (s), 1364 (w), 1288 (m), 1246 (m), 1167 (m), 1088 (w), 1063 (w), 1042 (w), 1018 (m), 997 (s), 820 (m), 733 (s), 692 (s), 621 (m), 455 (m).



¹H-NMR (CDCl₃; δ , ppm): 2.10 (qui, $J = 7.6$ Hz, 2H, CH₂), 2.91 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, Te-CH₂), 3.52 (q, $J = 6.6$ Hz, 2H, N-CH₂), 7.15 – 7.19 (m, 2H), 7.23 – 7.27 (m, 1H), 7.39 (ddd, $J = 7.6, 4.8, 1.2$ Hz, 1H), 7.70 – 7.73 (m, 2H) und 7.81 (dt, $J = 7.7, 1.7$ Hz, 1H, Ph + py), 8.07 (br s, 1H, NH), 8.16 (dt, $J = 7.8, 1.0$ Hz, 1H, py), 8.50 (ddd, $J = 4.8, 1.7, 0.9$ Hz, 1H, py).

¹³C-NMR (CDCl₃; δ , ppm): 4.9 (Te-CH₂), 31.7 (CH₂), 40.9 (N-CH₂), 111.4 (Te-Ph), 122.1 (py), 126.1 (py), 127.6 (Ph), 129.1 (Ph), 137.3 (Ph), 138.3 (py), 147.9 (py), 149.7 (py), 164.3 (C=O).

¹²⁵Te-NMR (CDCl₃; δ , ppm): 483.

+ESI-MS in CH₂Cl₂/MeOH (m/z): 409.0027 [M + K]⁺ (13%), 393.0222 [M + Na]⁺ (100%), 369.0284 [M - H]⁺ (8%), 163.0871 [M - TePh]⁺ (50%).

Ber. MS für [M + Na]⁺: 393.0218.

5.4.6. HL² (28)

N-(*N*',*N*'-Methyl(phenyl)aminothiocarbonyl)benzimidoylchlorid (1 g, 3.46 mmol) wurde in 10 ml trockenem Aceton gelöst und anschließend zu einem Gemisch aus 3-(Phenyltellanyl)propylammoniumchlorid (**1**) (910 mg, 3.46 mmol) und NEt₃ (1 ml, 6.93 mmol) in 5 ml trockenem Aceton gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Lösung ihre Farbe von gelb nach dunkelrot änderte. Die erhaltene Suspension wurde auf 0 °C abgekühlt und der entstandene farblose Niederschlag von NEt₃ · HCl abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in 5 ml CH₂Cl₂ aufgenommen. Die Lösung wurde mit NaCl-Lösung gewaschen (3 x 5 ml) und das Lösungsmittel erneut im Vakuum entfernt. Die resultierende dunkelbraune, viskose Flüssigkeit wurde mittels Säulenchromatographie, unter Verwendung von Silika als stationäre Phase und CH₂Cl₂ als Eluent, aufgereinigt. Das Produkt HL² wurde als dunkelrote, viskose Flüssigkeit erhalten und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 61% (1.09 g).

Elementaranalyse:

Ber. für C₂₄H₂₅N₃STe: C, 55.96; H, 4.89; N, 8.16; S, 6.22%.

Gef.: C, 52.88; H, 4.74; N, 7.12; S, 6.25%.

IR (ν in cm⁻¹): 3298 (w), 3061 (w), 2926 (w), 1598 (s), 1574 (s), 1533 (w), 1493 (s), 1464 (w), 1433 (s), 1362 (s), 1333 (s), 1294 (s), 1134 (w), 1099 (s), 1018 (w), 997 (w), 903 (w), 775 (w), 733 (m), 694 (s), 563 (w), 453 (w).

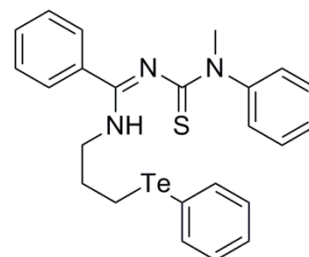
¹H-NMR (CDCl₃; δ , ppm): 1.83 – 2.01 (m, 2H, CH₂), 2.70 – 2.83 (m, 2H, Te–CH₂), 3.25 – 3.34 (m, 2H, N–CH₂), 3.54 – 3.63 (m, 3H, CH₃), 7.01 – 7.44 (m, 13H) und 7.65 (d, J = 7.2 Hz, 2H, Ph), 10.22 (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃; δ , ppm): 5.8 (Te–CH₂), 29.8 (CH₂), 43.7 (N–CH₂), 53.7 (CH₃), 112.4 (Te–Ph), 125 – 131, 134.6, 138.5 (Ph), 145.1 (N–Ph), 155.8 (C=N), 190.1 (C=S).

¹²⁵Te-NMR (CDCl₃; δ , ppm): 471, 475.

+ESI-MS in CH₂Cl₂/MeOH (m/z): 1069.1231 [2M + K]⁺ (9%), 1053.1486 [2M + Na]⁺ (55%), 556.0576 [M + K]⁺ (8%), 540.0704 [M + Na]⁺ (47%), 516.0765 [M + H]⁺ (100%).

Ber. MS für [M + H]⁺: 516.0747.



5.4.7. $[M^{II}Cl(L^1-\kappa N,N',Te)]$ {M = Pd (**29**), Pt (**30**)}

Eine Lösung von HL¹ (37 mg, 0.1 mmol) in 3 ml CH₂Cl₂ wurde zu einer Suspension von MCl₂ {18 mg (**29**), 27 mg (**30**), 0.1 mmol} in 3 ml MeOH getropft. Die Reaktionsgemische wurden für 1 h bei 30 °C gerührt, woraufhin klare Reaktionslösungen erhalten wurden. Die Lösungen wurden durch Abdampfen eingengt, was zu einem raschen Ausfall von gelbbraunen Niederschlägen führte. Die Feststoffe wurden abfiltriert, mit geringen Mengen kaltem MeOH gewaschen und abschließend im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute der nicht-kristallinen Produkte: 77% (28 mg) (**29**) und 66% (39 mg) (**30**). Orangerote Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden durch Umkristallisation aus CH₂Cl₂/MeOH (v/v 1/1) (**29** und **30**) oder DMSO (**30**) erhalten.

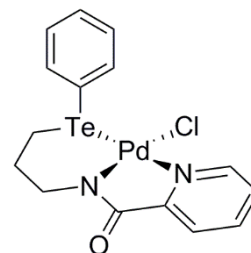
Daten für (**29**) (M = Pd).

Elementaranalyse:

Ber. für C₁₅H₁₅N₂OCIPdTe: C, 35.41; H, 2.97; N, 5.51%.

Gef.: C, 35.04; H, 3.07; N, 5.40%.

IR (ν in cm⁻¹): 3069 (w), 3044 (w), 2994 (w), 2926 (w), 2849 (w), 1611 (s), 1585 (s), 1570 (s), 1474 (w), 1433 (w), 1373 (m), 1358 (m), 1283 (w), 1248 (w), 1171 (w), 1138 (w), 1092 (w), 1049 (w), 997 (w), 935 (w), 806 (w), 781 (w), 756 (m), 735 (m), 689 (m), 655 (w), 542 (w), 509 (w), 473 (w), 449 (w), 407 (w).



¹H-NMR (CDCl₃; δ , ppm): 2.06 – 2.16 (m, 1H, CH₂), 2.46 – 2.57 (m, 2H, Te-CH₂), 2.65 – 2.71 (m, 1H, CH₂), 3.02 (dd, $J = 14.7, 9.7$ Hz, 1H, N-CH₂), 3.62 (dd, $J = 14.8, 6.9$ Hz, 1H, N-CH₂), 7.33 – 7.37 (m, 2H), 7.41 – 7.45 (m, 1H), 7.50 (ddd, $J = 7.2, 5.4, 1.6$ Hz, 1H), 7.92 (dd, $J = 7.8, 1.5$ Hz, 1H), 7.98 (dt, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 2H) und 8.09 – 8.12 (m, 2H, Ph + py), 8.93 – 8.95 (m, 1H, py).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆; δ , ppm): 15.3 (Te-CH₂), 32.2 (CH₂), 45.2 (N-CH₂), 118.1 (Te-Ph), 125.4, 127.6, 130.1, 130.2, 137.6 und 141.6 (Ph + py), 146.1 (py), 153.8 (py), 172.2 (C=O).

¹²⁵Te-NMR (DMSO-*d*₆; δ , ppm): 577.

+ESI-MS in CH₂Cl₂/MeOH (m/z): 1564.6640 [3M + K]⁺ (6%), 1548.6795 [3M + Na]⁺ (31%), 1056.7596 [2M + K]⁺ (21%), 1040.7841 [2M + Na]⁺ (46%), 982.8307 [2M - Cl]⁺ (34%), 586.9433 [M + 2K]⁺ (11%), 548.8627 [M + K]⁺ (26%), 532.8875 [M + Na]⁺ (55%), 510.9098 [M + H]⁺ (13%), 474.9292 [M - Cl]⁺ (100%).

Ber. MS für [M + Na]⁺: 532.8867.

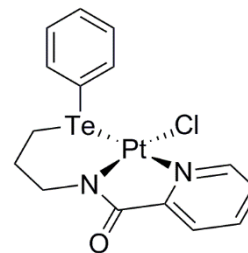
Daten für (30) (M = Pt).

Elementaranalyse:

Ber. für C₁₅H₁₅N₂OCITePt: C, 30.16; H, 2.53; N, 4.69%.

Gef.: C, 30.14; H, 2.51; N, 4.48%.

IR (ν in cm⁻¹): 3049 (w), 2924 (w), 2846 (w), 1622 (s), 1595 (s), 1476 (w), 1437 (w), 1377 (w), 1281 (w), 1250 (w), 1177 (w), 1096 (w), 1051 (w), 997 (w), 758 (w), 733 (w), 689 (w), 679 (w), 544 (w), 478 (w), 453 (w).



¹H-NMR (CDCl₃; δ , ppm): 2.13 – 2.22 (m, 1H, CH₂), 2.48 (dq, J = 9.3, 5.4 Hz, 2H, Te–CH₂), 2.75 – 2.83 (m, 1H, CH₂), 3.20 (dd, J = 14.7, 9.7 Hz, 1H, N–CH₂), 3.78 (ddd, J = 13.0, 8.1, 5.1 Hz, 1H, N–CH₂), 7.31 – 7.35 (m, 2H), 7.39 – 7.43 (m, 1H), 7.56 (ddd, J = 7.3, 5.6, 1.5 Hz, 1H), 7.86 – 7.88 (m, 1H), 8.02 (dt, J = 7.7, 1.4 Hz, 1H) und 8.07 (tt, J = 5.3, 2.2 Hz, 2H, Ph + py), 9.20 – 9.21 (m, 1H, py).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆; δ , ppm): 14.9 (Te–CH₂), 32.2 (CH₂), 45.5 (N–CH₂), 116.7 (Te–Ph), 125.7, 128.0, 129.8, 130.2, 137.4 und 141.7 (Ph + py), 144.5 (py), 152.4 (py), 172.3 (C=O).

¹²⁵Te-NMR (DMSO-*d*₆; δ , ppm): 537 ($|J^{195}\text{Pt}^{125}\text{Te}| = 3215$ Hz).

¹⁹⁵Pt-NMR (DMSO-*d*₆; δ , ppm): -3450.

+ESI-MS in CH₂Cl₂/MeOH (m/z): 1815.8505 [3M + Na]⁺ (8%), 1218.8991 [2M + Na]⁺ (22%), 638.9350 [M + K]⁺ (9%), 620.9444 [M + Na]⁺ (100%), 598.9591 [M + H]⁺ (8%), 562.9810 [M – Cl]⁺ (9%), 484.9379 [M – Cl, – py]⁺ (14%).

Ber. MS für [M + Na]⁺: 620.9402.

5.4.8. [M^{II}Cl(L²-κS,N,Te)] {M = Pd (31), Pt (32)}

HL² (52 mg, 0.1 mmol) wurde in 2 ml CH₂Cl₂ gelöst und tropfenweise zu einer Suspension von MCl₂ {18 mg (31), 27 mg (32), 0.1 mmol} in 3 ml MeOH/CH₂Cl₂ (v/v 2/1) gegeben. Die Reaktionsgemische wurden für 1.5 h unter Rückfluss gerührt und im Anschluss im Vakuum zur Trockne eingengt. Die viskosen Rückstände wurden durch wiederholtes Hinzugeben von Et₂O in dunkelbraune (31) oder braune (32) Feststoffe überführt. Die dabei erhaltenen Produkte wurden mit wenig MeOH und Et₂O (2 x 1 ml) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 95% (62 mg) (31) und 97% (72 mg) (32).

Daten für (31) (M = Pd).

IR (ν in cm^{-1}): 3048 (w), 2963 (w), 2924 (w), 2859 (w), 1587 (s), 1545 (s), 1491 (s), 1474 (s), 1447 (s), 1435 (s), 1396 (m), 1368 (m), 1344 (m), 1302 (m), 1265 (m), 1157 (w), 1090 (m), 1070 (m), 1016 (m), 997 (m), 903 (w), 802 (w), 768 (w), 735 (m), 692 (s), 559 (m), 453 (w).

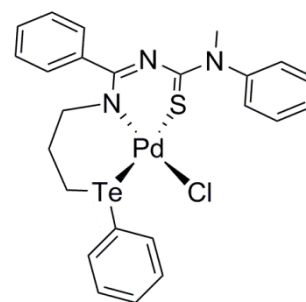
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δ , ppm): 1.51 – 2.66 (m, 4H, CH_2 + Te-CH_2), 3.16 – 3.98 (m, 5H, N-CH_2 + CH_3) und 6.89 – 8.53 (m, 15H, Ph).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$; δ , ppm): 9.2 (Te-CH_2), 28.9 (CH_2), 46.3 (N-CH_2), 52.8 (CH_3), 115.3 (Te-Ph), 123 – 141 (Ph), 145.1 (N-Ph), 170.0 (C=N), 189.8 (C=S).

$^{125}\text{Te-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$; δ , ppm): 539, 542.

+ESI-MS in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (m/z): 1316.9590 [$2\text{M} - \text{Cl} + \text{K}$] $^+$ (1%), 1276.9209 [$2\text{M} - \text{Cl}$] $^+$ (9%), 657.9513 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ (11%), 621.9782 [$\text{M} - \text{Cl}$] $^+$ (39%), 516.0741 [$\text{M} - \text{PdCl}$] $^+$ (15%), 206.9441 [PhTe] $^+$ (16%), 105.0436 [PhNCH_2] $^+$ (100%).

Ber. MS für [$\text{M} + \text{H}$] $^+$: 657.9554.

**Daten für (32) (M = Pt).****Elementaranalyse:**

Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{SClPtTe}$: C, 38.71; H, 3.25; N, 5.64%.

Gef.: C, 40.65; H, 4.09; N, 5.61%.

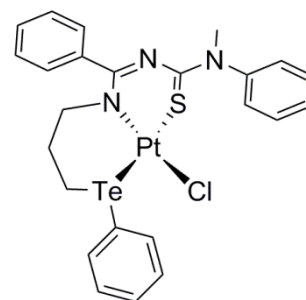
IR (ν in cm^{-1}): 3048 (w), 2924 (w), 2853 (w), 1599 (m), 1568 (m), 1489 (s), 1474 (m), 1435 (s), 1404 (w), 1398 (w), 1373 (w), 1296 (w), 1261 (w), 1177 (w), 1159 (w), 1111 (w), 1094 (w), 1070 (w), 1016 (w), 997 (w), 800 (w), 768 (w), 735 (m), 692 (s), 557 (w), 453 (w).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$; δ , ppm): 1.46 – 2.55 (m, 4H, CH_2 + Te-CH_2), 3.09 – 3.96 (m, 5H, N-CH_2 + CH_3), 6.90 – 8.11 (m, 15H, Ph).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$; δ , ppm): 9.0 (Te-CH_2), 28.9 (CH_2), 45.9 (N-CH_2), 52.8 (CH_3), 115.3 (Te-Ph), 123 – 141 (Ph), 145.4 (N-Ph), 170.7 (C=N), 189.8 (C=S).

$^{125}\text{Te-NMR}$ (CDCl_3 ; δ , ppm): 515 ($|J|^{195}\text{Pt}^{125}\text{Te}| = 2303$ Hz).

$^{195}\text{Pt-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$; δ , ppm): -3652, -3792.



+ESI-MS in CH₂Cl₂/MeOH (*m/z*): 1524.9956 [2M + Cl]⁺ (1%), 1491.0169 [2M + 2H]⁺ (17%), 1455.0396 [2M - Cl, + H]⁺ (2%), 1077.0709 [2M - PtCl, - TePh, + Na]⁺ (10%), 783.9687 [M + K]⁺ (1%), 767.9999 [M + Na]⁺ (1%), 746.0139 [M]⁺ (8%), 710.0360 [M - Cl]⁺ (14%), 105.0424 [PhNCH₂]⁺ (100%).

Ber. MS für [M]⁺: 746.0089.

5.4.9. [Pd^{II}I₂(PhTeI-κTe)₂] (33)

Eine Lösung von HL¹ (37 mg, 0.1 mmol) in 2 ml CH₂Cl₂ wurde langsam zu einer Suspension von PdCl₂ (18 mg, 0.1 mmol) in 2 ml MeOH getropft. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluss gerührt bis der braune Niederschlag von Komplex **29** ausgefallen war. Anschließend wurde das Gemisch mit einer Lösung von I₂ (50 mg, 0.2 mmol) in 2.5 ml MeOH/CH₂Cl₂ (v/v 4/1) versetzt und für 5 min bei 35 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in einem Gemisch aus CH₂Cl₂/CHCl₃/MeOH (v/v/v 3/8/3) aufgenommen und zur Kristallisation stehen gelassen. Einige wenige schwarze Kristallplatten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, kristallisierten innerhalb einer Woche aus der Lösung. Das vollständige Abdampfen der Lösung ergab ein braunes, analytisch unreines Öl und wurde daher verworfen. Ausbeute: 6% (3 mg).

Elementaranalyse:

Ber. für C₁₂H₁₀PdTe₂I₄: C, 14.08; H, 0.98%.

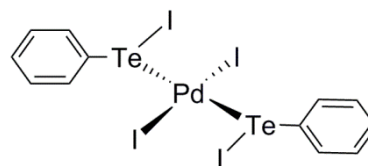
Gef.: C, 15.65; H, 1.47%.

IR (ν in cm⁻¹): 3044 (w), 1568 (w), 1508 (w), 1470 (m), 1431 (m), 1325 (w), 1304 (w), 1292 (w), 1177 (w), 1153 (w), 1051 (w), 1013 (w), 995 (m), 800 (w), 731 (s), 683 (s), 447 (w).

¹H-NMR (DMSO-*d*₆; δ, ppm): 6.67 – 8.47 (m, 10H, Ph).

+ESI-MS in CH₂Cl₂/MeCN (*m/z*): 1027.8541 [M]⁺ (1%), 78.0347 [Ph]⁺ (100%).

Ber. MS für [M]⁺: 1027.4121.



5.4.10. [Pt^{IV}I₃(L¹-κN,N',Te)] (34)

Gelöstes HL¹ (37 mg, 0.1 mmol) in 2 ml CH₂Cl₂ wurde zu einer Suspension von PtCl₂ (27 mg, 0.1 mmol) in 2 ml MeOH getropft. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluss gerührt bis der braune Niederschlag von Komplex **30** ausgefallen war. Die resultierende Suspension wurde

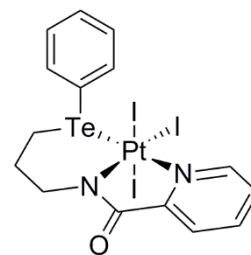
mit einer Lösung von I₂ (50 mg, 0.2 mmol) in 1 ml MeOH versetzt und für 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff aus CH₂Cl₂/CHCl₃/MeOH (v/v/v 3/8/3) umkristallisiert. Es wurden große schwarze Kristallblöcke erhalten die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Ausbeute: 75% (71 mg).

Elementaranalyse:

Ber. für C₁₅H₁₅N₂O₂TeI₃Pt: C, 19.11; H, 1.60; N, 2.97%.

Gef.: C, 19.14; H, 1.60; N, 2.89%.

IR (ν in cm⁻¹): 3051 (w), 2980 (w), 2924 (w), 2851 (w), 1670 (w), 1638 (w), 1612 (m), 1582 (s), 1568 (s), 1520 (w), 1474 (w), 1431 (m), 1406 (m), 1383 (m), 1304 (w), 1292 (w), 1277 (w), 1250 (m), 1192 (w), 1171 (w), 1144 (w), 1092 (w), 1045 (w), 1030 (m), 1000 (m), 996 (w), 934 (w), 779 (w), 754 (m), 735 (s), 677 (m), 654 (m), 538 (w), 449 (w).



¹H-NMR (CDCl₃; δ, ppm): 2.90 – 3.39 (m, 4H, CH₂ + Te-CH₂), 3.63 – 3.84 (m, 1H, N-CH₂), 3.95 – 4.16 (m, 1H, N-CH₂), 7.34 – 7.90 (m, 4H), 8.07 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 8.16 (dd, *J* = 16.0, 7.2 Hz, 2H) und 8.49 – 8.76 (m, 1H, Ph + py), 9.78 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H, py).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆; δ, ppm): 15.1 (Te-CH₂), 26.4, 26.7 (CH₂), 44.2 (N-CH₂), 117.5 (Te-Ph), 122 – 138 (Ph), 148 – 150 (py), 164.7 (C=O).

¹²⁵Te-NMR (DMSO-*d*₆; δ, ppm): 973.

¹⁹⁵Pt-NMR (DMSO-*d*₆; δ, ppm): 2367.

5.4.11. [Hg^{II}Cl₂(HL²-κS,Te)] (35)

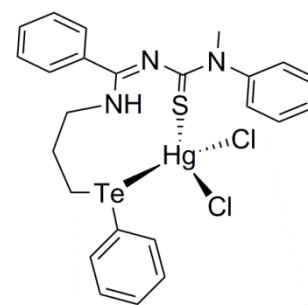
HL² (52 mg, 0.1 mmol) wurde in 1 ml CH₂Cl₂/MeOH (v/v 1/1) gelöst und zu einer Lösung von HgCl₂ (27 mg, 0.1 mmol) in 1 ml MeOH getropft. Nachdem sich ein brauner Niederschlag gebildet hatte, wurde das Reaktionsgemisch für 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit MeOH gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute des nicht-kristallinen Produkts: 84% (66 mg). Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden durch Umkristallisation aus DMSO erhalten.

Elementaranalyse:

Ber. für C₂₄H₂₅N₃SCl₂TeHg: C, 36.64; H, 3.20; N, 5.34; S, 4.08%.

Gef.: C, 33.58; H, 3.08; N, 4.49; S, 4.04%.

IR (ν in cm^{-1}): 3254 (w), 3107 (w), 3051 (w), 2926 (w), 1585 (m), 1549 (s), 1491 (m), 1476 (m), 1443 (m), 1398 (w), 1369 (w), 1346 (w), 1300 (m), 1240 (w), 1173 (w), 1094 (m), 1072 (w), 997 (w), 874 (w), 768 (w), 731 (m), 689 (m), 559 (w), 527 (w), 457 (w).



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 ; δ , ppm): 1.71 – 2.60 (m, 4H, Te-CH₂ + CH₂), 2.82 – 3.58 (m, 5H, N-CH₂ + CH₃), 6.78 – 7.92 (m, 15H, Ph), 10.65 (s, 1H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 ; δ , ppm): 19.5 (Te-CH₂), 29.2 (CH₂), 43.6, 44.2 (N-CH₂), 55.5 (CH₃), 115.6 (Te-Ph), 126.3, 126.8, 127.7, 128.8, 128.9, 129.3, 129.7, 130.2, 130.3, 132.7, 132.9, 137.8 und 139.4 (Ph), 145.0 (N-Ph), 161.2 (C=N), 184.2 (C=S).

$^{125}\text{Te-NMR}$ (DMSO- d_6 ; δ , ppm): 393, 398.

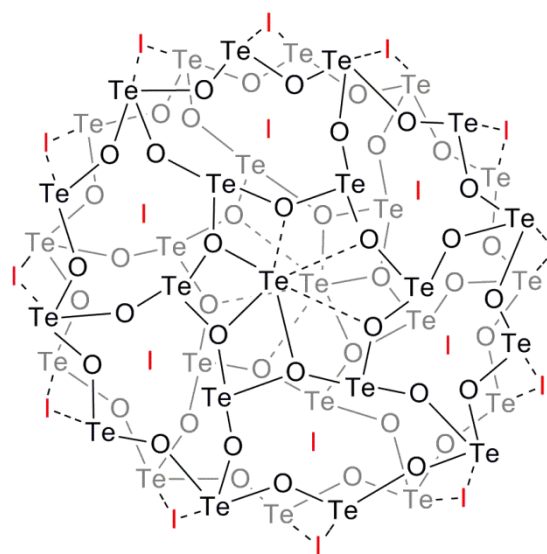
$^{199}\text{Hg-NMR}$ (DMSO- d_6 ; δ , ppm): -1227.

+ESI-MS in CH₂Cl₂ (m/z): 1301.0859 [2M – HgCl₂]⁺ (2%), 1267.1136 [2M – HgCl₂, – Cl]⁺ (4%), 818.1406 [M – 2Cl, + Na, + K]⁺ (11%), 774.2060 [M – HCl, + Na]⁺ (1%), 754.0333 [M – Cl]⁺ (1%), 516.0879 [M – HgCl₂, – H]⁺ (7%).

Ber. MS für [M – Cl]⁺: 754.0226.

5.4.12. [{(PhTe^{IV})₁₉O₂₄]₂(I₁₈)] (36)

Festes 3-(Phenyltellanyl)propylammoniumchlorid (66 mg, 0.22 mmol) wurde in 3 ml MeOH gelöst und dazu eine Lösung von I₂ (64 mg, 0.25 mmol) in 5 ml CH₂Cl₂ getropft. Die oran-gerote Reaktionslösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wurde aus einer Lösung von CH₂Cl₂/CHCl₃/MeOH (v/v/v 3/8/8) umkristallisiert. Gelbe hexagonale Platten kristallisierten nach wenigen Tagen aus der Lösung. Ausbeute: 90% (64 mg).



Te = TePh

Elementaranalyse:

Ber. für C₂₂₈H₁₉₀O₄₈Te₃₈I₁₈: C, 25.28; H, 1.77%.

Gef.: C, 25.54; H, 1.81%.

IR (ν in cm^{-1}): 3049 (w), 1476 (w), 1435 (m), 1180 (w), 1155 (w), 1055 (w), 1018 (w), 997 (w), 912 (w), 733 (s), 685 (s), 664 (s), 619 (s), 603 (s), 474 (m), 459 (m), 386 (m), 315 (m), 283 (m), 245 (m), 195 (m), 139 (m).

Raman (ν in cm^{-1}): 3057 (w), 1574 (w), 1476 (w), 1183 (w), 1156 (w), 1018 (w), 998 (m), 733 (w), 700 (w), 659 (m), 612 (w), 461 (w), 434 (w), 407 (w), 282 (w), 250 (m), 173 (s), 150 (s), 109 (s).

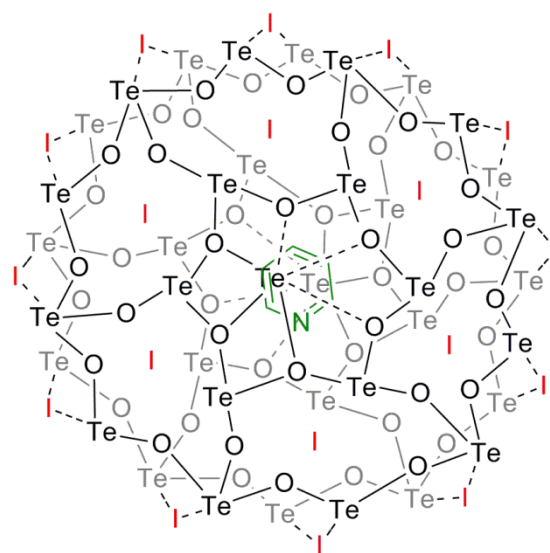
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δ , ppm): 6.55 – 6.63 (m, 14H), 6.98 – 7.07 (m, 14H), 7.17 – 7.27 (m, 9H), 7.30 – 7.38 (m, 17H), 7.41 – 7.47 (m, 38H), 7.52 (dd, $J = 5.7, 3.3$ Hz, 38H), 7.54 – 7.59 (m, 8H), 7.69 (dd, $J = 5.7, 3.3$ Hz, 33H), 8.12 (dt, $J = 8.5, 1.7$ Hz, 19H, Ph).

+ESI-MS in CH_2Cl_2 : (m/z): 5416.96 $[\text{M} + 2\text{H}]^{2+}$ (1%), 5289.05 $[\text{M} - 2\text{I}]^{2+}$ (1%), 5264.50 $[\text{M} - 3\text{I} + \text{Br}]^{2+}$ (1%), 5243.08 $[\text{M} - 3\text{I} + \text{Cl}]^{2+}$ (1%), 5242.51 $[\text{M} - 4\text{I} + 2\text{Br}]^{2+}$ (1%), 5219.59 $[\text{M} - 4\text{I} + \text{Br} + \text{Cl}]^{2+}$ (1%), 3611.60 $[\text{M} + 3\text{H}]^{3+}$ (1%), 3595.98 $[\text{M} - \text{I} + \text{Br} + 3\text{H}]^{3+}$ (1%), 3581.93 $[\text{M} - \text{I} + \text{Cl} + 3\text{H}]^{3+}$ (1%), 3569.01 $[\text{M} - \text{I} + 2\text{H}]^{3+}$ (1%), 3483.40 $[\text{M} - 3\text{I}]^{3+}$ (1%), 3469.41 $[\text{M} - 4\text{I} + \text{Br}]^{3+}$ (1%), 3452.07 $[\text{M} - 4\text{I} + \text{Cl}]^{3+}$ (1%), 3437.42 $[\text{M} - 5\text{I} + \text{Br} + \text{Cl}]^{3+}$ (1%).

Ber. MS für $[\text{M} + 3\text{H}]^{3+}$: 3611.6445.

5.4.13. $[(\text{Py}) \subset \{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (37)

Gelöstes HL^1 (92 mg, 0.25 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 wurde mit einer Lösung von I_2 (63 mg, 0.25 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die gelbbraune Lösung wurde für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (v/v 1/1) gelöst und abgedampft. Wiederholtes Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (v/v/v 3/8/3) ergab rote Kristallböcke. Ausbeute: 84% (60 mg).



Te = TePh

Elementaranalyse:

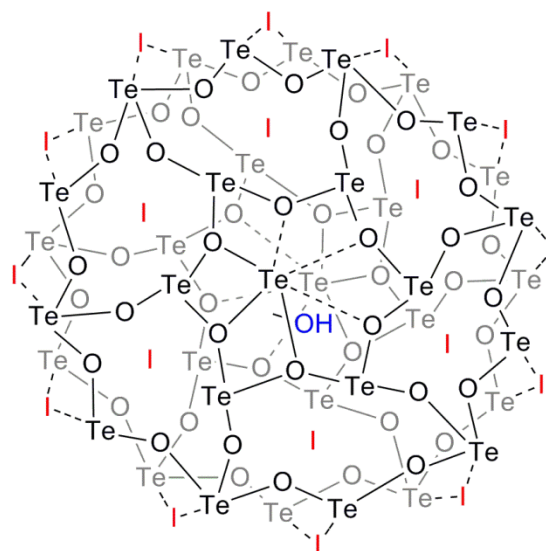
Ber. für $\text{C}_{233}\text{H}_{195}\text{NO}_{48}\text{Te}_{38}\text{I}_{18}$: C, 25.65; H, 1.80; N, 0.13%.

Gef.: C, 25.21; H, 2.34; N, 0.96%.

IR (ν in cm^{-1}): 3044 (w), 1458 (m), 1431 (m), 1155 (w), 1090 (w), 1049 (w), 991 (w), 908 (m), 729 (s), 679 (s), 474 (m), 455 (w), 444 (w).

5.4.14. $[(\text{MeOH}) \subset \{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (38)

Diphenylditellurid (82 mg, 0.2 mmol) wurde in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst. Gelöstes I_2 (48 mg, 0.19 mmol) in 15 ml MeOH und 5 Tropfen destilliertes Wasser wurden hinzugegeben und die Reaktionslösung für 2 h am Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und der Feststoff aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (v/v/v 3/8/3) mehrmals umkristallisiert. Orangerote Blöcke kristallisierten aus der Lösung. Um eine angemessene Produktausbeute zu erhalten und die Bildung von potenziellen Nebenprodukten wie $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{I}_3]_2$ oder $\text{Ph}_2\text{Te}^{\text{IV}}\text{I}_2$ zu vermeiden, ist es zwingend erforderlich, die angegebenen



Te = TePh

Mengen an eingesetzten Edukten und Lösungsmitteln einzuhalten. Ausbeute: 47% (54 mg).

Elementaranalyse:

Ber. für $\text{C}_{229}\text{H}_{194}\text{O}_{49}\text{Te}_{38}\text{I}_{18}$: C, 25.32; H, 1.80%. Gef.: C, 24.49; H, 1.95%.

IR (ν in cm^{-1}): 3048 (w), 1472 (m), 1435 (m), 1383 (w), 1196 (w), 1109 (w), 1055 (w), 991 (m), 818 (w), 735 (s), 685 (s), 665 (s), 617 (s), 463 (m).

5.4.15. $[\text{HpyC}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Br}][\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_4]$ (39)

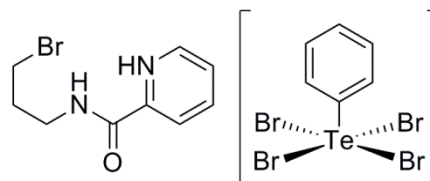
Zu einer Lösung von HL^1 (37 mg, 0.1 mmol) in 1 ml CH_2Cl_2 wurde eine Lösung von Br_2 (20 μl , 0.39 mmol) in 2 ml MeOH getropft. Die Reaktionslösung wurde für 5 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde aus Aceton/THF (v/v 1.25/1) umkristallisiert. Es wurden gelbe Nadeln, die zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, erhalten. Ausbeute: 68% (69 mg).

Elementaranalyse:

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OBr}_5\text{Te}$: C, 23.45; H, 2.23; N, 3.65%.

Gef.: C, 25.09; H, 2.86; N, 3.58%.

IR (ν in cm^{-1}): 3319 (m), 3132 (w), 3082 (m), 3053 (m), 3030 (w), 2957 (w), 2930 (w), 2886 (m), 1674 (s), 1601 (s), 1547 (m), 1522 (s), 1468 (w), 1454 (w), 1431 (m), 1360 (w), 1288 (w), 1260 (m), 1207 (m), 1169 (w), 1050 (w), 993 (w), 878 (w), 799 (w), 739 (s), 679 (s), 561 (w), 455 (m).



$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 ; δ , ppm): 2.17 (qui, $J = 6.6$ Hz, 2H, CH_2), 3.50 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, N-CH_2), 3.54 – 3.61 (m, 2H, Br-CH_2), 6.84 (br s, 1H, py-H), 7.20 – 7.29 (m, 4H, Ph), 8.13 (t, $J = 6.3$ Hz, 1H, NH), 8.51 (dd, $J = 18.1, 7.9$ Hz, 1H), 8.67 – 8.71 (m, 3H) und 8.84 – 8.91 (m, 1H, Ph + py).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 ; δ , ppm): 2.06 (qui, $J = 6.7$ Hz, 2H, CH_2), 3.39 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, N-CH_2), 3.51 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H, Br-CH_2), 7.40 (dd, $J = 5.2, 1.7$ Hz, 4H, Ph), 7.65 (dt, $J = 5.0, 3.9$ Hz, 1H, py-H), 8.05 – 8.11 (m, 1H, NH), 8.56 – 8.61 (m, 2H), 8.64 (dt, $J = 4.8, 1.1$ Hz, 1H) und 9.00 (t, $J = 5.3$ Hz, 1H, Ph + py).

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8 ; δ , ppm): 30.8 (Br-CH_2), 32.3 (CH_2), 39.1 (N-CH_2), 124 – 145 (Ph + py), 147.7 (py), 148.6 (py), 158.6 (C=O).

$^{125}\text{Te-NMR}$ (THF- d_8 ; δ , ppm): 1184.

+**ESI-MS** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (m/z): 509.0003 [$2\text{M} - 2\text{H}, + \text{Na}$] $^+$ (23%), 364.9439 [PhTeBr_2] $^+$ (3%), 282.9679 [$\text{M} - \text{H}, + \text{K}$] $^+$ (19%), 266.9938 [$\text{M} - \text{H}, + \text{Na}$] $^+$ (100%), 243.0133 [M] $^+$ (17%), 127.9786 [Te] $^+$ (19%).

Ber. MS für [M] $^+$: 243.0133.

5.4.16. *cis*-[(PhTe^{IV}Br₂)₂(μ -Br)₂] · *trans*-[(PhTe^{IV}Br₂)₂(μ -Br)₂] (40)

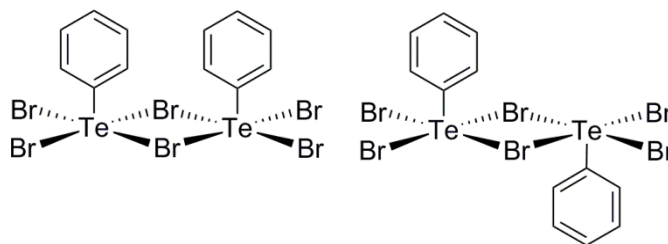
Gelöstes Br_2 (30 μl , 0.58 mmol) in 5 ml CHCl_3 wurde tropfenweise zu einer Lösung von Diphenylditellurid (82 mg, 0.2 mmol) in 5 ml MeOH gegeben. Die Reaktionslösung wurde mit 1 ml destilliertem Wasser versetzt und anschließend für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum wurde ein analytisch reiner Feststoff erhalten. Ausbeute des nicht-kristallinen Produkts: 77% (136 mg). Gelbe Einkristalle konnten durch Umkristallisation aus MeOH erhalten werden.

Elementaranalyse:

Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Br}_{12}\text{Te}_4$: C, 16.22; H, 1.13%.

Gef.: C, 16.65; H, 0.99%.

IR (ν in cm^{-1}): 3049 (w), 1470 (m)
1435 (s), 1325 (w), 1190 (w), 1157
(w), 1047 (m), 991 (m), 908 (w), 723
(s), 673 (s), 449 (w).



$^1\text{H-NMR}$ (MeOH- d_4 ; δ , ppm): 7.39 – 7.46 (m, 12H) und 8.46 – 8.49 (m, 8H, Ph).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeOH- d_4 ; δ , ppm): 128.4, 130.6, 134.4 und 144.2 (Ph).

$^{125}\text{Te-NMR}$ (MeOH- d_4 ; δ , ppm): 537 (PhTeBr $_2^+$), 1307 (PhTeBr $_4^-$).

+ESI-MS in MeOH (m/z): 522.8016 [PhTeBr $_4$] $^+$ (45%), 364.7830 [PhTeBr $_2$] $^+$ (75%).

5.4.17. [{(PhTe $^{\text{IV}}$) $_{18}$ O $_{24}$ {Ca(H $_2$ O) $_2$ }] $_2$ (I $_{16}$)] (41)

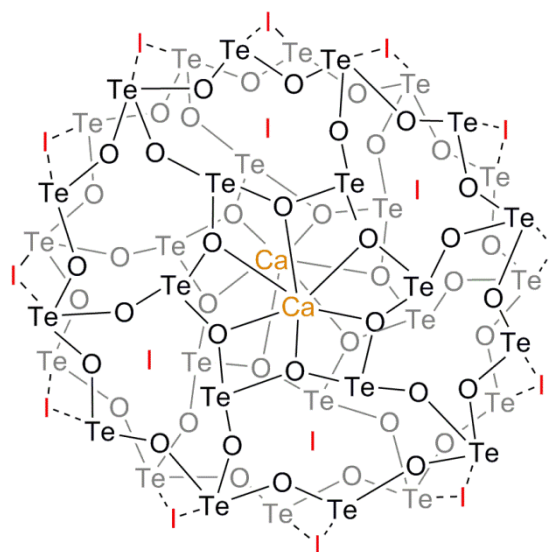
Unter Rühren wurde eine Lösung von I $_2$ (50 mg, 0.2 mmol) in 15 ml MeOH zu einer Lösung von Diphenylditellurid (82 mg, 0.2 mmol) in 15 ml CH $_2$ Cl $_2$ getropft. Die Reaktionslösung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend direkt zur Säulenchromatographie verwendet. Als stationäre Phase wurden CaO oder Silika (Standardsilika 60, Partikelgröße: 0.04 – 0.063 mm, Machery-Nagel) (50 g) mit MeOH als Eluent verwendet. Die aufgefangene gelbe Phase wurde im Vakuum zur Trockne eingengt und der resultierende Rückstand aus CH $_2$ Cl $_2$ /CHCl $_3$ /MeOH (v/v/v 3/8/3) umkristallisiert. Farblose Oktaeder kristallisierten aus der Lösung. Ausbeute für CaO: 17% (19 mg). Ausbeute für Silika: 8% (10 mg).

Schmelzpunkt ($^{\circ}\text{C}$): 235 (Zersetzung).

Elementaranalyse:

Ber. für C $_{216}$ H $_{188}$ O $_{52}$ Ca $_2$ Te $_{36}$ I $_{16}$: C, 25.14; H, 1.84%. Gef.: C, 25.01; H, 1.88%.

IR (ν in cm^{-1}): 3420 (w), 3049 (w), 1574 (w), 1476 (m), 1435 (m), 1383 (w), 1329 (w), 1304 (w), 1269 (w), 1182 (w), 1155 (w), 1092 (w), 1059 (m), 1018 (w), 997 (w), 912 (w), 735 (s), 671 (s), 610 (s), 478 (s), 459 (m), 313 (m), 285 (m), 214 (m), 173 (m).



Te = TePh Ca = {Ca(H $_2$ O) $_2$ }

Raman (ν in cm^{-1}): 3057 (w), 1574 (w), 1477 (w), 1183 (w), 1157 (w), 1057 (w), 1018 (w), 998 (s), 740 (w), 705 (w), 685 (m), 661 (w), 643 (w), 612 (w), 462 (w), 410 (m), 340 (w), 282 (w), 251 (s), 208 (w), 174 (w), 161 (m), 110 (s).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; δ , ppm): 6.45 – 6.55 (m, 36H), 6.60 – 6.73 (m, 54H), 6.80 (t, $J = 6.9$ Hz, 10H), 6.93 – 7.04 (m, 18H), 7.09 – 7.15 (m, 12H), 7.43 (d, $J = 8.0$ Hz, 18H), 7.47 – 7.60 (m, 15H), 7.64 – 7.92 (m, 14H) und 7.96 – 8.10 (m, 3H, Ph).

+ESI-MS in CH_2Cl_2 (m/z): 5079.63 $[\text{M} - \text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}, + \text{H}]^{2+}$ (1%), 5056.20 $[\text{M} - 2\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}, + \text{HBr}]^{2+}$ (1%), 5018.74 $[\text{M} - 2\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ (1%), 4970.75 $[\text{M} - 3\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}, + \text{Cl}]^{2+}$ (1%), 4965.67 $[\text{M} - 4\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}, + 2\text{Br}]^{2+}$ (1%), 4952.21 $[\text{M} - 4\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}, + \text{Br}, + \text{Cl}]^{2+}$ (1%), 4908.72 $[\text{M} - 5\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}, + \text{Br}, + 2\text{Cl}]^{2+}$ (1%), 4858.27 $[\text{M} - 6\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}, + \text{Br}, + 3\text{Cl}]^{2+}$ (1%), 3328.45 $[\text{M} - 3\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}, + \text{HBr}]^{3+}$ (1%), 3301.51 $[\text{M} - 3\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ (1%), 3273.85 $[\text{M} - 5\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}, + 2\text{Br}]^{3+}$ (1%), 3269.83 $[\text{M} - 4\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}, + \text{Cl}]^{3+}$ (1%), 3259.76 $[\text{M} - 5\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}, + \text{Br}, + \text{Cl}]^{3+}$ (1%), 3230.31 $[\text{M} - 6\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}, + \text{Br}, + 2\text{Cl}]^{3+}$ (1%), 2444.16 $[\text{M} - 4\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}]^{4+}$ (1%), 2437.99 $[\text{M} - 5\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}, + \text{Br}]^{4+}$ (1%), 2416.53 $[\text{M} - 5\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}, + \text{Cl}]^{4+}$ (1%), 2411.49 $[\text{M} - 6\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}, + \text{Br}, + \text{Cl}]^{4+}$ (1%), 1904.69 $[\text{M} - 7\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}, + \text{Br}, + \text{Cl}]^{5+}$ (1%), 1075.68 $[(\text{PhTe})_4\text{O}_8]^+$ (1%).

Ber. MS für $[\text{M} - 3\text{I}, - 2\text{H}_2\text{O}]^{3+}$: 3301.4847.

Literaturverzeichnis

-
- [1] T. Chivers, R. S. Laitinen, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 1725.
- [2] S. Wang, *JOM*, **2011**, *63*, 90.
- [3] A. Panda, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, *253*, 1947.
- [4] A. K. Singh, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, **2002**, *114*, 357.
- [5] S. Kolay, R. Nagajaprakash, B. Ramakrishna, K. Mahesh, S. M. Mobin, B. Manimaran, *Organometallics*, **2013**, *32*, 7292.
- [6] A. Mendiratta, C. C. Cummins, O. P. Kryatova, E. V. Rybak-Akimova, J. E. McDonough, C. D. Hoff, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 8621.
- [7] Y. Torubaev, A. Pasynskii, P. Mathur, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, *694*, 1781.
- [8] W.-F. Liaw, S.-J. Chiou, W.-Z. Lee, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *J. Chin. Chem. Soc.*, **1996**, *43*, 29.
- [9] W.-F. Liaw, C.-H. Lai, S.-J. Chiou, J.-C. Horng, C.-C. Chou, M.-C. Liaw, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 3755.
- [10] K. Badyal, W. R. McWhinnie, H. L. Chen, T. A. Hamor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 1579.
- [11] A. K. Singh, S. Sharma, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *209*, 49.
- [12] A. Khalid, A. K. Singh, *J. Coord. Chem.*, **1996**, *39*, 313.
- [13] G. Singh, A. J. Singh, P. Sharma, J. E. Drake, M. B. Hursthouse, M. E. Light, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *688*, 20.
- [14] N. I. Al-Salim, W. R. McWhinnie, *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, *155*, 213.
- [15] A. K. Singh, C. V. Amburose, M. Misra, R. J. Butcher, *J. Chem. Res.*, **1999**, 716.
- [16] H. J. Gysling, H. R. Luss, *Organometallics*, **1984**, *3*, 596.
- [17] A. K. Singh, V. Srivastava, S. K. Dhingra, J. E. Drake, J. H. E. Bailey, *Acta Crystallogr.*, **1992**, *C48*, 655.
- [18] S. Jing, C. P. Morley, A. Webster, M. Di Vaira, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 5067.

- [19] W. Levason, S. D. Orchard, G. Reid, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 225, 159.
- [20] R. Batheja, S. K. Dhingra, A. K. Singh, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 487, 173.
- [21] R. P. Kumar, A. K. Singh, R. J. Butcher, P. Sharma, R. A. Toscano, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 1107.
- [22] A. Kumar, M. Agarwal, A. K. Singh, R. J. Butcher, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 3208.
- [23] R. P. Kumar, A. K. Singh, J. E. Drake, M. B. Hursthouse, M. E. Little, *Struct. Chem.*, **2007**, 18, 203.
- [24] R. P. Kumar, G. Singh, S. Bali, A. K. Singh, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **2005**, 180, 903.
- [25] N. Kumar, M. S. Milton, J. D. Singh, S. Upreti, R. J. Butcher, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 885.
- [26] P. Singh, A. J. Singh, *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, 387, 441.
- [27] P. Singh, A. J. Singh, *Organometallics*, **2010**, 29, 6433.
- [28] P. R. Kumar, S. Upreti, A. K. Singh, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 1426.
- [29] A. Kumar, M. Agarwal, A. K. Singh, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 3533.
- [30] S. Bali, A. J. Singh, P. Sharma, R. A. Toscano, J. E. Drake, M. B. Hursthouse, M. E. Light, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 2346.
- [31] S. C. Menon, A. Panda, H. B. Singh, R. J. Butcher, *Organometallics*, **2009**, 28, 2363.
- [32] R. Kaur, S. C. Menon, S. Panda, H. B. Singh, R. P. Patel, R. J. Butcher, *Chem. Commun.*, **2000**, 143.
- [33] U. Patel, H. B. Singh, R. J. Butcher, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 5089.
- [34] K. N. Sharma, H. Joshi, A. K. Sharma, O. Prakash, A. K. Singh, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 9344.
- [35] P. Khandelwal, T. P. Kaur, J. D. Singh, *Indian J. Chem., SectA*, **1997**, 12, 1086.
- [36] A. Alvarez-Larena, J. Farran, J. F. Piniella, *Supramolecular Arrangements in Organotellurium Compounds via Te···Halogen Contacts*, in: *Current Trends in X-ray Crystallography*, Intechopen, **2011**, 113.
- [37] J. Beckmann, J. Bolsinger, J. Spandl, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 957.
- [38] J. Beckmann, J. Bolsinger, A. Duthie, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 930.
- [39] K. Srivastava, S. Sharma, H. B. Singh, U. P. Singh, R. J. Butcher, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 1130.

- [40] J. Beckmann, P. Finke, *Selenium and Tellurium Chemistry, From Small Molecules to Biomolecules and Materials*, J. D. Woolins, R. S. Laitinen (Editoren), Springer-Verlag, Berlin, Deutschland, **2011**, 151.
- [41] J. March, *Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanismus, and Structure* (Third Edition), Wiley, New York, USA, **1985**, 313.
- [42] N. A. Makhaeva, A. V. Martynov, V. A. Potapov, B. R. Steele, I. D. Kostas, *Synthesis*, **2005**, *10*, 1641.
- [43] A. Khanna, A. Bala, B. L. Khandelwal, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 199.
- [44] S. Patai, Z. Rappoport, *The Chemistry of Selenium and Tellurium compounds, Vol. 1*, Wiley, Chichester, England, **1986**, 189.
- [45] K. Masuda, Y. Ito, M. Horiguchi, H. Fujita, *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 213.
- [46] R. P. Kumar, S. Upreti, A.K. Singh, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, *359*, 4619.
- [47] A. K. S. Chauhan, P. Singh, R. C. Srivastava, R. J. Butcher, A. Duthie, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, *696*, 3649.
- [48] D. Das, P. Singh, A. K. Singh, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, *695*, 955.
- [49] R. W. Gable, M. J. Laws, C. H. Schiesser, *Acta Cryst.*, **1999**, *C55*, 2100.
- [50] Z.-Q. Liang, X.-T. Tao, *Acta Cryst.*, **2011**, *E67*, o519.
- [51] L. A. Kovbasyuk, I. O. Fritsky, V. N. Kokozay, T. S. Iskenderov, *Polyhedron*, **1997**, *16*, 1727.
- [52] Y. Hashimoto, M. Taguchi, N. Yoshinari, T. Konno, *Acta Cryst.*, **2010**, *C66*, m160.
- [53] T. D. Keene, M. B. Hursthouse, D. J. Price, *Acta Cryst.*, **2004**, *E60*, m381.
- [54] A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **1964**, *68*, 441.
- [55] L. J. Murphy, K. N. Robertson, R. A. Kemp, H. M. Tuononen, J. A. C. Clyburne, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 3942.
- [56] I. D. Sadekov, A. A. Maksimov, A. V. Zakharov, B. B. Rivkin, *Chem. Heterocycl. Compd.*, **1994**, *30*, 243.
- [57] A. K. S. Chauhan, P. Singh, R. C. Srivastava, A. Duthie, A. Voda, *Dalton Trans.*, **2008**, 4023.
- [58] M. Asahara, S. Taomoto, M. Tanaka, T. Erabi. M. Wada, *Dalton Trans.*, **2003**, 973.
- [59] A. K. S. Chauhan, P. Singh, R. C. Srivastava, R. J. Butcher, A. Duthie, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, *695*, 2118.

