

Elektrochemische Darstellung von Tellurpolykationen

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Christopher Nari Schulz

aus

Kaltenkirchen

Bonn, Januar 2015

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

1. Gutachter: Prof. Dr. Johannes Beck

2. Gutachter: Prof. Dr. Werner Mader

Tag der Disputation: 12.05.2015

Erscheinungsjahr: 2015

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulserver der ULB Bonn

http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online in elektronischer Form publiziert.

Eidesstattliche Erklärung

An Eides statt versichere ich, dass
die vorgelegte Arbeit – abgesehen von den ausdrücklich bezeichneten Hilfsmitteln – persönlich,
selbständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt wurde,
die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte unter Angabe der
Quelle kenntlich gemacht sind,
die vorgelegte Arbeit oder ähnliche Arbeiten nicht bereits anderweitig als Dissertation eingereicht
worden ist bzw. sind,
für die inhaltlich-materielle Erstellung der vorgelegten Arbeit keine fremde Hilfe, insbesondere
keine entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere
Personen) in Anspruch genommen wurde sowie keinerlei Dritte vom Doktoranden unmittelbar oder
mittelbar geldwerte Leistungen für Tätigkeiten erhalten haben, die im Zusammenhang mit dem
Inhalt der vorgelegten Arbeit stehen.

Bonn, 12. Mai 2015

Christopher N. Schulz

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Alk	Alkyl
Ar	Aryl
$[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]^-$	fluoriertes Tetraphenylborat
Bu	<i>n</i> -Butyl
BuMeIm	1- <i>n</i> -Butyl-3-methylimidazolium
CIA	Chloridionenaffinität (<i>chloride ion affinity</i>)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (<i>differential scanning calorimetry</i>)
EDX	Energiedispersive Röntgen- (<i>energy dispersive X-ray</i>)
Et	Ethyl
EtMeIm	1-Ethyl-3-methylimidazolium
FIA	Fluoridionenaffinität (<i>fluoride ion affinity</i>)
F-IR	fernes Infrarot
Hex	<i>n</i> -Hexyl
HexMeIm	1- <i>n</i> -Hexyl-3-methylimidazolium
IL	ionische Flüssigkeit (<i>ionic liquid</i>)
Im	Imidazolium
IR	Infrarot
MAS	Rotation im magischen Winkel (<i>magic angle spinning</i>)
Me	Methyl
Me ₂ PrIm	1,2-Dimethyl-3- <i>n</i> -propylimidazolium
NMR	Kernspinresonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
PE	Polyethylen
Ph	Phenyl
Pr	<i>n</i> -Propyl
RTIL	bei Raumtemperatur flüssige IL (<i>room temperature ionic liquid</i>)
Tf	Triflyl (Trifluormethansulfonyl)
THF	Tetrahydrofuran
WCA	schwach koordinierendes Anion (<i>weakly coordinating anion</i>)
XRD	Röntgenpulverdiffraktogramm (<i>X-ray diffractogram</i>)

INHALTSVERZEICHNIS

1. <i>Einleitung</i>	1
1.1 Homopolykationische Cluster.....	1
1.2 Schwach koordinierende Anionen.....	3
1.3 Ionische Flüssigkeiten.....	4
1.4 Bisherige Synthesemethoden für Tellurpolykationen.....	6
1.5 Ziel der Arbeit.....	8
2. <i>Experimenteller Teil</i>	10
2.1 Analytische Methoden.....	10
2.1.1 Röntgenbeugung an Einkristallen.....	10
2.1.2 Röntgenbeugung an Pulverproben.....	10
2.1.3 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) in Lösung und am Festkörper.....	10
2.1.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen (IR und Raman).....	11
2.1.5 CHN(S)-Verbrennungsanalyse.....	12
2.1.6 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX).....	12
2.1.7 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).....	12
2.1.8 Elektrische Leitfähigkeitsmessung.....	13
2.1.9 Theoretische Rechnungen.....	13
2.2 Laborausstattung.....	14
2.2.1 Vakuum-Schutzgas-Apparatur.....	14
2.2.2 Schutzgas-Handschuhkasten.....	14
2.2.3 Elektrolysezelle für ionische Flüssigkeiten.....	15
2.2.4 Handhabung verflüssigter Gase/H-Rohr-Technik/Elektrolysezellen.....	15
2.2.5 Kristallsuche bei tiefen Temperaturen.....	17
2.3 Eingesetzte Chemikalien.....	19
2.4 Synthese der Edukte.....	26
2.4.1 Nach Literaturvorschrift dargestellte Edukte.....	26
2.4.2 Eigenständig oder nach modifizierter Literaturvorschrift dargestellte Edukte.....	27
2.4.2.1 Darstellung von Cs(NbF ₆), Cs(TaF ₆), Cs ₂ (ZrF ₆), Cs(Nb ₂ F ₁₁), Cs(Ta ₂ F ₁₁) und Cs(NbCl ₆).....	27

Inhaltsverzeichnis

2.4.2.2 Darstellung von Cs(SbF ₆), Cs(Sb ₂ F ₁₁) und (PPh ₄)(SbCl ₆).....	27
2.4.2.3 Darstellung von (NBu ₄)(CF ₃ CO ₂).....	27
2.4.2.4 Darstellung von Cs[B(CF ₃ CO ₂)].....	27
2.4.2.5 Darstellung von (NEt ₄) ₂ (Mo ₂ O ₄ F ₆).....	28
2.4.2.6 Darstellung von Cs(MoF ₇).....	28
2.4.2.7 Darstellung von Li{Al[OC(R)(CF ₃) ₂] ₄ } (R = H, Me, CF ₃).....	28
2.4.2.8 Darstellung von Li{Al[OC(Ph)(CF ₃) ₂] ₄ }.....	28
2.4.2.9 Darstellung von (EtMeIm)(BF ₄), (EtMeIm)(CF ₃ SO ₃), (EtMeIm)(SbF ₆), (EtMeIm)[N(SO ₂ F) ₂], (EtMeIm)(C ₂ F ₅ SO ₃), (EtMeIm)(C ₆ F ₅ SO ₃), (BuMeIm)(C ₆ F ₅ SO ₃), (BuMeIm)(AsF ₆), (BuMeIm)[C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂ SO ₃], (BuMeIm)(CF ₃ C ₆ F ₄ SO ₃), (BuMeIm)[N(SO ₂ C ₆ F ₅) ₂], (BuMeIm)[C(SO ₂ CF ₃) ₃], (NBu ₃ Me)[N(SO ₂ CF ₃) ₂], (NBu ₃ Me)(C ₆ F ₅ SO ₃) und (Me ₂ PrIm)(C ₆ F ₅ SO ₃).....	28
2.4.2.10 Darstellung von HSO ₃ F.....	29
2.4.2.11 Darstellung von (NEt ₄)(SO ₃ F).....	30
2.4.2.12 Darstellung von (EtMeIm)(SO ₃ F).....	30
2.4.2.13 Darstellung von B(C ₆ F ₅) ₃	30
2.4.2.14 Darstellung von Li[B(C ₆ F ₅) ₄].....	30
2.4.2.15 Darstellung von K{CN[B(C ₆ F ₅) ₃] ₂ } · xEt ₂ O.....	30
2.4.2.16 Darstellung von Na{NH ₂ [B(C ₆ F ₅) ₃] ₂ } · xEt ₂ O.....	31
2.4.2.17 Darstellung von Cs[BF(C ₆ F ₅) ₃].....	31
2.4.2.18 Darstellung von Ba(C ₆ F ₅ SO ₃) ₂	31
2.4.2.19 Darstellung von K(CF ₃ C ₆ F ₄ SO ₃).....	31
2.4.2.20 Darstellung von K[C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂ SO ₃].....	32
2.4.2.21 Darstellung von C ₆ F ₅ SO ₂ Cl.....	32
2.4.2.22 Darstellung von (NBu ₄)ReO ₄	32
2.4.2.23 Darstellung von Na{B[C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂] ₄ }.....	32
2.4.2.24 Darstellung von (NHMe ₃)Br.....	33
2.4.2.25 Darstellung von (NHMe ₃)(B ₁₁ H ₁₄).....	33
2.4.2.26 Darstellung von (NHMe ₃)(CB ₁₁ H ₁₂).....	33
2.4.2.27 Darstellung von (NMe ₄)(CB ₁₁ H ₆ Cl ₆).....	33
2.4.2.28 Darstellung von CH ₂ (SO ₂ CF ₃) ₂	34
2.4.2.29 Darstellung von (NBu ₄)[N(SO ₂) ₂ C ₃ F ₆] und (NBu ₄)[CH(SO ₂ CF ₃) ₂].....	34
2.4.2.30 Darstellung von Cs[C(SO ₂ CF ₃) ₃].....	34

Inhaltsverzeichnis

2.4.2.31 Darstellung von $(\text{NPr}_4)\text{GeF}_5$	34
2.4.2.32 Darstellung von $(\text{NMe}_4)(\text{AlF}_4)$	34
2.4.2.33 Darstellung von SO_2ClF	34
2.4.2.34 Darstellung von $(\text{CPh}_3)[\text{Al}(\text{OC}_6\text{F}_5)_4]$	35
2.4.2.35 Versuchte Darstellung von TeF_5OH	35
2.4.2.36 Versuchte Darstellung von $\text{Na}\{\text{N}[\text{CNB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2\}$	35
2.4.2.37 Versuchte Darstellung von $\text{Li}[\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2(\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_5)]$	35
2.4.2.38 Versuchte Darstellung von $\text{Na}[\text{CF}(\text{CF}_3)_2\text{SO}_3]$	35
2.4.2.39 Versuchte Darstellung von $(\text{NHMe}_3)[\text{B}(\text{OC}_6\text{F}_5)_4]$	35
2.5 Synthese der Produkte.....	37
2.5.1 Darstellung von $(\text{Te}_7)(\text{AsF}_6)_2$	39
2.5.2 Darstellung von $(\text{Te}_7)(\text{SbF}_6)_2$	39
2.5.3 Darstellung von $(\text{Te}_4)(\text{SbF}_6)_2 \cdot 2\text{SO}_2$	40
2.5.4 Darstellung von $(\text{Te}_7)(\text{NbF}_6)_2$	40
2.5.5 Darstellung von $(\text{Te}_4)(\text{NbF}_6)_2$	41
2.5.6 Darstellung von $(\text{Te}_7)(\text{TaF}_6)_2$	41
2.5.7 Darstellung von $(\text{Te}_x)(\text{TaF}_6)_y$	41
2.5.8 Darstellung von $(\text{Te}_x)(\text{BiF}_6)_y$	41
2.5.9 Versuchte Darstellung von $(\text{Te}_x)(\text{PF}_6)_y$	42
2.5.10 Darstellung von $(\text{Te}_x)(\text{BF}_4)_y$	42
2.5.11 Darstellung von $(\text{Te}_x)(\text{AlF}_4)_y$	42
2.5.12 Darstellung von $(\text{Te}_x)(\text{SO}_3\text{F})_y$	42
2.5.13 Darstellung von $(\text{Te}_8)(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	43
2.5.14 Darstellung von $(\text{Te}_6)(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$	43
2.5.15 Darstellung von $(\text{Te}_x)(\text{CF}_3\text{SO}_3)_y$	43
2.5.16 Darstellung von $(\text{Te}_x)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_y$	44
2.5.17 Darstellung von $(\text{Te}_4)(\text{C}_2\text{F}_4\text{HSO}_3)_2$	44
2.5.18 Darstellung von $(\text{Te}_4)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3)_2$	44
2.5.19 Darstellung von $(\text{Te}_x)(\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3)_y$	45
2.5.20 Darstellung von $(\text{Te}_x)(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{SO}_3)_y$	45
2.5.21 Darstellung von $(\text{Te}_x)[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\text{SO}_3]_y$	46
2.5.22 Darstellung von $(\text{Te}_x)[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]_y$	46
2.5.23 Darstellung von $(\text{Te}_8)[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2$	46

Inhaltsverzeichnis

2.5.24 Darstellung von $(\text{Te}_4)[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2 \cdot \text{SO}_2$	47
2.5.25 Darstellung von $(\text{Te}_4)[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	47
2.5.26 Darstellung von $(\text{Te}_4)[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2 \cdot \text{CHCl}_3$	48
2.5.27 Darstellung von $(\text{Te}_4)[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]_2$	48
2.5.28 Darstellung von $(\text{Te}_x)[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2]_y$	48
2.5.29 Darstellung von $(\text{Te}_4)[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$	49
2.5.30 Darstellung von $(\text{Te}_x)[\text{N}(\text{SO}_2)_2\text{C}_3\text{F}_6]_y$	49
2.5.31 Darstellung von $(\text{Te}_x)[\text{CH}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_y$	49
2.5.32 Darstellung von $(\text{Te}_4)[\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3]_2$	49
2.5.33 Darstellung von $(\text{Te}_x)(\text{BF}_3\text{CF}_3)_y$	50
2.5.34 Darstellung von $(\text{Te}_x)\{\text{B}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4\}_y$	50
2.5.35 Darstellung von $(\text{Te}_x)[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_y$	50
2.5.36 Darstellung von $(\text{Te}_x)\{\text{CN}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2\}_y$	51
2.5.37 Darstellung von $(\text{Te}_x)\{\text{NH}_2[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2\}_y$	51
2.5.38 Darstellung von $(\text{Te}_x)\{\text{C}[\text{CNB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3\}_y$	51
2.5.39 Darstellung von $(\text{Te}_4)\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}_2$	51
2.5.40 Versuchte Darstellung von $(\text{Te}_x)\{\text{Al}[\text{OC}(\text{Me})(\text{CF}_3)_2]_4\}_y$	52
2.5.41 Darstellung von $(\text{Te}_x)(\text{ClO}_4)_y$	52
2.5.42 Darstellung von $(\text{Te}_x)(\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6)_y$	52
2.5.43 Darstellung von $(\text{Se}_x)(\text{AsF}_6)_y$	52
2.5.44 Darstellung von $(\text{Se}_x)(\text{SbF}_6)_y$	53
2.5.45 Versuchte Darstellung von $(\text{Se}_x)(\text{NbF}_6)_y$	53
2.5.46 Versuchte Darstellung von $(\text{Se}_x)(\text{TaF}_6)_y$	53
2.5.47 Darstellung von $(\text{Se}_x)\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}_y$	54
2.5.48 Darstellung von $(\text{Bi}_5)(\text{AsF}_6)_3$	54
2.5.49 Darstellung von $(\text{Bi}_5)(\text{SbF}_6)_3$	54
2.5.50 Darstellung von $(\text{Bi}_5)(\text{TaF}_6)_3$	55
2.5.51 Darstellung von $[\text{Bi}_5(\text{SO}_2)_3]\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}_3$	55
2.5.52 Darstellung von $(\text{Bi}_5)\{\text{B}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4\}_3$	55
2.5.53 Darstellung von $(\text{Bi}_5)[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_3$	55
2.5.54 Darstellung von $(\text{Bi}_5)\{\text{CN}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2\}_3$	56
2.5.55 Darstellung von $(\text{Bi}_5)\{\text{C}[\text{CNB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3\}_3$	56
2.5.56 Darstellung von $(\text{Bi}_5)(\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6)_3$	56

Inhaltsverzeichnis

3. <i>Ergebnisse und Diskussion</i>	57
3.1 Tellurpolykationen mit komplexen Fluoriden.....	57
3.2 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonylanionen.....	83
3.2.1 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonaten.....	83
3.2.2 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonimiden.....	102
3.2.3 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonylmethaniden.....	123
3.3 Tellurpolykationen mit komplexen, fluorierten Boraten und Aluminaten.....	128
3.4 Tellurpolykationen mit anderen Anionen.....	137
3.5 Polykationen anderer Elemente.....	140
4. <i>Zusammenfassung</i>	144
5. <i>Literaturverzeichnis</i>	146

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

1.1 Häufig anzutreffende Kationen in RTIL.....	5
2.1 Vollglas-Vakuum-Schutzgas-Apparatur mit PTFE-Hähnen.....	14
2.2 Elektrolysezelle für IL.....	15
2.3 H-Rohr mit PTFE-Hähnen.....	16
2.4 Elektrolysezelle mit PTFE-Hähnen.....	16
2.5 Überführung von SO ₂ -Lösungen unter Argondruck mittels Kanüle.....	17
2.6 Apparatur zur Tieftemperaturkristallsuche unter inerten Bedingungen.....	17
2.7 Apparatur zur Darstellung von Fluorsulfonsäure.....	29
3.1 Elektrolyse von Tellur mit Na(AsF ₆) in SO ₂	58
3.2 IR-Spektrum der kathodischen Abscheidung aus dem Experiment mit Na(AsF ₆) in SO ₂	59
3.3 Elektrolyse von Tellur mit (BuMeIm)(AsF ₆) in SO ₂	60
3.4 Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von (Te ₇)(AsF ₆) ₂	61
3.5 Elementarzelle der Kristallstruktur von (Te ₇)(SbF ₆) ₂	66
3.6 Ausschnitt aus der Te ₇ ²⁺ -Kette in der Struktur von (Te ₇)(SbF ₆) ₂	67
3.7 DSC-Messung von (Te ₇)(SbF ₆) ₂	69
3.8 Leitfähigkeitsmessung von (Te ₇)(AsF ₆) ₂ als Funktion des spezifischen Widerstands von der Temperatur.....	70
3.9 Strom-Spannungs-Kurve für (Te ₇)(AsF ₆) ₂ bei verschiedenen Temperaturen.....	70
3.10 Arrhenius-Auftragung der Leitfähigkeitsfunktion von (Te ₇)(AsF ₆) ₂	71
3.11 F-IR-Spektrum der anodischen Abscheidung aus dem Experiment mit (PPh ₄)(BF ₄) in SO ₂	73
3.12 Elementarzelle von (Te ₄)(NbF ₆) ₂	80
3.13 Ionen in der asymmetrischen Einheit von (Te ₄)(NbF ₆) ₂	80
3.14 Koordination des Te ₄ ²⁺ -Ions durch Fluoratome in (Te ₄)(NbF ₆) ₂	81
3.15 Ableitung der Packung von (Te ₄)(NbF ₆) ₂	82
3.16 Elementarzelle von (Te ₈)(OTf) ₂	85
3.17 Ionen in der asymmetrischen Einheit von (Te ₆)(OTf) ₄	88
3.18 Elementarzelle von (Te ₆)(OTf) ₄	89
3.19 Elementarzelle von (Te ₄)(C ₂ F ₄ HSO ₃) ₂	93
3.20 Elementarzelle von (Te ₄)(C ₄ F ₉ SO ₃) ₂	96
3.21 ¹²⁵ Te-MAS-NMR-Spektrum von (Te _x)[N(SO ₂ F) ₂] _y	102

Abbildungsverzeichnis

3.22 Elementarzelle von $(\text{Te}_8)(\text{NTf}_2)_2$	105
3.23 Bisher bekannte Isomere des Te_8^{2+} -Ions.....	106
3.24 Ionen in der asymmetrischen Einheit von $(\text{Te}_8)(\text{NTf}_2)_2$	107
3.25 DFT-Rechnung zur gegenseitigen Umwandlung der Te_8^{2+} -Enantiomere.....	108
3.26 ^{125}Te -NMR-Spektrum von $(\text{Te}_8)(\text{NTf}_2)_2$	109
3.27 Valenztautomerisierung des Te_8^{2+} -Ions.....	110
3.28 Elementarzelle von $(\text{Te}_4)(\text{NTf}_2)_2 \cdot \text{SO}_2$	111
3.29 Elementarzelle von $(\text{Te}_4)(\text{NTf}_2)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	112
3.30 Elementarzelle von $(\text{Te}_4)(\text{NTf}_2)_2 \cdot \text{CHCl}_3$	113
3.31 Darstellung und gegenseitige Überführung von $(\text{Te}_4)(\text{NTf}_2)_2 \cdot \text{Solv}$ mit $\text{Solv} = \text{SO}_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{CHCl}_3$	115
3.32 Elementarzelle von $(\text{Te}_4)[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]_2$	117
3.33 Ausschnitt aus der Elementarzelle von $(\text{Te}_4)[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]_2$	117
3.34 Elementarzelle von $(\text{Te}_4)[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$	120
3.35 Anion in $(\text{Te}_4)[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$	121
3.36 Elementarzelle von $(\text{Te}_4)(\text{CTf}_3)_2$	125
3.37 Ionen in der asymmetrischen Einheit von $(\text{Te}_4)(\text{CTf}_3)_2$	125
3.38 F-IR-Spektrum von $(\text{Te}_4)\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}_2$	134
3.39 F-IR-Spektrum von $(\text{Bi}_5)(\text{AsF}_6)_3$	141

TABELLENVERZEICHNIS

1.1	Bis heute bekannte oder nachgewiesene Homopolykationen.....	2
2.1	Liste der verwendeten, kommerziell erhältlichen Chemikalien.....	19 – 25
2.5.1 – 2.5.56	Synthese der Produkte.....	39 – 56
3.1	Kristallografische Daten für $(Te_7)(MF_6)_2$ mit $M = As, Sb, Nb, Ta$	65
3.2	Vergleich der Bindungslängen und -winkel im Te_7^{2+} -Ion mit verschiedenen Gegenionen.....	68
3.3	Kristallografische Daten für $(Te_4)(NbF_6)_2$	79
3.4	Kristallografische Daten für $(Te_8)(OTf)_2$	84
3.5	Kristallografische Daten für $(Te_6)(OTf)_4$	87
3.6	Bindungslängen und -winkel im Te_6^{4+} -Ion von $(Te_6)(OTf)_4$	88
3.7	Kristallografische Daten für $(Te_4)(C_2F_4HSO_3)_2$	92
3.8	Kristallografische Daten für $(Te_4)(C_4F_9SO_3)_2$	94
3.9	Kristallografische Daten für $(Te_8)(NTf_2)_2$	104
3.10	Bindungslängen und -winkel im Te_8^{2+} -Ion von $(Te_8)(NTf_2)_2$	107
3.11	Kristallografische Daten für $(Te_4)(NTf_2)_2 \cdot Solv$ mit $Solv = SO_2, CH_2Cl_2, CHCl_3$	114
3.12	Kristallografische Daten für $(Te_4)[N(SO_2C_2F_5)_2]_2$	116
3.13	Kristallografische Daten für $(Te_4)[N(SO_2C_6F_5)_2]_2$	119
3.14	Kristallografische Daten für $(Te_4)(CTf_3)_2$	124

1. EINLEITUNG

1.1 Homopolykationische Cluster

Polykationische Cluster sind von einer Reihe von chemischen Elementen bekannt, insbesondere von den späten, schweren Hauptgruppenelementen, da mit zunehmender Atommasse naturgemäß der metallische Charakter ansteigt und daher leichter positiv geladene Ionen gebildet werden. Den wohl bekanntesten Vertreter eines Polykations bildet jedoch ein Nebengruppenelement: Quecksilber in seiner einwertigen Stufe, Hg_2^{2+} . Eine Übersicht über alle bis heute bekannten Cluster dieser Art liefert Tabelle 1.1. In interstellaren Wolken wurden zudem die Teilchen $\text{H}_2^{+ [1]}$ und $\text{H}_3^{+ [2]}$ nachgewiesen, welche ebenfalls als Vertreter dieser Substanzklasse betrachtet werden können.

Erstmals dargestellt wurden Verbindungen dieser Art (abgesehen von den schon viel früher bekannten und auch in der Natur vorkommenden Quecksilber(I)-verbindungen, z. B. Kalomel Hg_2Cl_2) im späten 18. und frühen 19. Jahrhundert, als beobachtet werden konnte, dass die Elemente Tellur, Selen und auch Schwefel beim Auflösen in konzentrierter (evt. zusätzlich Schwefeltrioxid enthaltender) Schwefelsäure intensiv gefärbte Lösungen bilden. Das gleiche Phänomen wurde später im Falle von Iod festgestellt. Der Ursprung dieser intensiven Farben stand lange Zeit im Fokus zahlreicher Untersuchungen und Spekulationen und erst in den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts konnte das erste Homopolykation in Form von $(\text{O}_2^+)(\text{PtF}_6^-)$ eingehend charakterisiert werden. Dank der zunehmenden Verbreitung der Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden ab dieser Zeit auch die Festkörperstrukturen der anderen polykationischen Chalkogenverbindungen aufgeklärt.^[3]

In polykationischen Clustern ist die positive Ladung bzw. sind die positiven Ladungen in der Regel gleichmäßig über mehrere Atome verteilt, die ihrerseits durch kovalente Bindungen miteinander verknüpft sind. Allen bisher bekannten Verbindungen dieser Substanzklasse (mit wenigen Ausnahmen wie z. B. Hg_2^{2+}) gemeinsam ist die Tatsache, dass die Cluster aufgrund ihrer in der Regel hohen Reaktivität und Empfindlichkeit gegenüber Nukleophilen insbesondere in Lösung nur in Gegenwart mehr oder weniger schwach koordinierender Anionen beständig sind. Bis heute besonders weit verbreitet sind hier die Ionen AsF_6^- , SbF_6^- und AlCl_4^- .^[4]

1. Einleitung

Tab. 1.1: Bis heute bekannte oder nachgewiesene Homopolykationen (* = mehrere Isomere).^[3]

Gruppennummer des Periodensystems							
11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.
		-	C ₈ ⁺ , C ₁₂ ²⁺ , C ₁₆ ⁺ , C ₂₄ ⁺ , C ₂₇ ⁺ , C ₂₈ ⁺ , C ₃₂ ⁺ , C ₄₀ ⁺ , C ₅₆ ⁺ , C ₆₀ ⁺ , C ₇₀ ⁺	N ₅ ⁺	O ₂ ⁺	F ₂ ⁺	Ne ₂ ⁺
		-	-	P ₉ ^{+[5]}	S ₄ ²⁺ , S ₅ ⁺ , S ₆ ⁺ , S ₆ ²⁺ , S ₇ ⁺ , S ₈ ²⁺ , S ₁₉ ²⁺	Cl ₂ ⁺ , Cl ₃ ⁺ , Cl ₄ ⁺	Ar ₂ ⁺
-	Zn ₂ ²⁺	Ga ₂ ⁴⁺	Ge _x ^{y+}	-	Se ₂ ²⁺ , Se ₄ ²⁺ , Se ₈ ²⁺ , Se ₉ ^{2+[6]} , Se ₁₀ ²⁺ , Se ₁₂ ²⁺ , Se ₁₆ ^{2+[4]} , Se ₁₇ ²⁺	Br ₂ ⁺ , Br ₃ ⁺ , Br ₅ ⁺	Kr ₂ ⁺
-	Cd ₂ ²⁺	In ₂ ⁴⁺ , In ₃ ⁵⁺ , In ₅ ⁷⁺ , In ₅ ⁸⁺ , In ₆ ⁸⁺	Sn _x ^{y+}	Sb ₈ ²⁺	Te ₄ ^{2+*} , Te ₅ ^{+[6]} , Te ₆ ^{2+*} , Te ₆ ⁴⁺ , Te ₇ ^{2+*} , Te ₈ ^{2+*} , Te ₈ ^{4+[4]} , Te ₁₀ ²⁺	I ₂ ⁺ , I ₃ ⁺ , I ₄ ²⁺ , I ₅ ⁺ , I ₇ ⁺ , I ₁₅ ³⁺	Xe ₂ ⁺ , Xe ₄ ^{+[7]}
Au ₂ ⁴⁺	Hg ₂ ²⁺ , Hg _{~2,9} ²⁺ , Hg ₃ ²⁺ , Hg ₄ ²⁺ , Hg _{~5,7} ²⁺ , Hg ₆ ²⁺	-	Pb _x ^{y+}	Bi ⁺ , Bi ₅ ⁺ , Bi ₅ ³⁺ , Bi ₆ ²⁺ , Bi ₈ ²⁺ , Bi ₉ ⁵⁺	-	-	-

1. Einleitung

1.2 Schwach koordinierende Anionen

Schwach koordinierende Anionen, sog. WCA (*weakly coordinating anion*), gewinnen zunehmend an Bedeutung in der chemischen Industrie, besonders auf den Gebieten der Olefin-Polymerisation, der Katalyse von organischen Reaktionen und auch der Elektrochemie. Die erste Generation von WCA umfasst Ionen wie MF_6^- ($\text{M} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ etc.), AlX_4^- ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), BF_4^- , ClO_4^- oder auch CF_3SO_3^- . Durch den aufkommenden routinemäßigen Einsatz der Einkristallröntgenstrukturanalyse wurde aber auch hier alsbald erkannt, dass diese Ionen in vielen Fällen mit Leichtigkeit koordiniert werden können. Folglich bestand großer Bedarf nach noch schwächer koordinierenden Anionen. Das generelle Konzept zur Darstellung solcher Ionen besteht darin, die negative Ladung über eine große Fläche von wenig nukleophilen und chemisch robusten funktionellen Gruppen und gleichzeitig über eine große Anzahl von elektronegativen Atomen, vorzugsweise Fluor, zu verteilen. Auf diese Weise werden die Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion minimiert, sodass Pseudo-Gasphasenbedingungen in der kondensierten Phase vorliegen, die zur Stabilisierung hochreaktiver Kationen beitragen.^[8] So konnte beispielsweise im Jahr 2012 mit P_9^+ erstmals ein Phosphorhomopolykation synthetisiert werden. Als Gegenion fungierte das extrem schwach koordinierende, perfluorierte Alkoxidoaluminat $\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}^-$, während Versuche zur Darstellung mit BF_4^- oder SbF_6^- als Gegenion fehlschlagen.^[5]

1. Einleitung

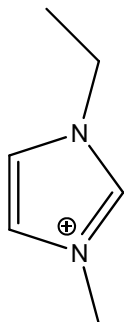
1.3 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (*ionic liquids*, IL) sind per Definition Flüssigkeiten, die ausschließlich aus Ionen bestehen und einen Schmelzpunkt von unter 100 °C aufweisen. Besonders IL, die schon bei Raumtemperatur flüssig sind (*room temperature ionic liquid*, RTIL), gewinnen aufgrund von Eigenschaften wie hoher thermischer Stabilität, weitem Flüssigkeitsbereich, vernachlässigbarem Dampfdruck, guter elektrischer Leitfähigkeit, hoher Redoxstabilität, hoher Polarität und damit verbundener guter Löslichkeit für anorganische und organische Substanzen zunehmend an Bedeutung für viele Prozesse in der Großtechnik und im Labor und es wird erwartet, dass sie als „grüne Lösungsmittel“ viele konventionelle organische Lösungsmittel in der Industrie verdrängen werden. Bis heute wichtige Anwendungsgebiete für IL sind u. a. die organische Synthese, Katalyse, Nanotechnologie und Polymerwissenschaften.^[9]

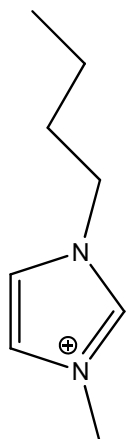
Zur Gewährleistung eines möglichst niedrigen Schmelzpunktes werden insbesondere an das Kation spezielle Anforderungen gestellt: Es muss eine möglichst niedrige Symmetrie aufweisen, die intermolekularen Wechselwirkungen müssen minimiert werden, etwa durch die Vermeidung von Wasserstoffbrückenbindungen, und es muss eine gute Ladungsverteilung gewährleistet sein. Heute weit verbreitet sind 1,3-dialkylsubstituierte Imidazoliumionen, asymmetrisch substituierte Tetraalkylammonium- und -phosphoniumionen sowie 1-alkylsubstituierte Pyridiniumionen. Abbildung 1.1 illustriert die wichtigsten Vertreter.^[9]

In den letzten Jahren konnten von Ruck et al. mehrere homopolykationische Verbindungen von Tellur und Bismut durch den Einsatz von IL, die das AlCl_4^- -WCA enthalten, synthetisiert werden (siehe auch Abschnitt 1.4).^[10]

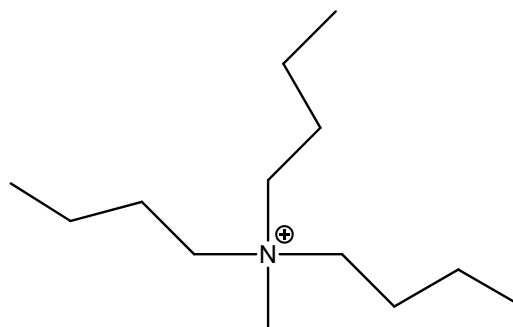
1. Einleitung



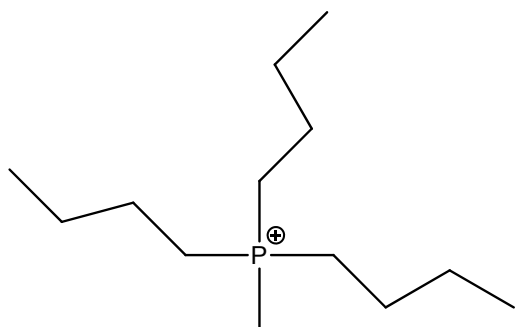
1-Ethyl-3-methylimidazolium
(EtMeIm)



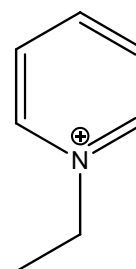
1-n-Butyl-3-methylimidazolium
(BuMeIm)



Tri-n-butylmethylammonium
(NBu₃Me)



Tri-n-butylmethylphosphonium
(PBU₃Me)



1-Ethylpyridinium
(EtPy)

Abb. 1.1: Häufig anzutreffende Kationen in RTIL.

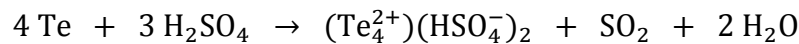
1. Einleitung

1.4 Bisherige Synthesemethoden für Tellurpolykationen

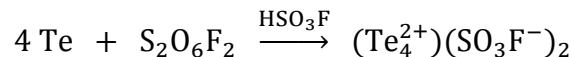
Im Folgenden werden die bisherigen Synthesewege für Tellurpolykationen skizziert. Zur Darstellung polykationischer Cluster anderer Elemente kommen die gleichen oder ähnliche Methoden zum Einsatz.

a) Oxidation von elementarem Tellur

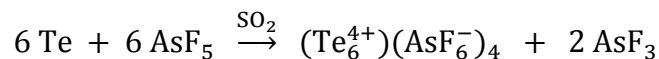
Wie schon in Abschnitt 1.1 erwähnt, gelang die erste Synthese von Tellurpolykationen in supersaurem Milieu durch Auflösung des Elements in wasserfreier Schwefelsäure^[3]:



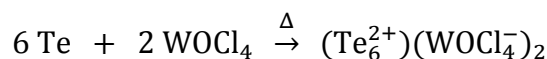
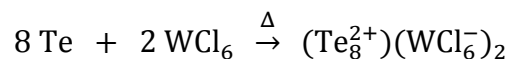
In ebenfalls supersaurer Fluorsulfonsäure kann Tellur mit Peroxodisulfuryldifluorid $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ oxidiert werden^[3]:



Auch mit Zweielektronenoxidationsmitteln wie AsF_5 und SbF_5 in anorganischen Lösungsmitteln wie SO_2 , AsF_3 , SO_2ClF oder HF kann das Element umgesetzt werden^[10]:



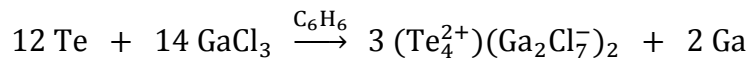
Durch chemischen Gasphasentransport (CVT) bei hohen Temperaturen kann Tellur mit Einelektronenoxidationsmitteln wie WCl_6 oder WOCl_4 zur Reaktion gebracht werden^[4]:



Schon bei Raumtemperatur, also unter wesentlich mildereren Bedingungen, verläuft letztere Reaktion in der ionischen Flüssigkeit $(\text{BuMeIm})(\text{AlCl}_4)$ ^[10]

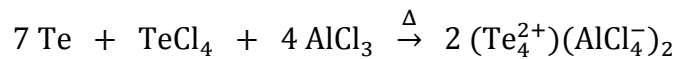
1. Einleitung

Im organischen Lösungsmittel Benzen kann Tellur zudem mit nicht oxidierend wirkendem GaCl_3 ebenfalls zum Polykation umgesetzt werden^[10]:



b) Komproportionierung von Tellur und einem Tellurtetrahalogenid

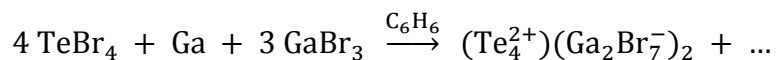
Tellur kann mit Tellurtetrachlorid bzw. -bromid in einer Komproportionierungsreaktion in Anwesenheit eines Lewis-sauren Metallchlorids bzw. -bromids bei höheren Temperaturen umgesetzt werden. Die Reaktion kann in einer Salzschnmelze (z. B. AlCl_3) oder als CVT erfolgen (z. B. BiBr_3)^[4]:



Auch erstere Reaktion findet in der ionischen Flüssigkeit $(\text{BuMeIm})(\text{AlCl}_4)$ schon bei Raumtemperatur statt.^[10]

c) Reduktion von Tellurtetrahalogeniden

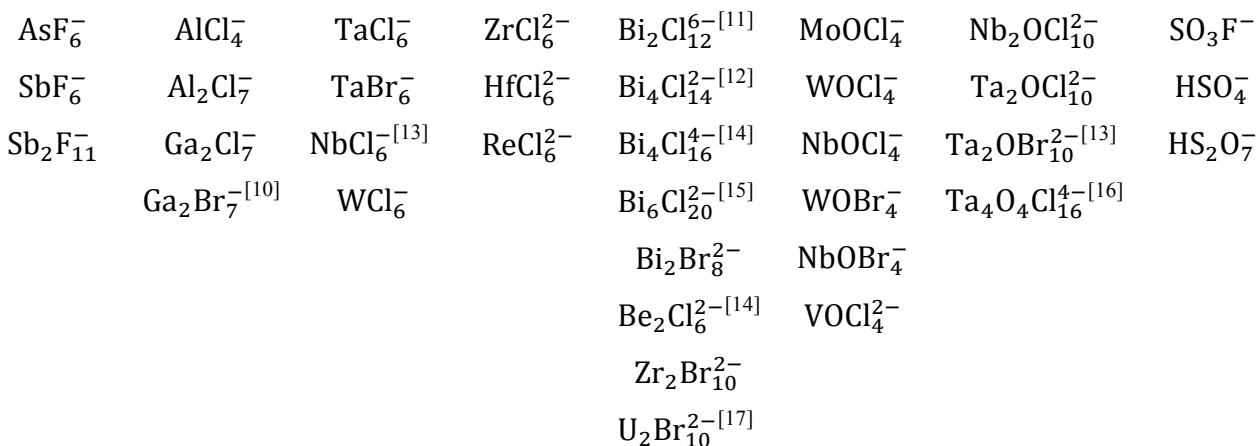
TeBr_4 kann mit einer Mischung aus Gallium und Gallium(III)-bromid in Benzen reduziert werden^[10]:



1. Einleitung

1.5 Ziel der Arbeit

Polykationische Cluster des Tellurs sind bisher mit folgenden Gegenionen bekannt^[4]:



Alle aufgelisteten Anionen sind Halogenidometallate, Halogenidoxidometallate oder Oxidoanionen. Diese werden während der Reaktion gebildet: Sie entstehen entweder durch Reaktion von elementarem Tellur mit oxidierend wirkenden Halogeniden oder Halogenidoxiden (oder konzentrierter bzw. rauchender Schwefelsäure) oder durch Komproportionierungsreaktionen in Gegenwart Lewis-acider Metallhalogenide (siehe Abschnitt 1.4). Eine Ausnahme stellt die Verbindung $(\text{Te}_4)[\text{Sb}(\text{OTeF}_5)_6]_2$ dar: Hier erfolgt die Komproportionierung in Gegenwart des komplexen Teflatoantimonat-WCA.^[18]

Wie lassen sich nun Polykationen mit anderen Gegenionen, vorzugsweise WCA der zweiten Generation, darstellen?

Die Oxidation von Tellur mit Metallhalogeniden, Schwefelsäure oder anderen Oxidationsmitteln kann nicht mehr angewandt werden, da hierbei stets Halogenidionen oder Oxidionen gebildet werden. Diese müssen mit starken Lewis-Säuren abgefangen werden, damit sie nicht mit dem polykationischen Cluster reagieren.

Somit bietet sich die elektrochemische Oxidation von elementarem Tellur an. Die Oxidation durch elektrischen Strom erzeugt nur das Cluster-Kation, das Anion wird über das Elektrolytsalz zur Verfügung gestellt.

1. Einleitung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen durch Elektrolyse in inerten, schwach koordinierenden und polaren Lösungsmitteln wie flüssigem Schwefeldioxid oder Dichlormethan, in ionischen Flüssigkeiten oder in einer Kombination aus diesen beiden Medien polykationische Cluster insbesondere des Elements Tellur dargestellt werden. Zum einen sollen dabei neue Kationen gefunden werden. Zum anderen sollen polykationische Salze mit neuen Anionen synthetisiert werden, die nur auf elektrochemischem Wege eingeführt werden können, da sie sich nicht in die oben beschriebenen Gruppen von Ionen einordnen lassen.

2. EXPERIMENTELLER TEIL

2.1 Analytische Methoden

2.1.1 Röntgenbeugung an Einkristallen

Die Kristalle wurden in einem perfluorierten Öl ausgesucht und separiert (siehe Abschnitt 2.2.5). Zur Bestimmung der Zellparameter ausgewählter Einkristalle und der Aufnahme von Beugungsintensitäten wurde ein Röntgen-Vierkreisdiffraktometer vom Typ Nonius-Kappa-CCD oder X8-KappaApex II der Firma Bruker unter Verwendung von monochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,70930 \text{ \AA}$) eingesetzt. Die Detektion der gebeugten Röntgenstrahlung erfolgte mit einem CCD-Flächendetektor ($d = 95 \text{ mm}$), die Datenaufnahme bei $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ (123 K) mit Hilfe einer Kühleinheit vom Typ Oxford Cryostream. Die ermittelten Daten wurden mit den Programmen SHELXS und SHELXL innerhalb der Benutzeroberfläche WINGX ausgewertet.^[19] Die grafische Interpretation der Kristallstrukturen wurde mit Hilfe des Programms DIAMOND durchgeführt.^[20]

2.1.2 Röntgenbeugung an Pulverproben

Röntgenpulverbeugungsuntersuchungen wurden an einem Zweikreis-Transmissions-Diffraktometer STADI P der Firma STOE & CIE GmbH mit Germanium-Monochromator und Co-K α -Strahlung ($\lambda = 1,788965 \text{ \AA}$) durchgeführt. Als Detektoren dienten ortsempfindliche, bewegliche Proportionalitätszähler (*position sensitive detector*, PSD). Die Proben wurden im Schutzgas-Handschuhkasten fein im Mörser verrieben und in eine Kapillare ($d = 0,3 \text{ mm}$) gefüllt, die dann mit Hilfe eines glühenden Tantaldrahtes abgeschmolzen wurde. Alternativ wurde die Probe nur grob mit dem Spatel zerstoßen und in eine Kapillare ($d = 1,0 \text{ mm}$) gefüllt. Der erfasste Winkelbereich 2θ betrug 0 bis 72° . Die Visualisierung der Daten erfolgte mit den Programmen WinXPow^[21] und Match!^[22] Bekannte Substanzen konnten mit Hilfe der Datenbanken JCPDS^[23] bzw. ICSD^[24] identifiziert werden.

2.1.3 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) in Lösung und am Festkörper

Standardmessungen in Lösung für die Edukte wurden bei Raumtemperatur in 5 mm-Röhrchen an den Spektrometern DMX300, DPX300, DPX400, DR500 und DMX500 der Firma Bruker in meistens deuterierten Lösungsmitteln (D_2O , CDCl_3 , CD_2Cl_2 , CCl_4 , Benzen-*d*6, Aceton-*d*6, DMSO-*d*6, Acetonitril-*d*3) bei folgenden Frequenzen durchgeführt:

2.1 Analytische Methoden

^1H : 300,1 MHz

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 75,5 MHz

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$: 282,4 MHz

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$: 96,3 MHz

Bei Bedarf wurden die Proben vor der Einfüllung in das NMR-Röhrchen in einer Pasteur-Pipette durch ein gut gestopftes Stück Filterpapier filtriert.

Die Kalibrierung der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erfolgte mit Hilfe der Restprotonensignale bzw. ^{13}C -Signale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel. Die Kalibrierung der $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Spektren erfolgte gegen eine externe Lösung von CFCl_3 bzw. BF_3 -Etherat in CDCl_3 im 5 mm-Röhrchen.

Zur Untersuchung der Tellurpolykationen in Lösung wurde zunächst ein ^1H -NMR-Spektrum der reinen ionischen Flüssigkeit bei 500 MHz in einem normalen 5 mm-Röhrchen in CD_2Cl_2 aufgenommen. Nach Zugabe einer Kapillare mit Me_2Te als externem Standard in das Röhrchen wurde erneut ein ^1H -NMR-Spektrum und anschließend ein ^{125}Te -NMR-Spektrum bei 157,98 MHz aufgenommen. Die Referenzierung erfolgte durch Setzen der beobachteten Resonanz von Me_2Te auf 0 ppm. Im Schutzgas-Handschuhkasten wurde nun die violette IL-Lösung in ein NMR-Röhrchen mit PTFE-Hahn bis zu einer Höhe von ca. 3 cm gefüllt. Im statischen Vakuum wurden annähernd 0,1 mL zuvor absolutiertes CD_2Cl_2 (siehe Abschnitt 2.3) einkondensiert und das Röhrchen gut geschüttelt, bevor die eigentliche ^{125}Te -NMR-Messung eingeleitet wurde.

Die EDV-technische Auswertung aller Spektren erfolgte mit dem Programm MestReNova.^[25]

^{125}Te -NMR-spektroskopische Untersuchungen am Festkörper wurden an einem Spektrometer vom Typ Varian Infinity+ bei 9,4 T und einer Frequenz von 126,73 MHz durchgeführt. Die Probe wurde in den Rotor durch manuelle Kompression eingefüllt. Die MAS-Technik (*magic angle spinning*) bei einem Winkel von $\theta_{MAS} = 54,7^\circ$ zu B_0 wurde durch Verwendung eines Chemagnetics-Probenkopfes mit Zirkoniarotoren ($d = 4$ mm bzw. 2 mm) bei Rotationsfrequenzen von 18 bis 25 kHz angewandt. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum wurde durch Verwendung einer $90^\circ - \tau - 90^\circ$ -Echosequenz mit einem $\pi/2$ -Puls (Länge: 1,4 bis 2,5 μs ; Spektralbreite: 1000 bis 1205 kHz; Messzeit: 7 bis 8 ms; Verzögerungszeit: 2100 s) erhalten. Als externer Standard diente auch hier Me_2Te .

2.1.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen (IR und Raman)

IR-Messungen wurden am FT-IR-Spektrometer IFS 113v der Firma Bruker vorgenommen. Dazu wurden im Schutzgas-Handschuhkasten ca. 2 mg der Analysesubstanz mit 500 mg trockenem

2.1 Analytische Methoden

Kaliumbromid im Mörser verrieben und zu Presslingen von ungefähr 13 mm Durchmesser unter einer Belastung von 10 t komprimiert. Die Messung erfolgte im Bereich von 4000 bis 400 cm^{-1} . Zur Aufnahme von Spektren im fernen Bereich (F-IR) wurde ein Pressling aus 200 mg Polyethylen (PE) gefertigt und von 650 bis 100 cm^{-1} vermessen.

Raman-Messungen erfolgten in Rückstreuung am FT-Raman-Spektrometer RFS 100 der Firma Bruker. Als Quelle diente ein Nd-YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm. Die Bestimmung der Raman-Streuintensitäten der feingepulverten Proben erfolgte in im Schutzgas-Handschuhkasten zugeschmolzenen Schmelzpunktbestimmungsröhrchen ($d = 1 \text{ mm}$) durch einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Germanium-Detektor.

2.1.5 CHN(S)-Verbrennungsanalyse

Die Proben (jeweils ca. 3 mg) wurden in Zinnschiffchen eingewogen. Die CHN(S)-Analyse wurde jeweils zweimal durchgeführt, entweder an einem Gerät vom Typ VarioEL oder Leco CHNS-932. Es wurde stets der Mittelwert der erhaltenen Messwerte gebildet.

2.1.6 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

EDX-Untersuchungen an den Produkten wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop DSM 940 der Firma Zeiss durchgeführt. Dabei wurde die Bildgebung durch rückgestreute Elektronen (BSE = *back scattered electrons*) oder Sekundärelektronen ermöglicht. Die Proben wurden dazu im Schutzgas-Handschuhkasten auf einem Aluminiumträger ($d = 12 \text{ mm}$) mit leitfähiger Graphitklebefolie befestigt. Zur Vermeidung elektrostatischer Aufladung wurden die Substanzen vor der Messung mit Hilfe eines Sputtermoduls (11430 von SPI Supplies) mit Graphit oder Gold bedampft. Die Beschleunigungsspannung lag bei 25 kV. Die von der Probe ausgehende charakteristische Röntgenstrahlung wurde durch einen Detektor vom Typ PV9800 der Firma Edax mit einem lithiumgedrifteten Siliciumhalbleiter erfasst. Aus der Röntgenintensität ließen sich nach Integration, Berücksichtigung des Untergrundes und Korrekturrechnungen sowohl qualitative als auch quantitative elementanalytische Daten gewinnen.

2.1.7 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Lage und Enthalpie von Phasenübergängen wurde mit Hilfe des DSC 204 F1 Phoenix der Firma Netzsch bestimmt. Die Messung erfolgte in kalt verschweißten Aluminiumtiegel. Ein Referenztiegel wurde während der Messung auf der gleichen Temperatur gehalten wie der

2.1 Analytische Methoden

Probentiegel. Die Messgröße ist bei dieser Methode die elektrische Leistung, die benötigt wird, um kalorimetrische Effekte im Probentiegel zu kompensieren.

2.1.8 Elektrische Leitfähigkeitsmessung

Die Leitfähigkeitsmessung wurde mit Hilfe der konventionellen Zwei-Elektroden-Technik durchgeführt. Die Probe wurde in ein 3 cm langes Quarzglasrohr ($d_{\text{außen}} = 4,05 \text{ mm}$, $d_{\text{innen}} = 2 \text{ mm}$) gefüllt und manuell zwischen die vergoldeten Edelstahlelektroden von entgegengesetzten Seiten gepresst. Beide Elektroden wurden von Metallfedern gestützt, um die scheibenförmige Probe ($\sim 1 \text{ mm}$ dick) unter konstantem statischem Druck in der Mitte des Quarzglasrohres zu halten. Eine Temperaturänderung wurde mit Hilfe eines zylindrischen Mikroofens (2,4 cm lang, 1,5 cm im äußeren Durchmesser), ausgestattet mit einem Thermoelement, bewirkt. Die zentrale Öffnung für das Quarzglasrohr mit der Probe hatte einen inneren Durchmesser von 4,10 mm. Die Messung wurde mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung ausgewertet: $\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-E/(kT)}$ mit $k = 8,6173324 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$ (Boltzmann-Konstante). Nach Anwendung des natürlichen Logarithmus auf beide Seiten der Gleichung erhält man: $\ln \sigma = \ln \sigma_0 - E/(kT)$. Für die lineare Regressionsgerade $y = A + Bx$ gilt damit: $x = 1/T$, $y = \ln \sigma$, $A = \ln \sigma_0$ und $B = -E/k$.

2.1.9 Theoretische Rechnungen

Quantenchemische Rechnungen wurden in Kooperation mit Prof. Dr. T. Bredow vom Mulliken Center für Theoretische Chemie der Universität Bonn auf dem B3LYP/SVP-Niveau für die Enantiomerenumwandlung und auf dem B3LYP/Def2-TZVP-Niveau für die Valenztautomersierung des Te_8^{2+} -Ions durchgeführt.

2.2 Laborausstattung

2.2.1 Vakuum-Schutzgas-Apparatur

Alle Arbeiten mit sehr flüchtigen oder in flüchtigen Lösungsmitteln befindlichen Substanzen, die sauerstoff- und/oder wasserempfindlich waren, erfolgten an einer Vakuum-Schutzgas-Apparatur mit angeschlossenem Manometer. Die dazu verwendeten Glasgeräte wurden mindestens über Nacht im Trockenschrank bei 110 °C gelagert, im noch heißen Zustand zügig zusammengesetzt und mit Hilfe einer Drehschieberpumpe (Endvakuum $1,9 \cdot 10^{-2}$ mbar) evakuiert. Bei sehr empfindlichen Substanzen wurde bei Bedarf zusätzlich mit einem Heißluftgebläse oder einem Bunsenbrenner ausgeheizt. Anschließend wurde die Apparatur mit Argon (99,994 %) gespült, welches zuvor durch vier hintereinander geschaltete Trockentürme geleitet worden war (Molekularsieb 3 Å, KOH-Plätzchen, Silicagel und Sicapent®). Substanzen wurden im Argongegenstrom oder im Schutzgas-Handschuhkasten eingefüllt.

Die in dieser Arbeit verwendete Vakuum-Schutzgas-Apparatur war eine zusätzlich mit druckstabilen PTFE-Hähnen ausgestattete Vollglasapparatur zur Handhabung verflüssigter Gase (siehe Abbildung 2.1 und Abschnitt 2.2.4).



Abb. 2.1: Vollglas-Vakuum-Schutzgas-Apparatur mit PTFE-Hähnen.

2.2.2 Schutzgas-Handschuhkasten

Ionische Flüssigkeiten, deren Lösungen und wenig flüchtige Feststoffe wurden im Schutzgas-Handschuhkasten (Labmaster 130 von M. Braun) gehandhabt. Die Argonatmosphäre wurde durch

Zirkulation über einen Kupferkatalysator und Molekularsieb frei von Sauerstoff und Wasser gehalten, sodass die mittels Analysator bestimmten O₂- und H₂O-Werte immer im Bereich von 1 ppm lagen.

2.2.3 Elektrolysezelle für ionische Flüssigkeiten

Für die Elektrolyse in reinen ionischen Flüssigkeiten diente eine kleine Elektrolysezelle mit Druckausgleich und P4-Fritte zwischen beiden Abteilen (Abbildung 2.2). Vor der Montage der Elektroden im Schutzgas-Handschuhkasten wurde die Zelle wie die anderen Glasgeräte auch über Nacht im Trockenschrank bei 110 °C gelagert, evakuiert und zusätzlich mit dem Bunsenbrenner ausgeheizt, wobei dessen Flamme auch mehrmals kurzzeitig direkt über die Fritte gehalten wurde. Der Graphitstab wurde durch eine vom Kunststoff befreite Lüsterklemme an einem Edelstahlbolzen, der Stab aus dem zu oxidierenden Element mit Hilfe einer eigens konstruierten, speziellen Messingklemme befestigt. Die Bolzen wurden durch Gummidichtungen über Quickfits aus der Zelle herausgeführt.

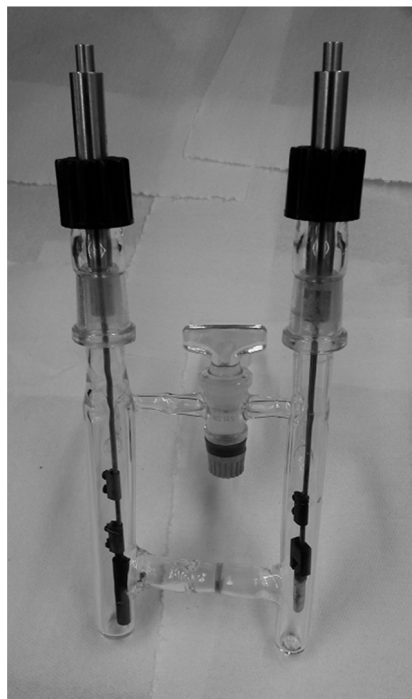


Abb. 2.2: Elektrolysezelle für ionische Flüssigkeiten.

2.2.4 Handhabung verflüssigter Gase/H-Rohr-Technik/Elektrolysezellen

Alle Gefäße zum Umgang mit verflüssigten Gasen wie Schwefeldioxid (Siedepunkt: -10 °C) bei Raumtemperatur waren zur Gewährleistung der Druckstabilität (Dampfdruck von flüssigem SO₂ bei Raumtemperatur: 3,3 bar) aus dickwandigem Glas konstruiert, wiesen eine zylindrische Form

mit möglichst geringem Durchmesser auf und waren mit PTFE-Hähnen der Firma Schott oder J. Young ausgestattet. H-Rohre (Abbildung 2.3) und Elektrolysezellen (Abbildung 2.4) wurden dabei vor dem Einsatz auf die übliche Art getrocknet (siehe Abschnitt 2.2.3). Zur Herausführung der Elektroden aus der Zelle wurde ein Edelstahlbolzen passgenau durch einen großen PTFE-Hahn (0 – 10 mm) getrieben und zur Bewahrung der Dichtigkeit der Raum zwischen Metall und Kunststoff mit einer dicken Schicht von Schmierpaste KEL-F[®] Voltalet[®] 90 ausgekleidet. Die Elektroden wurden auf die bereits beschriebene Art montiert und das Lösungsmittel im statischen Vakuum an der Vollglas-Vakuum-Schutzgas-Apparatur mit PTFE-Hähnen einkondensiert (siehe Abschnitt 2.2.1 und 2.5).

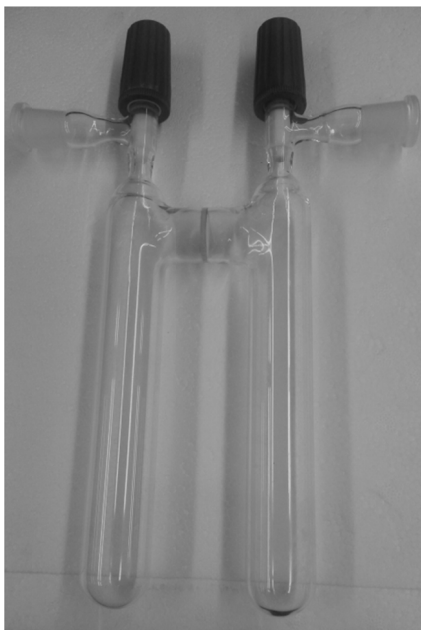


Abb. 2.3: H-Rohr mit PTFE-Hähnen.



Abb. 2.4: Elektrolysezelle mit PTFE-Hähnen.

Zum Transfer von SO₂-Lösungen wurde die Zelle unter äußerer Kühlung im Argongegenstrom geöffnet, der PTFE-Hahn samt Elektrode komplett entfernt und ein Septum übergestülpt. Unter Argondruck wurde die Lösung in ein ebenfalls gekühltes H-Rohr mittels Edelstahlkanüle überführt (siehe Abbildung 2.5).

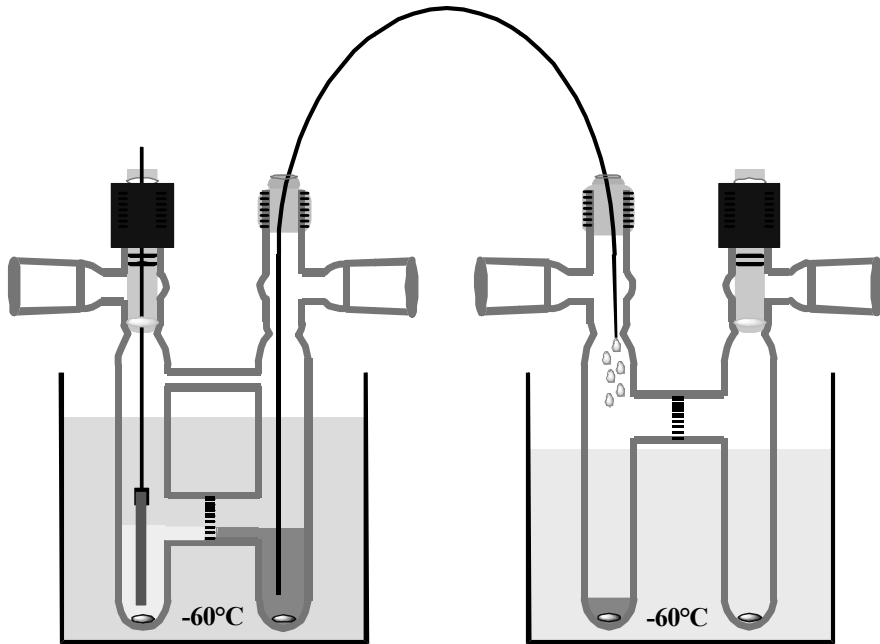


Abb. 2.5: Überführung von SO_2 -Lösungen unter Argondruck mittels Kanüle.

2.2.5 Kristallsuche bei tiefen Temperaturen

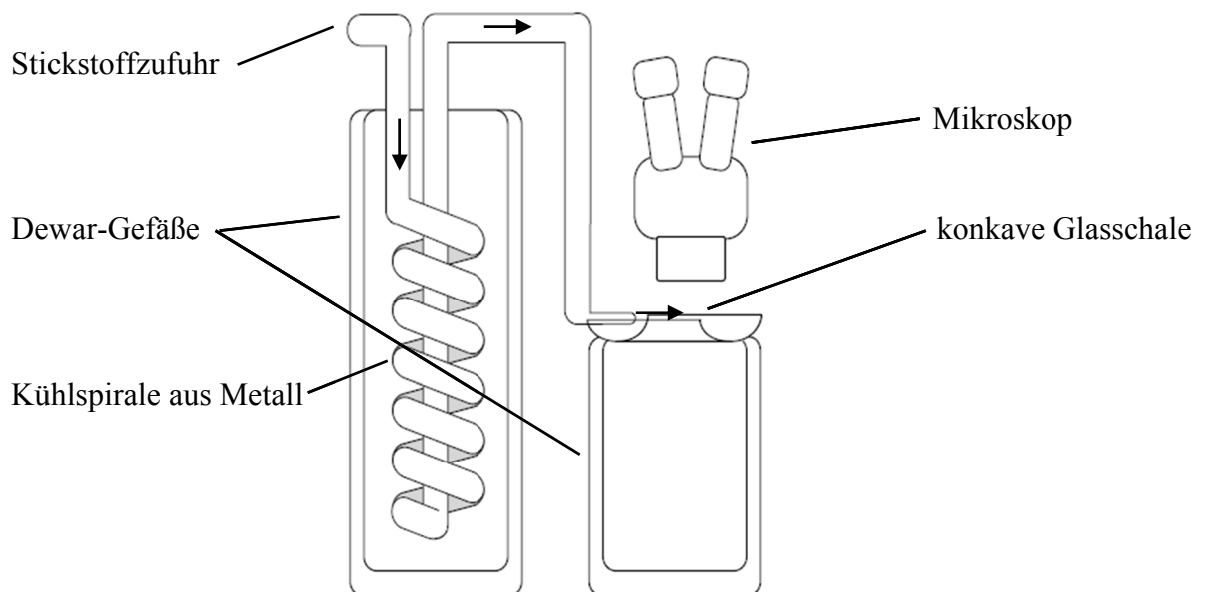


Abb. 2.6: Apparatur zur Tieftemperaturkristallsuche unter inerten Bedingungen mit Angabe der Strömungsrichtung des Stickstoffs. Beide Dewar-Gefäße sind mit flüssigem Stickstoff gefüllt.

2.2 Laborausstattung

Zur Kristallsuche bei luft- und gleichzeitig potenziell temperaturempfindlichen Substanzen wurde die in Abbildung 2.6 dargestellte Apparatur verwendet. Kristalle wurden im Argongegenstrom mit Hilfe eines langen Mikrolöffels aus dem gekühlten H-Rohr bzw. direkt aus der Elektrolysezelle entnommen und sehr zügig in ein gekühltes, perfluoriertes Öl auf der konkaven Glasschale gegeben. Durch Kühlung des Stickstoffstroms mit flüssigem Stickstoff bei gleichzeitiger Kühlung der Unterseite der Glasschale wurde das Öl auf eine Temperatur von ca. -60 °C gebracht, also weit unterhalb des Siedepunktes von Schwefeldioxid (-10 °C), und umschloss auf diese Weise die Kristalle sicher vor Sauerstoff- und Luftfeuchtigkeitzutritt. Die Kristallauswahl erfolgte mit Hilfe eines Lichtmikroskops und feinen Glasstäben, die zu Spitzen ausgezogen waren. Sobald ein geeignet scheinendes Exemplar gefunden worden war, wurde dieses mit einer Glasnadel aufgenommen und unter Eintauchen in flüssigen Stickstoff zum Diffraktometer transportiert.

2.3 Eingesetzte Chemikalien

Tab. 2.1: Liste der verwendeten, kommerziell erhältlichen Chemikalien mit Reinheitsgrad, der jeweiligen Anbieter und eventueller Aufreinigung/Trocknung bzw. spezieller Handhabung.

Aceton (99,8 %)	Prolabo	mehrere Stunden lang entgast durch Einleiten von Argon
Aceton- <i>d</i> 6 (99,80 %)	Eurisotop	-
Acetonitril (99,9 %)	Prolabo	mehrere Tage über CaCl ₂ (wasserfrei) refluxiert, destilliert und unter Argon über Molekularsieb 3 Å gelagert
Acetonitril- <i>d</i> 3 (99,80 %)	Eurisotop	-
Ag ₂ (CO ₃) (99 %)	ABCR	lichtgeschützt gelagert
AlF ₃ ·3H ₂ O (97 %)	Aldrich	-
Ameisensäure (88 %)	ABCR	-
“Ammoniumcarbonat” (≥30 %)	Sigma	-
Antimon (Pulver, 99,5 %)	Merck	mehrere Tage sublimiert bei 450 °C im dynamischen Vakuum
Argon (N46)	Air Liquide	getrocknet durch vorheriges Leiten durch Molekularsieb 3 Å, KOH-Plätzchen, Silicagel und Sicapent [®]
Ba(CO ₃) (99+ %)	Acros	-
BCl ₃ (1 M in <i>n</i> -Heptan)	Aldrich	unter Argon in Kolben mit PTFE-Hahn überführt und bei +7 °C gelagert
Benzen (99,5 %)	Applichem	mehrere Tage über Natrium/Benzophenon gerührt, dann refluxiert, destilliert und unter Argon gelagert
Benzen- <i>d</i> 6 (99,50 %)	Euroisotop	-
Benzophenon (98 %)	Alfa Aesar	-
BF ₃ ·Et ₂ O	Aldrich	-
Bismut (Stäbe, 99,9 %)	Aldrich	im Schutzgas-Handschuhkasten mit Schleifpapier von Oxidschicht befreit
Blei (Kugeln, 99,9 %)	Aldrich	-
<i>n</i> -BuLi (2,5 M in <i>n</i> -Hexan)	Aldrich	bei -18 °C gelagert

2.3 Eingesetzte Chemikalien

<i>tert</i> -BuLi (1,5 M in <i>n</i> -Pentan)	Aldrich	bei -18 °C gelagert
(BuMeIm)Cl (wasserfrei, >98 %)	IoLiTec	im Schutzgas-Handschuhkasten gelagert
(BuMeIm)(CF ₃ SO ₃) (99 %)	IoLiTec	im Schutzgas-Handschuhkasten gelagert
CaCl ₂ (wasserfrei)	Prolabo	-
CaH ₂ (93 %)	Acros	-
CCl ₄ (99 %)	Aldrich	lichtgeschützt gelagert
C ₆ F ₅ Br (99 %)	Fluorochem	lichtgeschützt gelagert
C ₆ F ₅ CF ₃ (98 %)	Fluorochem	-
(CF ₃) ₂ C(F)I (97 %)	Alfa Aesar	lichtgeschützt bei +7 °C gelagert
(CF ₃) ₂ C(H)OH (≥99 %)	Aldrich	über Molekularsieb 3 Å gelagert
(CF ₃) ₂ C(Me)OH (98 %)	Alfa Aesar	über Molekularsieb 3 Å gelagert
(CF ₃) ₂ C(Ph)OH (98+ %)	Alfa Aesar	über Molekularsieb 3 Å gelagert
(CF ₃) ₃ COH (99 %)	ChemPur	über Molekularsieb 3 Å gelagert
CF ₃ CO ₂ H (99 %)	Alfa Aesar	unter Argon auf Molekularsieb 3 Å destilliert
(CF ₃ CO) ₂ O (99+ %)	Alfa Aesar	-
C ₆ F ₅ H (99 %)	Fluorochem	-
C ₂ F ₅ I (97 %)	ABCR	lichtgeschützt bei -18 °C gelagert
C ₆ F ₅ OH (99+ %)	Fluorochem	-
C ₆ F ₅ SO ₂ Cl (99 %)	Acros	-
CF ₃ SO ₂ F (98 %)	ABCR	-
C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂ Br (99 %)	ChemPur	lichtgeschützt gelagert
C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂ SO ₂ Cl (97 %)	Acros	-
Chlor (CL 2.5)	Praxair	-
Chloroform (99 %)	Roth	bei Bedarf mehrere Tage über P ₄ O ₁₀ gerührt, dann refluxiert, destilliert und unter Argon lichtgeschützt gelagert
Chloroform- <i>d</i> (99,80 %)	Euroisotop	bei +7 °C lichtgeschützt gelagert
CPh ₃ Cl (98 %)	Acros	-
Cs(CF ₃ CO ₂) (≥99,0 %)	Alfa Aesar	im Schutzgas-Handschuhkasten gelagert
CsCl (99 %)	ABCR	-
CsF (99 %)	ABCR	entwässert bei 400 °C im dynamischen Vakuum über Nacht und im Schutzgas-Handschuhkasten gelagert

2.3 Eingesetzte Chemikalien

Deuteriumoxid (99,90 %)	Euroisotop	-
Dichlormethan (99,5 %)	Fisher	bei Bedarf mehrere Tage über P ₄ O ₁₀ gerührt, dann refluxiert, destilliert und unter Argon gelagert
Dichlormethan- <i>d</i> ₂ (99,90 %)	Euroisotop	bei Bedarf mehrere Tage im statischen Vakuum über CaH ₂ gerührt und bei -70 °C überkondensiert; bei +7 °C gelagert
Diethylether (99,5 %)	Prolabo	bei Bedarf mehrere Tage über Natrium/Benzophenon gerührt, dann refluxiert, destilliert und unter Argon gelagert
Diglyme (≥99 %)	Merck	mehrere Tage über Natrium/Benzophenon gerührt, dann refluxiert, destilliert und unter Argon über Molekularsieb 3 Å gelagert
Dimethylsulfoxid- <i>d</i> ₆ (99,80 %)	Euroisotop	-
<i>N,N</i> -Dimethylformamid (99,5 %)	Fisher	lichtgeschützt gelagert
Eisessig (100 %)	Prolabo	-
Ethanol (99,8 %)	Prolabo	mehrere Tage über Natrium vorge-trocknet, dann über Mg(OEt) ₂ refluxiert, destilliert und unter Argon gelagert
(EtMeIm)(C ₂ F ₄ HSO ₃) (98 %)	ABCR	-
(EtMeIm)(CF ₃ SO ₃) (99 %)	IoLiTec	im Schutzgas-Handschuhkasten gelagert
(EtMeIm)Cl (Schmelze, >98 %)	IoLiTec	entwässert bei 90 °C im dynamischen Vakuum über Nacht und im Schutzgas-Handschuhkasten gelagert
(EtMeIm)[N(SO ₂ C ₂ F ₅) ₂] (99 %)	IoLiTec	im Schutzgas-Handschuhkasten gelagert
GeO ₂ (99,999 %)	ABCR	-
H ₃ BO ₃ (≥99,5 %)	Sigma	getrocknet bei Raumtemperatur im dynamischen Vakuum über Nacht
HBr (48 % in Wasser)	Aldrich	lichtgeschützt gelagert
HCl (37 % in Wasser)	Prolabo	bei Bedarf mit Wasser (deion.) verdünnt

2.3 Eingesetzte Chemikalien

<i>n</i> -Hexan (99 %)	Merck	bei Bedarf einen Tag über Natrium gerührt, dann refluxiert, destilliert und unter Argon gelagert
(HexMeIm)(C ₄ F ₉ SO ₃) (>99 %)	IoLiTec	im Schutzgas-Handschuhkasten gelagert
HF (40 % in Wasser)	Fluka	bei Bedarf mit Wasser (deion.) verdünnt
H ₆ TeO ₆ (98 %)	Aldrich	-
K(BF ₄) (98 %)	Alfa Aesar	-
K[C(CN) ₃] (98 %)	ABCR	-
K(CN) (≥97,0 %)	Fluka	-
KF (99 %)	Acros	entwässert bei 400 °C im dynamischen Vakuum über Nacht und im Schutzgas-Handschuhkasten gelagert
K(HF ₂) (98 %)	Alfa Aesar	-
Kieselgel (mit Indikator)	Merck	-
K[N(SO ₂ C ₄ F ₉) ₂] (>98 %)	TCI	im Schutzgas-Handschuhkasten gelagert
K[N(SO ₂ F) ₂] (98 %)	Strem	-
KOH (Plätzchen, >85 %)	Geyer	-
K(PF ₆) (99 %)	Acros	-
K(ReO ₄) (99,9 %)	ABCR	-
Li(AlH ₄) (95 %)	Aldrich	mehrere Tage unter Argon mit absolutem Diethylether aus einer Fritte (P4) mit aufgesetztem Rückflusskühler extrahiert, das Filtrat bis zur Trockne eingengt und den Rückstand im dynamischen Vakuum mehrere Stunden lang auf 80 °C erhitzt und unter Argon gelagert
Li[N(SO ₂ CF ₃) ₂] (≥99,0 %)	Aldrich	im Schutzgas-Handschuhkasten gelagert
Magnesium (Späne, ≥99,5 %)	Aldrich	unter Argon gelagert
MeLi (1,6 M in Et ₂ O)	Aldrich	bei -18 °C gelagert
MeMgCl (3 M in THF)	Aldrich	-
(Me ₂ PrIm)I (>98 %)	IoLiTec	-
Methanol (99,80 %)	Baker	-
Mg(SO ₄) (wasserfrei, 99 %)	Prolabo	-
MoF ₆ (≥99,9 %)	Aldrich	-

2.3 Eingesetzte Chemikalien

Molekularsieb 3 Å	Applichem	getrocknet bei 110 °C im Trockenschrank, dann entwässert bei 300 °C im dynamischen Vakuum über Nacht und unter Argon gelagert
MoO ₃ (99+ %)	Acros	-
Na(AsF ₆) (99 %)	Alfa Aesar	-
Na(BF ₄) (≥97,0 %)	Fluka	-
Na(BH ₄) (98 %)	Aldrich	unter Argon gelagert
Na(BPh ₄) (≥99,5 %)	Sigma	-
Na(CF ₃ SO ₃) (98 %)	Aldrich	-
NaCl (≥99,0 %)	Sigma	-
Na ₂ (CO ₃) (≥99,5 %)	Sigma	-
NaF (99 %)	Alfa Aesar	-
NaH (95 %)	Aldrich	unter Argon gelagert
Na(HCO ₃) (≥99,7 %)	Sigma	-
NaHS·xH ₂ O	Sigma	-
Na[N(CN) ₂] (97 %)	Acros	bei 120 °C im dynamischen Vakuum erhitzt und unter Argon gelagert
NaNH ₂ (99 %)	Acros	unter Argon gelagert
Na(SbF ₆) (98 %)	Alfa Aesar	-
Na ₂ (SO ₃) (98 %)	Fisher	-
Na ₂ (SO ₄) (wasserfrei, 99 %)	Roth	-
Na ₂ (S ₂ O ₅) (98 %)	Applichem	-
Natrium (Stangen, 99 %)	Merck	unter Paraffinöl mit dem Messer mechanisch von Hydroxidkrusten befreit und zerkleinert
NbCl ₅ (99 %)	Aldrich	im Schutzgas-Handschuhkasten gelagert
NbF ₅ (99,5 %)	ABCR	im Schutzgas-Handschuhkasten gelagert
(NBu ₄)(BF ₄) (99 %)	Aldrich	-
(NBu ₄)(CF ₃ SO ₃) (≥99,0 %)	Aldrich	-
(NBu ₄)Cl (≥97,0 %)	Aldrich	-
(NBu ₄)(HSO ₄) (97 %)	Sigma	-

2.3 Eingesetzte Chemikalien

(NBu ₃ Me)Cl (≥98,0 %)	Aldrich	entwässert bei 130 °C im dynamischen Vakuum über Nacht und im Schutzgas-Handschuhkasten gelagert
(NBu ₄)[N(SO ₂ CF ₃) ₂] (≥99,0 %)	Fluka	-
(NBu ₄)OH (40 % in Wasser)	Fluka	-
(NBu ₄)(PF ₆) (98 %)	TCI	-
(NEt ₄)Cl (>98 %)	Sigma	entwässert bei 130 °C im dynamischen Vakuum über Nacht und im Schutzgas-Handschuhkasten gelagert
(NHex ₄)(ClO ₄) (98 %)	Alfa Aesar	-
(NHMe ₃)Cl (98 %)	Aldrich	-
NH(SO ₂) ₂ C ₃ F ₆	TCI	unter Argon gelagert
NMe ₃ (33 % in Ethanol)	Alfa Aesar	lichtgeschützt gelagert
(NMe ₄)Cl (≥98,0 %)	Fluka	-
(NMe ₄)OH (25 % in Wasser)	Sigma	-
(NPr ₄)Br (98 %)	Aldrich	-
(PPh ₄)BF ₄ (98+ %)	Alfa Aesar	im Schutzgas-Handschuhkasten gelagert
(PPh ₄)Cl (98 %)	Aldrich	über Nacht bei 100 °C im dynamischen Vakuum entwässert
perfluoriertes Öl (Galden HT230)	Solvay	-
P ₄ O ₁₀ (99 %)	Roth	-
Quecksilber (≥99,99 %)	Sigma	-
rauchende Schwefelsäure (65 % SO ₃)	Merck	-
SbCl ₅ (99 %)	Aldrich	bei +7 °C lichtgeschützt gelagert
SbF ₅ (99 %)	Aldrich	unter Argon verschlossen und zusätzlich über CaCl ₂ (wasserfrei) gelagert
Schmierpaste (Baysilone [®] , hochviskos)	Bayer	-
Schmierpaste (KEL-F [®] Voltaef [®] 90)	Roth	-
Schwefeldioxid (3.8)	Air Liquide	mindestens einen Tag lang über P ₄ O ₁₀ gerührt und bei -70 °C überkondensiert
Selen (Pulver, schwarz, ≥99,5 %)	Merck	-
Sicapent [®] (mit Indikator)	Merck	-
Silicagel	Merck	-

2.3 Eingesetzte Chemikalien

SO ₂ Cl ₂ (98,5 %)	Acros	mehrere Stunden unter Argon refluxiert, dann destilliert und bei -18 °C lichtgeschützt gelagert
Stickstoff (5.0)	Air Liquide	-
TaF ₅ (99,5 %)	ABCR	im Schutzgas-Handschuhkasten gelagert
Tellur (Pulver, 99,8 %)	Merck	sublimiert bei 450 °C im dynamischen Vakuum über Nacht und im Schutzgas-Handschuhkasten gelagert
Tetrahydrofuran (THF, 99,99 %)	Fisher	bei Bedarf mehrere Tage über Natrium/Benzophenon gerührt, dann refluxiert, destilliert und unter Argon über Molekularsieb 3 Å gelagert
Toluen (99 %)	Prolabo	mehrere Tage über Natrium/Benzophenon gerührt, dann refluxiert, destilliert und unter Argon gelagert
Wasser (deionisiert)	-	bei Bedarf mehrere Stunden lang entgast durch Einleiten von Argon
Wasserstoffperoxid (35 %)	Merck	lichtgeschützt bei +7 °C gelagert
ZrF ₄ (98 %)	Alfa Aesar	-

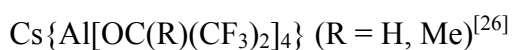
Cs(BiF₆) wurde freundlicherweise von Prof. Dr. S. Hasenstab-Riedel vom Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin zur Verfügung gestellt und im Schutzgas-Handschuhkasten gelagert.

2.4 Synthese der Edukte

Soweit nicht anders vermerkt, wurde für die Apparaturen Silikonschmierpaste (Baysilone[®], hochviskos) verwendet.

2.4.1 Nach Literaturvorschrift dargestellte Edukte

Die folgenden Verbindungen wurden exakt nach schon in der Literatur beschriebenen Synthesevorschriften dargestellt:



¹⁹F-NMR (CCl₄): 74,3 (t, 1F, ³J_{F-F} = 15,1 Hz, F-S); -132,3 (m, 2F, *o*-F, C₆F₅); -140,0 (m, 1F, *p*-F, C₆F₅); -156,7 (m, 2F, *m*-F, C₆F₅) ppm



¹⁹F-NMR (Aceton-*d*6): -80,3 (s, 3F, CF₃); -118,8 (s, 2F, CF₂) ppm



¹⁹F-NMR (Aceton-*d*6): -137,3 (d, 4F, ³J_{F-F} = 20,9 Hz, *o*-F, C₆F₅); -152,9 (tt, 2F, ³J_{F-F} = 20,5 Hz, ⁴J_{F-F} = 4,8 Hz, *p*-F, C₆F₅); -163,5 (m, 4F, *m*-F, C₆F₅) ppm

2.4 Synthese der Edukte

2.4.2 *Eigenständig oder nach modifizierter Literaturvorschrift dargestellte Edukte*

Die folgenden Verbindungen wurden nach eigenständig entwickelter Synthesemethode oder nach modifizierter Literaturvorschrift dargestellt:

2.4.2.1 *Darstellung von Cs(NbF₆), Cs(TaF₆), Cs₂(ZrF₆), Cs(Nb₂F₁₁), Cs(Ta₂F₁₁) und Cs(NbCl₆)*

Im Schutzgas-Handschuhkasten wurden entsprechend der Summenformel stöchiometrische Mengen an fein gepulvertem Cäsiumhalogenid und Übergangsmetallhalogenid in den Schenkel eines H-Rohres gegeben, wenige mL Schwefeldioxid einkondensiert und die entstandene Suspension zunächst einen Tag lang bei Raumtemperatur und danach 30 min bei +50 °C auf dem Wasserbad gerührt. Nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Produkt im Schutzgas-Handschuhkasten aus dem H-Rohr entnommen. Ausbeute: jeweils nahezu quantitativ.

2.4.2.2 *Darstellung von Cs(SbF₆), Cs(Sb₂F₁₁) und (PPh₄)(SbCl₆)*

Die Synthese für (PPh₄)SbCl₆ wurde modifiziert^[31]: Im Schutzgas-Handschuhkasten wurde Cäsiumfluorid bzw. Tetraphenylphosphoniumchlorid im Schenkel eines H-Rohres vorgelegt. Nach Einkondensation von wenigen mL Schwefeldioxid wurde im Argongegenstrom bei ca. -70 °C per Glasspritze die entsprechend der Summenformel benötigte, stöchiometrische Menge an Antimonpentahalogenid zugegeben. Die resultierende Lösung bzw. Suspension wurde 24 h bei Raumtemperatur und 30 min bei +50 °C auf dem Wasserbad gerührt, bis nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum das Produkt im Schutzgas-Handschuhkasten aus dem H-Rohr entfernt wurde. Ausbeute: jeweils nahezu quantitativ.

2.4.2.3 *Darstellung von (NBu₄)(CF₃CO₂)*^[32]

Auf den Waschvorgang mit Diethylether wurde verzichtet. Ausbeute: nahezu quantitativ.

2.4.2.4 *Darstellung von Cs[B(CF₃CO₂)₄]*^[33]

Am Ende wurde vor dem Waschvorgang mit Trifluoressigsäureanhydrid Trifluoressigsäure vollständig im Vakuum entfernt. Ausbeute: nahezu quantitativ.

2.4 Synthese der Edukte

2.4.2.5 Darstellung von $(NEt_4)_2(Mo_2O_4F_6)^{[34]}$

Es wurden 0,500 g (3,47 mmol) MoO_3 und 1,145 g (6,91 mmol) wasserfreies $(NEt_4)Cl$ eingesetzt. Die Einengung der wässrigen HF-Lösung erfolgte durch Erhitzen des PE-Bechers auf 130 °C im Ölbad. Nach Kristallisation wurde die überstehende Lösung dekantiert, das Produkt mehrmals mit jeweils weniger als 1 mL Wasser gewaschen und im Vakuum über Nacht getrocknet. Ausbeute: 0,914 g (1,45 mmol), 83,6 % bezogen auf MoO_3 .

2.4.2.6 Darstellung $Cs(MoF_7)$

Cäsiumfluorid wurde im Schutzgas-Handschuhkasten im H-Rohr vorgelegt, Molybdänhexafluorid einkondensiert und die Suspension einen Tag bei Raumtemperatur und 2 h lang bei +70 °C auf dem Wasserbad gerührt. Nach Abzug von überschüssigem Molybdänhexafluorid im Vakuum und Trocknung über Nacht wurde das Produkt mechanisch im Schutzgas-Handschuhkasten aus dem Reaktionsgefäß entfernt. Ausbeute: nahezu quantitativ.

2.4.2.7 Darstellung von $Li\{Al[OC(R)(CF_3)_2]_4\}$ ($R = H, Me, CF_3$)^[35]

Zuvor aufgereinigtes Lithiumaluminiumhydrid (siehe Abschnitt 2.3) wurde in absolutem *n*-Hexan anstelle von Toluol suspendiert und der Rückflusskühler an einen Kryostaten angeschlossen ($T = 0$ °C für $R = H, Me$; $T = -25$ °C für $R = CF_3$). Der Alkohol wurde langsam per Spritze bei Raumtemperatur zugetroffen und die Reaktionsmischung anschließend 4 h lang refluxiert und über Nacht bei -35 °C gelagert. Nach Dekantierung der überstehenden Lösung wurde der Feststoff über Nacht im Vakuum getrocknet, auf eine Sublimation wurde verzichtet.

2.4.2.8 Darstellung von $Li\{Al[OC(Ph)(CF_3)_2]_4\}$ ^[36]

Anstelle eines Kühlfingers wurde ein durch Luft gekühltes Sublimationsrohr verwendet. Auf eine Umkristallisation wurde verzichtet.

2.4.2.9 Darstellung von $(EtMeIm)(BF_4)$, $(EtMeIm)(CF_3SO_3)$, $(EtMeIm)(SbF_6)$,
 $(EtMeIm)[N(SO_2F)_2]$, $(EtMeIm)(C_2F_5SO_3)$, $(EtMeIm)(C_6F_5SO_3)$, $(BuMeIm)(C_6F_5SO_3)$,
 $(BuMeIm)(AsF_6)$, $(BuMeIm)[C_6H_3(CF_3)_2SO_3]$, $(BuMeIm)(CF_3C_6F_4SO_3)$, $(BuMeIm)[N(SO_2C_6F_5)_2]$,
 $(BuMeIm)[C(SO_2CF_3)_3]$, $(NBu_3Me)[N(SO_2CF_3)_2]$, $(NBu_3Me)(C_6F_5SO_3)$ und $(Me_2PrIm)(C_6F_5SO_3)$

Die schon in der Literatur beschriebene Anionenmetathese in Dichlormethan^[37] wurde modifiziert^[38]: Im Schutzgas-Handschuhkasten wurde das wasserfreie organische Ammonium- bzw. Imi-

dazoliumhalogenid (Cat)X (Cat = EtMeIm, BuMeIm, NBu₃Me, Me₂PrIm; X = Cl, I) zusammen mit exakt einem Äquivalent an fein gepulvertem komplexem Salz MA (M = Li, Na, K, Cs, NH₄) bzw. im Falle von BaA₂ (siehe Abschnitt 2.4.2.18) mit einem halben Äquivalent in einen Schlenk-Kolben gegeben und im Argongegenstrom absolutes Dichlormethan per Spritze hinzugefügt. Die Suspension wurde mindestens einen Tag lang gerührt, dann unter Schutzgas filtriert (P4-Fritte, im Fall von Bariumsalzen P5-Fritte) und das Filtrat unter kräftigem Rühren im Vakuum über Nacht vollständig eingengt. Ausbeute: jeweils nahezu quantitativ. ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren der Produkte wurden in CDCl₃ aufgenommen.