- [60] A. K. S. Chauhan, A. Kumar, R. C. Srivastava, R. J. Butcher, A. Duthie, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 5887.
- [61] R. P. Kumar, S. Upreti, A. K. Singh, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 4619.
- [62] K. J. Irgolic, *The Organic Chemistry of Tellurium*, Gordon and Breach, London, USA, **1974**, 175 und 191.
- [63] G. Vicentini, *Chem. Ber.*, **1958**, 91, 801.
- [64] H. K. Spencer, M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **1977**, 42, 2937.
- [65] H. Duddeck, A. Biallaß, *Magn. Reson. Chem.*, **1994**, 32, 303.
- [66] A. K. Singh, M. Kadarkaraisamy, J. E. Drake, R. J. Butcher, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 304, 45.
- [67] A. K. S. Chauhan, A. Kumar, R. C. Srivastava, R. J. Butcher, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 313.
- [68] Y. Torubaev, P. Mathur, A. A. Pasynskii, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695, 1300.
- [69] R. Cargnelutti, E. S. Lang, G. M. de Oliveire, P. Piquini, *Polyhedron*, **2012**, 39, 106.
- [70] R. I. Haiduc, J. Zukerman-Schpector, *Phosphorus Sulfur and Silicon Relat. Elem.*, **2001**, 171, 171.
- [71] A. F. Cozzolino, P. J. W. Elder, I. Vargas-Baca, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255, 1426.
- [72] P. Singh, D. Das, M. Singh, A. J. Singh, *Inorg. Chem. Commun.*, **2010**, 13, 223.
- [73] H. H. Nguyen, J. J. Jegathesh, P. I. da S. Maia, V. M. Deflon, R. Gust, S. Bergemann, U. Abram, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 9356.
- [74] H. H. Nguyen, J. Grewe, J. Schroer, B. Kuhn, U. Abram, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 5136.
- [75] L. Beyer, R. Widera, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 23, 1881.
- [76] R. del Campo, J. J. Criado, E. Garcia, M. R. Hermosa, A. Jimenez-Sanchez, J. L. Manzano, E. Monte, E. Rodriguez-Fernandez, F. Sanz, *J. Inorg. Biochem.*, **2002**, 89, 74.
- [77] U. Braun, J. Sieler, R. Richter, I. Leban, L. Golic, *Cryst. Res. Technol.*, **1988**, 23, 39.
- [78] H. H. Nguyen, *Dissertation*, Freie Universität Berlin, Berlin, **2009**, 35.
- [79] H. M. K. K. Pathirana, A. W. Downs, W. R. McWhinnie, *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, 143, 161.
- [80] M. Risto, E. M. Jahr, M. S. Hannu-Kuure, R. Oilunkaniemi, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 2193.

- [81] C. E Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry* (Second Edition), Pearson Education Limited, Harlow, England, **2005**, 686.
- [82] A. K. Singh, V. Srivastava, B. L. Khandelwal, *Polyhedron*, **1990**, *9*, 495.
- [83] B. L. Khandelwal, K. Uppal, *Polyhedron*, **1992**, *11*, 1755.
- [84] A. Khalid, B. L. Khandelwal, A. K. Singh, T. P. Singh, P. Padmanabhan, *J. Coord. Chem.*, **1994**, *31*, 19.
- [85] A. K. Singh, S. Thomas, *Polyhedron*, **1991**, *10*, 2065.
- [86] R. Batheja, A. K. Singh, *Polyhedron*, **1997**, *16*, 2509.
- [87] R. Batheja, A. K. Singh, *Polyhedron*, **1997**, *16*, 4337.
- [88] T. B. Y. Nguyen, C. T. Pham, T. N. Trieu, U. Abram, H. N. Nguyen, *Polyhedron*, **2015**, *96*, 66.
- [89] H. H. Nguyen, C. D. Le, C. T. Pham, T. N. Trieu, A. Hagenbach, U. Abram, *Polyhedron*, **2012**, *48*, 181.
- [90] S. Bali, A. K. Singh, J. E. Drake, M. B. Hursthouse, M. E. Light, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691*, 3788.
- [91] Y. Torubaev, A. Pasynskii, P. Mathur, *Koord. Khim.*, **2008**, *34*, 799.
- [92] Y. Torubaev, A. Pasynskii, P. Mathur, *Koord. Khim.*, **2008**, *34*, 807.
- [93] Y. Torubaev, A. Pasynskii, P. Mathur, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, *256*, 709.
- [94] E. S. Lang, R. M. Fernandes Jr., E. T. Silveira, U. Abram, E. M. Vazquez-Lopez, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, *625*, 1401.
- [95] P. D. Boyle, W. I. Cross, S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, S. Sawar, J. M. Sheffield, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 1796.
- [96] E. S. Lang, G. N. Ledesma, U. Abram, M. Vega-Tejido, I. Caracelli, J. Zukerman-Schpector, *Z. Kristallogr.*, **2006**, *221*, 166.
- [97] O. Vicane, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **1975**, *29*, 787.
- [98] L. Kirsten, V. D. Schwade, L. Selter, A. Hagenbach, P. C. Piquini, E. S. Lang, U. Abram, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 3748.
- [99] E. G. Hope, W. Levason, *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, *122*, 109.
- [100] G. Ciullo, O. Piovesana, *Inorg Chem.*, **1980**, *19*, 2871.
- [101] D. Perreault, M. Drouin, A. Michel, P. D. Harvey, *Inorg Chem.*, **1993**, *32*, 1903.
- [102] J. D. McCullough, C. Knobler, R. Ziolo, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 1814.

- [103] A. K. S. Chauhan, K. A. Anamika, A. Kumar, R. C. Srivastava, R. J. Butcher, J. Beckmann, A. Duthie, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 1350.
- [104] E. S. Lang, G. M. de Oliveira, G. N. Ledesma, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, 631, 1524.
- [105] G. Singh, S. Bali, A. K. Singh, J. E. Drake, C. L. B. Macdonald, M. B. Hursthouse, M. E. Little, *Inorg. Chim. Acta.*, **2005**, 358, 912.
- [106] M. Misra, A. K. Singh, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **1998**, 134, 537.
- [107] L. Vigo, P. Salin, R. Oilunkaniemi, R. S. Laitinen, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 3134.
- [108] J. Schroer, U. Abram, *Polyhedron*, **2009**, 28, 2277.
- [109] N. S. Dance, C. H. W. Jones, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 152, 178.
- [110] E. S. Lang, C. C. Gatto, U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 335.
- [111] A. Chopra, P. Sharma, S. K. Srivastava, *Phosphorus Sulfur and Silicon Relat. Elem.*, **2015**, 190, 208.
- [112] B. L. Khandelwal, A. K. Singh, V. Srivastava, D. C. Povey, G. W. Smith, *Polyhedron*, **1990**, 9, 2041.
- [113] W. Walter, J. Krohn, *Liebigs Ann. Chem.*, **1973**, 476.
- [114] S. A. Al-Jibori, A. A. Irzoqi, E. G. H. Al-Saraj, A. S. M. Al-Janabi, S. Basak-Modi, S. Ghosh, K. Merzweiler, C. Wagner, H. Schmidt, G. Hogarth, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 14207.
- [115] M. K. Yadev, G. Rajput, A. N. Gupta, V. Kumar, M. G. B. Drew, N. Singh, *Inorg. Chim. Acta*, **2014**, 421, 210.
- [116] A. Trzesowska-Kruszynska, *J. Mol. Struct.*, **2014**, 1072, 284.
- [117] E. R. T. Tiekink, J. Zuckerman-Schpector, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 46.
- [118] B. Tirloni, E. S. Lang, U. Abram, *Inorg. Chem. Commun.*, **2013**, 27, 40.
- [119] M. J. Hesford, N. J. Hill, W. Levason, G. Reid, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 1006.
- [120] M. J. Poropudas, L. Vigo, R. Oilunkaniemi, R. S. Laitinen, *Heteroat. Chem.*, **2011**, 22, 348.
- [121] A. K. Singh, M. Kadararaisamy, M. Mishra, J. Sooriyakumar, J. E. Drake, M. B. Hursthouse, M. E. Light, J. P. Jasinky, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 320, 133.
- [122] S. Hauge, O. Vikane, *Acta Chem. Scand.*, **1983**, A37, 723.
- [123] P. Klæboe, C. J. Nielsen, R. Suchi, O. Vikane, *Acta Chem. Scand.*, **1978**, A32, 565.

- [124] P. Thavornnyutikarn, W. R. McWhinnie, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, *50*, 135.
- [125] R. Reichel, E. Kirschbaum, *Liebigs Ann. Chem.*, **1936**, *523*, 211.
- [126] D. H. R. Barton, J-P. Finet, M. Thomas, *Tetrahedron*, **1986**, *42*, 2319.
- [127] J. Beckmann, S. Heitz, M. Hesse, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 3275.
- [128] J. Beckmann, P. Finke, M. Hesse, B. Wettig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 9982.
- [129] J. Beckmann, J. Bolsinger, P. Finke, M. Hesse, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 8030.
- [130] E. S. Lang, U. Abram, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1997**, *623*, 1968.
- [131] H. Citeau, K. Kirschbaum, O. Conrad, D. M. Giolando, *Chem. Commun.*, **2001**, 2006.
- [132] D. Dakternieks, R. D. Giacomo, R. W. Gable, B. F. Hoskins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 6542.
- [133] V. Chandrasekhar, R. Thirumoorthi, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 10330.
- [134] N. K. Srungavruksham, V. Baskar, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 136.
- [135] K. Kobayashi, H. Izawa, K. Yamaguchi, E. Horn, N. Furukawa, *Chem. Commun.*, **2001**, 1428.
- [136] V. Garcíá-Montalvo, M. K. Zamora-Rosete, D. Gorostieta, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, S. Hernández-Ortega, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2279.
- [137] J. Beckmann, J. Bolsinger, A. Duthie, *Aust. J. Chem.*, **2008**, *61*, 172.
- [138] K. V. Domasevitch, V. V. Skopenko, E. B. Rusanov, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **1996**, *51*, 832.
- [139] K. Kobayashi, N. Deguchi, O. Takahashi, K. Tanaka, E. Horn, O. Kikuchi, N. Furukawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 1638.
- [140] PLATON, *kristallographisches Tool*, A. L. Spek, Universität Utrecht, Niederlande, A. L. Spek, *Acta Cryst.*, **2009**, *D65*, 148.
- [141] J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, C. Mitchel, *Dalton Trans.*, **2005**, 1563.
- [142] J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, N. A. Lewcenko, C. Mitchel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 6683.
- [143] J. Beckmann, J. Bolsinger, M. Hesse, *Organometallics*, **2009**, *28*, 4225.
- [144] M. Schäfer, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1992**, *614*, 21.
- [145] G. R. Willey, M. P. Spry, W. Errington, *Polyhedron*, **2000**, *19*, 1799.
- [146] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I-Hauptgruppenelemente*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Deutschland, **1981**.

- [147] J. Fuchs, R. Loederich, J. Pickardt, *Z. Naturforsch.*, **1982**, 37b, 587.
- [148] H. P. A. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 5261.
- [149] R. Ratheesh, G. Suresh, V. U. Nayar, *J. Solid State Chem.*, **1995**, 118, 341.
- [150] S. S. dos Santos, E. S. Lang, R. A. Burrow, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2006**, 17, 1566.
- [151] S. S. dos Santos, E. S. Lang, G. M. de Oliveira, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 3081.
- [152] E. S. Lang, G. M. de Oliveira, R. M. Fernandez Jr., E. M. Vázquez-López, *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, 6, 1.
- [153] T. Naicker, T. Govender, H. G. Kruger, G. E. M. Maguire, *Acta. Cryst.*, **2011**, E67, o3285.
- [154] A. L. J. Beckwith, S. P. Joseph, R. T. A. Mayadunne, A. C. Willis, *Acta. Cryst.*, **1995**, C51, 1431.
- [155] M. C. Etter, D. Britton, S. M. Reutzel, *Acta. Cryst.*, **1991**, C47, 556.
- [156] E. S. Lang, G. M. de Oliveira, R. M. Fernandez Jr., E. M. Vázquez-López, *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, 6, 869.
- [157] D. Rainville, R. A. Zingaro, E. A. Meyers, *Cryst. Struct. Commun.*, **1980**, 9, 77.
- [158] P. H. Bird, V. Kumar, B. C. Pant, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 2487.
- [159] R. K. Chadha, J. E. Drake, M. A. Khan, *Acta Cryst.*, **1983**, C39, 45.
- [160] R. K. Chadha, J. E. Drake, *Acta Cryst.*, **1984**, C40, 1349.
- [161] J. D. Korp, I. Banal, J. C. Turley, J. E. Martin, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 2556.
- [162] R. J. Gritter, J. M. Bobbit, A. E. Schwarting, *Einführung in die Chromatographie*, Springer-Verlag, Berlin, Deutschland, **1987**.
- [163] R. C. Weast, M. J. Astle, *Handbook of Chemistry and Physics* (62nd Edition), CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, **1981**.
- [164] A. N. Chekhlov, *Koord. Khim.*, **2006**, 32, 497.
- [165] P. C. Junk, J. W. Steed, *J. Coord. Chem.*, **2007**, 60, 1017.
- [166] R. B. Dyer, D. H. Metcalf, R. G. Ghiradelli, R. A. Palmer, E. M. Holt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 3621.
- [167] J. Langer, S. Kriek, R. Fischer, H. Gorls, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2010**, 636, 1190.
- [168] K. Jung, H. Kim, H. Yun, J. Do, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2006**, 632, 1582.

- [169] M.-L. Feng, J.-G. Mao, *J. Solid State Chem.*, **2005**, 178, 2256.
- [170] J.-Y. Hou, S.-Y. Ai, R. Wu, *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, **2009**, 224, 341.
- [171] H. Ichida, A. Yagasaki, *Chem. Commun.*, **1991**, 27.
- [172] S. Mo, Z. Xu, J. Zhong, J. Wu, K. Yao, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **2008**, 38, 657.
- [173] S. Gondzik, S. Schulz, D. Blaser, C. Wolper, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 1189.
- [174] J.-Y. Xie, J.-G. Mao, *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, 8, 375.
- [175] X. Liu, G.-C. Guo, *Acta Cryst.*, **2007**, 63, m365.
- [176] D. Berthomieu, C. Gervais, G. Renaudin, M. Reinholdt, S. Sene, M. E. Smith, C. Bonhomme, D. Laurencin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 1182.
- [177] K. M. Fromm, E. D. Gueneau, G. Bernadinelli, H. Goesmann, J. Weber, M.-J. Major-Lopez, P. Boulet, H. Chermette, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 3593.
- [178] C. Ruspic, J. Spielmann, S. Harder, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 5320.
- [179] SHELXL97, *ein Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen*, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Deutschland, **1997**, G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **2008**, A64, 112.
- [180] J. M. Rowland, M. L. Thornton, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 1069.
- [181] L. Beyer, J. Hartung, R. Widera, *Tetrahedron*, **1984**, 40, 405.
- [182] H. J. Reich, M. L. Cohen, P. S. Clark, *Org. Synth.*, **1979**, 59, 141.
- [183] MestReNova, *ein Programm zur Darstellung und Bearbeitung von NMR-Spektren*, Mestrelab Research, Santiago de Compostela, Spanien.
- [184] CHECK HKL, *ein Programm zum Auffinden von systematischen Auslöschungen von Reflexgruppen*, M. Kretschmar, Universität Tübingen, Deutschland, **1998**.
- [185] X-RED32, *ein Programm zur numerischen Absorptionskorrektur von Reflexdaten*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Deutschland.
- [186] SADABS, *ein Programm zur semiempirischen Absorptionskorrektur von Reflexdaten*, G. M. Sheldrick, B. Blessing, *Acta Cryst.*, **1995**, A51, 33.
- [187] SHELXS97, *ein Programm zur Lösung von Kristallstrukturen*, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Deutschland, **1996**, G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **2008**, A64, 112.
- [188] SHELXD, *ein Programm zur Lösung von Kristallstrukturen*, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Deutschland, **1996**, G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **2008**, A64, 112.

- [189] SHELXL2014, *ein Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen*, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Deutschland, **2014**, G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **2008**, *A64*, 112.

Kristallographischer Anhang

[PhTe^{II}(CH₂)₃NH₃][PhTe^{II}(CH₂)₃NHCOO] (24)**Tabelle A1.** Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [PhTe^{II}(CH₂)₃NH₃][PhTe^{II}(CH₂)₃NHCOO].

Summenformel	C ₁₉ H ₂₆ N ₂ O ₂ Te ₂	
M (g/mol)	569.62	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Elementarzelle	a = 40.365(3) Å	α = 90°
	b = 5.878(5) Å	β = 96.59(5)°
	c = 18.078(2) Å	γ = 90°
Volumen	4260.6(6) Å ³	
Z	8	
Berechnete Dichte	1.776 g/cm ³	
Linearer Absorptionskoeffizient	2.752 mm ⁻¹	
F(000)	2192	
Kristallform	Platte	
Kristallfarbe	Farblos	
Kristallgröße	0.20 x 0.20 x 0.02 mm ³	
Diffraktometer	STOE IPDS 2T	
Theta-Bereich	4.51 – 25.00°	
Indizes	-47 ≤ h ≤ 47, -6 ≤ k ≤ 6, -20 ≤ l ≤ 21	
Zahl der gemessenen Reflexe	28680	
Zahl der unabhängigen Reflexe	7367 [R _(int) = 0.1281]	
Vollständigkeit zu Theta = 25.00°	98.6%	
Absorptionskorrektur	Integration	
T _{max} , T _{min}	0.7397 und 0.5223	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	281	
Goof	1.023	
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0967, wR ₂ = 0.2517	
R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe)	R ₁ = 0.1710, wR ₂ = 0.2801	
Restelektronendichte	1.643 und -0.918 e·Å ⁻³	

Tabelle A2. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3][\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOO}]$.

	x	y	z	U(eq)
Te(1)	3672(1)	-3293(2)	3114(1)	76(1)
C(11)	3248(3)	-3580(20)	2308(7)	80(3)
C(12)	3006(3)	-1883(19)	2238(8)	80(3)
C(13)	2732(3)	-2069(19)	1700(8)	80(3)
C(14)	2700(3)	-3950(20)	1231(7)	80(3)
C(15)	2942(3)	-5646(19)	1301(7)	80(3)
C(16)	3216(3)	-5461(19)	1840(8)	80(3)
C(1)	3860(5)	-150(30)	2665(12)	72(6)
C(2)	4228(5)	-180(30)	2605(11)	66(5)
C(3)	4333(5)	-1860(30)	2050(10)	59(5)
N(1)	4702(4)	-1740(20)	1962(8)	62(4)
Te(2)	3991(1)	-8445(2)	5553(1)	72(1)
C(31)	3539(3)	-6990(30)	5041(8)	89(3)
C(32)	3426(4)	-4900(20)	5269(8)	89(3)
C(33)	3130(4)	-4000(20)	4923(8)	89(3)
C(34)	2947(3)	-5180(20)	4348(8)	89(3)
C(35)	3060(4)	-7270(20)	4120(8)	89(3)
C(36)	3356(4)	-8180(20)	4466(8)	89(3)
C(21)	4272(4)	-7370(30)	4697(10)	55(4)
C(22)	4426(4)	-5040(30)	4793(10)	54(4)
C(23)	4662(5)	-4540(30)	4202(9)	53(4)
N(2)	4815(4)	-2310(20)	4353(8)	60(4)
O(1)	5076(3)	-2399(19)	3309(6)	54(3)
O(2)	5186(3)	388(19)	4161(7)	57(3)
C(24)	5029(5)	-1410(30)	3924(10)	54(4)
Te(3)	1276(1)	-7300(2)	3908(1)	70(1)
C(51)	1714(3)	-7010(20)	3386(8)	82(3)
C(52)	1946(4)	-8770(20)	3442(8)	82(3)
C(53)	2239(3)	-8540(20)	3113(8)	82(3)
C(54)	2300(3)	-6570(20)	2729(8)	82(3)
C(55)	2068(4)	-4810(20)	2674(8)	82(3)
C(56)	1774(3)	-5040(20)	3002(9)	82(3)
C(41)	1098(5)	-10110(30)	3257(11)	76(6)
C(42)	714(5)	-10010(30)	2961(10)	58(5)
C(43)	649(5)	-8200(30)	2411(11)	61(5)
N(3)	274(1)	-8149(2)	2116(1)	58(4)
Te(4)	1073(1)	-13269(2)	1108(1)	75(1)

C(71)	1493(3)	-11520(20)	832(9)	89(3)
C(72)	1596(4)	-9450(20)	1154(8)	89(3)
C(73)	1876(4)	-8360(20)	940(8)	89(3)
C(74)	2052(3)	-9340(20)	404(8)	89(3)
C(75)	1949(4)	-11410(20)	83(8)	89(3)
C(76)	1669(4)	-12496(19)	297(8)	89(3)
C(61)	762(5)	-12350(30)	131(11)	61(5)
C(62)	596(5)	-10020(30)	141(10)	56(5)
C(63)	363(4)	-9530(30)	-554(10)	55(4)
N(4)	197(4)	-7390(20)	-518(8)	59(4)
C(64)	-21(5)	-6560(30)	-1058(11)	56(5)
O(3)	-57(3)	-7592(19)	-1701(6)	56(3)
O(4)	-177(3)	-4706(18)	-941(6)	56(3)

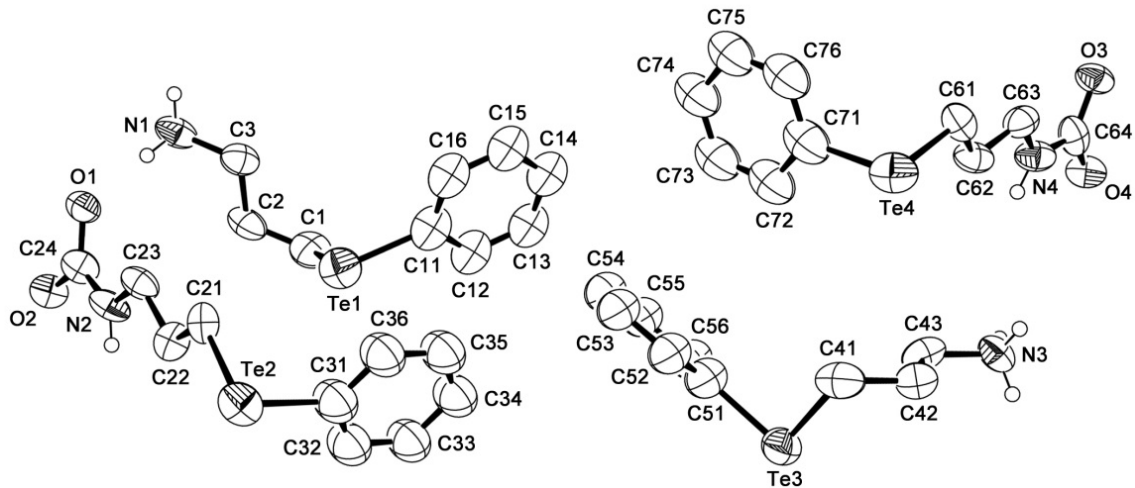


Abbildung A1. Ellipsoiddarstellung von $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3][\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOO}]$. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

[PhTe^{IV}Cl₂(CH₂)₃NH₃]Cl (25)**Tabelle A3.** Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [PhTe^{IV}Cl₂(CH₂)₃NH₃]Cl.

Summenformel	C ₉ H ₁₄ Cl ₃ NTe	
M (g/mol)	370.16	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Elementarzelle	a = 15.500(2) Å	α = 90°
	b = 9.399(1) Å	β = 94.02(1)°
	c = 9.161(1) Å	γ = 90°
Volumen	1331.3(3) Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.847 g/cm ³	
Linearer Absorptionskoeffizient	2.802 mm ⁻¹	
F(000)	712	
Kristallform	Block	
Kristallfarbe	Farblos	
Kristallgröße	0.04 x 0.02 x 0.01 mm ³	
Diffraktometer	STOE IPDS 2T	
Theta-Bereich	4.53 – 29.26°	
Indizes	-21 ≤ h ≤ 19, -12 ≤ k ≤ 12, -12 ≤ l ≤ 12	
Zahl der gemessenen Reflexe	11149	
Zahl der unabhängigen Reflexe	3578 [R _(int) = 0.0948]	
Vollständigkeit zu Theta = 29.26°	98.6%	
Absorptionskorrektur	Integration	
T _{max} , T _{min}	0.9421 und 0.8208	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	97	
Goof	0.853	
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0527, wR ₂ = 0.1057	
R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe)	R ₁ = 0.1331, wR ₂ = 0.1327	
Restelektronendichte	0.925 und -1.732 e·Å ⁻³	

Tabelle A4. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Cl}$.

	x	y	z	U(eq)
Te(1)	2748(1)	-5863(1)	3450(1)	40(1)
Cl(1)	3479(2)	-4032(3)	2008(2)	62(1)
Cl(2)	1964(2)	-7650(3)	4911(3)	69(1)
N(1)	4524(5)	-4444(7)	8036(7)	54(2)
C(1)	3232(6)	-4694(9)	5346(8)	46(2)
C(2)	3185(6)	-5463(9)	6796(8)	47(2)
C(3)	3573(6)	-4575(9)	8061(8)	46(2)
Cl(3)	5344(1)	-2341(2)	498(2)	46(1)
C(11)	1611(9)	-4521(18)	3090(20)	111(4)
C(12)	884(11)	-5083(15)	2320(20)	111(4)
C(13)	146(9)	-4254(19)	2070(20)	111(4)
C(14)	134(9)	-2864(19)	2590(20)	111(4)
C(15)	861(11)	-2302(15)	3360(20)	111(4)
C(16)	1599(9)	-3131(19)	3610(20)	111(4)
C(21)	1553(7)	-4807(17)	3108(13)	74(3)
C(22)	1009(8)	-4774(17)	4251(11)	74(3)
C(23)	176(8)	-4229(18)	4022(11)	74(3)
C(24)	-111(7)	-3716(18)	2650(13)	74(3)
C(25)	433(8)	-3749(17)	1507(10)	74(3)
C(26)	1265(8)	-4294(18)	1736(12)	74(3)

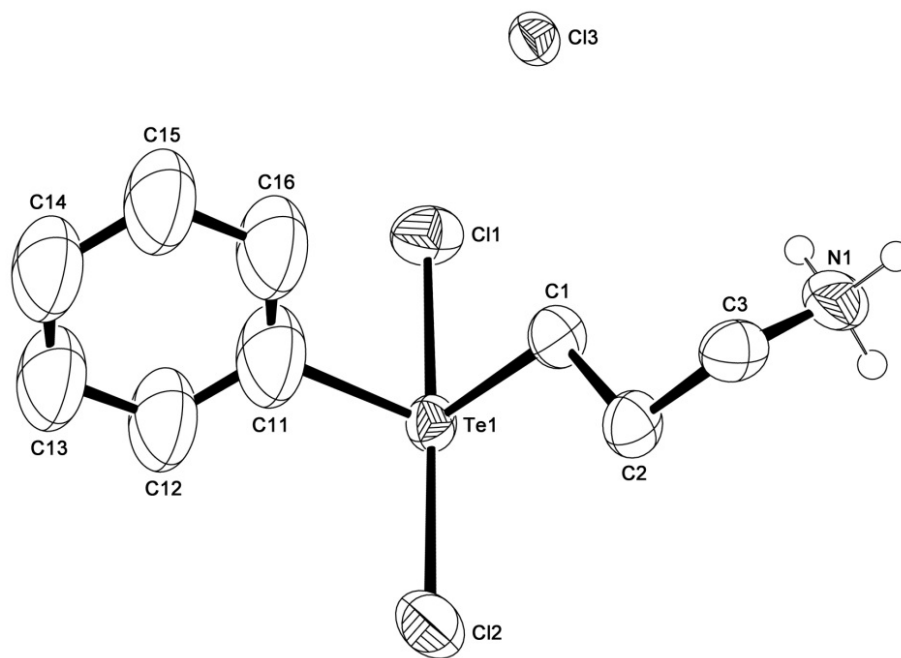


Abbildung A2. Ellipsoiddarstellung von [PhTe^{IV}Cl₂(CH₂)₃NH₃]Cl. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

[PhTe^{IV}Br₂(CH₂)₃NH₃]Br (26)**Tabelle A5.** Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [PhTe^{IV}Br₂(CH₂)₃NH₃]Br.

Summenformel	C ₉ H ₁₄ Br ₃ NTe	
M (g/mol)	503.54	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Elementarzelle	a = 15.916(2) Å	α = 90°
	b = 9.704(2) Å	β = 94.90(2)°
	c = 9.359(2) Å	γ = 90°
Volumen	1440.2(3) Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	2.322 g/cm ³	
Linearer Absorptionskoeffizient	10.357 mm ⁻¹	
F(000)	928	
Kristallform	Platte	
Kristallfarbe	Farblos	
Kristallgröße	0.28 x 0.25 x 0.03 mm ³	
Diffraktometer	STOE IPDS 2T	
Theta-Bereich	3.22 – 29.21°	
Indizes	-21 ≤ h ≤ 21, -13 ≤ k ≤ 13, -12 ≤ l ≤ 11	
Zahl der gemessenen Reflexe	10942	
Zahl der unabhängigen Reflexe	3886 [R _(int) = 0.0596]	
Vollständigkeit zu Theta = 29.21°	99.2%	
Absorptionskorrektur	Integration	
T _{max} , T _{min}	0.5581 und 0.0850	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	98	
Goof	0.893	
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0426, wR ₂ = 0.1052	
R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe)	R ₁ = 0.0689, wR ₂ = 0.1153	
Restelektronendichte	1.152 und -0.868 e·Å ⁻³	

Tabelle A6. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Br}$.

	x	y	z	U(eq)
Te(1)	2702(1)	-4161(1)	-1534(1)	33(1)
Br(1)	3466(1)	-6028(1)	-3041(1)	51(1)
Br(2)	1903(1)	-2242(1)	-87(1)	60(1)
N(1)	4490(4)	-5428(7)	2964(6)	50(2)
C(1)	3201(4)	-5252(7)	361(6)	36(1)
C(2)	3157(4)	-4499(7)	1772(6)	39(1)
C(3)	3563(5)	-5306(8)	3032(6)	44(2)
Br(3)	4663(1)	-2295(1)	4586(1)	40(1)
C(11)	1532(5)	-5179(13)	-1838(9)	82(2)
C(12)	1221(6)	-5657(14)	-3181(8)	82(2)
C(13)	415(6)	-6213(13)	-3374(7)	82(2)
C(14)	-81(5)	-6292(13)	-2224(9)	82(2)
C(15)	229(6)	-5814(13)	-881(8)	82(2)
C(16)	1036(6)	-5258(12)	-688(7)	82(2)
C(21)	1588(8)	-5464(14)	-1832(18)	55(2)
C(22)	849(9)	-4934(12)	-2519(18)	55(2)
C(23)	147(7)	-5777(15)	-2782(18)	55(2)
C(24)	184(7)	-7150(14)	-2357(17)	55(2)
C(25)	923(9)	-7680(12)	-1669(17)	55(2)
C(26)	1625(7)	-6837(15)	-1407(17)	55(2)

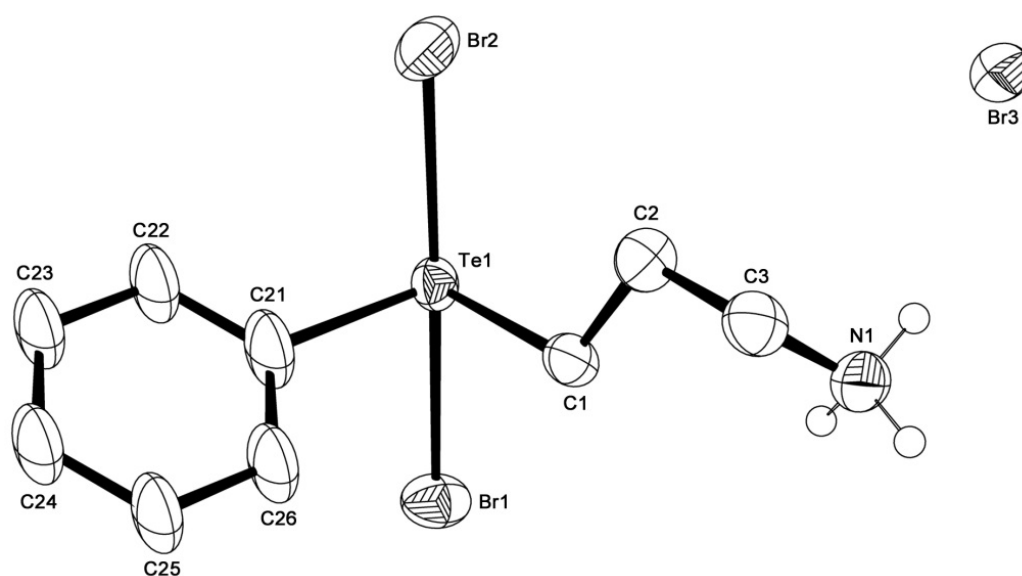


Abbildung A3. Ellipsoiddarstellung von $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Br}$. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

[Pd^{II}Cl(L¹-κN,N',Te)] (29)**Tabelle A7.** Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Pd^{II}Cl(L¹-κN,N',Te)] · 1/4 MeOH · 1/8 H₂O.

Summenformel	C _{15,25} H _{16,25} ClN ₂ O _{1,38} PdTe	
M (g/mol)	519.00	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Elementarzelle	a = 14.700(2) Å	α = 114.27(2)°
	b = 17.132(2) Å	β = 107.55(2)°
	c = 18.545(2) Å	γ = 109.59(2)°
Volumen	3446.6(7) Å ³	
Z	8	
Berechnete Dichte	2.000 g/cm ³	
Linearer Absorptionskoeffizient	2.894 mm ⁻¹	
F(000)	1982	
Kristallform	Nadel	
Kristallfarbe	Rot	
Kristallgröße	0.46 x 0.08 x 0.05 mm ³	
Diffraktometer	STOE IPDS 2T	
Theta-Bereich	3.32 – 29.38°	
Indizes	-20 ≤ h ≤ 20, -23 ≤ k ≤ 23, -25 ≤ l ≤ 24	
Zahl der gemessenen Reflexe	40701	
Zahl der unabhängigen Reflexe	18471 [R _(int) = 0.0700]	
Vollständigkeit zu Theta = 29.38°	97.2%	
Absorptionskorrektur	Integration	
T _{max} , T _{min}	0.8688 und 0.3495	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	805	
Goof	0.880	
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0438, wR ₂ = 0.0939	
R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe)	R ₁ = 0.0901, wR ₂ = 0.1055	
Restelektronendichte	1.216 und -1.360 e·Å ⁻³	

Tabelle A8. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{L}^1\text{-}\kappa\text{N},\text{N}',\text{Te})] \cdot \frac{1}{4} \text{MeOH} \cdot \frac{1}{8} \text{H}_2\text{O}$.

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	2769(1)	3032(1)	7657(1)	39(1)
Cl(1)	3519(1)	3445(1)	6829(1)	49(1)
Te(1)	1767(1)	1222(1)	6299(1)	41(1)
N(1)	2270(4)	2773(4)	8475(4)	44(1)
N(2)	3597(4)	4501(4)	8768(4)	45(1)
C(1)	867(5)	408(5)	6718(5)	52(2)
C(2)	1491(6)	908(5)	7736(5)	56(2)
C(3)	1505(6)	1848(6)	8322(5)	61(2)
C(4)	2681(5)	3606(6)	9295(5)	50(2)
O(1)	2477(5)	3638(4)	9916(3)	67(1)
C(5)	3437(5)	4567(5)	9465(4)	48(2)
C(6)	3959(7)	5494(6)	10268(5)	64(2)
C(7)	4626(7)	6365(7)	10364(6)	74(2)
C(8)	4774(6)	6281(6)	9646(6)	67(2)
C(9)	4241(6)	5337(5)	8854(5)	55(2)
C(11)	3097(5)	950(5)	6681(4)	42(1)
C(12)	2808(6)	-32(6)	6372(5)	59(2)
C(13)	3667(8)	-224(7)	6584(6)	71(2)
C(14)	4773(8)	549(8)	7076(6)	77(3)
C(15)	5039(6)	1503(7)	7371(6)	76(2)
C(16)	4199(5)	1724(6)	7180(5)	55(2)
Pd(2)	3759(1)	1145(1)	3107(1)	38(1)
Cl(2)	5159(1)	2628(1)	3463(1)	50(1)
Te(2)	4085(1)	2276(1)	4679(1)	42(1)
N(3)	2603(4)	-181(4)	2771(4)	49(1)
N(4)	3510(4)	195(4)	1831(4)	45(1)
C(21)	3010(5)	1259(5)	4841(5)	52(2)
C(22)	2786(6)	200(6)	4292(5)	57(2)
C(23)	2034(6)	-372(6)	3266(5)	61(2)
C(24)	2237(5)	-1005(5)	1946(5)	51(2)
O(2)	1514(4)	-1894(4)	1604(4)	71(1)
C(25)	2767(5)	-787(5)	1438(4)	47(1)
C(26)	2498(7)	-1538(6)	596(6)	66(2)
C(27)	3021(7)	-1276(7)	160(6)	73(2)
C(28)	3759(7)	-286(7)	541(6)	68(2)
C(29)	3997(5)	438(6)	1397(5)	51(2)
C(31)	5526(5)	2365(5)	5521(5)	49(2)

C(32)	5943(6)	1814(5)	5140(5)	61(2)
C(33)	6859(8)	1865(8)	5694(8)	93(3)
C(34)	7327(7)	2448(8)	6631(8)	92(3)
C(35)	6920(8)	2989(8)	7017(6)	89(3)
C(36)	6006(6)	2977(6)	6471(5)	67(2)
Pd(3)	9116(1)	6578(1)	3408(1)	44(1)
Cl(3)	10319(1)	8263(1)	4018(1)	52(1)
Te(3)	9023(1)	7283(1)	4855(1)	44(1)
N(5)	8174(6)	5096(4)	2855(4)	62(2)
N(6)	9175(4)	6005(4)	2225(4)	46(1)
C(41)	7947(6)	5959(5)	4720(5)	57(2)
C(42)	8010(12)	5066(8)	4172(9)	67(2)
C(42A)	7420(30)	4990(20)	3760(20)	67(2)
C(43)	7429(12)	4584(9)	3123(9)	67(2)
C(43A)	8050(30)	4700(30)	3450(20)	67(2)
C(44)	8085(6)	4483(5)	2074(5)	58(2)
O(3)	7567(5)	3544(4)	1614(4)	83(2)
C(45)	8601(5)	4991(5)	1686(5)	49(2)
C(46)	8494(7)	4458(6)	842(6)	68(2)
C(47)	9010(7)	4991(7)	550(6)	70(2)
C(48)	9601(6)	6007(6)	1075(5)	60(2)
C(49)	9663(5)	6513(6)	1916(5)	55(2)
C(51)	10523(5)	7524(5)	5798(5)	55(2)
C(52)	10833(6)	8018(7)	6716(6)	73(2)
C(53)	11789(8)	8128(9)	7323(7)	100(4)
C(54)	12393(7)	7775(9)	7012(9)	102(4)
C(55)	12088(8)	7316(8)	6130(9)	98(3)
C(56)	11126(7)	7153(7)	5480(7)	79(2)
Pd(4)	2156(1)	1778(1)	2184(1)	40(1)
Cl(4)	1473(1)	1619(1)	3130(1)	47(1)
Te(4)	3417(1)	3621(1)	3509(1)	48(1)
N(7)	2614(4)	1829(5)	1264(4)	52(1)
N(8)	1142(4)	265(4)	1115(3)	43(1)
C(61)	4200(6)	4304(6)	2946(6)	66(2)
C(62)	3511(6)	3674(6)	1902(6)	69(2)
C(63)	3472(6)	2718(6)	1409(6)	62(2)
C(64)	2100(5)	943(6)	468(5)	49(2)
O(4)	2220(4)	790(4)	-204(4)	68(1)
C(65)	1287(5)	82(5)	387(4)	47(2)
C(66)	687(6)	-897(6)	-391(5)	58(2)
C(67)	-38(6)	-1682(6)	-424(5)	60(2)

C(68)	-170(5)	-1473(6)	337(5)	56(2)
C(69)	436(5)	-493(5)	1099(5)	49(2)
C(71)	2268(5)	4129(5)	3399(4)	45(1)
C(72)	1121(5)	3466(5)	2833(4)	49(2)
C(73)	433(6)	3854(6)	2820(6)	62(2)
C(74)	862(7)	4867(7)	3351(6)	69(2)
C(75)	2004(7)	5524(6)	3931(7)	75(2)
C(76)	2705(6)	5136(5)	3937(6)	63(2)
O(5)	7765(8)	5067(7)	8805(6)	55(2)
C(80)	8649(11)	5564(9)	8746(8)	47(3)
O(6)	6035(6)	8634(5)	439(5)	35(2)
C(90)	6103(11)	9324(11)	1173(8)	52(3)
O(7)	5699(6)	1923(7)	1159(5)	47(2)

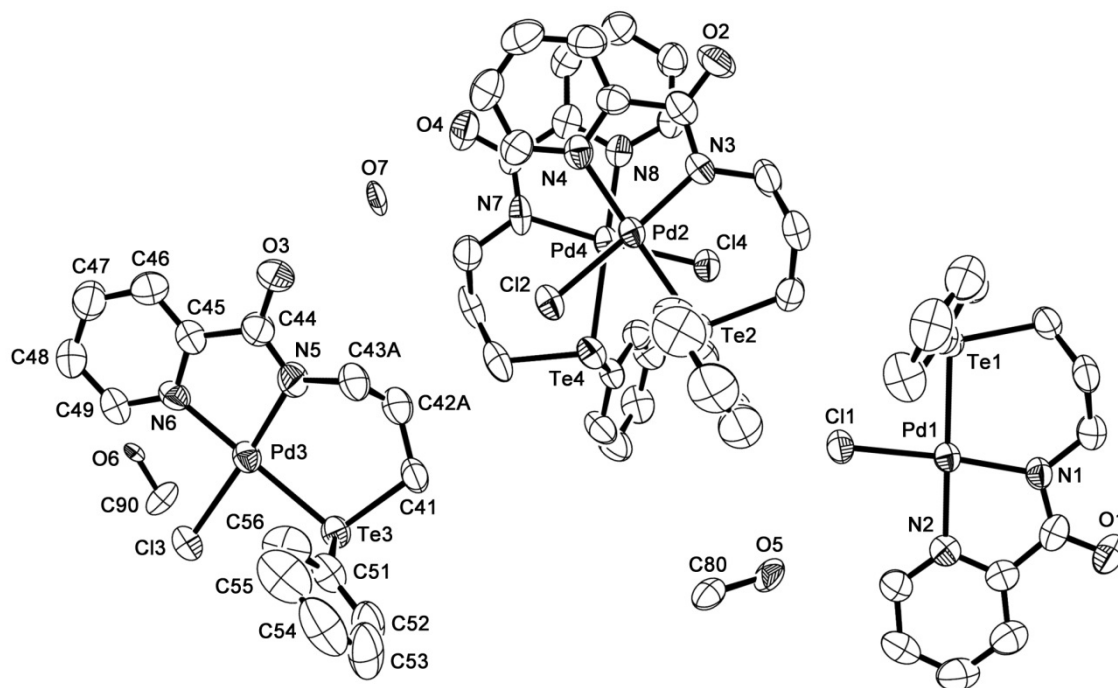


Abbildung A4. Ellipsoiddarstellung von $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{L}^1\text{-}\kappa\text{N},\text{N}',\text{Te})] \cdot \frac{1}{4} \text{MeOH} \cdot \frac{1}{8} \text{H}_2\text{O}$. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde nur ein Molekül vollständig beschriftet.

[Pt^{II}Cl(L¹-κN,N',Te)] (30)**Tabelle A9.** Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Pt^{II}Cl(L¹-κN,N',Te)].

Summenformel	C ₁₅ H ₁₅ ClN ₂ OPtTe	
M (g/mol)	597.43	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Elementarzelle	a = 10.654(2) Å	α = 90°
	b = 15.693(2) Å	β = 108.61(2)°
	c = 9.927(2) Å	γ = 90°
Volumen	1572.9(5) Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	2.523 g/cm ³	
Linearer Absorptionskoeffizient	10.907 mm ⁻¹	
F(000)	1096	
Kristallform	Hexagonale Platte	
Kristallfarbe	Gelb	
Kristallgröße	0.12 x 0.09 x 0.03 mm ³	
Diffraktometer	STOE IPDS 2T	
Theta-Bereich	3.29 – 29.19°	
Indizes	-14 ≤ h ≤ 14, -21 ≤ k ≤ 18, -10 ≤ l ≤ 13	
Zahl der gemessenen Reflexe	10414	
Zahl der unabhängigen Reflexe	4223 [R _(int) = 0.0607]	
Vollständigkeit zu Theta = 29.19°	99.1%	
Absorptionskorrektur	Integration	
T _{max} , T _{min}	0.6197 und 0.3321	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	190	
Goof	0.842	
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0345, wR ₂ = 0.0493	
R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe)	R ₁ = 0.0742, wR ₂ = 0.0543	
Restelektronendichte	1.150 und -2.333 e · Å ⁻³	

Tabelle A10. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{L}^1\text{-}\kappa\text{N},\text{N}',\text{Te})]$.

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	-8043(1)	-398(1)	-3813(1)	25(1)
Te(1)	-9080(1)	862(1)	-2987(1)	28(1)
Cl(1)	-6699(2)	622(1)	-4360(2)	41(1)
O(1)	-9101(5)	-2850(3)	-3251(7)	53(2)
N(1)	-9029(5)	-1366(4)	-3267(6)	29(1)
N(2)	-7214(5)	-1400(4)	-4568(6)	28(1)
C(1)	-10501(6)	235(4)	-2243(8)	32(2)
C(2)	-10053(7)	-634(4)	-1610(8)	30(2)
C(3)	-10114(7)	-1334(5)	-2661(8)	33(2)
C(4)	-8643(7)	-2152(4)	-3501(8)	33(2)
C(5)	-7604(7)	-2176(5)	-4205(8)	34(2)
C(6)	-7071(8)	-2926(5)	-4520(10)	43(2)
C(7)	-6141(7)	-2885(6)	-5235(10)	49(2)
C(8)	-5784(7)	-2105(5)	-5633(9)	43(2)
C(9)	-6332(6)	-1368(5)	-5273(8)	35(2)
C(11)	-7730(6)	1021(4)	-889(7)	30(2)
C(12)	-6878(6)	361(5)	-234(8)	40(2)
C(13)	-6121(7)	443(6)	1204(9)	49(2)
C(14)	-6222(8)	1177(6)	1918(10)	53(2)
C(15)	-7018(8)	1830(6)	1268(9)	52(2)
C(16)	-7783(7)	1757(5)	-158(8)	39(2)

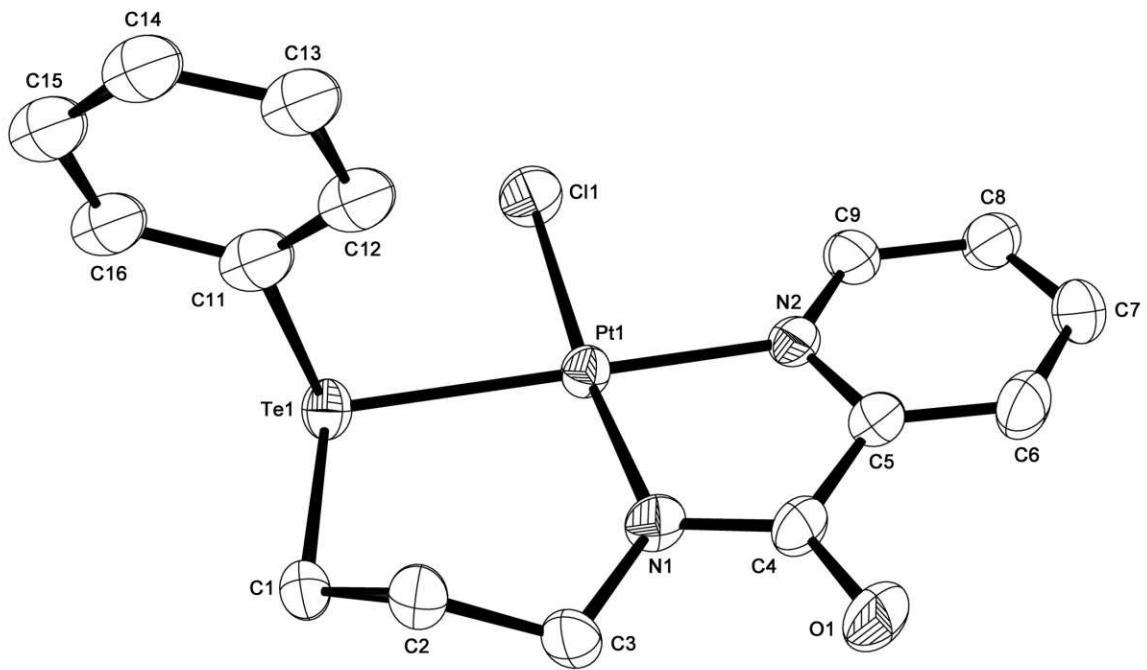


Abbildung A5. Ellipsoiddarstellung von $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{L}^1\text{-}\kappa\text{N,N}',\text{Te})]$. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle A11. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von
 $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{L}^1\text{-}\kappa\text{N},\text{N}',\text{Te})] \cdot \frac{1}{8} \text{MeOH} \cdot \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$.

Summenformel	$\text{C}_{15.13}\text{H}_{15.38}\text{ClN}_2\text{O}_{1.38}\text{PtTe}$	
M (g/mol)	605.31	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Elementarzelle	$a = 16.058(2)$ Å	$\alpha = 78.61(2)^\circ$
	$b = 18.527(2)$ Å	$\beta = 84.69(2)^\circ$
	$c = 26.200(2)$ Å	$\gamma = 63.92(2)^\circ$
Volumen	$6863.0(2)$ Å ³	
Z	16	
Berechnete Dichte	2.343 g/cm ³	
Linearer Absorptionskoeffizient	10.003 mm ⁻¹	
F(000)	4449	
Kristallform	Platte	
Kristallfarbe	Rot	
Kristallgröße	0.12 x 0.07 x 0.04 mm ³	
Diffraktometer	STOE IPDS 2T	
Theta-Bereich	3.17 – 26.84°	
Indizes	$-20 \leq h \leq 20, -23 \leq k \leq 23, -33 \leq l \leq 30$	
Zahl der gemessenen Reflexe	60838	
Zahl der unabhängigen Reflexe	28978 [$R_{(\text{int})} = 0.1419$]	
Vollständigkeit zu Theta = 26.84°	98.3%	
Absorptionskorrektur	Integration	
$T_{\text{max}}, T_{\text{min}}$	0.3156 und 0.1691	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	809	
Goof	0.558	
R_1 / wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0443, wR_2 = 0.0550$	
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	$R_1 = 0.2404, wR_2 = 0.0800$	
Restelektronendichte	2.720 und -1.490 e·Å ⁻³	

Tabelle A12. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{L}^1\text{-}\kappa\text{N},\text{N}',\text{Te})] \cdot \frac{1}{8} \text{MeOH} \cdot \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$.