2.4.2.10 Darstellung von HSO₃F^[39]

Alle Schritte vor der Destillation wurden in einer speziellen Apparatur durchgeführt (siehe Abbildung 2.7).

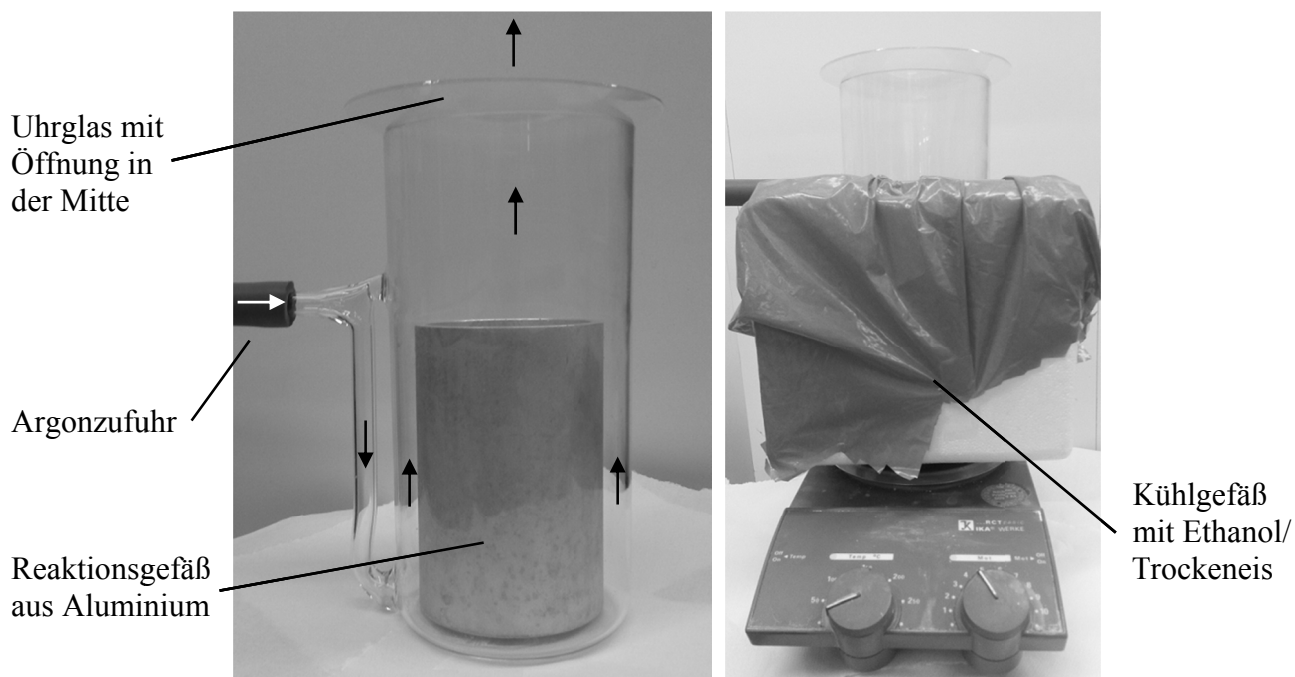


Abb. 2.7: Apparatur zur Darstellung von Fluorsulfonsäure mit Strömungsrichtung des Argons.

Während der gesamten Reaktionszeit wurde ein kontinuierlicher, schwacher Argonstrom von unten über das Reaktionsgefäß geleitet, in welchem Oleum (65 % SO₃) vorgelegt und von außen gekühlt wurde. Nach vollständiger Zugabe von Kaliumhydrogendifluorid wurde das Kühlgefäß entfernt und das Glasgefäß samt dem Aluminiumbecher ca. eine Stunde lang weiterhin im Argongegenstrom bei 100 °C auf der Heizplatte gerührt. Die nur einmalige Destillation unter Schutzgasatmosphäre wurde mit Hilfe eines Heizpilzes durchgeführt unter Verwendung von resistenter Schmierpaste (KEL-F[®] Voltaef[®] 90). Als Vorlage diente ein Kolben mit PTFE-Hahn.

2.4 Synthese der Edukte

2.4.2.11 Darstellung von $(NEt_4)(SO_3F)^{[40]}$

Die Verbindung wurde analog zu $(NBu_4)(SO_3F)$ dargestellt unter Verwendung einer Glasspritze für Fluorsulfonsäure (Schmierpaste KEL-F[®] Voltalef[®] 90). Das bräunliche Rohprodukt wurde nicht weiter aufgearbeitet. Ausbeute: nahezu quantitativ.

2.4.2.12 Darstellung von $(EtMeIm)(SO_3F)^{[41]}$

Anstelle der Durchführung in einem PFA-Reaktor wurde die Reaktion analog zur Synthese von $(NEt_4)(SO_3F)$ durchgeführt.^[40] Nach vollständiger Zugabe der Fluorsulfonsäure-Lösung (Glasspritze) wurde noch eine Stunde lang gerührt und anschließend Dichlormethan unter kräftigem Rühren im Vakuum vollständig entfernt, zunächst bei Raumtemperatur, dann einen Tag lang bei +80 °C. Das Rohprodukt wurde nicht weiter aufgereinigt. Auch hier wurde Schmierpaste KEL-F[®] Voltalef[®] 90 verwendet. Ausbeute: nahezu quantitativ.

2.4.2.13 Darstellung von $B(C_6F_5)_3^{[42]}$

n-Butyllithiumlösung wurde aus einem Tropftrichter mit Kühlmantel (Ethanol/Trockeneis) und druckstabilem PTFE-Hahn bei ca. -75 °C zugetropft. Bei Bedarf wurde die Schraube des Hahns aufgrund des Zusammenziehens des Kunststoffes in der Kälte erneut angezogen. Der Tropftrichter wurde mit wenigen mL absolutem *n*-Hexan gespült, bevor Bortrichlorid in *n*-Heptan (1 M) schnell zugetropft wurde. Die Sublimation erfolgte in nur einer Stufe über Nacht bei einer durchweg konstanten Temperatur von 110 °C in einem durch Luft gekühlten Sublimationsrohr, wobei sich die halb feste Nebenfraktion am Ende im oberen Teil des Rohrs angesammelt hatte.

2.4.2.14 Darstellung von $Li[B(C_6F_5)_4]^{[43]}$

Anstelle von *n*-Pentan wurde *n*-Hexan verwendet. Zur Vermeidung der Verstopfung des Tropftrichters wurde mit Hilfe einer Edelstahlkanüle kurz ein kräftiger Argonstrom direkt in die Suspension von $B(C_6F_5)_3$ geleitet. Auf eine Umkristallisation aus Toluol wurde verzichtet.

2.4.2.15 Darstellung von $K\{CN[B(C_6F_5)_3]_2\} \cdot xEt_2O^{[44]}$

Eine vollständig klare Lösung wurde auch nach mehrtätigem Rührvorgang nicht erhalten. Der nach vollständiger Trocknung erhaltene Schaum wurde nicht mit $(CPh_3)Cl$ versetzt, sondern noch einige Stunden bei +80 °C dem dynamischen Vakuum ausgesetzt. Ausbeute: nahezu quantitativ.

2.4 Synthese der Edukte

2.4.2.16 Darstellung von $\text{Na}\{\text{NH}_2[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2\} \cdot x\text{Et}_2\text{O}$ ^[45]

Nach dem Rühren über Nacht wurde das Lösungsmittel im Vakuum komplett entfernt und der zurückgebliebene Schaum einige Stunden bei +80 °C dem dynamischen Vakuum ausgesetzt. Ausbeute: nahezu quantitativ.

2.4.2.17 Darstellung von $\text{Cs}[\text{BF}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$

Äquimolare Mengen von Cäsiumfluorid und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ wurden im Schutzgas-Handschuhkasten in einen Schlenk-Kolben gegeben. Nach Zugabe von absolutem Dichlormethan per Spritze im Argongegenstrom wurde die Suspension über Nacht gerührt, dann das Lösungsmittel vollständig entfernt und das farblose, mikrokristalline Produkt im Vakuum getrocknet. Ausbeute: nahezu quantitativ. ¹⁹F-NMR (CD_2Cl_2): -56,7 (t, 1F, $^1J_{\text{F-B}} = 20,9$ Hz, F-B); -136,6 (m, 6F, *o*-F, C_6F_5); -161,0 (t, 3F, $^3J_{\text{F-F}} = 20,1$ Hz, *p*-F, C_6F_5); -166,0 (m, 6F, *m*-F, C_6F_5) ppm.

2.4.2.18 Darstellung von $\text{Ba}(\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3)_2$

In einer Destillationsapparatur unter Argon (Schmierpaste KEL-F[®] Voltaef[®] 90) wurden ca. 200 g Phosphorpentoxid vorgelegt, mit 200 mL rauchender Schwefelsäure (65 % SO_3) versetzt und mit Hilfe eines Heizpilzes unter Rühren langsam auf ca. 200 °C erhitzt. Das Destillat Schwefeltrioxid (~150 mL, ~3,75 mol) wurde in einem Kolben mit PTFE-Hahn aufgefangen und in diesem im Argongegenstrom mit 33 mL (0,29 mol) Pentafluorbenzen versetzt.^[46] Nach Aufsetzen eines Rückflusskühlers samt Trockenrohr wurde zwei Tage lang bei einer Ölbadtemperatur von 70 °C refluxiert. Die Reaktionsmischung wurde dann offen mehrere Tage an der Luft stehengelassen, bis keine weißen Nebel mehr gebildet wurden. Nach Verdünnung mit viel Wasser wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert und heiß filtriert (P4).^[47] Das Filtrat wurde auf der Heizplatte bis zur Trockne erhitzt und der farblose, kristalline Rückstand bei 120 °C im Vakuum entwässert.^[48] Ausbeute: 53,7 g (0,085 mol), 57,1 % bezogen auf $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$. ¹⁹F-NMR (D_2O): -139,5 (m, 2F, *o*-F, C_6F_5); -154,2 (tt, 1F, $^3J_{\text{F-F}} = 20,9$ Hz, $^4J_{\text{F-F}} = 3,7$ Hz, *p*-F, C_6F_5); -166,0 (m, 2F, *m*-F, C_6F_5) ppm.

2.4.2.19 Darstellung von $\text{K}(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{SO}_3)$ ^[49]

Um im ersten Schritt eine homogene Lösung zu erhalten, war ungefähr die doppelte Menge an Natriumhydrogensulfid-Hydrat erforderlich (5,5 mL (39 mmol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_3$ und 13,0 g $\text{NaHS} \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Nach Neutralisation mit Kalilauge wurde die Mutterlauge auf der Heizplatte unter gelindem Erhitzen eingengt, das orangefarbene, voluminöse Produkt abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach Suspendierung in Wasser wurden THF und Methanol zugegeben, sodass es fast vollständig

2.4 Synthese der Edukte

gelöst war. Der Ansatz wurde bis zur alkalischen Reaktion mit wässriger Kalilauge versetzt. Nach Entfernung von THF und Methanol im Vakuum aus der nun klaren, gelben Lösung fiel das Kaliumsulfonat als nahezu farbloser Feststoff aus, wurde saugfiltriert (P4), mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1,21 g (3,83 mmol), 9,8 % bezogen auf $C_6F_5CF_3$. ^{19}F -NMR (Aceton-*d*6): -56,3 (t, 3F, $^4J_{F-F} = 21,8$ Hz, CF_3); -136,7 (m, 2F, *o*-F, C_6F_4); -142,8 (m, 2F, *m*-F, C_6F_4) ppm.

2.4.2.20 Darstellung von $K[C_6H_3(CF_3)_2SO_3]$

Es wurde ähnlich vorgegangen wie bei der Darstellung von $K(CF_3C_6F_4SO_3)$: 2,91 g (9,31 mmol) $C_6H_3(CF_3)_2SO_2Cl$ wurde mit ca. zwei Äquivalenten wässriger Kalilauge einen Tag lang gerührt, saugfiltriert (P4), mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,553 g (1,66 mmol), 17,8 % bezogen auf $C_6H_3(CF_3)_2SO_2Cl$. 1H -NMR (Aceton-*d*6): 8,17 (s, 2H, *o*-H, C_6H_3); 7,86 (s, 1H, *p*-H, C_6H_3) ppm. ^{19}F -NMR (Aceton-*d*6): -62,6 (s, 1F, CF_3) ppm.

2.4.2.21 Darstellung von $C_6F_5SO_2Cl$ ^[50]

Anstelle von C_6F_5MgCl in THF wurde C_6F_5MgBr , dargestellt aus C_6F_5Br und Magnesiumspänen in Diethylether, verwendet und mit Sulfurylchlorid umgesetzt. Die fraktionierte Vakuumdestillation erfolgte mit Hilfe einer Membranpumpe bei 30 mbar. ^{19}F -NMR (CCl_4): -133,5 (m, 2F, *o*-F, C_6F_5); -140,3 (m, 1F, *p*-F, C_6F_5); -156,9 (m, 2F, *m*-F, C_6F_5) ppm.

2.4.2.22 Darstellung von $(NBu_4)(ReO_4)$

0,50 g (1,7 mmol) Kaliumperhenat wurden in siedendem Wasser gelöst und mit einer wässrigen Lösung von ca. 0,70 g (~2,5 mmol) $(NBu_4)Cl$ versetzt. Der augenblicklich entstehende Niederschlag wurde saugfiltriert (P4), mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,693g (1,41 mmol), 81,5 % bezogen auf $KReO_4$.

2.4.2.23 Darstellung von $Na\{B[C_6H_3(CF_3)_2]_4\}$

3 mL (17 mmol) $C_6H_3(CF_3)_2Br$ wurden mit 509 mg (21 mmol) Magnesiumspänen in ausreichend Diethylether zum Grignard-Reagenz umgesetzt. Zu dieser Lösung wurden 0,38 mL (3,1 mmol) $BF_3 \cdot Et_2O$ getropft. Nachdem über Nacht refluxiert worden war^[51], wurde entsprechend der Vorschrift aufgearbeitet.^[52] Nach Trocknung über Natriumsulfat und vollständiger Einengung der Lösung am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt in wenig Diethylether gelöst und über Nacht auf -78 °C gekühlt. Die braune Mutterlauge wurde unter äußerer Kühlung zügig dekantiert

2.4 Synthese der Edukte

und die großen, gelblichen Kristalle mehrmals mit kaltem *n*-Hexan gewaschen. Am Ende erfolgte die Entwässerung für 30 h über P₄O₁₀ bei 140 °C im Hochvakuum. Ausbeute: 1,84 g (2,08 mmol), 67,1 % bezogen auf BF₃·Et₂O.

2.4.2.24 Darstellung von (NHMe₃)Br

Annäherend äquimolare Mengen einer konzentrierten, wässrigen HBr-Lösung und einer ethanolschen NMe₃-Lösung wurden langsam zusammengegeben, der Ansatz 30 min gerührt und über Nacht bei Raumtemperatur im Hochvakuum vollständig eingeeengt und getrocknet. Ausbeute: nahezu quantitativ.

2.4.2.25 Darstellung von (NHMe₃)(B₁₁H₁₄)^[53]

Die Zugabe von BF₃·Et₂O erfolgte aus einem Tropftrichter mit druckstabilem PTFE-Hahn; Diglyme wurde nicht am Rotationsverdampfer, sondern in einer Vollglasapparatur im Hochvakuum entfernt. Anstelle von (NEt₄)Br wurde (NHMe₃)Br (siehe Abschnitt 2.4.2.24) eingesetzt, das Rohprodukt wurde in Aceton gelöst, erneut durch einen Faltenfilter filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum wieder vollständig entfernt. Das Produkt wurde getrocknet, eine Umkristallisation aus Aceton/Wasser gelang nicht. ¹H-NMR (Aceton-*d*6): 8,69 (s, 1H, NH); 3,19 (s, 9H, CH₃), -3,62 (s, 3H, BH). ¹¹B-NMR (Aceton-*d*6): -15,6 (d, 11B, *J*_{B-B} = 48,0 Hz) ppm.

2.4.2.26 Darstellung von (NHMe₃)(CB₁₁H₁₂)^[54]

Vor der Zugabe von (NHMe₃)Cl wurde die Lösung durch einen Faltenfilter filtriert. Das Produkt wurde saugfiltriert (P4), mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet, auf eine Umkristallisation aus Wasser/Methanol wurde verzichtet. ¹H-NMR (Aceton-*d*6): 8,71 (s, 1H, NH); 3,19 (s, 9H, CH₃). ¹¹B-NMR (Aceton-*d*6): -12,4 (d, 5B, *J*_{B-B} = 106,4 Hz, BH); -15,5 (d, 6B, *J*_{B-B} = 132,9 Hz, BH) ppm.

2.4.2.27 Darstellung von (NMe₄)(CB₁₁H₆Cl₆)^[55]

Vor der Zugabe von (NMe₄)Cl wurde die Lösung durch einen Faltenfilter filtriert; das Produkt wurde saugfiltriert (P4), mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet, auf eine Umkristallisation aus Aceton/Methanol wurde verzichtet. Ausbeute: 440 mg (1,04 mmol), 42,3 % bezogen auf (NHMe₃)(CB₁₁H₁₂). ¹H-NMR (Aceton-*d*6): 3,45 (s, 12H, CH₃). ¹¹B-NMR (Aceton-*d*6): 2,3 (m, 1B, BCl); -4,2 (m, 5B, BCl); -21,5 (m, 5B, BH) ppm.

2.4 Synthese der Edukte

2.4.2.28 Darstellung von $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ^[56]

Das Produkt wurde nicht aus CCl_4 umkristallisiert, sondern im Vakuum bei 70 °C unter Verwendung eines Kühlfingers (-20 °C, Kryostat) sublimiert.^[57]

2.4.2.29 Darstellung von $(\text{NBu}_4)[\text{N}(\text{SO}_2)_2\text{C}_3\text{F}_6]$ und $(\text{NBu}_4)[\text{CH}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$

$\text{NH}(\text{SO}_2)_2\text{C}_3\text{F}_6$ bzw. $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (siehe Abschnitt 2.4.2.28) wurde in THF gelöst und mit der äquimolaren Menge einer wässrigen $(\text{NBu}_4)\text{OH}$ -Lösung (40 %) versetzt. Nach Zugabe von Methanol zu der Emulsion wurde die nun klare Lösung über Nacht gerührt, im Vakuum vollständig eingengt und das Produkt getrocknet. Ausbeute: jeweils nahezu quantitativ. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3,08 (t, 8H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz, CH_2); 1,53 (quintett, 8H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,9$ Hz, CH_2); 1,34 (sextett, 8H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,3$ Hz, CH_2); 0,93 (t, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,3$ Hz, CH_3) ppm.

$(\text{NBu}_4)[\text{N}(\text{SO}_2)_2\text{C}_3\text{F}_6]$: $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): -119,7 (s, 4F, CF_2); -126,3 (s, 2F, CF_2) ppm.

$(\text{NBu}_4)[\text{CH}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$: $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): -81,0 (s, 6F, CF_3) ppm.

2.4.2.30 Darstellung von $\text{Cs}[\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3]$ ^[58]

Auf eine zweite Umkristallisation des Produktes aus Wasser wurde verzichtet.

2.4.2.31 Darstellung von $(\text{NPr}_4)\text{GeF}_5$ ^[59]

Nach Zugabe von *n*-Hexan wurde der Ansatz drei Tage lang bei Raumtemperatur stehengelassen, bevor die Mutterlauge dekantiert und der Rückstand mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen wurde.

2.4.2.32 Darstellung von $(\text{NMe}_4)(\text{AlF}_4)$ ^[60]

Nach Zusammengabe der beiden HF-Lösungen (äquimolare Mengen von $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NMe}_4)\text{F}$) wurde der Ansatz im PE-Becher bei einer Ölbadtemperatur von 120 °C vollständig eingedampft und die zurückgebliebene Masse über Nacht bei 170 °C im Vakuum entwässert. Ausbeute: nahezu quantitativ. $^1\text{H-NMR}$ (D_2O): 3,08 (s, 12H, CH_3) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$ (D_2O): -130,0 (s, 4F, AlF_4^-) ppm.

2.4.2.33 Darstellung von SO_2ClF ^[61]

Es wurde ein KPG-Rührer verwendet. Das Rohprodukt wurde aus der ersten Kühlfalle in eine weitere mit PTFE-Hähnen kondensiert und hierin gelagert. Bei Bedarf wurde zur Beseitigung letzter Reste an Chlor unter Kühlung (-35 °C) im Argongegenstrom ein Tropfen Quecksilber zugegeben und kurz gerührt: Es trat eine spontane Entfärbung auf.

2.4 Synthese der Edukte

2.4.2.34 Darstellung $(CPh_3)[Al(OC_6F_5)_4]$ ^[62]

n-Pentan wurde nicht einkondensiert, sondern *n*-Hexan per Spritze im Argongegenstrom zugefügt.

2.4.2.35 Versuchte Darstellung von TeF_5OH ^[40]

Die Synthese aus HSO_3F (siehe Abschnitt 2.4.2.10) und $Te(OH)_6$ gelang auch nach wiederholter Durchführung (Schmierpaste KEL-F[®] Voltalef[®] 90) unter jeweils geringfügiger Modifizierung der Vorschrift nicht (Verzicht auf die Zugabe von Wasser; Zugabe von HSO_3F zu $Te(OH)_6$; Zugabe von $Te(OH)_6$ zu HSO_3F ; Verwendung eines größeren Überschusses an HSO_3F ; Zusammengabe der Edukte bei Raumtemperatur mit anschließendem, sehr schnellem Hochheizen per Heizpilz). Es schied sich immer eine bei Raumtemperatur flüssige Phase am Kühlfinger ab. Auch eine alternative Vorschrift aus rauchender Schwefelsäure mit der auf Schwefeltrioxid bezogenen äquimolaren Menge an Kaliumfluorid anstelle von Natriumfluorid und unter Verwendung einer Destillationsbrücke führte nicht zum Erfolg.^[18]

2.4.2.36 Versuchte Darstellung von $Na\{N[CNB(C_6F_5)_3]_2\}$ ^[27]

Zuvor im Vakuum erhitztes Natriumdicyanamid wurde mit $B(C_6F_5)_3$ in Diethylether versetzt. Auch nach einer Rührzeit von 12 h war die Lösung noch trüb. Nach Entfernung des Lösungsmittels blieb eine hochviskose Masse zurück.

2.4.2.37 Versuchte Darstellung von $Li[C(SO_2CF_3)_2(SO_2C_6F_5)]$ ^[57]

$CH_2(SO_2CF_3)_2$ (siehe Abschnitt 2.4.2.28) wurde in Diethylether gelöst. Anstelle von $(CF_3SO_2)O$ wurde $C_6F_5SO_2F$ (siehe Abschnitt 2.4.1) eingesetzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum verblieb ein gelblicher Schaum. Laut dem ¹⁹F-NMR-Spektrum (Aceton-*d*6) war ein komplexes Produktgemisch entstanden.

2.4.2.38 Versuchte Darstellung von $Na[CF(CF_3)_2SO_3]$ ^[63]

Am Ende fielen nach Neutralisation keine Kristalle aus der konzentrierten, wässrigen Lösung aus. Nach vollständiger Entfernung des Wassers war mit Aceton nichts extrahierbar.

2.4.2.39 Versuchte Darstellung von $(NHMe_3)[B(OC_6F_5)_4]$ ^[64]

Pentafluorphenol wurde nicht in *n*-Pentan, sondern in *n*-Hexan gelöst. Ebenso wurde das Zwischenprodukt $(NHMe_3)(C_6F_5O)$ mit *n*-Hexan gewaschen und anschließend ohne vorherige Umkristalli-

2.4 Synthese der Edukte

sation im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2,74 g (11,3 mmol), 63,8 % bezogen auf C₆F₅OH. ¹H-NMR (CDCl₃): 10,17 (s, 1H, NH); 2,70 (s, 9H, CH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (CDCl₃): -165,4 (m, 2F, *o*-F, C₆F₅); -166,7 (m, 2F, *m*-F, C₆F₅); -175,3 (tt, 1F, ³J_{F-F} = 22,3 Hz, ⁴J_{F-F} = 7,7 Hz, *p*-F, C₆F₅) ppm. (NHMe₃)(C₆F₅O) löste sich jedoch nicht in Diethylether, auch nicht bei Raumtemperatur. Nach Zugabe von 0,25 Äquivalenten BCl₃-Lösung (1 M in *n*-Heptan), Refluxierung über Nacht und Aufarbeitung konnten per NMR-Spektroskopie große Mengen nicht umgesetztes Phenolat detektiert werden. Außerdem war eine kleine Menge einer öligen, gelblichen Fraktion entstanden. In Dichlormethan war das Edukt zwar gut löslich, auch bei -30 °C, eine Umsetzung mit BCl₃ gelang jedoch auch in diesem Fall nicht.

2.5 Synthese der Produkte

Stäbe aus dem anodisch zu oxidierenden Element (Te, Bi, Se, Sb, Pb) wurden auf folgende Weise dargestellt: Im Schutzgas-Handschuhkasten wurde das Element (evt. zuvor aufgereinigt, siehe Abschnitt 2.3) in Korundrinnen ($\sim 0,7 \text{ cm} \times 0,5 \text{ cm} \times 6,7 \text{ cm}$) gefüllt. Diese wurden vorsichtig in ein Schlenk-Rohr (Borosilicatglas, im Fall von Antimon Quarzglas) überführt, ohne dass die Substanz aus den Rinnen herausfiel, und das entsprechende Element an der Vakuum-Schutzgas-Apparatur im Argongegenstrom mit Hilfe eines Bunsenbrenners (im Fall von Antimon Sauerstoff/Erdgas-Brenner) zum Schmelzen gebracht. Nach Abkühlung wurde bei Bedarf im Schutzgas-Handschuhkasten erneut das Element in die Korundrinnen eingefüllt und der Vorgang des Schmelzens wiederholt.

Für alle Ansätze mit flüssigem Schwefeldioxid wurde Schmierpaste KEL-F[®] Voltalef[®] 90 verwendet. Soweit nicht anders vermerkt, wurde die zuvor im Vakuum ausgeheizte Elektrolysezelle mit PTFE-Hähnen (siehe Abschnitt 2.2.4) im Schutzgas-Handschuhkasten zusammengesetzt: Die Elektroden wurden mechanisch mit Schleifpapier von eventuellen, oberflächlichen Verunreinigungen befreit und am Ende mit einem Pinsel behandelt. Es wurden ein kleines Magnetührstäbchen und 80 mg bis 250 mg Leitsalz per Spatel (bzw. Kunststoffspritze) in jedes Zellabteil gegeben, sodass eine Lösung der ungefähren Konzentration 0,02 mol/L gewährleistet war. Bei Bedarf wurden größere Mengen an ionischen Flüssigkeiten mit Hilfe einer Pasteur-Pipette eingefüllt. Schwefeldioxid wurde mit einer Kühlmischung aus Ethanol/Trockeneis und Dichlormethan/Chloroform mit flüssigem Stickstoff im statischen Vakuum in die Zelle einkondensiert ($\sim 40 \text{ mL}$), sodass die Fritte zwischen beiden Zellabteilen zu einem Fünftel bis zu einem Viertel in der Höhe mit dem Lösungsmittel bedeckt war, sofern nichts anderes vermerkt wurde. Nach kurzem Rühren wurde über den Potentiostaten Spannung angelegt. Nach beendeter Reaktion wurden wenige mL des Lösungsmittels im Vakuum unter schwachem Rühren der Lösung behutsam entfernt, sodass ein Siedeverzug nicht auftreten konnte. Damit war eine Diffusion zwischen Anolyt und Katholyt über die Fritte der Zelle nicht mehr möglich.

Im Fall einer Elektrokristallisation wurden die Kristalle bei Bedarf mit einem langen Mikrolöffel im Argongegenstrom (bei SO_2 unter Kühlung auf $-35 \text{ }^\circ\text{C}$) unter äußerster Vorsicht von der Anodenoberfläche entfernt, sodass sich der Stab aus dem zu oxidierenden Element nicht aus der Halterung löste und in die Lösung fiel, und sehr zügig in ein kaltes Öl überführt (siehe Abschnitt 2.2.5). Ansonsten wurde zur Vermeidung eines Siedeverzuges das Lösungsmittel langsam, aber vollständig im Vakuum entfernt, die Elektrolysezelle wieder in den Schutzgas-Handschuhkasten transferiert und das Produkt dort mit einem Spatel mechanisch von der Elektrode entfernt.

2.5. Synthese der Produkte

Im dem Fall, dass das Produkt überwiegend in Lösung gegangen war, wurde der Anolyt unter Kühlung auf ca. -60 °C mit Hilfe einer Edelstahlkanüle unter Argondruck in ein H-Rohr überführt (siehe Abschnitt 2.2.4), im Vakuum auf ungefähr die Hälfte eingengt und für die Kristallisation ruhig stehengelassen, wobei der leere Schenkel permanent mit einem Gefäß, gefüllt mit kaltem Leitungswasser, gekühlt wurde. Bei Verwendung einer ionischen Flüssigkeit als Leitsalz wurde nach erfolgter Kristallisation die Lösung im H-Rohr im Vakuum auf ca. 1 mL eingengt. Dann erfolgte der Waschvorgang durch Filtration, Rückkondensation des Lösungsmittels in den anderen Schenkel und kurzes Rühren. Nachdem sich das Produkt wieder abgesetzt hatte, wurde erneut filtriert. Der Vorgang wurde dreimal wiederholt. Am Ende wurde das Lösungsmittel vollständig im Vakuum abgezogen, das Produkt getrocknet und im Schutzgas-Handschuhkasten aus dem H-Rohr entnommen.

Bei Elektrolysen in reinen ionischen Flüssigkeiten wurde eine kleine Zelle mit Quickfits verwendet (siehe Abschnitt 2.2.3). Die ionische Flüssigkeit wurde per Pasteur-Pipette eingefüllt ($\sim 15\text{ mL}$), sodass die Fritte zwischen beiden Zellabteilen vollständig in der Höhe bedeckt war. Nach beendeter Elektrolyse wurde die Zelle wieder in den Schutzgas-Handschuhkasten transferiert und der Anolyt per Pasteur-Pipette in ein Kulturröhrchen mit gasdichtem Schraubverschluss überführt. Pro Kristallansatz wurde ca. 1 mL dieser Lösung in ein H-Rohr überführt.

2.5 Synthese der Produkte

2.5.1 Darstellung von $(Te_7)(AsF_6)_2$

1. Ansatz:

Elektrolyt	Na(AsF ₆)/SO ₂
Spannung	6 V
Stromstärke (Beginn)	110 μA
Reaktionsdauer	6 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	Fritte zu ~1/3 mit SO ₂ bedeckt; rote Lösung → wenige dunkle Kristalle in rotem Pulver

2. Ansatz:

Elektrolyt	(BuMeIm)(AsF ₆)/CH ₂ Cl ₂
Spannung	6 V
Stromstärke (Beginn)	90 μA
Reaktionsdauer	2 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	Passivierung: schwarzer Überzug

3. Ansatz:

Elektrolyt	(BuMeIm)(AsF ₆)/SO ₂
Spannung	6 V
Stromstärke (Beginn)	1,1 mA
Reaktionsdauer	8 d
Ausbeute	120 mg (aus Elektrokristallisation), 30 mg (aus Lösung)
Besonderheiten	violette Lösung, auch Elektrokristallisation (dunkelbraun)

2.5.2 Darstellung von $(Te_7)(SbF_6)_2$

1. Ansatz:

Elektrolyt	Na(SbF ₆)/SO ₂
Spannung	8 V
Stromstärke (Beginn)	50 μA
Reaktionsdauer	2 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	Fritte komplett mit SO ₂ bedeckt; rote Lösung → wenige dunkle Kristalle in rotem Pulver

2. Ansatz:

Elektrolyt	Cs(SbF ₆)/SO ₂
Spannung	6 V
Stromstärke (Beginn)	120 μA
Reaktionsdauer	3 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	Fritte zu ~1/3 mit SO ₂ bedeckt; rote Lösung → wenige dunkle Kristalle in rotem Pulver

2.5. Synthese der Produkte

3. Ansatz:

Elektrolyt	(EtMeIm)(SbF ₆)/SO ₂
Spannung	6 V
Stromstärke (Beginn)	650 μA
Reaktionsdauer	8 d
Ausbeute	200 mg (aus Elektrokristallisation)
Besonderheiten	rotbraune Lösung, auch Elektrokristallisation (braun)

4. Ansatz:

Elektrolyt	(EtMeIm)(SbF ₆)
Spannung	4 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	240 μA
Reaktionsdauer	18 d
Ausbeute	20 mg/mL (aus SO ₂ -Lösung)
Besonderheiten	violette Lösung: Überschichtung mit SO ₂ → braunes Pulver; Überschichtung mit CH ₂ Cl ₂ → brauner Schaum; auch Elektrokrist. (schwarz)

5. Ansatz:

Elektrolyt	(EtMeIm)(SbF ₆)/CH ₂ Cl ₂ (~1:3)
Spannung	4 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	2 mA
Reaktionsdauer	6 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	Elektrokristallisation: schwarzgraue, halb feste Masse

2.5.3 Darstellung von (Te₄)(SbF₆)₂·2SO₂

Elektrolyt	Cs(Sb ₂ F ₁₁)/SO ₂
Spannung	4 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	170 μA
Reaktionsdauer	4 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	violette Lösung (auch Elektrokristallisation) → rote Kristalle

2.5.4 Darstellung von (Te₇)(NbF₆)₂

Elektrolyt	Cs(NbF ₆)/SO ₂
Spannung	6 V
Stromstärke (Beginn)	300 μA
Reaktionsdauer	3 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	Fritte zu ~1/2 mit SO ₂ bedeckt; rote Lösung (auch Elektrokristallisation) → wenige dunkle Kristalle in rotem Pulver

2.5 Synthese der Produkte

2.5.5 Darstellung von $(Te_4)(NbF_6)_2$

Elektrolyt	Cs(Nb ₂ F ₁₁)/SO ₂
Spannung	6 V
Stromstärke (Beginn)	320 μ A
Reaktionsdauer	2 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	Fritte zu \sim 1/2 mit SO ₂ bedeckt; rote Lösung (auch Elektrokristallisation) \rightarrow viele rote Kristalle

2.5.6 Darstellung von $(Te_7)(TaF_6)_2$

Elektrolyt	Cs(TaF ₆)/SO ₂
Spannung	6 V
Stromstärke (Beginn)	250 μ A
Reaktionsdauer	4 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	Fritte zu \sim 1/2 mit SO ₂ bedeckt; rote Lösung (auch Elektrokristallisation) \rightarrow wenige dunkle Kristalle in rotem Pulver

2.5.7 Darstellung von $(Te_x)(TaF_6)_y$

Elektrolyt	Cs(Ta ₂ F ₁₁)/SO ₂
Spannung	6 V
Stromstärke (Beginn)	280 μ A
Reaktionsdauer	5 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	Fritte zu \sim 1/2 mit SO ₂ bedeckt; rote, instabile Lösung (zwischenzeitlich auch Elektrokristallisation) \rightarrow graues Pulver

2.5.8 Darstellung von $(Te_x)(BiF_6)_y$

Elektrolyt	Cs(BiF ₆)/SO ₂
Spannung	4 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	100 μ A
Reaktionsdauer	4 w
Ausbeute	5 mg
Besonderheiten	Elektrokristallisation: dunkle Abscheidung

2.5. Synthese der Produkte

2.5.9 Versuchte Darstellung von $(Te_x)(PF_6)_y$

1. Ansatz:

Elektrolyt	K(PF ₆)/SO ₂
Spannung	6 V
Stromstärke (Beginn)	40 μA
Reaktionsdauer	1 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	Fritte zu ~1/2 mit SO ₂ bedeckt, kurzzeitig wenig rote Schlieren

2. Ansatz

Elektrolyt	(NBu ₄)(PF ₆)/SO ₂
Spannung	6 V
Stromstärke (Beginn)	1,1 mA
Reaktionsdauer	1 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	rote instabile Lösung → graues Pulver

2.5.10 Darstellung von $(Te_x)(BF_4)_y$

1. Ansatz:

Elektrolyt	(PPh ₄)(BF ₄)/SO ₂
Spannung	6 V
Stromstärke (Beginn)	1,2 mA
Reaktionsdauer	6 w
Ausbeute	8 mg
Besonderheiten	Elektrokristallisation: violette Kristalle

2. Ansatz:

Elektrolyt	(NBu ₄)(BF ₄)/SO ₂
Spannung	4 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	0,9 mA
Reaktionsdauer	4 w
Ausbeute	-
Besonderheiten	Elektrokristallisation: violette Kristalle

2.5.11 Darstellung von $(Te_x)(AlF_4)_y$

Elektrolyt	(NMe ₄)(AlF ₄)/SO ₂
Spannung	2 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	350 μA
Reaktionsdauer	6 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	Passivierung: schwarzer Überzug

2.5.12 Darstellung von $(Te_x)(SO_3F)_y$

Elektrolyt	(NEt ₄)(SO ₃ F)/SO ₂
Spannung	2 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	250 μA
Reaktionsdauer	4 w
Ausbeute	29 mg
Besonderheiten	Elektrokristallisation: rote Kristalle

2.5 Synthese der Produkte

2.5.13 Darstellung von $(Te_8)(CF_3SO_3)_2$

Elektrolyt	$(NBu_4)(CF_3SO_3)/SO_2$
Spannung	6 V
Stromstärke (Beginn)	490 μA
Reaktionsdauer	6 w
Ausbeute	36 mg
Besonderheiten	Elektrokristallisation: rote Kristalle

2.5.14 Darstellung von $(Te_6)(CF_3SO_3)_4$

Elektrolyt	$(EtMeIm)(CF_3SO_3)$
Spannung	4 V
Stromstärke (Beginn)	400 μA
Reaktionsdauer	3 w
Ausbeute	75 mg/mL
Besonderheiten	Überschichtung der violetten Lösung mit $SO_2 \rightarrow$ braune Kristalle

2.5.15 Darstellung von $(Te_x)(CF_3SO_3)_y$

1. Ansatz:

Elektrolyt	$(EtMeIm)(CF_3SO_3)/CH_2Cl_2$ (~1:4)
Spannung	6 V
Stromstärke (Beginn)	2 mA
Reaktionsdauer	12 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	Elektrode komplett aufgelöst, violettes Pulver in der violetten Lösung; nach Entfernung von CH_2Cl_2 rotbraune Lösung; Überschichtung mit SO_2 oder CH_2Cl_2 : orangefarbenes Pulver

2. Ansatz:

Elektrolyt	$(BuMeIm)(CF_3SO_3)/SO_2$ (~1:1)
Spannung	4 V
Stromstärke (Beginn)	3 mA
Reaktionsdauer	3 w
Ausbeute	-
Besonderheiten	Elektrode komplett aufgelöst, orangefarbenes Pulver in der violetten Lösung

2.5. Synthese der Produkte

2.5.16 Darstellung von $(Te_x)(C_2F_5SO_3)_y$

Elektrolyt	$(EtMeIm)(C_2F_5SO_3)/SO_2$ (~1:3)
Spannung	4 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	10 mA
Reaktionsdauer	6 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	Elektrode komplett aufgelöst, violette Kristalle mit goldfarbenem Glanz in der violetten Lösung

2.5.17 Darstellung von $(Te_4)(C_2F_4HSO_3)_2$

Elektrolyt	$(EtMeIm)(C_2F_4HSO_3)/SO_2$
Spannung	3 V – 5 V
Stromstärke (Beginn)	150 μ A
Reaktionsdauer	8 d
Ausbeute	40 mg
Besonderheiten	Elektrokristallisation: violette Kristalle

2.5.18 Darstellung von $(Te_4)(C_4F_9SO_3)_2$

1. Ansatz:

Elektrolyt	$(HexMeIm)(C_4F_9SO_3)/SO_2$
Spannung	4 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	160 μ A
Reaktionsdauer	3 w
Ausbeute	-
Besonderheiten	Elektrokristallisation: violette Kristalle

2. Ansatz:

Elektrolyt	$(HexMeIm)(C_4F_9SO_3)/SO_2$ (~1:1)
Spannung	2 V – 4,5 V
Stromstärke (Beginn)	1 mA
Reaktionsdauer	4 w
Ausbeute	-
Besonderheiten	Elektrode komplett aufgelöst, violette Kristalle in der violetten Lösung; nach Entfernung von SO_2 tiefviolette, extrem viskose Lösung

2.5 Synthese der Produkte

2.5.19 Darstellung von $(Te_x)(C_6F_5SO_3)_y$

1. Ansatz:

Elektrolyt	$(EtMeIm)(C_6F_5SO_3)/SO_2$
Spannung	5 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	390 μ A
Reaktionsdauer	15 d
Ausbeute	70 mg
Besonderheiten	braune Suspension (auch Elektrokristallisation) \rightarrow braunes Pulver

2. Ansatz:

Elektrolyt	$(BuMeIm)(C_6F_5SO_3)$
Spannung	6 V
Stromstärke (Beginn)	320 μ A
Reaktionsdauer	4 w
Ausbeute	-
Besonderheiten	Elektrolyse bei +60 °C (Ölbad), violette, instabile Lösung

3. Ansatz:

Elektrolyt	$(BuMeIm)(C_6F_5SO_3)/SO_2$ (~1:1)
Spannung	6 V
Stromstärke (Beginn)	5,5 mA
Reaktionsdauer	10 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	Elektrode komplett aufgelöst, anfangs violette Lösung am Ende braun mit viel grauem Niederschlag

4. Ansatz:

Elektrolyt	$(BuMeIm)(C_6F_5SO_3)/CH_2Cl_2$ (~1:3)
Spannung	4 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	1,5 mA
Reaktionsdauer	3 w
Ausbeute	-
Besonderheiten	Elektrode komplett aufgelöst, anfangs violette Lösung am Ende braune Suspension

2.5.20 Darstellung von $(Te_x)(CF_3C_6F_4SO_3)_y$

Elektrolyt	$(BuMeIm)(CF_3C_6F_4SO_3)/SO_2$
Spannung	5 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	340 μ A
Reaktionsdauer	14 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	Elektrokristallisation (dunkle Kristalle)

2.5. Synthese der Produkte

2.5.21 Darstellung von $(Te_x)[C_6H_3(CF_3)_2SO_3]_y$

Elektrolyt	$(BuMeIm)[C_6H_3(CF_3)_2SO_3]/SO_2$
Spannung	6 V
Stromstärke (Beginn)	220 μ A
Reaktionsdauer	7 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	leicht violette Lösung, auch Passivierung

2.5.22 Darstellung von $(Te_x)[N(SO_2F)_2]_y$

1. Ansatz:

Elektrolyt	$K[N(SO_2F)_2]/SO_2$
Spannung	4 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	90 μ A
Reaktionsdauer	7 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	Elektrokristallisation: rote Kristalle

2. Ansatz:

Elektrolyt	$(EtMeIm)[N(SO_2F)_2]/SO_2$ (~1:3)
Spannung	2 V – 4 V
Stromstärke (Beginn)	2 mA
Reaktionsdauer	10 d
Ausbeute	290 mg/mL
Besonderheiten	Elektrokristallisation: gelbbraune Abscheidung; nach Entfernung von SO_2 Suspension; Übersichtung mit $SO_2 \rightarrow$ gelbbraunes Pulver

2.5.23 Darstellung von $(Te_8)[N(SO_2CF_3)_2]_2$

1. Ansatz:

Elektrolyt	$(NBu_4)[N(SO_2CF_3)_2]/SO_2$
Spannung	4 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	370 μ A
Reaktionsdauer	4 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	rote Lösung \rightarrow violette Kristalle (auch Elektrokristallisation)