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	7829(1)	303(1)	9800(1)	36(1)
Cl(1)	6871(6)	1556(6)	10049(4)	44(2)
Te(1)	6508(1)	-69(1)	10098(1)	44(1)
N(1)	8693(15)	-731(13)	9606(9)	41(6)
N(2)	8872(14)	576(13)	9564(9)	35(5)
C(1)	7060(18)	-1310(15)	10064(12)	50(7)
C(2)	7995(18)	-1700(18)	10144(14)	69(9)
C(3)	8667(19)	-1516(16)	9660(13)	56(8)
C(4)	9452(18)	-791(16)	9425(11)	46(7)
O(1)	10214(12)	-1336(11)	9258(8)	64(5)
C(5)	9690(20)	22(19)	9376(13)	58(9)
C(6)	10393(17)	157(17)	9177(11)	42(7)
C(7)	10495(19)	809(17)	9192(12)	53(8)
C(8)	9658(18)	1488(18)	9337(13)	51(8)
C(9)	8870(20)	1361(17)	9530(13)	47(8)
C(11)	6597(13)	-243(12)	10927(8)	22(5)
C(12)	7146(18)	3(16)	11171(12)	43(7)
C(13)	7190(20)	-171(18)	11750(15)	64(9)
C(14)	6541(19)	-491(17)	12010(14)	64(8)
C(15)	5993(17)	-672(15)	11761(11)	54(7)
C(16)	6001(17)	-552(16)	11217(11)	59(7)
Pt(2)	6932(1)	1266(1)	8672(1)	39(1)
Cl(2)	6575(5)	162(4)	8715(3)	47(2)
Te(2)	5345(2)	1943(2)	9074(1)	42(1)
N(3)	7319(14)	2165(13)	8579(9)	43(5)
N(4)	8226(14)	740(14)	8352(10)	45(6)
C(21)	5200(20)	3092(19)	9144(14)	66(10)
C(22)	5710(12)	3404(11)	8609(8)	26(5)
C(23)	6849(14)	2920(13)	8714(10)	39(6)
C(24)	8120(20)	2039(19)	8347(14)	66(9)
O(2)	8456(13)	2596(13)	8237(9)	76(6)
C(25)	8624(18)	1266(17)	8209(12)	49(7)
C(26)	9530(19)	910(18)	7929(12)	68(8)
C(27)	9990(20)	234(19)	7843(14)	71(9)
C(28)	9516(15)	-236(14)	7963(10)	46(6)
C(29)	8610(16)	-15(15)	8213(11)	45(7)
C(31)	4476(14)	2350(14)	8416(11)	38(6)

C(33)	2970(19)	3066(17)	8019(9)	65(8)
C(32)	3498(14)	2801(15)	8488(11)	53(7)
C(34)	3437(17)	2953(16)	7531(11)	65(8)
C(35)	4386(17)	2472(18)	7466(13)	98(11)
C(36)	4900(20)	2254(17)	7931(11)	57(8)
Pt(3)	3403(1)	1337(1)	6309(1)	45(1)
Cl(3)	3975(5)	2303(4)	6089(3)	50(2)
Te(3)	4862(2)	423(2)	5892(1)	47(1)
N(5)	2858(15)	550(14)	6555(10)	54(6)
N(6)	2189(12)	2081(12)	6606(9)	38(5)
C(41)	4683(19)	-676(17)	5988(13)	49(8)
C(42)	3720(20)	-610(20)	6229(15)	99(11)
C(43)	3490(40)	-350(30)	6760(20)	210(20)
C(44)	2080(20)	850(18)	6817(13)	61(8)
O(3)	1634(12)	435(11)	7065(8)	69(5)
C(45)	1687(17)	1716(15)	6832(11)	38(7)
C(46)	809(19)	2150(17)	7071(12)	61(8)
C(47)	588(18)	2958(16)	7056(12)	49(7)
C(48)	1035(18)	3295(19)	6834(13)	65(8)
C(49)	1895(16)	2881(15)	6617(11)	42(6)
C(51)	5907(17)	-76(16)	6479(12)	48(7)
C(52)	6849(14)	-430(15)	6308(12)	73(9)
C(53)	7334(18)	-750(15)	6792(9)	60(8)
C(54)	7097(19)	-649(17)	7316(11)	75(9)
C(55)	6146(18)	-160(20)	7423(15)	99(12)
C(56)	5610(20)	79(18)	6965(12)	63(9)
Pt(4)	2427(1)	2209(1)	5140(1)	37(1)
Cl(4)	3259(6)	901(6)	4933(4)	45(2)
Te(4)	3807(1)	2455(1)	4777(1)	42(1)
N(7)	1600(14)	3295(13)	5304(10)	45(6)
N(8)	1351(16)	2008(15)	5432(10)	53(7)
C(61)	3382(16)	3689(14)	4795(11)	45(7)
C(62)	2379(18)	4174(17)	4741(12)	54(7)
C(63)	1718(18)	4083(15)	5196(12)	47(7)
C(64)	828(19)	3430(16)	5486(12)	43(7)
O(4)	165(11)	4045(11)	5632(8)	52(5)
C(65)	546(18)	2696(17)	5606(12)	43(7)
C(66)	-210(20)	2610(17)	5819(12)	53(8)
C(67)	-196(17)	1800(16)	5897(11)	51(7)
C(68)	445(17)	1239(16)	5689(11)	39(7)
C(69)	1170(20)	1360(20)	5523(14)	58(9)

C(71)	3570(17)	2690(16)	3953(12)	50(8)
C(72)	2973(15)	2501(14)	3741(10)	28(6)
C(73)	2860(20)	2608(19)	3233(14)	55(8)
C(74)	3272(17)	3038(15)	2893(12)	50(7)
C(75)	3940(20)	3206(18)	3072(13)	75(9)
C(76)	4068(16)	3066(14)	3610(11)	50(7)
Pt(5)	7882(1)	2869(1)	4830(1)	38(1)
Cl(5)	6932(6)	4115(5)	5082(4)	37(2)
Te(5)	6568(1)	2501(1)	5170(1)	43(1)
N(9)	8797(14)	1810(12)	4625(9)	41(6)
N(10)	8946(14)	3166(14)	4563(9)	42(6)
C(81)	7139(19)	1223(17)	5120(13)	62(8)
C(82)	8205(13)	813(12)	5106(9)	29(5)
C(83)	8610(20)	1110(20)	4639(15)	80(10)
C(84)	9637(16)	1775(16)	4454(10)	41(7)
O(5)	10280(12)	1138(11)	4332(8)	60(5)
C(85)	9680(18)	2497(16)	4409(11)	38(7)
C(86)	10495(19)	2585(18)	4246(12)	50(8)
C(87)	10495(18)	3352(16)	4183(12)	47(7)
C(88)	9758(17)	3973(17)	4326(11)	43(7)
C(89)	8980(20)	3865(17)	4507(13)	44(8)
C(91)	6829(17)	2268(16)	6010(12)	46(7)
C(92)	6390(18)	1807(16)	6314(12)	62(8)
C(93)	6546(17)	1603(15)	6829(11)	50(7)
C(94)	7028(19)	1938(17)	7074(14)	62(8)
C(95)	7380(20)	2476(17)	6672(13)	62(9)
C(96)	7264(19)	2619(18)	6171(13)	50(8)
Pt(6)	6916(1)	3807(1)	3705(1)	36(1)
Cl(6)	6565(5)	2693(4)	3768(3)	50(2)
Te(6)	5334(2)	4479(1)	4109(1)	40(1)
N(11)	7304(13)	4711(12)	3618(8)	34(5)
N(12)	8119(14)	3313(13)	3351(9)	36(6)
C(101)	5210(20)	5664(16)	4093(12)	45(8)
C(102)	5788(17)	5912(16)	3724(11)	58(8)
C(103)	6759(14)	5509(13)	3806(10)	41(6)
C(104)	8079(18)	4611(17)	3383(12)	51(7)
O(6)	8446(11)	5100(11)	3295(8)	55(5)
C(105)	8631(19)	3753(17)	3239(12)	49(7)
C(106)	9450(20)	3544(19)	3020(14)	79(10)
C(107)	9870(20)	2746(17)	2863(13)	64(8)
C(108)	9466	2176	3033	80

C(109)	8583(17)	2602(16)	3245(12)	53(7)
C(111)	4484(18)	4875(18)	3439(14)	54(8)
C(112)	3540(20)	5280(20)	3501(16)	77(10)
C(113)	2850(20)	5624(18)	3143(14)	71(9)
C(114)	3220(20)	5509(18)	2679(14)	76(9)
C(115)	4214(17)	5191(15)	2562(12)	62(8)
C(116)	4850(20)	4780(20)	2973(15)	73(10)
Pt(7)	7642(1)	5317(1)	-122(1)	36(1)
Cl(7)	6806(6)	6648(6)	54(4)	46(2)
Te(7)	6282(1)	5070(1)	292(1)	38(1)
N(13)	8439(14)	4218(13)	-262(9)	42(6)
N(14)	8764(13)	5498(12)	-420(8)	30(5)
C(121)	6737(17)	3831(15)	262(12)	55(8)
C(122)	7777(16)	3319(15)	269(11)	44(6)
C(123)	8310(20)	3482(18)	-195(15)	65(9)
C(124)	9298(16)	4097(14)	-481(9)	26(5)
O(7)	9914(12)	3417(11)	-575(8)	63(5)
C(125)	9400(20)	4860(20)	-582(14)	59(9)
C(126)	10260(20)	4857(17)	-751(12)	50(8)
C(127)	10460(20)	5455(18)	-839(12)	67(9)
C(128)	9680(20)	6170(20)	-753(16)	91(12)
C(129)	8830(20)	6210(20)	-504(13)	51(8)
C(131)	6673(14)	4799(13)	1071(10)	25(5)
C(132)	6349(18)	4287(16)	1481(12)	61(8)
C(133)	6633(17)	4142(16)	1974(11)	52(7)
C(134)	7100(20)	4589(19)	2051(15)	74(10)
C(135)	7394(18)	4944(16)	1844(12)	52(8)
C(136)	7195(18)	5144(17)	1249(13)	49(8)
Pt(8)	6599(1)	6187(1)	-1259(1)	41(1)
Cl(8)	5968(5)	5241(4)	-1039(3)	49(2)
Te(8)	5133(2)	7144(2)	-863(1)	41(1)
N(15)	7183(14)	6966(13)	-1490(9)	50(6)
N(16)	7734(14)	5451(13)	-1588(9)	49(6)
C(141)	5270(20)	8265(18)	-1021(13)	51(8)
C(142)	5803(11)	8332(10)	-1470(7)	22(4)
C(143)	6916(14)	7777(12)	-1437(9)	40(5)
C(144)	8019(19)	6658(18)	-1740(12)	55(8)
O(8)	8492(11)	6980(10)	-1929(7)	57(5)
C(145)	8372(17)	5737(16)	-1761(11)	39(7)
C(146)	9190(20)	5365(19)	-1963(13)	71(9)
C(147)	9520(20)	4550(20)	-2011(14)	81(10)

C(148)	8881(18)	4136(18)	-1805(13)	65(8)
C(149)	8081(16)	4617(15)	-1587(11)	47(7)
C(151)	4211(18)	7519(16)	-1501(12)	45(7)
C(152)	4500(20)	7450(20)	-2013(16)	77(11)
C(153)	3730(20)	7773(18)	-2383(14)	76(10)
C(154)	2784(16)	8184(14)	-2173(11)	49(6)
C(155)	2490(20)	8264(16)	-1643(12)	70(8)
C(156)	3311(19)	7961(17)	-1416(14)	68(9)
O(9)	10386(9)	53(7)	3715(6)	45(4)
C(160)	11166(14)	-181(12)	3440(9)	47(6)
O(10)	-1217(12)	5098(11)	6599(9)	57(5)
O(11)	1140(15)	-700(15)	6807(11)	66(7)
O(12)	8830(20)	8230(20)	-1891(14)	52(9)

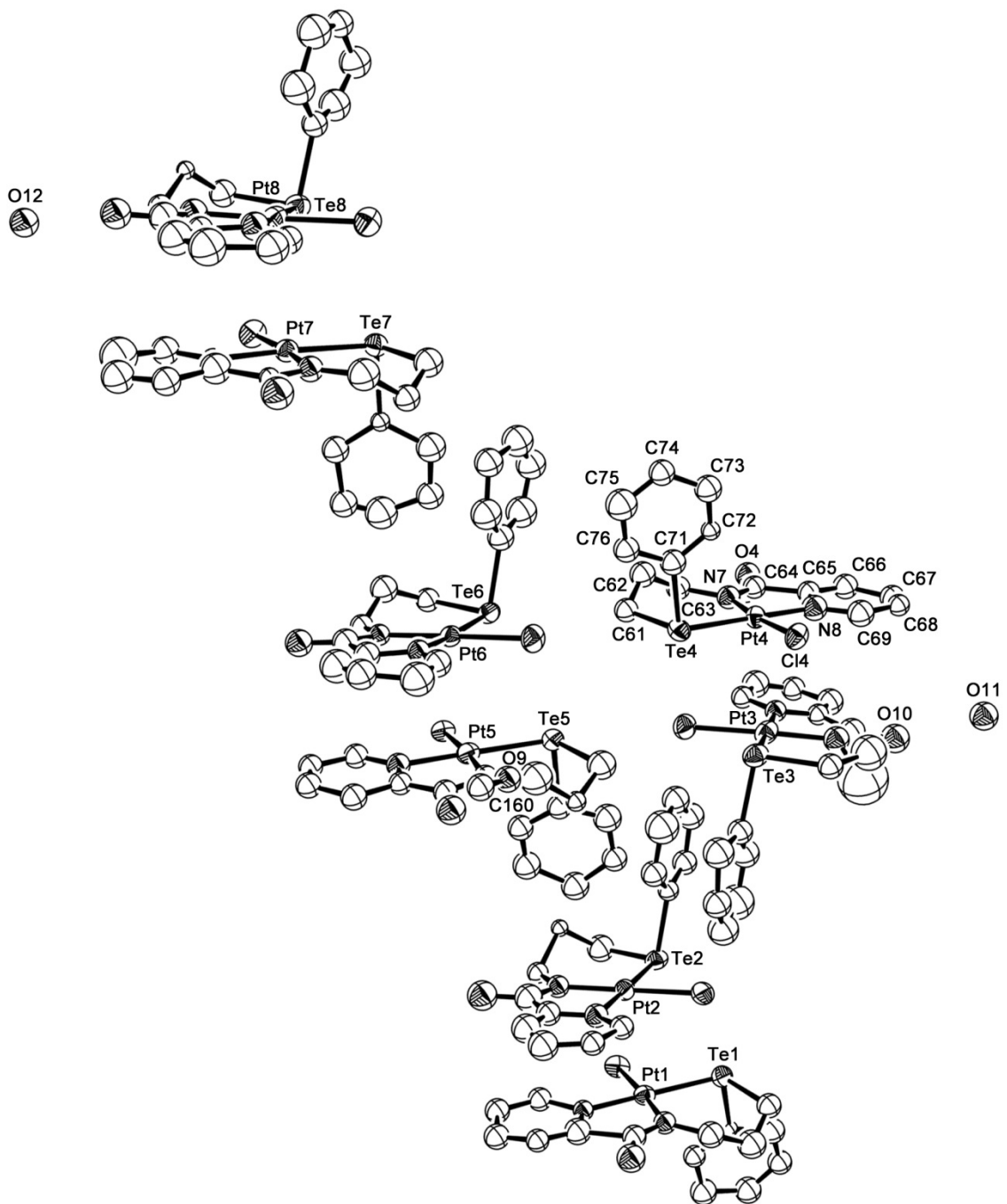


Abbildung A6. Ellipsoiddarstellung von $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{L}^1\text{-}\kappa\text{N},\text{N}',\text{Te})] \cdot \frac{1}{8} \text{MeOH} \cdot \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde nur ein Molekül vollständig beschriftet.

[Pd^{II}I₂(PhTeI-κTe)₂] (33)**Tabelle A13.** Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Pd^{II}I₂(PhTeI-κTe)₂].

Summenformel	C ₁₂ H ₁₀ I ₄ PdTe ₂	
M (g/mol)	1023.40	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Fdd2</i>	
Elementarzelle	a = 47.189(2) Å	α = 90°
	b = 16.871(2) Å	β = 90°
	c = 9.780(4) Å	γ = 90°
Volumen	7786.1(3) Å ³	
Z	16	
Berechnete Dichte	3.492 g/cm ³	
Linearer Absorptionskoeffizient	10.222 mm ⁻¹	
F(000)	7104	
Kristallform	Platte	
Kristallfarbe	Schwarz	
Kristallgröße	0.04 x 0.02 x 0.01 mm ³	
Diffraktometer	STOE IPDS 2T	
Theta-Bereich	3.23 – 26.00°	
Indizes	-55 ≤ h ≤ 57, -20 ≤ k ≤ 20, -12 ≤ l ≤ 11	
Zahl der gemessenen Reflexe	15703	
Zahl der unabhängigen Reflexe	3697 [R _(int) = 0.0483]	
Vollständigkeit zu Theta = 26.00°	99.8%	
Absorptionskorrektur	Integration	
T _{max} , T _{min}	0.2783 und 0.1849	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	172	
Goof	0.911	
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0286, wR ₂ = 0.0583	
R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe)	R ₁ = 0.0373, wR ₂ = 0.0601	
Restelektronendichte	0.586 und -0.885 e · Å ⁻³	

Tabelle A14. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{I}_2(\text{PhTeI-}\kappa\text{Te})_2]$.

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	2171(1)	2089(1)	1105(1)	36(1)
I(1)	2266(1)	1112(1)	-898(1)	44(1)
I(2)	2042(1)	3059(1)	3066(1)	46(1)
Te(1)	2245(1)	784(1)	2464(1)	41(1)
I(3)	2273(1)	1049(1)	5204(1)	50(1)
Te(2)	1974(1)	3287(1)	-235(1)	38(1)
I(4)	2015(1)	3032(1)	-2993(1)	49(1)
C(1)	1797(2)	508(6)	2404(12)	44(2)
C(2)	1620(2)	730(7)	3459(12)	51(3)
C(3)	1332(2)	568(7)	3362(15)	59(3)
C(4)	1227(2)	187(7)	2248(14)	63(3)
C(5)	1403(3)	-26(8)	1204(13)	68(4)
C(6)	1691(3)	125(7)	1284(12)	57(3)
C(11)	1535(2)	2968(5)	-178(10)	38(2)
C(12)	1449(2)	2203(6)	73(10)	40(2)
C(13)	1158(2)	2029(7)	82(12)	53(3)
C(14)	965(2)	2637(8)	-133(12)	57(3)
C(15)	1051(2)	3389(8)	-334(14)	62(3)
C(16)	1343(2)	3570(7)	-397(12)	48(2)

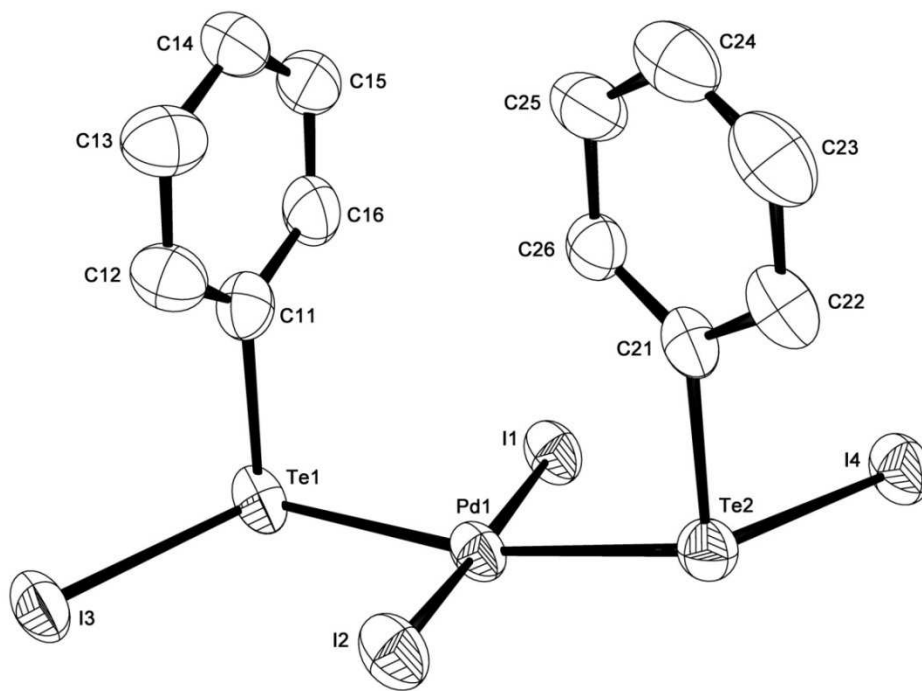


Abbildung A7. Ellipsoiddarstellung von $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{I}_2(\text{PhTeI-}\kappa\text{Te})_2]$. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

[Pt^{IV}I₃(L¹-κN,N',Te)] (34)**Tabelle A15.** Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von[Pt^{IV}I₃(L¹-κN,N',Te)] · 1^{1/2} H₂O.

Summenformel	C ₁₅ H ₁₅ I ₃ N ₂ O _{2.5} PtTe	
M (g/mol)	966.68	
Messtemperatur	296(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Elementarzelle	a = 12.447(2) Å	α = 90°
	b = 13.714(2) Å	β = 109.28(2)°
	c = 14.013(2) Å	γ = 90°
Volumen	2257.8(4) Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	2.844 g/cm ³	
Linearer Absorptionskoeffizient	11.596 mm ⁻¹	
F(000)	1712	
Kristallform	Block	
Kristallfarbe	Schwarz	
Kristallgröße	0.22 x 0.13 x 0.11 mm ³	
Diffraktometer	BRUKER APEX-II CCD	
Theta-Bereich	1.90 – 26.37°	
Indizes	-15 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 17, -17 ≤ l ≤ 17	
Zahl der gemessenen Reflexe	51089	
Zahl der unabhängigen Reflexe	4616 [R _(int) = 0.0402]	
Vollständigkeit zu Theta = 26.37°	100%	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch	
T _{max} , T _{min}	0.3619 und 0.1847	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	184	
Goof	1.044	
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0458, wR ₂ = 0.1353	
R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe)	R ₁ = 0.0581, wR ₂ = 0.1434	
Restelektronendichte	1.805 und -3.565 e·Å ⁻³	

Tabelle A16. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{I}_3(\text{L}^1\text{-}\kappa\text{N},\text{N}',\text{Te})] \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	5364(1)	8253(1)	7564(1)	35(1)
I(1)	4334(1)	8842(1)	8799(1)	79(1)
I(2)	3871(1)	9180(1)	6017(1)	53(1)
I(3)	6871(1)	7306(1)	9090(1)	52(1)
Te(1)	6661(1)	9743(1)	8274(1)	47(1)
N(1)	6178(9)	7660(7)	6638(8)	42(2)
N(2)	4370(9)	6993(7)	7049(8)	42(2)
C(1)	7669(13)	9718(11)	7298(13)	61(3)
C(2)	7207(14)	9137(11)	6363(12)	60(3)
C(3)	7186(13)	8052(11)	6495(12)	55(3)
C(4)	5822(13)	6781(9)	6267(10)	46(3)
C(5)	4771(11)	6432(8)	6460(9)	40(2)
C(6)	4233(14)	5582(10)	6055(11)	53(3)
C(7)	3238(14)	5317(11)	6222(12)	63(4)
C(8)	2832(14)	5898(12)	6813(14)	68(4)
C(9)	3418(13)	6745(11)	7231(13)	59(4)
C(11)	5692(9)	10980(6)	7658(9)	73(2)
C(12)	5559(10)	11328(7)	6694(8)	73(2)
C(13)	4914(10)	12161(7)	6339(7)	73(2)
C(14)	4403(9)	12645(6)	6948(9)	73(2)
C(15)	4537(10)	12297(7)	7912(8)	73(2)
C(16)	5181(10)	11464(7)	8267(7)	73(2)
O(1)	6274(10)	6259(8)	5799(8)	61(3)
O(20)	4763(12)	4809(8)	8916(9)	81(4)
O(30)	3790(18)	6227(13)	9628(12)	48(5)

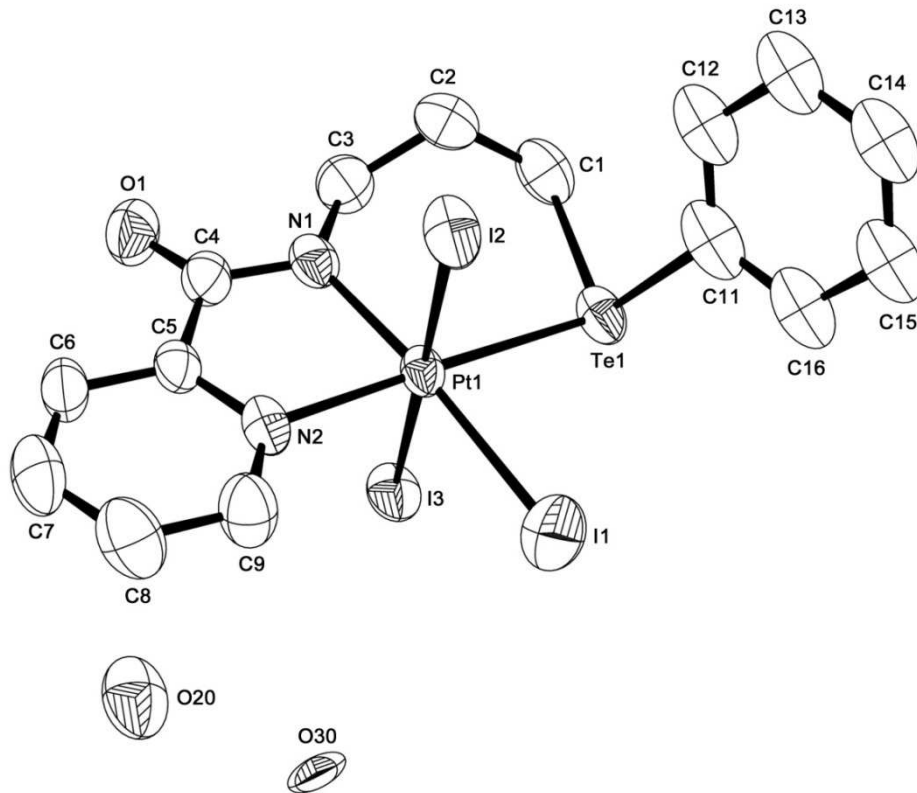


Abbildung A8. Ellipsoiddarstellung von $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{I}_3(\text{L}^1\text{-}\kappa\text{N},\text{N}',\text{Te})] \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

[Hg^{II}Cl₂(HL²-κS,Te)] (35)**Tabelle A17.** Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Hg^{II}Cl₂(HL²-κS,Te)] · 1/8 H₂O.

Summenformel	C ₂₄ H ₂₅ Cl ₂ HgN ₃ O _{0.13} STe	
M (g/mol)	788.62	
Messtemperatur	296(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Elementarzelle	a = 9.675(2) Å	α = 90.52(2)°
	b = 12.197(2) Å	β = 104.84(2)°
	c = 13.503(2) Å	γ = 111.62(2)°
Volumen	1422.4(2) Å ³	
Z	2	
Berechnete Dichte	1.841 g/cm ³	
Linearer Absorptionskoeffizient	6.693 mm ⁻¹	
F(000)	746	
Kristallform	Platte	
Kristallfarbe	Farblos	
Kristallgröße	0.65 x 0.16 x 0.08 mm ³	
Diffraktometer	BRUKER APEX-II CCD	
Theta-Bereich	1.57 – 30.56°	
Indizes	-13 ≤ h ≤ 13, -17 ≤ k ≤ 17, -18 ≤ l ≤ 19	
Zahl der gemessenen Reflexe	42613	
Zahl der unabhängigen Reflexe	8705 [R _(int) = 0.0258]	
Vollständigkeit zu Theta = 30.56°	99.7%	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch	
T _{max} , T _{min}	0.6165 und 0.0976	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	299	
Goof	1.077	
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0259, wR ₂ = 0.0971	
R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe)	R ₁ = 0.0335, wR ₂ = 0.1018	
Restelektronendichte	1.839 und -0.688 e·Å ⁻³	

Tabelle A18. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Hg}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{HL}^2\text{-}\kappa\text{S}, \text{Te})] \cdot \frac{1}{8} \text{H}_2\text{O}$.

	x	y	z	U(eq)
Hg(1)	6292(1)	6886(1)	10757(1)	39(1)
Cl(1)	5019(2)	5956(1)	12086(1)	60(1)
Cl(2)	7992(1)	9055(1)	11422(1)	60(1)
Te(1)	8395(1)	6012(1)	10413(1)	33(1)
S(1)	4065(1)	6798(1)	9298(1)	38(1)
C(11)	9590(4)	5931(4)	11947(3)	35(1)
C(12)	10883(5)	5644(4)	12094(4)	42(1)
C(13)	11685(6)	5572(5)	13091(4)	51(1)
C(14)	11225(7)	5788(5)	13912(4)	59(1)
C(15)	9948(7)	6081(7)	13768(4)	68(2)
C(16)	9126(6)	6151(6)	12783(4)	58(1)
C(1)	10111(5)	7678(4)	10246(3)	39(1)
C(2)	10579(4)	7651(4)	9255(3)	39(1)
C(3)	9306(4)	7549(4)	8288(3)	36(1)
N(1)	8836(4)	8552(3)	8274(3)	34(1)
C(4)	7455(4)	8477(3)	8332(3)	28(1)
N(2)	6498(3)	7489(3)	8538(2)	30(1)
C(5)	4971(4)	7218(3)	8340(3)	30(1)
N(3)	4111(4)	7211(3)	7391(3)	38(1)
C(6)	2475(5)	7070(6)	7196(5)	65(2)
C(21)	7099(4)	9564(3)	8173(3)	31(1)
C(22)	6194(5)	9825(4)	8711(4)	41(1)
C(23)	5755(6)	10784(4)	8482(5)	53(1)
C(24)	6226(6)	11460(4)	7752(5)	58(1)
C(25)	7158(6)	11228(4)	7226(4)	51(1)
C(26)	7600(5)	10279(4)	7436(3)	40(1)
C(31)	4719(5)	7321(4)	6516(3)	40(1)
C(32)	4672(6)	8223(5)	5903(4)	52(1)
C(33)	5204(8)	8314(6)	5055(4)	71(2)
C(34)	5793(9)	7528(8)	4817(5)	86(2)
C(35)	5867(9)	6635(7)	5423(5)	76(2)
C(36)	5322(7)	6525(5)	6277(4)	56(1)
O(10)	10000	10000	5000	45(4)

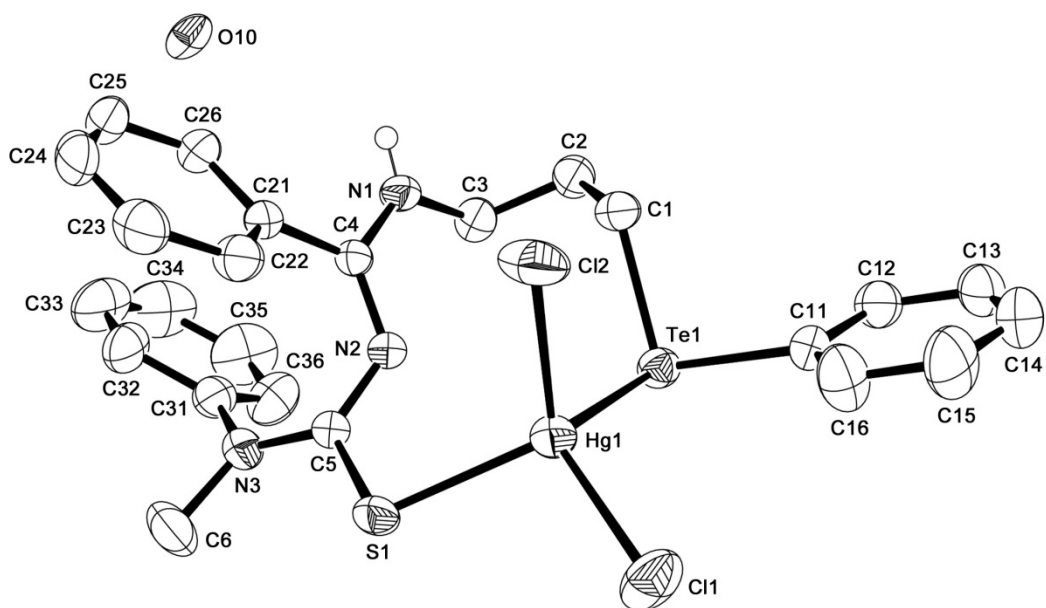


Abbildung A9. Ellipsoiddarstellung von $[\text{Hg}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{HL}^2\text{-}\kappa\text{S,Te})] \cdot \frac{1}{8} \text{H}_2\text{O}$. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

$$[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})] \text{ (36)}$$
Tabelle A19. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$.

Summenformel	$\text{C}_{228}\text{H}_{190}\text{I}_{18}\text{O}_{48}\text{Te}_{38}$	
M (g/mol)	10830.79	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Elementarzelle	$a = 22.227(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 40.261(2)$ Å	$\beta = 98.77(2)^\circ$
	$c = 39.109(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$34588.7(2)$ Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	2.080 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	4.805 mm ⁻¹	
F(000)	19488	
Kristallform	Hexagonale Platte	
Kristallfarbe	Gelb	
Kristallgröße	0.19 x 0.18 x 0.05 mm ³	
Diffraktometer	STOE IPDS 2T	
Theta-Bereich	3.12 – 25.00°	
Indizes	$-25 \leq h \leq 26, -47 \leq k \leq 47, -46 \leq l \leq 46$	
Zahl der gemessenen Reflexe	184186	
Zahl der unabhängigen Reflexe	60762 [$R_{\text{(int)}} = 0.0940$]	
Vollständigkeit zu Theta = 25.24°	99.7%	
Absorptionskorrektur	Integration	
$T_{\text{max}}, T_{\text{min}}$	0.5873 und 0.3594	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	2869	
Goof	0.772	
$R_1 / wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0553, wR_2 = 0.1168$	
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	$R_1 = 0.1243, wR_2 = 0.1338$	
Restelektronendichte	4.133 und -3.276 e·Å ⁻³	

Tabelle A20. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$.

	x	y	z	U(eq)
Te(1)	4942(1)	1648(1)	4027(1)	50(1)
O(1)	4461(4)	1341(2)	4227(2)	54(3)
O(21)	4228(4)	1938(2)	3916(2)	53(3)
C(1)	5166(7)	1884(4)	4514(4)	54(4)
C(2)	4785(9)	1882(5)	4749(5)	91(6)
C(3)	4926(10)	2029(6)	5073(5)	114(8)
C(4)	5439(10)	2171(6)	5160(5)	105(7)
C(5)	5837(10)	2187(6)	4946(5)	114(8)
C(6)	5771(9)	2035(5)	4609(4)	87(6)
Te(2)	4194(1)	852(1)	4110(1)	50(1)
O(2)	3633(4)	417(2)	4036(2)	52(3)
O(22)	3420(4)	1050(2)	4014(2)	47(2)
C(21)	4232(7)	809(3)	4646(4)	51(4)
C(22)	3724(8)	732(4)	4796(4)	72(5)
C(23)	3774(9)	705(4)	5154(4)	80(6)
C(24)	4352(9)	737(5)	5359(5)	81(5)
C(25)	4833(10)	823(7)	5211(5)	118(8)
C(26)	4784(8)	858(5)	4860(5)	85(6)
Te(3)	3769(1)	-24(1)	3884(1)	48(1)
O(3)	2931(4)	-135(2)	3814(2)	51(2)
C(31)	3819(6)	-220(4)	4382(4)	51(4)
C(32)	3456(8)	-482(5)	4446(4)	81(6)
C(33)	3446(10)	-582(6)	4783(5)	111(8)
C(34)	3797(10)	-431(5)	5063(5)	98(7)
C(35)	4179(9)	-165(5)	5000(4)	89(6)
C(36)	4197(7)	-61(4)	4656(4)	66(5)
Te(4)	2265(1)	-215(1)	3396(1)	50(1)
O(4)	1396(4)	-209(2)	3067(2)	51(2)
O(23)	1984(4)	210(2)	3510(2)	53(3)
C(41)	1859(8)	-488(4)	3750(4)	62(4)
C(42)	1458(8)	-341(5)	3942(5)	76(5)
C(43)	1222(12)	-542(7)	4168(6)	135(10)
C(44)	1377(13)	-866(7)	4244(7)	127(9)
C(45)	1804(12)	-1005(5)	4058(6)	104(7)
C(46)	2046(8)	-826(4)	3817(5)	73(5)
Te(5)	1115(1)	-445(1)	2652(1)	51(1)
O(5)	394(4)	-184(2)	2549(2)	49(2)

C(51)	652(5)	-812(2)	2902(3)	67(4)
C(52)	537(5)	-1125(3)	2757(3)	83(5)
C(53)	210(6)	-1356(2)	2918(4)	105(6)
C(54)	-3(5)	-1275(3)	3224(4)	109(6)
C(55)	112(6)	-961(4)	3369(3)	119(7)
C(56)	439(6)	-730(2)	3208(3)	92(5)
Te(6)	138(1)	184(1)	2205(1)	48(1)
O(6)	-258(4)	643(2)	1980(2)	48(2)
O(24)	331(4)	472(2)	2586(2)	49(2)
C(61)	-747(6)	40(4)	2283(4)	56(4)
C(62)	-980(7)	-237(4)	2107(5)	70(5)
C(63)	-1578(9)	-328(5)	2159(6)	94(7)
C(64)	-1889(8)	-158(6)	2374(6)	100(7)
C(65)	-1621(10)	118(5)	2549(6)	113(8)
C(66)	-1051(8)	224(5)	2494(5)	88(6)
Te(7)	-413(1)	823(1)	1526(1)	47(1)
O(7)	-552(4)	1264(2)	1676(2)	49(2)
C(71)	-1363(7)	741(4)	1458(3)	53(4)
C(72)	-1766(8)	1008(5)	1383(5)	89(6)
C(73)	-2397(8)	953(6)	1325(6)	96(7)
C(74)	-2628(9)	640(5)	1373(6)	95(7)
C(75)	-2248(8)	401(5)	1453(5)	92(6)
C(76)	-1622(8)	432(4)	1508(5)	78(5)
Te(8)	-97(1)	1701(1)	1683(1)	49(1)
O(8)	281(4)	2165(2)	1883(2)	54(3)
O(25)	83(4)	1611(2)	2163(2)	48(2)
C(81)	-949(6)	1911(3)	1686(4)	53(4)
C(82)	-1297(8)	1998(5)	1379(5)	88(6)
C(83)	-1866(9)	2151(6)	1386(7)	104(7)
C(84)	-2076(9)	2214(5)	1697(7)	100(7)
C(85)	-1715(9)	2138(5)	2007(6)	90(6)
C(86)	-1144(7)	1979(4)	2000(5)	64(5)
Te(9)	631(1)	2525(1)	1656(1)	50(1)
O(9)	849(4)	2739(2)	2097(2)	55(3)
C(91)	-190(8)	2798(4)	1558(5)	68(5)
C(92)	-340(7)	2983(4)	1265(5)	83(5)
C(93)	-891(9)	3163(6)	1221(7)	118(7)
C(94)	-1276(10)	3152(6)	1472(7)	121(7)
C(95)	-1136(8)	2969(5)	1751(6)	104(7)
C(96)	-596(8)	2784(4)	1797(6)	80(6)
Te(10)	1699(1)	2822(1)	2343(1)	49(1)

O(10)	2462(4)	2854(2)	2771(2)	51(2)
O(26)	1483(4)	2501(2)	2664(2)	45(2)
C(101)	1341(6)	3243(4)	2561(4)	53(4)
C(102)	1455(7)	3553(4)	2415(4)	64(4)
C(103)	1199(10)	3835(4)	2538(5)	92(6)
C(104)	881(9)	3816(5)	2806(6)	93(6)
C(105)	760(8)	3508(5)	2949(5)	82(5)
C(106)	1020(8)	3214(4)	2829(4)	71(5)
Te(11)	3277(1)	3011(1)	2829(1)	52(1)
O(11)	3359(4)	2828(2)	3307(2)	52(3)
C(111)	3083(7)	3485(4)	3022(4)	56(4)
C(112)	3437(8)	3754(4)	2987(5)	77(5)
C(113)	3265(10)	4045(5)	3138(6)	88(6)
C(114)	2806(9)	4074(5)	3322(6)	90(6)
C(115)	2448(9)	3809(5)	3344(6)	102(7)
C(116)	2596(8)	3508(4)	3196(4)	69(5)
Te(12)	4000(1)	2553(1)	3520(1)	56(1)
O(27)	3292(4)	2267(2)	3604(2)	55(3)
C(121)	4004(8)	2798(5)	3998(4)	68(5)
C(122)	4382(9)	2689(5)	4277(4)	99(7)
C(123)	4371(14)	2835(6)	4600(5)	155(13)
C(124)	3966(12)	3096(6)	4634(6)	125(9)
C(125)	3641(10)	3221(6)	4352(5)	100(7)
C(126)	3669(8)	3073(5)	4033(5)	80(5)
Te(21)	3376(1)	1810(1)	3733(1)	56(1)
C(211)	3112(8)	1892(4)	4222(4)	65(5)
C(212)	3089(7)	1644(4)	4451(5)	74(5)
C(213)	2975(10)	1708(5)	4797(5)	97(6)
C(214)	2911(9)	2009(5)	4898(5)	96(6)
C(215)	2960(8)	2290(5)	4655(5)	85(5)
C(216)	3045(9)	2220(5)	4329(5)	91(6)
Te(22)	2669(1)	820(1)	3723(1)	46(1)
O(32)	1773(4)	832(2)	3451(2)	56(3)
C(221)	2281(7)	729(4)	4182(4)	56(4)
C(222)	2308(7)	408(4)	4313(4)	62(4)
C(223)	2037(8)	359(5)	4613(5)	83(5)
C(224)	1776(9)	626(5)	4766(5)	89(6)
C(225)	1791(10)	920(5)	4626(5)	101(7)
C(226)	2031(7)	985(4)	4327(4)	67(5)
Te(23)	1371(1)	491(1)	3165(1)	46(1)
O(33)	860(4)	910(2)	3002(2)	51(3)

C(231)	699(6)	380(4)	3463(4)	52(4)
C(232)	221(6)	181(4)	3347(4)	58(4)
C(233)	-244(7)	136(5)	3548(5)	78(5)
C(234)	-239(9)	272(6)	3866(6)	100(7)
C(235)	259(10)	473(6)	3988(6)	108(7)
C(236)	729(8)	530(5)	3783(5)	80(5)
Te(24)	443(1)	989(1)	2553(1)	45(1)
O(34)	728(4)	1463(2)	2746(2)	49(2)
C(241)	-422(6)	1051(3)	2713(4)	46(4)
C(242)	-922(7)	1145(4)	2465(4)	61(4)
C(243)	-1495(7)	1151(5)	2571(5)	78(5)
C(244)	-1554(8)	1072(5)	2906(5)	94(7)
C(245)	-1061(8)	986(4)	3137(4)	73(5)
C(246)	-487(7)	964(4)	3042(4)	61(4)
Te(25)	754(1)	1854(1)	2484(1)	47(1)
O(35)	1458(4)	1942(2)	2976(2)	51(2)
C(251)	122(6)	2118(4)	2728(3)	50(4)
C(252)	-1(8)	2452(4)	2666(4)	65(4)
C(253)	-428(8)	2612(5)	2825(5)	80(6)
C(254)	-723(7)	2441(5)	3070(5)	79(5)
C(255)	-613(7)	2103(5)	3129(5)	76(5)
C(256)	-192(6)	1949(4)	2947(4)	51(4)
Te(26)	2077(1)	2271(1)	3036(1)	48(1)
O(36)	2365(4)	1870(2)	3437(3)	60(3)
C(261)	1707(7)	2546(3)	3417(4)	52(4)
C(262)	2066(7)	2778(4)	3620(4)	56(4)
C(263)	1782(8)	2962(5)	3844(4)	71(5)
C(264)	1175(8)	2928(5)	3870(4)	77(6)
C(265)	848(7)	2679(4)	3685(4)	67(5)
C(266)	1117(6)	2492(4)	3458(4)	49(4)
Te(31)	1866(1)	1488(1)	3315(1)	51(1)
O(31)	2473(4)	1291(2)	3691(2)	49(2)
C(311)	1265(6)	1582(3)	3662(4)	50(4)
C(312)	1460(8)	1793(4)	3955(4)	73(5)
C(313)	1077(10)	1831(6)	4211(5)	99(7)
C(314)	532(12)	1668(5)	4169(6)	117(8)
C(315)	340(10)	1477(6)	3889(6)	111(8)
C(316)	734(8)	1427(4)	3628(5)	76(5)
Te(41)	3576(1)	-572(1)	2853(1)	52(1)
O(41)	4335(4)	-351(2)	2841(3)	63(3)
O(61)	3328(5)	-459(2)	2360(3)	64(3)

C(411)	3989(7)	-1024(4)	2722(4)	61(4)
C(412)	4513(11)	-990(5)	2574(5)	104(7)
C(413)	4782(12)	-1286(6)	2482(7)	124(9)
C(414)	4549(11)	-1593(5)	2537(5)	94(6)
C(415)	4066(11)	-1617(5)	2710(7)	114(8)
C(416)	3752(7)	-1333(4)	2790(6)	100(7)
Te(42)	4811(1)	48(1)	3087(1)	54(1)
O(42)	5411(4)	479(2)	3147(2)	51(3)
O(62)	4737(4)	201(2)	2633(2)	49(2)
C(421)	5556(7)	-265(4)	3055(4)	59(4)
C(422)	5965(9)	-194(6)	2825(5)	98(6)
C(423)	6450(10)	-415(5)	2789(7)	124(9)
C(424)	6523(9)	-694(5)	2965(8)	119(10)
C(425)	6093(12)	-771(6)	3184(8)	139(10)
C(426)	5617(9)	-547(5)	3244(8)	128(10)
Te(43)	5684(1)	753(1)	3538(1)	47(1)
O(43)	5940(4)	1108(2)	3264(2)	54(3)
C(431)	6588(4)	572(3)	3580(3)	55(4)
C(432)	7065(6)	799(2)	3606(3)	82(6)
C(433)	7654(5)	689(4)	3594(4)	123(8)
C(434)	7767(4)	352(4)	3556(4)	120(8)
C(435)	7290(6)	126(3)	3531(4)	145(11)
C(436)	6701(5)	236(3)	3543(4)	114(8)
Te(44)	5622(1)	1553(1)	3084(1)	47(1)
O(44)	5405(4)	1983(2)	2728(2)	46(2)
O(63)	5421(4)	1336(2)	2659(2)	45(2)
C(441)	6522(4)	1654(3)	3042(3)	53(4)
C(442)	6705(5)	1632(3)	2719(3)	91(6)
C(443)	7295(6)	1718(3)	2678(3)	112(7)
C(444)	7704(4)	1826(3)	2961(5)	118(8)
C(445)	7521(5)	1848(3)	3285(4)	138(11)
C(446)	6930(5)	1762(3)	3326(3)	100(7)
Te(45)	5220(1)	2426(1)	2829(1)	49(1)
O(45)	4996(4)	2568(2)	2362(2)	50(2)
C(451)	6119(7)	2597(4)	2832(4)	60(4)
C(452)	6383(9)	2832(6)	3063(6)	112(8)
C(453)	6975(11)	2951(8)	3059(8)	170(13)
C(454)	7253(10)	2792(8)	2803(7)	152(12)
C(455)	7000(10)	2621(6)	2541(7)	116(8)
C(456)	6410(8)	2502(5)	2572(6)	99(7)
Te(46)	4168(1)	2604(1)	2038(1)	48(1)

O(46)	3444(4)	2554(2)	1601(2)	53(3)
O(64)	4339(4)	2170(2)	1887(2)	49(2)
C(461)	4638(5)	2880(2)	1710(3)	52(4)
C(462)	4606(5)	3225(3)	1709(3)	80(5)
C(463)	4908(6)	3406(2)	1485(4)	106(7)
C(464)	5241(6)	3243(4)	1262(3)	118(8)
C(465)	5272(6)	2898(4)	1264(3)	109(7)
C(466)	4971(5)	2717(2)	1488(3)	83(6)
Te(47)	2679(1)	2769(1)	1482(1)	49(1)
O(47)	2434(4)	2488(2)	1089(2)	49(2)
C(471)	3022(5)	3125(3)	1164(3)	64(4)
C(472)	2812(6)	3450(3)	1120(4)	110(7)
C(473)	3066(7)	3665(2)	904(4)	140(10)
C(474)	3530(6)	3555(3)	730(3)	110(7)
C(475)	3740(5)	3230(3)	774(3)	111(7)
C(476)	3486(6)	3016(2)	991(3)	89(5)
Te(48)	1813(1)	2108(1)	1015(1)	51(1)
O(48)	1449(4)	1631(2)	854(2)	56(3)
O(65)	2542(4)	1843(2)	1069(2)	49(2)
C(481)	1768(6)	2210(4)	482(4)	50(4)
C(482)	1357(8)	2463(5)	344(4)	91(7)
C(483)	1278(11)	2513(6)	-3(5)	114(8)
C(484)	1613(9)	2346(5)	-205(5)	89(6)
C(485)	2042(10)	2103(5)	-72(5)	96(6)
C(486)	2119(8)	2046(4)	286(4)	65(5)
Te(49)	641(1)	1452(1)	805(1)	52(1)
O(49)	959(4)	1030(2)	673(2)	56(3)
C(491)	406(5)	1586(3)	279(2)	63(5)
C(492)	-150(5)	1731(3)	151(3)	82(6)
C(493)	-272(5)	1829(3)	-194(3)	100(7)
C(494)	162(6)	1782(3)	-410(2)	100(6)
C(495)	718(6)	1637(3)	-282(3)	100(6)
C(496)	840(4)	1539(3)	62(3)	79(5)
Te(50)	1020(1)	596(1)	925(1)	54(1)
O(50)	1418(4)	130(2)	1153(2)	55(3)
O(66)	1867(4)	689(2)	1008(2)	51(2)
C(501)	1027(5)	391(3)	433(2)	60(4)
C(502)	1562(4)	262(4)	343(3)	121(9)
C(503)	1566(5)	131(4)	15(3)	122(9)
C(504)	1034(7)	129(4)	-224(2)	110(7)
C(505)	499(5)	257(5)	-135(3)	177(14)

C(506)	496(4)	388(4)	194(3)	147(11)
Te(51)	1073(1)	-208(1)	1406(1)	56(1)
O(51)	1874(4)	-425(2)	1513(3)	55(3)
C(511)	898(7)	-527(4)	976(5)	66(5)
C(512)	420(8)	-751(5)	933(5)	83(6)
C(513)	307(13)	-951(6)	646(6)	128(9)
C(514)	648(14)	-921(7)	382(6)	136(10)
C(515)	1051(10)	-695(7)	404(6)	122(9)
C(516)	1175(10)	-484(5)	694(6)	94(6)
Te(52)	2384(1)	-511(1)	1947(1)	72(1)
O(67)	2897(4)	-168(2)	1794(2)	48(2)
C(521)	2784(6)	-902(3)	1689(3)	82(5)
C(522)	3314(7)	-1056(4)	1847(3)	141(10)
C(523)	3593(6)	-1296(4)	1669(4)	164(13)
C(524)	3342(7)	-1382(4)	1333(4)	130(9)
C(525)	2812(7)	-1228(4)	1175(3)	146(11)
C(526)	2533(6)	-988(4)	1353(4)	113(7)
Te(61)	3580(1)	7(1)	2107(1)	78(1)
C(611)	4221(7)	-254(4)	1858(4)	61(4)
C(612)	4766(8)	-331(5)	2039(4)	80(6)
C(613)	5157(9)	-523(7)	1870(5)	126(10)
C(614)	5045(10)	-640(5)	1558(6)	102(7)
C(615)	4483(12)	-562(6)	1374(5)	138(11)
C(616)	4040(10)	-382(7)	1537(5)	126(9)
Te(62)	4834(1)	697(1)	2499(1)	57(1)
O(72)	4729(4)	1089(2)	2136(2)	55(3)
C(621)	5683(7)	584(4)	2361(4)	61(4)
C(622)	6229(7)	686(4)	2544(4)	65(5)
C(623)	6795(7)	617(5)	2463(5)	86(6)
C(624)	6778(8)	425(6)	2165(5)	99(7)
C(625)	6263(9)	331(7)	1961(6)	126(9)
C(626)	5706(8)	411(5)	2050(5)	83(5)
Te(63)	4803(1)	1549(1)	2242(1)	46(1)
O(73)	4277(4)	1552(2)	1762(2)	57(3)
C(631)	5554(7)	1625(4)	1980(4)	57(4)
C(632)	5727(8)	1956(4)	1913(4)	62(5)
C(633)	6212(9)	1993(5)	1730(5)	87(6)
C(634)	6529(9)	1726(5)	1629(6)	90(6)
C(635)	6301(11)	1424(6)	1676(6)	114(8)
C(636)	5826(9)	1354(5)	1858(5)	86(6)
Te(64)	3676(1)	1871(1)	1590(1)	49(1)

O(74)	3338(4)	1429(2)	1352(3)	63(3)
C(641)	4068(6)	1985(4)	1142(4)	52(4)
C(642)	3755(8)	2163(4)	866(4)	68(5)
C(643)	4029(8)	2232(5)	589(4)	81(6)
C(644)	4615(9)	2123(5)	581(5)	91(6)
C(645)	4955(9)	1955(6)	852(5)	94(6)
C(646)	4672(7)	1885(4)	1139(4)	69(5)
Te(65)	2527(1)	1340(1)	1155(1)	52(1)
O(75)	2950(4)	837(2)	1323(3)	61(3)
C(651)	2743(7)	1245(4)	662(4)	55(3)
C(652)	2320(8)	1103(5)	405(4)	75(5)
C(653)	2501(10)	1032(5)	80(5)	93(6)
C(654)	3039(11)	1106(6)	-5(6)	115(7)
C(655)	3458(10)	1244(5)	277(6)	103(6)
C(656)	3311(8)	1321(4)	602(5)	74(4)
Te(66)	2473(1)	446(1)	1359(1)	52(1)
O(76)	3417(4)	362(2)	1688(3)	59(3)
C(661)	2832(4)	182(3)	975(2)	56(4)
C(662)	2747(5)	-159(3)	934(3)	64(4)
C(663)	2975(5)	-324(2)	670(3)	76(5)
C(664)	3289(6)	-150(3)	446(3)	89(6)
C(665)	3375(5)	191(3)	487(3)	118(8)
C(666)	3146(5)	357(2)	751(3)	80(5)
Te(71)	3803(1)	798(1)	1766(1)	79(1)
O(71)	4352(4)	511(2)	2097(2)	59(3)
C(711)	4341(5)	716(4)	1384(3)	87(5)
C(712)	4482(6)	397(3)	1288(4)	97(6)
C(713)	4881(7)	350(3)	1051(4)	155(11)
C(714)	5138(7)	622(4)	910(4)	144(10)
C(715)	4996(7)	942(3)	1006(4)	156(11)
C(716)	4598(6)	989(3)	1243(4)	98(6)
I(1)	6138(1)	1207(1)	4254(1)	76(1)
I(2)	5307(1)	121(1)	4008(1)	61(1)
I(3)	4051(1)	-791(1)	3636(1)	93(1)
I(4)	2272(1)	-980(1)	2797(1)	81(1)
I(5)	656(1)	-801(1)	1875(1)	139(1)
I(6)	-271(1)	69(1)	1173(1)	63(1)
I(7)	-688(1)	1075(1)	695(1)	97(1)
I(8)	105(1)	2206(1)	916(1)	84(1)
I(9)	1318(1)	3181(1)	1363(1)	77(1)
I(10)	3060(1)	3350(1)	2109(1)	67(1)

I(11)	4742(1)	3148(1)	3275(1)	70(1)
I(12)	5641(1)	2276(1)	3689(1)	65(1)
I(21)	4255(1)	1183(1)	3270(1)	70(1)
I(22)	3265(1)	300(1)	3005(1)	81(1)
I(23)	1758(1)	216(1)	2205(1)	79(1)
I(24)	1140(1)	1118(1)	1667(1)	70(1)
I(25)	2081(1)	2078(1)	1940(1)	61(1)
I(26)	3696(1)	2137(1)	2740(1)	61(1)

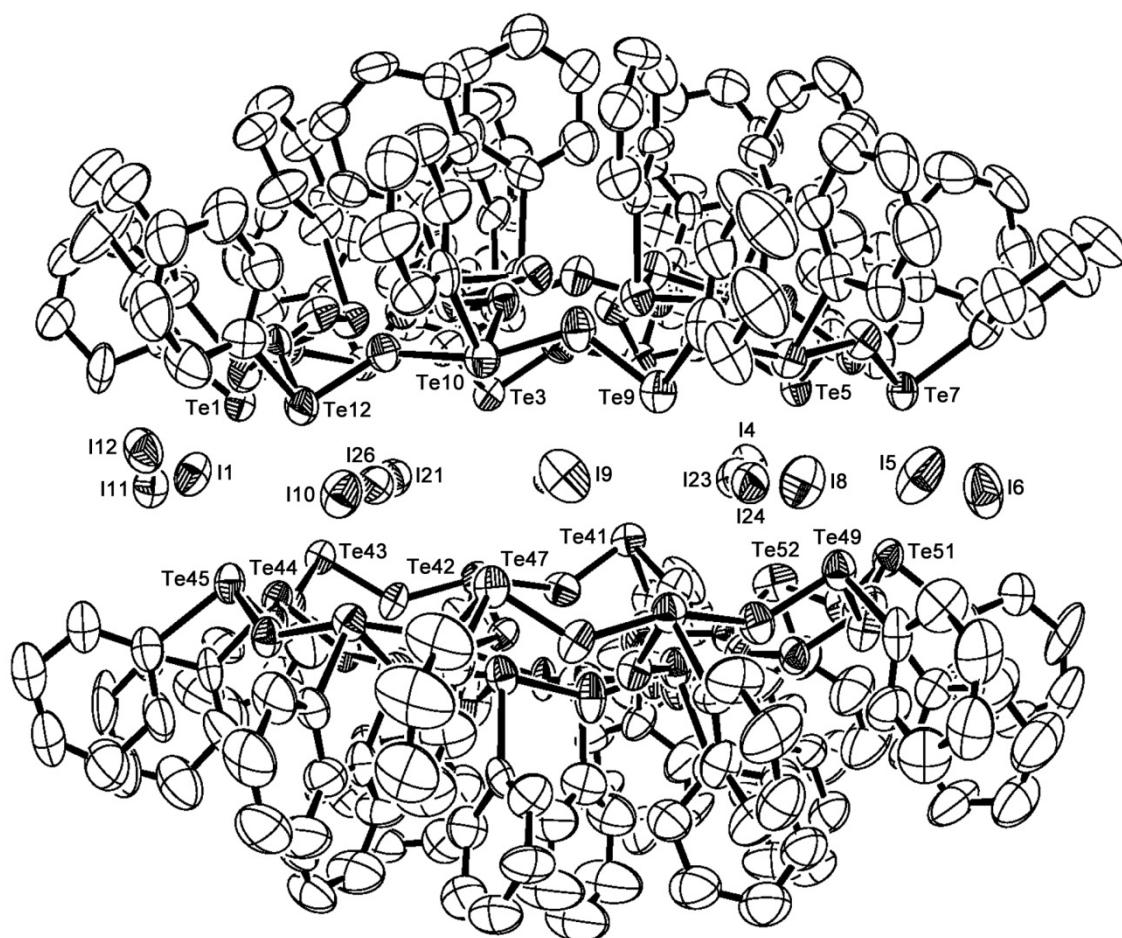


Abbildung A10. Ellipsoiddarstellung von $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (Seitenansicht). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Atome beschriftet.