2. Ansatz:

Elektrolyt	$(NBu_3Me)[N(SO_2CF_3)_2]/SO_2$
Spannung	6 V
Stromstärke (Beginn)	280 μ A
Reaktionsdauer	3 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	rote Lösung \rightarrow rotes Pulver (auch Elektrokristallisation)

2.5 Synthese der Produkte

3. Ansatz:

Elektrolyt	(NBu ₃ Me)[N(SO ₂ CF ₃) ₂]
Spannung	6 V
Stromstärke (Beginn)	250 μA
Reaktionsdauer	15 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	Elektrolyse bei +50 °C (Ölbad); violette Lösung: Überschichtung mit CH ₂ Cl ₂ durch langsames Hineindiffundieren → violette Kristalle

2.5.24 Darstellung von (Te₄)[N(SO₂CF₃)₂]₂·SO₂

Elektrolyt	(NBu ₃ Me)[N(SO ₂ CF ₃) ₂]/SO ₂ (~1:1)
Spannung	3 V – 4 V
Stromstärke (Beginn)	1,4 mA
Reaktionsdauer	14 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	Elektrode komplett aufgelöst, violette Kristalle in der violetten Lösung

2.5.25 Darstellung von (Te₄)[N(SO₂CF₃)₂]₂·CH₂Cl₂

1. Ansatz:

Elektrolyt	(NBu ₃ Me)[N(SO ₂ CF ₃) ₂]/CH ₂ Cl ₂ (~1:1)
Spannung	4 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	490 μA
Reaktionsdauer	4 w
Ausbeute	-
Besonderheiten	Elektrode komplett aufgelöst, violette Kristalle in der violetten Lösung

2. Ansatz:

Elektrolyt	-
Spannung	-
Stromstärke (Beginn)	-
Reaktionsdauer	-
Ausbeute	120 mg/mL
Besonderheiten	Überschichtung der violetten Lösung aus 2.5.24 (nach Entfernung von SO ₂) mit CH ₂ Cl ₂ → violette Kristalle

2.5. Synthese der Produkte

2.5.26 Darstellung von $(Te_4)[N(SO_2CF_3)_2]_2 \cdot CHCl_3$

1. Ansatz:

Elektrolyt	$(NBu_3Me)[N(SO_2CF_3)_2]/CHCl_3$ (~1:6)
Spannung	5 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	70 μ A
Reaktionsdauer	7 w
Ausbeute	400 mg
Besonderheiten	violette Lösung (auch Elektrokristallisation) mit viel violetterm Pulver und wenigen violetten Kristallen

2. Ansatz:

Elektrolyt	-
Spannung	-
Stromstärke (Beginn)	-
Reaktionsdauer	-
Ausbeute	-
Besonderheiten	Überschichtung der violetten Lösung aus 2.5.24/25 (nach Entfernung von SO_2/CH_2Cl_2) mit $CHCl_3 \rightarrow$ violetterm Pulver

2.5.27 Darstellung von $(Te_4)[N(SO_2C_2F_5)_2]_2$

Elektrolyt	$(EtMeIm)[N(SO_2C_2F_5)_2]_2/SO_2$
Spannung	3 V – 5 V
Stromstärke (Beginn)	220 μ A
Reaktionsdauer	4 d
Ausbeute	100 mg
Besonderheiten	violette Lösung (auch Elektrokristallisation) \rightarrow violette Kristalle

2.5.28 Darstellung von $(Te_x)[N(SO_2C_4F_9)_2]_y$

Elektrolyt	$K[N(SO_2C_4F_9)_2]/SO_2$
Spannung	4 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	40 μ A
Reaktionsdauer	1 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	Passivierung (dunkel), leicht violette Lösung \rightarrow rotes Pulver

2.5 Synthese der Produkte

2.5.29 Darstellung von $(Te_4)[N(SO_2C_6F_5)_2]_2$

Elektrolyt	$(BuMeIm)[N(SO_2C_6F_5)_2]/SO_2$
Spannung	5 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	110 μ A
Reaktionsdauer	4 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	rote Lösung (auch Elektrokristallisation) → rote Kristalle

2.5.30 Darstellung von $(Te_x)[N(SO_2)_2C_3F_6]_y$

Elektrolyt	$(NBu_4)[N(SO_2)_2C_3F_6]/SO_2$
Spannung	4 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	140 μ A
Reaktionsdauer	17 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	Elektrokristallisation: viel graue Abscheidung, teilweise violett

2.5.31 Darstellung von $(Te_x)[CH(SO_2CF_3)_2]_y$

Elektrolyt	$(NBu_4)[CH(SO_2CF_3)_2]/SO_2$
Spannung	5 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	300 μ A
Reaktionsdauer	9 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	leicht braune Lösung und Elektrokristallisation: viel dunkle Abscheidung

2.5.32 Darstellung von $(Te_4)[C(SO_2CF_3)_3]_2$

Elektrolyt	$(BuMeIm)[C(SO_2CF_3)_3]/SO_2$
Spannung	4 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	110 μ A
Reaktionsdauer	7 d
Ausbeute	20 mg
Besonderheiten	violette Lösung (auch Elektrokristallisation) → rote Kristalle

2.5. Synthese der Produkte

2.5.33 Darstellung von $(Te_x)(BF_3CF_3)_y$

1. Ansatz:

Elektrolyt	$(EtMeIm)(BF_3CF_3)/SO_2$
Spannung	3 V – 4 V
Stromstärke (Beginn)	420 μA
Reaktionsdauer	6 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	braune Lösung (auch Elektrokristallisation) → braunes Pulver

2. Ansatz:

Elektrolyt	$(EtMeIm)(BF_3CF_3)/SO_2$ (~1:6)
Spannung	2 V – 4 V
Stromstärke (Beginn)	1 mA
Reaktionsdauer	3 w
Ausbeute	-
Besonderheiten	Elektrode komplett aufgelöst, braune Lösung mit braunem Pulver; nach Entfernung von SO_2 dunkelbraune, extrem viskose Lösung

2.5.34 Darstellung von $(Te_x)\{B[C_6H_3(CF_3)_2]_4\}_y$

Elektrolyt	$Na\{B[C_6H_3(CF_3)_2]_4\}/SO_2$
Spannung	5 V
Stromstärke (Beginn)	210 μA
Reaktionsdauer	4 w
Ausbeute	-
Besonderheiten	braune Suspension (auch Elektrokristallisation) → braunes Pulver

2.5.35 Darstellung von $(Te_x)[B(C_6F_5)_4]_y$

Elektrolyt	$Li[B(C_6F_5)_4]/SO_2$
Spannung	5 V
Stromstärke (Beginn)	130 μA
Reaktionsdauer	4 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	rote Lösung → brauner Schaum

2.5 Synthese der Produkte

2.5.36 Darstellung von $(Te_x)\{CN[B(C_6F_5)_3]_2\}_y$

Elektrolyt	$K\{CN[B(C_6F_5)_3]_2\} \cdot xEt_2O/SO_2$
Spannung	6 V
Stromstärke (Beginn)	100 μA
Reaktionsdauer	4 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	rote Lösung \rightarrow braunes Pulver

2.5.37 Darstellung von $(Te_x)\{NH_2[B(C_6F_5)_3]_2\}_y$

Elektrolyt	$Na\{NH_2[B(C_6F_5)_3]_2\} \cdot xEt_2O/SO_2$
Spannung	6 V
Stromstärke (Beginn)	70 μA
Reaktionsdauer	8 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	braune Suspension \rightarrow braunes Pulver

2.5.38 Darstellung von $(Te_x)\{C[CNB(C_6F_5)_3]_3\}_y$

Elektrolyt	$K\{C[CNB(C_6F_5)_3]_3\}/SO_2$
Spannung	3 V – 4 V
Stromstärke (Beginn)	100 μA
Reaktionsdauer	5 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	braune Lösung \rightarrow braune Kristalle; Überschichtung mit $CHCl_3$ \rightarrow braunes Pulver

2.5.39 Darstellung von $(Te_4)\{Al[OC(CF_3)_3]_4\}_2$

Elektrolyt	$Li\{Al[OC(CF_3)_3]_4\}/SO_2$
Spannung	4 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	250 μA
Reaktionsdauer	5 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	violette Lösung \rightarrow violetter Schaum

2.5. Synthese der Produkte

2.5.40 Versuchte Darstellung von $(Te_x)\{Al[OC(Me)(CF_3)_2]_4\}_y$

Elektrolyt	$Cs\{Al[OC(Me)(CF_3)_2]_4\}/SO_2$
Spannung	4 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	50 μ A
Reaktionsdauer	3 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	violette, instabile Lösung → schwarzes Pulver

2.5.41 Darstellung von $(Te_x)(ClO_4)_y$

Elektrolyt	$(NHex_4)(ClO_4)/SO_2$
Spannung	6 V
Stromstärke (Beginn)	1,2 mA
Reaktionsdauer	4 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	Passivierung: violetter Überzug

2.5.42 Darstellung von $(Te_x)(CB_{11}H_6Cl_6)_y$

Elektrolyt	$(NMe_4)(CB_{11}H_6Cl_6)/SO_2$
Spannung	3 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	60 μ A
Reaktionsdauer	12 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	leicht braune Lösung, auch Passivierung: brauner und violetter Überzug

2.5.43 Darstellung von $(Se_x)(AsF_6)_y$

Elektrolyt	$Na(AsF_6)/SO_2$
Spannung	6 V
Stromstärke (Beginn)	70 μ A
Reaktionsdauer	2 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	Fritte vollständig mit SO_2 bedeckt; Bestrahlung mit 150 W-Lampe; grüne Lösung → grünes, amorphes Pulver

2.5 Synthese der Produkte

2.5.44 Darstellung von $(Se_x)(SbF_6)_y$

1. Ansatz:

Elektrolyt	Cs(SbF ₆)/SO ₂
Spannung	6 V
Stromstärke (Beginn)	170 μA
Reaktionsdauer	3 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	Fritte vollständig mit SO ₂ bedeckt; Bestrahlung mit 150 W-Lampe; grüne Lösung → grünes, amorphes Pulver

2. Ansatz:

Elektrolyt	(EtMeIm)(SbF ₆)
Spannung	4 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	380 μA
Reaktionsdauer	3 w
Ausbeute	-
Besonderheiten	grünbraune Lösung; Überschichtung mit CH ₂ Cl ₂ → graubraunes, amorphes Pulver

2.5.45 versuchte Darstellung von $(Se_x)(NbF_6)_y$

Elektrolyt	Cs(NbF ₆)/SO ₂
Spannung	6 V
Stromstärke (Beginn)	190 μA
Reaktionsdauer	5 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	Fritte vollständig mit SO ₂ bedeckt; Bestrahlung mit 150 W-Lampe; leicht grüne, instabile Lösung → rotes Pulver

2.5.46 versuchte Darstellung von $(Se_x)(TaF_6)_y$

Elektrolyt	Cs(TaF ₆)/SO ₂
Spannung	6 V
Stromstärke (Beginn)	60 μA
Reaktionsdauer	7 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	Fritte vollständig mit SO ₂ bedeckt; Bestrahlung mit 150 W-Lampe; leicht grüne, instabile Lösung → rotes Pulver

2.5. Synthese der Produkte

2.5.47 Darstellung von $(Se_x)\{Al[OC(CF_3)_3]_4\}_y$

Elektrolyt	$Li\{Al[OC(CF_3)_3]_4\}/SO_2$
Spannung	6 V
Stromstärke (Beginn)	380 μA
Reaktionsdauer	3 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	Fritte vollständig mit SO_2 bedeckt; Bestrahlung mit 150 W-Lampe; grüne Lösung \rightarrow grüner Schaum

2.5.48 Darstellung von $(Bi_5)(AsF_6)_3$

1. Ansatz:

Elektrolyt	$Na(AsF_6)/SO_2$
Spannung	6 V
Stromstärke (Beginn)	110 μA
Reaktionsdauer	4 w
Ausbeute	91 mg
Besonderheiten	Fritte zu $\sim 1/2$ mit SO_2 bedeckt; Elektrokristallisation: braune Abscheidung

2. Ansatz:

Elektrolyt	$(BuMeIm)(AsF_6)/SO_2 (\sim 1:1)$
Spannung	3 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	1,7 mA
Reaktionsdauer	3 w
Ausbeute	260 mg/mL
Besonderheiten	Elektrode komplett aufgelöst, anfänglich grüne Lösung am Ende braun mit grünem Pulver; nach Entfernung von SO_2 grünbraune Lösung; Überschichtung mit SO_2 oder $CH_2Cl_2 \rightarrow$ braunes Pulver

2.5.49 Darstellung von $(Bi_5)(SbF_6)_3$

1. Ansatz:

Elektrolyt	$Cs(SbF_6)/SO_2$
Spannung	3,5 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	90 μA
Reaktionsdauer	2 w
Ausbeute	54 mg
Besonderheiten	Fritte zu $\sim 1/3$ mit SO_2 bedeckt; Elektrokristallisation: braune Abscheidung

2. Ansatz:

Elektrolyt	$(EtMeIm)(SbF_6)$
Spannung	4 V – 5 V
Stromstärke (Beginn)	200 μA
Reaktionsdauer	18 d
Ausbeute	110 mg/mL
Besonderheiten	grünbraune Lösung; Überschichtung mit SO_2 oder $CH_2Cl_2 \rightarrow$ braunes Pulver

2.5 Synthese der Produkte

2.5.50 Darstellung von $(Bi_5)(TaF_6)_3$

Elektrolyt	Cs(TaF ₆)/SO ₂
Spannung	3,5 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	90 μA
Reaktionsdauer	6 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	Fritte zu ~1/3 mit SO ₂ bedeckt; Passivierung: brauner Überzug

2.5.51 Darstellung von $[Bi_5(SO_2)_3]\{Al[OC(CF_3)_3]_4\}_3$

Elektrolyt	Li{Al[OC(CF ₃) ₃] ₄ }/SO ₂
Spannung	3 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	190 μA
Reaktionsdauer	3 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	braune Lösung → brauner Schaum

2.5.52 Darstellung von $(Bi_5)\{B[C_6H_3(CF_3)_2]_4\}_3$

Elektrolyt	Na{B[C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂] ₄ }/SO ₂
Spannung	2 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	60 μA
Reaktionsdauer	8 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	Passivierung: hellbrauner Überzug; hellbraune Lösung

2.5.53 Darstellung von $(Bi_5)[B(C_6F_5)_4]_3$

Elektrolyt	Li[B(C ₆ F ₅) ₄]/SO ₂
Spannung	2 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	80 μA
Reaktionsdauer	7 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	Passivierung: brauner Überzug; leicht braune Lösung → hochviskoses Öl

2.5. Synthese der Produkte

2.5.54 Darstellung von $(Bi_5)\{CN[B(C_6F_5)_3]_2\}_3$

Elektrolyt	$K\{CN[B(C_6F_5)_3]_2\} \cdot xEt_2O/SO_2$
Spannung	4 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	80 μ A
Reaktionsdauer	5 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	Passivierung: brauner Überzug; leicht braune Lösung → hochviskoses Öl

2.5.55 Darstellung von $(Bi_5)\{C[CNB(C_6F_5)_3]_3\}_3$

Elektrolyt	$K\{C[CNB(C_6F_5)_3]_3\}/SO_2$
Spannung	3 V – 6 V
Stromstärke (Beginn)	100 μ A
Reaktionsdauer	6 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	gelbliche Lösung, orangefarbene Abscheidung auf Anode

2.5.56 Darstellung von $(Bi_5)(CB_{11}H_6Cl_6)_3$

Elektrolyt	$(NMe_4)(CB_{11}H_6Cl_6)/SO_2$
Spannung	3 V – 4,5 V
Stromstärke (Beginn)	80 μ A
Reaktionsdauer	4 d
Ausbeute	-
Besonderheiten	bräunliche Lösung, Passivierung: brauner Überzug

3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1 Tellurpolykationen mit komplexen Fluoriden

Von den sehr starken Lewis-Säuren AsF_5 und SbF_5 ^[3] leiten sich die oktaedrisch gebauten Anionen AsF_6^- und SbF_6^- ab. In der Literatur sind bereits mehrere Polykationen des Tellurs mit diesen Anionen beschrieben worden, die durch Oxidation des Elements mit den entsprechenden Pentafluoriden in flüssigem Schwefeldioxid erhalten wurden (siehe auch Abschnitt 1.4).^[4] Im Rahmen dieser Arbeit sollen Hexafluoridoarsenate und -antimonate als Leitsalze bei der elektrochemischen Oxidation von Tellur eingesetzt werden.

Das kommerziell verfügbare Salz $\text{Na}(\text{AsF}_6)$ löst sich allerdings nur sehr mäßig in flüssigem Schwefeldioxid. Um einen akzeptablen Stromfluss zu gewährleisten, war es erforderlich, dass die Fritte zwischen beiden Abteilen der Elektrolysezelle zu mind. 1/3 in der Höhe mit Lösungsmittel bedeckt war. Dies resultierte bei einer angelegten Spannung von 6 V in einer anfänglichen Stromstärke von 110 μA und der augenblicklichen Bildung von rotvioletten Schlieren am Tellurstab, der als Anode fungierte (siehe Abbildung 3.1). Die sehr hohe Spannung von 6 V ist theoretisch in der Lage, das Anion zu zersetzen. So beträgt das Normalpotential für $\text{F}_2/2\text{HF}$ in saurer Lösung 3,05 V^[3] und das zu AsF_6^- analoge Ion PF_6^- im Salz $(\text{NBu}_4)(\text{PF}_6)$ wird ab 3,5 V zerlegt, wie cyclovoltammetrische Messungen in Propionitril zeigen konnten.^[65] Allerdings muss in Betracht gezogen werden, dass zum einen Schwefeldioxid ein aprotisches Lösungsmittel ist, was in einem hohen Widerstand der Lösung resultiert. Folglich tritt ein Ohmscher Spannungsabfall auf^[65]:

$$E(t) = E_{\text{vorg.}}(t) - i(t)R$$

mit $E(t)$: reales Potential, $E_{\text{vorg.}}(t)$: vorgegebenes Potential, $i(t)$: Strom, R : Ohmscher Widerstand.

Zum anderen führt die feinporige P4-Fritte zwischen beiden Abteilen der Elektrolysezelle zu einer verminderten Diffusion der Ionen in der Lösung.^[66] Diese beiden Effekte zusammen bewirken, dass die reale Spannung deutlich unter der angelegten von 6 V liegt. Für diese Tatsache spricht auch, dass wie bereits in Abschnitt 1.1 erwähnt, Tellurpolykationen nur in Gegenwart von WCA beständig sind. Bei einer zu hohen Spannung und damit verbundener Zersetzung des Hexafluoridoarsenations ist sicherlich davon auszugehen, dass das Produkt kein WCA mehr darstellt und folglich auch die Tellurpolykationen nicht mehr stabilisiert werden. Die tiefrote, sehr beständige Lösung spricht jedoch nicht dafür.

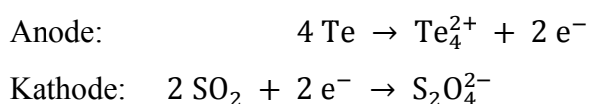


Abb. 3.1: Elektrolyse von Tellur mit $\text{Na}(\text{AsF}_6)$ als Leitsalz in flüssigem SO_2 nach einigen Tagen.

Die violette Färbung des Anolyts rührte wahrscheinlich von Te_4^{2+} -Ionen her, wie schon früher berichtet wurde.^[67]

Am Graphitstab, der als Kathode fungierte, schied sich im Laufe der Elektrolyse ein hellgelber Feststoff ab, wie auch in Abbildung 3.1 im linken Abteil direkt oberhalb des Lösungsmittelstandes erkennbar ist. Während im Raman-Spektrum nur überwiegend Fluoreszenz beobachtet wurde, was eventuell auf die Instabilität der Probe im Laserstrahl zurückzuführen ist, zeigten IR-spektroskopische Untersuchungen, dass es sich hierbei möglicherweise um Natriumdithionit $\text{Na}_2(\text{S}_2\text{O}_4)$ handelte. Abbildung 3.2 zeigt das entsprechende Spektrum in KBr. Bei 515 und 1066 cm^{-1} ist jeweils eine starke Bande mit Schulter erkennbar, die charakteristisch für das Dithionit ist.^[68] Die Werte stimmen nicht exakt mit denen aus der Literatur überein, da im letzteren Fall in Nujol gemessen wurde. Die restlichen detektierten Banden können nicht zugeordnet werden, es hat sich wohl neben Natriumdithionit noch mindestens eine weitere Verbindung gebildet, die nicht identifiziert werden konnte.

Zusammenfassend können die an den Elektroden abgelaufenen Reaktionen daher wie folgt aufgestellt werden:



3.1 Tellurpolykationen mit komplexen Fluoriden

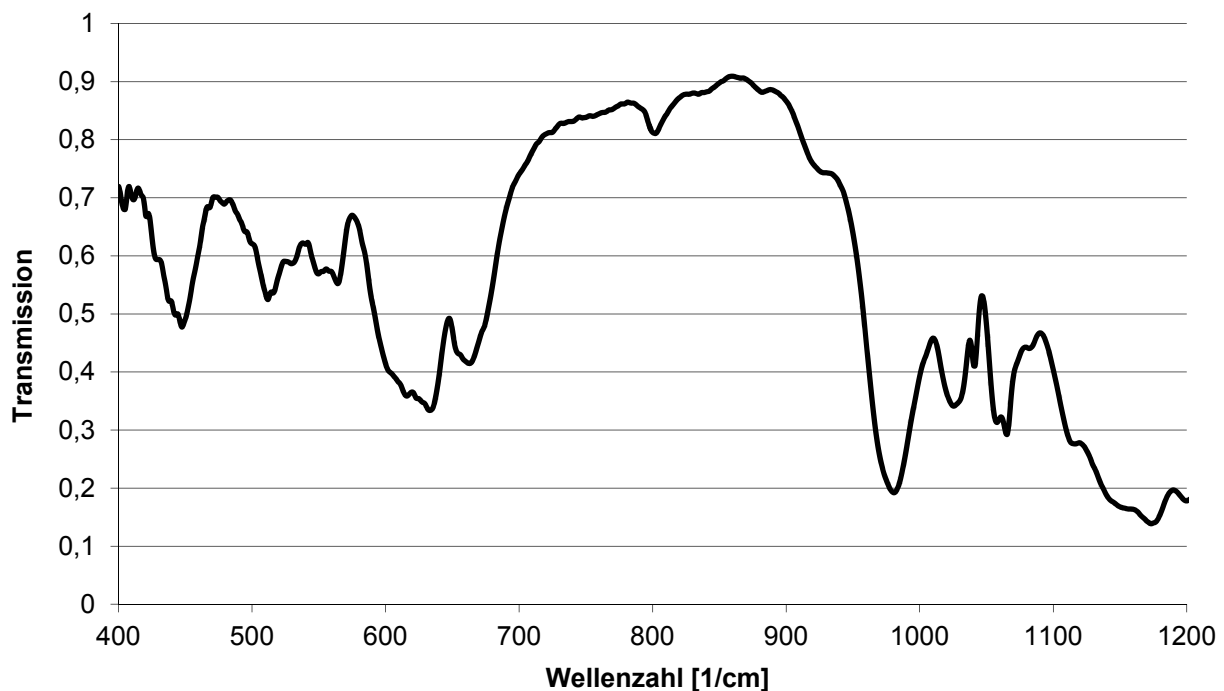
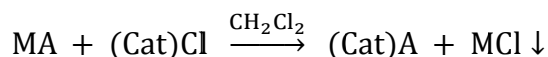


Abb. 3.2: IR-Spektrum der kathodischen Abscheidung aus dem Experiment mit $\text{Na}(\text{AsF}_6)$ als Leitsalz in SO_2 , aufgenommen als KBr-Pressling.

Sobald die Stromstärke auf unter $50 \mu\text{A}$ gefallen war, wurde der Anolyt mittels Edelstahlkanüle unter Argonüberdruck in ein H-Rohr überführt und dessen leerer Schenkel mit Leitungswasser gekühlt. Das Wasser ist geringfügig kälter als die Umgebungsluft, sodass das Schwefeldioxid der Lösung sehr langsam über Tage in den anderen Schenkel kondensiert wird. Dadurch wird die Lösung allmählich aufkonzentriert, bis das Löslichkeitsprodukt des Tellurpolykationsalzes überschritten ist und es daher ausfällt. Im Fall des Hexafluoridoarsenations entstand ein roter, mikrokristalliner Niederschlag im weißen Pulver von nicht umgesetztem Leitsalz, der von wenigen dunklen, größeren Kristallen durchsetzt war. Von einem solchen Exemplar wurde bei einer Temperatur von 123 K die Intensität der Beugungsreflexe gemessen. Die ermittelten Gitterkonstanten betragen $a = 16,2198(5) \text{ \AA}$, $b = 11,2882(4) \text{ \AA}$ und $c = 9,6521(3) \text{ \AA}$. Diese können der bereits in der Literatur beschriebenen Verbindung $(\text{Te}_7)(\text{AsF}_6)_2$ zugeordnet werden, die 1996 von Kolis et al. durch Reaktion von $(\text{Te}_4)(\text{AsF}_6)_2$ mit Eisenpentacarbonyl dargestellt wurde.^[69] Offensichtlich liegt in der Lösung ein Gleichgewicht aus mehreren Tellurpolykationen vor, das zur Bildung von Te_7^{2+} aus Te_4^{2+} führt, möglicherweise durch Disproportionierung.

Das eingesetzte $\text{Na}(\text{AsF}_6)$ lässt sich durch Anionenmetathese in ein Salz mit einem organischen Kation überführen. Metathesereaktionen dieser Art unter Ausfällung und Abtrennung eines Alkali-

metallhalogenids sind in der Literatur beschrieben, auch zur Darstellung von ionischen Flüssigkeiten.^[37]



mit M: Alkalimetallion, Cat: 1-Alkyl-3-methylimidazoliumion, A: komplexes Anion.

Die Triebkraft hinter diesen Reaktionen ist der Ausfall des in Dichlormethan unlöslichen Alkalimetallchlorids MCl, während die ionische Flüssigkeit AX mit dem Lösungsmittel vollständig mischbar ist. Diese Syntheseroute wurde noch modifiziert, indem exakt äquimolare Mengen an Edukten eingesetzt wurden, wie es auch schon früher durchgeführt wurde.^[38] (BuMeIm)(AsF₆), eine in der Literatur als RTIL beschriebene Verbindung^[70], konnte so quantitativ aus dem entsprechenden Natriumsalz in einer für die Ansprüche dieser Arbeit ausreichenden Reinheit gewonnen werden. Schwefeldioxid ist mit einer Dielektrizitätskonstante von $\epsilon = 16$ ^[71] etwas polarer als Dichlormethan ($\epsilon = 8,9$ ^[9]) und daher wie erwartet vollständig mischbar mit der IL (BuMeIm)(AsF₆). Dessen hervorragende Löslichkeit in SO₂, verglichen mit der von Na(AsF₆), resultierte im Versuch als Leitsalz bei einer angelegten Spannung von 6 V in einer anfänglichen Stromstärke von 1,1 mA, also exakt zehnmal so hoch wie beim Ansatz mit dem entsprechenden Natriumsalz. Hier bildeten sich zunächst keine violetten, sondern sehr dunkle, fast schwarz erscheinende Schlieren an der Anode. Mit fortschreitender Elektrolysedauer färbte sich der Anolyt aber auch hier tiefviolett, was wieder auf ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Tellurpolykationen in der Lösung hindeutet.

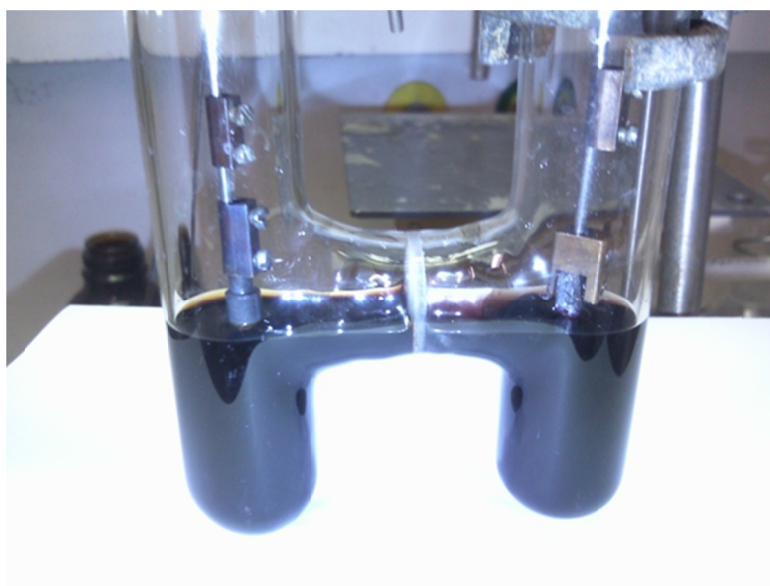


Abb. 3.3: Elektrolyse von Tellur mit (BuMeIm)(AsF₆) als Leitsalz in flüssigem SO₂ nach einem Tag.

Aufgrund der durch die hohe Stromstärke bedingten enormen Stoffumsetzung schied sich das Produkt hierbei zusätzlich schon direkt auf der Telluroberfläche als dunkelbrauner, teilweise nadelig-kristalliner Überzug ab. Der Katholyt nahm im Laufe der Zeit von gelb über grün und blau bis braun und letztlichem Ausfall einer schwarzen, voluminösen Masse nahezu alle Farben an (siehe Abbildung 3.3). Dies rührt von der Entladung der (BuMeIm)-Kationen her, bei denen organische Radikale gebildet werden^[72], die wahrscheinlich zusätzlich durch SO₂ solvatisiert sind und möglicherweise auch mit dem Graphit der Elektrode reagieren.

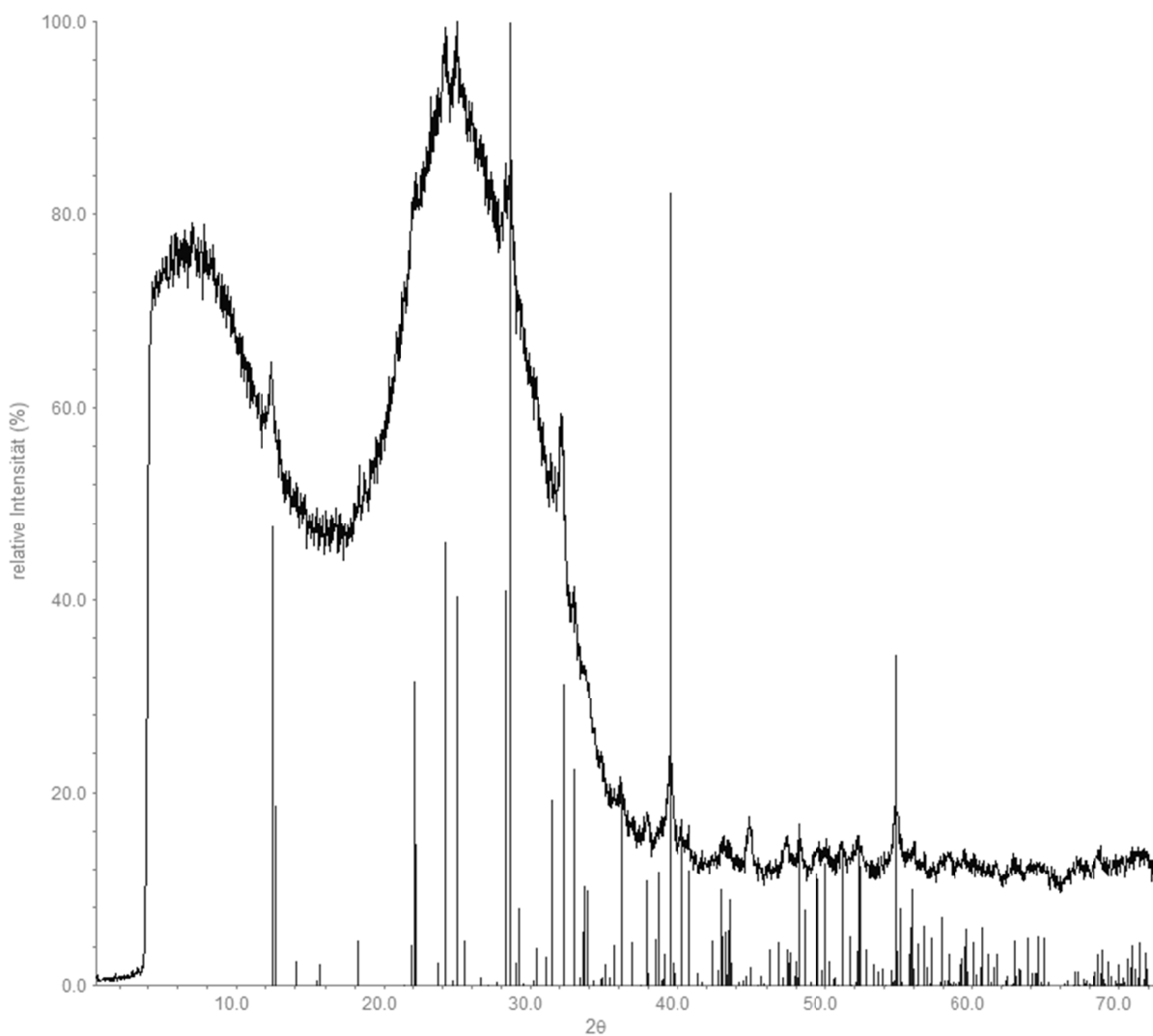


Abb. 3.4: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von $(\text{Te}_7)(\text{AsF}_6)_2$ mit den aus der Einkristallstrukturanalyse berechneten Reflexen.

Das Produkt auf der Anode wurde nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum im Schutzgas-Handschuhkasten mechanisch von der Telluroberfläche entfernt. Von dieser Substanz wurde ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen, welches in Abbildung 3.4 gezeigt ist. Die

3.1 Tellurpolykationen mit komplexen Fluoriden

berechneten Reflexe stammen aus der Einkristallstrukturanalyse von Kolis.^[69] Es ist zu erkennen, dass bei kleineren Beugungswinkeln die einzelnen Reflexe aus einem sehr stark erhöhten Untergrund herausragen. Diese sind als Hinweis auf einen zumindest teilweise amorphen Charakter der Substanz zu deuten. Die Probe kann dabei auf zwei Arten amorph geworden sein: Zum einen sind Elektrokristallisationen sehr komplexe, oft kritische Vorgänge, weil ein Ladungs- und Materieaustausch gleichzeitig stattfindet. Die Oberfläche der Anode ist polykristallin, weist keine einheitliche kristallographische Orientierung auf, wodurch nicht immer Einkristalle entstehen. Da die Stromstärke während der Elektrolyse nicht konstant ist, ist auch eine konstante Diffusionsgeschwindigkeit und ein konstanter Ladungstransport nicht gewährleistet, wodurch die Wachstums geschwindigkeit ständig variiert. Außerdem kann schon ein kleiner Temperaturgradient innerhalb der Elektrolysezelle die Kristallisation negativ beeinflussen.^[66] Weiterhin neigen Verbindungen wie Tellurpolykationen dazu, unter dem großen Druck beim Verreiben im Mörser ihre Kristallinität zu verlieren. Bei dem alternativen Versuch, die Substanz nicht im verriebenen Zustand in einer 0,3 mm-Kapillare, sondern nahezu unzerkleinert in einer Kapillare mit einem Durchmesser von 1,0 mm zu vermessen, wurde jedoch ein Diffraktogramm von noch schlechterer Qualität erhalten. Abgesehen von dem erhöhten Untergrund stimmt das gemessene Pulverdiffraktogramm jedoch recht gut mit dem berechneten überein. Nur zwei etwas intensivere Reflexe bei Beugungswinkeln von $44,8^\circ$ und $47,4^\circ$ können nicht zugeordnet werden. Nach der Suche in der Datenbank JCPDS handelt es sich hierbei wahrscheinlich nicht um elementares Tellur. Die Identität der geringen Verunreinigung bleibt ungeklärt.

Der nach der vollständigen Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum in der Elektrolysezelle verbliebene violette Rückstand aus dem Anolyten löste sich wieder in SO_2 . Der Kristallisationsansatz im H-Rohr lieferte ebenso wie die Elektrokristallisation auch in diesem Fall ein dunkelbraunes Produkt. Hierbei handelte es sich wieder um $(\text{Te}_7)(\text{AsF}_6)_2$, wie das XRD zeigen konnte.

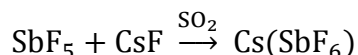
Auch in Dichlormethan sind bereits polykationische Cluster dargestellt worden, so etwa die Verbindung $(\text{Bi}_5)(\text{GaCl}_4)_3$ ^[10] und auch das Phosphorpolykation P_9^+ .^[5] Wie bereits erwähnt, ist CH_2Cl_2 ebenfalls ein polareres Lösungsmittel und wie SO_2 koordiniert es nur schwach. Daher bot es sich an, die Elektrolyse auch in diesem Solvens durchzuführen. Trotz der vollständigen Mischbarkeit mit $(\text{BuMeIm})(\text{AsF}_6)$ betrug die Stromstärke bei 6 V jedoch lediglich $90 \mu\text{A}$, verglichen mit den $1,1 \text{ mA}$ im analogen Ansatz mit SO_2 . Dies beruht wahrscheinlich auf einer deutlich reduzierten Ladungsträgermobilität in diesem Lösungsmittel.^[66] Zudem trat keine Verfärbung des Anolyten auf, stattdessen wurde die Telluroberfläche durch eine sehr dunkle, nahezu schwarz erscheinende Oberfläche passiviert, die sich zudem in einem rapiden Abfall der Stromstärke bemerkbar machte.

3.1 Tellurpolykationen mit komplexen Fluoriden

Wahrscheinlich bildete sich auch hier das Heptatellurdikation in Form von $(\text{Te}_7)(\text{AsF}_6)_2$. Kristalle konnten auch bei fortgeschrittener Elektrolysedauer nicht erhalten werden.

Das ebenfalls kommerziell verfügbare Antimonanalogon $\text{Na}(\text{SbF}_6)$ ist in Schwefeldioxid noch schlechter löslich als die Arsenverbindung. Nur wenn die Fritte vollständig mit SO_2 bedeckt war und gleichzeitig eine Spannung von 8 V angelegt wurde, konnte eine geringe, jedoch gerade noch akzeptable Stromstärke von 50 μA erzielt werden. Auch hier traten wieder rote Schlieren an der Anode auf. Aus der infolge der geringen Stoffumsetzung gering konzentrierten und damit nur leicht roten anodischen Lösung konnte wieder ein rotes Pulver gewonnen werden, indem sich wenige größere, dunkle, metallisch glänzende Kristalle befanden. Die Bestimmung der Gitterkonstanten lieferte $a = 16,4597(15) \text{ \AA}$, $b = 11,2991(10) \text{ \AA}$ und $c = 9,8810(9) \text{ \AA}$. Hier war wahrscheinlich eine zu $(\text{Te}_7)(\text{AsF}_6)_2$ isostrukturelle, bisher in der Literatur noch nicht beschriebene Verbindung entstanden. Die Strukturlösung und- verfeinerung in der orthorhombischen Raumgruppe $Pmna$ bestätigte die Vermutung: Es handelte sich um $(\text{Te}_7)(\text{SbF}_6)_2$. Eine genaue Diskussion der Struktur erfolgt weiter unten.

Etwas besser in SO_2 löslich und damit eher als Leitsalz für Elektrolysen geeignet ist das nicht kommerziell verfügbare Cäsiumsalz. Es wurde analog zu $(\text{PPh}_4)(\text{SbCl}_6)^{[31]}$ aus äquimolaren Mengen CsF und SbF_5 in SO_2 anstelle von CH_2Cl_2 erhalten. Obschon sowohl Cäsiumfluorid als auch das Produkt in Schwefeldioxid immer noch mäßig löslich sind und daher die Reaktion sehr heterogen ist, konnte $\text{Cs}(\text{SbF}_6)$ auf diese Methode in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden.



Die bessere Löslichkeit in SO_2 im Vergleich zum Natriumsalz zeigte sich beim Einsatz als Leitsalz: Während die Fritte nur zu 1/3 in der Höhe mit dem Lösungsmittel bedeckt war, wurde bei einer angelegten Spannung von 6 V eine Stromstärke von 120 μA erzielt. Aus der violetten Lösung entstanden auch in diesem Fall wenige dunkle Kristalle von $(\text{Te}_7)(\text{SbF}_6)_2$.

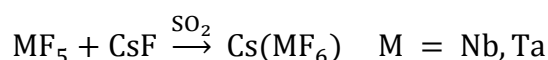
Wieder durch Anionenmetathese in Dichlormethan kann sowohl das Natrium- als auch das Cäsiumsalz in die RTIL $(\text{EtMeIm})(\text{SbF}_6)$ überführt werden.^[73] Auch hier war die Stromstärke im Ansatz als Leitsalz in SO_2 mit 650 μA noch einmal deutlich höher als bei Verwendung des analogen Cäsiumsalzes. Neben der Bildung eines rotbraunen Anolytens schied sich auf der Telluranode ein brauner, teilweise nadelig-kristalliner Feststoff ab. Die Aufnahme eines aussagekräftigen Pulverdiffraktogramms gestaltete sich allerdings schwierig, aber wahrscheinlich war auch hier die Verbindung $(\text{Te}_7)(\text{SbF}_6)_2$ entstanden.

3.1 Tellurpolykationen mit komplexen Fluoriden

Aufgrund des niedrigen Preises der Edukte zur Darstellung von $(\text{EtMeIm})(\text{SbF}_6)$ wurde die Elektrolyse zusätzlich in der reinen ionischen Flüssigkeit ohne Einsatz eines flüchtigen Lösungsmittels durchgeführt. Trotz der höchstmöglichen Elektrolytkonzentration betrug die Stromstärke bei 6 V lediglich 240 μA , was höchstwahrscheinlich wieder auf eine geringe Ladungsträgermobilität infolge einer gegenüber einer verdünnten SO_2 -Lösung deutlich erhöhten Viskosität zurückzuführen ist ($\eta(\text{EtMeIm})(\text{SbF}_6) = 67 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ^[73] gegenüber $\sim 0,5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ von aprotischen Standardlösungsmitteln^[74]). Auch hier entstand neben einer schwarz erscheinenden Abscheidung auf der Tellurelektrode eine violette Lösung im anodischen Teil der Zelle. Systematische Untersuchungen zur Polarität von ionischen Flüssigkeiten sind sehr begrenzt, es ist aber davon auszugehen, dass IL in der Regel deutlich polarer als Lösungsmittel wie SO_2 und CH_2Cl_2 sind.^[9] Daher wurde die violette IL-Lösung jeweils mit einem dieser beiden Lösungsmittel überschichtet. Nach mehreren Tagen waren in beiden Fällen die zwei Phasen vollständig ineinander diffundiert, Kristalle konnten aber nicht erhalten werden: In ersterem Fall war nahezu quantitativ ein braunes, amorphes Pulver ausgefallen, in letzterem hatte sich ein dunkelrotbraunes, schaumartiges Produkt gebildet. Wahrscheinlich war in beiden Ansätzen $(\text{Te}_7)(\text{SbF}_6)_2$ entstanden.

Durch Verdünnung der IL $(\text{EtMeIm})(\text{SbF}_6)$ mit Dichlormethan im Verhältnis 1:3 konnte die Stromstärke durch die auf diese Weise bedingte erniedrigte Viskosität und damit verbundener erhöhter Ladungsträgermobilität enorm gesteigert werden: Schon bei 4 V betrug sie 2 mA. Ähnlich wie beim Ansatz mit $(\text{EtMeIm})(\text{SbF}_6)$ als Leitsalz in CH_2Cl_2 löste sich jedoch auch hier die Tellurelektrode in keinster Weise auf, sondern das Produkt schied sich direkt und vollständig auf der Anodenoberfläche ab, in diesem Fall als schwarzgraue, halb feste Masse, die nicht weiter untersucht wurde. Um die Polarität des Systems zu erhöhen und damit eine Auflösung des Tellurs zu fördern, ist eine weniger starke Verdünnung der IL mit Dichlormethan denkbar, wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht mehr durchgeführt, auch weil die Überschichtung der violetten IL-Lösung mit CH_2Cl_2 im vorherigen Ansatz nur zu einem Schaum anstelle von Kristallen führte.

Neben den Pentafluoriden der 15. Gruppe bilden auch jene der 5. Gruppe stabile, oktaedrisch gebaute Hexafluoridokomplexe.^[3] Kommerziell verfügbares NbF_5 und TaF_5 können mit Cäsiumfluorid in SO_2 in einer Lewis-Säure-Base-Reaktion in die entsprechenden Hexafluoridometallate(V) überführt werden.



Obgleich sowohl Produkte als auch Edukte nur sehr mäßig löslich sind, laufen die Synthesen wie im Fall von $\text{Cs}(\text{SbF}_6)$ in nahezu quantitativer Ausbeute ab.

3.1 Tellurpolykationen mit komplexen Fluoriden

Tab. 3.1: Kristallografische Daten für $(\text{Te}_7)(\text{MF}_6)_2$ mit $M = \text{As}, \text{Sb}, \text{Nb}, \text{Ta}$.

	$(\text{Te}_7)(\text{AsF}_6)_2$ ^[69]	$(\text{Te}_7)(\text{SbF}_6)_2$	$(\text{Te}_7)(\text{NbF}_6)_2$	$(\text{Te}_7)(\text{TaF}_6)_2$
Summenformel	$\text{Te}_7\text{As}_2\text{F}_{12}$	$\text{Te}_7\text{Sb}_2\text{F}_{12}$	$\text{Te}_7\text{Nb}_2\text{F}_{12}$	$\text{Te}_7\text{Ta}_2\text{F}_{12}$
Molmasse	1271,02 g/mol	1364,20 g/mol	1307,00 g/mol	1483,08 g/mol
Messtemperatur	203 K	123(2) K		
Wellenlänge	0,71073 Å	0,71073(2) Å		
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Pnma</i>			
Elementarzelle	$a = 16,208(6)$ Å $b = 11,300(4)$ Å $c = 9,620(4)$ Å	$a = 16,4597(15)$ Å $b = 11,2991(10)$ Å $c = 9,8810(9)$ Å	$a = 16,2170(4)$ Å $b = 11,2963(2)$ Å $c = 9,9223(3)$ Å	$a = 16,3263(9)$ Å $b = 11,3305(4)$ Å $c = 9,9711(5)$ Å
Volumen	$1761(1)$ Å ³	$1837,67(3)$ Å ³	$1817,69(8)$ Å ³	$1844,51(2)$ Å ³
Z / berechnete Dichte	4 / 4,791 g/cm ³	4 / 6,50 g/cm ³	4 / 7,164 g/cm ³	4 / 5,341 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	15,25 mm ⁻¹	16,92 mm ⁻¹	18,55 mm ⁻¹	2,28 mm ⁻¹
F(000)	2152	3064	3324	2472
Kristallgröße	0,1 × 0,12 × 0,25 mm ³	0,06 × 0,02 × 0,01 mm ³	0,035 × 0,029 × 0,013 mm ³	0,018 × 0,072 × 0,024 mm ³
gemessener Winkelbereich	38,0° bis 45,2°	2,94° bis 27,49°	2,91° bis 27,49°	2,99° bis 27,50°
limitierende Indizes	$-19 \leq h \leq 19$ $-13 \leq k \leq 13$ $-11 \leq l \leq 11$	$-23 \leq h \leq 21$ $-15 \leq k \leq 13$ $-13 \leq l \leq 13$	$-21 \leq h \leq 21$ $-14 \leq k \leq 14$ $-12 \leq l \leq 12$	$-20 \leq h \leq 20$ $-11 \leq k \leq 13$ $-12 \leq l \leq 9$
gemessene / unabhängige Reflexe	3429 / 1827 [$R_{int} = 0,0529$]	15227 / 2790 [$R_{int} = 0,0750$]	34492 / 2186 [$R_{int} = 0,0681$]	8913 / 2122 [$R_{int} = 0,0590$]
Absorptionskorrektur	empirisch	SADABS	semi-empirisch (multiscan)	
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate			
Daten / Restraints / Parameter	1827 / 0 / 107	2790 / 0 / 106	2186 / 0 / 106	2122 / 0 / 113
Goodness-of-Fit für F^2	2,92	1,038	1,093	1,116
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_I = 0,038$ $wR_2 = 0,044$	$R_I = 0,0363$ $wR_2 = 0,0794$	$R_I = 0,0448$ $wR_2 = 0,1135$	$R_I = 0,0333$ $wR_2 = 0,0633$
R (alle Daten)	-	$R_I = 0,0699$ $wR_2 = 0,0918$	$R_I = 0,0581$ $wR_2 = 0,1207$	$R_I = 0,0526$ $wR_2 = 0,0687$
Restelektronendichte	4,77 / -1,40 e/Å ⁻³	3,06 / -1,95 e/Å ⁻³	5,55 / -2,99 e/Å ⁻³	1,57 / -1,89 e/Å ⁻³

Im Einsatz als Leitsalz in SO_2 wurden bei 6 V Stromstärken von 250 bis 300 μA erzielt, wenn die Fritte zur Hälfte in der Höhe bedeckt war. Auffällig im Vergleich zu den Ansätzen mit den entsprechenden Alkaliarsenaten und -antimonaten war, dass der Anolyt besonders am Anfang der Elektrolyse oft eine graue Farbe annahm, die sehr an elementares Tellur erinnerte. Eine wahrscheinlich in gewissem Ausmaße auftretende Dissoziation des Anions wird in Abschnitt 3.5 ausführlicher diskutiert. Nach mehrtätiger Reaktion konnten in beiden Fällen aus dem nun roten Anolyten im H-Rohr wenige, von rotem Pulver umgebene, dunkle Kristalle erhalten werden. In

einigen Fällen trat nach der Bildung der anfänglichen grauen Schlieren eine reine Elektrokristallisation des Produktes auf, während der Anolyt fast farblos blieb, besonders wenn die Telluroberfläche rau und porös war. Dies führte dann meistens zu stark verwachsenen Kristallen.^[66] Es zeigte sich aber, dass es schwierig war, den Verlauf der Reaktion besonders in Abhängigkeit der Oberflächenbeschaffenheit der Anode in Richtung Auflösung des Tellurs bzw. Elektrokristallisation zu steuern.

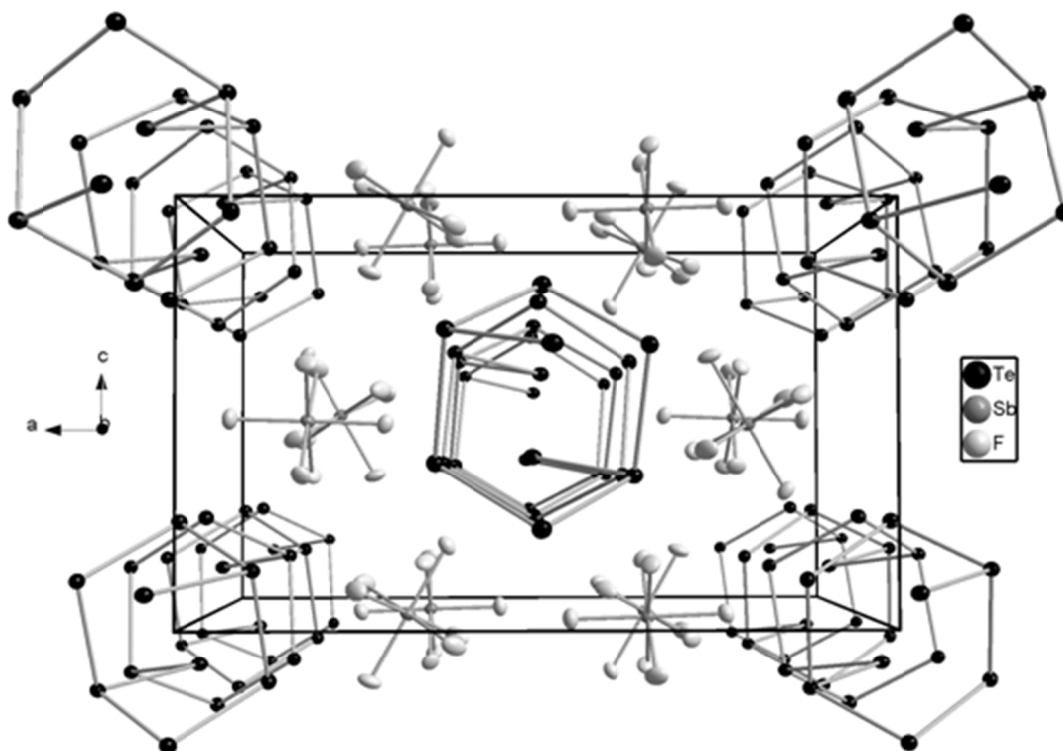


Abb. 3.5: Die Elementarzelle der Kristallstruktur von $(\text{Te}_7)(\text{SbF}_6)_2$ im Blick entlang der kristallografischen b -Achse. Die Schwingungsellipsoide werden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Die Gitterkonstanten von $a = 16,2170(4) \text{ \AA}$, $b = 11,2963(2) \text{ \AA}$ und $c = 9,9223(3) \text{ \AA}$ für die Niobverbindung und von $a = 16,3263(9) \text{ \AA}$, $b = 11,3305(4) \text{ \AA}$ und $c = 9,9711(5) \text{ \AA}$ für die Tantalverbindung deuten wie auch im Fall der zuvor erwähnten Antimonverbindung auf zu $(\text{Te}_7)(\text{AsF}_6)_2$ isotype Substanzen hin. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte daher auch hier in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$. Eine Übersicht über die Kristallstrukturen der vier Verbindungen liefert Tabelle 3.1.

Alle drei neuen Verbindungen sind isostrukturell zu dem schon länger bekannten Arsenanalogon: Es liegen jeweils unendlich ausgedehnte, polymere Ketten von Tellurpolykationen vor, zwischen denen sich die einzelnen, diskreten, komplexen Anionen MF_6^- befinden. Abbildung 3.5 verdeutlicht dies im Fall des Antimonats. Das Polykation besteht aus sechsgliedrigen Tellurringen, die durch

verbrückende Telluratome in 1,4-Position miteinander verknüpft sind. Das Ringsystem liegt in der Sesselkonformation vor mit einem Inversionszentrum in der zentralen Position des Rings. Das verbrückende Telluratom Te4 liegt auf einer parallel zum Sechsring angeordneten Ebene, sodass die Ringe durch Spiegelung ineinander überführt werden können, wie Abbildung 3.6 veranschaulicht.

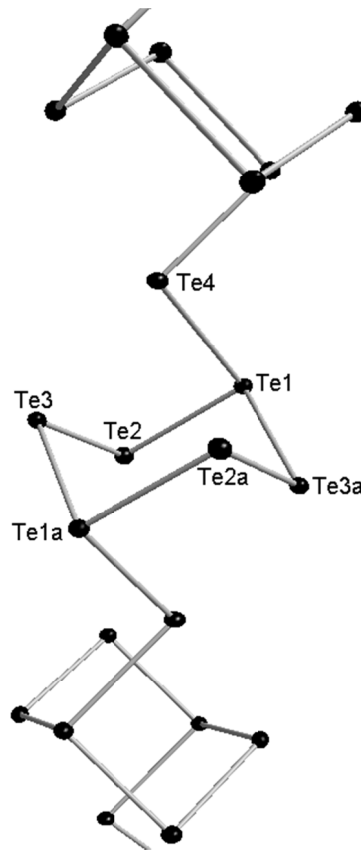


Abb. 3.6: Ausschnitt aus der Te_7^{2+} -Kette in der Struktur von $(\text{Te}_7)(\text{SbF}_6)_2$. Die Atome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % für die Schwingungsellipsoide gezeichnet.

Innerhalb des Te_7^{2+} -Ions variieren die Bindungslängen (siehe Tabelle 3.2). Der kürzeste Atomabstand tritt mit 2,65 bis 2,68 Å in Abhängigkeit vom Anion zwischen Te2 und Te3 auf und ist damit etwas kürzer als die Summe der Kovalenzradien von Tellur (2,74 Å).^[75] Damit ist diese Bindung bedeutend kürzer als alle anderen innerhalb des sechsgliedrigen Ringes. Der Te1-Te2-Abstand mit 2,74 bis 2,76 Å und der Te1-Te3a-Abstand mit 2,81 bis 2,82 Å liegen eher im Bereich einer typischen Tellur-Tellur-Einfachbindung, die beispielsweise in der Verbindung Diphenylditellurid 2,712(2) Å beträgt.^[76] Mit ca. 2,83 Å ist die Bindungslänge zwischen dem verbrückenden Telluratom Te4 und dem Ringatom Te1 die längste kovalente Bindung innerhalb der Struktur. Weiterhin gibt es mit 3,27 bis 3,29 Å weitere schwache Bindungen zwischen Te3 und Te4, welche zwar deutlich länger als eine typische Tellur-Tellur-Bindung sind, aber immer noch wesentlich

3.1 Tellurpolykationen mit komplexen Fluoriden

kürzer als die Summe der van der Waals-Radien (4,40 Å) ist.^[75] Interatomare Abstände in dieser Größenordnung wurden zuvor mit 3,673 Å und 3,423 Å auch schon in den Polykationen Te_6^{2+} und Te_8^{2+} beobachtet.^[4] Die Bindungswinkel im Kationenstrang reichen von 86,5 bis 102,6° und zeigen damit keine Auffälligkeiten.

Tab. 3.2: Vergleich der Bindungslängen und -winkel im Te_7^{2+} -Ion mit verschiedenen Gegenionen.

	$(\text{Te}_7)(\text{AsF}_6)_2$ ^[69]	$(\text{Te}_7)(\text{SbF}_6)_2$	$(\text{Te}_7)(\text{NbF}_6)_2$	$(\text{Te}_7)(\text{TaF}_6)_2$
Te1-Te2 [Å]	2,760(1)	2,762(3)	2,743(1)	2,756(1)
Te1-Te3a [Å]	2,817(2)	2,817(3)	2,812(1)	2,820(1)
Te1-Te4 [Å]	2,859(2)	2,832(2)	2,826(1)	2,825(1)
Te2-Te3 [Å]	2,688(2)	2,677(1)	2,653(1)	2,672(1)
Te3-Te4 [Å]	3,221(2)	3,268(1)	3,272(1)	3,285(1)
Te1-Te2-Te3 [°]	96,08(5)	96,69(2)	96,38(4)	96,32(4)
Te1-Te4-Te1a [°]	86,77(6)	86,51(4)	86,87(5)	86,92(6)
Te1a-Te3-Te2 [°]	102,06(4)	102,55(1)	102,49(4)	102,49(4)
Te2-Te1-Te3a [°]	99,32(4)	98,79(5)	98,93(4)	98,78(4)
Te2-Te1-Te4 [°]	88,60(5)	89,14(2)	89,93(4)	89,93(4)
Te3a-Te1-Te4 [°]	102,26(5)	101,60(2)	101,72(4)	101,80(5)

Die Hexafluoridmetallatanionen bilden in allen drei Fällen nahezu perfekte Oktaeder ohne signifikante Abweichungen bei den Winkeln oder Bindungslängen zwischen dem Zentralatom und den Fluoratomen gegenüber analogen Alkalimetallsalzen.^[77]

In der Kristallstruktur spannen die Te_7^{2+} -Ionen ein Gerüst auf, in das die oktaedrischen Anionen MF_6^- mit M = As, Sb, Nb und Ta aufgrund ihrer sehr ähnlichen Größe ohne Verzerrung des Kations perfekt hineinpassen.

In inerter Atmosphäre ist $(\text{Te}_7)(\text{SbF}_6)_2$ stabil bis etwa 160 °C. Dies ergibt sich aus der DSC-Messung (Abbildung 3.7). Bei 161 °C tritt ein endothermes Signal im DSC-Diagramm auf. Oberhalb dieser Temperatur wird eine irreversible Schwarzfärbung der Substanz beobachtet, die auf Zersetzung hindeutet.

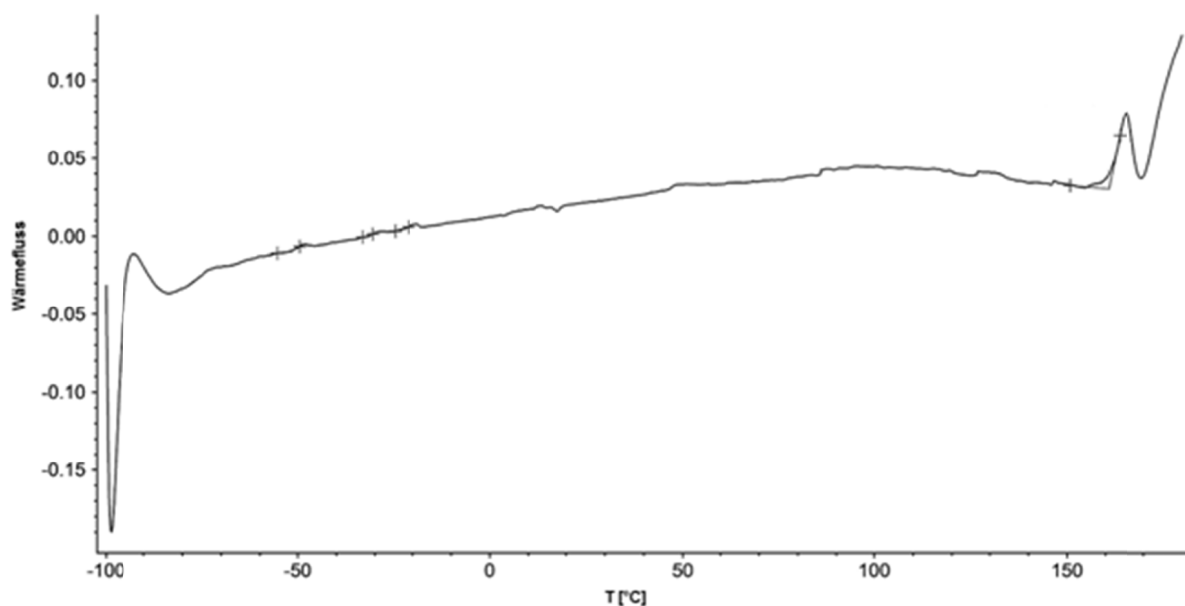


Abb. 3.7: DSC-Messung von $(\text{Te}_7)(\text{SbF}_6)_2$. Es tritt im Temperaturbereich zwischen -90 und $+150$ °C keine Phasenumwandlung auf.

Dieses Ergebnis diente als Grundlage für die Wahl des Temperaturbereichs für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Wegen der Kettenstruktur des Te_7^{2+} -Ions liegt es auf der Hand, eben diese entlang der Tellurketten zu bestimmen. Aus der Elektrokristallisation mit $(\text{BuMeIm})(\text{AsF}_6)$ als Leitsalz in SO_2 konnte eine ausreichende Substanzmenge mit laut XRD zufriedenstellender Reinheit gewonnen werden (siehe S. 61). Diese pulverförmige Probe wurde zu einem zylindrischen Pressling mit einem Durchmesser von 2 mm und einer Höhe von 0,87 mm geformt. Die Bestimmung der anisotropen Leitfähigkeit quer und entlang der Richtung der Te_7^{2+} -Stränge ist so allerdings nicht möglich. Vielmehr wird durch die zufällig orientierten Kristalle in der Probe eine über alle Richtungen gemittelte Leitfähigkeit erhalten.

Die thermische Stabilität von $(\text{Te}_7)(\text{AsF}_6)_2$ ist im ähnlichen Bereich wie die des Antimonanalogons zu erwarten.

Wie Abbildung 3.8 veranschaulicht, verhält sich die Verbindung wie ein Halbleiter: Bis 100 °C (373 K) nimmt der spezifische Widerstand ab, folglich steigt die elektrische Leitfähigkeit an. Die Strom-Spannungs-Messung (Abbildung 3.9) zeigt ein lineares Verhalten, auch bei verschiedenen Temperaturen. Die Probe erfüllt somit das Ohmsche Gesetz.

Die spezifische Leitfähigkeit von $(\text{Te}_7)(\text{AsF}_6)_2$ beträgt bei 300 K etwa 10^{-5} S/cm und bei 370 K ungefähr 10^{-3} S/cm. Die Substanz ist damit ein Halbleiter mittlerer Leitfähigkeit, vergleichbar mit elementarem Tellur ($\sigma = 5 \cdot 10^{-5}$ S/cm^[78]).

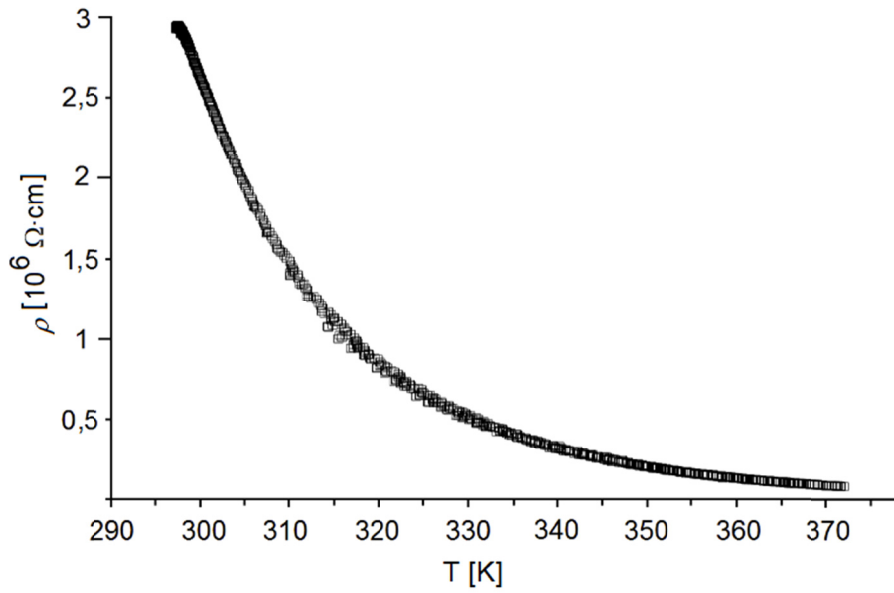


Abb. 3.8: Leitfähigkeitsmessung von $(\text{Te}_7)(\text{AsF}_6)_2$. Die Werte sind aufgetragen als Funktion des spezifischen Widerstands von der Temperatur $\rho = f(T)$. Die Spannungsvorgabe betrug 0,1 V.

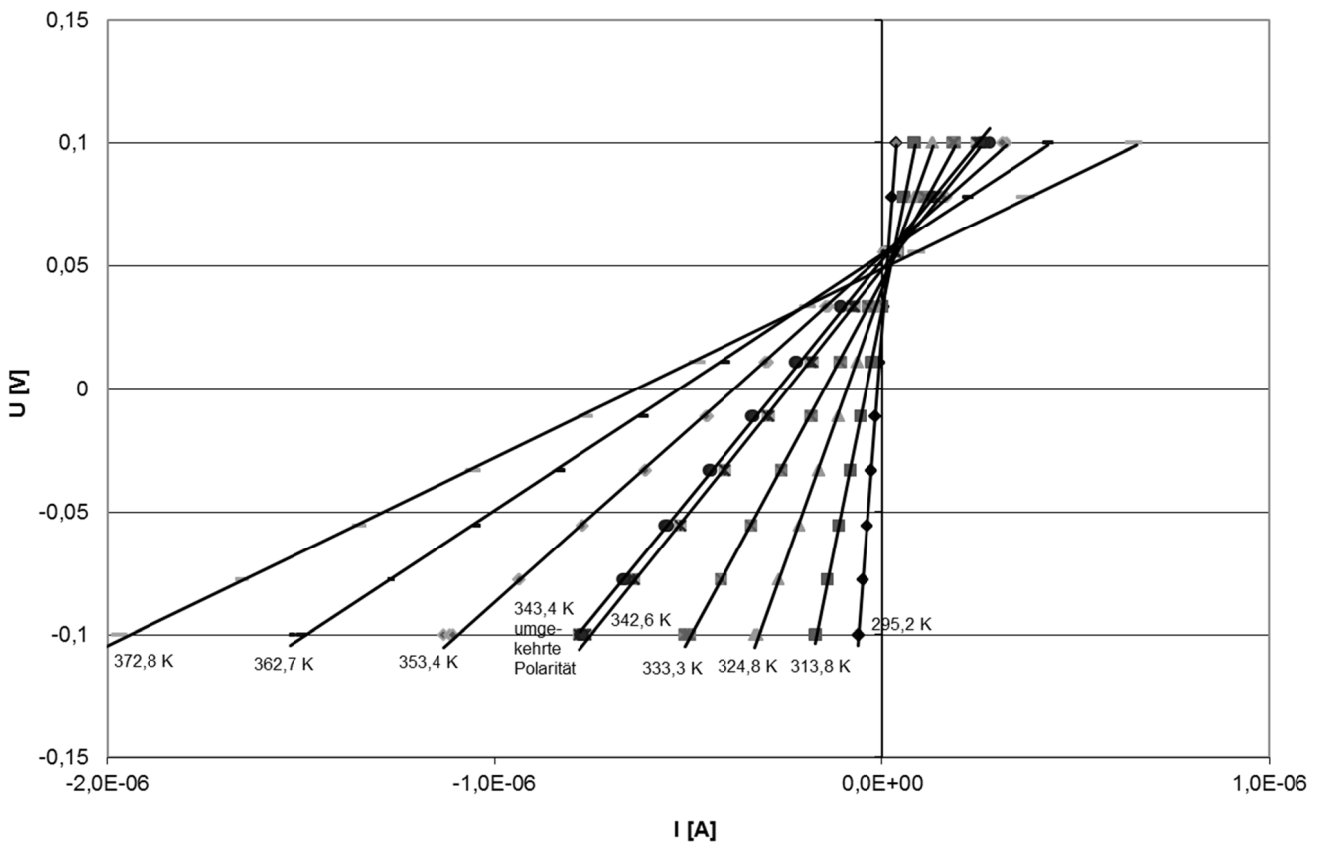


Abb. 3.9: Auftragung der Spannung gegen die Stromstärke bei verschiedenen Temperaturen.

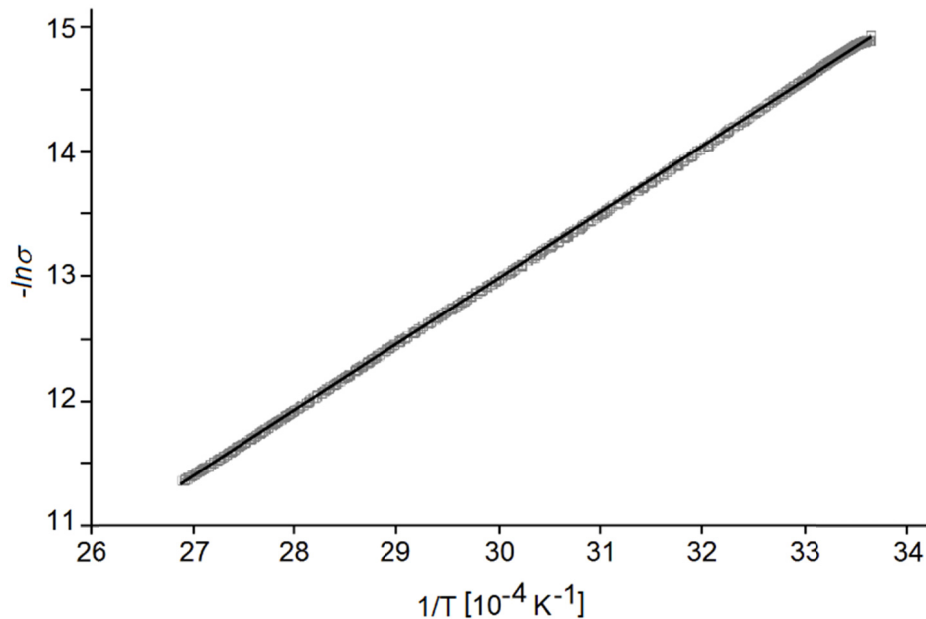


Abb. 3.10: Arrhenius-Auftragung der Leitfähigkeitsfunktion von $(\text{Te}_7)(\text{AsF}_6)_2$ nach $\ln \sigma = f(T^{-1})$.

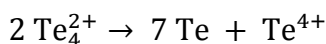
Die Messwerte aus Abbildung 3.8 wurden nach dem Arrhenius-Ansatz aufgetragen. Dies ergibt ein lineares Verhalten über den gesamten Messbereich (siehe Abbildung 3.10). Aus der Steigung der Regressionsgeraden kann eine Bandlücke für den thermisch aktivierten Ladungsträgertransport von 0,91 eV bestimmt werden. $(\text{Te}_7)(\text{AsF}_6)_2$ ist damit ein schmalbandiger Halbleiter. Die äußere Erscheinung der tiefbraunen, nicht transparenten Kristalle steht damit im Einklang. Dieses Ergebnis ist allerdings mit Vorsicht zu betrachten, weil in der Strom-Spannungs-Messung (siehe Abbildung 3.9) bei verschiedenen Temperaturen alle Ausgleichsgeraden interessanterweise nicht durch den Nullpunkt verlaufen, sondern den Punkt bei 50 mV auf der Ordinate schneiden. Eine plausible Erklärung für dieses Verhalten steht momentan noch aus.

Aufgrund der erfolgreichen Reaktionen in Schwefeldioxid mit den Ionen MF_6^- mit $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Nb}$ und Ta war es naheliegend, die Elektrolyse mit weiteren Hexafluoridometallaten(V) durchzuführen. $\text{Cs}(\text{BiF}_6)$ ist wie die anderen eingesetzten Cäsiumsalze nur mäßig löslich in SO_2 : Bei einer angelegten Spannung von 4 V und einer Bedeckung der Fritte zu ca. 1/4 konnte eine Stromstärke von 100 μA erzielt werden. Nach einiger Zeit färbte sich die Telluroberfläche zunächst rot, dann dunkel und die Elektrokristallisation setzte bei gleichzeitiger recht schneller Abnahme der Stromstärke ein: Es schied sich auch bei wiederholter Durchführung und Modifizierung der Telluroberfläche (siehe S. 66) jedes Mal nur ein polykristallines, dunkelbraun erscheinendes Produkt auf der Elektrode ab, besonders direkt auf der Höhe des Lösungsmittelstandes, von dem keine Einkristalle erhalten werden konnten. Die entstandene Menge reichte auch zur Aufnahme eines

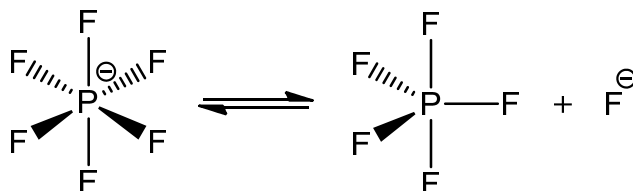
3.1 Tellurpolykationen mit komplexen Fluoriden

Pulverdiffraktogramms nicht aus. Ebenso waren Raman-spektroskopische Untersuchungen aufgrund der tiefen Färbung der Substanz und dadurch bedingter Fluoreszenz nicht erfolgreich. IR-Messungen im fernen Bereich, um für Tellurpolykationen charakteristische Banden zu detektieren^[4], konnten in diesem Fall aus technischen Gründen nicht durchgeführt werden. Jedoch spricht das EDX-Spektrum mit einem Verhältnis von Bismut zu Tellur von ungefähr 1:3 für das Te_7^{2+} -Ion. Auch aufgrund der Farbe der Substanz und der Größe des Hexafluoridobismutations^[79] im Vergleich zu den anderen, erfolgreich als Leitsalz eingesetzten MF_6^- -Ionen ist daher anzunehmen, dass auch in diesem Fall das polymere Heptatellurdikation in Form von $(\text{Te}_7)(\text{BiF}_6)_2$ entstanden war, obwohl ein eindeutiger Nachweis schuldig bleibt.

Im nächsten Schritt sollte das Phosphorhomologe als Eignung in der Elektrolyse untersucht werden. Das im Handel erhältliche Kaliumsalz $\text{K}(\text{PF}_6)$ löst sich allerdings nur sehr schlecht in Schwefeldioxid: Bei halber Bedeckung der Fritte und 6 V traten bei 40 μA kurzzeitig wenige rote Schlieren an der Anode auf, bevor die Stromstärke absank. $(\text{NBu}_4)(\text{PF}_6)$ ist ebenso kommerziell verfügbar und löst sich aufgrund der Alkylketten genauso wie die bereits eingesetzten ionischen Flüssigkeiten hervorragend in SO_2 . Dies resultierte bei 6 V in einer Stromstärke von 1,1 mA und der Bildung einer tiefroten anodischen Lösung. Diese neigte jedoch zur Zersetzung: Nach einiger Zeit schlug die Farbe allmählich zu braun um, bevor quantitativ ein graues Pulver am Grund der nun farblosen Lösung vorlag. Bei der braunen Substanz handelte es sich möglicherweise um amorphes Tellur^[3], bei dem grauen Pulver definitiv um Tellur, wie das Pulverdiffraktogramm eindeutig zeigen konnte. Wahrscheinlich war eine Disproportionierung der Tellurpolykationen aufgetreten:



Eine Reaktion dieser Art kann baseninduziert sein, wie schon von Kolis et al. postuliert wurde.^[69] Das dafür notwendige Nukleophil stammt wohl aus dem Anion:



Für eine solche in gewissem Ausmaße auftretende Dissoziation des Hexafluoridophosphations unter Freisetzung von nukleophilen Fluoridionen spricht die Fluoridionenaffinität (FIA) von PF_5 in der Gasphase von lediglich 394 kJ/mol. Dies ist gut 30 kJ/mol weniger als der Wert für AsF_5

(426 kJ/mol) und fast 100 kJ/mol weniger als der für SbF_5 (489 kJ/mol)^[80], mit deren korrespondierenden Anionen AsF_6^- und SbF_6^- die Elektrolysen erfolgreich verliefen.

Weitere oktaedrisch gebaute Hexafluoridometallate(V) sind u. a. VF_6^- , RuF_6^- , OsF_6^- , RhF_6^- , IrF_6^- , PtF_6^- und AuF_6^- . Untersuchungen zur Lewis-Acidität der korrespondierenden Pentafluoride MF_5 sind bis auf AuF_5 ^[80] in der Literatur nicht zu finden, die Existenz von Verbindungen wie $(\text{Cl}_4)(\text{IrF}_6)$ oder $(\text{O}_2)(\text{PtF}_6)$ (letztere sogar bei Raumtemperatur stabil) mit extrem reaktiven Kationen spricht jedoch für sehr hohe FIA. Allerdings ist nicht auszuschließen, dass die anionischen Hexafluoridokomplexe der Edelmetalle aufgrund ihrer hohen Oxidationskraft^[3] mit dem Lösungsmittel SO_2 oder aber mit dem eventuell gebildeten Tellurpolykation reagieren. Untersuchungen hierzu scheiterten an dem Umstand, dass die Salze nicht kommerziell verfügbar sind und zu deren Darstellung Chemikalien wie Fluor oder Bromtrifluorid^[81] benötigt werden, die im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung standen.

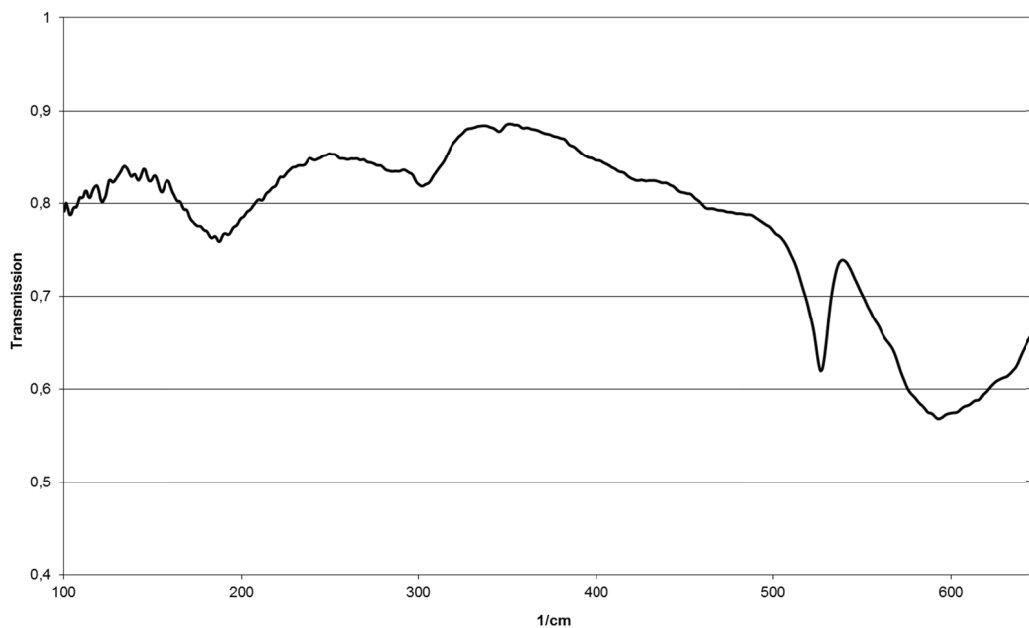


Abb. 3.11: F-IR-Spektrum der anodischen Abscheidung aus dem Experiment mit $(\text{PPh}_4)(\text{BF}_4)$ als Leitsalz in SO_2 , aufgenommen als PE-Pressling.

Ein anderes heutzutage weitverbreitetes Fluoridometallat ist BF_4^- , ein tetradrisches Ion. Im Handel erhältlich sind u. a. das PPh_4^+ - und das NBu_4^+ -Salz, die sich beide hervorragend in SO_2 lösen und damit zu Stromstärken im Bereich von 1 mA führten. Allerdings ist das violette Elektrolyseprodukt vollkommen unlöslich in Schwefeldioxid und kristallisierte in sehr stark verwachsener Form direkt auf der Tellurelektrode. Trotz mehrmaliger Durchführung und Modifizierung der Anodenoberfläche (siehe auch S. 65) gelang es nicht, Einkristalle der Verbindung zu erhalten. Interessanterweise schien die Menge an abgeschiedenem Produkt nach einigen Wochen Reaktions-

3.1 Tellurpolykationen mit komplexen Fluoriden

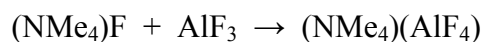
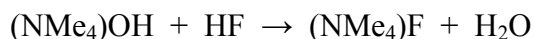
zeit auch wieder abgenommen zu haben. Ein IR-Spektrum im fernen Bereich der violetten Verbindung zeigt Abbildung 3.11. In der Literatur ist für das Te_4^{2+} -Ion eine schwache Bande bei ca. 186 cm^{-1} erwähnt^[82], welche im Spektrum eventuell bei 189 cm^{-1} wiedergefunden werden kann. Wegen des starken Untergrundrauschens ist eine definitive Aussage allerdings schwierig, ob tatsächlich die Verbindung $(\text{Te}_4)(\text{BF}_4)_2$ entstanden war.

Aufgrund der hohen Polarität von ionischen Flüssigkeiten war es naheliegend, die Elektrolyse in einer eben solchen durchzuführen, um die Elektrokristallisation zu verhindern, das Tellurpolykation in die Lösung zu überführen und dadurch die Möglichkeit zu erhalten, aus dieser Kristalle besserer Qualität zu züchten. $(\text{EtMeIm})(\text{BF}_4)$ ist bei Raumtemperatur flüssig^[9] und wurde auf die übliche Methode durch Anionenmetathese aus $(\text{EtMeIm})\text{Cl}$ und $\text{K}(\text{BF}_4)$ synthetisiert. Bei einem angelegten Potential von 4,5 V wurde trotz der hohen Stromstärke von $460\text{ }\mu\text{A}$ kein Tellurpolykation gebildet: Weder bildeten sich violette bzw. dunkle Schlieren um die Anode herum, noch kristallisierte etwas auf der Telluroberfläche wie im Fall des Ansatzes in verdünnter SO_2 -Lösung, auch nicht bei einem Potential von 6 V. Nach einigen Wochen war nur etwas grauer Niederschlag am Grund des Anolytens erkennbar, bei dem es sich wahrscheinlich um Tellur handelte. Die Verdünnung der IL mit Schwefeldioxid im Verhältnis 1:3 führte zu einem enormen Anstieg der Stromstärke: Schon bei 2 V betrug sie 8 mA. Auch bei höherer Spannung konnte allerdings keine Bildung von Tellurpolykationen beobachtet werden, am Ende schieden sich nur farblose Kristallnadeln auf der Anode ab, deren Identität nicht weiter untersucht wurde. Diese Befunde können mit der im Vergleich zu PF_5 noch einmal deutlich geringeren Fluoridionenaffinität von Bortrifluorid erklärt werden: Sie beträgt lediglich 338 kJ/mol ^[80], folglich ist durch Dissoziation des BF_4^- -Ions die Fluoridionenkonzentration in der Lösung wohl schon so hoch, dass das Polykation nicht mehr gebildet wird.

Auch das zum BF_4^- -Ion analoge Tetrafluoridoaluminat wurde als Leitsalz untersucht. Gasförmiges Aluminiumfluorid besitzt mit 467 kJ/mol eine sehr hohe FIA^[80], die fast an den Wert für Antimonpentafluorid heranreicht. Folglich sollte das AlF_4^- -Ion im Gegensatz zu seinem Boranalogon in Lösung nicht als Fluoridionendonator wirken. Aufgrund der bevorzugten Koordinationszahl 6 des Aluminiums bilden sowohl AlF_3 als auch die komplexen Salze MAIF_4 jedoch hochgradig polymere Strukturen aus und sind demzufolge unlöslich in Lösungsmitteln. Mit sehr großen, organischen Kationen können jedoch diskrete, tetradrisch gebaute AlF_4^- -Ionen erhalten werden, wie Einkristallstrukturanalysen eindeutig nachweisen konnten.^[83] Zur Darstellung von $(\text{NMe}_4)(\text{AlF}_4)$ musste die Synthesevorschrift aus dem Jahr 1975 jedoch modifiziert werden^[60]: Nach Neutralisation von $(\text{NMe}_4)\text{OH}$ mit wässriger Flusssäure wurde eben diese Lösung in eine äquimolare Menge von $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ebenfalls in HF gelöst, gegeben. Da nach Einengung der

3.1 Tellurpolykationen mit komplexen Fluoriden

Lösung auf dem Wasserbad keine Kristallisation erzielt werden konnte, wurde es bis zur nahezu vollständigen Trockne erhitzt und anschließend im Vakuum entwässert.



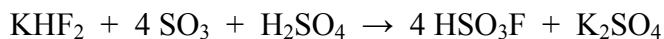
$(\text{NMe}_4)(\text{AlF}_4)$ löst sich aufgrund seiner nur kurzen Alkylketten nicht so gut in flüssigem SO_2 wie beispielsweise die NBU_4^+ -Salze, aber immer noch deutlich besser als entsprechende Alkalimetallsalze. Bei einem angelegten Potential von 2 V wurde eine anfängliche Stromstärke von 350 μA erreicht. Bei allmählicher Spannungserhöhung wurde die Anodenoberfläche im Laufe der Zeit durch eine schwarze Schicht passiviert, verbunden mit einem massiven Abfall der Stromstärke. Auch bei fortgeschrittener Elektrolysedauer wurden keine Kristalle erhalten. Welches Polykation gebildet worden war, bleibt unklar. Die Elektrolyse in einer AlF_4^- -basierten IL erscheint äußerst vielversprechend, in der Literatur konnten zur Synthese einer solchen Verbindung jedoch leider keine Vorschriften gefunden werden.