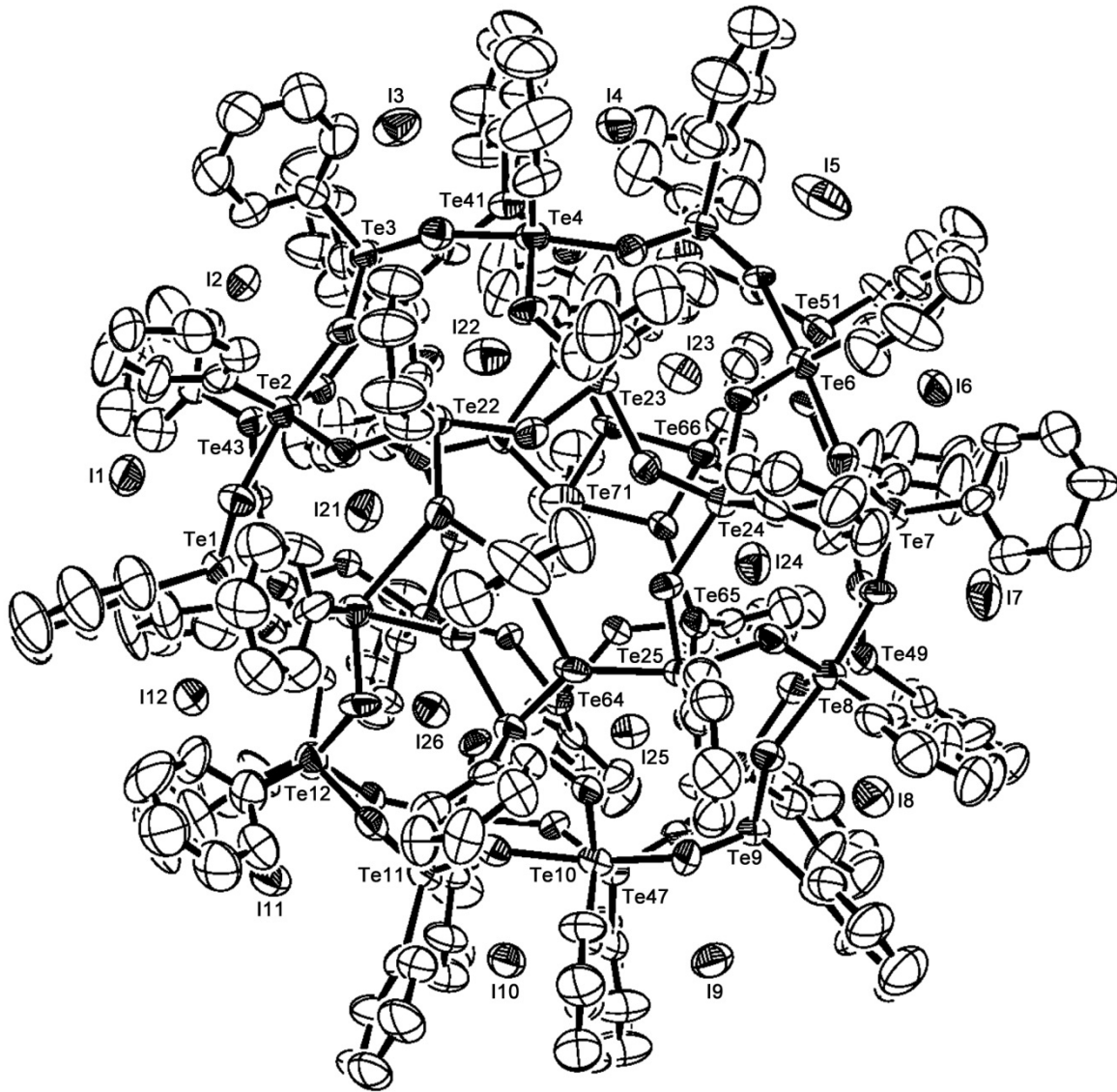


Abbildung A11. Ellipsoiddarstellung von $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (Draufsicht). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Atome beschriftet.

Tabelle A21. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von
 $[\{(PhTe^{IV})_{19}O_{24}\}_2(I_{18})] \cdot \frac{3}{5} H_2O$.

Summenformel	$C_{228}H_{190}I_{18}O_{48.1}Te_{38}$	
M (g/mol)	10832.39	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Elementarzelle	a = 22.227(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 40.261(2) Å	$\beta = 98.77(2)^\circ$
	c = 39.109(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	34588.7(2) Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	2.080 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	4.805 mm ⁻¹	
F(000)	19491	
Kristallform	Hexagonale Platte	
Kristallfarbe	Gelb	
Kristallgröße	0.19 x 0.18 x 0.05 mm ³	
Diffraktometer	STOE IPDS 2T	
Theta-Bereich	3.12 – 25.00°	
Indizes	$-25 \leq h \leq 26, -47 \leq k \leq 47, -46 \leq l \leq 46$	
Zahl der gemessenen Reflexe	184133	
Zahl der unabhängigen Reflexe	60745 [$R_{(int)} = 0.0940$]	
Vollständigkeit zu Theta = 25.24°	99.7%	
Absorptionskorrektur	Integration	
T_{max}, T_{min}	0.5873 und 0.3594	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	2873	
Goof	0.907	
$R_1 / wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0690, wR_2 = 0.1707$	
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	$R_1 = 0.1489, wR_2 = 0.1942$	
Restelektronendichte	4.550 und -3.240 e·Å ⁻³	

Tabelle A22. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von
 $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})] \cdot \frac{3}{5} \text{H}_2\text{O}$.

	x	y	z	U(eq)
Te(1)	4942(1)	1648(1)	4027(1)	51(1)
O(1)	4458(6)	1339(3)	4224(3)	54(3)
O(21)	4232(6)	1938(3)	3914(3)	54(3)
C(1)	5174(9)	1885(5)	4519(5)	58(5)
C(2)	4784(12)	1883(8)	4770(7)	96(9)
C(3)	4921(14)	2032(8)	5073(6)	107(10)
C(4)	5402(13)	2180(8)	5160(7)	104(10)
C(5)	5825(14)	2194(8)	4940(7)	107(10)
C(6)	5762(11)	2043(6)	4606(6)	83(8)
Te(2)	4195(1)	853(1)	4110(1)	50(1)
O(2)	3630(6)	419(3)	4034(3)	53(3)
O(22)	3424(5)	1054(3)	4015(3)	49(3)
C(21)	4230(10)	806(5)	4646(5)	56(5)
C(22)	3735(11)	733(6)	4791(6)	76(7)
C(23)	3789(13)	702(6)	5161(5)	82(8)
C(24)	4339(12)	734(6)	5360(6)	79(7)
C(25)	4801(14)	828(10)	5209(7)	129(13)
C(26)	4788(10)	864(7)	4851(6)	86(8)
Te(3)	3769(1)	-24(1)	3884(1)	48(1)
O(3)	2934(5)	-136(3)	3815(3)	50(3)
C(31)	3820(8)	-217(5)	4383(5)	51(5)
C(32)	3442(11)	-478(7)	4446(6)	85(8)
C(33)	3450(13)	-576(8)	4778(7)	107(10)
C(34)	3825(13)	-426(8)	5069(7)	95(9)
C(35)	4182(11)	-162(7)	5002(6)	83(8)
C(36)	4185(10)	-55(6)	4657(6)	68(6)
Te(4)	2265(1)	-215(1)	3397(1)	51(1)
O(4)	1391(6)	-212(3)	3067(3)	52(3)
O(23)	1986(5)	211(3)	3513(3)	53(3)
C(41)	1856(10)	-491(5)	3745(5)	60(5)
C(42)	1459(11)	-344(6)	3941(6)	76(6)
C(43)	1223(17)	-537(8)	4160(9)	129(12)
C(44)	1380(16)	-870(8)	4240(9)	122(11)
C(45)	1814(13)	-1003(7)	4056(7)	96(8)
C(46)	2058(11)	-819(6)	3818(6)	74(6)
Te(5)	1115(1)	-445(1)	2653(1)	52(1)
O(5)	400(5)	-185(3)	2544(3)	48(3)

C(51)	657(6)	-815(3)	2903(4)	68(5)
C(52)	541(7)	-1129(4)	2759(4)	82(6)
C(53)	210(8)	-1359(3)	2920(5)	99(7)
C(54)	-5(8)	-1275(4)	3224(5)	106(8)
C(55)	112(8)	-961(5)	3368(4)	126(10)
C(56)	442(8)	-732(3)	3207(4)	92(7)
Te(6)	139(1)	184(1)	2205(1)	48(1)
O(6)	-261(5)	645(3)	1985(3)	49(3)
O(24)	327(6)	470(3)	2587(3)	52(3)
C(61)	-734(8)	39(5)	2276(6)	56(5)
C(62)	-962(10)	-242(6)	2100(7)	81(8)
C(63)	-1574(13)	-328(7)	2146(9)	105(10)
C(64)	-1892(12)	-147(9)	2370(9)	116(11)
C(65)	-1616(15)	129(8)	2563(10)	145(15)
C(66)	-1049(10)	234(8)	2508(8)	98(9)
Te(7)	-413(1)	823(1)	1526(1)	48(1)
O(7)	-559(6)	1264(3)	1672(3)	54(3)
C(71)	-1365(10)	740(5)	1460(5)	60(6)
C(72)	-1755(10)	1021(7)	1391(7)	89(8)
C(73)	-2374(12)	952(8)	1343(8)	105(10)
C(74)	-2622(13)	633(7)	1378(8)	96(9)
C(75)	-2226(12)	391(7)	1474(8)	96(9)
C(76)	-1622(10)	434(6)	1515(6)	73(7)
Te(8)	-96(1)	1701(1)	1683(1)	49(1)
O(8)	288(6)	2167(3)	1883(3)	54(3)
O(25)	85(5)	1608(3)	2162(3)	50(3)
C(81)	-956(9)	1919(5)	1697(6)	59(6)
C(82)	-1317(10)	1998(7)	1380(7)	91(9)
C(83)	-1872(12)	2150(8)	1412(10)	108(11)
C(84)	-2077(13)	2206(7)	1702(9)	96(9)
C(85)	-1703(11)	2127(6)	2012(8)	85(8)
C(86)	-1148(10)	1981(5)	2010(7)	64(6)
Te(9)	631(1)	2525(1)	1656(1)	50(1)
O(9)	845(6)	2739(3)	2097(3)	57(4)
C(91)	-206(10)	2799(5)	1564(6)	67(5)
C(92)	-337(10)	2980(6)	1263(7)	85(6)
C(93)	-887(13)	3164(8)	1233(9)	120(10)
C(94)	-1252(13)	3154(8)	1484(9)	119(10)
C(95)	-1117(12)	2967(7)	1765(9)	109(9)
C(96)	-603(10)	2779(6)	1807(7)	79(6)
Te(10)	1699(1)	2822(1)	2343(1)	49(1)

O(10)	2462(5)	2855(3)	2775(3)	50(3)
O(26)	1487(5)	2502(3)	2662(3)	44(3)
C(101)	1343(8)	3241(5)	2556(5)	50(5)
C(102)	1462(10)	3552(5)	2413(6)	68(6)
C(103)	1188(15)	3830(6)	2531(8)	101(9)
C(104)	879(12)	3819(7)	2808(8)	95(8)
C(105)	792(11)	3509(6)	2957(7)	83(7)
C(106)	1038(11)	3209(6)	2835(6)	73(7)
Te(11)	3276(1)	3011(1)	2829(1)	52(1)
O(11)	3356(5)	2830(3)	3310(3)	52(3)
C(111)	3065(10)	3486(6)	3019(6)	62(6)
C(112)	3439(11)	3763(5)	2983(7)	80(7)
C(113)	3263(12)	4047(6)	3127(8)	90(7)
C(114)	2809(11)	4083(6)	3300(7)	87(7)
C(115)	2433(12)	3802(7)	3322(8)	99(8)
C(116)	2577(11)	3497(6)	3197(6)	70(6)
Te(12)	4000(1)	2553(1)	3520(1)	56(1)
O(27)	3286(6)	2265(3)	3602(3)	53(3)
C(121)	4013(7)	2812(4)	3990(3)	67(6)
C(122)	4352(8)	2676(4)	4285(4)	95(9)
C(123)	4317(10)	2811(5)	4608(3)	158(18)
C(124)	3942(10)	3083(5)	4637(3)	126(12)
C(125)	3603(8)	3220(4)	4342(5)	103(9)
C(126)	3638(7)	3084(4)	4019(4)	77(7)
Te(21)	3377(1)	1810(1)	3733(1)	55(1)
C(211)	3118(10)	1897(5)	4219(5)	62(6)
C(212)	3098(10)	1639(6)	4450(7)	72(7)
C(213)	2989(13)	1707(8)	4800(7)	99(9)
C(214)	2920(14)	2009(8)	4902(7)	100(10)
C(215)	2967(11)	2287(7)	4656(8)	91(9)
C(216)	3057(11)	2220(6)	4337(7)	83(8)
Te(22)	2669(1)	820(1)	3723(1)	47(1)
O(32)	1770(6)	836(3)	3452(3)	56(4)
C(221)	2276(9)	733(6)	4180(5)	59(6)
C(222)	2316(9)	400(6)	4306(6)	66(6)
C(223)	2032(12)	364(7)	4606(6)	82(8)
C(224)	1781(13)	632(7)	4768(7)	87(8)
C(225)	1785(14)	924(7)	4623(7)	95(9)
C(226)	2032(9)	989(5)	4326(5)	59(5)
Te(23)	1371(1)	491(1)	3164(1)	46(1)
O(33)	858(6)	909(3)	3004(3)	53(3)

C(231)	705(9)	388(5)	3468(5)	53(5)
C(232)	225(10)	187(6)	3347(6)	67(6)
C(233)	-257(10)	141(7)	3551(7)	80(7)
C(234)	-244(12)	278(8)	3862(8)	95(9)
C(235)	256(15)	484(9)	3988(8)	114(10)
C(236)	740(11)	534(7)	3785(7)	82(7)
Te(24)	443(1)	989(1)	2553(1)	46(1)
O(34)	728(6)	1464(3)	2743(3)	54(3)
C(241)	-432(9)	1049(5)	2714(5)	48(5)
C(242)	-918(9)	1140(5)	2468(5)	59(6)
C(243)	-1492(9)	1146(6)	2578(7)	76(7)
C(244)	-1551(11)	1069(7)	2905(7)	94(9)
C(245)	-1051(11)	978(7)	3137(6)	81(7)
C(246)	-480(10)	957(5)	3053(6)	62(6)
Te(25)	753(1)	1854(1)	2483(1)	47(1)
O(35)	1454(6)	1943(3)	2977(3)	53(3)
C(251)	118(9)	2118(5)	2732(5)	53(4)
C(252)	5(10)	2448(5)	2667(6)	66(5)
C(253)	-407(10)	2612(6)	2821(6)	75(6)
C(254)	-710(11)	2440(6)	3074(7)	79(6)
C(255)	-614(10)	2106(6)	3136(6)	71(5)
C(256)	-197(8)	1953(5)	2950(5)	54(4)
Te(26)	2077(1)	2271(1)	3036(1)	49(1)
O(36)	2371(6)	1868(3)	3439(4)	61(4)
C(261)	1705(10)	2538(5)	3414(5)	53(5)
C(262)	2059(9)	2778(5)	3619(5)	57(5)
C(263)	1795(10)	2967(6)	3846(5)	70(7)
C(264)	1178(10)	2925(7)	3879(6)	86(8)
C(265)	867(10)	2670(6)	3685(6)	71(7)
C(266)	1119(9)	2489(5)	3458(5)	51(5)
Te(31)	1866(1)	1488(1)	3315(1)	51(1)
O(31)	2470(5)	1290(3)	3692(3)	52(3)
C(311)	1252(9)	1583(5)	3659(5)	50(5)
C(312)	1437(11)	1790(6)	3946(6)	77(7)
C(313)	1067(11)	1834(7)	4209(7)	87(8)
C(314)	577(15)	1662(7)	4168(8)	106(10)
C(315)	348(14)	1472(8)	3878(8)	115(11)
C(316)	736(12)	1427(6)	3627(7)	80(7)
Te(41)	3577(1)	-572(1)	2853(1)	53(1)
O(41)	4327(6)	-350(3)	2838(4)	61(4)
O(61)	3332(6)	-459(3)	2358(3)	65(4)

C(411)	3988(11)	-1019(5)	2717(6)	68(5)
C(412)	4518(13)	-987(6)	2573(8)	103(9)
C(413)	4786(16)	-1278(7)	2480(10)	140(14)
C(414)	4525(12)	-1600(6)	2538(8)	92(7)
C(415)	4052(13)	-1620(6)	2699(8)	96(8)
C(416)	3749(12)	-1341(6)	2784(8)	97(8)
Te(42)	4811(1)	49(1)	3087(1)	54(1)
O(42)	5414(6)	480(3)	3148(3)	50(3)
O(62)	4725(5)	199(3)	2632(3)	49(3)
C(421)	5558(8)	-268(5)	3056(5)	55(5)
C(422)	5959(11)	-187(7)	2824(7)	97(9)
C(423)	6453(15)	-416(8)	2793(10)	133(13)
C(424)	6516(12)	-699(7)	2962(12)	126(14)
C(425)	6117(16)	-765(7)	3187(11)	136(14)
C(426)	5622(12)	-550(7)	3243(11)	130(14)
Te(43)	5684(1)	753(1)	3538(1)	47(1)
O(43)	5943(6)	1105(3)	3265(3)	56(3)
C(431)	6587(5)	575(4)	3576(4)	52(5)
C(432)	7062(7)	803(3)	3611(5)	83(7)
C(433)	7650(6)	698(5)	3586(5)	113(10)
C(434)	7762(6)	365(5)	3526(6)	118(11)
C(435)	7287(9)	137(4)	3491(6)	136(14)
C(436)	6699(7)	242(3)	3516(5)	130(13)
Te(44)	5622(1)	1553(1)	3084(1)	48(1)
O(44)	5401(5)	1983(3)	2729(3)	46(3)
O(63)	5420(5)	1334(3)	2660(3)	46(3)
C(441)	6526(5)	1655(4)	3042(4)	55(5)
C(442)	6710(7)	1627(4)	2719(4)	90(8)
C(443)	7301(8)	1713(5)	2677(5)	106(10)
C(444)	7707(5)	1827(5)	2959(6)	129(12)
C(445)	7523(6)	1854(5)	3282(5)	137(15)
C(446)	6932(7)	1769(5)	3323(4)	96(9)
Te(45)	5221(1)	2425(1)	2829(1)	49(1)
O(45)	5002(5)	2566(3)	2362(3)	51(3)
C(451)	6129(9)	2597(6)	2830(6)	64(6)
C(452)	6364(12)	2833(8)	3058(8)	108(10)
C(453)	6978(15)	2935(12)	3062(11)	178(18)
C(454)	7256(14)	2778(11)	2799(10)	152(16)
C(455)	6997(12)	2614(8)	2541(9)	109(11)
C(456)	6421(11)	2506(7)	2570(8)	96(9)
Te(46)	4168(1)	2604(1)	2038(1)	49(1)

O(46)	3442(5)	2556(3)	1604(3)	55(3)
O(64)	4337(6)	2170(3)	1890(3)	51(3)
C(461)	4640(7)	2882(3)	1714(4)	59(5)
C(462)	4614(7)	3227(3)	1717(4)	92(8)
C(463)	4910(9)	3410(3)	1491(5)	101(9)
C(464)	5232(9)	3248(5)	1262(5)	117(11)
C(465)	5257(8)	2903(5)	1259(4)	120(11)
C(466)	4962(8)	2720(3)	1485(5)	83(7)
Te(47)	2678(1)	2769(1)	1482(1)	49(1)
O(47)	2434(6)	2489(3)	1091(3)	50(3)
C(471)	3015(7)	3123(4)	1158(4)	66(5)
C(472)	2804(7)	3447(4)	1112(5)	100(8)
C(473)	3058(9)	3660(3)	893(6)	142(14)
C(474)	3524(9)	3549(4)	722(5)	115(10)
C(475)	3735(8)	3225(5)	769(5)	115(10)
C(476)	3481(8)	3012(3)	987(4)	83(6)
Te(48)	1813(1)	2108(1)	1015(1)	52(1)
O(48)	1454(5)	1632(3)	855(3)	54(3)
O(65)	2537(5)	1848(3)	1066(3)	51(3)
C(481)	1777(9)	2202(5)	486(5)	54(5)
C(482)	1326(13)	2447(8)	341(6)	104(10)
C(483)	1252(16)	2496(8)	-17(7)	115(10)
C(484)	1619(13)	2338(7)	-216(6)	88(7)
C(485)	2035(13)	2099(7)	-67(6)	93(8)
C(486)	2126(11)	2039(6)	281(5)	66(6)
Te(49)	641(1)	1452(1)	805(1)	52(1)
O(49)	966(6)	1031(3)	674(3)	57(4)
C(491)	401(7)	1586(4)	284(3)	61(6)
C(492)	-157(6)	1727(4)	153(4)	77(7)
C(493)	-275(7)	1825(4)	-192(4)	105(9)
C(494)	164(8)	1782(5)	-405(3)	106(9)
C(495)	722(7)	1640(4)	-275(4)	105(9)
C(496)	841(6)	1542(4)	70(4)	79(8)
Te(50)	1020(1)	596(1)	925(1)	55(1)
O(50)	1414(6)	126(3)	1155(3)	56(3)
O(66)	1872(5)	692(3)	1008(3)	53(3)
C(501)	1020(10)	386(5)	433(5)	63(5)
C(502)	1559(13)	266(9)	337(6)	119(12)
C(503)	1557(14)	139(8)	11(6)	114(10)
C(504)	1043(14)	128(8)	-206(7)	112(10)
C(505)	537(17)	251(11)	-128(9)	166(17)

C(506)	487(14)	376(9)	209(7)	125(12)
Te(51)	1072(1)	-208(1)	1406(1)	56(1)
O(51)	1877(5)	-421(3)	1509(4)	59(4)
C(511)	886(10)	-521(5)	976(6)	65(6)
C(512)	416(11)	-744(6)	933(6)	79(7)
C(513)	290(16)	-947(7)	633(8)	114(11)
C(514)	600(20)	-917(10)	368(10)	147(16)
C(515)	1003(15)	-706(10)	403(7)	118(12)
C(516)	1161(14)	-479(6)	696(7)	97(9)
Te(52)	2384(1)	-511(1)	1946(1)	72(1)
O(67)	2895(5)	-170(3)	1794(3)	49(3)
C(521)	2792(9)	-897(4)	1684(5)	88(7)
C(522)	3312(10)	-1055(5)	1851(4)	139(13)
C(523)	3598(9)	-1296(5)	1678(6)	154(15)
C(524)	3365(10)	-1379(5)	1338(5)	125(11)
C(525)	2846(10)	-1221(6)	1172(4)	158(16)
C(526)	2559(8)	-980(5)	1345(5)	119(10)
Te(61)	3578(1)	6(1)	2108(1)	78(1)
C(611)	4215(10)	-255(6)	1859(5)	66(6)
C(612)	4780(10)	-320(6)	2030(6)	76(7)
C(613)	5151(13)	-529(10)	1874(7)	133(15)
C(614)	5018(14)	-636(7)	1561(8)	104(10)
C(615)	4451(16)	-558(8)	1367(7)	123(13)
C(616)	4035(16)	-375(9)	1539(8)	140(15)
Te(62)	4833(1)	698(1)	2499(1)	57(1)
O(72)	4727(6)	1086(3)	2135(3)	57(4)
C(621)	5680(10)	582(6)	2354(6)	67(6)
C(622)	6224(9)	687(6)	2546(6)	63(6)
C(623)	6800(10)	612(7)	2457(7)	88(8)
C(624)	6782(11)	436(8)	2168(7)	98(9)
C(625)	6244(13)	333(10)	1962(8)	130(13)
C(626)	5711(11)	405(7)	2049(6)	79(7)
Te(63)	4803(1)	1549(1)	2242(1)	46(1)
O(73)	4282(6)	1551(3)	1761(3)	57(4)
C(631)	5551(9)	1622(5)	1980(6)	61(6)
C(632)	5722(10)	1959(5)	1910(6)	66(6)
C(633)	6229(11)	1989(7)	1730(6)	80(7)
C(634)	6536(12)	1725(6)	1623(7)	86(8)
C(635)	6305(15)	1420(8)	1673(9)	116(11)
C(636)	5825(13)	1350(6)	1866(7)	94(9)
Te(64)	3676(1)	1871(1)	1590(1)	50(1)

O(74)	3343(6)	1428(3)	1349(4)	67(4)
C(641)	4083(9)	1980(5)	1137(5)	53(5)
C(642)	3747(11)	2168(6)	868(5)	67(6)
C(643)	4037(12)	2235(7)	588(6)	83(8)
C(644)	4622(12)	2131(7)	595(7)	93(9)
C(645)	4949(12)	1955(8)	863(6)	92(8)
C(646)	4684(9)	1874(6)	1141(6)	67(6)
Te(65)	2526(1)	1340(1)	1155(1)	53(1)
O(75)	2956(6)	834(3)	1327(4)	59(4)
C(651)	2735(10)	1245(5)	655(5)	55(4)
C(652)	2319(11)	1096(6)	400(6)	74(6)
C(653)	2471(13)	1026(7)	81(6)	92(8)
C(654)	3023(15)	1109(8)	-3(8)	113(9)
C(655)	3491(15)	1238(7)	284(7)	106(9)
C(656)	3324(11)	1310(6)	607(6)	74(6)
Te(66)	2472(1)	446(1)	1359(1)	52(1)
O(76)	3423(6)	365(3)	1683(4)	59(4)
C(661)	2830(6)	181(3)	977(3)	59(6)
C(662)	2743(6)	-159(3)	937(4)	60(6)
C(663)	2973(7)	-326(3)	674(4)	77(7)
C(664)	3290(8)	-153(5)	451(4)	93(9)
C(665)	3378(8)	187(4)	491(4)	129(13)
C(666)	3148(7)	354(3)	754(4)	81(7)
Te(71)	3801(1)	798(1)	1766(1)	77(1)
O(71)	4344(6)	512(3)	2098(3)	61(4)
C(711)	4327(8)	716(5)	1387(4)	98(8)
C(712)	4473(9)	396(4)	1293(5)	96(8)
C(713)	4866(10)	350(5)	1052(6)	169(18)
C(714)	5114(10)	623(6)	906(6)	147(15)
C(715)	4968(10)	942(5)	1000(6)	152(16)
C(716)	4575(10)	989(4)	1241(5)	100(9)
I(1)	6138(1)	1208(1)	4254(1)	75(1)
I(2)	5308(1)	121(1)	4008(1)	62(1)
I(3)	4050(1)	-791(1)	3636(1)	92(1)
I(4)	2271(1)	-980(1)	2796(1)	81(1)
I(5)	651(1)	-799(1)	1875(1)	139(1)
I(6)	-270(1)	69(1)	1174(1)	64(1)
I(7)	-688(1)	1074(1)	696(1)	97(1)
I(8)	105(1)	2207(1)	916(1)	83(1)
I(9)	1319(1)	3180(1)	1364(1)	78(1)
I(10)	3060(1)	3350(1)	2109(1)	67(1)

I(11)	4742(1)	3148(1)	3276(1)	70(1)
I(12)	5641(1)	2275(1)	3689(1)	65(1)
I(21)	4255(1)	1184(1)	3271(1)	70(1)
I(22)	3265(1)	300(1)	3006(1)	80(1)
I(23)	1756(1)	216(1)	2205(1)	79(1)
I(24)	1140(1)	1118(1)	1667(1)	71(1)
I(25)	2081(1)	2079(1)	1940(1)	62(1)
I(26)	3696(1)	2137(1)	2740(1)	61(1)
O(100)	-352(6)	1709(3)	-1404(3)	11(3)

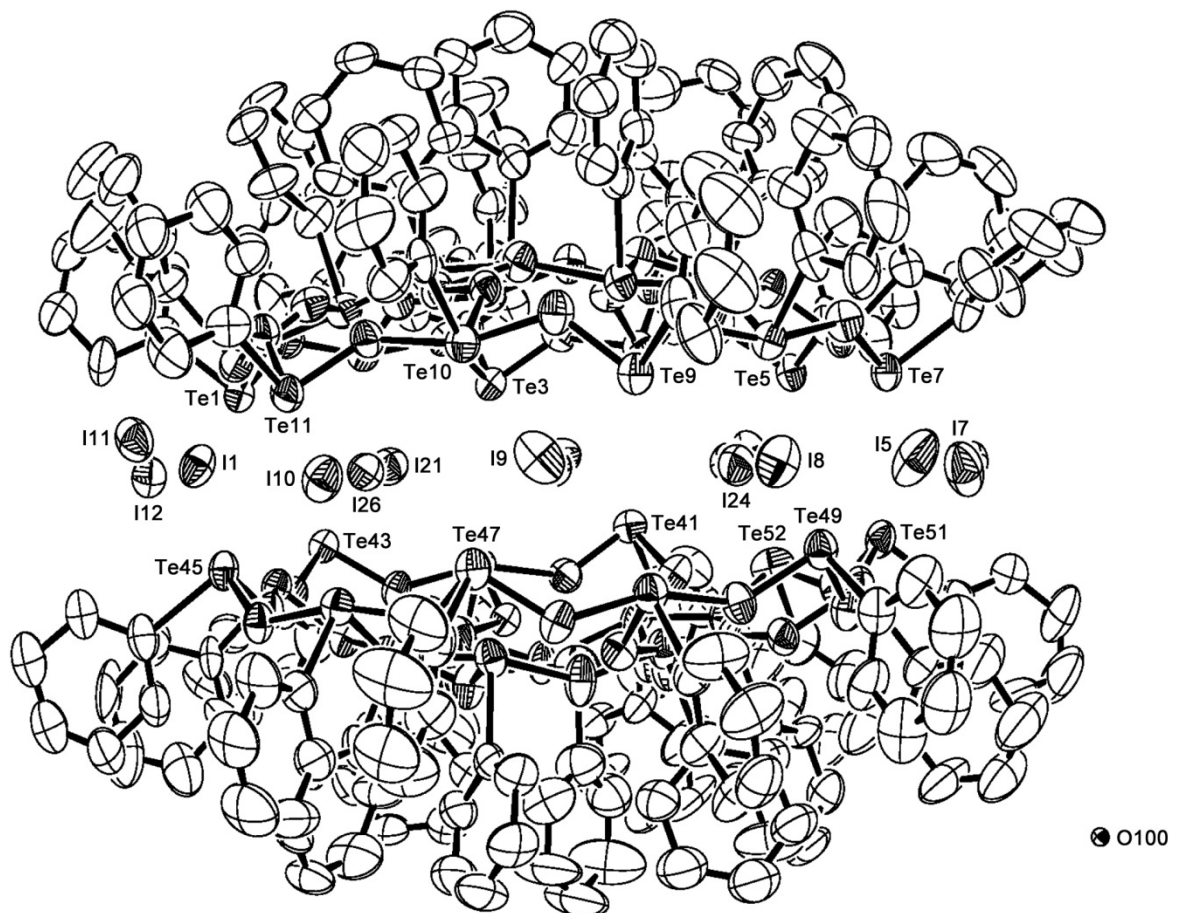


Abbildung A12. Ellipsoiddarstellung von $[(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}]_2(\text{I}_{18}) \cdot \frac{3}{5} \text{H}_2\text{O}$ (Seitenansicht). Die Schwingungselipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Atome beschriftet.

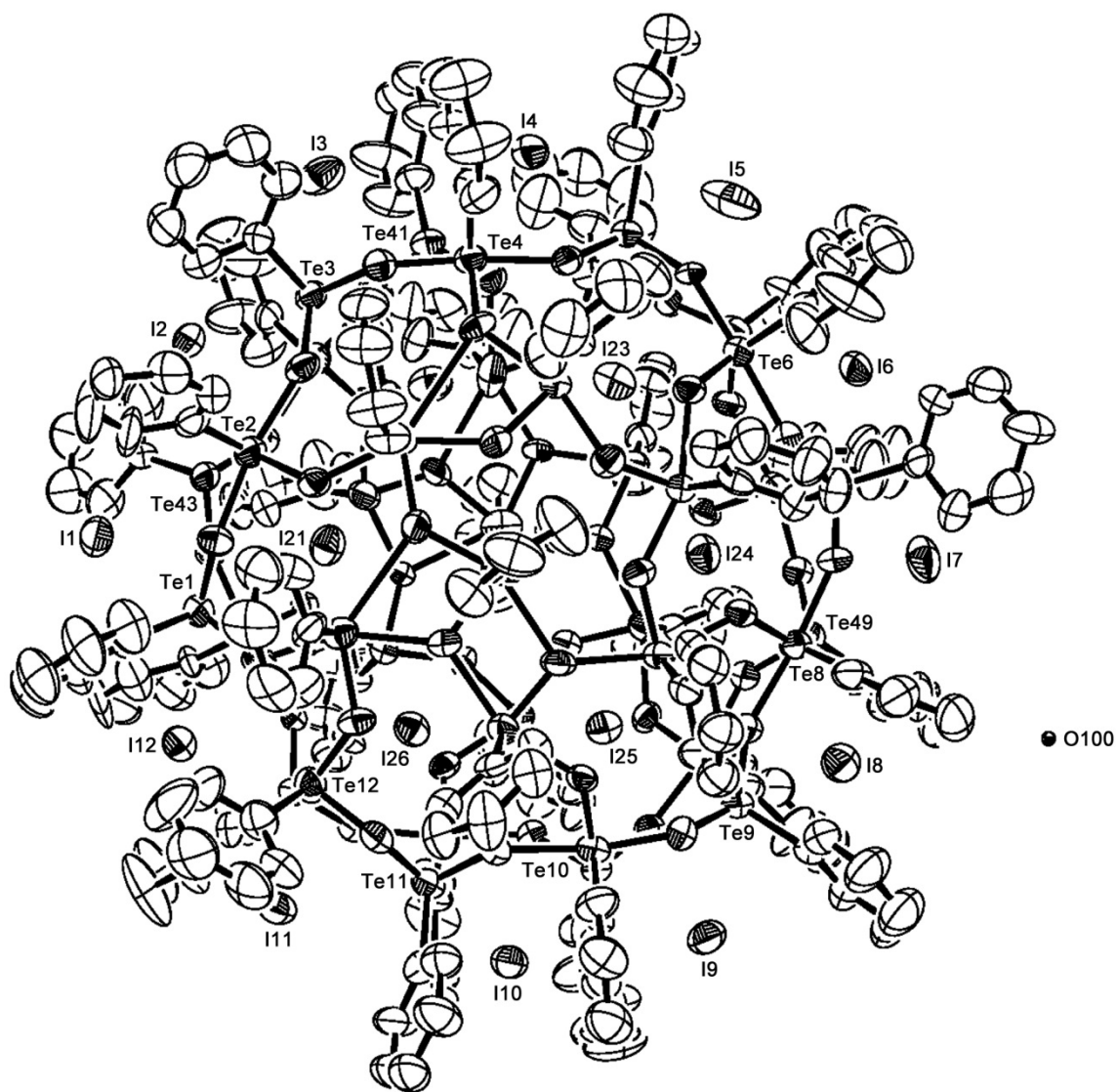


Abbildung A13. Ellipsoiddarstellung von $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})] \cdot \frac{3}{5} \text{H}_2\text{O}$ (Draufsicht). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Atome beschriftet.

[(Py)C{(PhTe^{IV})₁₉O₂₄}₂(I₁₈)] (37)Tabelle A23. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [(Py)C{(PhTe^{IV})₁₉O₂₄}₂(I₁₈)].

Summenformel	C ₂₃₃ H ₁₉₅ I ₁₈ NO ₄₈ Te ₃₈	
M (g/mol)	10909.89	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Elementarzelle	a = 22.197(2) Å	α = 90°
	b = 40.283(2) Å	β = 98.85(2)°
	c = 39.115(2) Å	γ = 90°
Volumen	34558.7(3) Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	2.097 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	4.810 mm ⁻¹	
F(000)	19656	
Kristallform	Block	
Kristallfarbe	Rot	
Kristallgröße	0.24 x 0.22 x 0.20 mm ³	
Diffraktometer	STOE IPDS 2T	
Theta-Bereich	3.13 – 26.84°	
Indizes	-28 ≤ h ≤ 23, -50 ≤ k ≤ 50, -49 ≤ l ≤ 49	
Zahl der gemessenen Reflexe	223632	
Zahl der unabhängigen Reflexe	73170 [R _(int) = 0.0801]	
Vollständigkeit zu Theta = 25.24°	99.7%	
Absorptionskorrektur	Integration	
T _{max} , T _{min}	0.4409 und 0.2598	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	2875	
Goof	0.732	
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0509, wR ₂ = 0.1249	
R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe)	R ₁ = 0.0977, wR ₂ = 0.1449	
Restelektronendichte	6.276 und -2.577 e·Å ⁻³	

Tabelle A24. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[(\text{Py})\text{c}\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$.

	x	y	z	U(eq)
Te(1)	54(1)	1651(1)	960(1)	52(1)
O(1)	537(4)	1336(2)	762(2)	64(2)
O(21)	772(3)	1945(2)	1076(2)	58(2)
C(1)	-171(6)	1879(3)	468(3)	60(3)
C(2)	239(7)	1879(4)	240(4)	89(5)
C(3)	106(9)	2017(5)	-79(4)	105(5)
C(4)	-448(10)	2161(5)	-185(5)	117(6)
C(5)	-843(9)	2187(4)	36(4)	106(5)
C(6)	-748(7)	2035(4)	370(3)	83(4)
Te(2)	795(1)	852(1)	882(1)	51(1)
O(2)	1358(3)	416(2)	959(2)	53(2)
O(22)	1574(3)	1049(2)	981(2)	52(2)
C(21)	750(5)	807(3)	344(3)	54(3)
C(22)	1264(7)	730(3)	198(3)	78(4)
C(23)	1228(8)	703(4)	-161(4)	93(5)
C(24)	687(9)	739(4)	-363(4)	91(5)
C(25)	180(9)	811(5)	-224(4)	106(6)
C(26)	200(7)	860(4)	131(4)	85(4)
Te(3)	1212(1)	-25(1)	1113(1)	49(1)
O(3)	2050(3)	-138(2)	1181(2)	54(2)
C(31)	1164(6)	-224(3)	607(3)	59(3)
C(32)	1547(7)	-489(3)	551(4)	82(4)
C(33)	1553(9)	-581(5)	207(4)	114(6)
C(34)	1172(8)	-429(4)	-64(4)	92(5)
C(35)	821(7)	-169(4)	-3(3)	84(4)
C(36)	795(6)	-58(3)	336(3)	73(4)
Te(4)	2717(1)	-220(1)	1599(1)	51(1)
O(4)	3597(3)	-214(2)	1929(2)	55(2)
O(23)	2999(3)	202(2)	1483(2)	52(2)
C(41)	3123(6)	-495(3)	1238(3)	66(3)
C(42)	2936(7)	-823(3)	1182(4)	83(4)
C(43)	3183(12)	-1014(5)	945(6)	125(8)
C(44)	3578(13)	-877(6)	761(7)	144(9)
C(45)	3764(11)	-538(6)	813(6)	146(9)
C(46)	3510(7)	-349(4)	1044(4)	86(4)
Te(5)	3875(1)	-451(1)	2342(1)	52(1)
O(5)	4601(3)	-195(2)	2446(2)	55(2)

C(51)	4347(6)	-810(3)	2095(4)	70(3)
C(52)	4462(8)	-1124(3)	2236(5)	97(4)
C(53)	4816(9)	-1352(4)	2072(5)	115(5)
C(54)	4992(10)	-1265(5)	1771(6)	122(6)
C(55)	4869(10)	-960(5)	1611(6)	134(7)
C(56)	4534(9)	-741(4)	1788(5)	104(5)
Te(6)	4861(1)	176(1)	2793(1)	50(1)
O(6)	5260(3)	639(2)	3011(2)	53(2)
O(24)	4667(3)	458(2)	2411(2)	52(2)
C(61)	5753(5)	39(3)	2719(3)	61(3)
C(62)	6002(7)	-237(3)	2909(4)	80(4)
C(63)	6597(10)	-329(5)	2870(6)	123(7)
C(64)	6921(8)	-152(5)	2644(7)	120(7)
C(65)	6650(8)	101(5)	2470(6)	113(6)
C(66)	6069(6)	208(4)	2509(4)	86(5)
Te(7)	5417(1)	819(1)	3467(1)	49(1)
O(7)	5571(3)	1259(2)	3322(2)	52(2)
C(71)	6372(5)	734(3)	3528(3)	52(3)
C(72)	6617(6)	430(3)	3501(4)	81(4)
C(73)	7241(8)	393(5)	3545(5)	115(6)
C(74)	7629(8)	646(5)	3633(6)	129(7)
C(75)	7393(8)	954(5)	3649(7)	137(8)
C(76)	6773(6)	1003(3)	3647(5)	88(5)
Te(8)	5111(1)	1699(1)	3307(1)	49(1)
O(8)	4741(3)	2168(2)	3105(2)	53(2)
O(25)	4927(3)	1602(2)	2823(2)	49(2)
C(81)	5979(5)	1913(3)	3295(3)	60(3)
C(82)	6335(6)	1988(4)	3604(4)	91(5)
C(83)	6902(8)	2133(5)	3596(6)	121(6)
C(84)	7089(8)	2204(4)	3292(6)	106(5)
C(85)	6740(6)	2126(4)	2983(4)	85(4)
C(86)	6156(6)	1976(3)	2985(4)	73(4)
Te(9)	4393(1)	2526(1)	3327(1)	51(1)
O(9)	4164(3)	2739(2)	2884(2)	54(2)
C(91)	5203(6)	2800(3)	3412(4)	69(3)
C(92)	5592(7)	2778(4)	3188(5)	89(5)
C(93)	6148(7)	2973(5)	3233(6)	112(6)
C(94)	6302(8)	3153(6)	3513(8)	158(11)
C(95)	5910(10)	3175(5)	3763(6)	135(8)
C(96)	5372(8)	2990(4)	3714(4)	101(5)
Te(10)	3320(1)	2823(1)	2639(1)	49(1)

O(10)	2541(3)	2855(2)	2210(2)	56(2)
O(26)	3532(3)	2500(2)	2318(2)	51(2)
C(101)	3677(5)	3240(3)	2420(3)	57(3)
C(102)	4028(6)	3205(3)	2155(3)	61(3)
C(103)	4274(7)	3489(4)	2023(4)	92(5)
C(104)	4174(8)	3798(3)	2171(5)	93(5)
C(105)	3837(8)	3825(3)	2427(4)	94(5)
C(106)	3588(6)	3552(3)	2569(4)	71(4)
Te(11)	1742(1)	3018(1)	2151(1)	51(1)
O(11)	1662(3)	2830(2)	1670(2)	55(2)
C(111)	1945(5)	3482(3)	1941(3)	56(3)
C(112)	2433(6)	3507(3)	1779(3)	68(3)
C(113)	2578(8)	3801(3)	1625(4)	88(4)
C(114)	2213(8)	4081(4)	1643(4)	92(5)
C(115)	1743(8)	4049(3)	1823(5)	102(6)
C(116)	1594(6)	3763(3)	1979(4)	75(4)
Te(12)	1010(1)	2557(1)	1461(1)	54(1)
O(27)	1713(4)	2266(2)	1383(2)	56(2)
C(121)	993(4)	2807(2)	989(2)	60(3)
C(122)	1380(4)	3072(2)	954(2)	84(4)
C(123)	1388(5)	3215(2)	631(3)	109(6)
C(124)	1010(6)	3092(3)	343(2)	123(7)
C(125)	623(6)	2827(3)	378(2)	145(9)
C(126)	614(5)	2685(2)	701(2)	95(5)
Te(21)	1624(1)	1808(1)	1254(1)	53(1)
C(211)	1883(5)	1887(3)	756(3)	55(3)
C(212)	1909(6)	1630(3)	537(3)	66(3)
C(213)	2033(7)	1698(4)	207(3)	79(4)
C(214)	2092(8)	2010(4)	90(4)	101(5)
C(215)	2029(8)	2269(4)	316(4)	90(5)
C(216)	1937(6)	2211(4)	651(3)	72(3)
Te(22)	2318(1)	814(1)	1274(1)	47(1)
O(32)	3227(3)	825(2)	1546(2)	57(2)
C(221)	2695(5)	722(3)	819(3)	55(3)
C(222)	2694(6)	404(3)	689(3)	67(3)
C(223)	2933(8)	350(4)	387(4)	95(5)
C(224)	3218(8)	604(4)	238(4)	97(5)
C(225)	3235(8)	918(4)	381(4)	97(5)
C(226)	2991(6)	982(3)	669(3)	70(3)
Te(23)	3616(1)	483(1)	1833(1)	47(1)
O(33)	4138(3)	900(2)	1990(2)	52(2)

C(231)	4286(5)	372(3)	1526(3)	54(3)
C(232)	4777(6)	168(3)	1651(4)	73(4)
C(233)	5253(6)	109(4)	1457(4)	87(4)
C(234)	5201(8)	258(5)	1143(5)	106(6)
C(235)	4721(8)	464(4)	1013(4)	96(5)
C(236)	4268(6)	519(3)	1205(3)	69(3)
Te(24)	4554(1)	979(1)	2442(1)	46(1)
O(34)	4275(3)	1459(2)	2245(2)	49(2)
C(241)	5406(5)	1040(2)	2276(3)	52(3)
C(242)	5473(6)	951(3)	1949(3)	63(3)
C(243)	6042(6)	963(3)	1843(4)	75(4)
C(244)	6540(6)	1069(4)	2077(4)	86(4)
C(245)	6476(6)	1150(4)	2415(4)	88(4)
C(246)	5911(5)	1133(3)	2522(3)	64(3)
Te(25)	4253(1)	1847(1)	2507(1)	46(1)
O(35)	3546(3)	1933(2)	2017(2)	50(2)
C(251)	4892(5)	2100(2)	2258(3)	50(2)
C(252)	5192(6)	1923(3)	2036(3)	63(3)
C(253)	5608(6)	2084(4)	1855(4)	83(4)
C(254)	5729(6)	2425(4)	1915(4)	79(4)
C(255)	5441(6)	2595(3)	2148(4)	80(4)
C(256)	5021(6)	2438(3)	2311(3)	62(3)
Te(26)	2931(1)	2268(1)	1952(1)	48(1)
O(36)	2627(3)	1863(2)	1551(2)	51(2)
C(261)	3299(5)	2532(2)	1565(3)	51(2)
C(262)	3899(6)	2475(3)	1528(3)	64(3)
C(263)	4163(6)	2663(3)	1294(4)	73(4)
C(264)	3832(6)	2909(3)	1110(3)	74(4)
C(265)	3239(7)	2962(3)	1143(4)	80(4)
C(266)	2960(6)	2769(3)	1364(3)	63(3)
Te(31)	3131(1)	1481(1)	1678(1)	51(1)
O(31)	2517(3)	1280(2)	1307(2)	52(2)
C(311)	3733(5)	1574(3)	1323(3)	53(3)
C(312)	4289(7)	1408(3)	1357(4)	77(4)
C(313)	4653(8)	1455(4)	1109(5)	105(6)
C(314)	4484(8)	1650(4)	826(5)	102(5)
C(315)	3934(9)	1824(4)	796(4)	102(5)
C(316)	3554(6)	1777(3)	1042(3)	69(3)
Te(41)	1399(1)	-577(1)	2149(1)	54(1)
O(41)	649(4)	-356(2)	2166(2)	67(2)
O(61)	1657(4)	-461(2)	2648(2)	57(2)

C(411)	988(6)	-1027(3)	2283(3)	64(3)
C(412)	470(8)	-999(3)	2444(4)	98(5)
C(413)	190(9)	-1279(4)	2539(5)	113(6)
C(414)	429(9)	-1591(4)	2472(4)	91(5)
C(415)	891(9)	-1611(4)	2306(6)	112(6)
C(416)	1202(7)	-1332(3)	2190(5)	97(5)
Te(42)	166(1)	42(1)	1913(1)	56(1)
O(42)	-427(3)	479(2)	1853(2)	49(2)
O(62)	261(3)	200(2)	2368(2)	53(2)
C(421)	-594(4)	-261(2)	1957(2)	63(3)
C(422)	-987(5)	-179(2)	2189(3)	95(5)
C(423)	-1454(5)	-395(3)	2239(3)	121(7)
C(424)	-1527(5)	-693(2)	2058(4)	118(7)
C(425)	-1135(6)	-775(2)	1827(4)	159(11)
C(426)	-668(5)	-559(2)	1776(3)	110(6)
Te(43)	-694(1)	753(1)	1459(1)	49(1)
O(43)	-966(4)	1106(2)	1728(2)	59(2)
C(431)	-1601(3)	575(2)	1409(2)	61(3)
C(432)	-2087(4)	797(2)	1368(3)	96(5)
C(433)	-2673(3)	685(3)	1386(4)	127(7)
C(434)	-2774(4)	351(3)	1446(4)	141(9)
C(435)	-2288(5)	129(3)	1488(4)	155(10)
C(436)	-1702(4)	241(2)	1470(3)	118(7)
Te(44)	-637(1)	1555(1)	1905(1)	48(1)
O(44)	-393(3)	1988(2)	2252(2)	51(2)
O(63)	-407(3)	1340(2)	2331(2)	46(2)
C(441)	-1534(3)	1659(2)	1965(2)	64(3)
C(442)	-1943(4)	1779(3)	1687(2)	98(5)
C(443)	-2534(4)	1860(3)	1732(3)	128(8)
C(444)	-2717(3)	1820(3)	2054(3)	118(7)
C(445)	-2308(4)	1700(3)	2331(2)	100(5)
C(446)	-1716(4)	1619(2)	2287(2)	78(4)
Te(45)	-211(1)	2429(1)	2153(1)	50(1)
O(45)	13(3)	2573(2)	2626(2)	51(2)
C(451)	-1105(4)	2609(3)	2156(3)	118(3)
C(452)	-1429(5)	2489(3)	2407(3)	118(3)
C(453)	-2009(5)	2610(3)	2426(3)	118(3)
C(454)	-2265(4)	2852(3)	2194(3)	118(3)
C(455)	-1940(5)	2972(3)	1943(3)	118(3)
C(456)	-1360(5)	2850(3)	1924(3)	118(3)
Te(46)	841(1)	2614(1)	2943(1)	48(1)