Mit dem oktaedrischen Fluoridokomplex $\text{Cs}_2(\text{ZrF}_6)$ (dargestellt aus ZrF_4 und zwei Äquivalenten CsF in SO_2), dem trigonal-bipyramidalen $(\text{NPr}_4)(\text{GeF}_5)$ (gewonnen aus GeO_2 und $(\text{NPr}_4)\text{Br}$ in wässriger Flusssäure^[59]) oder dem pentagonal-bipyramidalen $\text{Cs}(\text{MoF}_7)$ (synthetisiert aus CsF mit einem Überschuss an MoF_6 als Lösungsmittel) als Leitsalz konnte trotz jeweils ausreichender Stromstärke in Schwefeldioxid keine Umsetzung zum Tellurpolykation beobachtet werden. Ein Wert für die FIA konnte in der Literatur nur für GeF_4 gefunden werden: Er liegt mit 402 kJ/mol ^[84] in der Größenordnung von PF_5 . Es ist davon auszugehen, dass auch ZrF_4 und MoF_6 nur schwache Lewis-Säuren darstellen und daher alle drei erwähnten Fluoridokomplexe in Lösung stark dissoziiert vorliegen. Auch beim Einsatz des $(\text{Mo}_2\text{O}_4\text{F}_6)^{2-}$ -Ions als NET_4^+ -Salz, in dem beide Molybdänatome in der sechswertigen Stufe und oktaedrisch koordiniert vorliegen^[34], war die Elektrolyse nicht erfolgreich, weil das Teilchen entweder ebenfalls als Fluoridionendonator fungiert oder die Oxidoliganden zu nukleophil sind.

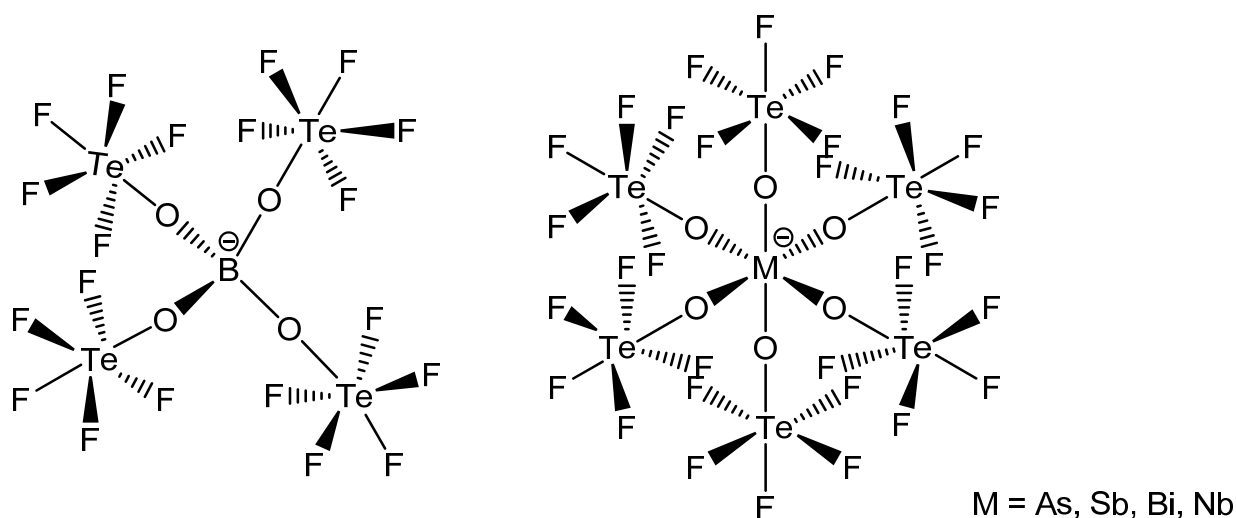
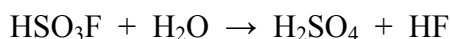
Ein weiteres oktaedrisch gebautes Fluoridooxidometallat ist das Pentafluoridoorthotelluration TeF_5O^- , auch Teflat genannt. Während dieses Teilchen noch kein WCA im eigentlichen Sinne darstellt, sind die komplexen, homoleptischen Teflatometallate $[\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]^-$ und $[\text{M}(\text{OTeF}_5)_6]^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Nb}$) extrem schwach koordinierende Anionen^[8] und folglich als potentielle Kandidaten für Leitsalze in Elektrolysen geeignet. So konnte die Verbindung $(\text{Te}_4)[\text{Sb}(\text{OTeF}_5)_6]_2$ bereits NMR-spektroskopisch in flüssigem Schwefeldioxid untersucht werden.^[18] Der zur Darstellung aller Teflat-WCA benötigte Grundkörper, die Pentafluoridoorthotellursäure TeF_5OH , auch Teflinsäure genannt, ist allerdings nur schwer kommerziell verfügbar und musste für diese Arbeit

3.1 Tellurpolykationen mit komplexen Fluoriden

daher eigenhändig dargestellt werden. In der Literatur existieren mehrere Synthesevorschriften aus Orthotellursäure und Fluorsulfonsäure, die ausgereifteste stammt aus dem Jahr 1986 von Strauss et al.^[40] Aufgrund ihres hohen Preises musste aber auch die benötigte Fluorsulfonsäure selbst dargestellt werden. Eine einzige Vorschrift kommt ohne den Einsatz von wasserfreiem Fluorwasserstoff aus, sie geht von Kaliumhydrogendifluorid und rauchender Schwefelsäure aus^[39]:

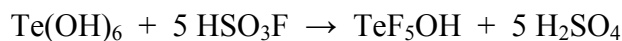


Bei der exakten Durchführung nach Vorschrift hydrolysierte die gebildete Fluorsulfonsäure jedoch an der Luft langsam und vollständig, bevor sie destilliert werden konnte:



Aus diesem Grund wurde eine spezielle Apparatur konstruiert, mit deren Hilfe während der gesamten Reaktionszeit ein kontinuierlicher Schutzgasstrom über das Reaktionsgefäß aus Aluminium geleitet werden konnte (siehe Abschnitt 2.4.2.10).

Die so dargestellte Säure sollte im nächsten Schritt mit $\text{Te}(\text{OH})_6$ zu Teflinsäure umgesetzt werden^[40]:

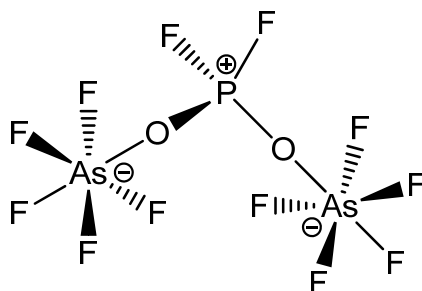


Diese Reaktion gelang jedoch nicht. Das Produkt soll bei +40 °C schmelzen^[40], am Kühlfinger schied sich jedoch eine bei Raumtemperatur flüssige Phase ab. Die Durchführung wurde mehrmals wiederholt, jeweils unter geringfügiger Modifizierung: HSO_3F wurde zu $\text{Te}(\text{OH})_6$ gegeben, $\text{Te}(\text{OH})_6$ zu HSO_3F , auf die Zugabe von Wasser wurde verzichtet, ein größerer Überschuss an HSO_3F wurde eingesetzt oder beide Edukte wurden bei Raumtemperatur zusammenzugegeben und die Reaktionsmischung anschließend sehr schnell aufgeheizt. Keiner der Versuche führte zum Erfolg. Auch eine alternative Synthese mit aus Oleum und Kaliumfluorid anstelle von Natrium-

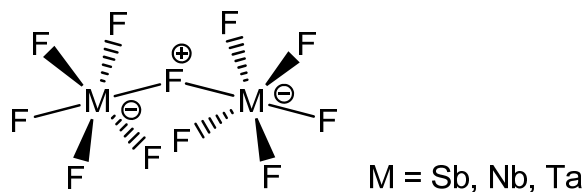
3.1 Tellurpolykationen mit komplexen Fluoriden

fluorid in situ erzeugter Fluorsulfonsäure und Verwendung einer Destillationsbrücke gelang nicht.^[18] Die Gründe für die gescheiterte Synthese von Teflinsäure bleiben unklar.

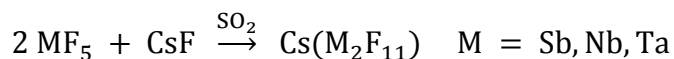
Ein aufgrund der hohen Lewis-Acidität von Arsenpentafluorid (siehe S. 73) weiteres vielversprechendes Fluoridooxidoanion ist $K[PO_2F_2(AsF_5)_2]$, ein Addukt von $PO_2F_2^-$ mit AsF_5 .^[85] Aufgrund der schlechten kommerziellen Verfügbarkeit der dafür benötigten Difluorosphinsäure und deren aufwendiger Darstellung^[86] wurde dieses Salz innerhalb dieser Arbeit jedoch nicht mehr synthetisiert und in Elektrolysen eingesetzt.



Von SbF_5 , NbF_5 und TaF_5 sind neben den Anionen MF_6^- in Anwesenheit großer Kationen auch dinukleare, fluoridverbrückte Undecafluoridometallate $M_2F_{11}^-$ bekannt.^[23]



Die Synthese der Cäsiumsalze erfolgte auf dieselbe Methode wie für die mononuklearen Komplexe in SO_2 mit entsprechend aus der Summenformel der Verbindungen hergeleiteten Stöchiometrien:



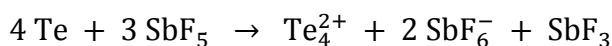
Die Antimonverbindung $Cs(Sb_2F_{11})$ löst sich im Gegensatz zu allen anderen Cäsiumsalzen sehr gut in SO_2 . Beim Einsatz als Leitsalz in der Elektrolyse konnte beobachtet werden, dass schon vor dem Anlegen von Spannung wenige violette Schlieren in der SO_2 -Lösung an der Telluranode auftraten, welche sich beim Anlegen von Spannung intensivierten. Bei 4 V wurde eine Stromstärke von 170 μA gemessen. Der Anolyt war nach einigen Tagen tiefviolett, gleichzeitig traten schon violette Kristallnadeln auf der Telluroberfläche zum Vorschein. Auch aus der Lösung konnte eine rote Substanz von teilweise nadelig-kristallinem Charakter erhalten werden. Die Nadeln erwiesen sich jedoch als außerordentlich temperaturempfindlich und färbten sich außerhalb der SO_2 -Atmosphäre

3.1 Tellurpolykationen mit komplexen Fluoriden

ohne ausreichende Kühlung augenblicklich schwarz. Ein geeignet erscheinendes Exemplar konnte mit großer Mühe ohne Zersetzung in den Kühlstrom des Diffraktometers transportiert werden. Die Elementarzelle wurde zu $a = 8,2938(5) \text{ \AA}$, $b = 10,4103(6) \text{ \AA}$ und $c = 10,7229(6) \text{ \AA}$ bestimmt. Es zeigte sich aber, dass die Nadel der Antimonverbindung kein Einkristall war. Die Strukturlösung und -verfeinerung wurde sowohl in der orthorhombischen Raumgruppe $Pmn2_1$ als auch in der monoklinen Raumgruppe $P1n1$ versucht, gelang in beiden Fällen aber nur in unzureichendem Maße, da das Zwillingsgesetz nicht gefunden werden konnte. Möglicherweise war die Verbindung $(\text{Te}_4)(\text{SbF}_6)_2 \cdot 2\text{SO}_2$ entstanden. Folglich war das dinukleare Anion in Lösung dissoziiert:



Dissoziationen dieser Art sind auch in der Literatur beschrieben.^[8] Dies erklärt auch die anfängliche Schlierenbildung vor der Spannungszugabe, da das freigesetzte Antimonpentafluorid das Tellur oxidierte:



Aufgrund der äußerst geringen Qualität der Struktur wird auf eine Abbildung und die Diskussion verzichtet. Das Entweichen der im Kristall eingeschlossenen Schwefeldioxidmoleküle erklärt aber die extreme Empfindlichkeit der Verbindung.

Auch mit der analogen Niobverbindung $\text{Cs}(\text{Nb}_2\text{F}_{11})$ konnte trotz der schlechteren Löslichkeit in SO_2 gegenüber dem Antimonanalogon eine anfängliche Stromstärke von $320 \mu\text{A}$ erreicht werden. Aus der roten anodischen Lösung wurden rote, nicht temperaturempfindliche Kristalle erhalten. Die Elementarzelle wurde zu $a = 5,5635(2) \text{ \AA}$, $b = 7,9612(3) \text{ \AA}$ und $c = 8,4761(2) \text{ \AA}$ mit Zellwinkeln von $\alpha = 72,794(2)^\circ$, $\beta = 76,224(2)^\circ$ und $\gamma = 77,270(2)^\circ$ bestimmt, die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte daher im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Auch in diesem Fall war das dinukleare Anion in Lösung wieder dissoziiert, denn es hatte sich die Verbindung $(\text{Te}_4)(\text{NbF}_6)_2$ gebildet. Diese ist isotyp zu $(\text{Te}_4)(\text{SbF}_6)_2$ ^[87], $\alpha\text{-}(\text{Te}_4)(\text{WCl}_6)_2$ ^[88], $(\text{Te}_4)(\text{TaCl}_6)_2$, $(\text{Te}_4)(\text{TaBr}_6)_2$ und wohl auch zu $(\text{Te}_4)(\text{NbCl}_6)_2$ ^[13], die alle in der Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisieren, auch wenn für $(\text{Te}_4)(\text{SbF}_6)_2$ in der Literatur nicht die Standardaufstellung, sondern $A\bar{1}$ gewählt wurde.^[87] Wie in den letzten fünf erwähnten Substanzen liegen in dieser neuen Verbindung Te_4^{2+} -Kationen neben oktaedrisch gebauten Anionen vor (siehe Abbildung 3.12 und 3.13). Die zentrosymmetrischen, planaren Kationen bilden fast ideale Quadrate mit Te-Te-Atomabständen von $2,677(8)$ bis $2,683(4) \text{ \AA}$. Auch die Bindungswinkel weichen mit $89,38(8)$ bis $90,62(8)^\circ$ nur minimal vom Idealwert ab. Diese Werte entsprechen den bisher beobachteten Bindungslängen und -winkeln in Te_4^{2+} -Ionen.^[4] Die Hexafluoridoniobationen in $(\text{Te}_4)(\text{NbF}_6)_2$ sind jedoch ähnlich wie die Anionen in $(\text{Te}_4)(\text{TaCl}_6)_2$ und

3.1 Tellurpolykationen mit komplexen Fluoriden

(Te₄)(TaBr₆)₂ stärker verzerrt als die Anionen in den Verbindungen (Te₇)(NbF₆)₂, (Te₄)(SbF₆)₂ und α -(Te₄)(WCl₆)₂: Die Nb-F-Atomabstände liegen zwischen 1,868(3) und 1,933(3) Å, ebenso weichen die F-Nb-F-Bindungswinkel zwischen *cis*-ständigen Atome mit 85,80(8) bis 94,83(8)° und

Tab. 3.3: Kristallografische Daten für (Te₄)(NbF₆)₂.

Summenformel	Te ₄ Nb ₂ F ₁₂
Molmasse	924,2 g/mol
Messtemperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073(2) Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 5,5635(2)$ Å $\alpha = 72,794(2)^\circ$ $b = 7,9612(3)$ Å $\beta = 76,224(2)^\circ$ $c = 8,4761(2)$ Å $\gamma = 77,270(2)^\circ$
Volumen	343,73(3) Å ³
Z / berechnete Dichte	1 / 4,46 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	10,10 mm ⁻¹
F(000)	398
Kristallgröße	0,088 × 0,057 × 0,030 mm ³
gemessener Winkelbereich	2,91° bis 27,49°
limitierende Indizes	$-7 \leq h \leq 6$ $-10 \leq k \leq 9$ $-11 \leq l \leq 10$
gemessene / unabhängige Reflexe	3957 / 1578 $[R_{int} = 0,0442]$
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (multiscan)
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	1578 / 0 / 83
Goodness-of-Fit für F^2	1,125
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0261$ $wR_2 = 0,0667$
R (alle Daten)	$R_1 = 0,0272$ $wR_2 = 0,0673$
Restelektronendichte	1,944 / -1,251 e/Å ⁻³

noch stärker zwischen *trans*-ständigen Atome mit 171,69(6) bis 177,79(1)° deutlich von der idealen Oktaedergeometrie ab. In den isotypen Chlorido- und Bromidotantalaten gibt es zwar noch größere Differenzen bei den Bindungslängen (TaCl₆⁻: 2,290(3) bis 2,393(3) Å; TaBr₆⁻: 2,418(1) bis 2,623(1) Å), die auch durch den größeren Halogenidradius bedingt sind, jedoch sind die Unterschiede insbesondere bei den Bindungswinkeln zwischen *trans*-ständigen Atomen hier weniger stark ausgeprägt als in (Te₄)(NbF₆)₂: In (Te₄)(TaCl₆)₂ betragen sie 175,48(7) bis 176,60(9)°, in

$(\text{Te}_4)(\text{TaBr}_6)_2$ 171,27(3) bis 175,61(5)°. Der Grund für die starke Verzerrung der MX_6^- -Oktaeder ist in allen Fällen auf ausgeprägte Wechselwirkungen der Tellurpolykationen mit den Halogenatomen zurückzuführen.

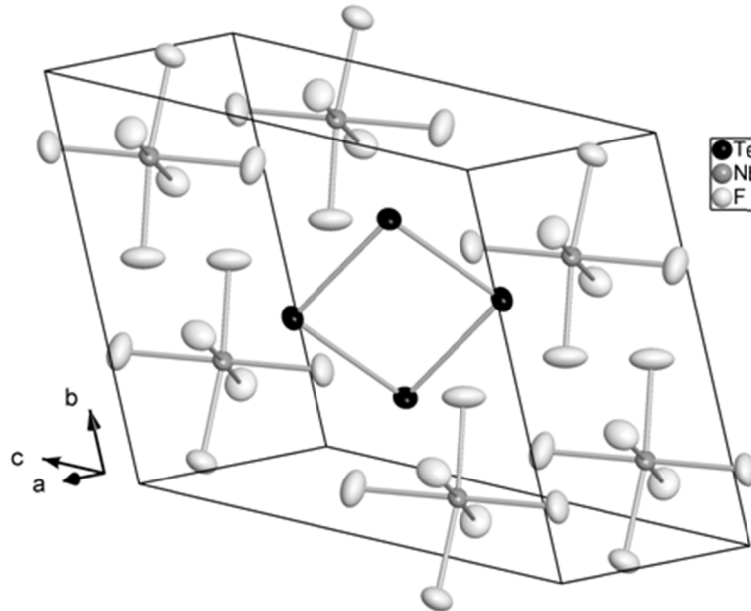


Abb. 3.12: Blick auf die Elementarzelle von $(\text{Te}_4)(\text{NbF}_6)_2$. Für die Darstellung der Schwingungsellipsoide wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % gewählt.

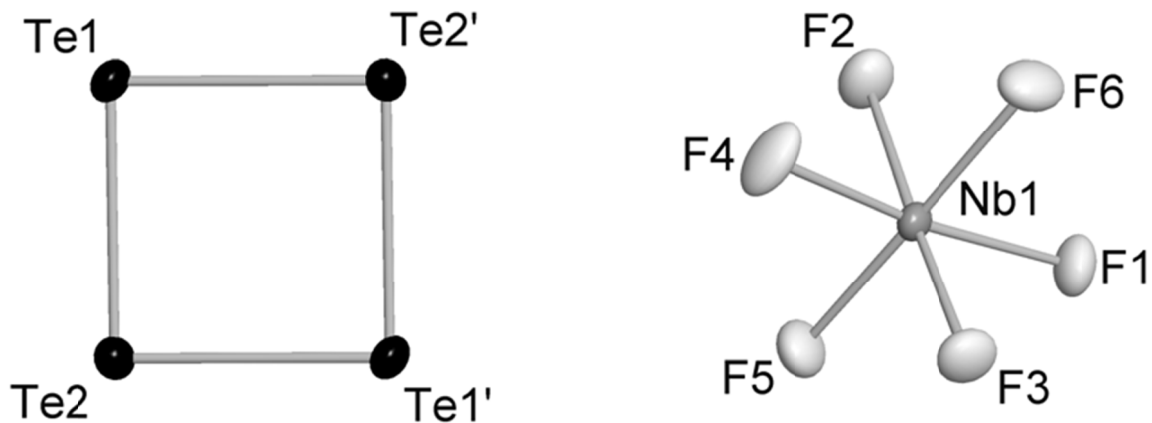


Abb. 3.13: Ionen in der asymmetrischen Einheit von $(\text{Te}_4)(\text{NbF}_6)_2$. Die Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlich der Atome von 70 % skaliert.

Symmetrieoperation: ' = 1-x, -1-y, 1-z

Abbildung 3.14 verdeutlicht diese Wechselwirkungen: Das Te_4^{2+} -Ion ist von acht Fluoratomen näher koordiniert. Die Te-F-Abstände liegen im Bereich von 3,148(2) bis 2,751(2) Å. Der geringste Abstand ist somit bedeutend kleiner als in der Verbindung $(\text{Te}_7)(\text{NbF}_6)_2$, in der er 2,983(4) Å

beträgt. Die dadurch bedingten weniger starken Wechselwirkungen resultieren darin, dass das Hexafluoridoniobation in letzterer Verbindung kaum verzerrt vorliegt.

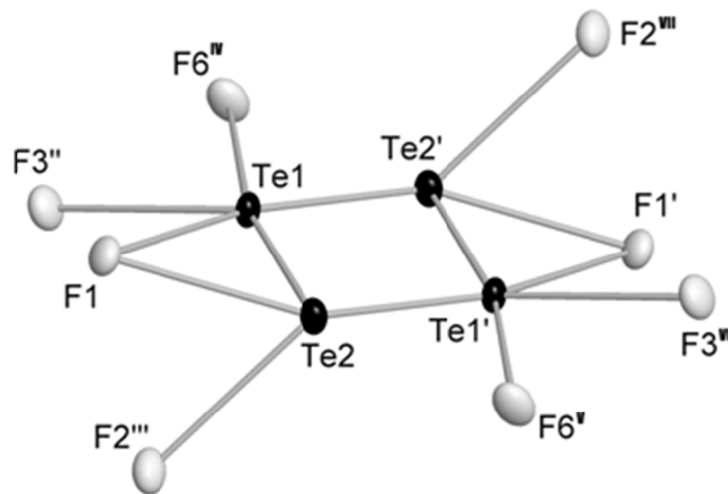


Abb. 3.14: Koordination des Te_4^{2+} -Ions durch Fluoratome in $(\text{Te}_4)(\text{NbF}_6)_2$. Eingezeichnet sind alle F-Atome, deren Abstand zu den Telluratomen geringer als $3,149 \text{ \AA}$ ist. Für die Darstellung der Schwingungsellipsoide wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % gewählt. Symmetrioperationen: $^I = 1-x, -1-y, 1-z$; $^{II} = 1+x, y, z$; $^{III} = 1-x, -y, -z$; $^{IV} = 1-x, -y, 1-z$; $^V = x, -1+y, z$; $^{VI} = -x, -1-y, 1-z$; $^{VII} = x, -1+y, 1+z$

Die Packung von $(\text{Te}_4)(\text{NbF}_6)_2$ lässt sich wie folgt ableiten: Es werden alle Fluoratome entfernt und nur die Te_4^{2+} -Ionen und die Niobatome belassen. Auf diese Weise wird die Struktur zu einem einfachen AB_2 -Typ reduziert mit $\text{A} = \text{Te}_4$ und $\text{B} = \text{Nb}$. Nun sucht man großzügig die Verknüpfung: Die Nb-Atome (und damit die NbF_6^- -Ionen) bilden ein hexagonales Netz, das parallel zur b - c -Ebene der triklinen kristallographischen Zelle aufgespannt ist. Die Sechsecknetze sind einfach gestapelt (entlang der kristallographischen a -Achse), also liegt ein dreidimensionales Netz aus hexagonalen Prismen vor. In allen Prismen befindet sich jeweils ein Te_4^{2+} -Kation. Der höhersymmetrische, grundständige Strukturtyp dazu ist das Aluminiumborid AlB_2 (siehe Abbildung 3.15).^[89]

Auch mit der analogen Tantalverbindung $\text{Cs}(\text{Ta}_2\text{F}_{11})$ als Leitsalz wurde die Elektrolyse durchgeführt. Hier schieden sich nach einiger Zeit wenige violette Kristalle auf der Telluroberfläche ab, während sich die Lösung rötlich färbte. Die Kristalle lösten sich bei zunehmender Elektrolysedauer jedoch wieder auf und aus dem roten Anolyten fiel nach einigen Tagen quantitativ ein graues Pulver aus, höchstwahrscheinlich Tellur. Ob sich zwischenzeitlich die analoge Tantalverbindung $(\text{Te}_4)(\text{TaF}_6)_2$ gebildet hatte, die schon zuvor durch Oxidation von Tellur mit Tantalpentafluorid in SO_2 erhalten wurde^[90], bleibt unklar, ebenso der Grund für die Instabilität des Anolytens.

3.1 Tellurpolykationen mit komplexen Fluoriden

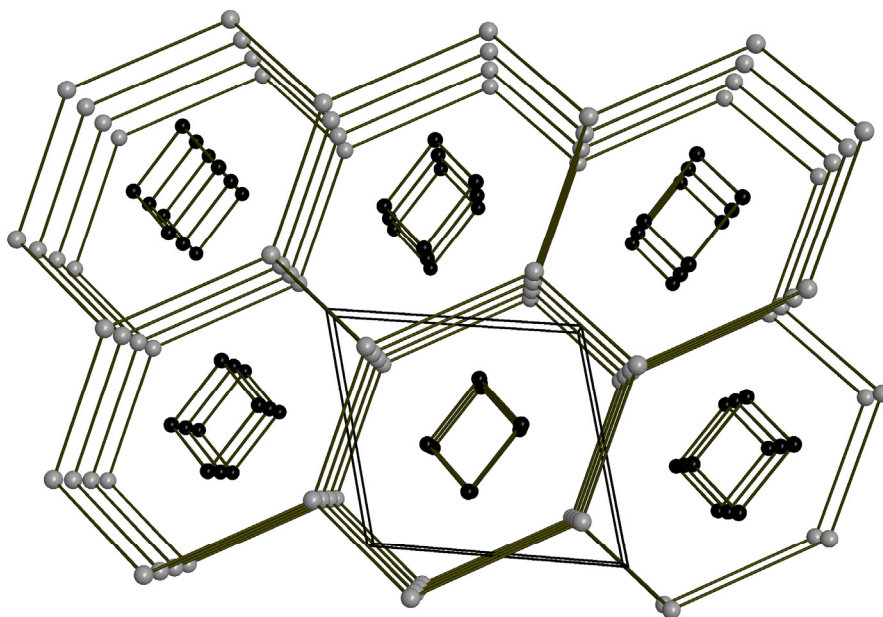


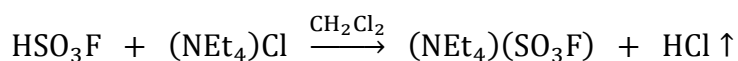
Abb. 3.15: Ableitung der Packung von $(\text{Te}_4)(\text{NbF}_6)_2$. Graue Kugeln repräsentieren die NbF_6^- -Ionen.

Mit Chloridokomplexen wurden ebenfalls Elektrolysen durchgeführt. Die Ionen SbCl_6^- und NbCl_6^- wurden in Form der Salze $(\text{PPh}_4)(\text{SbCl}_6)$ und $\text{Cs}(\text{NbCl}_6)$ eingesetzt, welche wiederum auf analoge Weise zu den entsprechenden Fluoridokomplexen in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten wurden. Trotz ausreichender Stromstärke in beiden Elektrolysen konnte aber keine Bildung von Tellurpolykationen beobachtet werden. Chloridionenaffinitäten (CIA) von binären Chloriden sind in der Literatur kaum zu finden. Da jedoch selbst das oft als starke Lewis-Säure beschriebene wasserfreie Aluminiumchlorid^[3] in der Gasphase nur eine CIA von 321 kJ/mol aufweist^[91], ist davon auszugehen, dass auch die Ionen SbCl_6^- und NbCl_6^- in verdünnter SO_2 -Lösung zum großen Teil in dissoziierter Form vorliegen und durch Freisetzung von nukleophilen Chloridionen die Bildung von Tellurpolykationen verhindern.

3.2 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonylanionen

3.2.1 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonaten

Obwohl die Oxidation von Tellur mit Peroxodisulfuryldifluorid zu Tellurpolykationen möglich ist (siehe Abschnitt 1.4), konnten von solchen Verbindungen mit dem Fluorsulfonation SO_3F^- bislang keine Einkristalle erhalten werden.^[4] Daher sollten im Rahmen dieser Arbeit Fluorsulfonate als Leitsalze in Elektrolysen eingesetzt werden. Wie in Abschnitt 3.1 zuvor festgestellt wurde, lösen sich Salze mit organischen Kationen in der Regel hervorragend in flüssigem Schwefeldioxid. $(\text{NEt}_4)(\text{SO}_3\text{F})$ wurde daher analog zum NBU_4^+ -Salz in Dichlormethan dargestellt^[40]:



Die Synthese der hierfür benötigten Fluorsulfonsäure ist in Abschnitt 3.1 erläutert (siehe S. 76). Das Salz löst sich wie erwartet sehr gut in SO_2 : Bei 2 V wurde eine Stromstärke von 250 μA erzielt. Das tiefrote Elektrolyseprodukt war jedoch vollkommen unlöslich in Schwefeldioxid und schied sich als wenig kristallin erscheinende Masse auf der Telluranode ab. Anders als im Experiment mit Tetrafluoridoborat als Leitsalz kann allerdings im F-IR-Spektrum dieser Abscheidung im Bereich von 186 cm^{-1} (siehe S. 73) keine charakteristische Bande detektiert werden, die für das Te_4^{2+} -Ion spricht. Aufgrund der Farbe könnte auch auf die Anwesenheit des Te_8^{2+} -Ions geschlossen werden. Ein Vergleich mit dem F-IR-Spektrum von $(\text{Te}_8)(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (siehe S. 86) zeigt jedoch keinerlei gemeinsame Banden. Da Raman-spektroskopische Messungen auch bei dieser Probe an durch die tiefe Färbung der Substanz bedingter Fluoreszenz scheiterten, bleibt im Unklaren, welches Polykation gebildet worden ist.

Ähnlich wie im Fall von BF_4^- wurde auch hier die Elektrolyse in einer ionischen Flüssigkeit versucht. $(\text{EtMeIm})(\text{SO}_3\text{F})$ ist in der Literatur als RTIL beschrieben^[41] und wurde auf die gleiche Methode dargestellt wie $(\text{NEt}_4)(\text{SO}_3\text{F})$. Ähnlich wie im Fall des Experimentes in $(\text{EtMeIm})(\text{BF}_4)$ (siehe S. 74) wurde jedoch sowohl bei der Elektrolyse in der reinen IL als auch bei der Elektrolyse in der mit SO_2 verdünnten IL trotz jeweils ausreichender Stromstärken keine Tellurpolykationen gebildet, was möglicherweise darauf zurückzuführen ist, dass die Sauerstoffatome des Fluorsulfonations zu nukleophil sind.

Weitere vielversprechende, noch schwächer koordinierende Anionen sind die komplexen Fluorsulfonatometallate $[\text{Au}(\text{SO}_3\text{F})_4]^-$, $[\text{Pt}(\text{SO}_3\text{F})_6]^{2-}$ ^[4] und $[\text{Sb}(\text{SO}_3\text{F})_6]^-$. Zur Darstellung aller dieser Verbindungen ist allerdings Peroxodisulfuryldifluorid erforderlich^[92], welches nicht im Handel er-

3.2.1 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonaten

hältlich und dessen Synthese sehr aufwändig ist und daher im Rahmen dieser Arbeit nicht ohne weiteres durchgeführt werden konnte.^[93]

Tab. 3.4: Kristallografische Daten für $(\text{Te}_8)(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ($(\text{Te}_8)(\text{OTf})_2$).

Summenformel	$\text{Te}_8\text{C}_2\text{O}_6\text{F}_6\text{S}_2$
Molmasse	1318,94 g/mol
Messtemperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073(2) Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P1$
Elementarzelle	$a = 8,8028(7)$ Å $\alpha = 90,064(4)^\circ$ $b = 11,4185(11)$ Å $\beta = 90,021(6)^\circ$ $c = 19,5201(19)$ Å $\gamma = 89,940(6)^\circ$
Volumen	$1962,06(3)$ Å ³
Z / berechnete Dichte	4 / 5,58 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	$15,00$ mm ⁻¹
F(000)	2810
Kristallgröße	$0,079 \times 0,061 \times 0,035$ mm ³
gemessener Winkelbereich	$1,00^\circ$ bis $25,35^\circ$
limitierende Indizes	$-10 \leq h \leq 9$ $-13 \leq k \leq 13$ $-23 \leq l \leq 23$
gemessene / unabhängige Reflexe	11710 / 7557 $[R_{int} = 0,0591]$
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	7557 / 3 / 442
Goodness-of-Fit für F^2	2,158
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,1399$ $wR_2 = 0,3671$
R (alle Daten)	$R_1 = 0,1968$ $wR_2 = 0,3976$
Restelektronendichte	$9,269 / -3,551$ e/Å ⁻³

Sowohl in physikalischer als auch in chemischer Hinsicht sehr ähnlich zur Fluorsulfonsäure bzw. zum korrespondierenden Fluorsulfonation ist die Trifluormethansulfonsäure $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ bzw. das Trifluormethansulfonation, kurz Triflat (OTf^-) genannt.^[94] So sind beide Verbindungen extrem starke Brønsted-Säuren, sogar saurer als wasserfreie Schwefelsäure und damit Supersäuren. Die Flüchtigkeit ist sehr ähnlich ($T_B(\text{HSO}_3\text{F}) = 165$ °C, $T_B(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}) = 162$ °C) und beide Anionen sind aufgrund der Ladungsverteilung über eine große Anzahl an elektronegativen Fluor- und Sauerstoffatomen nur schwache Nukleophile und damit auch schwach koordinierende Anionen, auch

wenn sie nur zur ersten WCA-Generation gezählt werden.^[8] Daher bot es sich an, auch Elektrolysen mit dem Triflation durchzuführen.

Kommerziell verfügbar ist das Tetrabutylammoniumsalz $(\text{NBu}_4)(\text{CF}_3\text{SO}_3)$, das sich erwartungsgemäß hervorragend löst: Bei 6 V trat in SO_2 ein anfänglicher Strom von 490 μA auf bei gleichzeitiger Bildung von violetten Schlieren am Tellurstab. Schon nach kurzer Zeit setzte die reine Elektrokristallisation ein, während aus dem nur gering konzentrierten Anolyten keine Kristalle gewonnen werden konnten. Die tiefroten, nicht temperaturempfindlichen Kristalle auf der Anodenoberfläche waren äußerst stark verwachsen und beugten die Röntgenstrahlen nur schwach. Ein geeignet erscheinendes Exemplar wurde vermessen, die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte in der triklinen Raumgruppe $P1$. Wie an den hohen R-Werten zu erkennen ist (siehe Tabelle 3.4), handelt es sich hierbei um eine wenig genaue Kristallstrukturbestimmung, weil das vermessene Exemplar höchstwahrscheinlich einen Zwillings- oder Mehrlingskristall darstellt, wofür auch zusätzliche, nicht indizierte Reflexe im Beugungsbild sprechen. Das Zwillingsgesetz konnte aber nicht gefunden werden.

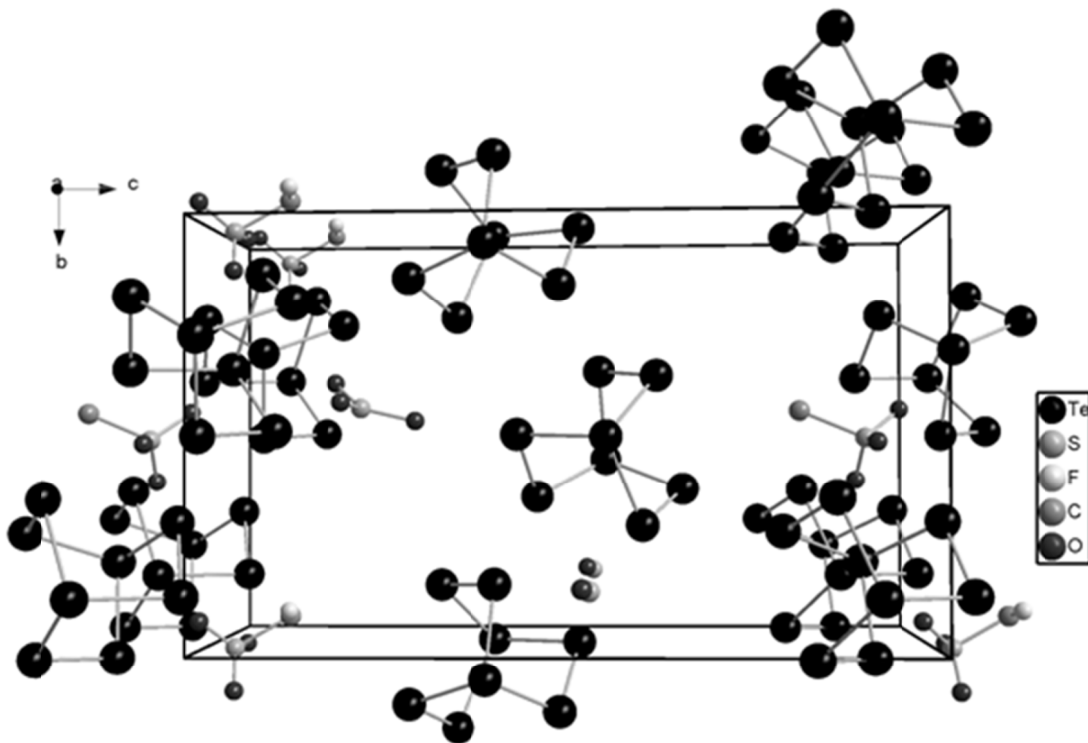


Abb. 3.16: Darstellung der Elementarzelle von $(\text{Te}_8)(\text{OTf})_2$ entlang der kristallografischen a -Achse.

Abbildung 3.16 zeigt die Elementarzelle der Verbindung. Aufgrund der geringen Qualität der Strukturbestimmung wurden nur einige Fragmente der Triflationen gefunden. Die schweren Telluratome konnten aber eindeutig identifiziert werden: Es handelt sich um das Polykation Te_8^{2+} mit einer dem Kohlenwasserstoff Bicyclo[2.2.2]octan (Barrelan) analogen Struktur, über welches erst-

3.2.1 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonaten

mals im Jahr 1996 in Form der Verbindungen $(\text{Te}_6)(\text{Te}_8)(\text{MCl}_6)_4$ mit $\text{M} = \text{Nb}, \text{W}$ berichtet wurde.^[95] Auch die Kristalle dieser beiden Verbindungen waren Zwillinge, bei denen das Zwillingsgesetz nicht gefunden wurde.

Auf eine genauere Diskussion der Bindungslängen und -winkel in der neuen Verbindung $(\text{Te}_8)(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ wird hier verzichtet, da im Rahmen dieser Arbeit das gleiche Kation in der Substanz $(\text{Te}_8)[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2$ in Form von Einkristallen wesentlich besserer Qualität erhalten werden konnte (siehe Abschnitt 3.2.2).

Die Elektrolyse mit $(\text{NBu}_4)(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ als Leitsalz wurde ebenso in Dichlormethan durchgeführt. Hier war die Stromstärke wie im Fall von $(\text{BuMeIm})(\text{AsF}_6)$ (siehe S. 62) mit nur ca. 100 μA deutlich geringer als bei Verwendung von SO_2 . Eine Elektrokristallisation wurde hier zwar nicht beobachtet, aus der violetten Lösung fiel nach einigen Tagen aber quantitativ ein graues Pulver aus, wahrscheinlich Tellur. Offensichtlich kann CH_2Cl_2 die Tellurpolykationen in diesem Fall nicht ausreichend stabilisieren.

Aufgrund der durch die Elektrokristallisation bedingten unbefriedigenden Kristallqualität der Substanz $(\text{Te}_8)(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ wurde die Elektrolyse im dritten Ansatz in einer ionischen Flüssigkeit durchgeführt. $(\text{EtMeIm})(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ ist kommerziell gut verfügbar und wurde zusätzlich durch die bewährte Anionenmetathese aus Natriumtriflat und $(\text{EtMeIm})\text{Cl}$ dargestellt. Bei 4 V wurde eine Stromstärke von 400 μA erzielt bei gleichzeitigem Auftreten violetter Schlieren am Tellurstab. Nach drei Wochen wurde die Reaktion abgebrochen. Aufgrund der hohen Stoffumsetzung hatte die Masse des Tellurstabs deutlich abgenommen. Die violette, viskose anodische Lösung ist unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit monatelang unverändert haltbar. Zur Züchtung von Einkristallen wurde diese mit verschiedenen Lösungsmitteln überschichtet: Mit Dichlormethan ist $(\text{EtMeIm})(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ zwar in jedem Fall mischbar, Kristalle konnten jedoch nicht erhalten werden. Mit dem noch unpolaren Chloroform ($\epsilon = 4,8^{[96]}$) ist die IL aufgrund der nur kurzen Ethylkette nicht vollständig mischbar, auch nicht in Gegenwart von Dichlormethan als Mediator. Bei Überschichtung mit flüssigem Schwefeldioxid wurden aber große, tiefbraune, rautenförmige Kristalle erhalten, die nicht temperaturempfindlich sind. Eine quantitative Fällung ist jedoch nicht möglich, auch nach der Kristallisation war die Lösung noch tiefviolett. Die ermittelten Gitterkonstanten dieser Kristalle betragen $a = 14,0500(1) \text{ \AA}$, $b = 8,4764(1) \text{ \AA}$ und $c = 11,0485(1) \text{ \AA}$ mit einem monoklinen Winkel von $\beta = 108,314(1)^\circ$. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte in der Raumgruppe $C2$ (siehe Tabelle 3.5). Es zeigte sich, dass die Verbindung $(\text{Te}_6)(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ mit

3.2.1 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonaten

dem trigonal-prismatischen Hexatellurtetrakation Te_6^{4+} entstanden war (siehe Abbildung 3.17 und 3.18).

Tab. 3.5: Kristallografische Daten für $(\text{Te}_6)(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ ($(\text{Te}_6)(\text{OTf})_4$).

Summenformel	$\text{Te}_6\text{C}_4\text{O}_{12}\text{F}_{12}\text{S}_4$
Molmasse	1361,9 g/mol
Messtemperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073(2) Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2
Elementarzelle	$a = 14,0500(1)$ Å $b = 8,4764(1)$ Å $\beta = 108,314(1)^\circ$ $c = 11,0485(1)$ Å
Volumen	1249,16(4) Å ³
Z / berechnete Dichte	2 / 3,62 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	7,39 mm ⁻¹
F(000)	1208
Kristallgröße	0,102 × 0,101 × 0,050 mm ³
gemessener Winkelbereich	2,91° bis 27,49°
limitierende Indizes	$-18 \leq h \leq 18$ $-10 \leq k \leq 10$ $-14 \leq l \leq 14$
gemessene / unabhängige Reflexe	21220 / 2875 [$R_{int} = 0,0331$]
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (multiscan)
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	2875 / 1 / 173
Goodness-of-Fit für F^2	1,063
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0155$ $wR_2 = 0,0360$
R (alle Daten)	$R_1 = 0,0158$ $wR_2 = 0,0362$
Flack x	0,46(2)
Restelektronendichte	0,63 / -0,54 e/Å ⁻³

Dieses Ion wurde zuvor schon in drei anderen Verbindungen strukturell charakterisiert: in $(\text{Te}_6)(\text{AsF}_6)_4 \cdot 2\text{SO}_2$, $(\text{Te}_6)(\text{AsF}_6)_4 \cdot 2\text{AsF}_3$ ^[97] und $(\text{Te}_6)(\text{Se}_3)(\text{AsF}_6)_6 \cdot \text{SO}_2$ ^[98]. Das Triflatsalz ist allerdings der erste Fall, in dem die Kristalle keine eingeschlossenen Lösungsmittelmoleküle enthalten. Die Struktur des Tellurclusters ist nahezu identisch zu den zuvor erwähnten Verbindungen (siehe Abbildung 3.17 und Tabelle 3.6): Die Bindungslängen innerhalb der gleichseitigen Dreiecksflächen aus Telluratomen reichen von 2,692(4) bis 2,724(8) Å (Hexafluoridoarsenate: 2,662 bis

2,702 Å) und entlang der Prismenkanten von 3,061(1) bis 3,135(10) Å (Arsenate: 3,047 bis 3,171 Å). Die Bindungswinkel liegen im Bereich von 59,28(2) bis 60,42(1)° innerhalb der Dreiecksflächen (Arsenate: 59,47 bis 60,32°) und im Bereich von 88,61(1) bis 91,71(2)° (Arsenate: 88,51 bis 91,48°) innerhalb der Rechtecksflächen.