O(46)	1571(3)	2563(2)	3381(2)	55(2)
O(64)	674(3)	2184(2)	3092(2)	45(2)
C(461)	367(5)	2885(3)	3283(3)	53(3)
C(462)	415(7)	3225(3)	3276(4)	86(4)
C(463)	142(8)	3417(4)	3508(6)	112(6)
C(464)	-217(9)	3248(5)	3725(5)	118(7)
C(465)	-258(7)	2902(4)	3722(4)	90(4)
C(466)	33(7)	2724(3)	3496(4)	80(4)
Te(47)	2338(1)	2778(1)	3498(1)	50(1)
O(47)	2588(3)	2504(2)	3891(2)	51(2)
C(471)	2004(6)	3140(3)	3813(3)	68(3)
C(472)	2206(9)	3464(4)	3849(6)	119(6)
C(473)	1958(12)	3678(5)	4079(7)	161(10)
C(474)	1528(10)	3569(5)	4245(6)	132(6)
C(475)	1297(11)	3250(5)	4211(5)	132(6)
C(476)	1524(8)	3044(4)	3995(4)	93(4)
Te(48)	3204(1)	2122(1)	3974(1)	50(1)
O(48)	3565(3)	1649(2)	4137(2)	55(2)
O(65)	2486(3)	1853(2)	3912(2)	51(2)
C(481)	3235(6)	2225(3)	4505(3)	60(3)
C(482)	3642(7)	2469(4)	4644(3)	79(4)
C(483)	3702(9)	2524(4)	4999(4)	107(5)
C(484)	3365(8)	2362(4)	5205(4)	95(4)
C(485)	2951(8)	2119(4)	5055(4)	88(4)
C(486)	2886(7)	2053(3)	4704(3)	78(3)
Te(49)	4373(1)	1462(1)	4188(1)	52(1)
O(49)	4045(4)	1045(2)	4323(2)	59(2)
C(491)	4609(4)	1602(2)	4710(2)	66(3)
C(492)	5170(4)	1742(2)	4838(2)	77(4)
C(493)	5294(4)	1841(2)	5182(2)	100(5)
C(494)	4857(5)	1800(3)	5398(2)	99(5)
C(495)	4295(4)	1660(3)	5269(2)	86(4)
C(496)	4171(3)	1561(2)	4925(2)	80(4)
Te(50)	3991(1)	607(1)	4078(1)	52(1)
O(50)	3589(3)	135(2)	3855(2)	54(2)
O(66)	3140(3)	701(2)	3986(2)	52(2)
C(501)	3976(5)	408(3)	4571(3)	53(3)
C(502)	4507(7)	386(4)	4798(4)	92(5)
C(503)	4469(9)	262(6)	5142(4)	135(8)
C(504)	3947(8)	153(4)	5230(4)	91(4)
C(505)	3420(8)	175(5)	4994(4)	102(5)

C(506)	3444(7)	297(5)	4669(4)	103(6)
Te(51)	3939(1)	-208(1)	3608(1)	54(1)
O(51)	3121(3)	-418(2)	3509(2)	57(2)
C(511)	4124(6)	-520(3)	4049(3)	59(3)
C(512)	4548(6)	-759(3)	4078(4)	76(4)
C(513)	4678(10)	-966(5)	4362(5)	115(6)
C(514)	4350(9)	-919(4)	4634(5)	104(5)
C(515)	3930(8)	-668(4)	4612(4)	91(4)
C(516)	3809(7)	-467(4)	4321(4)	83(4)
Te(52)	2637(1)	-523(1)	3074(1)	61(1)
O(67)	2109(3)	-176(2)	3206(2)	54(2)
C(521)	2209(7)	-908(3)	3324(4)	80(4)
C(522)	1730(10)	-1058(5)	3166(5)	143(8)
C(523)	1394(11)	-1280(5)	3353(5)	151(8)
C(524)	1604(10)	-1370(5)	3659(5)	141(8)
C(525)	2131(10)	-1225(5)	3839(5)	132(7)
C(526)	2429(8)	-990(4)	3661(4)	101(5)
Te(61)	1432(1)	-9(1)	2882(1)	59(1)
C(611)	803(3)	-259(2)	3137(2)	62(3)
C(612)	985(3)	-383(3)	3468(2)	94(5)
C(613)	576(5)	-560(3)	3634(2)	120(7)
C(614)	-16(4)	-612(3)	3468(2)	97(5)
C(615)	-199(3)	-489(3)	3137(2)	108(6)
C(616)	210(4)	-312(2)	2971(2)	82(4)
Te(62)	172(1)	703(1)	2486(1)	53(1)
O(72)	300(3)	1097(2)	2849(2)	49(2)
C(621)	-667(3)	599(2)	2645(2)	55(3)
C(622)	-679(3)	421(2)	2948(2)	80(4)
C(623)	-1233(4)	348(3)	3055(2)	121(7)
C(624)	-1775(3)	453(3)	2859(3)	100(5)
C(625)	-1763(3)	632(2)	2556(2)	82(4)
C(626)	-1209(3)	705(2)	2449(2)	55(3)
Te(63)	215(1)	1558(1)	2739(1)	43(1)
O(73)	761(3)	1563(2)	3219(2)	47(2)
C(631)	-525(5)	1639(3)	3007(3)	55(3)
C(632)	-805(6)	1364(3)	3134(4)	70(3)
C(633)	-1266(7)	1413(4)	3330(4)	94(5)
C(634)	-1473(8)	1730(4)	3384(5)	103(5)
C(635)	-1194(6)	2008(3)	3257(4)	77(4)
C(636)	-726(5)	1957(3)	3060(3)	59(3)
Te(64)	1346(1)	1884(1)	3388(1)	45(1)

O(74)	1684(3)	1439(2)	3626(2)	55(2)
C(641)	946(5)	1998(3)	3840(3)	50(2)
C(642)	1257(6)	2177(3)	4110(3)	59(3)
C(643)	992(7)	2243(4)	4390(4)	86(4)
C(644)	396(7)	2131(4)	4401(4)	87(4)
C(645)	68(6)	1958(4)	4123(3)	75(4)
C(646)	357(6)	1886(3)	3842(3)	67(3)
Te(65)	2496(1)	1355(1)	3830(1)	48(1)
O(75)	2081(3)	844(2)	3661(2)	49(2)
C(651)	2264(5)	1254(3)	4321(3)	54(3)
C(652)	2679(7)	1123(3)	4588(3)	71(4)
C(653)	2496(8)	1042(4)	4902(3)	81(4)
C(654)	1943(10)	1123(4)	4956(4)	106(6)
C(655)	1507(9)	1257(4)	4685(5)	103(5)
C(656)	1678(6)	1329(3)	4377(3)	65(3)
Te(66)	2547(1)	450(1)	3636(1)	47(1)
O(76)	1600(3)	372(2)	3293(2)	52(2)
C(661)	2167(5)	201(3)	4027(3)	54(3)
C(662)	2256(6)	-139(3)	4076(3)	64(3)
C(663)	2027(6)	-301(3)	4342(4)	73(4)
C(664)	1703(8)	-127(4)	4552(4)	89(5)
C(665)	1611(7)	218(4)	4502(4)	87(4)
C(666)	1826(6)	376(3)	4231(3)	68(3)
Te(71)	1211(1)	804(1)	3228(1)	60(1)
O(71)	669(3)	516(2)	2882(2)	55(2)
C(711)	644(6)	735(3)	3610(3)	68(3)
C(712)	513(8)	413(4)	3716(4)	95(5)
C(713)	108(9)	368(5)	3954(5)	117(6)
C(714)	-160(11)	648(5)	4073(6)	134(8)
C(715)	31(10)	955(5)	3993(6)	127(8)
C(716)	416(8)	998(4)	3747(4)	88(4)
I(1)	-1136(1)	1210(1)	740(1)	78(1)
I(2)	-330(1)	121(1)	991(1)	64(1)
I(3)	919(1)	-789(1)	1372(1)	92(1)
I(4)	2706(1)	-982(1)	2203(1)	78(1)
I(5)	4246(1)	-830(1)	3126(1)	175(1)
I(6)	5267(1)	64(1)	3833(1)	66(1)
I(7)	5689(1)	1071(1)	4297(1)	97(1)
I(8)	4919(1)	2212(1)	4075(1)	78(1)
I(9)	3705(1)	3174(1)	3627(1)	81(1)
I(10)	1963(1)	3359(1)	2867(1)	67(1)

I(11)	274(1)	3152(1)	1705(1)	69(1)
I(12)	-643(1)	2278(1)	1296(1)	66(1)
I(21)	721(1)	1193(1)	1714(1)	63(1)
I(22)	1708(1)	288(1)	1986(1)	64(1)
I(23)	3250(1)	199(1)	2800(1)	63(1)
I(24)	3885(1)	1116(1)	3336(1)	65(1)
I(25)	2946(1)	2087(1)	3055(1)	62(1)
I(26)	1315(1)	2151(1)	2246(1)	60(1)
N(1)	1981(5)	1480(2)	2454(3)	123(3)
C(962)	1779(5)	1191(2)	2279(3)	123(3)
C(963)	2090(5)	894(2)	2358(3)	123(3)
C(964)	2602(5)	886(2)	2611(3)	123(3)
C(965)	2804(5)	1176(2)	2786(3)	123(3)
C(966)	2494(5)	1472(2)	2708(3)	123(3)

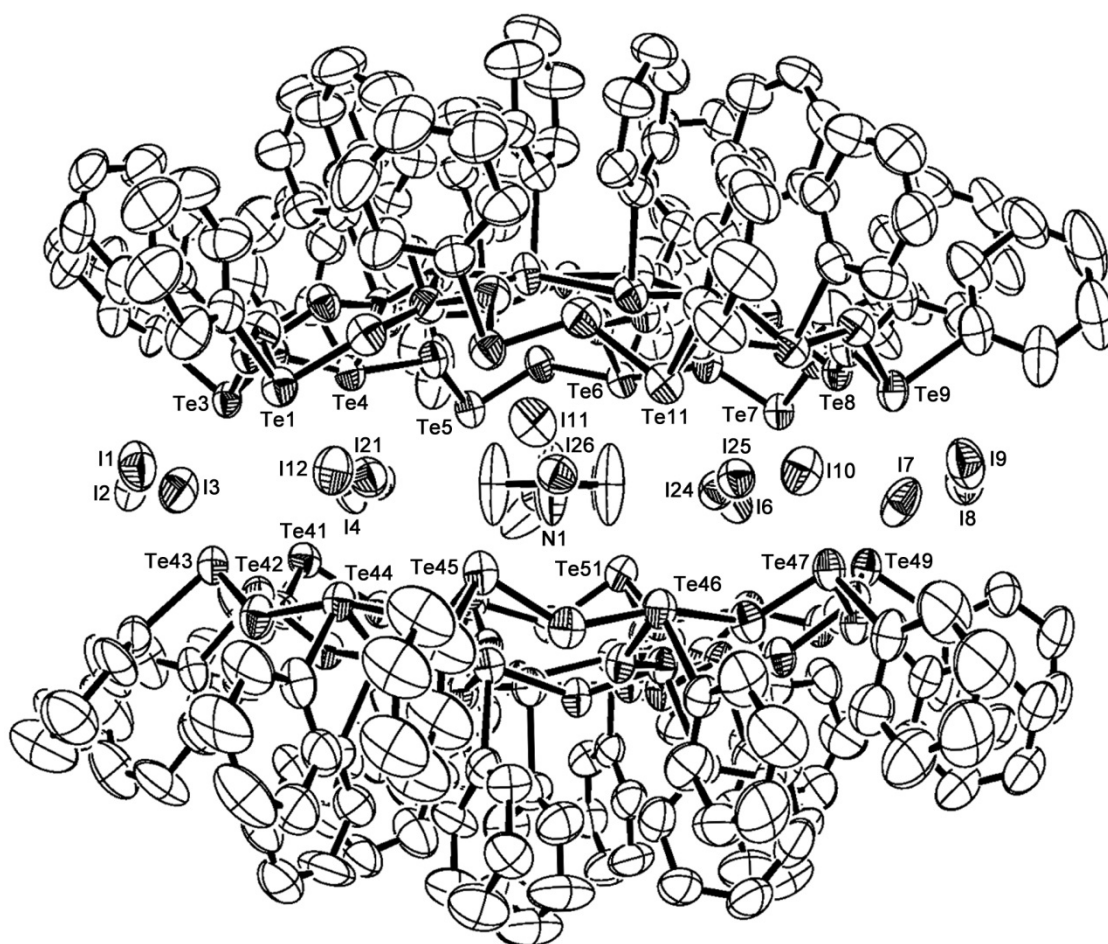


Abbildung A14. Ellipsoiddarstellung von $[(\text{Py}) \cdot \{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (Seitenansicht). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Atome beschriftet.

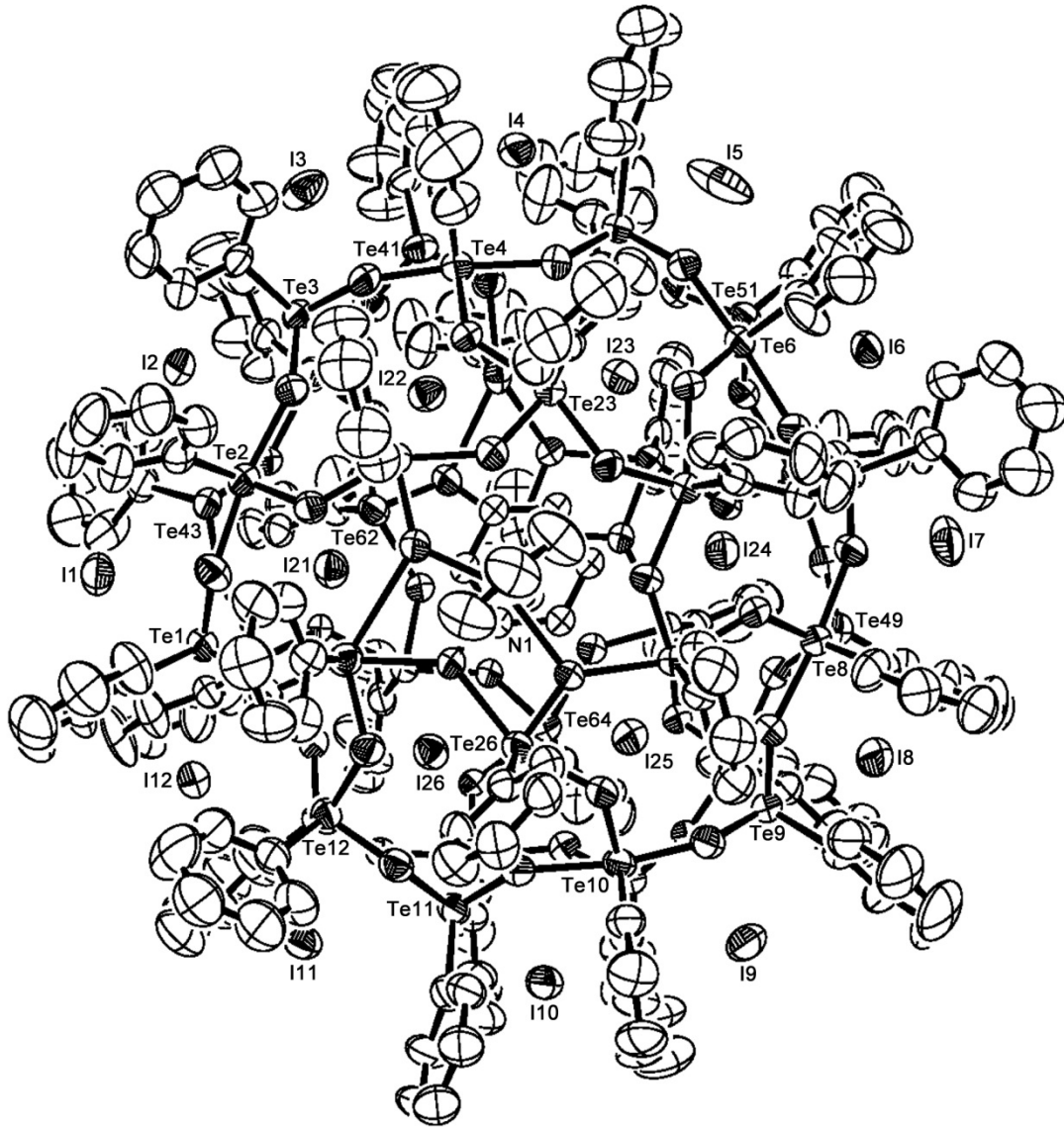


Abbildung A15. Ellipsoiddarstellung von $[(\text{Py})\text{C}\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (Draufsicht). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Atome beschriftet.

Tabelle A25. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von
 $[(\text{Py})\text{C}\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})] \cdot \frac{1}{2} \text{CHCl}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{MeOH} \cdot 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Summenformel	$\text{C}_{234}\text{H}_{197.5}\text{Cl}_{1.5}\text{I}_{18}\text{NO}_{51}\text{Te}_{38}$	
M (g/mol)	11025.59	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Elementarzelle	$a = 22.197(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 40.283(2)$ Å	$\beta = 98.85(2)^\circ$
	$c = 39.115(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$34558.7(3)$ Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	2.119 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	4.823 mm ⁻¹	
F(000)	19656	
Kristallform	Block	
Kristallfarbe	Rot	
Kristallgröße	0.24 x 0.22 x 0.20 mm ³	
Diffraktometer	STOE IPDS 2T	
Theta-Bereich	3.13 – 26.84°	
Indizes	$-28 \leq h \leq 23$, $-50 \leq k \leq 50$, $-49 \leq l \leq 49$	
Zahl der gemessenen Reflexe	223532	
Zahl der unabhängigen Reflexe	73140 [$R_{(\text{int})} = 0.0802$]	
Vollständigkeit zu Theta = 25.24°	99.7%	
Absorptionskorrektur	Integration	
T_{max} , T_{min}	0.4409 und 0.2598	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	2979	
Goof	0.889	
R_1 / wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0593$, $wR_2 = 0.1545$	
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	$R_1 = 0.1163$, $wR_2 = 0.1766$	
Restelektronendichte	6.494 und $-2.634 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	

Tabelle A26. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von
 $[(\text{Py})\subset\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})] \cdot \frac{1}{2} \text{CHCl}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{MeOH} \cdot 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

	x	y	z	U(eq)
Te(1)	54(1)	1651(1)	960(1)	52(1)
O(1)	539(4)	1337(2)	764(3)	63(2)
O(21)	768(4)	1943(2)	1079(2)	59(2)
C(1)	-170(7)	1882(3)	468(4)	60(4)
C(2)	240(8)	1882(5)	236(4)	85(5)
C(3)	97(11)	2016(6)	-72(5)	106(7)
C(4)	-431(13)	2151(6)	-189(6)	117(7)
C(5)	-812(12)	2185(5)	30(5)	110(7)
C(6)	-752(8)	2036(4)	374(4)	83(5)
Te(2)	795(1)	852(1)	882(1)	51(1)
O(2)	1366(4)	416(2)	961(2)	52(2)
O(22)	1570(4)	1051(2)	982(2)	51(2)
C(21)	755(7)	807(3)	348(4)	56(3)
C(22)	1278(9)	731(4)	204(4)	79(5)
C(23)	1230(11)	702(5)	-168(5)	99(6)
C(24)	691(10)	731(5)	-368(4)	86(6)
C(25)	209(11)	803(6)	-227(5)	109(8)
C(26)	193(8)	867(5)	135(4)	85(5)
Te(3)	1212(1)	-25(1)	1113(1)	49(1)
O(3)	2050(4)	-139(2)	1185(2)	54(2)
C(31)	1164(7)	-225(3)	610(3)	59(4)
C(32)	1556(9)	-485(4)	549(4)	83(5)
C(33)	1564(11)	-584(6)	221(6)	116(8)
C(34)	1158(10)	-431(5)	-67(5)	96(6)
C(35)	788(9)	-174(5)	-1(4)	85(5)
C(36)	795(7)	-61(4)	342(4)	70(4)
Te(4)	2716(1)	-220(1)	1599(1)	51(1)
O(4)	3604(4)	-215(2)	1931(2)	55(2)
O(23)	2994(4)	203(2)	1483(2)	51(2)
C(41)	3116(8)	-497(3)	1233(4)	66(4)
C(42)	2928(8)	-819(4)	1178(5)	80(5)
C(43)	3177(14)	-1006(6)	944(8)	124(9)
C(44)	3549(16)	-883(7)	766(8)	146(11)
C(45)	3742(13)	-527(7)	818(7)	140(10)
C(46)	3508(9)	-347(5)	1038(5)	86(5)
Te(5)	3876(1)	-451(1)	2343(1)	52(1)
O(5)	4596(4)	-194(2)	2447(2)	54(2)

C(51)	4346(7)	-812(4)	2097(5)	67(4)
C(52)	4449(10)	-1127(4)	2235(6)	106(7)
C(53)	4813(11)	-1354(6)	2061(7)	125(8)
C(54)	4977(13)	-1266(7)	1765(8)	135(9)
C(55)	4883(14)	-970(7)	1605(9)	162(11)
C(56)	4537(10)	-733(5)	1791(6)	101(7)
Te(6)	4861(1)	176(1)	2793(1)	50(1)
O(6)	5259(4)	641(2)	3010(2)	53(2)
O(24)	4666(4)	458(2)	2411(2)	53(2)
C(61)	5748(7)	39(3)	2719(4)	66(4)
C(62)	5995(9)	-238(4)	2915(5)	86(5)
C(63)	6600(11)	-338(6)	2874(8)	126(9)
C(64)	6925(10)	-149(6)	2661(8)	123(9)
C(65)	6651(10)	106(5)	2470(7)	113(8)
C(66)	6075(7)	211(5)	2503(6)	89(6)
Te(7)	5417(1)	819(1)	3467(1)	49(1)
O(7)	5572(4)	1258(2)	3322(2)	53(2)
C(71)	6370(6)	736(3)	3529(4)	55(3)
C(72)	6624(8)	432(4)	3502(5)	83(5)
C(73)	7239(10)	393(6)	3533(7)	124(9)
C(74)	7627(10)	637(6)	3640(7)	119(8)
C(75)	7370(10)	953(6)	3642(8)	144(11)
C(76)	6765(7)	1005(4)	3650(5)	87(6)
Te(8)	5111(1)	1699(1)	3307(1)	49(1)
O(8)	4740(4)	2168(2)	3103(2)	52(2)
O(25)	4927(4)	1602(2)	2822(2)	51(2)
C(81)	5978(6)	1914(3)	3286(4)	63(4)
C(82)	6337(8)	1987(5)	3606(5)	92(6)
C(83)	6909(9)	2131(6)	3571(7)	121(8)
C(84)	7098(9)	2194(5)	3280(7)	102(6)
C(85)	6737(7)	2121(5)	2979(5)	83(5)
C(86)	6157(7)	1975(4)	2975(4)	67(4)
Te(9)	4393(1)	2526(1)	3327(1)	51(1)
O(9)	4163(4)	2740(2)	2884(2)	55(2)
C(91)	5206(7)	2800(4)	3416(5)	68(4)
C(92)	5586(8)	2782(4)	3190(6)	95(6)
C(93)	6134(9)	2988(6)	3215(7)	119(8)
C(94)	6298(10)	3179(7)	3495(10)	150(12)
C(95)	5908(11)	3193(6)	3755(7)	129(9)
C(96)	5376(9)	2992(4)	3710(5)	94(6)
Te(10)	3320(1)	2823(1)	2638(1)	49(1)

O(10)	2543(4)	2856(2)	2210(2)	55(2)
O(26)	3531(4)	2500(2)	2320(2)	50(2)
C(101)	3678(7)	3242(3)	2420(4)	59(4)
C(102)	4015(7)	3205(3)	2151(4)	60(4)
C(103)	4250(9)	3488(5)	2024(5)	94(6)
C(104)	4170(10)	3802(4)	2176(6)	91(6)
C(105)	3847(11)	3823(4)	2431(5)	96(6)
C(106)	3597(8)	3548(3)	2564(5)	72(4)
Te(11)	1742(1)	3017(1)	2151(1)	51(1)
O(11)	1662(4)	2830(2)	1667(2)	54(2)
C(111)	1949(7)	3481(3)	1943(4)	58(3)
C(112)	2445(8)	3502(4)	1784(4)	70(4)
C(113)	2577(9)	3801(4)	1636(5)	93(6)
C(114)	2201(10)	4081(4)	1654(6)	95(6)
C(115)	1744(10)	4053(5)	1837(6)	108(7)
C(116)	1591(7)	3766(3)	1979(5)	71(4)
Te(12)	1010(1)	2557(1)	1461(1)	54(1)
O(27)	1712(4)	2265(2)	1383(2)	55(2)
C(121)	990(5)	2810(3)	994(2)	61(4)
C(122)	1388(5)	3070(3)	961(3)	82(5)
C(123)	1412(6)	3208(3)	637(3)	110(7)
C(124)	1037(7)	3085(4)	347(2)	126(9)
C(125)	640(7)	2824(3)	381(2)	135(10)
C(126)	616(5)	2687(3)	704(3)	90(6)
Te(21)	1624(1)	1808(1)	1254(1)	53(1)
C(211)	1880(6)	1893(4)	760(4)	58(3)
C(212)	1906(8)	1624(4)	538(4)	69(4)
C(213)	2028(9)	1704(5)	208(4)	82(5)
C(214)	2108(10)	2015(5)	88(5)	101(6)
C(215)	2035(9)	2268(4)	321(5)	88(5)
C(216)	1946(7)	2208(4)	649(4)	69(4)
Te(22)	2318(1)	814(1)	1274(1)	47(1)
O(32)	3222(4)	826(2)	1545(2)	57(2)
C(221)	2701(6)	725(3)	818(3)	55(3)
C(222)	2697(7)	399(4)	692(4)	66(4)
C(223)	2934(10)	356(4)	389(5)	95(6)
C(224)	3206(10)	612(5)	238(5)	100(6)
C(225)	3211(11)	922(5)	377(5)	101(6)
C(226)	2983(7)	985(4)	665(4)	65(4)
Te(23)	3617(1)	483(1)	1833(1)	47(1)
O(33)	4140(4)	899(2)	1990(2)	52(2)

C(231)	4291(6)	374(3)	1524(4)	55(3)
C(232)	4777(7)	168(4)	1653(4)	71(4)
C(233)	5252(8)	113(5)	1458(5)	87(5)
C(234)	5199(9)	264(6)	1154(6)	107(7)
C(235)	4715(9)	470(5)	1018(5)	97(6)
C(236)	4263(7)	516(4)	1205(4)	69(4)
Te(24)	4554(1)	979(1)	2442(1)	46(1)
O(34)	4273(4)	1457(2)	2246(2)	50(2)
C(241)	5419(6)	1040(3)	2279(4)	52(3)
C(242)	5474(7)	948(3)	1947(4)	61(4)
C(243)	6043(8)	962(4)	1842(5)	75(4)
C(244)	6545(7)	1066(5)	2076(5)	85(5)
C(245)	6466(8)	1155(5)	2415(5)	86(5)
C(246)	5907(6)	1131(4)	2516(4)	60(4)
Te(25)	4254(1)	1847(1)	2508(1)	46(1)
O(35)	3542(4)	1931(2)	2018(2)	50(2)
C(251)	4898(6)	2099(3)	2258(3)	50(3)
C(252)	5189(7)	1925(4)	2038(4)	62(4)
C(253)	5602(8)	2087(5)	1852(5)	81(5)
C(254)	5727(8)	2430(5)	1915(5)	84(5)
C(255)	5442(8)	2597(4)	2150(5)	78(5)
C(256)	5020(7)	2433(4)	2313(4)	66(4)
Te(26)	2930(1)	2268(1)	1952(1)	48(1)
O(36)	2624(4)	1862(2)	1550(2)	51(2)
C(261)	3297(6)	2533(3)	1564(3)	51(3)
C(262)	3907(7)	2472(4)	1525(4)	64(4)
C(263)	4166(8)	2659(4)	1289(4)	73(4)
C(264)	3829(8)	2906(4)	1107(4)	76(5)
C(265)	3234(8)	2961(4)	1145(5)	81(5)
C(266)	2961(7)	2768(4)	1363(3)	62(4)
Te(31)	3132(1)	1481(1)	1678(1)	51(1)
O(31)	2515(4)	1280(2)	1307(2)	54(2)
C(311)	3743(6)	1575(3)	1325(4)	56(3)
C(312)	4291(8)	1410(4)	1354(5)	78(5)
C(313)	4643(11)	1452(5)	1112(6)	108(7)
C(314)	4465(10)	1653(5)	832(6)	99(6)
C(315)	3927(10)	1823(5)	797(5)	96(6)
C(316)	3567(8)	1775(4)	1041(4)	70(4)
Te(41)	1399(1)	-577(1)	2149(1)	54(1)
O(41)	655(5)	-356(2)	2169(3)	67(3)
O(61)	1658(4)	-461(2)	2650(2)	55(2)

C(411)	980(7)	-1024(3)	2281(4)	60(4)
C(412)	470(10)	-998(4)	2439(5)	95(6)
C(413)	198(12)	-1268(5)	2535(6)	114(8)
C(414)	438(12)	-1593(5)	2462(5)	99(7)
C(415)	917(12)	-1612(4)	2300(7)	108(7)
C(416)	1202(8)	-1335(4)	2201(5)	87(6)
Te(42)	166(1)	42(1)	1913(1)	56(1)
O(42)	-429(4)	479(2)	1852(2)	48(2)
O(62)	265(4)	198(2)	2368(2)	53(2)
C(421)	-598(4)	-258(2)	1959(3)	63(3)
C(422)	-989(6)	-175(2)	2191(3)	102(6)
C(423)	-1450(6)	-393(3)	2247(4)	121(8)
C(424)	-1521(6)	-693(3)	2071(4)	120(7)
C(425)	-1130(7)	-776(3)	1838(4)	157(11)
C(426)	-669(6)	-559(3)	1782(3)	106(6)
Te(43)	-694(1)	753(1)	1459(1)	49(1)
O(43)	-964(4)	1107(2)	1727(2)	59(2)
C(431)	-1604(4)	578(3)	1412(3)	60(4)
C(432)	-2086(5)	802(2)	1369(3)	103(8)
C(433)	-2673(4)	693(4)	1393(4)	120(8)
C(434)	-2777(5)	361(4)	1459(4)	132(9)
C(435)	-2295(7)	137(3)	1501(5)	147(11)
C(436)	-1708(5)	245(3)	1478(4)	128(10)
Te(44)	-637(1)	1555(1)	1905(1)	48(1)
O(44)	-393(4)	1986(2)	2254(2)	48(2)
O(63)	-411(4)	1339(2)	2329(2)	45(2)
C(441)	-1533(3)	1658(3)	1965(3)	61(4)
C(442)	-1940(5)	1782(3)	1689(2)	94(6)
C(443)	-2530(4)	1865(4)	1734(3)	133(10)
C(444)	-2713(4)	1824(3)	2056(4)	117(8)
C(445)	-2305(5)	1701(3)	2332(3)	95(6)
C(446)	-1715(4)	1618(3)	2287(2)	78(5)
Te(45)	-211(1)	2429(1)	2153(1)	50(1)
O(45)	17(4)	2573(2)	2626(2)	50(2)
C(451)	-1110(5)	2602(4)	2153(4)	117(3)
C(452)	-1430(6)	2483(3)	2406(4)	117(3)
C(453)	-2006(6)	2607(4)	2430(4)	117(3)
C(454)	-2262(5)	2851(4)	2200(4)	117(3)
C(455)	-1942(6)	2969(3)	1947(4)	117(3)
C(456)	-1366(6)	2845(4)	1923(4)	117(3)
Te(46)	841(1)	2615(1)	2943(1)	48(1)

O(46)	1566(4)	2564(2)	3377(2)	55(2)
O(64)	674(4)	2185(2)	3093(2)	45(2)
C(461)	365(7)	2885(3)	3279(4)	56(3)
C(462)	415(9)	3227(4)	3272(5)	89(6)
C(463)	128(11)	3419(5)	3508(7)	116(8)
C(464)	-209(11)	3262(5)	3729(7)	116(8)
C(465)	-256(9)	2912(6)	3726(5)	98(6)
C(466)	42(8)	2714(5)	3492(5)	83(5)
Te(47)	2338(1)	2778(1)	3498(1)	50(1)
O(47)	2591(4)	2504(2)	3894(2)	51(2)
C(471)	2000(8)	3132(4)	3823(4)	69(4)
C(472)	2198(10)	3463(4)	3854(7)	115(7)
C(473)	1952(15)	3655(7)	4102(9)	171(13)
C(474)	1515(13)	3552(6)	4257(8)	137(8)
C(475)	1292(13)	3240(7)	4212(7)	136(9)
C(476)	1526(9)	3036(5)	4002(5)	92(5)
Te(48)	3205(1)	2122(1)	3974(1)	50(1)
O(48)	3561(4)	1648(2)	4135(2)	54(2)
O(65)	2488(4)	1856(2)	3914(2)	51(2)
C(481)	3235(7)	2221(4)	4499(4)	62(4)
C(482)	3650(9)	2465(4)	4639(4)	84(5)
C(483)	3724(13)	2513(6)	5004(6)	126(9)
C(484)	3356(12)	2350(6)	5215(5)	102(7)
C(485)	2955(11)	2114(5)	5057(5)	95(6)
C(486)	2889(9)	2049(4)	4705(4)	82(5)
Te(49)	4373(1)	1462(1)	4189(1)	52(1)
O(49)	4044(4)	1044(2)	4320(2)	59(2)
C(491)	4615(7)	1606(4)	4709(4)	64(4)
C(492)	5179(8)	1739(4)	4842(4)	76(5)
C(493)	5280(10)	1841(6)	5169(5)	103(6)
C(494)	4855(10)	1793(5)	5385(5)	100(6)
C(495)	4294(9)	1661(5)	5274(5)	89(5)
C(496)	4190(9)	1570(4)	4925(4)	78(5)
Te(50)	3991(1)	607(1)	4078(1)	52(1)
O(50)	3588(4)	134(2)	3856(2)	51(2)
O(66)	3140(4)	701(2)	3988(2)	52(2)
C(501)	3977(6)	410(3)	4571(3)	55(3)
C(502)	4503(9)	386(5)	4799(5)	90(6)
C(503)	4482(11)	273(7)	5135(5)	128(10)
C(504)	3958(10)	154(5)	5228(5)	93(6)
C(505)	3418(9)	171(5)	4985(5)	98(6)

C(506)	3434(10)	296(6)	4661(4)	103(7)
Te(51)	3939(1)	-208(1)	3608(1)	54(1)
O(51)	3122(4)	-418(2)	3515(2)	57(2)
C(511)	4125(7)	-520(3)	4049(4)	58(4)
C(512)	4563(8)	-753(4)	4083(5)	75(5)
C(513)	4686(12)	-960(6)	4367(6)	118(7)
C(514)	4360(11)	-916(5)	4638(5)	101(6)
C(515)	3953(10)	-664(5)	4608(5)	93(6)
C(516)	3812(9)	-469(4)	4316(4)	81(5)
Te(52)	2637(1)	-523(1)	3074(1)	61(1)
O(67)	2108(4)	-175(2)	3208(2)	53(2)
C(521)	2210(8)	-907(4)	3325(4)	73(5)
C(522)	1731(13)	-1061(6)	3169(6)	151(13)
C(523)	1410(14)	-1286(6)	3349(7)	177(16)
C(524)	1583(12)	-1366(6)	3661(7)	131(10)
C(525)	2127(14)	-1211(6)	3847(7)	159(12)
C(526)	2445(10)	-987(5)	3668(6)	109(7)
Te(61)	1432(1)	-9(1)	2882(1)	59(1)
C(611)	791(7)	-261(4)	3137(4)	60(4)
C(612)	988(9)	-400(5)	3463(4)	91(6)
C(613)	572(10)	-549(6)	3631(6)	121(9)
C(614)	-5(9)	-600(5)	3462(5)	96(6)
C(615)	-165(9)	-515(6)	3142(5)	120(9)
C(616)	213(8)	-309(5)	2984(4)	85(5)
Te(62)	172(1)	703(1)	2486(1)	53(1)
O(72)	297(4)	1097(2)	2851(2)	48(2)
C(621)	-665(3)	601(3)	2645(2)	59(3)
C(622)	-676(4)	428(3)	2951(3)	79(5)
C(623)	-1230(5)	355(3)	3059(3)	118(8)
C(624)	-1773(4)	456(3)	2860(3)	99(6)
C(625)	-1761(3)	630(3)	2554(3)	86(5)
C(626)	-1207(4)	702(2)	2446(2)	56(3)
Te(63)	215(1)	1558(1)	2739(1)	43(1)
O(73)	754(4)	1562(2)	3220(2)	47(2)
C(631)	-523(6)	1640(3)	3006(3)	54(3)
C(632)	-798(7)	1360(4)	3137(4)	69(4)
C(633)	-1256(9)	1412(5)	3332(5)	93(6)
C(634)	-1483(9)	1731(5)	3387(6)	97(6)
C(635)	-1189(7)	2011(4)	3251(5)	76(5)
C(636)	-721(7)	1962(3)	3061(4)	57(3)
Te(64)	1346(1)	1884(1)	3388(1)	45(1)

O(74)	1685(4)	1438(2)	3626(2)	56(2)
C(641)	949(6)	1995(3)	3842(3)	50(3)
C(642)	1265(7)	2179(3)	4113(3)	59(4)
C(643)	988(9)	2244(5)	4388(4)	84(5)
C(644)	399(9)	2126(5)	4404(4)	85(5)
C(645)	70(7)	1952(5)	4120(4)	76(5)
C(646)	344(7)	1883(4)	3843(4)	65(4)
Te(65)	2496(1)	1355(1)	3830(1)	48(1)
O(75)	2079(4)	843(2)	3659(2)	51(2)
C(651)	2260(7)	1254(3)	4323(3)	55(3)
C(652)	2681(8)	1122(4)	4589(4)	71(4)
C(653)	2500(9)	1045(5)	4904(4)	86(5)
C(654)	1953(12)	1122(5)	4954(5)	106(7)
C(655)	1502(12)	1253(5)	4681(6)	113(8)
C(656)	1664(7)	1325(4)	4375(4)	65(4)
Te(66)	2547(1)	450(1)	3636(1)	47(1)
O(76)	1602(4)	374(2)	3291(2)	52(2)
C(661)	2168(6)	201(3)	4030(3)	53(3)
C(662)	2254(7)	-138(4)	4077(4)	66(4)
C(663)	2028(8)	-300(4)	4338(4)	76(5)
C(664)	1703(10)	-125(5)	4550(5)	94(6)
C(665)	1620(10)	228(5)	4504(5)	91(6)
C(666)	1829(7)	379(4)	4232(4)	66(4)
Te(71)	1211(1)	804(1)	3228(1)	60(1)
O(71)	668(4)	517(2)	2883(2)	54(2)
C(711)	655(8)	737(4)	3608(4)	70(4)
C(712)	500(10)	412(5)	3719(5)	96(6)
C(713)	124(11)	360(6)	3949(7)	119(8)
C(714)	-160(14)	647(7)	4063(7)	143(11)
C(715)	40(13)	958(6)	3997(7)	136(10)
C(716)	430(10)	997(5)	3747(5)	91(6)
I(1)	-1136(1)	1210(1)	740(1)	78(1)
I(2)	-330(1)	121(1)	991(1)	64(1)
I(3)	919(1)	-789(1)	1371(1)	92(1)
I(4)	2706(1)	-982(1)	2203(1)	78(1)
I(5)	4247(1)	-829(1)	3126(1)	175(1)
I(6)	5267(1)	64(1)	3833(1)	66(1)
I(7)	5689(1)	1071(1)	4297(1)	97(1)
I(8)	4919(1)	2212(1)	4075(1)	78(1)
I(9)	3705(1)	3174(1)	3627(1)	81(1)
I(10)	1963(1)	3359(1)	2867(1)	67(1)

I(11)	274(1)	3151(1)	1705(1)	69(1)
I(12)	-643(1)	2278(1)	1296(1)	66(1)
I(21)	721(1)	1193(1)	1715(1)	63(1)
I(22)	1708(1)	287(1)	1986(1)	64(1)
I(23)	3250(1)	199(1)	2800(1)	63(1)
I(24)	3885(1)	1116(1)	3336(1)	65(1)
I(25)	2946(1)	2087(1)	3054(1)	62(1)
I(26)	1315(1)	2151(1)	2246(1)	60(1)
N(1)	1976(5)	1480(2)	2463(4)	119(3)
C(962)	1760(5)	1188(2)	2298(4)	119(3)
C(963)	2080(6)	893(2)	2367(4)	119(3)
C(964)	2617(6)	890(2)	2603(4)	119(3)
C(965)	2834(5)	1181(2)	2769(4)	119(3)
C(966)	2513(6)	1476(2)	2699(4)	119(3)
O(80)	4049(7)	4098(4)	1347(4)	43(4)
C(800)	4043(13)	3853(7)	1153(7)	58(7)
O(81)	8664(8)	-178(4)	3924(4)	52(4)
O(82)	3175(10)	4497(5)	1020(5)	68(5)
O(83)	8380(9)	2200(5)	4303(5)	64(5)
O(84)	-1999(16)	3013(9)	3269(9)	55(9)
O(85)	8692(16)	1311(9)	4374(9)	55(9)
O(86)	6657(19)	2185(10)	4636(11)	69(11)
O(87)	7541(18)	-355(9)	681(10)	62(10)
C(810)	6096(7)	3454(8)	1379(4)	33(9)
Cl(1)	5390(5)	3272(3)	1377(3)	38(2)
Cl(2)	6367(7)	3352(4)	999(4)	81(5)
Cl(3)	6577(8)	3304(5)	1736(4)	95(6)
C(820)	4574	3527	4674	93
Cl(4)	4884(13)	3128(4)	4708(9)	82(9)
Cl(5)	4879(14)	3772(8)	4373(8)	99(12)
Cl(6)	3779(7)	3527(8)	4634(11)	105(12)
C(830)	6472(14)	-829(10)	1486(6)	50(30)
Cl(7)	6511(10)	-568(6)	1845(6)	49(6)
Cl(8)	6100(12)	-594(7)	1143(6)	63(7)
Cl(9)	7222(12)	-850(8)	1405(7)	72(8)

[(MeOH) c { (PhTe^{IV})₁₉O₂₄ }₂(I₁₈)] (38)

Tabelle A27. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [(MeOH)_{0.5} c { (PhTe^{IV})₁₉O₂₄ }₂(I₁₈)].

Summenformel	C _{229.5} H ₁₉₂ I ₁₈ O _{48.5} Te ₃₈	
M (g/mol)	10846.81	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Elementarzelle	a = 26.275(2) Å	α = 90°
	b = 40.448(2) Å	β = 99.24(2)°
	c = 39.324(2) Å	γ = 90°
Volumen	34970.4(2) Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	2.060 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	4.753 mm ⁻¹	
F(000)	19524	
Kristallform	Block	
Kristallfarbe	Gelb	
Kristallgröße	0.28 x 0.27 x 0.10 mm ³	
Diffraktometer	STOE IPDS 2T	
Theta-Bereich	3.15 – 26.84°	
Indizes	-28 ≤ h ≤ 27, -51 ≤ k ≤ 51, -45 ≤ l ≤ 49	
Zahl der gemessenen Reflexe	225528	
Zahl der unabhängigen Reflexe	74115 [R _(int) = 0.0754]	
Vollständigkeit zu Theta = 26.84°	99.7%	
Absorptionskorrektur	Integration	
T _{max} , T _{min}	0.4493 und 0.2139	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	2926	
Goof	0.677	
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0452, wR ₂ = 0.0988	
R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe)	R ₁ = 0.0962, wR ₂ = 0.1131	
Restelektronendichte	3.755 und -3.811 e·Å ⁻³	

Tabelle A28. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[(\text{MeOH})_{0.5} \subset \{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$.

	x	y	z	U(eq)
Te(1)	48(1)	1655(1)	962(1)	45(1)
O(1)	531(3)	1345(2)	774(2)	57(2)
O(21)	758(3)	1951(2)	1083(2)	52(2)
C(1)	-175(3)	1889(2)	472(2)	51(3)
C(2)	242(3)	1864(2)	246(2)	77(4)
C(3)	112(4)	2004(2)	-80(2)	90(4)
C(4)	-435(5)	2170(2)	-180(2)	94(5)
C(5)	-852(4)	2195(2)	46(2)	95(5)
C(6)	-722(3)	2054(2)	373(2)	76(4)
Te(2)	788(1)	858(1)	890(1)	45(1)
O(2)	1336(3)	423(2)	965(2)	51(2)
O(22)	1563(3)	1055(1)	993(2)	43(2)
C(21)	753(6)	819(2)	350(3)	57(3)
C(22)	1235(7)	721(4)	215(3)	87(4)
C(23)	1198(8)	684(4)	-146(3)	92(5)
C(24)	669(8)	744(3)	-346(3)	85(5)
C(25)	173(9)	845(5)	-209(4)	122(7)
C(26)	211(6)	881(4)	147(3)	86(4)
Te(3)	1201(1)	-14(1)	1122(1)	43(1)
O(3)	2034(3)	-125(2)	1201(2)	49(2)
C(31)	1145(5)	-214(2)	621(2)	46(2)
C(32)	1541(7)	-465(3)	559(3)	87(4)
C(33)	1545(8)	-572(4)	224(4)	103(5)
C(34)	1177(7)	-430(3)	-46(3)	81(4)
C(35)	789(8)	-175(4)	10(3)	95(5)
C(36)	776(6)	-60(3)	346(3)	75(4)
Te(4)	2708(1)	-207(1)	1616(1)	45(1)
O(4)	3585(3)	-205(1)	1943(2)	47(2)
O(23)	2989(3)	215(1)	1498(2)	47(2)
C(41)	3097(5)	-488(2)	1253(3)	53(3)
C(42)	2918(7)	-816(3)	1195(3)	79(4)
C(43)	3137(9)	-996(3)	946(5)	104(5)
C(44)	3548(10)	-848(5)	764(5)	123(7)
C(45)	3733(10)	-519(5)	832(5)	129(7)
C(46)	3497(7)	-336(3)	1068(4)	89(4)
Te(5)	3876(1)	-442(1)	2352(1)	46(1)
O(5)	4596(3)	-175(1)	2448(2)	47(2)

C(51)	4334(3)	-802(2)	2101(2)	62(3)
C(52)	4472(4)	-1110(2)	2252(2)	84(4)
C(53)	4800(4)	-1339(2)	2092(3)	103(4)
C(54)	4989(4)	-1260(2)	1782(3)	109(5)
C(55)	4851(5)	-953(2)	1631(2)	116(5)
C(56)	4523(4)	-724(2)	1791(2)	87(4)
Te(6)	4851(1)	185(1)	2798(1)	43(1)
O(6)	5258(3)	647(1)	3023(2)	48(2)
O(24)	4655(3)	475(1)	2422(2)	45(2)
C(61)	5734(5)	52(2)	2727(3)	51(2)
C(62)	5981(5)	-224(3)	2906(3)	65(3)
C(63)	6577(6)	-318(3)	2856(4)	90(4)
C(64)	6889(7)	-145(4)	2642(5)	97(4)
C(65)	6632(6)	118(3)	2473(4)	92(4)
C(66)	6050(6)	224(3)	2519(4)	72(3)
Te(7)	5411(1)	833(1)	3473(1)	43(1)
O(7)	5561(3)	1270(2)	3324(2)	51(2)
C(71)	6357(5)	747(2)	3541(2)	50(3)
C(72)	6601(6)	444(3)	3489(3)	64(3)
C(73)	7218(7)	393(3)	3534(4)	88(4)
C(74)	7603(6)	649(4)	3624(4)	82(4)
C(75)	7370(7)	953(3)	3664(4)	98(5)
C(76)	6762(6)	1017(3)	3633(3)	71(3)
Te(8)	5111(1)	1708(1)	3315(1)	44(1)
O(8)	4724(3)	2177(1)	3116(2)	47(2)
O(25)	4911(3)	1612(1)	2840(2)	45(2)
C(81)	5969(4)	1927(2)	3295(3)	46(2)
C(82)	6319(6)	2023(3)	3600(4)	81(4)
C(83)	6892(6)	2165(4)	3582(4)	102(5)
C(84)	7086(6)	2216(4)	3281(4)	88(4)
C(85)	6725(6)	2120(3)	2977(4)	83(4)
C(86)	6151(6)	1972(3)	2986(3)	63(3)
Te(9)	4391(1)	2533(1)	3333(1)	44(1)
O(9)	4156(3)	2744(1)	2891(2)	44(2)
C(91)	5219(5)	2804(2)	3420(3)	53(3)
C(92)	5607(6)	2783(3)	3181(4)	72(4)
C(93)	6143(7)	2961(4)	3224(5)	100(5)
C(94)	6303(8)	3154(4)	3504(5)	111(6)
C(95)	5911(7)	3178(4)	3757(4)	100(5)
C(96)	5362(6)	2996(3)	3721(3)	72(4)
Te(10)	3312(1)	2825(1)	2646(1)	42(1)

O(10)	2534(3)	2856(1)	2217(2)	45(2)
O(26)	3520(3)	2504(1)	2328(2)	44(2)
C(101)	3662(5)	3240(2)	2421(3)	47(2)
C(102)	3991(5)	3209(2)	2155(3)	57(3)
C(103)	4221(6)	3493(3)	2016(4)	77(4)
C(104)	4123(7)	3799(3)	2158(4)	90(5)
C(105)	3798(7)	3831(3)	2424(4)	81(4)
C(106)	3552(6)	3545(2)	2570(3)	64(3)
Te(11)	1735(1)	3015(1)	2155(1)	43(1)
O(11)	1655(3)	2825(2)	1678(2)	44(2)
C(111)	1931(5)	3482(2)	1954(3)	46(2)
C(112)	2426(5)	3510(3)	1786(3)	57(3)
C(113)	2568(6)	3810(3)	1649(3)	73(4)
C(114)	2200(6)	4080(3)	1678(4)	75(4)
C(115)	1734(7)	4055(3)	1852(4)	84(4)
C(116)	1575(5)	3757(2)	1984(3)	63(3)
Te(12)	1008(1)	2552(1)	1465(1)	46(1)
O(27)	1704(3)	2265(2)	1389(2)	48(2)
C(121)	995(4)	2800(2)	995(2)	55(3)
C(122)	1376(4)	3068(2)	966(2)	76(4)
C(123)	1390(4)	3211(2)	646(2)	93(5)
C(124)	1024(6)	3087(2)	355(2)	116(6)
C(125)	643(5)	2819(2)	383(2)	132(8)
C(126)	629(4)	2676(2)	703(2)	101(6)
Te(21)	1620(1)	1807(1)	1263(1)	45(1)
C(211)	1871(5)	1891(2)	776(3)	49(2)
C(212)	1893(6)	1631(3)	548(3)	64(3)
C(213)	2001(6)	1696(3)	217(3)	79(4)
C(214)	2060(8)	2005(4)	107(4)	94(5)
C(215)	2028(8)	2266(3)	339(4)	99(5)
C(216)	1946(6)	2212(3)	664(3)	63(3)
Te(22)	2315(1)	821(1)	1284(1)	41(1)
O(32)	3211(3)	835(1)	1556(2)	44(2)
C(221)	2685(5)	731(2)	829(3)	49(2)
C(222)	2665(5)	413(3)	698(3)	58(3)
C(223)	2912(7)	359(3)	406(3)	84(4)
C(224)	3200(7)	611(4)	254(3)	89(4)
C(225)	3208(8)	931(4)	386(4)	97(5)
C(226)	2960(5)	990(3)	684(3)	62(3)
Te(23)	3613(1)	494(1)	1846(1)	41(1)
O(33)	4124(3)	910(1)	2008(2)	45(2)

C(231)	4282(5)	384(2)	1548(3)	48(2)
C(232)	4768(5)	176(3)	1670(3)	64(3)
C(233)	5236(6)	128(3)	1479(4)	78(4)
C(234)	5185(7)	283(4)	1156(4)	96(5)
C(235)	4706(7)	487(4)	1035(4)	98(5)
C(236)	4268(6)	541(3)	1233(3)	68(3)
Te(24)	4546(1)	991(1)	2453(1)	40(1)
O(34)	4263(3)	1466(1)	2257(2)	43(2)
C(241)	5394(4)	1043(2)	2292(2)	42(2)
C(242)	5461(5)	961(2)	1964(3)	54(3)
C(243)	6023(5)	978(3)	1864(3)	65(3)
C(244)	6535(6)	1068(3)	2094(4)	77(4)
C(245)	6463(6)	1147(3)	2427(4)	76(4)
C(246)	5906(5)	1137(2)	2533(3)	57(3)
Te(25)	4242(1)	1854(1)	2518(1)	41(1)
O(35)	3528(3)	1938(1)	2028(2)	45(2)
C(251)	4879(4)	2106(2)	2267(3)	44(2)
C(252)	5194(5)	1936(3)	2051(3)	53(3)
C(253)	5604(6)	2098(3)	1888(3)	71(3)
C(254)	5715(7)	2427(4)	1950(4)	88(4)
C(255)	5423(6)	2603(3)	2166(4)	74(4)
C(256)	4994(5)	2443(2)	2330(3)	58(3)
Te(26)	2920(1)	2272(1)	1960(1)	41(1)
O(36)	2615(3)	1867(1)	1555(2)	45(2)
C(261)	3287(5)	2530(2)	1580(2)	44(2)
C(262)	3896(5)	2481(2)	1545(3)	53(3)
C(263)	4146(6)	2662(3)	1313(3)	70(3)
C(264)	3808(6)	2904(3)	1115(3)	73(4)
C(265)	3202(6)	2950(3)	1140(3)	72(3)
C(266)	2927(5)	2762(2)	1374(3)	53(3)
Te(31)	3129(1)	1486(1)	1684(1)	42(1)
O(31)	2511(3)	1289(1)	1312(2)	45(2)
C(311)	3729(5)	1581(2)	1335(3)	48(2)
C(312)	4273(5)	1425(3)	1366(3)	69(3)
C(313)	4648(7)	1467(4)	1129(4)	101(5)
C(314)	4465(7)	1660(4)	839(4)	102(5)
C(315)	3916(7)	1828(3)	808(4)	83(4)
C(316)	3534(6)	1786(3)	1049(3)	64(3)
Te(41)	1376(1)	-558(1)	2155(1)	47(1)
O(41)	637(3)	-331(2)	2168(2)	56(2)
O(61)	1632(3)	-444(1)	2649(2)	50(2)

C(411)	969(5)	-1009(2)	2288(3)	53(2)
C(412)	436(6)	-988(3)	2429(4)	79(4)
C(413)	171(7)	-1267(3)	2531(4)	91(4)
C(414)	419(7)	-1574(3)	2479(4)	79(3)
C(415)	906(7)	-1598(3)	2328(4)	85(4)
C(416)	1205(6)	-1312(2)	2229(3)	63(3)
Te(42)	153(1)	58(1)	1914(1)	46(1)
O(42)	-431(3)	486(2)	1850(2)	49(2)
O(62)	250(3)	220(1)	2366(2)	42(2)
C(421)	-592(5)	-245(2)	1952(3)	53(3)
C(422)	-974(6)	-178(3)	2187(4)	75(4)
C(423)	-1435(7)	-394(3)	2245(4)	91(4)
C(424)	-1522(7)	-685(3)	2059(5)	106(6)
C(425)	-1149(8)	-745(4)	1810(6)	115(6)
C(426)	-673(6)	-530(3)	1756(4)	84(4)
Te(43)	-710(1)	762(1)	1460(1)	44(1)
O(43)	-968(3)	1119(2)	1725(2)	53(2)
C(431)	-1613(3)	585(2)	1417(2)	55(3)
C(432)	-2086(4)	813(2)	1367(2)	79(4)
C(433)	-2678(3)	710(3)	1378(3)	106(5)
C(434)	-2797(3)	380(3)	1440(3)	104(5)
C(435)	-2323(5)	153(2)	1491(3)	116(6)
C(436)	-1731(4)	255(2)	1480(3)	81(4)
Te(44)	-638(1)	1563(1)	1906(1)	43(1)
O(44)	-410(3)	1998(1)	2256(2)	46(2)
O(63)	-409(3)	1351(1)	2331(2)	40(2)
C(441)	-1540(5)	1665(2)	1961(3)	54(3)
C(442)	-1942(6)	1791(4)	1691(4)	89(4)
C(443)	-2542(6)	1871(4)	1739(5)	118(6)
C(444)	-2702(7)	1819(4)	2051(6)	111(6)
C(445)	-2310(7)	1699(3)	2311(4)	87(4)
C(446)	-1725(5)	1610(3)	2279(3)	68(3)
Te(45)	-217(1)	2434(1)	2150(1)	44(1)
O(45)	5(3)	2583(1)	2618(2)	47(2)
C(451)	-1104(3)	2618(2)	2143(2)	58(3)
C(452)	-1442(4)	2492(2)	2381(2)	77(4)
C(453)	-2028(4)	2607(2)	2387(3)	114(6)
C(454)	-2276(3)	2848(3)	2154(3)	126(7)
C(455)	-1937(4)	2974(2)	1916(3)	133(7)
C(456)	-1351(4)	2859(2)	1910(2)	85(4)
Te(46)	828(1)	2622(1)	2939(1)	42(1)

O(46)	1555(3)	2572(2)	3379(2)	48(2)
O(64)	667(3)	2195(1)	3092(2)	43(2)
C(461)	366(5)	2895(2)	3266(3)	55(3)
C(462)	410(6)	3244(3)	3275(3)	68(3)
C(463)	97(8)	3416(3)	3488(4)	95(5)
C(464)	-236(8)	3261(4)	3702(4)	95(5)
C(465)	-290(7)	2925(4)	3697(4)	87(4)
C(466)	15(6)	2734(3)	3480(3)	74(4)
Te(47)	2327(1)	2784(1)	3499(1)	43(1)
O(47)	2578(3)	2509(1)	3891(2)	50(2)
C(471)	1990(5)	3141(2)	3821(3)	48(3)
C(472)	2214(7)	3463(3)	3854(5)	102(5)
C(473)	1975(11)	3675(4)	4074(6)	143(8)
C(474)	1562(11)	3573(4)	4260(5)	117(7)
C(475)	1307(8)	3272(4)	4198(4)	99(5)
C(476)	1535(7)	3045(3)	3990(4)	87(4)
Te(48)	3195(1)	2131(1)	3975(1)	44(1)
O(48)	3558(3)	1657(1)	4142(2)	47(2)
O(65)	2477(3)	1869(1)	3911(2)	44(2)
C(481)	3224(5)	2237(2)	4500(3)	55(3)
C(482)	3623(7)	2479(3)	4638(4)	89(4)
C(483)	3687(8)	2534(4)	5001(4)	104(5)
C(484)	3362(8)	2365(4)	5206(4)	97(4)
C(485)	2965(8)	2128(3)	5058(4)	91(4)
C(486)	2886(6)	2061(3)	4692(3)	71(3)
Te(49)	4360(1)	1475(1)	4197(1)	46(1)
O(49)	4033(3)	1058(2)	4325(2)	50(2)
C(491)	4579(5)	1607(2)	4723(3)	47(2)
C(492)	5145(6)	1740(3)	4858(3)	63(3)
C(493)	5265(7)	1824(3)	5205(3)	78(4)
C(494)	4827(6)	1780(3)	5415(3)	77(4)
C(495)	4268(7)	1647(3)	5283(3)	78(4)
C(496)	4163(6)	1557(3)	4934(3)	67(3)
Te(50)	3976(1)	623(1)	4082(1)	47(1)
O(50)	3573(3)	147(2)	3858(2)	51(2)
O(66)	3127(3)	715(2)	3991(2)	49(2)
C(501)	3967(5)	423(2)	4575(3)	56(3)
C(502)	4513(7)	397(4)	4797(4)	94(4)
C(503)	4478(8)	274(5)	5133(4)	132(7)
C(504)	3949(7)	184(4)	5225(4)	98(5)
C(505)	3417(7)	209(4)	5010(3)	106(5)

C(506)	3424(6)	338(3)	4680(3)	83(4)
Te(51)	3936(1)	-190(1)	3623(1)	49(1)
O(51)	3128(3)	-423(2)	3527(2)	59(2)
C(511)	4134(5)	-498(2)	4070(3)	57(3)
C(512)	4572(7)	-739(3)	4098(4)	88(4)
C(513)	4667(9)	-934(4)	4388(5)	111(6)
C(514)	4346(10)	-901(3)	4642(5)	110(6)
C(515)	3921(8)	-650(4)	4621(4)	100(5)
C(516)	3809(6)	-454(3)	4336(3)	76(4)
Te(52)	2626(1)	-529(1)	3100(1)	77(1)
O(67)	2115(3)	-163(2)	3217(2)	49(2)
C(521)	2160(5)	-888(2)	3350(3)	109(5)
C(522)	1644(5)	-1042(2)	3174(2)	106(5)
C(523)	1321(5)	-1264(2)	3345(3)	137(6)
C(524)	1512(7)	-1331(3)	3693(3)	191(10)
C(525)	2028(8)	-1176(3)	3868(2)	229(11)
C(526)	2351(6)	-955(3)	3697(3)	168(8)
Te(61)	1443(1)	-6(1)	2888(1)	50(1)
C(611)	793(5)	-243(2)	3137(3)	51(3)
C(612)	959(7)	-363(3)	3471(3)	76(4)
C(613)	543(7)	-530(3)	3634(3)	85(4)
C(614)	-19(7)	-587(4)	3461(4)	90(4)
C(615)	-176(7)	-469(4)	3135(4)	95(5)
C(616)	218(5)	-292(3)	2969(3)	69(3)
Te(62)	162(1)	714(1)	2487(1)	42(1)
O(72)	286(3)	1107(1)	2852(2)	40(2)
C(621)	-675(5)	615(2)	2638(2)	45(2)
C(622)	-703(6)	441(3)	2943(3)	63(3)
C(623)	-1256(7)	367(4)	3042(4)	91(5)
C(624)	-1775(6)	468(4)	2840(3)	79(4)
C(625)	-1758(5)	637(3)	2543(3)	70(3)
C(626)	-1206(5)	709(3)	2442(3)	56(3)
Te(63)	205(1)	1567(1)	2742(1)	38(1)
O(73)	735(3)	1578(1)	3220(2)	43(2)
C(631)	-545(4)	1649(2)	2999(2)	42(2)
C(632)	-816(6)	1371(3)	3128(3)	61(3)
C(633)	-1297(7)	1427(3)	3301(4)	93(5)
C(634)	-1481(7)	1737(4)	3369(4)	97(5)
C(635)	-1207(6)	2012(3)	3239(4)	77(4)
C(636)	-731(5)	1963(2)	3061(3)	51(3)
Te(64)	1332(1)	1895(1)	3388(1)	40(1)

O(74)	1677(3)	1452(1)	3622(2)	46(2)
C(641)	945(5)	2010(2)	3832(2)	45(2)
C(642)	1267(6)	2183(3)	4110(3)	59(3)
C(643)	1004(7)	2249(3)	4395(3)	71(4)
C(644)	417(7)	2146(3)	4396(3)	81(4)
C(645)	90(6)	1972(3)	4124(3)	69(3)
C(646)	347(5)	1912(3)	3836(3)	53(3)
Te(65)	2483(1)	1368(1)	3830(1)	42(1)
O(75)	2066(3)	857(1)	3658(2)	43(2)
C(651)	2241(5)	1270(2)	4318(2)	49(3)
C(652)	2669(6)	1132(3)	4581(3)	66(3)
C(653)	2492(7)	1057(3)	4894(3)	77(4)
C(654)	1924(8)	1122(4)	4953(3)	86(4)
C(655)	1497(7)	1258(3)	4683(4)	85(4)
C(656)	1655(6)	1338(3)	4365(3)	63(3)
Te(66)	2534(1)	463(1)	3639(1)	43(1)
O(76)	1595(3)	380(1)	3301(2)	44(2)
C(661)	2166(5)	215(2)	4030(3)	53(3)
C(662)	2266(6)	-121(3)	4082(3)	66(3)
C(663)	2039(7)	-283(3)	4352(4)	88(4)
C(664)	1728(8)	-101(4)	4550(4)	98(5)
C(665)	1625(7)	234(3)	4502(4)	84(4)
C(666)	1837(6)	395(3)	4234(3)	65(3)
Te(71)	1196(1)	811(1)	3233(1)	45(1)
O(71)	654(3)	526(1)	2893(2)	43(2)
C(711)	636(5)	742(2)	3604(3)	50(3)
C(712)	503(7)	426(3)	3715(3)	81(4)
C(713)	84(7)	380(3)	3941(4)	92(5)
C(714)	-159(7)	655(4)	4072(4)	97(5)
C(715)	-15(8)	962(4)	3976(4)	105(6)
C(716)	393(6)	1012(3)	3742(3)	72(3)
I(1)	-1141(1)	1216(1)	732(1)	72(1)
I(2)	-355(1)	130(1)	991(1)	59(1)
I(3)	912(1)	-772(1)	1382(1)	75(1)
I(4)	2698(1)	-962(1)	2188(1)	86(1)
I(5)	4462(1)	-747(1)	3149(1)	129(1)
I(6)	5246(1)	88(1)	3849(1)	62(1)
I(7)	5674(1)	1097(1)	4300(1)	87(1)
I(8)	4910(1)	2221(1)	4087(1)	65(1)
I(9)	3702(1)	3179(1)	3621(1)	82(1)
I(10)	1952(1)	3361(1)	2869(1)	57(1)

I(11)	276(1)	3152(1)	1709(1)	60(1)
I(12)	-648(1)	2282(1)	1295(1)	62(1)
I(21)	710(1)	1201(1)	1720(1)	56(1)
I(22)	1701(1)	305(1)	1997(1)	56(1)
I(23)	3239(1)	198(1)	2809(1)	66(1)
I(24)	3870(1)	1134(1)	3339(1)	60(1)
I(25)	2934(1)	2093(1)	3057(1)	55(1)
I(26)	1309(1)	2152(1)	2250(1)	54(1)
O(80)	1713(10)	889(5)	2636(6)	119(7)
C(900)	2131(12)	1165(6)	2628(7)	81(8)

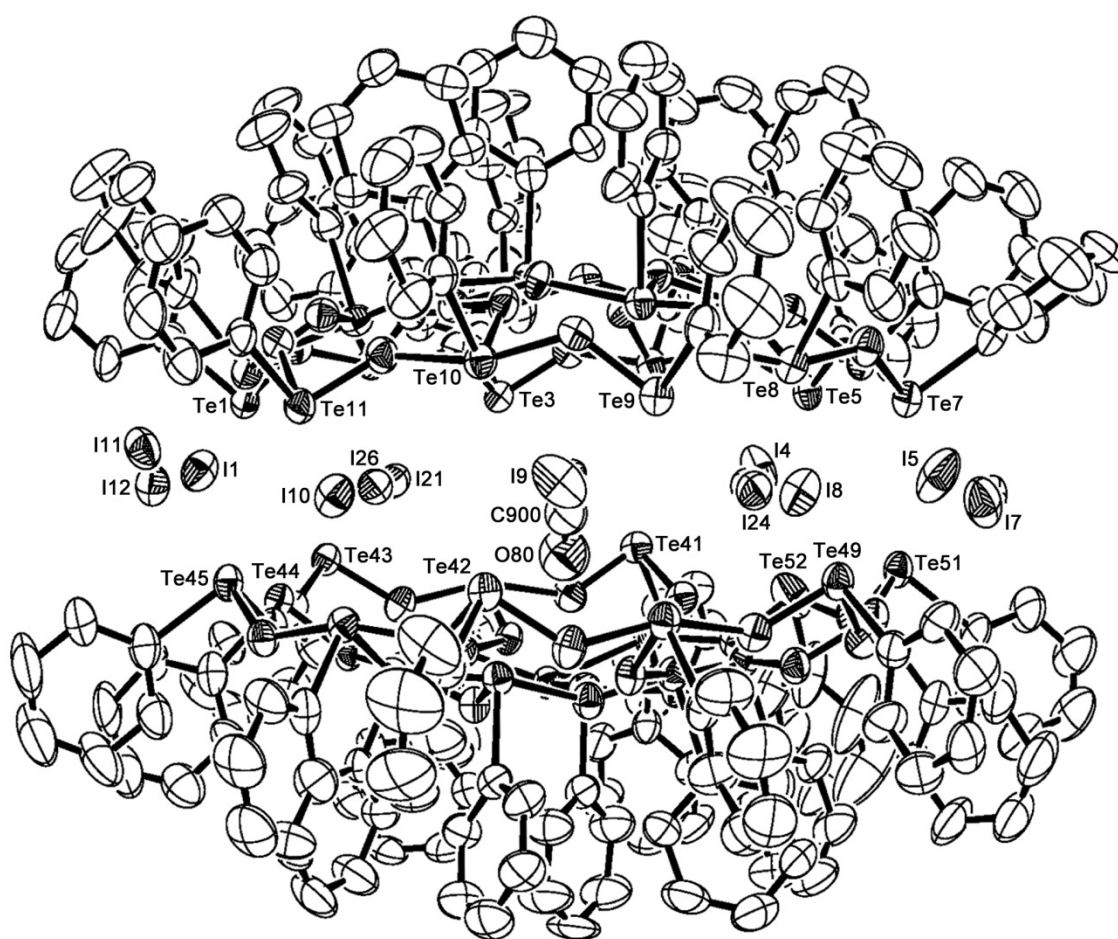


Abbildung A18. Ellipsoiddarstellung von $[(\text{MeOH})_{0,5}\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (Seitenansicht). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Atome beschriftet.

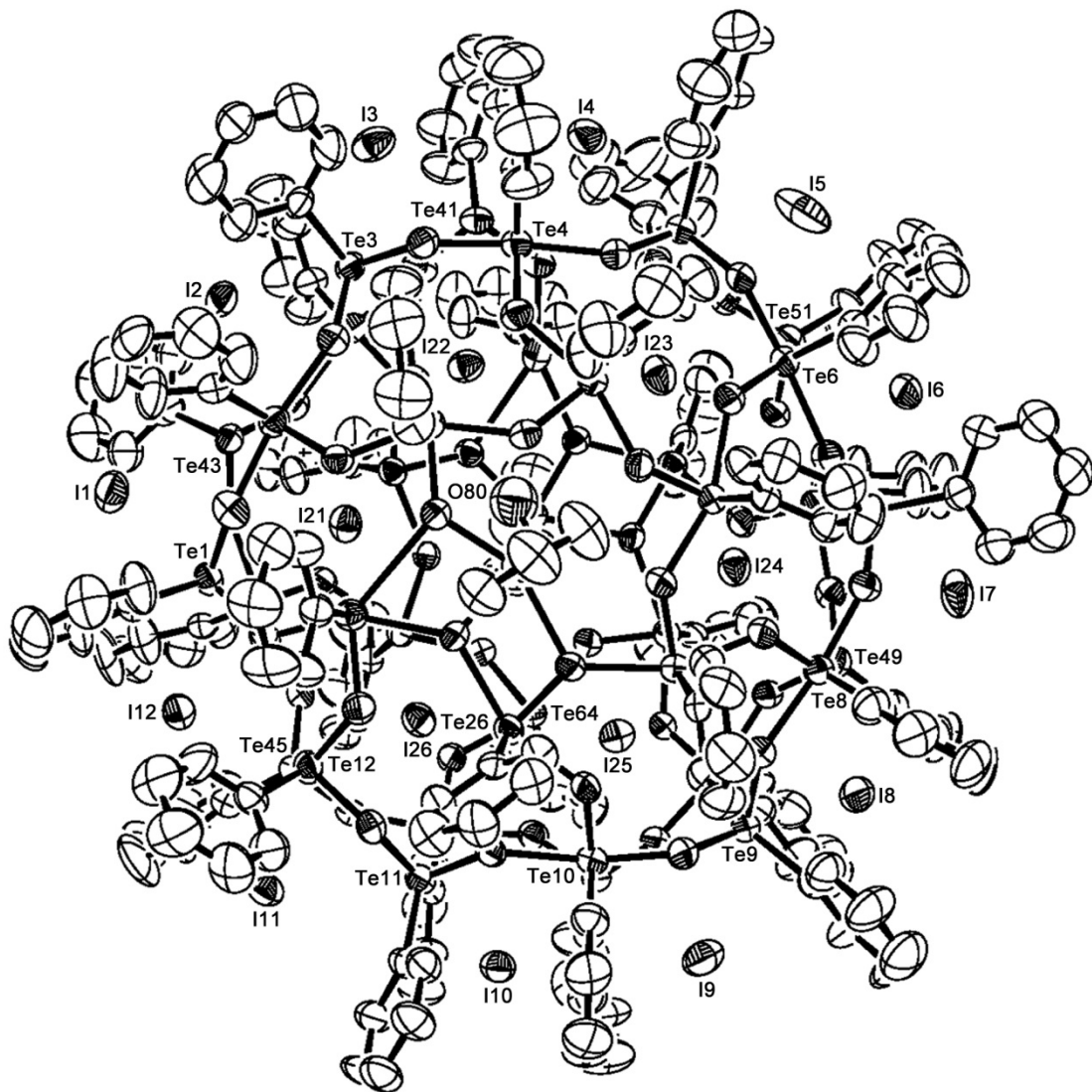


Abbildung A19. Ellipsoiddarstellung von $[(\text{MeOH})_{0.5}\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (Draufsicht). Die Schwingungselipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Atome beschriftet.

Tabelle A29. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von $[(\text{MeOH})_{0.5} \subset \{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})] \cdot 1/4 \text{ Py} \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$.

Summenformel	$\text{C}_{229.75}\text{H}_{193.25}\text{I}_{18}\text{N}_{0.25}\text{O}_{53.5}\text{Te}_{38}$	
M (g/mol)	10946.58	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Elementarzelle	$a = 26.275(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 40.448(2)$ Å	$\beta = 99.24(2)^\circ$
	$c = 39.324(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$34970.4(2)$ Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	2.079 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	4.755 mm ⁻¹	
F(000)	19726	
Kristallform	Block	
Kristallfarbe	Gelb	
Kristallgröße	0.28 x 0.27 x 0.10 mm ³	
Diffraktometer	STOE IPDS 2T	
Theta-Bereich	3.15 – 26.84°	
Indizes	$-28 \leq h \leq 27, -51 \leq k \leq 51, -45 \leq l \leq 49$	
Zahl der gemessenen Reflexe	225540	
Zahl der unabhängigen Reflexe	74120 [$R_{(\text{int})} = 0.0754$]	
Vollständigkeit zu Theta = 26.84°	99.7%	
Absorptionskorrektur	Integration	
$T_{\text{max}}, T_{\text{min}}$	0.4493 und 0.2139	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	2958	
Goof	0.834	
R_1 / wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0525, wR_2 = 0.1240$	
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	$R_1 = 0.1143, wR_2 = 0.1399$	
Restelektronendichte	3.804 und -3.916 e·Å ⁻³	

Tabelle A30. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von
 $[(\text{MeOH})_{0.5} \subset \{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})] \cdot \frac{1}{4} \text{Py} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

	x	y	z	U(eq)
Te(1)	48(1)	1655(1)	962(1)	45(1)
O(1)	537(4)	1344(2)	774(2)	57(2)
O(21)	756(4)	1948(2)	1086(2)	50(2)
C(1)	-174(4)	1889(2)	472(2)	53(3)
C(2)	245(4)	1867(3)	246(2)	79(5)
C(3)	119(5)	2012(3)	-78(2)	90(5)
C(4)	-426(6)	2180(3)	-176(2)	95(6)
C(5)	-845(5)	2202(2)	49(3)	94(6)
C(6)	-719(4)	2057(2)	373(2)	71(4)
Te(2)	788(1)	859(1)	890(1)	44(1)
O(2)	1339(4)	425(2)	965(2)	51(2)
O(22)	1562(4)	1056(2)	993(2)	45(2)
C(21)	761(7)	817(3)	352(4)	57(4)
C(22)	1233(9)	723(4)	218(4)	83(5)
C(23)	1212(10)	682(5)	-141(4)	92(6)
C(24)	678(10)	742(4)	-347(4)	84(5)
C(25)	186(12)	852(6)	-215(5)	126(8)
C(26)	211(8)	881(4)	151(4)	84(5)
Te(3)	1200(1)	-14(1)	1122(1)	43(1)
O(3)	2035(4)	-125(2)	1200(2)	47(2)
C(31)	1145(6)	-213(3)	620(3)	47(3)
C(32)	1554(9)	-464(4)	560(4)	93(6)
C(33)	1544(9)	-570(5)	223(5)	101(6)
C(34)	1162(9)	-425(4)	-51(4)	82(5)
C(35)	775(9)	-169(5)	7(4)	93(6)
C(36)	771(8)	-58(4)	343(4)	78(5)
Te(4)	2708(1)	-207(1)	1615(1)	45(1)
O(4)	3588(4)	-206(2)	1942(2)	48(2)
O(23)	2986(4)	214(2)	1496(2)	46(2)
C(41)	3093(6)	-488(3)	1256(3)	52(3)
C(42)	2898(8)	-817(4)	1196(4)	81(5)
C(43)	3137(10)	-1001(4)	948(5)	102(6)
C(44)	3537(12)	-857(5)	766(6)	123(8)
C(45)	3717(13)	-519(5)	834(6)	140(9)
C(46)	3505(9)	-332(4)	1067(5)	88(5)
Te(5)	3877(1)	-442(1)	2352(1)	46(1)
O(5)	4593(4)	-176(2)	2447(2)	47(2)

C(51)	4336(4)	-799(2)	2105(3)	59(4)
C(52)	4471(5)	-1108(2)	2253(3)	84(6)
C(53)	4788(6)	-1338(2)	2088(4)	107(8)
C(54)	4969(5)	-1260(3)	1776(4)	122(9)
C(55)	4834(6)	-952(4)	1628(3)	122(8)
C(56)	4517(5)	-721(2)	1793(3)	89(5)
Te(6)	4851(1)	186(1)	2798(1)	43(1)
O(6)	5255(4)	647(2)	3022(2)	47(2)
O(24)	4653(4)	477(2)	2425(2)	45(2)
C(61)	5728(6)	52(3)	2730(3)	51(3)
C(62)	5978(7)	-226(3)	2908(4)	66(4)
C(63)	6569(8)	-324(4)	2867(6)	93(5)
C(64)	6883(9)	-147(5)	2652(6)	102(6)
C(65)	6626(8)	123(4)	2468(6)	99(6)
C(66)	6048(7)	228(4)	2518(4)	73(4)
Te(7)	5411(1)	833(1)	3473(1)	43(1)
O(7)	5564(4)	1270(2)	3327(2)	51(2)
C(71)	6359(6)	748(3)	3538(3)	52(3)
C(72)	6606(7)	446(3)	3485(4)	64(4)
C(73)	7209(8)	390(4)	3526(5)	84(5)
C(74)	7603(7)	651(4)	3619(4)	77(5)
C(75)	7355(8)	956(4)	3649(5)	92(6)
C(76)	6763(7)	1015(4)	3627(4)	68(4)
Te(8)	5111(1)	1708(1)	3315(1)	44(1)
O(8)	4725(4)	2178(2)	3113(2)	46(2)
O(25)	4910(4)	1611(2)	2838(2)	45(2)
C(81)	5970(6)	1927(3)	3293(4)	50(3)
C(82)	6319(7)	2019(4)	3608(5)	86(5)
C(83)	6900(8)	2166(5)	3577(6)	101(6)
C(84)	7090(8)	2215(4)	3285(5)	84(5)
C(85)	6726(8)	2121(4)	2970(5)	80(5)
C(86)	6156(7)	1974(3)	2978(4)	64(4)
Te(9)	4391(1)	2533(1)	3333(1)	43(1)
O(9)	4155(4)	2744(2)	2892(2)	44(2)
C(91)	5227(6)	2805(3)	3419(3)	52(3)
C(92)	5613(7)	2781(4)	3176(5)	75(5)
C(93)	6128(8)	2958(4)	3222(6)	99(6)
C(94)	6301(9)	3155(5)	3507(7)	115(7)
C(95)	5897(9)	3180(5)	3760(6)	105(7)
C(96)	5365(7)	2998(3)	3718(4)	72(4)
Te(10)	3313(1)	2825(1)	2646(1)	42(1)

O(10)	2534(4)	2856(2)	2214(2)	44(2)
O(26)	3518(4)	2504(2)	2329(2)	45(2)
C(101)	3663(6)	3238(3)	2426(3)	46(3)
C(102)	3986(7)	3205(3)	2149(4)	59(4)
C(103)	4210(7)	3492(4)	2015(4)	75(4)
C(104)	4121(8)	3797(4)	2161(5)	84(5)
C(105)	3813(9)	3830(3)	2423(5)	85(5)
C(106)	3567(7)	3540(3)	2566(4)	66(4)
Te(11)	1735(1)	3015(1)	2155(1)	43(1)
O(11)	1658(4)	2828(2)	1680(2)	43(2)
C(111)	1927(6)	3482(3)	1957(3)	47(3)
C(112)	2422(6)	3502(3)	1788(3)	58(4)
C(113)	2567(8)	3813(3)	1660(4)	73(4)
C(114)	2199(8)	4083(3)	1694(5)	79(5)
C(115)	1731(9)	4054(3)	1863(5)	87(5)
C(116)	1569(7)	3757(3)	1987(4)	60(4)
Te(12)	1008(1)	2552(1)	1465(1)	46(1)
O(27)	1704(4)	2266(2)	1389(2)	46(2)
C(121)	992(5)	2804(2)	996(2)	57(4)
C(122)	1378(5)	3069(2)	967(2)	75(5)
C(123)	1402(5)	3207(2)	645(3)	89(5)
C(124)	1042(7)	3079(3)	353(2)	112(7)
C(125)	656(6)	2814(3)	383(2)	132(10)
C(126)	631(5)	2676(2)	704(2)	94(6)
Te(21)	1620(1)	1807(1)	1263(1)	45(1)
C(211)	1875(6)	1894(3)	778(3)	51(3)
C(212)	1890(7)	1627(3)	549(4)	66(4)
C(213)	1993(8)	1700(4)	215(4)	80(5)
C(214)	2063(9)	2010(4)	105(4)	88(6)
C(215)	2030(9)	2268(4)	337(4)	92(6)
C(216)	1944(7)	2210(3)	657(4)	64(4)
Te(22)	2315(1)	821(1)	1284(1)	41(1)
O(32)	3213(4)	834(2)	1559(2)	45(2)
C(221)	2689(6)	731(3)	828(3)	49(3)
C(222)	2657(7)	412(3)	700(3)	59(4)
C(223)	2904(9)	356(4)	405(4)	86(5)
C(224)	3194(9)	617(5)	257(4)	93(6)
C(225)	3215(10)	935(4)	387(5)	101(6)
C(226)	2961(7)	990(3)	683(4)	62(4)
Te(23)	3613(1)	494(1)	1846(1)	41(1)
O(33)	4124(4)	911(2)	2005(2)	46(2)

C(231)	4281(6)	385(3)	1547(3)	48(3)
C(232)	4766(7)	183(3)	1662(4)	67(4)
C(233)	5233(8)	140(4)	1469(5)	81(5)
C(234)	5185(8)	291(5)	1150(5)	90(5)
C(235)	4705(9)	489(5)	1030(5)	97(6)
C(236)	4264(7)	534(4)	1230(4)	68(4)
Te(24)	4546(1)	991(1)	2453(1)	40(1)
O(34)	4261(4)	1467(2)	2258(2)	45(2)
C(241)	5397(6)	1043(3)	2291(3)	44(3)
C(242)	5459(6)	960(3)	1964(4)	54(3)
C(243)	6026(7)	976(4)	1866(4)	67(4)
C(244)	6546(7)	1065(4)	2098(5)	78(5)
C(245)	6465(7)	1148(4)	2429(4)	72(4)
C(246)	5910(6)	1138(3)	2530(4)	56(3)
Te(25)	4242(1)	1854(1)	2518(1)	41(1)
O(35)	3532(4)	1938(2)	2028(2)	46(2)
C(251)	4881(5)	2105(3)	2268(3)	45(3)
C(252)	5192(6)	1935(3)	2049(3)	53(3)
C(253)	5602(7)	2092(4)	1886(4)	69(4)
C(254)	5714(8)	2428(5)	1950(5)	90(5)
C(255)	5420(7)	2606(4)	2169(5)	78(5)
C(256)	4991(6)	2438(3)	2331(4)	59(4)
Te(26)	2920(1)	2272(1)	1961(1)	41(1)
O(36)	2615(4)	1867(2)	1554(2)	45(2)
C(261)	3288(6)	2531(3)	1580(3)	43(3)
C(262)	3895(6)	2482(3)	1545(3)	54(3)
C(263)	4137(7)	2657(4)	1312(4)	74(4)
C(264)	3798(8)	2896(4)	1109(4)	78(5)
C(265)	3188(8)	2948(4)	1139(4)	72(4)
C(266)	2930(6)	2764(3)	1371(3)	55(3)
Te(31)	3129(1)	1486(1)	1684(1)	42(1)
O(31)	2510(4)	1289(2)	1313(2)	45(2)
C(311)	3730(6)	1582(3)	1339(3)	48(3)
C(312)	4280(7)	1430(4)	1370(4)	72(4)
C(313)	4664(9)	1470(5)	1143(5)	104(7)
C(314)	4458(9)	1653(5)	853(6)	97(6)
C(315)	3919(9)	1829(4)	808(4)	83(5)
C(316)	3545(7)	1788(3)	1051(4)	66(4)
Te(41)	1377(1)	-558(1)	2155(1)	47(1)
O(41)	637(4)	-332(2)	2171(2)	57(2)
O(61)	1636(4)	-444(2)	2648(2)	50(2)

C(411)	970(7)	-1010(3)	2290(3)	54(3)
C(412)	449(8)	-981(3)	2433(5)	80(5)
C(413)	185(9)	-1261(4)	2534(5)	92(6)
C(414)	427(9)	-1576(4)	2477(5)	85(5)
C(415)	929(10)	-1597(3)	2325(5)	93(6)
C(416)	1211(7)	-1313(3)	2233(4)	65(4)
Te(42)	154(1)	59(1)	1915(1)	46(1)
O(42)	-431(4)	485(2)	1852(2)	48(2)
O(62)	250(4)	220(2)	2369(2)	43(2)
C(421)	-593(6)	-248(3)	1953(3)	52(3)
C(422)	-964(7)	-175(4)	2192(5)	74(4)
C(423)	-1430(9)	-395(4)	2249(5)	95(6)
C(424)	-1524(9)	-687(4)	2058(7)	112(8)
C(425)	-1148(9)	-742(4)	1807(7)	111(8)
C(426)	-676(8)	-529(3)	1756(5)	87(6)
Te(43)	-710(1)	762(1)	1460(1)	44(1)
O(43)	-970(4)	1122(2)	1728(2)	54(2)
C(431)	-1614(4)	587(2)	1423(3)	55(3)
C(432)	-2088(5)	814(2)	1372(3)	79(5)
C(433)	-2678(4)	713(3)	1388(3)	99(6)
C(434)	-2796(4)	384(4)	1456(3)	96(6)
C(435)	-2323(5)	157(2)	1507(3)	108(7)
C(436)	-1732(5)	258(2)	1490(3)	81(5)
Te(44)	-639(1)	1563(1)	1906(1)	43(1)
O(44)	-409(4)	1998(2)	2256(2)	46(2)
O(63)	-412(3)	1352(2)	2330(2)	40(2)
C(441)	-1542(6)	1664(3)	1962(4)	57(4)
C(442)	-1948(7)	1793(4)	1687(5)	90(6)
C(443)	-2528(8)	1874(6)	1730(7)	122(8)
C(444)	-2698(9)	1824(5)	2043(7)	113(7)
C(445)	-2304(8)	1698(4)	2318(5)	90(5)
C(446)	-1721(7)	1607(4)	2283(4)	68(4)
Te(45)	-218(1)	2434(1)	2150(1)	44(1)
O(45)	7(4)	2581(2)	2619(2)	46(2)
C(451)	-1098(4)	2618(2)	2143(3)	58(4)
C(452)	-1431(5)	2492(2)	2384(3)	78(5)
C(453)	-2016(5)	2607(3)	2393(4)	103(7)
C(454)	-2269(4)	2847(3)	2160(4)	134(10)
C(455)	-1936(5)	2973(3)	1919(3)	146(10)
C(456)	-1351(5)	2858(3)	1911(3)	85(5)
Te(46)	828(1)	2623(1)	2939(1)	42(1)

O(46)	1555(4)	2572(2)	3378(2)	47(2)
O(64)	666(3)	2195(2)	3094(2)	41(2)
C(461)	372(4)	2897(2)	3266(2)	57(4)
C(462)	412(5)	3239(2)	3270(3)	69(4)
C(463)	107(5)	3422(2)	3488(3)	90(6)
C(464)	-239(5)	3262(3)	3702(3)	94(6)
C(465)	-280(5)	2919(3)	3698(3)	90(5)
C(466)	25(5)	2736(2)	3480(3)	78(5)
Te(47)	2327(1)	2785(1)	3499(1)	43(1)
O(47)	2579(4)	2512(2)	3892(2)	50(2)
C(471)	1999(6)	3138(3)	3821(3)	49(3)
C(472)	2204(8)	3454(4)	3854(5)	95(6)
C(473)	1974(12)	3668(5)	4081(8)	136(9)
C(474)	1569(14)	3571(5)	4262(6)	124(9)
C(475)	1304(11)	3270(6)	4195(5)	108(7)
C(476)	1559(9)	3041(4)	3992(4)	84(5)
Te(48)	3195(1)	2130(1)	3975(1)	44(1)
O(48)	3560(4)	1657(2)	4141(2)	46(2)
O(65)	2478(4)	1868(2)	3912(2)	43(2)
C(481)	3223(7)	2235(3)	4500(3)	54(4)
C(482)	3636(9)	2478(5)	4635(4)	98(6)
C(483)	3692(11)	2524(5)	5009(5)	118(8)
C(484)	3347(10)	2356(5)	5212(5)	97(5)
C(485)	2959(9)	2121(4)	5064(4)	92(5)
C(486)	2892(8)	2058(4)	4695(4)	73(5)
Te(49)	4360(1)	1476(1)	4197(1)	45(1)
O(49)	4034(4)	1058(2)	4324(2)	50(2)
C(491)	4579(6)	1606(3)	4721(3)	46(3)
C(492)	5141(7)	1738(3)	4857(3)	63(4)
C(493)	5262(9)	1817(4)	5200(4)	82(5)
C(494)	4817(9)	1776(4)	5411(4)	82(5)
C(495)	4252(8)	1646(4)	5277(4)	79(5)
C(496)	4162(8)	1559(3)	4929(3)	66(4)
Te(50)	3976(1)	623(1)	4082(1)	47(1)
O(50)	3567(4)	148(2)	3859(2)	50(2)
O(66)	3124(4)	715(2)	3989(2)	49(2)
C(501)	3976(7)	425(3)	4574(3)	57(4)
C(502)	4505(8)	395(4)	4797(5)	95(6)
C(503)	4473(11)	280(6)	5133(5)	134(10)
C(504)	3942(10)	181(5)	5222(4)	100(6)
C(505)	3421(9)	212(5)	5010(4)	110(8)

C(506)	3425(9)	343(4)	4676(4)	89(5)
Te(51)	3936(1)	-190(1)	3623(1)	49(1)
O(51)	3126(4)	-424(2)	3530(2)	59(2)
C(511)	4135(6)	-501(3)	4066(4)	54(3)
C(512)	4579(8)	-735(4)	4100(4)	83(5)
C(513)	4672(11)	-929(5)	4402(6)	110(7)
C(514)	4354(12)	-896(4)	4652(5)	108(7)
C(515)	3940(10)	-650(5)	4626(5)	102(6)
C(516)	3816(8)	-455(4)	4334(4)	76(5)
Te(52)	2626(1)	-529(1)	3100(1)	77(1)
O(67)	2118(4)	-164(2)	3218(2)	49(2)
C(521)	2147(6)	-885(3)	3354(3)	101(7)
C(522)	1637(6)	-1042(3)	3174(3)	95(6)
C(523)	1310(6)	-1264(3)	3342(4)	138(10)
C(524)	1493(8)	-1330(3)	3690(4)	189(13)
C(525)	2002(9)	-1173(4)	3870(3)	219(14)
C(526)	2330(7)	-951(3)	3702(3)	184(12)
Te(61)	1443(1)	-6(1)	2888(1)	49(1)
C(611)	792(6)	-246(3)	3135(3)	51(3)
C(612)	966(8)	-367(4)	3475(4)	77(5)
C(613)	549(9)	-526(4)	3635(4)	88(6)
C(614)	-10(9)	-584(5)	3457(5)	94(6)
C(615)	-174(8)	-469(5)	3128(5)	101(7)
C(616)	215(7)	-288(4)	2971(4)	69(4)
Te(62)	163(1)	714(1)	2487(1)	42(1)
O(72)	289(3)	1106(2)	2855(2)	39(2)
C(621)	-679(6)	612(3)	2642(3)	45(3)
C(622)	-701(7)	439(3)	2943(4)	62(4)
C(623)	-1243(8)	372(5)	3046(4)	87(5)
C(624)	-1772(7)	471(4)	2842(4)	79(5)
C(625)	-1757(7)	637(4)	2546(5)	75(5)
C(626)	-1205(6)	708(3)	2445(4)	55(3)
Te(63)	205(1)	1567(1)	2742(1)	38(1)
O(73)	730(4)	1576(2)	3220(2)	44(2)
C(631)	-546(5)	1648(3)	2997(3)	45(3)
C(632)	-819(7)	1368(3)	3129(4)	63(4)
C(633)	-1294(8)	1423(4)	3305(5)	90(6)
C(634)	-1490(8)	1735(5)	3369(5)	95(6)
C(635)	-1209(7)	2010(4)	3236(4)	77(5)
C(636)	-723(6)	1967(3)	3060(3)	55(3)
Te(64)	1332(1)	1895(1)	3388(1)	40(1)

O(74)	1684(4)	1451(2)	3622(2)	47(2)
C(641)	941(6)	2011(3)	3832(3)	49(3)
C(642)	1268(7)	2184(3)	4104(3)	57(3)
C(643)	1011(8)	2251(4)	4396(4)	72(4)
C(644)	423(9)	2150(4)	4394(4)	83(5)
C(645)	91(7)	1972(4)	4116(4)	69(4)
C(646)	335(6)	1913(3)	3834(3)	49(3)
Te(65)	2483(1)	1368(1)	3830(1)	42(1)
O(75)	2066(4)	858(2)	3658(2)	43(2)
C(651)	2232(6)	1269(3)	4321(3)	48(3)
C(652)	2656(7)	1131(3)	4584(3)	65(4)
C(653)	2496(8)	1059(4)	4894(4)	74(5)
C(654)	1926(9)	1124(4)	4952(4)	84(5)
C(655)	1483(8)	1256(4)	4677(4)	82(5)
C(656)	1654(7)	1335(3)	4364(4)	61(4)
Te(66)	2534(1)	463(1)	3640(1)	43(1)
O(76)	1596(4)	382(2)	3301(2)	45(2)
C(661)	2173(6)	216(3)	4026(3)	53(3)
C(662)	2266(7)	-118(3)	4079(4)	67(4)
C(663)	2037(9)	-287(4)	4348(4)	89(6)
C(664)	1708(10)	-96(4)	4553(5)	96(6)
C(665)	1632(9)	238(4)	4504(4)	84(5)
C(666)	1842(7)	396(3)	4236(4)	66(4)
Te(71)	1196(1)	811(1)	3233(1)	45(1)
O(71)	655(4)	527(2)	2891(2)	44(2)
C(711)	643(6)	744(3)	3603(3)	51(3)
C(712)	499(8)	426(4)	3713(4)	81(5)
C(713)	76(9)	380(4)	3939(5)	89(5)
C(714)	-153(9)	660(5)	4069(5)	98(6)
C(715)	-6(11)	963(5)	3978(5)	109(7)
C(716)	403(7)	1015(4)	3745(4)	71(4)
I(1)	-1142(1)	1216(1)	732(1)	72(1)
I(2)	-355(1)	130(1)	991(1)	59(1)
I(3)	912(1)	-772(1)	1382(1)	75(1)
I(4)	2698(1)	-962(1)	2189(1)	86(1)
I(5)	4462(1)	-747(1)	3149(1)	129(1)
I(6)	5246(1)	88(1)	3848(1)	62(1)
I(7)	5674(1)	1097(1)	4300(1)	87(1)
I(8)	4910(1)	2221(1)	4087(1)	65(1)
I(9)	3702(1)	3179(1)	3621(1)	82(1)
I(10)	1953(1)	3361(1)	2869(1)	57(1)

I(11)	276(1)	3152(1)	1709(1)	61(1)
I(12)	-648(1)	2282(1)	1295(1)	61(1)
I(21)	710(1)	1201(1)	1720(1)	56(1)
I(22)	1701(1)	305(1)	1996(1)	56(1)
I(23)	3239(1)	198(1)	2809(1)	66(1)
I(24)	3870(1)	1134(1)	3339(1)	60(1)
I(25)	2934(1)	2093(1)	3057(1)	55(1)
I(26)	1309(1)	2152(1)	2250(1)	53(1)
O(80)	1707(13)	893(6)	2641(8)	118(9)
C(900)	2102(15)	1180(7)	2630(10)	91(11)
N(1)	2927	-496	5481	64
C(902)	2638	-777	5333	64
C(903)	2007	-799	5284	64
C(904)	1666	-539	5383	64
C(905)	1955	-257	5531	64
C(906)	2586	-236	5580	64
O(100)	6048(10)	-602(5)	1165(5)	78(6)
O(101)	4005(19)	3904(9)	1156(10)	70(11)
O(102)	3317(16)	4455(8)	1131(9)	54(9)
O(103)	6071(16)	-792(8)	3748(9)	56(9)
O(104)	8385(10)	2265(5)	4240(6)	82(6)
O(105)	6535(11)	2630(6)	4548(6)	96(7)
O(106)	5359(7)	2668(3)	4903(4)	79(4)
O(107)	4800(11)	3342(5)	4671(6)	85(6)
O(108)	-4615(7)	3277(3)	1416(4)	83(4)
O(109)	-1345(10)	-204(5)	3920(5)	73(6)
O(110)	-2364(16)	2160(8)	681(9)	55(9)

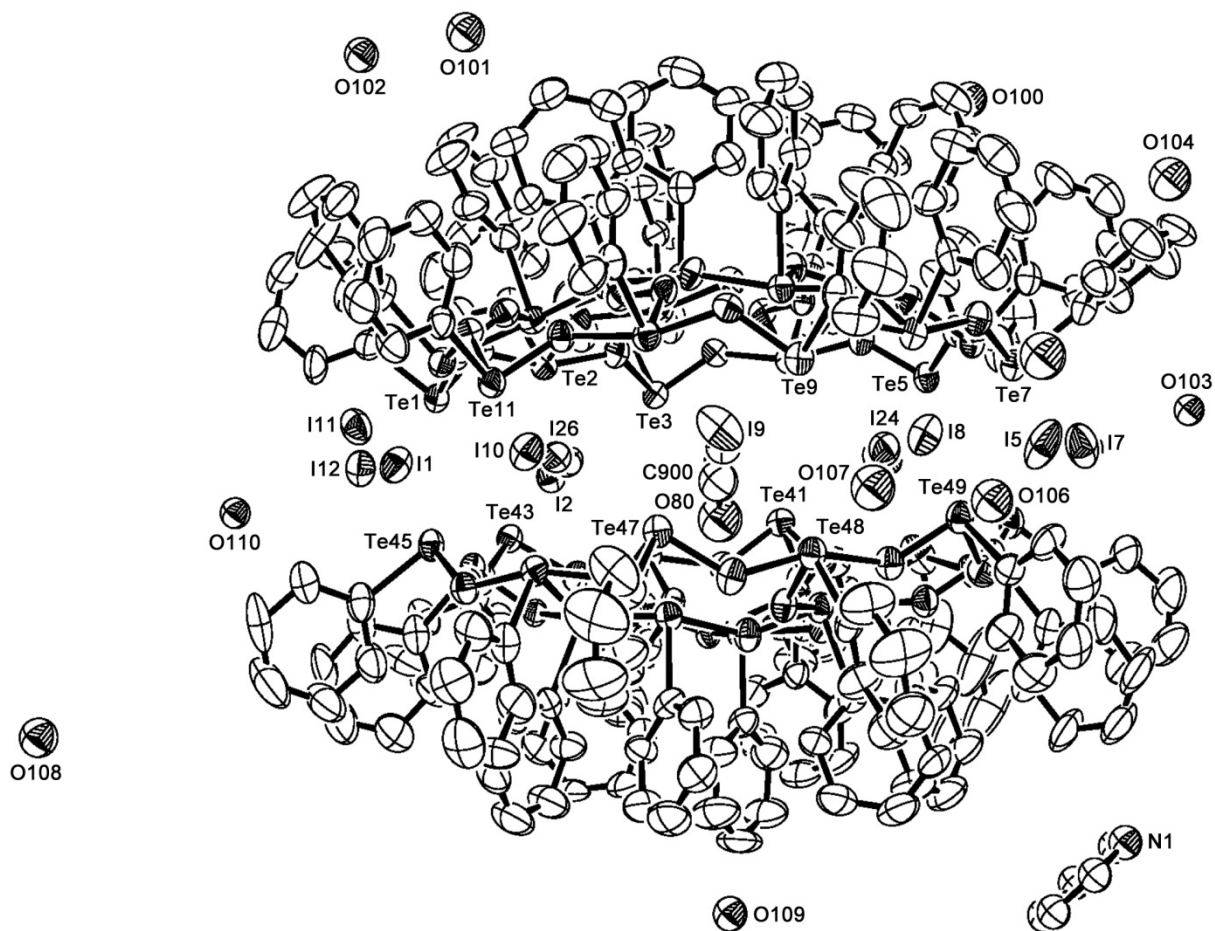


Abbildung A20. Ellipsoiddarstellung von $[(\text{MeOH})_{0.5} \subset \{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})] \cdot \frac{1}{4} \text{Py} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Seitenansicht). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Atome beschriftet.

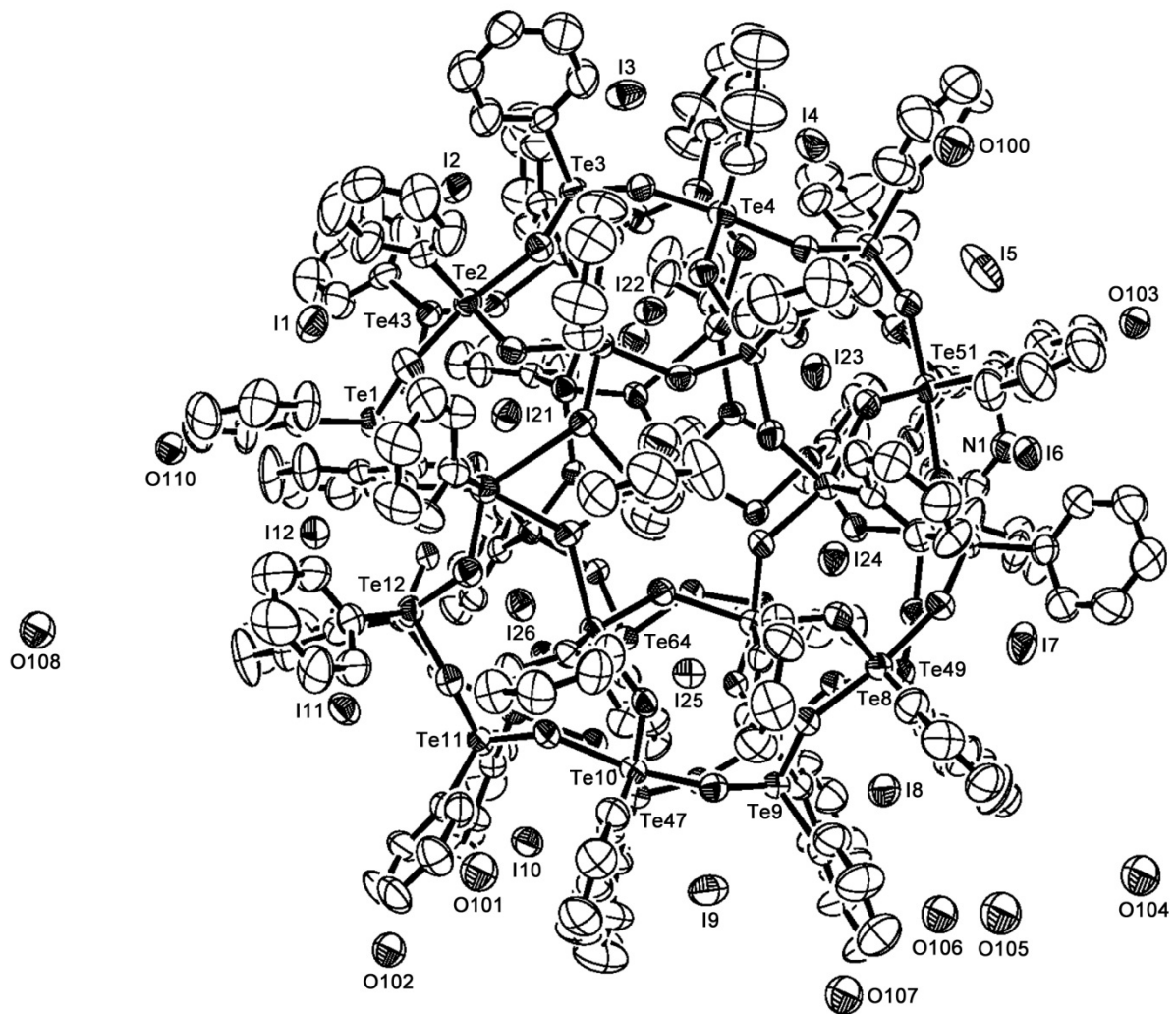


Abbildung A21. Ellipsoiddarstellung von $[(\text{MeOH})_{0.5}\{\text{(PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})] \cdot \frac{1}{4} \text{Py} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Draufsicht). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Atome beschriftet.