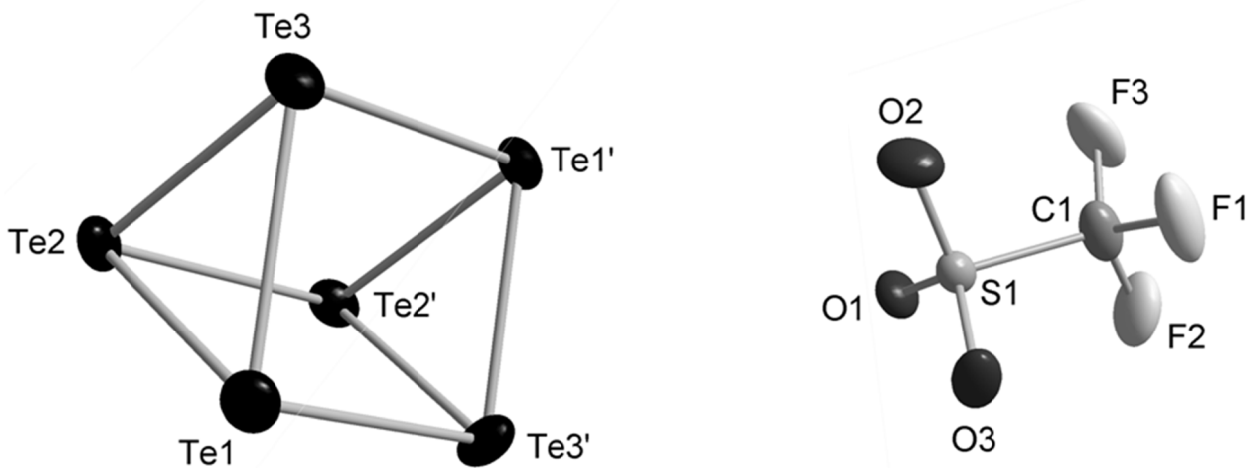


Abb. 3.17: Ionen in der asymmetrischen Einheit von $(\text{Te}_6)(\text{OTf})_4$. Die Schwingungsellipsoide werden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 % dargestellt.

Symmetrieoperation: ' = -x, y, -z

Tab. 3.6: Bindungslängen und -winkel im Te_6^{4+} -Ion der Verbindung $(\text{Te}_6)(\text{OTf})_4$.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Te1-Te3	2,720(6)	Te3-Te1-Te2	59,28(2)
Te1-Te2	2,724(8)	Te3-Te1-Te3'	88,61(1)
Te1-Te3'	3,061(1)	Te2-Te1-Te3'	89,85(4)
Te2-Te3	2,692(4)	Te3-Te2-Te1	60,30(1)
Te2-Te2'	3,135(10)	Te3-Te2-Te2'	88,88(8)
Te3-Te1'	3,061(1)	Te1-Te2-Te2'	89,55(2)
		Te2-Te3-Te1	60,42(1)
		Te2-Te3-Te1'	91,71(2)
		Te1-Te3-Te1'	91,39(8)

Die Cluster bestehen daher aus nahezu perfekt geformten trigonalen Prismen. Die Bindungslängen und -winkel im Triflation zeigen dabei keine bemerkenswerten Abweichungen gegenüber den entsprechenden Alkalimetallsalzen.^[99]

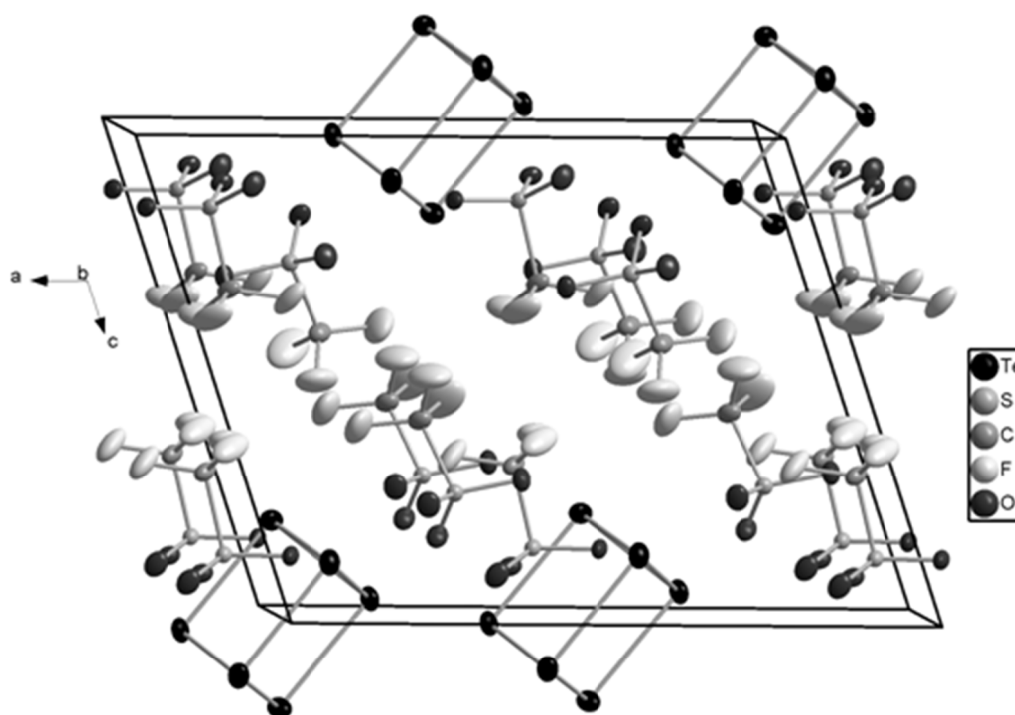


Abb. 3.18: Blick auf die Elementarzelle von $(\text{Te}_6)(\text{OTf})_4$ in einem perspektivischen Blick entlang der kristallografischen b -Achse. Die Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % skaliert.

Bemerkenswerterweise kristallisiert $(\text{Te}_6)(\text{OTf})_4$ in der azentrischen Raumgruppe $C2$. Innerhalb der Struktur sind alle Te_6^{4+} -Cluster in dieselbe Richtung orientiert, wie es auch in Abbildung 3.18 deutlich wird. Dies ist Ausdruck der Polarität der Struktur und der Abwesenheit des Inversionszentrums. Der Flack x -Parameter dieser Strukturlösung beträgt 0,46(2), d. h. annähernd 0,5. Der untersuchte Kristall ist daher ein Zwillings.

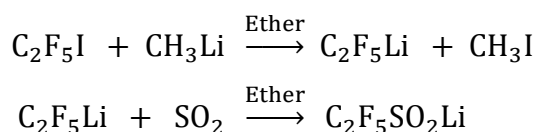
Aufgrund der hohen Stabilität und einfachen Handhabbarkeit der IL-Lösung bietet es sich an, die Lösung vor der Kristallisation zu untersuchen, da die Bildung des braunen Te_6^{4+} -Clusters aus einer violetten Lösung auf ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Tellurspezies hindeutet. Raman-spektroskopische Untersuchungen an der Lösung waren hierbei ebenso wie zuvor schon am Feststoff wegen starker Fluoreszenz nicht erfolgreich. ^{125}Te -NMR-Spektroskopie erscheint als geeignete Methode, die erstmals vor über 30 Jahren erfolgreich angewandt wurde, um Tellurpolykationen in Lösung zu charakterisieren.^[18, 100] Beurteilt man nur die Farbe, kann die Lösung entweder die Cluster Te_4^{2+} , Te_8^{2+} oder ein Gemisch aus beiden enthalten. Die Messung mit Me_2Te als externem Standard ergibt nur eine einzige Resonanz bei +2700 ppm, die zudem mit über 1000 Hz eine enorme Halbwertsbreite aufweist. Das gleiche Signal kann auch im Experiment der

3.2.1 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonaten

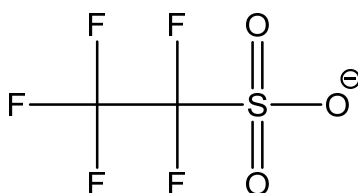
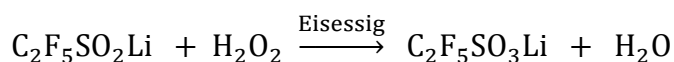
Elektrolyse in der IL (NBu₃Me)[(N(SO₂CF₃)₂]₂] gefunden werden. Eine genaue Diskussion und Interpretation der NMR-Messung erfolgt daher dort (siehe Abschnitt 3.2.2). Wegen dieser Befunde ist anzunehmen, dass in der Lösung das zu Barrelian isostrukturelle Te₈²⁺-Ion vorliegt, aus welchem der Te₆⁴⁺-Cluster möglicherweise durch Disproportionierung entsteht.

Durch Verdünnung von (EtMeIm)(CF₃SO₃) mit Dichlormethan kann die Stromstärke enorm gesteigert werden: Bei 6 V betrug sie ca. 2 mA. Nach knapp zwei Wochen war die Stoffumsetzung so groß, dass sich die Tellurelektrode komplett aufgelöst hatte. Da die Löslichkeit des Tellurpolykations infolgedessen bereits überschritten war, war aus der violetten Lösung schon teilweise ein violettes Pulver ausgefallen, möglicherweise die Verbindung (Te₄)(CF₃SO₃)₂, Einkristalle waren jedoch nicht entstanden. Nach Entfernung von CH₂Cl₂ im Vakuum löste sich der Niederschlag infolge der Polaritätserhöhung des Systems wieder auf und es entstand eine rotbraune Lösung. Bei erneuter Überschichtung mit CH₂Cl₂ oder SO₂ fiel ein orangefarbener, pulveriger Feststoff aus. Ein Tellurpolykation dieser Farbe ist in der Literatur bisher nicht beschrieben.^[4] Ein orangefarbener Niederschlag aus einer violetten Lösung entstand auch bei der Elektrolyse in der mit SO₂ verdünnten RTIL (BuMeIm)(CF₃SO₃). Eine Möglichkeit, die Clustergröße dieser neuen Verbindung zu bestimmen, ist die Massenspektrometrie. Diese Untersuchung wurde aber im Rahmen dieser Arbeit aufgrund geringer Erfolgsaussichten durch entsprechende Erfahrungen an Tellur-Antimon-Heteropolykationen nicht mehr durchgeführt.^[101]

Neben Trifluormethansulfonat (Triflat) ist auch Pentafluorethansulfonat C₂F₅SO₃⁻, kurz Pentaflat, bekannt. Lithiumpentaflat wurde durch eine in der Literatur beschriebene Synthese dargestellt^[29]. Im ersten Schritt wurde Pentafluorethyljodid lithiiert und dann mit SO₂ versetzt:



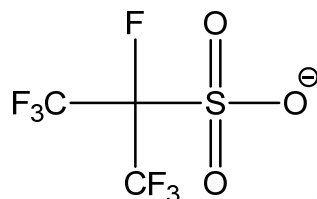
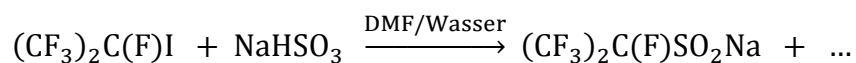
Das Sulfinat wurde im letzten Schritt mit Peroxoessigsäure zum Sulfonat oxidiert:



3.2.1 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonaten

Ionische Flüssigkeiten mit dem Pentaflation sind in der Literatur nicht beschrieben, die Anionenmetathese mit (EtMeIm)Cl lieferte aber (EtMeIm)(C₂F₅SO₃), welches einen Schmelzpunkt zwischen +20 und +30 °C aufweist. Aufgrund der Unlöslichkeit von (Te₈)(CF₃SO₃)₂ (siehe S. 86) und (Te₄)(C₄F₉SO₃)₂ (siehe S. 96) in flüssigem Schwefeldioxid und damit verbundener schlechter Kristallinität der Reaktionsprodukte wurde auf eine Elektrolyse in verdünnter SO₂-Lösung verzichtet und der Versuch gleich in der reinen IL bei +30 °C durchgeführt, um ein Erstarren des Elektrolyten zu verhindern. Hierbei wurden aber im Gegensatz zum analogen Experiment in (EtMeIm)(CF₃SO₃) keine Tellurpolykationen gebildet. Erst durch Verdünnung mit SO₂ entstanden die typischen violetten Schlieren an der Anode. Nach einer Woche hatte sich die Elektrode vollständig aufgelöst, in der violetten Lösung lagen violette, nadelförmige Kristalle mit goldfarbenem Schimmer vor, die allerdings die Röntgenstrahlung nicht beugten. Welches Tellurpolykation entstanden war, bleibt unklar. Nach vollständiger Entfernung von SO₂ im Vakuum schlug die Farbe der nun hochviskosen violetten Lösung allmählich in schwarz um: Der Tellurcluster hatte sich zu elementarem Tellur zersetzt. Wahrscheinlich ist das Pentaflation trotz der längeren perfluorierten Alkylkette nukleophiler als das Triflation und vermag daher besonders in konzentrierter Form Polykationen nicht ausreichend zu stabilisieren.

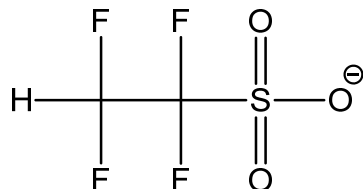
In dieser Arbeit stand neben C₂F₅I auch Perfluor-*iso*-heptyliodid (CF₃)₂C(F)I zur Verfügung. Wie Olah et al. allerdings schon fanden, lässt sich diese Verbindung nicht mit Methyllithium und Schwefeldioxid zum Sulfinat umsetzen.^[29] In der Literatur ist allerdings eine Sulfinierung des Iodids mit Natriumhydrogensulfit beschrieben^[63]:



Die erfolgreiche Durchführung der Reaktion gelang jedoch nicht: Nach Oxidation mit Wasserstoffperoxid und anschließender Aufarbeitung fielen aus ungeklärten Gründen am Ende keine Kristalle aus und mit Aceton konnte aus dem halbfesten Rohprodukt nichts extrahiert werden. Eine alternative Syntheseroute über ein Grignard-Reagenz oder ein Zink-Kupfer-Gemisch ist in der Literatur nur für unverzweigte Perfluoralkyliodide beschrieben.^[102] Ob diese Reaktion auch im Fall von verzweigtem (CF₃)₂C(F)I zum Erfolg führt, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr ausprobiert.

3.2.1 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonaten

Kommerziell verfügbar ist 1,1,2,2-Tetrafluorethansulfonat (EtMeIm)(C₂F₄HSO₃), kurz Tetraflat. Möglicherweise aufgrund von starken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Anionen ist dieses Salz aber bei Raumtemperatur ein kristalliner Feststoff.



Tab. 3.7: Kristallografische Daten für (Te₄)(C₂F₄HSO₃)₂.

Summenformel	Te ₄ C ₄ O ₆ F ₈ S ₂ H ₂
Molmasse	872,6 g/mol
Messtemperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073(2) Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Elementarzelle	$a = 5,6619(2) \text{ \AA}$ $b = 20,9911(7) \text{ \AA}$ $\beta = 105,652(2)^\circ$ $c = 7,4119(3) \text{ \AA}$
Volumen	848,24(5) Å ³
Z / berechnete Dichte	2 / 3,42 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	7,16 mm ⁻¹
F(000)	772
Kristallgröße	0,092 × 0,053 × 0,008 mm ³
gemessener Winkelbereich	2,91° bis 27,49°
limitierende Indizes	$-7 \leq h \leq 7$ $-27 \leq k \leq 27$ $-8 \leq l \leq 9$
gemessene / unabhängige Reflexe	7245 / 1948 [<i>R</i> _{int} = 0,0426]
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (multiscan)
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	1948 / 0 / 114
Goodness-of-Fit für <i>F</i> ²	1,094
R [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0290 <i>wR</i> ₂ = 0,0712
R (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0329 <i>wR</i> ₂ = 0,0739
Restelektronendichte	1,13 / -1,36 e/Å ⁻³

Die Elektrolyse von Tellur in Gegenwart dieses Salzes in verdünnter SO₂-Lösung führte am Anfang zu violetten, dann aber zu grauen Schlieren, die sehr an die Farbe von elementarem Tellur

erinnerten. Anschließend setzte die Elektrokristallisation ein. Dies war einer der wenigen Fälle, in denen die Abscheidung auf der Telluranode zu sehr gut ausgebildeten Einkristallen führte. Die ermittelten Gitterkonstanten eines tiefvioletten, plättchenförmigen, nicht temperaturempfindlichen Exemplars betragen hierbei $a = 5,6619(2) \text{ \AA}$, $b = 20,9911(7) \text{ \AA}$ und $c = 7,4119(3) \text{ \AA}$ mit einem monoklinen Winkel von $\beta = 105,652(2)^\circ$. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte in der Raumgruppe $P2_1/n$ (siehe Tabelle 3.7). Es zeigte sich, dass die Verbindung $(\text{Te}_4)(\text{C}_2\text{F}_4\text{HSO}_3)_2$ mit dem quadratisch-planaren Ion Te_4^{2+} entstanden war (siehe Abbildung 3.19), das wie im Fall der Verbindung $(\text{Te}_4)(\text{NbF}_6)_2$ (siehe S. 79) eine nahezu perfekte Symmetrie aufweist. So betragen die Bindungslängen zwischen benachbarten Telluratomen $2,669(4)$ und $2,672(10) \text{ \AA}$, während die Bindungswinkel mit $90,07(6)$ und $89,93(6)^\circ$ nur minimal vom idealen rechten Winkel abweichen. Das Tetraflation ist strukturell bisher nur in einer einzigen Verbindung charakterisiert worden, nämlich in $(\text{EtMeIm})(\text{C}_2\text{F}_4\text{HSO}_3)$, das in dieser Arbeit als Leitsalz eingesetzt wurde.^[103] Es zeigte sich, dass das Anion in $(\text{Te}_4)(\text{C}_2\text{F}_4\text{HSO}_3)_2$ keine Besonderheiten gegenüber dem Ethylmethylimidazoliumsalz aufweist, auch die Lokalisierung der Wasserstoffatome war erfolgreich. Allerdings liegen in dem Tellurpolykationsalz im Gegensatz zu letzterer Verbindung keine C–H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen vor, da die Anionen im Kristall so orientiert sind, dass die hydrophoben –CF₂–CF₂H-Gruppen miteinander in Wechselwirkung treten können (siehe Abbildung 3.19).

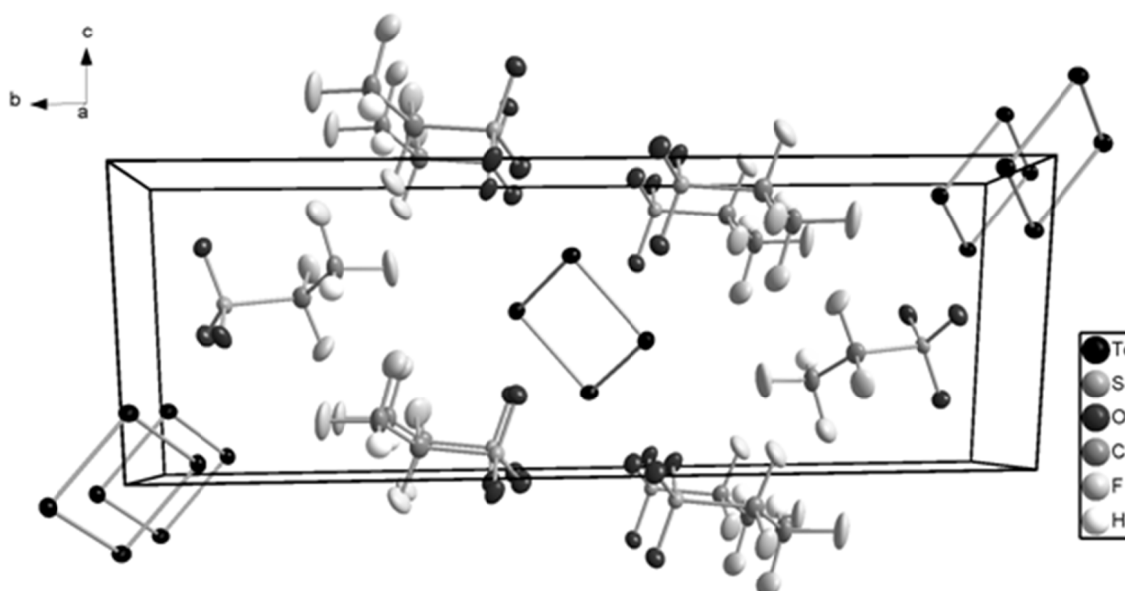
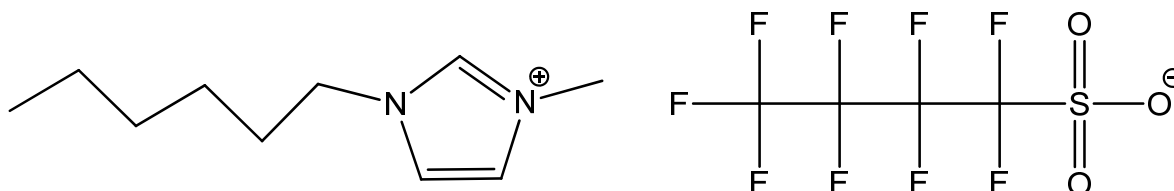


Abb. 3.19: Blick auf die Elementarzelle von $(\text{Te}_4)(\text{C}_2\text{F}_4\text{HSO}_3)_2$ entlang der kristallografischen a -Achse. Für die Darstellung der Schwingungsellipsoide wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % gewählt.

3.2.1 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonaten

Eine weitere Besonderheit der neuen Verbindung $(\text{Te}_4)(\text{C}_2\text{F}_4\text{HSO}_3)_2$ ist, dass sie nicht nur das erste strukturell charakterisierte, sondern auch das erste überhaupt erwähnte Chalkogenpolykationsalz mit einem organischen Anion darstellt, da das Tetraflation sowohl C-H- als auch C-C-Bindungen aufweist.



Tab. 3.8: Kristallografische Daten für $(\text{Te}_4)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3)_2$.

Summenformel	$\text{Te}_4\text{C}_8\text{O}_6\text{F}_{18}\text{S}_2$
Molmasse	1108,6 g/mol
Messtemperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073(2) Å
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 6,0321(4)$ Å $\alpha = 81,619(3)^\circ$ $b = 7,4216(4)$ Å $\beta = 86,743(3)^\circ$ $c = 14,7950(9)$ Å $\gamma = 77,315(3)^\circ$
Volumen	639,06(5) Å ³
Z / berechnete Dichte	1 / 2,88 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	4,84 mm ⁻¹
F(000)	498
Kristallgröße	0,036 × 0,031 × 0,024 mm ³
gemessener Winkelbereich	2,91° bis 27,48°
limitierende Indizes	$-7 \leq h \leq 7$ $-9 \leq k \leq 9$ $-19 \leq l \leq 19$
gemessene / unabhängige Reflexe	11825 / 2898 $[R_{int} = 0,0955]$
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (multiscan)
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	2898 / 0 / 82
Goodness-of-Fit für F^2	1,064
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,1075$ $wR_2 = 0,3115$
R (alle Daten)	$R_1 = 0,1763$ $wR_2 = 0,3686$
Restelektronendichte	3,68 / -2,02 e/Å ⁻³

3.2.1 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonaten

Auch *n*-Nonafluorbutansulfonat, kurz Nonaflat, ist in Form der RTIL (HexMeIm)(C₄F₉SO₃) im Handel erhältlich. Beim Einsatz dieser Verbindung als Leitsalz in verdünnter SO₂-Lösung schied sich das Tellurpolykation allerdings ähnlich wie im Fall von (Te₈)(CF₃SO₃)₂ (siehe S. 86) als wenig kristallin aussehender, violetter Stoff auf der Anodenoberfläche ab. Auf eine nähere Charakterisierung wurde verzichtet, wahrscheinlich war (Te₄)(C₄F₉SO₃)₂ entstanden.

Die Elektrolyse in der reinen IL resultierte in einer Stromstärke von max. 60 μA, die auch durch Erhitzen auf bis zu +70 °C im Gegensatz zum Experiment in (NBu₃Me)[N(SO₂CF₃)₂] (siehe Abschnitt 3.2.2) nicht signifikant gesteigert werden konnte. Diese Beobachtung ist wahrscheinlich eine Folge der langen *n*-Hexylkette im Kation und der Perfluor-*n*-butylkette im Anion, die sich selbst bei erhöhter Temperatur in der Diffusion gegenseitig behindern und dadurch zu einer stark eingeschränkten Ladungsträgermobilität führen. Dieses Problem konnte umgangen werden, indem die IL mit flüssigem Schwefeldioxid verdünnt wurde. Schon bei 2 V trat ein Strom im Bereich von 1 mA bei gleichzeitiger Bildung von dunklen Schlieren um den Tellurstab herum auf. Nach einer Reaktionszeit von knapp einem Monat hatte sich die Anode vollständig aufgelöst. Gleichzeitig war die Löslichkeit des Tellurpolykations bereits überschritten worden, sodass es bereits aus der Lösung ausgefallen war, in diesem Fall sogar in Form gut streuender, violetter, nicht temperaturempfindlicher Einkristalle. Die Gitterkonstanten eines gut ausgebildeten Exemplars betragen dabei $a = 6,0321(4) \text{ \AA}$, $b = 7,4216(4) \text{ \AA}$ und $c = 14,7950(9) \text{ \AA}$ mit Gitterwinkeln von $\alpha = 81,619(3)^\circ$, $\beta = 86,743(3)^\circ$ und $\gamma = 77,315(3)^\circ$. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Wie jedoch Tabelle 3.8 verdeutlicht, gelang die Strukturaufklärung auch bei dieser Verbindung nur in unzureichendem Maße.

Sicher ist, dass erneut das Tetratellurdikation entstanden ist. Abbildung 3.20 verdeutlicht allerdings das Problem: Alle Atome, besonders die Kohlenstoff- und Fluoratome des Anions, liegen in stark fehlgeordneter Form vor, erkennbar an den sehr großen Schwingungsellipsoiden. Die übrigen Teile der perfluorierten Alkylkette konnten überhaupt nicht detektiert werden, was möglicherweise auf deren große Beweglichkeit innerhalb des Kristalls zurückzuführen ist. Eine Möglichkeit, diese Unzulänglichkeit zu umgehen, besteht darin, die Kristallmessung bei noch tieferer Temperatur als 123 K durchzuführen. Dies war im Rahmen dieser Arbeit aber aus technischen Gründen nicht möglich.

Nach vollständiger Entfernung des Schwefeldioxids aus der Lösung im Vakuum lösten sich die Kristalle aufgrund der Polaritätszunahme des Systems wieder auf und es blieb eine aufgrund der hohen Konzentration an Tellurpolykationen extrem viskose, tiefviolette Masse zurück. Ein weiterer Kristallisationsversuch, um Kristalle von besserer Qualität zu erhalten, konnte hiermit nicht mehr durchgeführt werden.

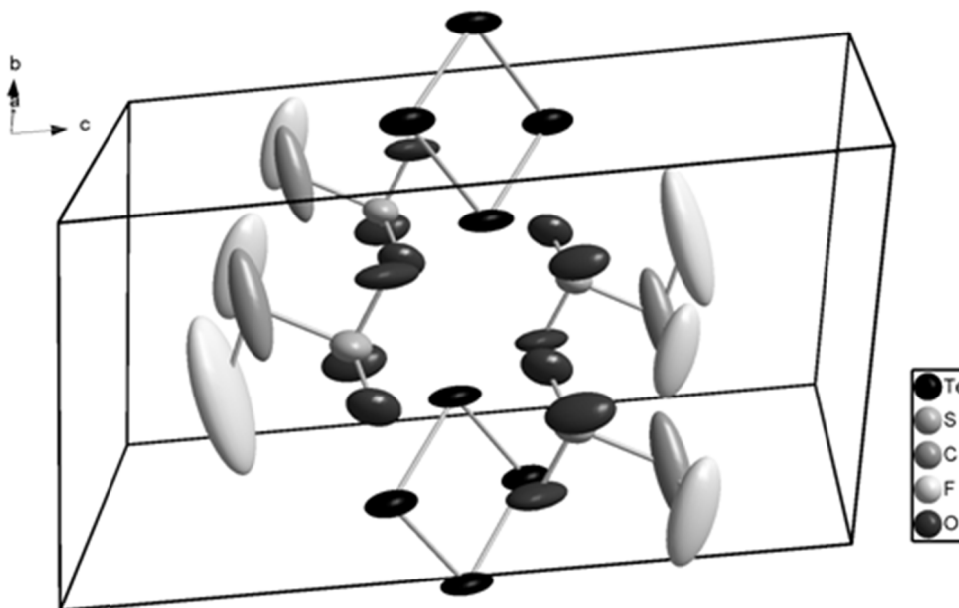
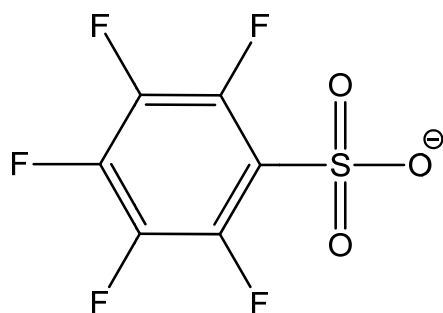
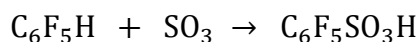


Abb. 3.20: Blick auf die Elementarzelle von $(\text{Te}_4)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3)_2$. Die Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % skaliert.

Neben Perfluoralkansulfonaten sind auch Perfluorarensulfonate bekannt. Deren wichtigster Vertreter ist das Pentafluorbenzensulfonat $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3^-$.

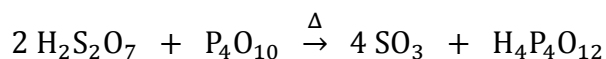


Solche Salze sind nur schlecht kommerziell verfügbar und mussten daher eigenhändig dargestellt werden. Die Sulfonierung von Pentafluorbenzen erwies sich als vielversprechende und gleichzeitig kostengünstige und auch in größerem Maßstab anwendbare Syntheseroute. Pentafluorbenzen ist aber aufgrund des starken $-I$ -Effektes der Fluoratome gegenüber einer elektrophilen, aromatischen Substitution bereits so stark deaktiviert, dass die Sulfonierung nur noch mit reinem Schwefeltrioxid bzw. rauchender Schwefelsäure gelingt^[46].



3.2.1 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonaten

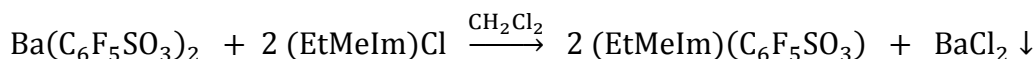
Das benötigte SO_3 wurde durch Dehydratisierung von Oleum mittels Phosphorpentoxid dargestellt:



Bei Temperaturen über $100\text{ }^\circ\text{C}$ setzt eine lebhafte Reaktion ein und das flüchtige Produkt kann auf einfache Weise aus dem Reaktionsgemisch herausdestilliert werden.

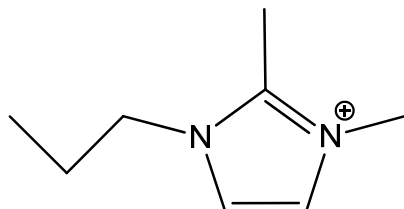
Die Sulfonierung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ mit nur einem geringen Überschuss an Schwefeltrioxid gelang aber nicht. Daher wurde ein mehr als zehnfacher Überschuss an SO_3 gewählt, ähnlich wie es schon an anderer Stelle in der Literatur beschrieben ist.^[47] Nach Neutralisation mit Bariumcarbonat wurde zur Abtrennung von Bariumsulfat heiß filtriert, weil $\text{Ba}(\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ in heißem Wasser besser löslich als in kaltem ist. Nach Einengung des Filtrates und Entwässerung des Rückstandes bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum^[48] blieb das Bariumsalz als farbloser, kristalliner Feststoff zurück.

Ionische Flüssigkeiten mit dem $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3^-$ -Ion sind in der Literatur nicht beschrieben. Ebenso sind Anionenmetathesen nur für die einwertigen Alkali- und Ammoniumsalze erwähnt. Daher wurde in dieser Arbeit versucht, $\text{Ba}(\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ in eine ionische Flüssigkeit zu überführen. Die Metathese in Dichlormethan mit exakt zwei Äquivalenten $(\text{EtMeIm})\text{Cl}$ oder $(\text{BuMeIm})\text{Cl}$ führt zwar zu IL, die allerdings nach einiger Zeit bei Raumtemperatur erstarren.



Interessanterweise liegt das ausgefallene wasserfreie Bariumchlorid in so fein verteilter Form vor, dass es selbst von einer Fritte mit der Porengröße P4 nicht vollständig zurückgehalten wird. Erst die Verwendung einer P5-Fritte führt zu einem nahezu klaren Filtrat.

Der Schmelzpunkt von $(\text{EtMeIm})(\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3)$ und $(\text{BuMeIm})(\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3)$ liegt jeweils zwischen $+50$ und $+60\text{ }^\circ\text{C}$. Daher wurden weitere für ionische Flüssigkeiten typische Kationen ausprobiert, um eine RTIL zu erhalten. Sowohl die Metathese mit $(\text{NBu}_3\text{Me})\text{Cl}$ als auch mit $(\text{Me}_2\text{PrIm})\text{I}$ führt allerdings zu Salzen, die nach Entfernung von CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur augenblicklich fest werden.



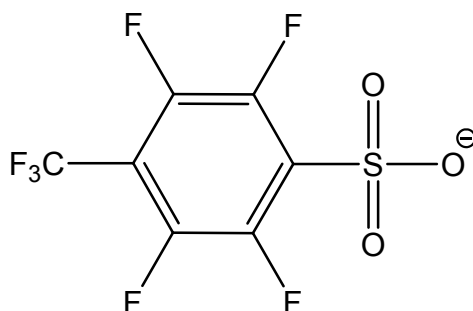
In der ersten Elektrolyse wurde $(\text{EtMeIm})(\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3)$ als Leitsalz in verdünnter SO_2 -Lösung eingesetzt. Bei 5 V trat ein Strom von $390\text{ }\mu\text{A}$ auf, der in der Bildung von dunklen Schlieren resultierte. Nach einigen Tagen war allerdings eine braune Suspension entstanden. Einkristalle konnten nicht

3.2.1 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonaten

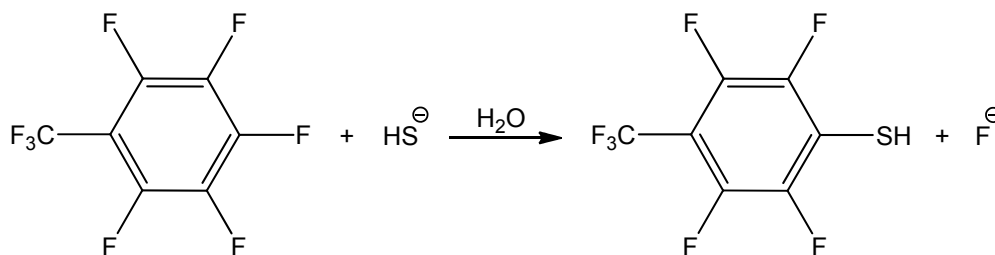
erhalten werden, die tiefbraune Farbe des Produktes ist allerdings eventuell ein Hinweis auf das Te_6^{4+} -Ion.

Aufgrund dieser Befunde wurde im nächsten Schritt die Elektrolyse in der reinen IL durchgeführt. $(\text{BuMeIm})(\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3)$ ist bei $+60\text{ }^\circ\text{C}$ flüssig. Der anfänglich gebildete, rote Anolyt zersetzte sich jedoch im Laufe der Zeit wieder unter Ausfall eines grauen Pulvers, wahrscheinlich Tellur. Auch die Verdünnung der IL mit SO_2 resultierte zunächst in einem violetten Anolyten, der sich mit zunehmender Reaktionsdauer allerdings braun färbte, wobei gleichzeitig viel grauer Niederschlag gebildet wurde. Am Ende war die Lösung nur noch leicht braun. Bei der Verdünnung mit CH_2Cl_2 und Elektrolyse in diesem System war der letztendlich braune Anolyt zwar stabiler gegen Zersetzung, Einkristalle konnten aber auch in diesem Fall nicht erhalten werden. Wahrscheinlich ist das Pentafluorbenzensulfonation ähnlich wie das Pentaflation (siehe S. 91) gerade in konzentrierter Form aufgrund zu hoher Nukleophilie nicht in der Lage, Tellurpolykationen ausreichend zu stabilisieren. Interessanterweise kann in diesem Fall Dichlormethan aber offensichtlich zu einer höheren Stabilisierung als Schwefeldioxid beitragen.

Eine größere Löslichkeit des Tellurpolykationsalzes und damit eine bessere Aussicht auf Einkristalle von guter Qualität wurde vom Heptafluortosylation erwartet, das gegenüber dem Pentafluorbenzensulfonation eine zusätzlich CF_3 -Gruppe aufweist.



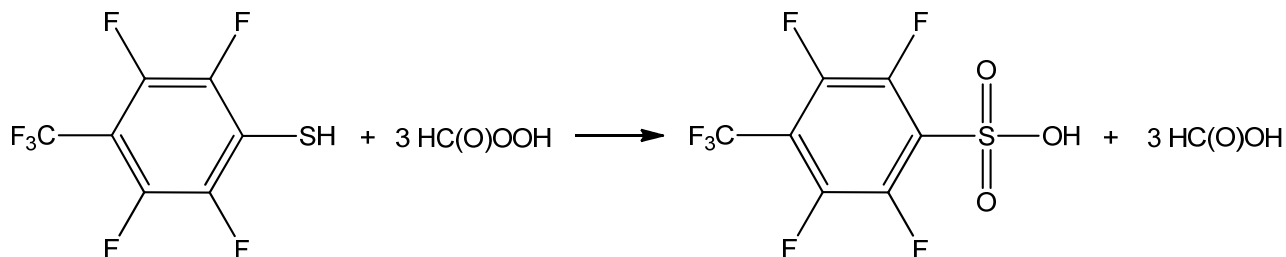
Die Synthese dieses Ions erfolgte in drei Stufen^[49]: Im ersten Schritt wurde eine nukleophile Substitution an Oktafluortoluen durchgeführt.



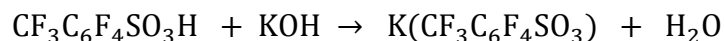
Die Reaktion führte allerdings nur dann zum Erfolg, wenn die doppelt Menge an Natriumhydrogensulfid eingesetzt wurde, als angegeben war.

3.2.1 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonaten

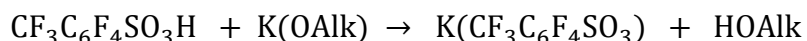
Im zweiten Schritt erfolgte die Oxidation des Thiols mit Peroxoameisensäure:



Zur Deprotonierung der Säure wurde eben diese in Wasser suspendiert und THF und Methanol zugegeben, sodass eine fast klare Lösung auftrat. Nach Versetzen mit einem Überschuss an wässriger Kalilauge wurden die organischen Lösungsmittel wieder im Vakuum entfernt, wodurch das Kaliumsulfonat aus der Lösung ausfiel.



Nach Waschen mit Wasser und Trocknung wurde es noch im Vakuum langsam auf +120 °C erhitzt. Dass sich während dieses Prozesses das gemessene Vakuum am Manometer nicht änderte, ließ darauf schließen, dass $\text{K}(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{SO}_3)$ wasserfrei kristallisiert. Die Ausbeute ist mit ca. 10 % bezogen auf $\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_3$ allerdings sehr gering. Wahrscheinlich löst sich das Kaliumsulfonat doch zu einem beträchtlichen Anteil in Wasser und ging beim Aufarbeiten verloren. Eine bessere Methode, um die Säure zu deprotonieren, wäre daher deren Umsetzung mit einer äquimolaren Menge eines Kaliumalkoxids:



Diese Reaktion wurde allerdings in dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt.

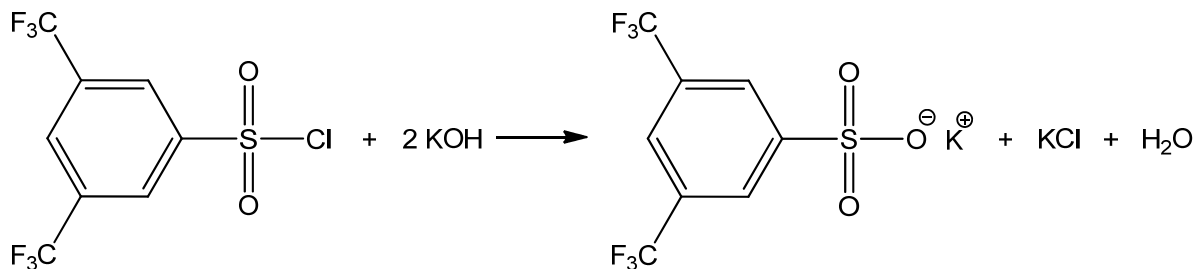
Ebenso wie von $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3^-$ sind auch von Heptafluortosylat keine IL beschrieben. Die Anionenmetathese mit $(\text{BuMeIm})\text{Cl}$ lieferte $(\text{BuMeIm})(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{SO}_3)$, das allerdings nach Entfernung des Lösungsmittels sofort erstarrte.

Überraschenderweise löste sich diese Verbindung trotz des organischen Kations nicht besonders gut in flüssigem Schwefeldioxid. Dennoch wurde bei 5 V ein Strom von 340 μA gemessen. Das gebildete Tellurpolykation ist allerdings noch schlechter löslich als das entsprechende Pentafluorbenzonsulfonat und schied als wenig kristallin erscheinende, sehr dunkle Masse auf dem Tellurstab ab. Welcher Cluster gebildet worden war, bleibt unklar.

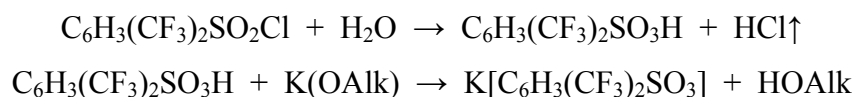
Ein weiteres aromatisches, allerdings wie Tetraflut nicht vollständig fluoriertes Sulfonat ist Bis(3,5-trifluormethyl)benzonsulfonat. Kommerziell verfügbar ist das Säurechlorid, welches ähnlich wie

3.2.1 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonaten

bei der Darstellung von $\text{K}(\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{SO}_3)$ mit einem Überschuss an Kalilauge in das entsprechende Kaliumsulfonat überführt wurde:



Auch hier war die Ausbeute mit knapp 20 % nur sehr gering, möglicherweise wieder wegen beträchtlicher Löslichkeit des Produktes in Wasser. Vielversprechender wäre eine vollständige Hydrolyse des Säurechlorids mit anschließender Versetzung mit einer äquimolaren Menge eines Kaliumalkoxids:



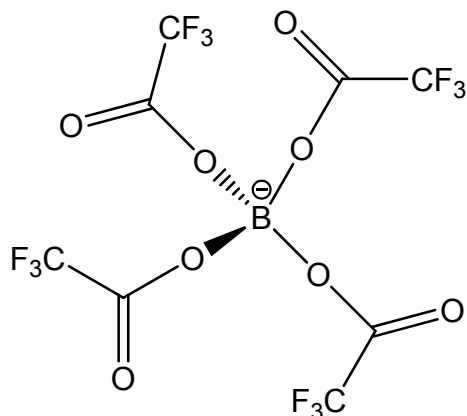
Die Anionenmetathese mit $(\text{BuMeIm})\text{Cl}$ führte auch in diesem Fall zu einer bei Raumtemperatur festen Verbindung. Deren Einsatz als Leitsalz in SO_2 lieferte eine leicht violette anodische Lösung und eine violette, passivierende Schicht auf der Telluroberfläche, verbunden mit einem Abfall der Stromstärke. Kristalle wuchsen auf der Anode nicht und die Lösung war von zu geringer Konzentration, um daraus Kristalle zu züchten.