[HpyC(O)NH(CH₂)₃Br][PhTe^{IV}Br₄] (39)**Tabelle A31.** Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [HpyC(O)NH(CH₂)₃Br][PhTe^{IV}Br₄].

Summenformel	C ₁₅ H ₁₇ Br ₅ N ₂ OTe	
M (g/mol)	768.46	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Elementarzelle	a = 11.490(3) Å	α = 90°
	b = 14.769(5) Å	β = 97.78(2)°
	c = 12.896(3) Å	γ = 90°
Volumen	2168.3(2) Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	2.354 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	10.592 mm ⁻¹	
F(000)	1424	
Kristallform	Nadel	
Kristallfarbe	Farblos	
Kristallgröße	0.25 x 0.03 x 0.03 mm ³	
Diffraktometer	STOE IPDS 2T	
Theta-Bereich	3.29 – 25.00°	
Indizes	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 17, -11 ≤ l ≤ 15	
Zahl der gemessenen Reflexe	8012	
Zahl der unabhängigen Reflexe	3769 [R _(int) = 0.1286]	
Vollständigkeit zu Theta = 25.00°	98.7%	
Absorptionskorrektur	Integration	
T _{max} , T _{min}	0.6418 und 0.4245	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	205	
Goof	0.871	
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0710, wR ₂ = 0.1432	
R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe)	R ₁ = 0.1705, wR ₂ = 0.1760	
Restelektronendichte	0.854 und -1.292 e·Å ⁻³	

Tabelle A32. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{HpyC}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Br}][\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_4]$.

	x	y	z	U(eq)
Te(1)	5349(1)	6080(1)	3937(1)	53(1)
Br(2)	4950(1)	4939(2)	2336(2)	64(1)
Br(3)	7069(1)	4965(2)	4777(2)	69(1)
Br(4)	5806(2)	7239(2)	5565(2)	88(1)
Br(5)	3589(2)	7151(2)	2997(2)	72(1)
C(11)	6561(8)	6808(7)	3155(9)	50(4)
C(12)	6544(8)	7749(7)	3154(9)	64(5)
C(13)	7365(9)	8229(6)	2674(10)	64(5)
C(14)	8202(8)	7767(8)	2194(9)	68(5)
C(15)	8218(8)	6826(8)	2195(9)	64(5)
C(16)	7397(9)	6347(6)	2675(9)	60(4)
Br(1)	4857(2)	9747(2)	2206(2)	98(1)
C(1)	3340(16)	9915(15)	2580(20)	84(7)
C(2)	3327(17)	10282(18)	3680(20)	89(8)
C(3)	3637(13)	9616(15)	4460(20)	78(7)
N(1)	2739(11)	8905(13)	4516(14)	79(5)
C(4)	1716(14)	9067(18)	4853(13)	62(6)
O(1)	1453(9)	9864(11)	5174(11)	69(4)
C(5)	894(14)	8268(14)	4886(14)	52(5)
C(6)	1067(18)	7388(17)	4820(20)	86(7)
C(7)	226(18)	6756(15)	4880(18)	78(6)
C(8)	-856(16)	7037(19)	5122(18)	79(7)
C(9)	-1036(16)	7936(19)	5166(18)	76(6)
N(2)	-158(12)	8533(12)	5090(13)	68(5)

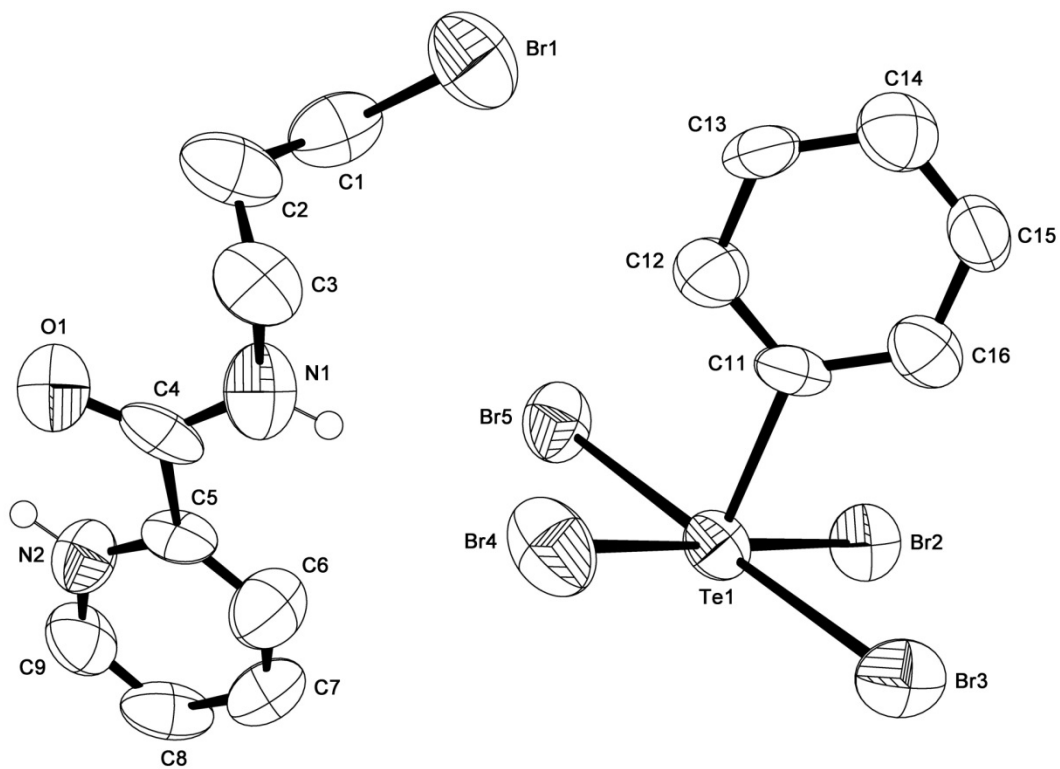


Abbildung A22. Ellipsoiddarstellung von $[\text{HpyC}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Br}][\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_4]$. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

cis*-[(PhTe^{IV}Br₂)₂(μ-Br)₂] · *trans*-[(PhTe^{IV}Br₂)₂(μ-Br)₂] (40)*Tabelle A33.** Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von 2 *cis*-[(PhTe^{IV}Br₂)₂(μ-Br)₂] · *trans*-[(PhTe^{IV}Br₂)₂(μ-Br)₂].

Summenformel	C ₃₆ H ₃₀ Br ₁₈ Te ₆	
M (g/mol)	2666.58	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Elementarzelle	a = 11.155(2) Å	α = 67.27(2)°
	b = 11.861(3) Å	β = 75.46(2)°
	c = 12.977(2) Å	γ = 70.00(2)°
Volumen	1474.1(4) Å ³	
Z	1	
Berechnete Dichte	3.004 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	15.155 mm ⁻¹	
F(000)	1188	
Kristallform	Platte	
Kristallfarbe	Gelb	
Kristallgröße	0.15 x 0.08 x 0.02 mm ³	
Diffraktometer	STOE IPDS 2T	
Theta-Bereich	3.33 – 29.28°	
Indizes	-14 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 17	
Zahl der gemessenen Reflexe	17105	
Zahl der unabhängigen Reflexe	7908 [R _(int) = 0.0781]	
Vollständigkeit zu Theta = 29.28°	98.4%	
Absorptionskorrektur	Integration	
T _{max} , T _{min}	0.1916 und 0.0725	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97	
Verefeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	271	
Goof	0.731	
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0406, wR ₂ = 0.0585	
R ₁ / wR ₂ (alle Reflexe)	R ₁ = 0.1203, wR ₂ = 0.0722	
Restelektronendichte	0.950 und -1.113 e·Å ⁻³	

Table A34. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $2 \text{ cis}-(\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_2)_2(\mu\text{-Br})_2 \cdot \text{trans}-(\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_2)_2(\mu\text{-Br})_2$.

	x	y	z	U(eq)
Te(1)	7996(1)	2698(1)	1046(1)	32(1)
Br(1)	5686(1)	3188(1)	2027(1)	51(1)
Br(2)	8521(1)	363(1)	2229(1)	50(1)
Br(3)	7700(1)	5349(1)	-408(1)	38(1)
Br(4)	10621(1)	2286(1)	-147(1)	39(1)
Te(2)	10296(1)	4880(1)	-1684(1)	32(1)
Br(5)	9850(1)	7219(1)	-2906(1)	45(1)
Br(6)	12598(1)	4364(1)	-2647(1)	51(1)
C(11)	7444(7)	2427(8)	-277(6)	28(2)
C(12)	8142(8)	1427(9)	-651(7)	36(2)
C(13)	7827(9)	1290(10)	-1544(7)	42(2)
C(14)	6789(9)	2126(11)	-2051(8)	48(3)
C(15)	6055(10)	3141(11)	-1667(9)	55(3)
C(16)	6371(8)	3300(9)	-772(8)	40(2)
C(21)	9590(7)	4399(8)	-2796(7)	30(2)
C(22)	10308(8)	3334(9)	-3114(7)	36(2)
C(23)	9879(9)	3077(11)	-3892(8)	49(3)
C(24)	8748(9)	3840(9)	-4319(7)	44(2)
C(25)	8050(9)	4889(10)	-3999(7)	45(2)
C(26)	8452(8)	5165(10)	-3218(7)	42(2)
Te(3)	6070(1)	1111(1)	5095(1)	29(1)
Br(7)	8389(1)	681(1)	5348(1)	46(1)
Br(8)	5445(1)	3404(1)	5083(1)	41(1)
Br(9)	3413(1)	1478(1)	4840(1)	38(1)
C(31)	5491(8)	398(8)	6855(6)	31(2)
C(32)	4333(8)	1021(10)	7345(7)	40(2)
C(33)	3959(9)	557(11)	8478(8)	50(3)
C(34)	4716(10)	-504(10)	9129(8)	48(3)
C(35)	5894(10)	-1139(10)	8674(8)	49(3)
C(36)	6292(9)	-675(9)	7512(7)	40(2)

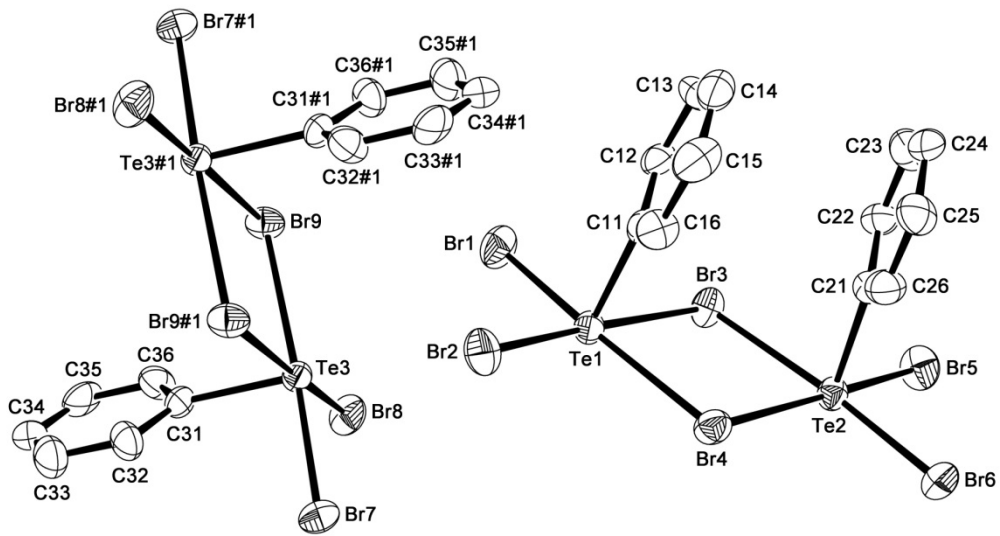


Abbildung A23. Ellipsoiddarstellung von 2 *cis*-[(PhTe^{IV}Br₂)₂(μ-Br)₂]·*trans*-[(PhTe^{IV}Br₂)₂(μ-Br)₂]. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

$$[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}\}_2(\text{I}_{16})] \quad (41)$$

Tabelle A35. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}\}_2(\text{I}_{16})]$.

Summenformel	$\text{C}_{216}\text{H}_{180}\text{Ca}_2\text{I}_{16}\text{O}_{52}\text{Te}_{36}$	
M (g/mol)	10311.75	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Tetragonal	
Raumgruppe	$P4_22_12$	
Elementarzelle	$a = 26.020(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 26.020(2)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 23.737(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$16070.9(2)$ Å ³	
Z	2	
Berechnete Dichte	2.131 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	4.832 mm ⁻¹	
F(000)	9304	
Kristallform	Oktaeder	
Kristallfarbe	Farblos	
Kristallgröße	$0.12 \times 0.12 \times 0.06$ mm ³	
Diffraktometer	STOE IPDS 2T	
Theta-Bereich	$1.57 - 25.00^\circ$	
Indizes	$-30 \leq h \leq 27, -30 \leq k \leq 27, -28 \leq l \leq 27$	
Zahl der gemessenen Reflexe	58630	
Zahl der unabhängigen Reflexe	14138 [$R_{(\text{int})} = 0.1177$]	
Vollständigkeit zu $\Theta = 25.00^\circ$	99.8%	
Absorptionskorrektur	Integration	
$T_{\text{max}}, T_{\text{min}}$	0.7721 und 0.5794	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	575	
Goof	0.809	
R_1 / wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0592, wR_2 = 0.1451$	
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0963, wR_2 = 0.1657$	
Restelektronendichte	3.080 und -1.517 e·Å ⁻³	

Tabelle A36. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}\}_2(\text{I}_{16})]$.

	x	y	z	U(eq)
Te(1)	11469(1)	7593(1)	9370(1)	55(1)
O(1)	11139(7)	7424(7)	10065(7)	54(4)
C(11)	11497(9)	6792(6)	9180(8)	58(7)
C(12)	11439(11)	6610(8)	8633(7)	101(13)
C(13)	11393(12)	6085(9)	8536(9)	122(17)
C(14)	11403(12)	5743(6)	8986(13)	111(15)
C(15)	11461(12)	5925(7)	9532(10)	111(14)
C(16)	11507(11)	6450(8)	9630(7)	88(12)
Te(2)	10641(1)	8068(1)	8224(1)	63(1)
O(2)	10829(8)	7682(7)	8979(7)	59(5)
C(21)	10559(10)	7375(9)	7835(10)	94(9)
C(22)	10207(10)	7019(11)	8038(8)	104(11)
C(23)	10100(11)	6578(10)	7729(11)	127(14)
C(24)	10344(11)	6493(9)	7217(10)	106(10)
C(25)	10697(11)	6850(11)	7014(9)	114(12)
C(26)	10804(11)	7291(10)	7323(11)	118(13)
Te(3)	10147(1)	8909(1)	7090(1)	62(1)
O(3)	10222(8)	8305(8)	7519(7)	69(6)
C(31)	9818(11)	8485(11)	6416(10)	94(10)
C(32)	9467(13)	8664(10)	6020(12)	145(19)
C(33)	9266(13)	8331(12)	5620(11)	136(17)
C(34)	9415(15)	7818(11)	5615(13)	170(20)
C(35)	9766(18)	7638(10)	6011(15)	180(20)
C(36)	9967(14)	7972(12)	6411(13)	180(30)
Te(4)	9028(1)	9720(1)	7388(1)	54(1)
O(4)	9492(7)	9048(7)	7400(6)	53(4)
C(41)	8565(8)	9365(9)	6779(8)	67(7)
C(42)	8444(12)	9647(9)	6299(10)	143(19)
C(43)	8107(13)	9445(11)	5902(10)	160(20)
C(44)	7891(11)	8962(11)	5984(10)	113(13)
C(45)	8013(12)	8681(9)	6464(11)	136(18)
C(46)	8349(11)	8882(9)	6861(8)	111(13)
Te(5)	8270(1)	10885(1)	7716(1)	50(1)
O(5)	8397(8)	10199(8)	7446(6)	63(5)
C(51)	7560(10)	10857(14)	7286(15)	146(8)
C(52)	7163(13)	11202(12)	7391(14)	146(8)
C(53)	6700(11)	11156(13)	7102(15)	146(8)

C(54)	6634(10)	10766(13)	6709(15)	146(8)
C(55)	7031(13)	10422(12)	6604(14)	146(8)
C(56)	7494(11)	10467(13)	6892(15)	146(8)
Te(6)	7768(1)	11027(1)	9170(1)	48(1)
O(6)	7975(7)	10647(7)	8408(7)	58(4)
C(61)	7016(6)	11054(9)	8877(10)	71(7)
C(62)	6759(8)	11522(8)	8862(11)	90(9)
C(63)	6244(9)	11540(9)	8708(14)	116(13)
C(64)	5985(7)	11090(11)	8568(16)	152(12)
C(65)	6242(10)	10622(9)	8583(17)	152(12)
C(66)	6757(9)	10604(8)	8737(14)	152(12)
Te(11)	9773(1)	8253(1)	10953(1)	40(1)
O(11)	10327(6)	7784(7)	10594(7)	49(4)
O(21)	9501(6)	8160(6)	10221(6)	39(4)
C(111)	9457(9)	7588(7)	11301(8)	67(7)
C(112)	9271(10)	7194(9)	10961(7)	84(9)
C(113)	9062(13)	6755(9)	11205(10)	130(17)
C(114)	9039(16)	6710(10)	11788(10)	170(30)
C(115)	9225(16)	7104(12)	12127(7)	170(20)
C(116)	9434(13)	7543(9)	11884(8)	118(15)
Te(12)	9912(1)	8090(1)	9459(1)	41(1)
O(12)	9992(7)	8084(6)	8575(6)	50(4)
O(22)	9274(6)	8367(6)	9235(6)	45(4)
C(121)	9656(8)	7334(5)	9455(10)	65(7)
C(122)	9159(7)	7211(6)	9287(10)	78(9)
C(123)	9000(7)	6701(8)	9279(11)	119(15)
C(124)	9338(10)	6314(5)	9439(11)	96(10)
C(125)	9835(9)	6437(6)	9608(10)	89(10)
C(126)	9994(7)	6947(7)	9615(10)	83(9)
Te(13)	9151(1)	8854(1)	8507(1)	43(1)
O(13)	8751(7)	9380(7)	8027(6)	56(5)
O(23)	8616(7)	9030(6)	9006(7)	49(4)
C(131)	8780(9)	8219(7)	8145(9)	75(9)
C(132)	8246(9)	8199(8)	8164(10)	95(12)
C(133)	7983(8)	7828(10)	7857(13)	137(12)
C(134)	8254(10)	7477(10)	7531(13)	137(12)
C(135)	8788(10)	7497(9)	7511(12)	137(12)
C(136)	9050(8)	7868(9)	7818(10)	86(11)
Ca(1)	8779(2)	8779(2)	10000	37(1)
O(31)	8117(8)	8117(8)	10000	88(10)
O(32)	9416(9)	9416(9)	10000	112(13)

I(1)	12603(1)	7397(1)	10000	84(1)
I(2)	11999(1)	7877(1)	8138(1)	77(1)
I(3)	11257(1)	8636(2)	6492(1)	132(1)
I(4)	10000	10000	6311(2)	120(2)
I(11)	11106(5)	8920(4)	9914(5)	158(4)
I(12)	10554(2)	9411(2)	8482(2)	86(1)

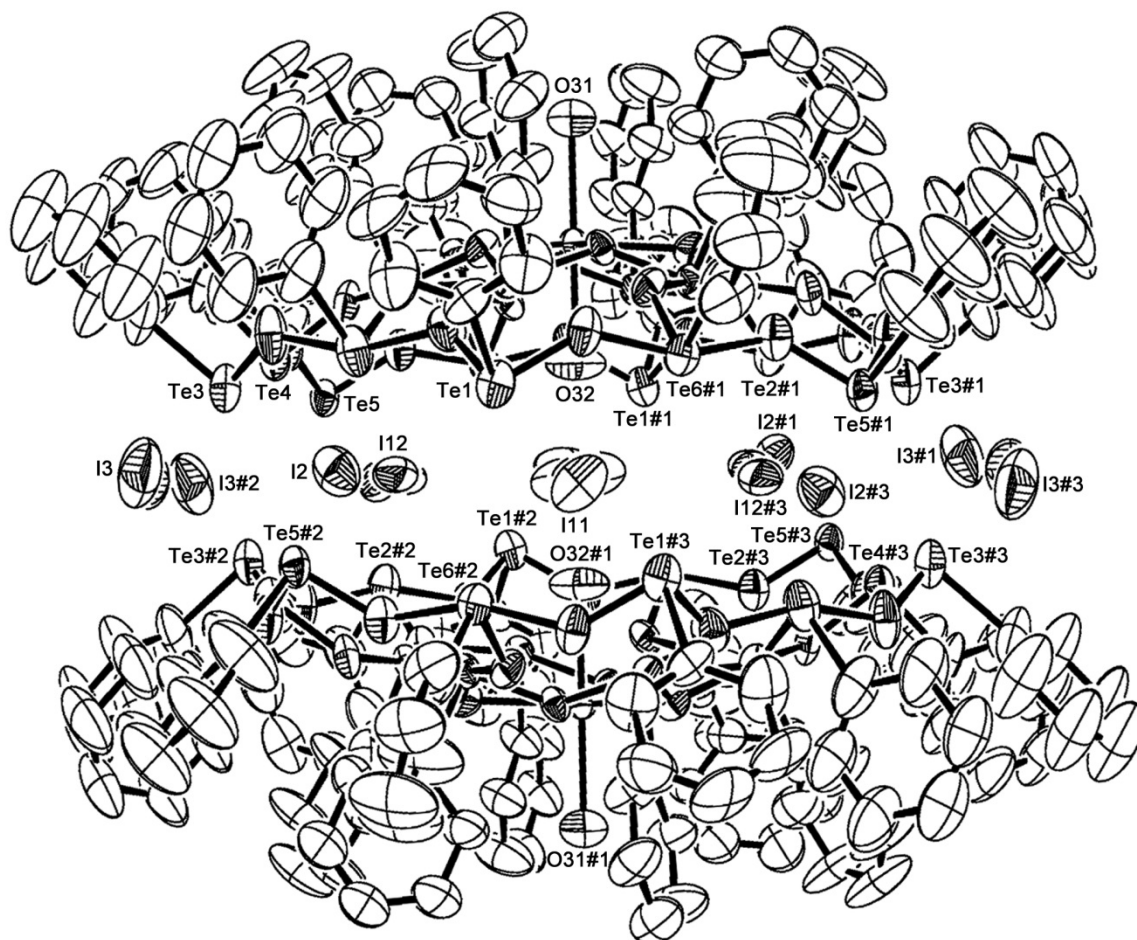


Abbildung A24. Ellipsoiddarstellung von $[(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\text{I}_{16})]$ (Seitenansicht). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Atome beschriftet. Symmetrieeoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atompositionen: $x, y, 2 - z$ (#1), $2 - x, 2 - y, z$ (#2), $2 - x, 2 - y, 2 - z$ (#3).

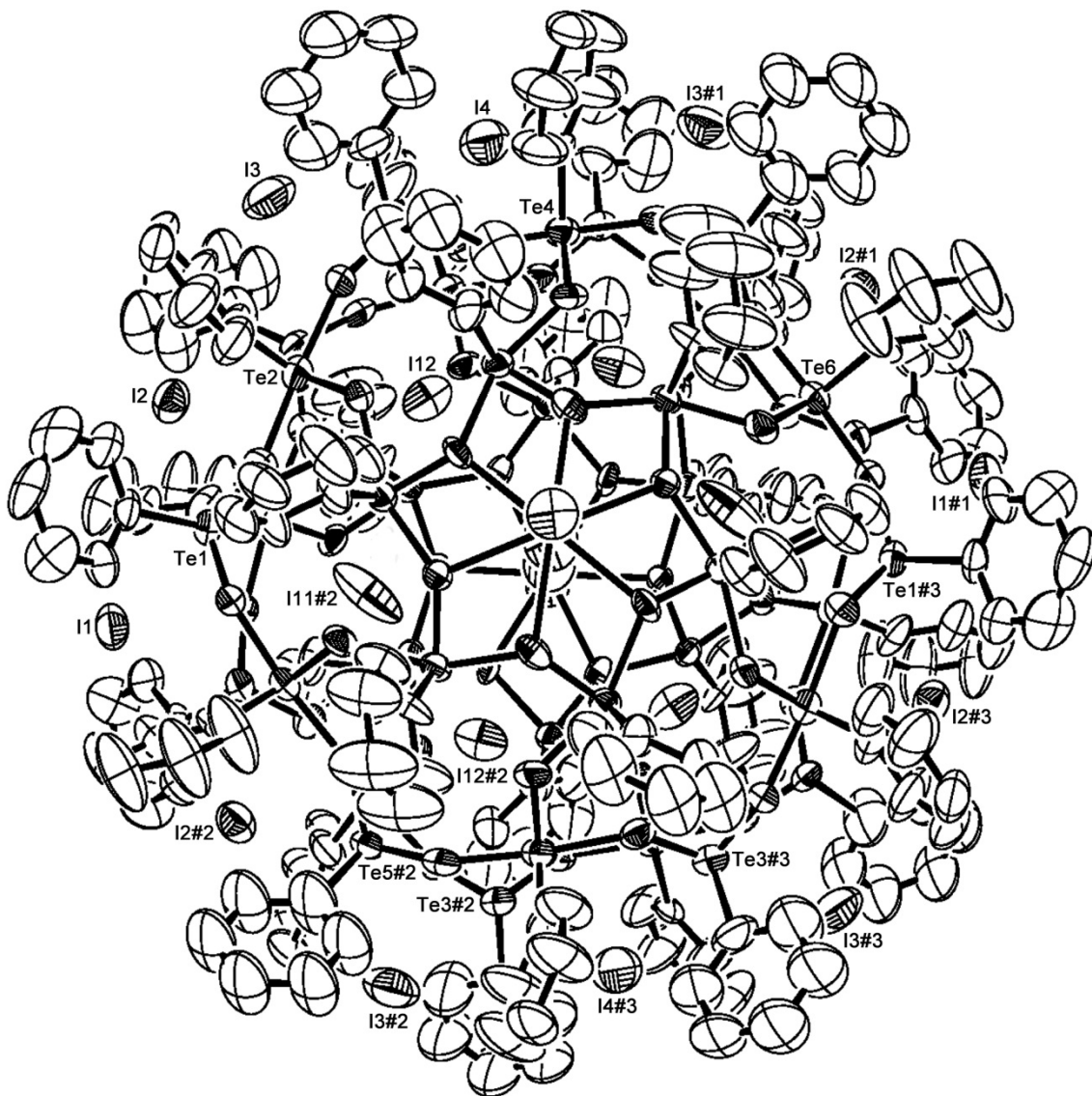


Abbildung A25. Ellipsoiddarstellung von $[(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\text{I}_{16})]$ (Draufsicht). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Atome beschriftet. Symmetrieeoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atompositionen: $x, y, 2 - z$ (#1), $2 - x, 2 - y, z$ (#2), $2 - x, 2 - y, 2 - z$ (#3).

Tabelle A37. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von
 $[\{(PhTe^{IV})_{18}O_{24}\{Ca(H_2O)_2\}_2(I_{16})\}] \cdot H_2O$.

Summenformel	$C_{216}H_{180}Ca_2I_{16}O_{53}Te_{36}$	
M (g/mol)	10327.75	
Messtemperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Tetragonal	
Raumgruppe	$P4_22_12$	
Elementarzelle	a = 26.020(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 26.020(2) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 23.737(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	16070.9(2) Å ³	
Z	2	
Berechnete Dichte	2.134 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	4.833 mm ⁻¹	
F(000)	9320	
Kristallform	Oktaeder	
Kristallfarbe	Farblos	
Kristallgröße	0.12 x 0.12 x 0.06 mm ³	
Diffraktometer	STOE IPDS 2T	
Theta-Bereich	1.57 – 25.00°	
Indizes	$-30 \leq h \leq 27, -30 \leq k \leq 27, -28 \leq l \leq 27$	
Zahl der gemessenen Reflexe	58607	
Zahl der unabhängigen Reflexe	14132 [$R_{(int)} = 0.1177$]	
Vollständigkeit zu Theta = 25.00°	99.7%	
Absorptionskorrektur	Integration	
T_{max}, T_{min}	0.7721 und 0.5794	
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-97	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Zahl der verfeinerten Parameter	580	
Goof	0.955	
$R_1 / wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0687, wR_2 = 0.1656$	
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	$R_1 = 0.1103, wR_2 = 0.1879$	
Restelektronendichte	3.335 und -1.774 e·Å ⁻³	

Tabelle A38. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von
 $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}\}_2(\text{I}_{16})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	x	y	z	U(eq)
Te(1)	11469(1)	7593(1)	9370(1)	55(1)
O(1)	11146(8)	7420(8)	10070(8)	54(5)
C(11)	11505(10)	6793(6)	9185(9)	60(9)
C(12)	11442(12)	6612(10)	8639(8)	96(14)
C(13)	11383(13)	6088(11)	8542(10)	119(19)
C(14)	11388(13)	5746(7)	8991(14)	120(20)
C(15)	11452(12)	5927(8)	9538(12)	96(13)
C(16)	11511(11)	6450(9)	9635(8)	85(13)
Te(2)	10641(1)	8069(1)	8224(1)	63(1)
O(2)	10833(8)	7680(8)	8982(9)	62(6)
C(21)	10545(12)	7372(10)	7833(11)	103(12)
C(22)	10186(12)	7021(12)	8034(10)	113(14)
C(23)	10092(12)	6569(11)	7740(13)	125(15)
C(24)	10357(13)	6468(11)	7244(12)	109(12)
C(25)	10716(13)	6818(13)	7042(10)	128(16)
C(26)	10809(12)	7270(12)	7336(12)	112(13)
Te(3)	10147(1)	8909(1)	7090(1)	62(1)
O(3)	10226(10)	8304(10)	7529(8)	71(7)
C(31)	9814(14)	8474(12)	6434(11)	91(11)
C(32)	9455(17)	8656(11)	6049(14)	170(30)
C(33)	9246(17)	8325(15)	5651(15)	160(20)
C(34)	9396(19)	7813(13)	5636(15)	180(30)
C(35)	9760(20)	7631(11)	6021(17)	170(30)
C(36)	9965(15)	7962(13)	6420(14)	160(20)
Te(4)	9029(1)	9720(1)	7389(1)	54(1)
O(4)	9494(8)	9048(7)	7409(7)	50(5)
C(41)	8564(10)	9358(10)	6779(9)	70(8)
C(42)	8442(14)	9633(10)	6295(11)	150(20)
C(43)	8107(15)	9425(12)	5901(10)	150(20)
C(44)	7893(13)	8943(12)	5990(12)	118(15)
C(45)	8014(14)	8668(10)	6475(13)	140(20)
C(46)	8350(13)	8876(10)	6869(10)	113(15)
Te(5)	8270(1)	10884(1)	7716(1)	49(1)
O(5)	8391(9)	10203(8)	7454(7)	61(5)
C(51)	7535(12)	10850(16)	7305(19)	160(9)
C(52)	7156(15)	11218(14)	7395(18)	160(9)
C(53)	6673(13)	11156(15)	7155(18)	160(9)

C(54)	6569(12)	10727(16)	6825(18)	160(9)
C(55)	6948(15)	10360(13)	6735(17)	160(9)
C(56)	7431(13)	10421(15)	6976(18)	160(9)
Te(6)	7768(1)	11027(1)	9170(1)	48(1)
O(6)	7975(9)	10643(8)	8408(8)	58(5)
C(61)	7006(8)	11052(11)	8869(11)	74(8)
C(62)	6738(10)	11515(9)	8863(12)	91(10)
C(63)	6231(10)	11528(10)	8679(15)	105(12)
C(64)	5992(9)	11079(13)	8502(17)	170(16)
C(65)	6259(12)	10616(11)	8510(20)	170(16)
C(66)	6766(12)	10603(10)	8691(17)	170(16)
Te(11)	9773(1)	8252(1)	10953(1)	39(1)
O(11)	10328(7)	7793(8)	10585(8)	51(5)
O(21)	9504(6)	8162(7)	10216(7)	36(4)
C(111)	9460(10)	7591(8)	11299(9)	69(9)
C(112)	9285(12)	7191(10)	10962(8)	85(11)
C(113)	9090(16)	6747(10)	11208(12)	150(20)
C(114)	9070(19)	6703(12)	11791(12)	180(30)
C(115)	9245(18)	7103(13)	12128(8)	170(30)
C(116)	9440(14)	7547(10)	11882(9)	112(16)
Te(12)	9911(1)	8090(1)	9459(1)	41(1)
O(12)	9993(8)	8088(7)	8575(7)	48(5)
O(22)	9280(7)	8369(7)	9237(7)	43(4)
C(121)	9657(9)	7330(6)	9462(11)	65(8)
C(122)	9163(8)	7206(7)	9285(11)	78(10)
C(123)	9004(8)	6696(9)	9280(13)	122(18)
C(124)	9339(11)	6310(6)	9452(13)	96(12)
C(125)	9833(10)	6435(7)	9628(12)	87(11)
C(126)	9992(8)	6945(8)	9633(12)	90(12)
Te(13)	9151(1)	8854(1)	8507(1)	43(1)
O(13)	8757(8)	9387(8)	8020(7)	53(5)
O(23)	8613(7)	9032(7)	9006(8)	47(5)
C(131)	8791(10)	8231(8)	8130(10)	76(11)
C(132)	8257(10)	8212(10)	8151(12)	96(14)
C(133)	7994(9)	7837(12)	7850(14)	137(13)
C(134)	8264(12)	7482(11)	7527(15)	137(13)
C(135)	8797(12)	7502(10)	7506(13)	137(13)
C(136)	9061(9)	7876(10)	7808(12)	90(14)
Ca(1)	8780(2)	8780(2)	10000	36(2)
O(31)	8113(10)	8113(10)	10000	87(11)
O(32)	9415(10)	9415(10)	10000	114(15)

I(1)	12603(1)	7397(1)	10000	84(1)
I(2)	11999(1)	7877(1)	8137(1)	77(1)
I(3)	11256(2)	8637(2)	6492(1)	133(2)
I(4)	10000	10000	6310(2)	119(2)
I(11)	11107(5)	8920(5)	9914(6)	155(5)
I(12)	10555(2)	9410(2)	8478(2)	86(2)
O(100)	10000	5000	6429(19)	49(14)

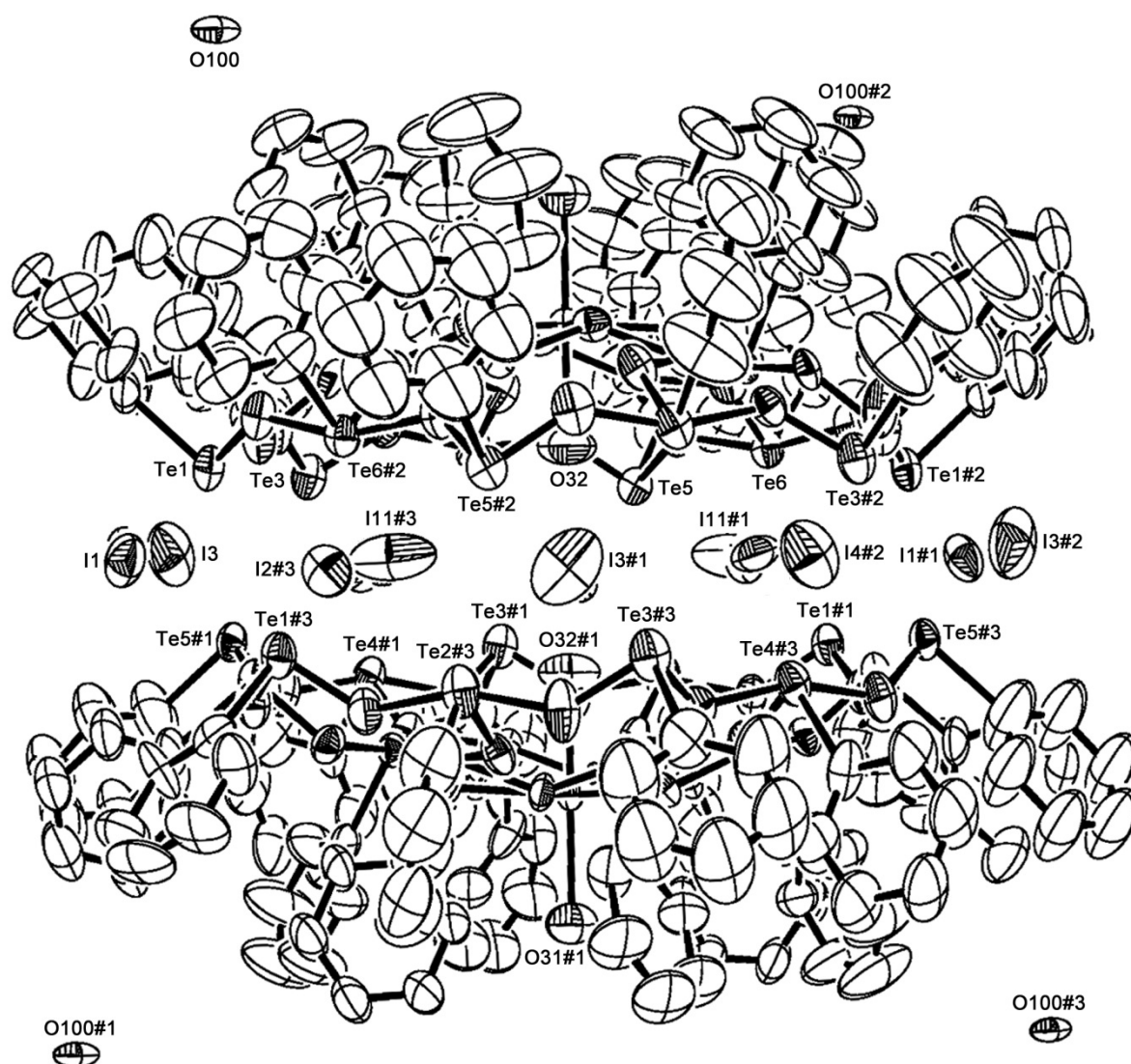


Abbildung A26. Ellipsoiddarstellung von $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\text{I}_{16})\}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Seitenansicht). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Atome beschriftet. Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atompositionen: $x, y, 2 - z$ (#1), $2 - x, 2 - y, 2 - z$ (#2), $2 - x, 2 - y, z$ (#3).

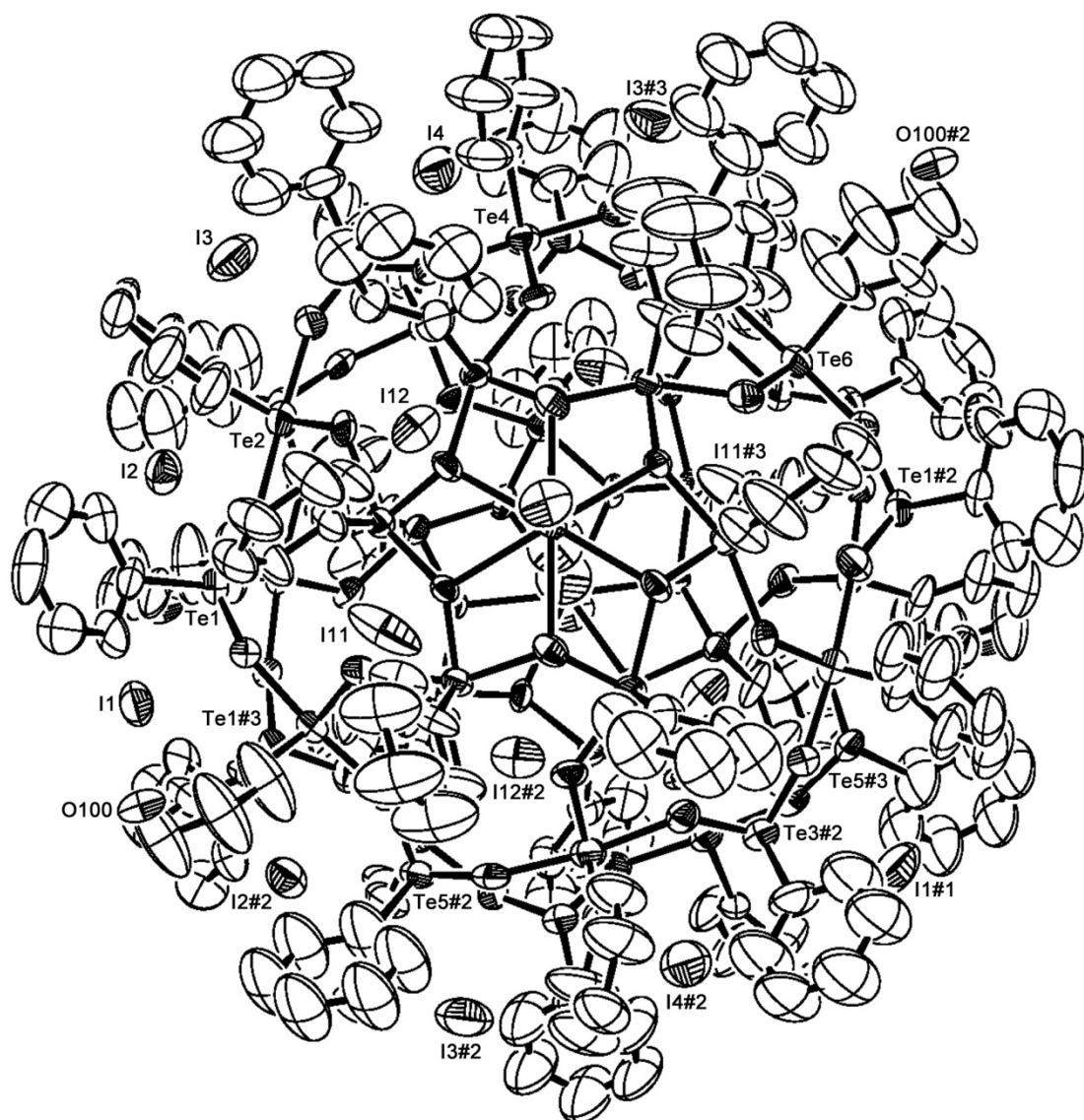


Abbildung A27. Ellipsoiddarstellung von $[(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\text{I}_{16})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Draufsicht). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte Atome beschriftet. Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atompositionen: $x, y, 2 - z$ (#1), $2 - x, 2 - y, 2 - z$ (#2), $2 - x, 2 - y, z$ (#3).

Anhang

Bindungsparameter

Bindungsparameter in Organotelluroxancluster-Verbindungen:

$[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**36**), $[(\text{Py})\subset\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**37**) und

$[(\text{MeOH})\subset\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**38**)

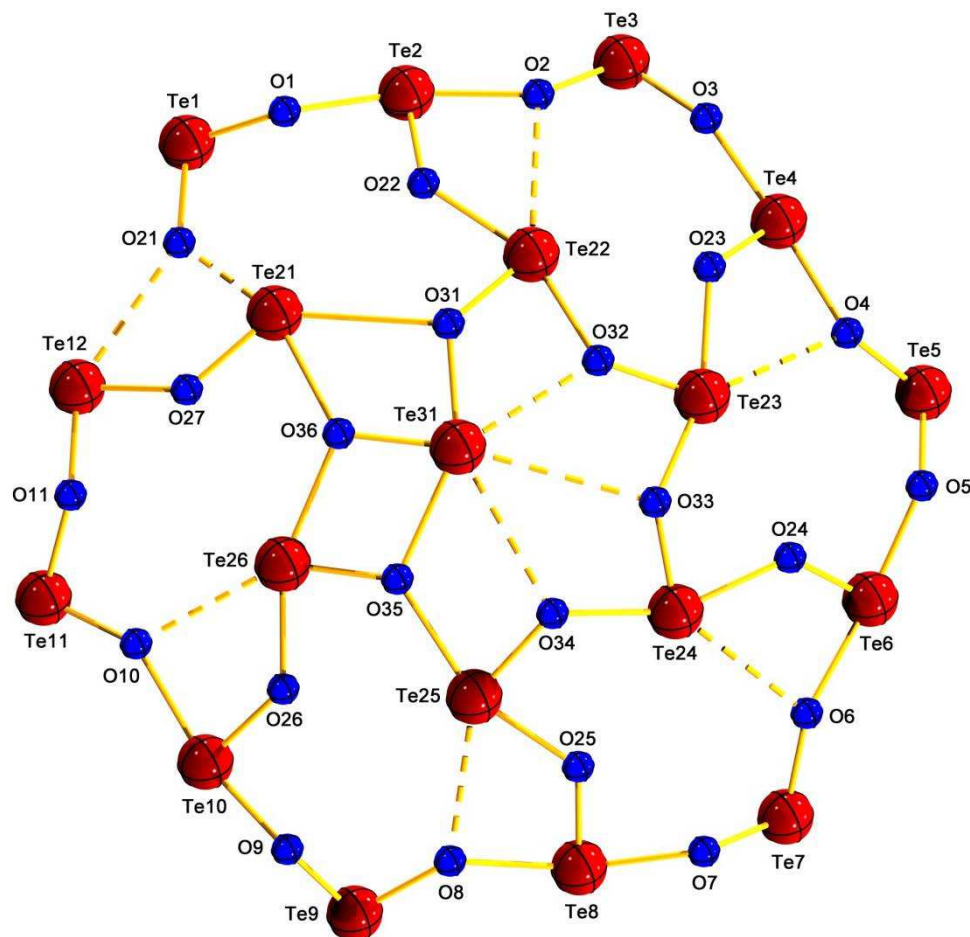


Abbildung A28. Te-O-Gerüst (Te1 bis Te31) des Organotelluroxanclusters $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**36**).

Te-O-Bindungslängen und Wechselwirkungen [\AA]

Bindungslänge	(36)	(37)	(38)	Abweichung
Äußerer $\text{Te}_{12}\text{O}_{12}$ -Ring				
Te1–O1	1.880(11)	1.896(9)	1.880(8)	0.016(28)
O1–Te2	2.078(11)	2.067(9)	2.081(8)	0.014(28)
Te2–O2	2.156(10)	2.164(9)	2.137(9)	0.027(28)
O2–Te3	1.918(10)	1.922(8)	1.921(7)	0.004(25)
Te3–O3	1.887(11)	1.892(9)	1.882(8)	0.010(28)
O3–Te4	2.063(11)	2.054(9)	2.062(8)	0.009(28)
Te4–O4	2.162(10)	2.185(9)	2.159(7)	0.026(26)
O4–Te5	1.889(10)	1.886(8)	1.898(9)	0.012(27)
Te5–O5	1.896(11)	1.898(10)	1.914(8)	0.018(29)

Bindungsparameter

O5–Te6	2.022(11)	2.030(8)	2.024(8)	0.008(27)
Te6–O6	2.177(10)	2.189(9)	2.194(8)	0.017(27)
O6–Te7	1.907(10)	1.903(10)	1.903(9)	0.004(29)
Te7–O7	1.912(11)	1.908(9)	1.912(8)	0.004(28)
O7–Te8	2.032(11)	2.046(9)	2.040(7)	0.014(27)
Te8–O8	2.162(11)	2.163(10)	2.183(8)	0.021(29)
O8–Te9	1.906(11)	1.913(8)	1.890(8)	0.023(27)
Te9–O9	1.924(10)	1.932(9)	1.930(8)	0.008(27)
O9–Te10	2.009(10)	1.999(9)	1.996(9)	0.013(28)
Te10–O10	2.206(11)	2.219(9)	2.222(8)	0.016(28)
O10–Te11	1.898(11)	1.872(8)	1.874(7)	0.026(26)
Te11–O11	2.011(11)	2.018(9)	2.006(8)	0.017(28)
O11–Te12	1.9016(10)	1.901(8)	1.908(8)	0.007(26)
Te12–O21	2.921(11)	2.889(9)	2.865(8)	0.056(28)
O21–Te1	1.956(10)	1.976(9)	1.972(9)	0.020(28)
Verbindung zwischen äußerem Te ₁₂ O ₁₂ -Ring und innerem Te ₆ O ₆ -Ring				
Te2–O22	1.886(10)	1.884(8)	1.883(8)	0.003(26)
O22–Te22	2.098(12)	2.089(10)	2.097(8)	0.009(30)
Te4–O23	1.896(11)	1.898(8)	1.898(7)	0.002(26)
O23–Te23	2.110(10)	2.119(9)	2.125(9)	0.015(28)
Te6–O24	1.876(10)	1.869(9)	1.878(8)	0.009(27)
O24–Te24	2.108(11)	2.126(9)	2.100(8)	0.026(28)
Te8–O25	1.897(11)	1.917(9)	1.895(7)	0.022(27)
O25–Te25	2.044(10)	2.040(9)	2.045(8)	0.005(27)
Te10–O26	1.909(11)	1.910(10)	1.910(8)	0.001(29)
O26–Te26	2.033(11)	2.037(9)	2.030(9)	0.007(29)
Te12–O27	2.028(11)	2.014(9)	1.994(8)	0.034(28)
O27–Te21	1.905(11)	1.907(8)	1.925(9)	0.020(28)
O2–Te22	2.795(11)	2.774(8)	2.822(8)	0.048(27)
O4–Te23	2.857(11)	2.838(9)	2.859(8)	0.021(28)
O6–Te24	2.871(10)	2.866(9)	2.883(9)	0.017(28)
O8–Te25	2.734(11)	2.736(8)	2.748(9)	0.014(28)
O10–Te26	2.749(11)	2.764(9)	2.757(8)	0.015(28)
O21–Te21	1.994(10)	1.992(9)	2.021(9)	0.029(28)
Innerer Te ₆ O ₆ -Ring				
Te21–O31	2.892(10)	2.892(8)	2.871(8)	0.021(26)
O31–Te22	1.936(10)	1.930(9)	1.941(8)	0.011(27)
Te22–O32	2.116(11)	2.124(9)	2.121(8)	0.008(28)
O32–Te23	1.914(10)	1.906(9)	1.904(7)	0.010(26)
Te23–O33	2.078(11)	2.078(9)	2.069(8)	0.009(28)
O33–Te24	1.892(11)	1.888(8)	1.887(8)	0.005(27)

Te24–O34	2.113(11)	2.126(10)	2.133(9)	0.020(30)
O34–Te25	1.884(11)	1.878(9)	1.875(8)	0.009(28)
Te25–O35	2.310(10)	2.315(9)	2.319(8)	0.009(27)
O35–Te26	1.898(11)	1.906(9)	1.899(7)	0.008(27)
Te26–O36	2.276(10)	2.298(9)	2.310(8)	0.034(27)
O36–Te21	2.376(11)	2.351(8)	2.339(8)	0.037(27)
Verbindung zwischen innerem Te ₆ O ₆ -Ring und zentralem Te-Atom				
O31–Te31	2.013(11)	2.004(10)	2.008(9)	0.009(30)
O32–Te31	2.699(11)	2.701(8)	2.705(8)	0.006(27)
O33–Te31	3.323(11)	3.343(9)	3.343(8)	0.020(28)
O34–Te31	3.103(10)	3.107(9)	3.107(7)	0.004(26)
O35–Te31	2.366(11)	2.349(9)	2.362(8)	0.017(28)
O36–Te31	1.923(11)	1.926(9)	1.945(8)	0.022(28)

Tabelle A39. Te-O-Bindungslängen und Wechselwirkungen im Te-O-Gerüst (Te1 bis Te31) der Organotelluroxane [$\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})$] (**36**), [$(\text{Py})\subset\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})$] (**37**) und [$(\text{MeOH})\subset\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})$] (**38**).

O-Te-O-Bindungswinkel [°]				
Bindungswinkel	(36)	(37)	(38)	Abweichung
Äußerer Te ₁₂ O ₁₂ -Ring				
O1–Te1–O21	89.6(5)	90.6(4)	90.4(4)	1.0(13)
O1–Te2–O22	81.5(5)	81.9(4)	81.4(3)	0.5(12)
O2–Te2–O22	79.8(4)	79.2(3)	80.1(3)	0.9(10)
O1–Te2–O2	159.5(4)	159.2(4)	159.7(4)	0.5(12)
O2–Te3–O3	92.7(5)	92.7(4)	93.6(4)	0.9(13)
O3–Te4–O23	83.4(5)	83.3(4)	83.3(3)	0.1(12)
O4–Te4–O23	80.9(5)	80.8(4)	81.2(3)	0.4(12)
O3–Te4–O4	161.1(4)	160.8(4)	161.1(3)	0.3(11)
O4–Te5–O5	93.8(5)	93.5(4)	92.7(3)	1.1(12)
O5–Te6–O24	85.6(4)	84.7(4)	85.2(3)	0.9(11)
O6–Te6–O24	79.5(4)	79.9(3)	79.1(3)	0.8(10)
O5–Te6–O6	161.3(4)	160.8(4)	160.0(3)	1.3(11)
O6–Te7–O7	94.8(5)	95.0(4)	95.6(3)	0.8(12)
O7–Te8–O25	83.3(5)	83.1(4)	82.7(3)	0.6(12)
O8–Te8–O25	78.5(4)	78.6(4)	78.8(3)	0.3(11)
O7–Te8–O8	158.4(5)	158.1(4)	158.3(3)	0.3(12)
O8–Te9–O9	89.1(5)	89.7(4)	89.7(3)	0.6(12)
O9–Te10–O26	83.6(4)	83.9(4)	84.3(3)	0.7(11)
O10–Te10–O26	77.2(4)	77.8(3)	77.3(3)	0.6(10)

Bindungsparameter

O9–Te10–O10	158.6(5)	159.5(4)	159.3(3)	0.9(12)
O10–Te11–O11	85.9(5)	85.8(4)	85.7(3)	0.2(12)
O11–Te12–O27	81.1(5)	81.1(4)	81.5(3)	0.4(12)
O21–Te12–O27	60.7(5)	60.6(5)	61.3(4)	0.7(14)
O11–Te12–O21	141.7(4)	141.5(4)	142.7(3)	1.2(11)
Innerer Te ₆ O ₆ -Ring				
O27–Te21–O36	73.6(5)	73.3(4)	74.1(3)	0.7(12)
O31–Te21–O36	56.7(5)	56.5(4)	56.9(4)	0.4(13)
O27–Te21–O31	129.8(4)	130.4(3)	130.5(4)	0.7(11)
O22–Te22–O31	75.4(4)	75.3(3)	75.1(3)	0.3(10)
O31–Te22–O32	75.8(4)	75.9(4)	76.3(3)	0.5(11)
O22–Te22–O32	150.8(4)	150.7(3)	151.0(3)	0.3(10)
O32–Te23–O33	76.8(4)	77.1(4)	77.2(3)	0.4(11)
O23–Te23–O32	79.2(5)	78.8(3)	78.6(3)	0.6(11)
O23–Te23–O33	154.5(4)	154.2(3)	154.3(3)	0.3(10)
O33–Te24–O34	75.0(4)	75.4(3)	75.3(3)	0.4(10)
O24–Te24–O33	80.0(4)	79.7(4)	79.8(3)	0.3(11)
O24–Te24–O34	154.9(4)	155.0(3)	155.0(3)	0.1(10)
O25–Te25–O34	81.6(4)	81.1(3)	81.8(3)	0.7(10)
O34–Te25–O35	75.4(4)	75.1(3)	75.1(3)	0.3(10)
O25–Te25–O35	156.9(4)	156.2(3)	156.8(3)	0.7(10)
O26–Te26–O35	81.1(4)	81.7(3)	81.7(3)	0.6(10)
O35–Te26–O36	73.8(4)	73.5(3)	73.7(3)	0.3(10)
O26–Te26–O36	154.5(4)	154.8(3)	154.9(3)	0.4(10)
Zentrales Te-Atom				
O31–Te31–O32	61.9(5)	62.0(4)	62.3(4)	0.4(13)
O32–Te31–O33	47.3(4)	47.1(2)	47.3(3)	0.2(9)
O33–Te31–O34	44.5(3)	44.6(5)	44.9(3)	0.4(11)
O34–Te31–O35	54.5(4)	54.3(3)	54.2(4)	0.3(11)
O35–Te31–O36	71.2(4)	72.0(3)	71.8(3)	0.8(10)
O36–Te31–O31	80.6(5)	80.0(3)	79.5(3)	1.1(11)

Tabelle A40. Ausgewählte O-Te-O-Bindungswinkel im Te-O-Gerüst (Te1 bis Te31) der Organotelluroxancluster $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**36**), $[(\text{Py})\subset\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**37**) und $[(\text{MeOH})\subset\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**38**).

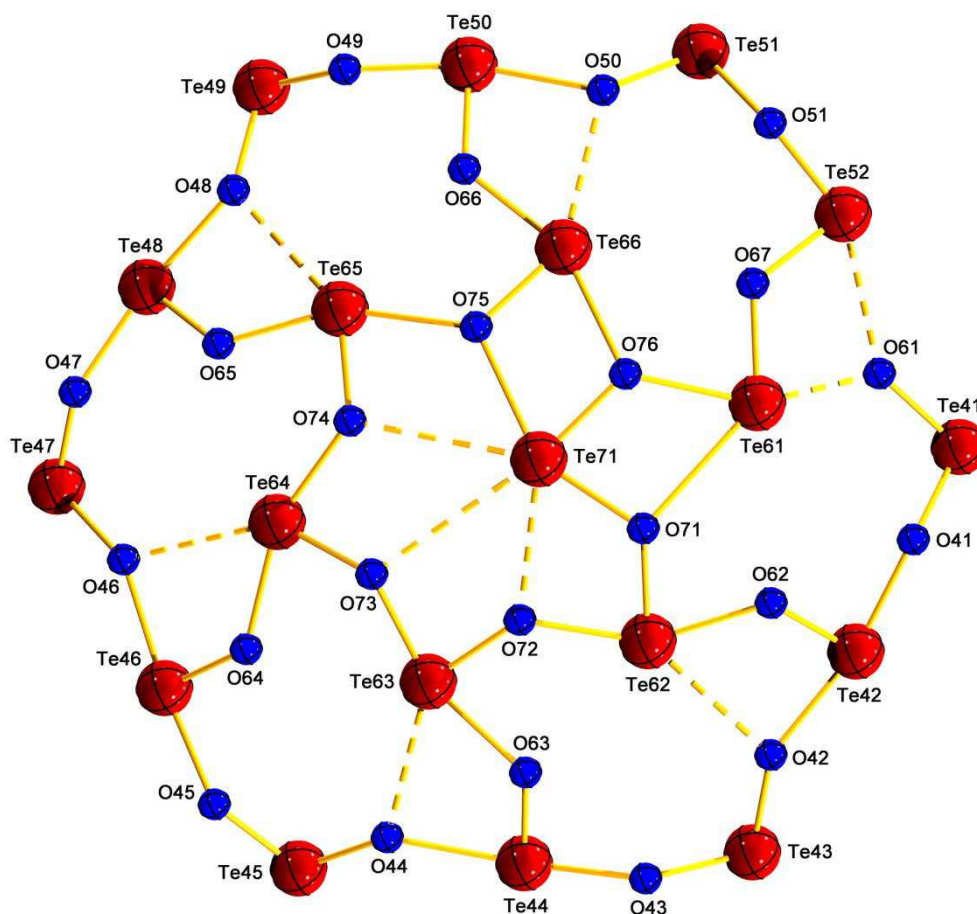


Abbildung A29. Te-O-Gerüst (Te41 bis Te71) des Organotelluroxans $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**36**).

Te-O-Bindungslängen und Wechselwirkungen [Å]

Bindungslänge	(36)	(37)	(38)	Abweichung
Äußerer $\text{Te}_{12}\text{O}_{12}$ -Ring				
Te41–O41	1.902(11)	1.894(9)	1.891(8)	0.011(28)
O41–Te42	2.089(11)	2.102(9)	2.077(8)	0.025(28)
Te42–O42	2.182(10)	2.196(9)	2.157(7)	0.039(26)
O42–Te43	1.913(11)	1.910(8)	1.925(9)	0.015(28)
Te43–O43	1.913(11)	1.918(9)	1.930(8)	0.017(28)
O43–Te44	2.029(10)	2.034(9)	2.022(8)	0.012(27)
Te44–O44	2.227(10)	2.222(10)	2.245(9)	0.023(29)
O44–Te45	1.880(11)	1.885(9)	1.878(8)	0.007(28)
Te45–O45	1.903(11)	1.928(9)	1.924(8)	0.025(28)
O45–Te46	2.085(11)	2.055(8)	2.057(8)	0.030(27)
Te46–O46	2.172(10)	2.165(9)	2.180(7)	0.015(26)
O46–Te47	1.893(11)	1.908(9)	1.909(8)	0.016(28)
Te47–O47	1.925(12)	1.911(9)	1.911(8)	0.014(29)

Bindungsparameter

O47–Te48	2.050(10)	2.046(8)	2.054(9)	0.008(27)
Te48–O48	2.133(11)	2.123(9)	2.142(8)	0.019(28)
O48–Te49	1.924(11)	1.933(9)	1.908(8)	0.025(28)
Te49–O49	1.944(11)	1.936(8)	1.936(8)	0.008(27)
O49–Te50	2.000(10)	1.998(10)	1.996(7)	0.004(27)
Te50–O50	2.205(10)	2.224(9)	2.245(7)	0.040(26)
O50–Te51	1.900(11)	1.913(9)	1.904(8)	0.013(28)
Te51–O51	1.973(10)	1.989(9)	2.023(9)	0.050(28)
O51–Te52	1.924(11)	1.933(8)	1.918(8)	0.015(27)
Te52–O61	2.453(11)	2.536(9)	2.621(8)	0.168(28)
O61–Te41	1.985(11)	2.008(8)	1.989(8)	0.023(27)
Verbindung zwischen äußerem Te ₁₂ O ₁₂ -Ring und innerem Te ₆ O ₆ -Ring				
Te42–O62	1.865(10)	1.867(9)	1.881(7)	0.016(26)
O62–Te62	2.094(11)	2.103(9)	2.069(8)	0.034(28)
Te44–O63	1.866(11)	1.866(9)	1.876(8)	0.010(28)
O63–Te63	2.148(11)	2.142(8)	2.134(9)	0.014(28)
Te46–O64	1.895(10)	1.884(9)	1.886(8)	0.011(27)
O64–Te64	2.114(11)	2.116(10)	2.114(8)	0.002(29)
Te48–O65	1.906(11)	1.899(8)	1.898(8)	0.008(27)
O65–Te65	2.078(12)	2.047(9)	2.052(9)	0.031(30)
Te50–O66	1.911(10)	1.910(9)	1.908(9)	0.003(28)
O66–Te66	2.026(11)	2.021(10)	2.029(8)	0.008(29)
Te52–O67	1.929(10)	1.945(9)	1.961(7)	0.032(26)
O67–Te61	1.938(11)	1.934(9)	1.929(8)	0.009(28)
O42–Te62	2.805(11)	2.781(9)	2.788(8)	0.024(27)
O44–Te63	2.767(11)	2.756(9)	2.779(7)	0.023(28)
O46–Te64	2.805(11)	2.785(10)	2.786(8)	0.020(28)
O48–Te65	2.755(10)	2.747(9)	2.765(8)	0.018(28)
O50–Te66	2.691(10)	2.671(8)	2.658(8)	0.033(28)
O61–Te61	2.215(11)	2.133(9)	2.080(9)	0.135(28)
Innerer Te ₆ O ₆ -Ring				
Te61–O71	2.661(11)	2.709(9)	2.782(7)	0.121(27)
O71–Te62	1.920(11)	1.916(10)	1.936(8)	0.020(29)
Te62–O72	2.099(11)	2.129(10)	2.133(8)	0.034(29)
O72–Te63	1.915(10)	1.912(9)	1.921(8)	0.009(27)
Te63–O73	2.054(10)	2.069(9)	2.046(7)	0.023(26)
O73–Te64	1.907(11)	1.894(9)	1.901(9)	0.013(29)
Te64–O74	2.095(10)	2.114(9)	2.112(8)	0.019(27)
O74–Te65	1.884(11)	1.882(8)	1.868(8)	0.016(27)
Te65–O75	2.296(11)	2.312(9)	2.316(8)	0.020(28)
O75–Te66	1.917(10)	1.907(9)	1.922(9)	0.015(28)

Te66–O76	2.315(10)	2.335(9)	2.317(8)	0.020(27)
O76–Te61	2.178(11)	2.217(9)	2.240(8)	0.062(28)
Verbindung zwischen innerem Te ₆ O ₆ -Ring und zentralem Te-Atom				
O71–Te71	1.991(10)	2.023(9)	2.012(7)	0.032(26)
O72–Te71	2.597(11)	2.597(8)	2.597(8)	0.000(27)
O73–Te71	3.213(10)	3.216(10)	3.259(8)	0.046(28)
O74–Te71	3.114(11)	3.091(8)	3.108(7)	0.023(26)
O75–Te71	2.358(11)	2.364(8)	2.350(9)	0.014(28)
O76–Te71	1.944(10)	1.927(9)	1.952(8)	0.025(27)

Tabelle A41. Te-O-Bindungslängen und Wechselwirkungen im Te-O-Gerüst (Te41 bis Te71) der Telluroxane [{(PhTe^{IV})₁₉O₂₄}₂(I₁₈)] (**36**), [(Py)⊂{(PhTe^{IV})₁₉O₂₄}₂(I₁₈)] (**37**) und [(MeOH)⊂{(PhTe^{IV})₁₉O₂₄}₂(I₁₈)] (**38**).

O-Te-O-Bindungswinkel [°]				
Bindungswinkel	(36)	(37)	(38)	Abweichung
Äußerer Te ₁₂ O ₁₂ -Ring				
O41–Te41–O61	88.9(5)	88.4(4)	88.8(4)	0.5(13)
O41–Te42–O62	80.9(5)	80.1(4)	80.6(3)	0.8(12)
O42–Te42–O62	79.1(4)	79.2(3)	78.7(3)	0.5(10)
O41–Te42–O42	157.6(5)	157.3(4)	157.3(3)	0.3(12)
O42–Te43–O43	93.9(5)	94.0(4)	94.8(3)	0.9(12)
O43–Te44–O63	85.4(4)	85.6(4)	86.3(3)	0.9(11)
O44–Te44–O63	79.0(4)	79.0(3)	79.0(3)	0.0(10)
O43–Te44–O44	160.5(5)	161.0(4)	160.7(3)	0.5(12)
O44–Te45–O45	96.4(5)	96.8(4)	96.2(3)	0.6(12)
O45–Te46–O64	85.3(5)	85.2(3)	85.6(3)	0.4(11)
O46–Te46–O64	80.6(4)	80.0(3)	79.6(3)	1.0(10)
O45–Te46–O46	163.1(5)	162.4(4)	162.6(3)	0.7(12)
O46–Te47–O47	93.5(5)	94.5(4)	94.2(4)	1.0(13)
O47–Te48–O65	81.4(5)	83.1(4)	82.4(3)	1.7(12)
O48–Te48–O65	79.3(5)	78.2(4)	79.0(3)	1.1(12)
O47–Te48–O48	157.7(5)	158.3(4)	158.3(4)	0.6(13)
O48–Te49–O49	88.8(5)	89.0(4)	88.7(4)	0.3(13)
O49–Te50–O66	83.7(5)	84.0(4)	84.0(3)	0.3(12)
O50–Te50–O66	77.5(4)	76.9(3)	76.8(3)	0.7(10)
O49–Te50–O50	159.4(5)	159.0(4)	158.8(3)	0.6(11)
O50–Te51–O51	90.3(5)	88.3(4)	89.0(4)	2.0(13)
O51–Te52–O67	83.8(5)	83.2(4)	84.2(3)	1.0(12)

O61–Te52–O67	69.4(4)	67.4(3)	66.8(4)	2.5(11)
O51–Te52–O61	153.2(5)	150.1(2)	150.9(3)	3.1(10)
Innerer Te ₆ O ₆ -Ring				
O67–Te61–O76	75.1(4)	75.0(3)	74.6(3)	0.5(10)
O71–Te61–O76	60.5(5)	59.2(3)	58.4(4)	2.1(12)
O67–Te61–O71	135.4(4)	133.8(4)	132.6(3)	2.8(11)
O62–Te62–O71	76.2(4)	74.7(4)	75.3(3)	1.5(11)
O71–Te62–O72	75.0(4)	75.3(3)	74.7(3)	0.6(10)
O62–Te62–O72	150.9(4)	149.7(3)	149.6(3)	1.3(10)
O72–Te63–O73	77.6(4)	76.8(3)	77.6(3)	0.8(10)
O63–Te63–O72	78.6(4)	78.8(3)	78.7(3)	0.2(10)
O63–Te63–O73	155.0(4)	154.4(3)	155.0(3)	0.6(10)
O73–Te64–O74	76.7(5)	75.5(3)	76.4(3)	1.2(11)
O64–Te64–O73	78.3(4)	79.1(3)	78.7(3)	0.8(10)
O64–Te64–O74	154.7(4)	154.2(3)	154.9(3)	0.7(10)
O65–Te65–O74	80.8(4)	82.1(4)	82.1(3)	1.3(11)
O74–Te65–O75	74.1(4)	73.7(3)	73.6(3)	0.5(10)
O65–Te65–O75	154.7(4)	155.7(3)	155.6(3)	1.0(10)
O66–Te66–O75	82.4(4)	81.5(3)	81.5(3)	0.9(10)
O75–Te66–O76	71.6(4)	71.8(3)	72.1(3)	0.5(10)
O66–Te66–O76	153.6(4)	152.9(3)	153.2(3)	0.7(10)
Zentrales Te-Atom				
O71–Te71–O72	63.0(5)	63.4(3)	63.4(3)	0.4(11)
O72–Te71–O73	49.3(4)	49.1(4)	48.7(4)	0.6(12)
O73–Te71–O74	46.3(5)	45.8(3)	45.9(4)	0.5(12)
O74–Te71–O75	53.2(5)	53.5(3)	53.1(3)	0.4(11)
O75–Te71–O76	70.2(4)	70.8(3)	70.9(3)	0.7(10)
O76–Te71–O71	78.0(5)	77.4(3)	78.0(3)	0.6(11)

Tabelle A42. Ausgewählte O-Te-O-Bindungswinkel im Te-O-Gerüst (Te41 bis Te71) der Organotelluroxancluster $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**36**), $[(\text{Py})\subset\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**37**) und $[(\text{MeOH})\subset\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**38**).

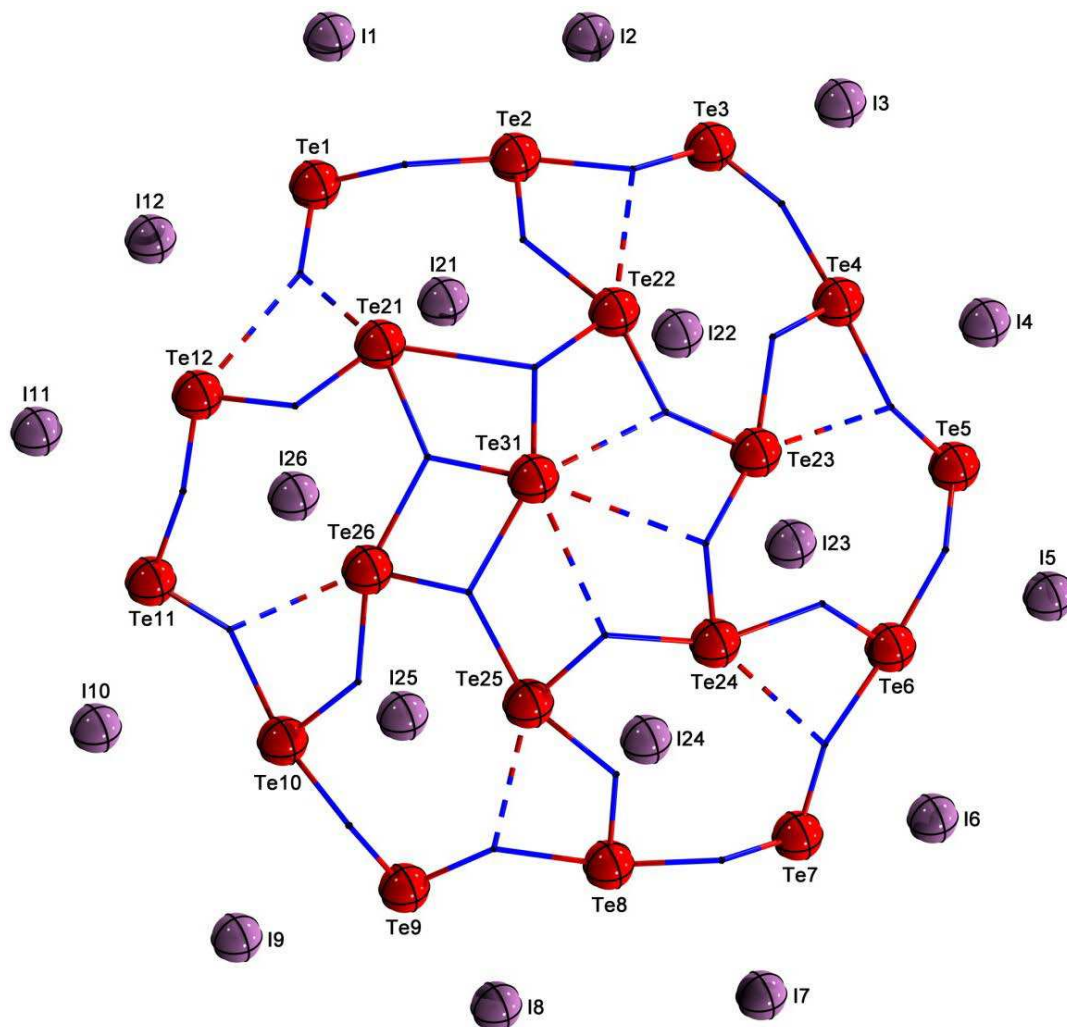


Abbildung A30. Te-O-Gerüst (Te1 bis Te31) und zentrale Iod-Schicht der Organotelluroxancluster-Verbindung $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**36**).

Te⋯I-Wechselwirkung [Å]				
Atomabstand	(36)	(37)	(38)	Abweichung
Äußerer Te ₁₂ O ₁₂ -Ring				
Te1⋯I1	3.205	3.188	3.198	0.017
Te1⋯I12	3.342	3.336	3.347	0.011
Te1⋯I21	3.631	3.599	3.609	0.032
Te2⋯I1	4.502	4.475	4.481	0.027
Te2⋯I2	3.904	3.927	3.956	0.052
Te2⋯I2	3.561	3.561	3.573	0.012
Te3⋯I2	3.429	3.432	3.470	0.041
Te3⋯I3	3.322	3.335	3.327	0.013
Te3⋯I22	3.686	3.648	3.673	0.038
Te4⋯I3	4.569	4.568	4.573	0.005

Te4···I4	3.873	3.875	3.798	0.077
Te4···I22	3.549	3.540	3.554	0.014
Te5···I4	3.335	3.342	3.344	0.009
Te5···I5	3.372	3.407	3.424	0.052
Te5···I23	3.595	3.572	3.572	0.023
Te6···I5	4.370	4.529	4.152	0.377
Te6···I6	4.024	4.054	4.100	0.076
Te6···I23	3.598	3.581	3.597	0.018
Te7···I6	3.368	3.401	3.400	0.033
Te7···I7	3.368	3.367	3.384	0.017
Te7···I24	3.612	3.568	3.599	0.044
Te8···I7	4.631	4.641	4.596	0.045
Te8···I8	3.710	3.723	3.759	0.049
Te8···I24	3.620	3.608	3.623	0.015
Te9···I8	3.216	3.235	3.256	0.040
Te9···I9	3.336	3.324	3.318	0.018
Te9···I25	3.709	3.677	3.706	0.032
Te10···I9	4.058	4.080	4.053	0.027
Te10···I10	3.919	3.919	3.937	0.018
Te10···I25	3.544	3.540	3.540	0.004
Te11···I10	3.098	3.093	3.105	0.012
Te11···I11	3.497	3.494	3.481	0.016
Te11···I26	3.670	3.649	3.654	0.021
Te12···I11	3.137	3.130	3.156	0.026
Te12···I12	3.774	3.795	3.802	0.028
Te12···I26	3.456	3.450	3.455	0.006
Innerer Te ₆ O ₆ -Ring				
Te21···I21	3.809	3.808	3.809	0.001
Te21···I26	4.262	4.271	4.285	0.024
Te22···I21	4.426	4.444	4.476	0.050
Te22···I22	3.891	3.906	3.909	0.018
Te23···I22	4.416	4.439	4.459	0.043
Te23···I23	4.125	4.150	4.183	0.058
Te24···I23	4.615	4.632	4.692	0.077
Te24···I24	4.040	4.040	4.053	0.013
Te25···I24	4.533	4.543	4.522	0.021
Te25···I25	3.993	3.980	3.986	0.013
Te26···I25	4.355	4.370	4.366	0.015
Te26···I26	3.980	3.958	3.964	0.022

Tabelle A43. Te···I-Wechselwirkungen des Te-O Gerüsts (Te1 bis Te31) der Organotelluroxan-Verbindungen [{(PhTe^{IV})₁₉O₂₄}₂(I₁₈)] (**36**), [(Py)⊂{(PhTe^{IV})₁₉O₂₄}₂(I₁₈)] (**37**) und [(MeOH)⊂{(PhTe^{IV})₁₉O₂₄}₂(I₁₈)] (**38**).

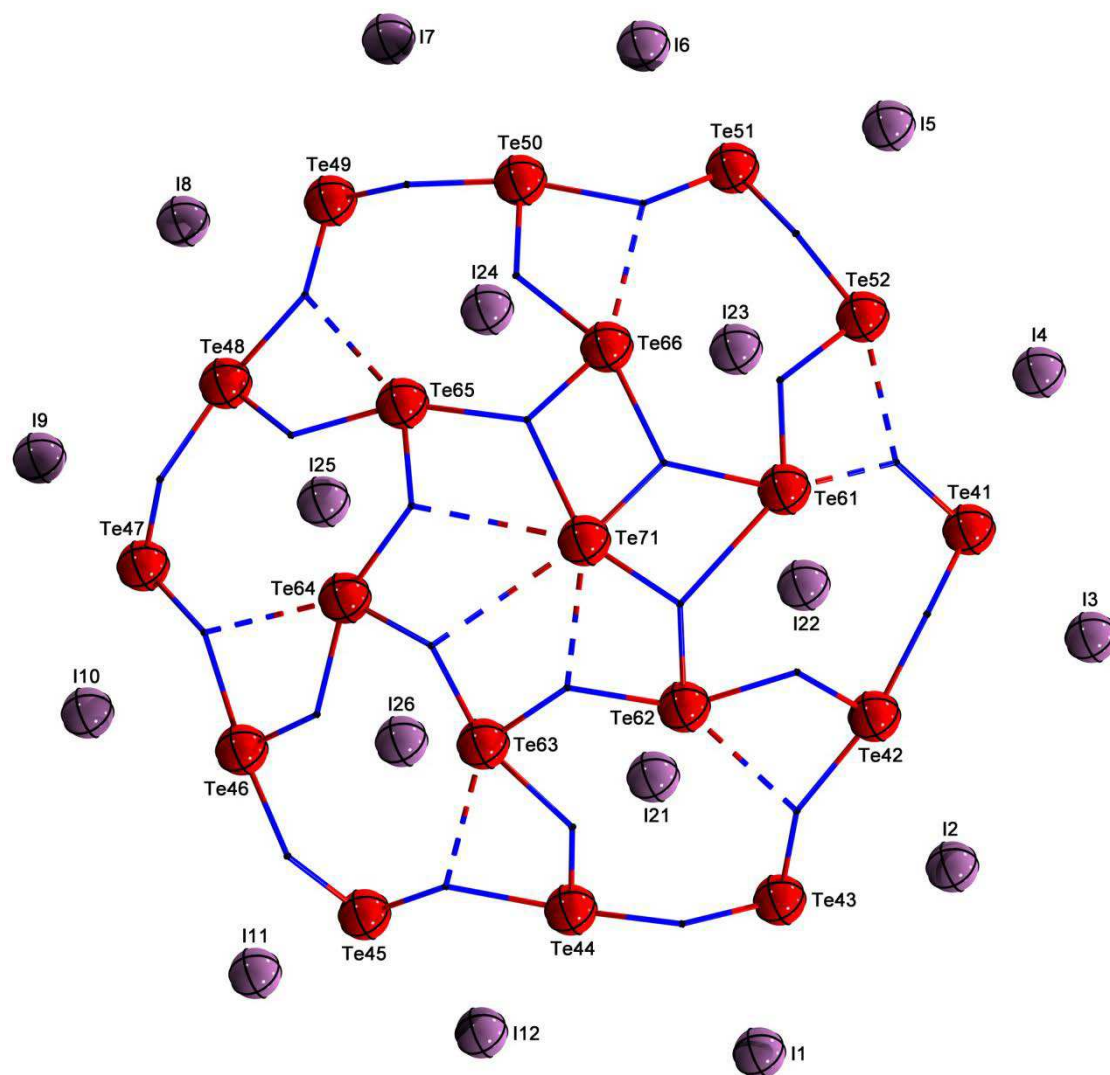


Abbildung A31. Te-O-Gerüst (Te41 bis Te71) und zentrale Iod-Schicht der Organotelluroxancluster-Verbindung $[\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**36**).

Te⋯I-Wechselwirkungen [Å]				
Atomabstand	(36)	(37)	(38)	Abweichung
Äußerer Te ₁₂ O ₁₂ -Ring				
Te41⋯I3	3.207	3.180	3.170	0.037
Te41⋯I4	3.310	3.307	3.351	0.044
Te41⋯I22	3.644	3.624	3.638	0.020
Te42⋯I2	3.616	3.620	3.637	0.021
Te42⋯I3	4.473	4.424	4.435	0.049
Te42⋯I22	3.549	3.531	3.553	0.022
Te43⋯I1	3.367	3.377	3.407	0.040
Te43⋯I2	3.320	3.308	3.319	0.012
Te43⋯I21	3.629	3.610	3.628	0.019
Te44⋯I1	4.752	4.729	4.783	0.054

Te44···I12	3.746	3.761	3.767	0.021
Te44···I21	3.556	3.530	3.524	0.032
Te45···I11	3.636	3.645	3.640	0.009
Te45···I12	3.406	3.398	3.399	0.008
Te45···I26	3.549	3.532	3.548	0.016
Te46···I10	3.921	3.937	3.938	0.017
Te46···I11	5.289	5.257	5.254	0.035
Te46···I26	3.610	3.592	3.613	0.021
Te47···I9	3.417	3.645	3.418	0.228
Te47···I10	3.402	3.394	3.406	0.012
Te47···I25	3.664	3.409	3.662	0.255
Te48···I8	3.776	3.783	3.792	0.016
Te48···I9	4.709	4.634	4.660	0.075
Te48···I25	3.576	3.554	3.566	0.022
Te49···I7	3.290	3.290	3.271	0.019
Te49···I8	3.317	3.310	3.309	0.008
Te49···I24	3.641	3.624	3.646	0.022
Te50···I6	3.810	3.815	3.788	0.027
Te50···I7	4.229	4.175	4.206	0.054
Te50···I24	3.559	3.536	3.556	0.023
Te51···I5	3.230	3.269	3.260	0.039
Te51···I6	3.185	3.139	3.119	0.066
Te51···I23	3.679	3.679	3.675	0.004
Te52···I4	3.864	3.901	4.016	0.152
Te52···I5	3.987	3.753	4.158	0.405
Te52···I23	3.459	3.451	3.509	0.058
Innerer Te ₆ O ₆ -Ring				
Te61···I22	3.865	3.840	3.855	0.025
Te61···I23	4.208	4.182	4.145	0.063
Te62···I21	3.972	3.952	3.955	0.020
Te62···I22	4.555	4.505	4.508	0.050
Te63···I21	4.618	4.568	4.592	0.050
Te63···I26	4.113	4.103	4.112	0.010
Te64···I25	4.077	4.051	4.068	0.026
Te64···I26	4.615	4.585	4.583	0.032
Te65···I24	4.021	3.998	4.007	0.023
Te65···I25	4.491	4.453	4.452	0.039
Te66···I23	3.993	3.963	3.991	0.030
Te66···I24	4.315	4.297	4.328	0.031

Tabelle A44. Te···I-Wechselwirkungen des Te-O-Gerüsts (Te41 bis Te71) der Organotelluroxan-Verbindungen [$\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})$] (**36**), $[(\text{Py})\subset\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**37**) und $[(\text{MeOH})\subset\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{19}\text{O}_{24}\}_2(\text{I}_{18})]$ (**38**).

Bindungsparameter einer Calciumatom substituierten Organotelluroxancluster-Verbindung:

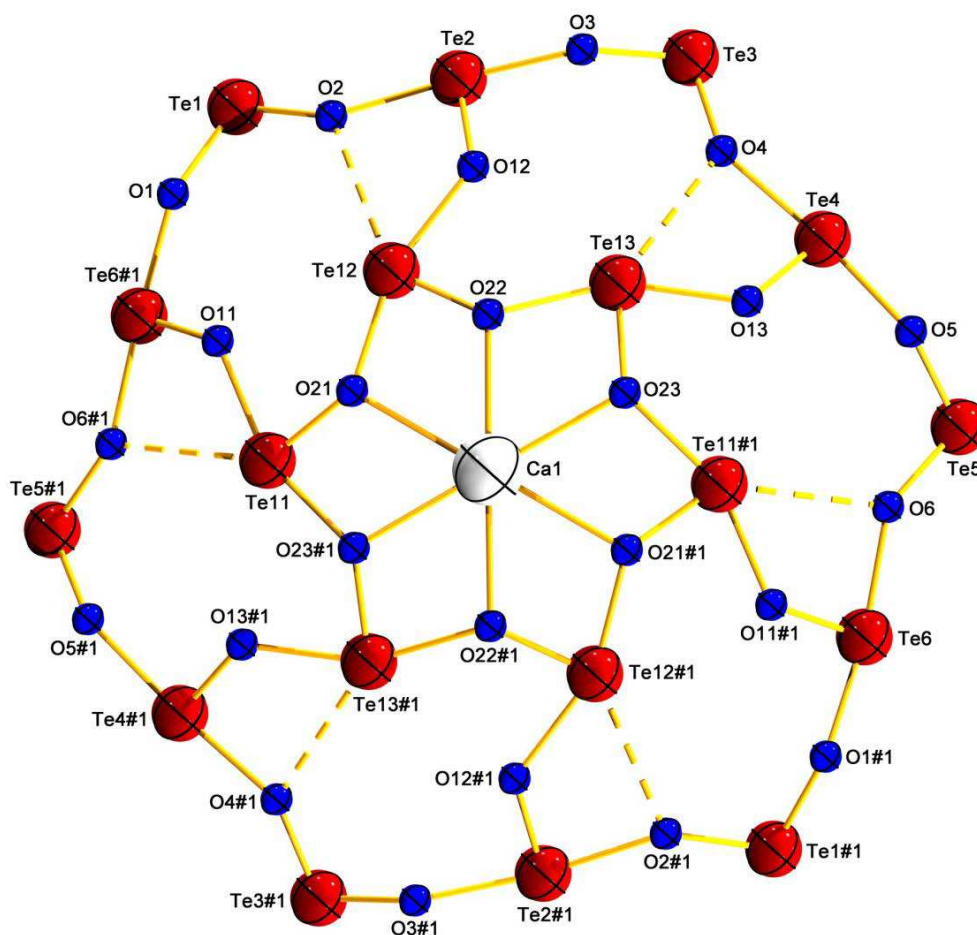
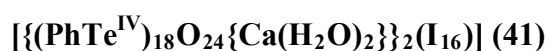


Abbildung A32. Te-O-Gerüst (Te1 bis Te13#1) des Organotelluroxans $[\{(PhTe^{IV})_{18}O_{24}\{Ca(H_2O)_2\}\}_2(I_{16})]$ (41).

Te-O- und Ca-O-Bindungslängen und Wechselwirkungen [Å]

Bindungslänge

Äußerer $Te_{12}O_{12}$ -Ring

O1–Te1	1.923(17)	O3–Te3	1.913(18)	O5–Te5	1.910(19)
Te1–O2	1.923(17)	Te3–O4	1.888(17)	Te5–O6	1.950(16)
O2–Te2	2.123(15)	O4–Te4	2.129(17)	O6–Te6	2.121(15)
Te2–O3	2.083(17)	Te4–O5	2.082(18)	Te6–O1#1	2.037(15)

Verbindung zwischen äußerem $Te_{12}O_{12}$ -Ring und innerem Te_6O_6 -Ring

Te2–O12	1.898(16)	Te4–O13	1.873(6)	Te6–O11#1	1.896(15)
O12–Te12	2.099(15)	O13–Te13	2.083(15)	O11–Te11	2.079(14)
Te12–O2	2.855(14)	Te13–O4	2.823(15)	Te11#1–O6	2.809(15)

Innerer Te₆O₆-Ring

Te11–O21	1.879(13)	Te12–O22	1.873(13)	Te13–O23	1.903(14)
O21–Te12	2.112(13)	O22–Te13	2.159(14)	O23–Te11#1	2.140(14)

Verbindung zwischen innerem Te₆O₆-Ring und Ca-Atom

Ca1–O21	2.538(13)	Ca1–O22	2.487(15)	Ca1–O23	2.479(7)
---------	-----------	---------	-----------	---------	----------

Tabelle A45. Te-O- und Ca-O-Bindungslängen und Wechselwirkungen im Te-O-Gerüst (Te1 bis Te13#1) des Ca-Atom substituierten Organotelluroxans [$\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\text{I}_{16})\}$] (**41**). Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atompositionen: x, y, 2-z (#1).

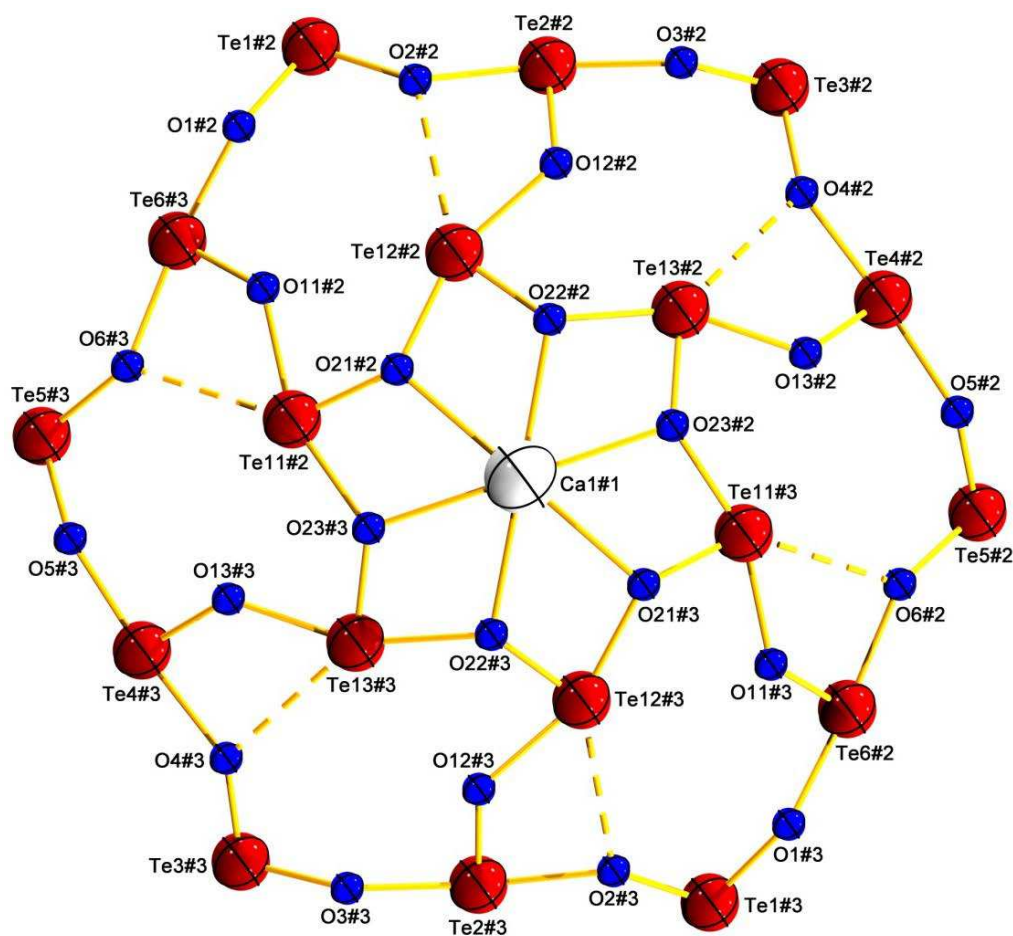


Abbildung A33. Te-O-Gerüst (Te1#2 bis Te13#3) des Telluroxids [$\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\text{I}_{16})\}$] (**41**).

O-Te-O- und O-Ca-O-Bindungswinkel [°]

Bindungswinkel

Äußerer Te₁₂O₁₂-Ring

O1–Te1–O2	93.5(7)	O3–Te3–O4	92.0(7)	O5–Te5–O6	92.5(7)
O2–Te2–O12	80.7(7)	O4–Te4–O13	80.0(4)	O6–Te6–O11#1	77.9(6)
O3–Te2–O12	82.7(7)	O5–Te4–O13	85.3(5)	O1–Te6#1–O11	84.0(6)

O2–Te2–O3	158.7(8)	O4–Te4–O5	161.1(7)	O6–Te6–O1#1	157.6(8)
Innerer Te ₆ O ₆ -Ring					
O23#1–Te11–O21	76.1(4)	O21–Te12–O22	77.1(6)	O22–Te13–O23	76.0(4)
O11–Te11–O21	78.8(6)	O12–Te12–O22	78.4(6)	O13–Te13–O23	79.5(5)
O11–Te11–O23#1	154.3(5)	O21–Te12–O12	154.9(6)	O22–Te13–O13	155.4(4)
Ca-Atom					
O21–Ca1–O22	59.4(4)	O22–Ca1–O23	60.7(5)	O23–Ca1–O21#1	59.4(4)

Tabelle A46. Ausgewählte O-Te-O- und O-Ca-O-Bindungswinkel im Te-O-Gerüst (Te1#2 bis Te13#3) des Ca-Atom substituierten Organotelluroxans [$\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2\}_2(\text{I}_{16})$] (**41**). Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atompositionen: 2-x, 2-y, z (#2); 2-x, 2-y, 2-z (#3).

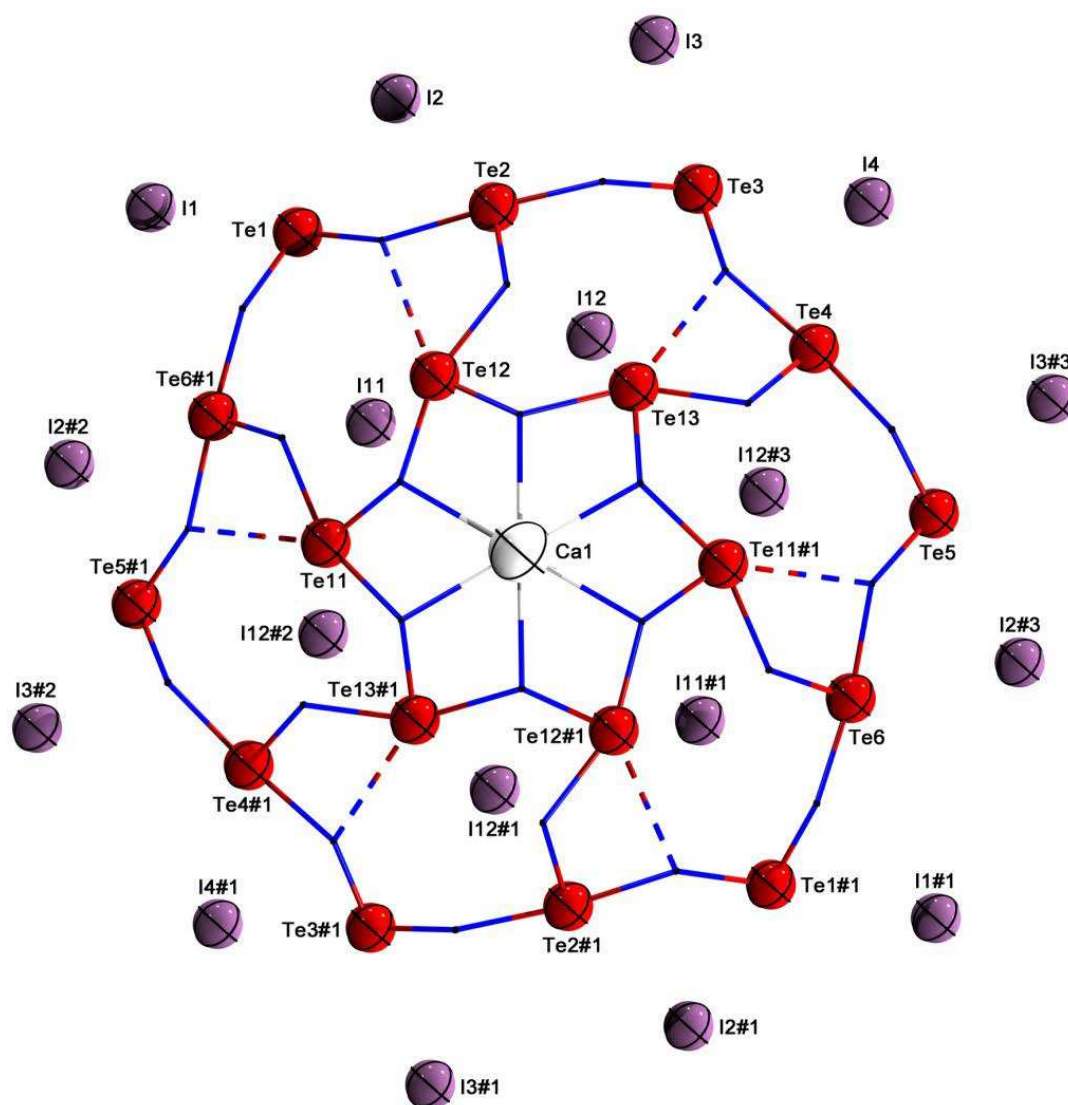


Abbildung A34. Te-O Gerüst (Te1 bis Te13#1) und zentrale Iod-Schicht der Organotelluroxancluster-Verbindung [$\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2\}_2(\text{I}_{16})$] (**41**).

Te···I-Wechselwirkungen [Å]					
Atomabstand					
Äußerer Te ₁₂ O ₁₂ -Ring					
Te1···I1	3.350	Te3···I3	3.292	Te5···I2#3	3.449
Te1···I2	3.318	Te3···I4	3.490	Te5···I3#3	3.393
Te1···I11	3.812	Te3···I13	3.699	Te5···I12#3	3.637
Te2···I2	3.576	Te4···I4	3.668	Te6···I1#1	4.652
Te2···I3	4.651	Te4···I12	4.803	Te6···I11#1	3.716
Te2···I11	4.730	Te4···I3#3	4.835	Te6···I2#3	3.810
Te2···I12	3.552	Te4···I12#3	3.601	Te6···I12#3	4.802
Innerer Te ₆ O ₆ -Ring					
Te11···I11	4.308	Te12···I11	3.988	Te13···I12	3.925
Te11···I12#2	3.998	Te12···I12	4.477	Te13···I12#3	4.578

Tabelle A47. Te···I-Wechselwirkungen eines Te-O-Gerüsts (Te1 bis Te13#1) des Ca-Atom substituierten Organotelluroxans [$\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}\}_2(\text{I}_{16})$] (**41**). Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atompositionen: x, y, 2-z (#1).

Te···I-Wechselwirkungen [Å]					
Atomabstand					
Äußerer Te ₁₂ O ₁₂ -Ring					
Te1#2···I1	3.318	Te3#2···I2#2	3.292	Te5#2···I3#1	3.449
Te1#2···I2	3.350	Te3#2···I3#2	3.407	Te5#2···I4#1	3.393
Te1#2···I11	3.936	Te3#2···I12#2	3.699	Te5#2···I12#1	3.637
Te2#2···I1	3.576	Te4#2···I4#1	4.835	Te6#2···I11#1	3.426
Te2#2···I2#2	4.651	Te4#2···I12#1	4.601	Te6#2···I12#1	4.652
Te2#2···I12#2	3.552	Te4#2···I3#2	3.668	Te6#2···I13#1	3.810
Innerer Te ₆ O ₆ -Ring					
Te11#2···I11	4.308	Te12#2···I11	3.988	Te13#2···I12#1	4.578
Te11#2···I12	3.998	Te12#2···I12#2	4.477	Te13#2···I12#2	3.925

Tabelle A48. Te···I-Wechselwirkungen eines Te-O-Gerüsts (Te1#2 bis Te13#3) des Ca-Atom substituierten Organotelluroxans [$\{(\text{PhTe}^{\text{IV}})_{18}\text{O}_{24}\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}\}_2(\text{I}_{16})$] (**41**). Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atompositionen: 2-x, 2-y, z (#2); 2-x, 2-y, 2-z (#3).

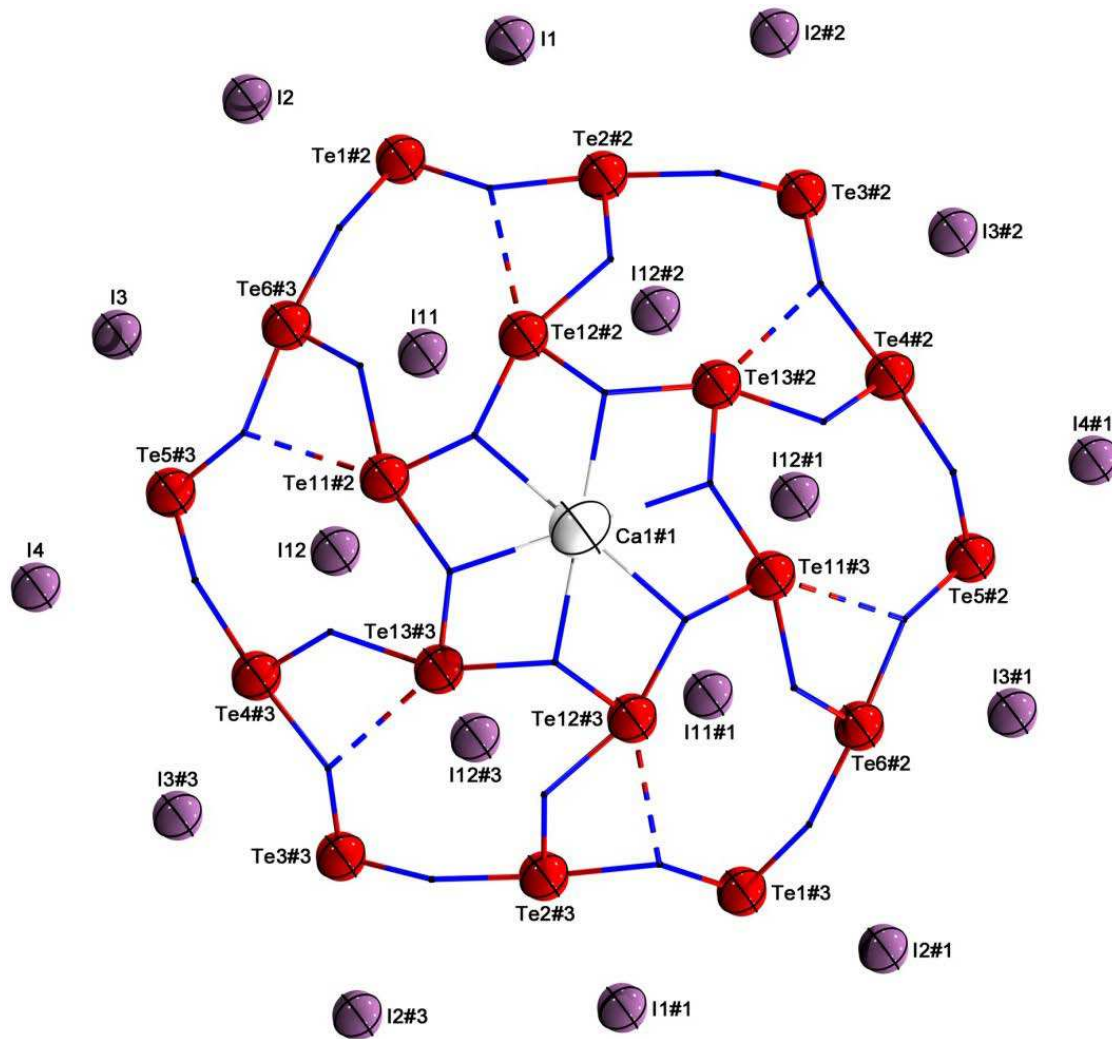


Abbildung A35. Te-O-Gerüst (Te1#2 bis Te13#3) und zentrale Iod-Schicht der Organotelluroxan-Verbindung $[\{(PhTe^{IV})_{18}O_{24}\{Ca(H_2O)_2\}_2(I_{16})\}]$ (41).