Strukturell und elektronisch verwandt mit (per-)fluorierten Alkan- und Arensulfonaten, besonders mit dem Triflat CF_3SO_3^- , ist das Trifluoracetation. Das Cäsiumsalz ist allerdings zu schlecht löslich in SO_2 . Durch Neutralisation von Trifluoressigsäure mit $(\text{NBu}_4)\text{OH}$ kann das gut lösliche Tetra-butylammoniumsalz erhalten werden^[32]:

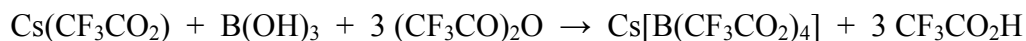


Beim Einsatz dieser Verbindung als Leitsalz wurden allerdings keine Tellurpolykationen gebildet, wahrscheinlich weil die Carboxylatgruppe zu stark koordiniert. Die Nukleophilie des Ions sollte daher durch Komplexierung herabgesetzt werden. In der Literatur ist das Ion Tetrakis(trifluoracetato)borat beschrieben^[33]:

3.2.1 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonaten



Es wurde wie folgt dargestellt:

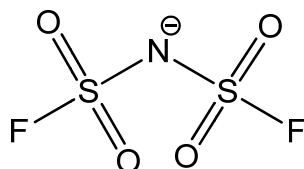


Eine Kristallisation des Produktes konnte allerdings nach Einengung der Lösung nicht erzielt werden, daher wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Salz verblieb in nahezu quantitativer Ausbeute.

Trotz guter Löslichkeit des Salzes in flüssigem Schwefeldioxid wurden auch in diesem Fall keine Tellurpolykationen gebildet. Wahrscheinlich koordinieren die Carbonylgruppen immer noch zu stark oder das Anion dissoziiert in Lösung in einem beträchtlichen Maße unter Freisetzung von nukleophilen Trifluoracetationen.

3.2.2 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonylimiden

Das von der Fluorsulfonsäure abgeleitete Sulfonylimid ist Bis(fluorsulfonyl)imid $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2$. Es ist ebenso wie HSO_3F eine starke Säure, die beispielsweise mit Cäsiumhydroxid deprotoniert werden kann.^[104]



Das Kaliumsalz ist kommerziell verfügbar und löst sich gut in flüssigem Schwefeldioxid. Auch hier schied sich jedoch nur eine wenig kristallin erscheinende, violette Masse auf der Tellurelektrode ab. Der Anolyt war auch am Ende der Reaktion noch sehr leicht violett gefärbt und deutete damit auf eine zumindest geringe Löslichkeit der Polykationsalzes hin. Daher wurde das Leitsalz auf die übliche Methode in $(\text{EtMeIm})[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]$ überführt, eine bei Raumtemperatur flüssige IL.^[105] Die Elektrolyse in der mit SO_2 verdünnten IL führte allerdings nur zu Beginn der Reaktion zu violetten Schlieren, bevor auch hier die Elektrokristallisation einsetzte, und zwar in Form einer gelbbraunen Abscheidung. Diese ist selbst in der reinen IL nicht löslich: So lag nach vollständiger Entfernung von SO_2 im Vakuum das Produkt wahrscheinlich in suspendierter Form vor und war nach einigen Wochen quantitativ aus der IL ausgefallen. Die Fällung konnte durch Überschichtung mit SO_2 beschleunigt werden.

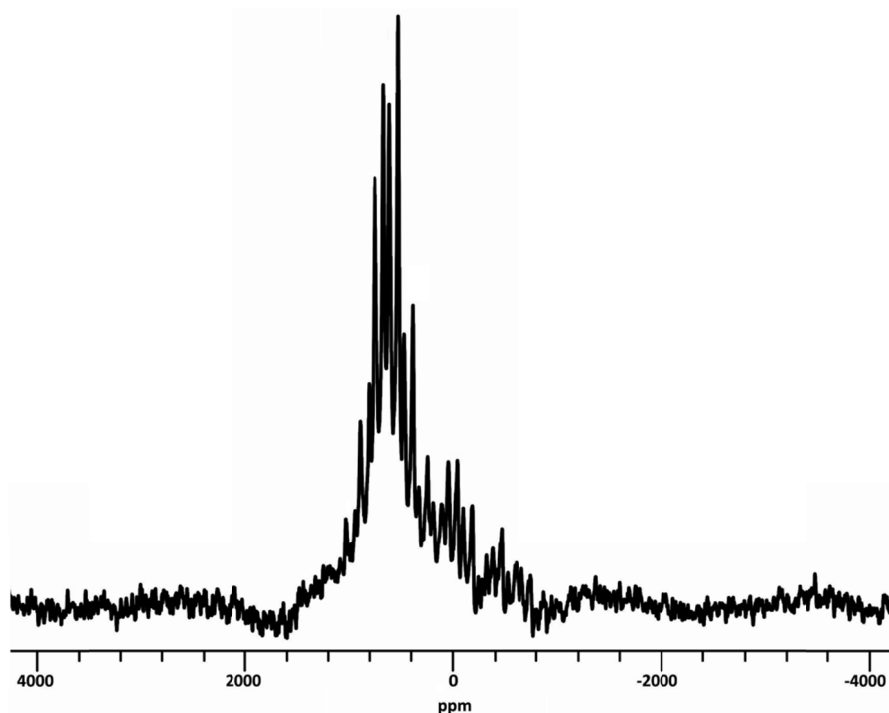
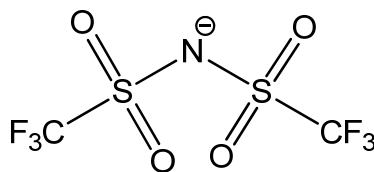


Abb. 3.21: ^{125}Te -MAS-NMR-Spektrum von gelbbraunem $(\text{Te}_x)[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]_y$.

3.2.2 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonimiden

Nach Beurteilung der Substanz anhand ihrer Farbe war möglicherweise das gleiche Tellurpolykation entstanden wie in den Elektrolysen in den mit CH_2Cl_2 oder SO_2 verdünnten triflatbasierten IL (siehe S. 90). Das ^{125}Te -MAS-NMR-Spektrum der Verbindung zeigt mehrere Resonanzen mit den stärksten Signalen zwischen von +200 und +800 ppm (siehe Abbildung 3.21). ^{125}Te -NMR-spektroskopische Untersuchungen an Tellurpolykationen sind laut der Literatur nur an Lösungen durchgeführt worden. Die beobachteten Resonanzen sind hierbei mit keinem bisher vermessenen Tellurcluster in Einklang zu bringen.^[100] Daher bleibt unklar, welches Polykation entstanden ist.

Durch formalen Austausch der beiden Fluoratome im Bis(floursulfonyl)imidion gegen CF_3 -Gruppen gelangt man zum Triflimidion $[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$ (NTf_2^-), das von der Trifluormethansulfonsäure abgeleitete Sulfonimid.



Bei der Elektrolyse mit dem Tetrabutylammoniumsalz dieses Anions in SO_2 entstand eine violette anodische Lösung, aus der tiefviolette, nadelförmige, nicht temperaturempfindliche Kristalle mit den Gitterparametern $a = 10,5458(1) \text{ \AA}$, $b = 11,9702(1) \text{ \AA}$, $c = 22,7573(2) \text{ \AA}$ und $\beta = 96,477(1)^\circ$ ausfielen. Zusätzliche Reflexe im Beugungsbild zeigten allerdings eine Verzwillingung an, unverzwillingte Kristalle konnten in diesem Ansatz nicht gefunden werden. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$. Da das Zwillingsgesetz nicht gefunden werden konnte, gelang die Aufklärung der Struktur nur in unzureichender Weise, jedoch war auch hier wie im Ansatz mit $(\text{NBu}_4)(\text{OTf})$ in SO_2 das Te_8^{2+} -Ion in einer zum Kohlenwasserstoff Barrelan analogen Konstitution entstanden (siehe S. 85). Obwohl auch in Benzen schon Tellurpolykationen erfolgreich dargestellt wurden^[10], führte der Versuch, durch Übersichtung der SO_2 -Lösung mit eben diesem organischen Lösungsmittel Kristalle von besserer Qualität zu erhalten, nur zur vollständigen Zersetzung der Tellurcluster, erkennbar an einem Farbumschlag zu dunkelgrau/schwarz.

Beim Einsatz von $(\text{NBu}_3\text{Me})[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$, einer RTIL, dargestellt aus dem organischen Ammoniumchlorid und Lithiumtriflimid, als Leitsalz in SO_2 fiel aus dem violetten Anolyten nur ein rotes Pulver aus. Vielversprechender war eine Elektrolyse in der reinen IL. Aufgrund der durch die drei Butylketten bedingten hohen Viskosität der Verbindung ($\eta > 500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ^[106]) betrug die Stromstärke bei 6 V jedoch lediglich $20 \mu\text{A}$ bei Raumtemperatur. Bei $+50 \text{ }^\circ\text{C}$ ist die Viskosität jedoch so weit erniedrigt, dass ein Strom von $250 \mu\text{A}$ bei gleichzeitiger violetter Schlierenbildung resultierte.

3.2.2 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonimiden

Nach zwei Wochen wurde die Reaktion abgebrochen. Auffällig war, dass im Gegensatz zur Elektrolyse in (EtMeIm)(OTf) (siehe S. 86) der tiefviolette Anolyt auch in inerte Atmosphäre nicht dauerhaft stabil ist. So war am Ende der Elektrolyse die Glaswand des anodischen Teils der Zelle teilweise mit einem silbrig glänzenden Überzug versehen und der Anolyt färbte sich über Wochen langsam dunkel unter Ausfall eines schwarzen Feststoffes. Beide Beobachtungen deuten auf die Bildung elementaren Tellurs hin. Bei Überschichtung dieser Lösung mit Dichlormethan zur Züchtung von Kristallen trat eine schnelle und vollständige Zersetzung des Polykations auf. Nur wenn das organische Lösungsmittel sehr langsam über mehrere Tage in die IL-Lösung hineindiffundiert, konnten tiefviolette, nadelförmige Kristalle erhalten werden. Auch bei dieser Vorgehens-

Tab. 3.9: Kristallografische Daten für $(\text{Te}_8)[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2$ ($(\text{Te}_8)(\text{NTf}_2)_2$).

Summenformel	$\text{Te}_8\text{C}_4\text{O}_8\text{N}_2\text{F}_{12}\text{S}_4$
Molmasse	1581,1 g/mol
Messtemperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073(2) Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1$
Elementarzelle	$a = 10,5458(1)$ Å $b = 11,9702(1)$ Å $\beta = 96,477(1)^\circ$ $c = 22,7573(2)$ Å
Volumen	2854,44(3) Å ³
Z / berechnete Dichte	4 / 3,68 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	8,46 mm ⁻¹
F(000)	2760
Kristallgröße	0,159 × 0,058 × 0,038 mm ³
gemessener Winkelbereich	2,91° bis 30,03°
limitierende Indizes	$-14 \leq h \leq 14$ $-16 \leq k \leq 16$ $-32 \leq l \leq 32$
gemessene / unabhängige Reflexe	67627 / 16671 [$R_{int} = 0,0482$]
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (multiscan)
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	16671 / 1 / 685
Goodness-of-Fit für F^2	1,055
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0280$ $wR_2 = 0,0591$
R (alle Daten)	$R_1 = 0,0343$ $wR_2 = 0,0592$
Flack x	-0,03(1)
Restelektronendichte	1,38 / -1,12 e/Å ⁻³

weise zeigte sich allerdings bereits eine teilweise Zersetzung der Substanz, deren Isolation daher im Gegensatz zu $(\text{Te}_6)(\text{OTf})_4$ nicht gelang. Die Instabilität der Verbindung kann mit einer zu hohen Nukleophilie des Stickstoffatoms im Anion erklärt werden.

Auch in diesem Ansatz lagen viele Kristalle als Zwillinge vor, jedoch nicht alle. Die Bestimmung der Elementarzelle eines solchen Einkristalls zeigte, dass auch hier ebenso wie im Experiment in verdünnter SO_2 -Lösung die Verbindung $(\text{Te}_8)[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ entstanden war. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte wieder in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ (siehe Tabelle 3.8).

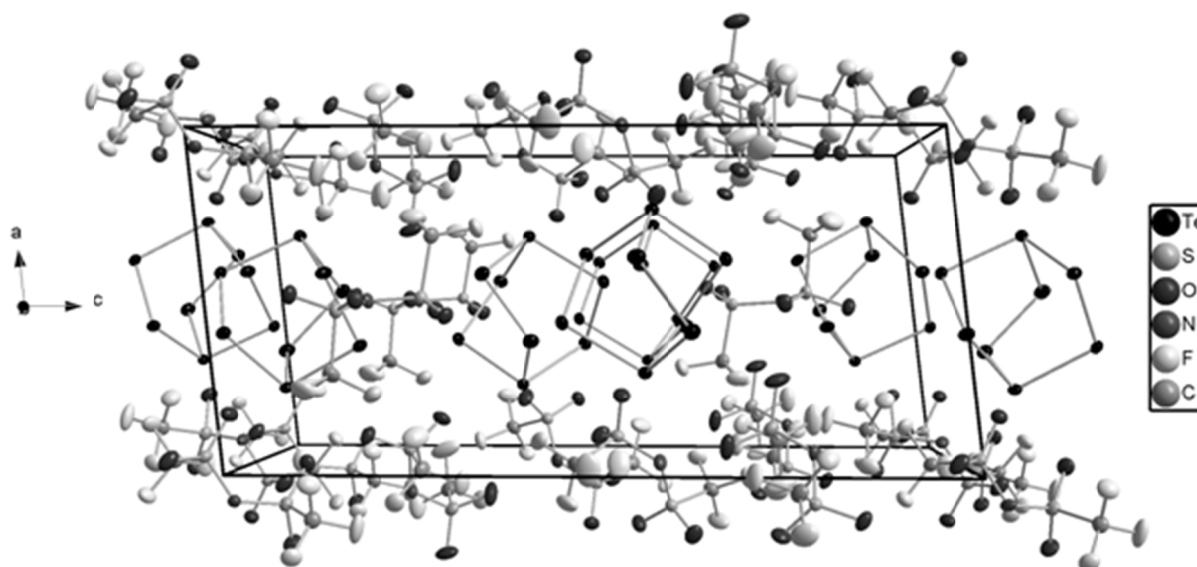


Abb. 3.22: Die Elementarzelle der Kristallstruktur von $(\text{Te}_8)[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ im Blick entlang der kristallografischen b -Achse. Die Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % skaliert.

Abbildung 3.22 zeigt die Elementarzelle der neuen Substanz, welche erstmals das Te_8^{2+} -Ion in der Bicyclo[2.2.2]-Konstitution in strukturell vollständig charakterisierter Form enthält. Wie bereits zuvor erwähnt (siehe S. 86), wurde dieses Ion schon zuvor in den Verbindungen $(\text{Te}_6)(\text{Te}_8)(\text{MCl}_6)_4$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{W}$) dargestellt, allerdings aufgrund der Verzwilligung der Kristalle nur in stark fehlgeordneter Form.^[95]

Von dem Oktatellurdikation konnten bisher mehrere Isomere in fünf verschiedenen Verbindungen erhalten und strukturell charakterisiert werden, welche in Abbildung 3.23 gezeigt werden. In Gegenwart der Ionen $\text{Ta}_4\text{O}_4\text{Cl}_{16}^{4-}$ ^[16], $\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}^{2-}$ ^[12] und $\text{U}_2\text{Br}_{10}^{2-}$ ^[17] besteht das Te_8^{2+} -Ion aus Te_6 -Ringen in der Bootkonformation, die in 1,4-Position über Te_2 -Einheiten zu unendlichen Ketten verknüpft sind und so eine polymere Struktur ausbilden. Der einzige Unterschied zwischen diesen drei Substanzen ist die variable Konformation des Polykations.

3.2.2 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonimiden

In Gegenwart von ReCl_6^{2-} oder WCl_6^- als Gegenion nimmt das Polykation eine diskrete, monomere Struktur an: Im Fall von ReCl_6^{2-} bildet der Tellurcluster einen monozyklischen Ring analog zu Se_8^{2+} und S_8^{2+} , im Fall von WCl_6^- wird ein bipyklischer Ring mit [3.3.0]-Struktur eingenommen.^[4]

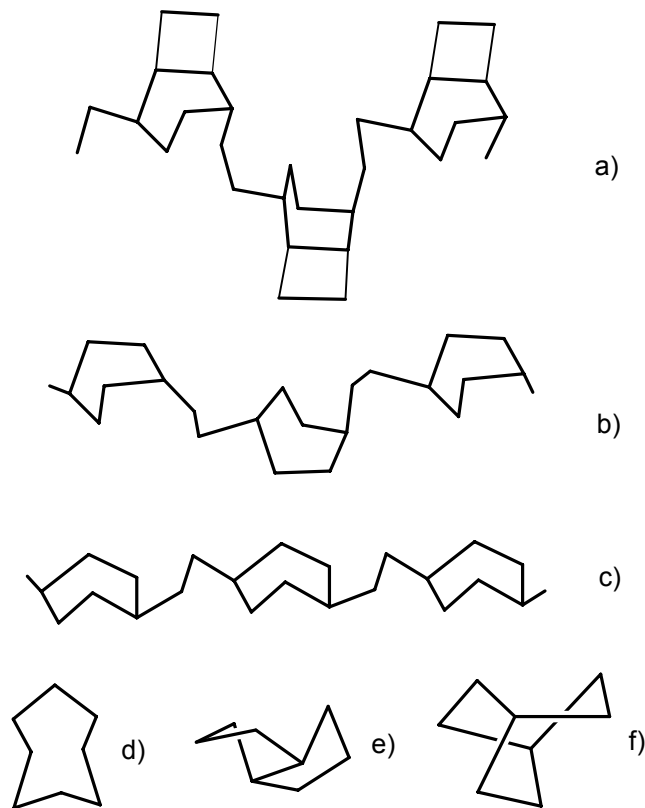
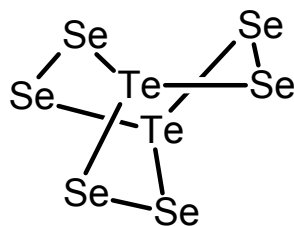


Abb. 3.23: Das Te_8^{2+} -Ion in a) $(\text{Te}_8)_2(\text{Ta}_4\text{O}_4\text{Cl}_{16})$; b) $(\text{Te}_8)(\text{Bi}_4\text{Cl}_{14})$; c) $(\text{Te}_8)(\text{U}_2\text{Br}_{10})$; d) $(\text{Te}_8)(\text{ReCl}_6)$; e) $(\text{Te}_8)(\text{WCl}_6)_2$; f) $(\text{Te}_8)(\text{NTf}_2)_2$.

In der neuen Verbindung $(\text{Te}_8)[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ liegt das Oktatellurdikation in der zu Barrelan C_8H_{14} analogen, monomeren Bicyclo[2.2.2]-Konstitution vor. Dieses Strukturmotiv wurde bisher schon in dem Selen-Tellur-Heteropolykation $\text{Te}_2\text{Se}_6^{2+}$ in der Verbindung $(\text{Te}_2\text{Se}_6)(\text{Te}_2\text{Se}_8)(\text{AsF}_6)_4 \cdot 2\text{SO}_2$ nachgewiesen, in dem Tellur auf den Brückenkopfatomen lokalisiert ist.^[107]



Die Elementarzelle von $(\text{Te}_8)(\text{NTf}_2)_2$ enthält zwei kristallografisch unabhängige Te_8^{2+} -Ionen, die die gleiche Struktur einnehmen (Abbildung 3.24). Obwohl beide unabhängigen Cluster auf allge-

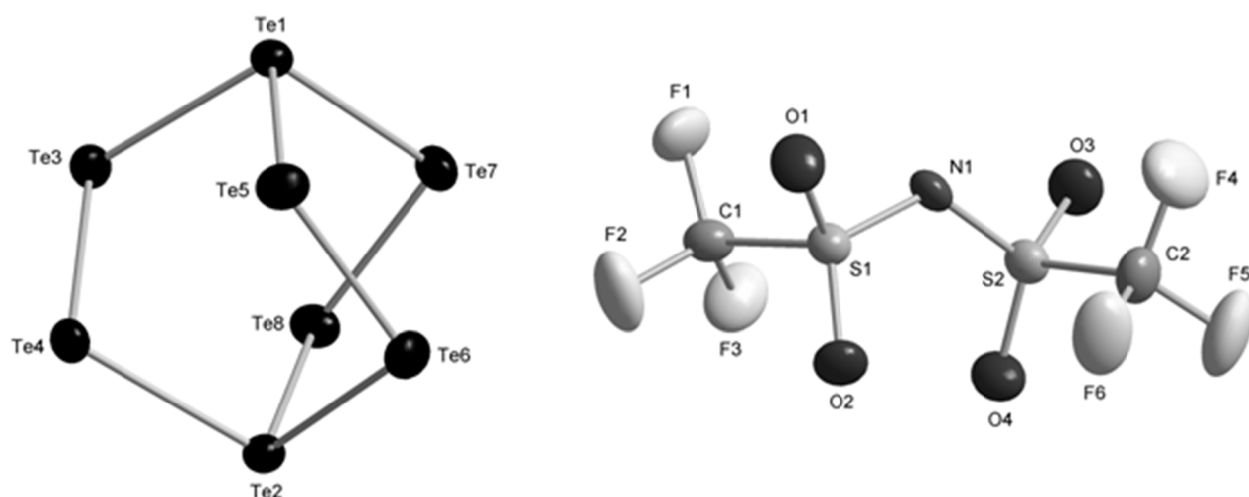


Abb. 3.24: Ionen in der asymmetrischen Einheit von $(\text{Te}_8)(\text{NTf}_2)_2$. Die Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % dargestellt.

Tab. 3.10: Bindungslängen und -winkel im Te_8^{2+} -Ion der Verbindung $(\text{Te}_8)(\text{NTf}_2)_2$.

Bindungslängen [Å]			Bindungswinkel [°]		
	Cluster A	Cluster B		Cluster A	Cluster B
Te1-Te3	2,797(4)	2,791(4)	Te1-Te3-Te4	101,53(2)	102,35(2)
Te1-Te5	2,812(4)	2,821(8)	Te1-Te5-Te6	100,84(2)	99,71(2)
Te1-Te7	2,784(10)	2,787(6)	Te1-Te7-Te8	99,01(2)	100,16(2)
Te2-Te4	2,833(6)	2,798(6)	Te2-Te4-Te3	97,79(2)	98,57(2)
Te2-Te6	2,797(2)	2,821(2)	Te2-Te6-Te5	100,18(2)	100,88(2)
Te2-Te8	2,771(4)	2,793(8)	Te2-Te8-Te7	100,45(2)	100,15(2)
Te3-Te4	2,659(8)	2,677(2)	Te3-Te1-Te5	96,62(2)	95,55(2)
Te5-Te6	2,667(8)	2,664(2)	Te3-Te1-Te7	97,93(2)	97,84(2)
Te7-Te8	2,668(6)	2,663(6)	Te5-Te1-Te7	96,86(2)	97,95(2)
			Te4-Te2-Te6	97,26(2)	96,28(2)
			Te4-Te2-Te8	98,07(2)	98,77(2)
			Te6-Te2-Te8	98,31(2)	98,11(2)

meinen Positionen lokalisiert sind, ist die Molekülsymmetrie D_3 nahezu erfüllt. Die durchschnittliche Te-Te-Bindungslänge zwischen einem dreifach koordinierten Brückenkopfatom und einem zweifach koordinierten Atom beträgt 2,801 Å im Bereich von 2,771(4) bis 2,833(6) Å. Die mittlere Bindungslänge zwischen zwei zweifach koordinierten Atomen ist wie erwartet mit durchschnittlich 2,666 Å im Bereich von 2,659(8) bis 2,677(2) Å etwas kürzer. Alle Atomabstände liegen daher im Bereich einer Te-Te-Einfachbindung, die beispielsweise in Diphenylditellurid zu 2,712(2) Å bestimmt wurde.^[76] Die Bindungswinkel zwischen zwei an das gleiche Brückenkopfatom gebundenen Telluratomen reichen von 95,55(2) bis 98,77(2)°, was einem mittleren Winkel von 97,46° entspricht. Dies zeigt eine durch das freie Elektronenpaar verzerrte pseudo-tetraedrische Umgebung des Brückenkopfatoms an (idealer Tetraederwinkel: 109,47°), wie sie auch im Heteropolykation $\text{Te}_2\text{Se}_6^{2+}$ mit einem Se-Te-Se-Winkel von 98,4° beobachtet wurde.^[107]

Die Bindungslängen und -winkel im Bis(trifluormethansulfonyl)imidanion zeigen keine bemerkenswerten Abweichungen gegenüber entsprechenden Alkalimetallsalzen.^[108]

Die Barrelan-analogen Te_8^{2+} -Ionen sind chiral und bilden sowohl linksdrehende als auch rechtsdrehende Enantiomere. $(\text{Te}_8)(\text{NTf}_2)_2$ kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe $P2_1$. Beide unabhängigen Cluster innerhalb der Elementarzelle zeigen die gleiche Enantiomorphie und der Kristall ist daher selbst enantiomorph, was auch durch den Flack x -Parameter dieser Strukturlösung von -0,03(1), also annähernd 0, bestätigt wird. Somit trat während des Kristallisationsprozesses eine spontane Racematspaltung der Enantiomorphe auf.

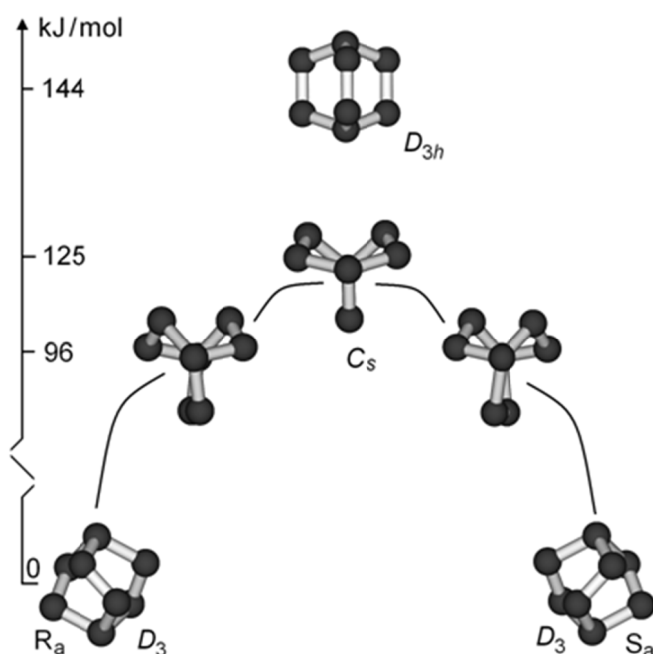


Abb. 3.25: DFT-Rechnung zur gegenseitigen Umwandlung der Te_8^{2+} -Enantiomere über einen Übergangszustand mit C_S -Symmetrie (B3LYP/SVP-Niveau).

Die gegenseitige Umwandlung der Te_8^{2+} -Enantiomeren wurde mit Hilfe von theoretischen Rechnungen untersucht. Wie Abbildung 3.25 verdeutlicht, kann nur durch geringfügige Umordnung der Telluratome ohne Te-Te-Bindungsbruch aus dem R-Enantiomer mit D_3 -Symmetrie ein Übergangszustand mit C_5 -Symmetrie entstehen, aus dem anschließend das S-Enantiomer gebildet wird. Der Übergangszustand mit C_5 -Symmetrie ist dabei um 19 kJ/mol günstiger als derjenige mit der höhersymmetrischen Punktgruppe D_{3h} . Allerdings liegt auch der C_5 -Zustand 125 kJ/mol über dem D_3 -Grundzustand. Bei einer Barriere in dieser Größenordnung ist sicherlich davon auszugehen, dass die gegenseitige Umwandlung der Te_8^{2+} -Enantiomeren auf diesem Weg bei Raumtemperatur nicht stattfindet.

Genau wie im Fall von $(\text{EtMeIm})(\text{OTf})$ (siehe S. 89) wurde auch von der tiefvioletten Lösung der Tellurpolykationen in $(\text{NBu}_3\text{Me})(\text{NTf}_2)$ vor der Kristallisation ein ^{125}Te -NMR-Spektrum aufgenommen, welches in Abbildung 3.26 gezeigt ist. Auch hier kann nur einzige Resonanz bei +2700 ppm detektiert werden, die zudem mit ca. 1000 Hz eine enorme Halbwertsbreite aufweist, sodass hier im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen ^{125}Te -NMR-Messungen^[18, 100] keine Kopplungskonstanten mehr beobachtet werden können. Das Barrelan-strukturierte Te_8^{2+} -Ion weist allerdings zwei Gruppen von chemisch und magnetisch äquivalenten Tellurpositionen auf: die Brückenkopfatome sowie die verbrückenden Atome im Verhältnis 1:3. Folglich sind zwei Signale im NMR-Spektrum zu erwarten. Die Erklärung für das Auftreten von nur einer einzigen breiten Resonanz liefern wieder theoretische Rechnungen: Nach diesen stellt das Te_8^{2+} -Ion ein valenztautomerisierendes Teilchen dar, ähnlich wie Bullvalen^[109] oder auch das Polyphosphidion P_7^{3-} .^[110]

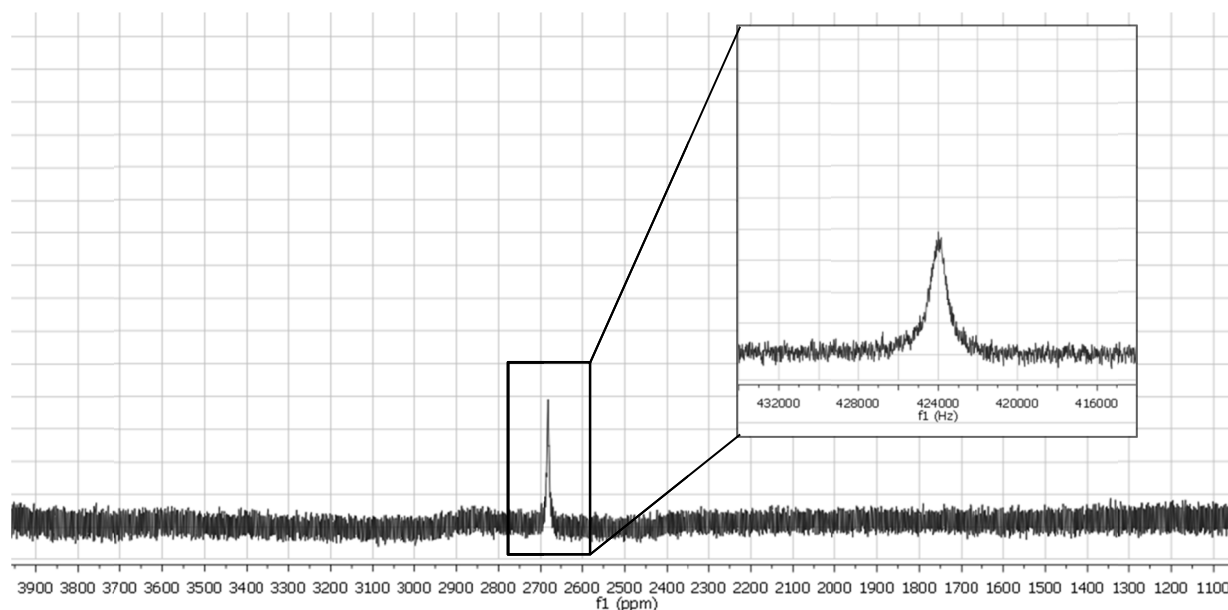


Abb. 3.26: ^{125}Te -NMR-Spektrum von $(\text{Te}_8)(\text{NTf}_2)_2$, gelöst in $(\text{NBu}_3\text{Me})(\text{NTf}_2)$, vor der Kristallisation.

Die Barriere für die in Abbildung 3.27 dargestellte Bindungsfluktuation beträgt lediglich 8 kJ/mol (B3LYP/Def2-TZVP-Niveau), sodass davon auszugehen ist, dass sich das Teilchen schon bei Raumtemperatur schnell in andere Tautomere umwandelt.

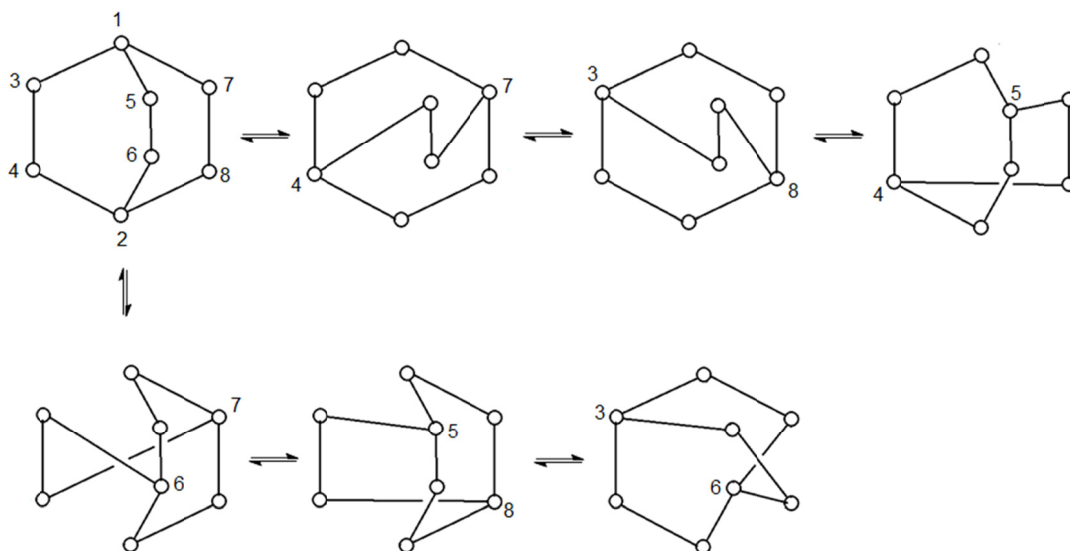


Abb. 3.27: Valenztautomerisierung des Te_8^{2+} -Ions.

Zu jedem der sieben Isomere existiert noch das zugehörige Enantiomer, sodass die Bindungsfluktuation zwischen 14 verschiedenen Strukturen erfolgt. Über diese Valenztautomerie ist eine gegenseitige Umwandlung der Enantiomeren auch ohne große Energiezufuhr möglich. Dass durch die Kristallisation dennoch eine Racematspaltung erfolgte, ist eventuell auf die Messtemperatur der Kristalle von 123 K zurückzuführen, bei der die Fluktuation wiederum eingeschränkt sein kann. Eine NMR-Messung bei tieferer Temperatur, um vielleicht eine Aufspaltung des breiten Signals zu beobachten, ist aufgrund des hohen Schmelzpunktes von $(\text{NBu}_3\text{Me})(\text{NTf}_2)$ jedoch nicht möglich.

Durch Verdünnung der IL mit SO_2 kann schon bei Raumtemperatur bei 3 V eine Stromstärke von 1,4 mA bei gleichzeitiger Bildung von violetten Schlieren erzielt werden. Nach zwei Wochen Reaktionszeit hatte sich die Anode vollständig aufgelöst und in der tiefviolettten Lösung lagen rote, temperaturempfindliche Kristalle vor, während die Glaswand an einigen Stellen wieder mit einem metallisch glänzenden Spiegel überzogen war. Die Elementarzelle eines solchen Exemplars wurde zu $a = 10,6175(1) \text{ \AA}$, $b = 10,7394(1) \text{ \AA}$ und $c = 12,1118(2) \text{ \AA}$ mit Zellwinkeln von $\alpha = 66,264(1)^\circ$, $\beta = 77,494(1)^\circ$ und $\gamma = 88,763(1)^\circ$ bestimmt. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte daher in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Es zeigte sich, dass in diesem Experiment nicht das barrelanförmige Te_8^{2+} -Ion, sondern das Te_4^{2+} -Ion entstanden war. Die Te-Te-Atomabstände liegen mit 2,668(2) bis 2,680(2) \AA ebenso wie die Bindungswinkel mit 89,57(2) bis 90,35(4) $^\circ$ wieder im

typischen Bereich für das Tetratellurdikation. Auch das Anion zeigt wie in der Verbindung $(\text{Te}_8)(\text{NTf}_2)_2$ keine Auffälligkeiten.

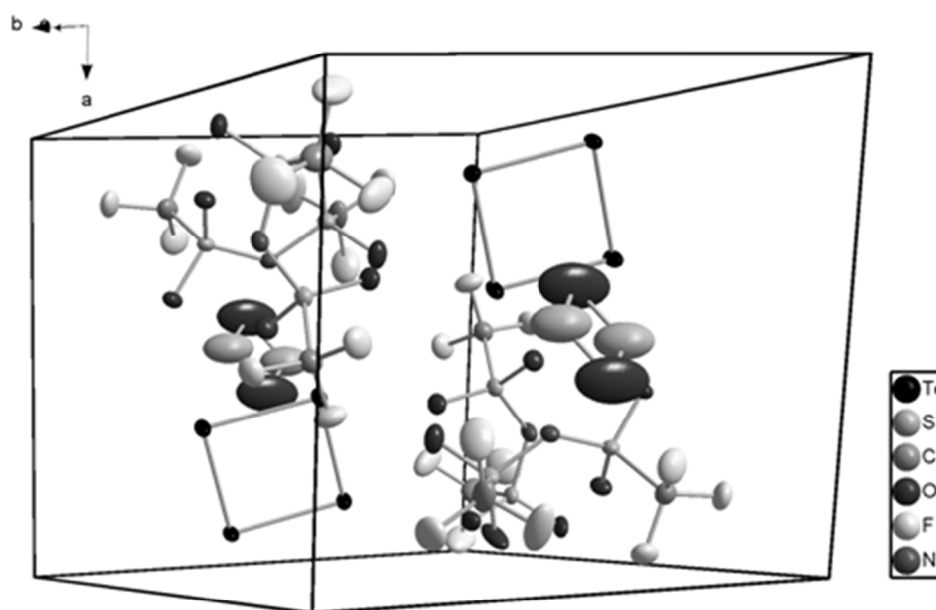


Abb. 3.28: Blick auf die Elementarzelle von $(\text{Te}_4)[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2 \cdot \text{SO}_2$. Für die Darstellung der Schwingungsellipsoide wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % gewählt.

Im Kristall liegt aber zusätzlich ein Schwefeldioxid-Molekül vor, wie Abbildung 3.28 zeigt. Dieses ist über zwei Positionen fehlgeordnet, wovon auch die großen Schwingungsellipsoide der Schwefel- und Sauerstoffatome zeugen. Das Entweichen dieser Gasmoleküle aus dem Kristall erklärt die Empfindlichkeit der Verbindung.

Durch vollständige Entfernung von SO_2 aus der IL-Lösung lösten sich die Kristalle wieder auf und es wurde nun mit Dichlormethan überschichtet. Im Gegensatz zur Kristallisation von $(\text{Te}_8)(\text{NTf}_2)_2$ ist hier die Zugabe des organischen Lösungsmittels per Spritze möglich, ein langsames Hineindiffundieren von CH_2Cl_2 ist nicht nötig. Die trotzdem nur begrenzte Stabilität der Tellurpolykationen in dieser IL zeigte sich in der Tatsache, dass nach einigen Tagen graue Kristalle von Tellur ausgefallen waren. Zusätzlich lagen aber wieder rote, dieses Mal nur wenig temperaturempfindliche Kristalle vor. Die Elementarzelle wurde zu $a = 10,6733(3) \text{ \AA}$, $b = 10,6866(3) \text{ \AA}$ und $c = 12,2594(4) \text{ \AA}$ mit Winkeln von $\alpha = 66,755(2)^\circ$, $\beta = 76,053(2)^\circ$ und $\gamma = 88,508(2)^\circ$ bestimmt. Diese Werte weichen nur wenig von denen für $(\text{Te}_4)[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2 \cdot \text{SO}_2$ ab (siehe Tabelle 3.11) und deuten auf Isotypie hin. Daher wurde die Strukturlösung und -verfeinerung auch in diesem Fall in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ vollzogen.

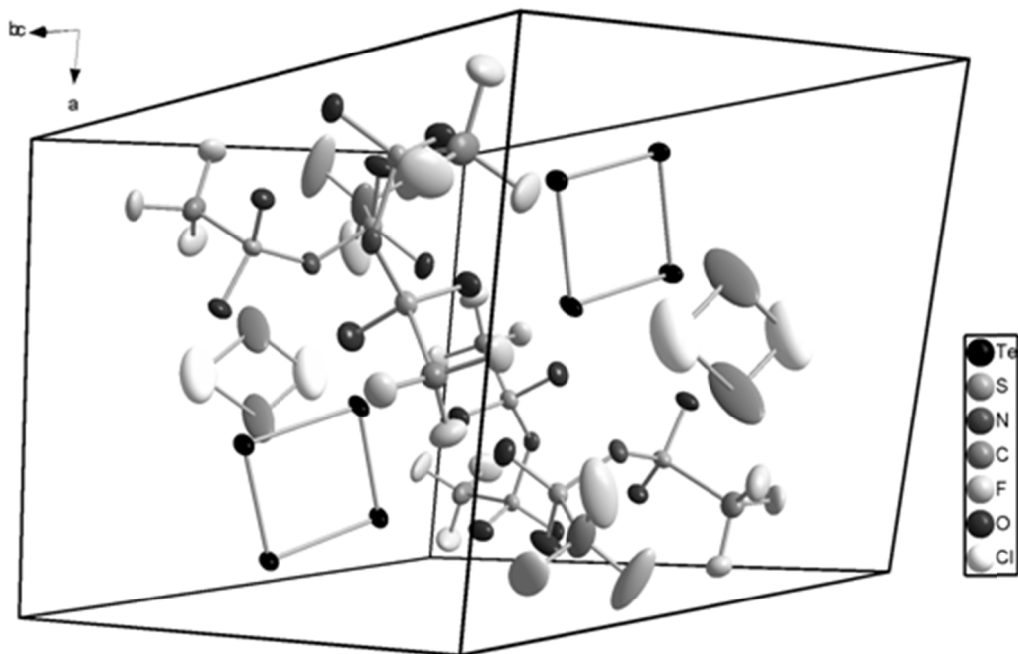


Abb. 3.29: Blick auf die Elementarzelle von $(\text{Te}_4)[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Für die Darstellung der Schwingungsellipsoide wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % gewählt.

Wie zu erwarten war, liegen auch in dieser Verbindung Te_4^{2+} -Ionen mit typischen Bindungslängen von 2,676(6) bis 2,686(6) Å und Bindungswinkeln von 89,78(2) bis 90,13(2)° vor, während die Triflimidanionen wiederum keine Auffälligkeiten zeigen. Auch hier liegt ein über zwei Positionen stark fehlgeordnetes Molekül vor, höchstwahrscheinlich Dichlormethan (siehe Abbildung 3.29). Die Zellvolumina von $(\text{Te}_4)(\text{NTf}_2)_2 \cdot \text{SO}_2$ und $(\text{Te}_4)(\text{NTf}_2)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ betragen 1231 Å³ und 1243 Å³ (siehe Tabelle 3.11), folglich ergibt sich eine Differenz von lediglich 12 Å³. Aus den Kristallstrukturen von festem Schwefeldioxid und Dichlormethan, bestimmt bei 143 K bzw. 153 K, ergibt sich ein Volumen von 55,4 Å³[111] bzw. 82,1 Å³[112] pro Molekül. CH_2Cl_2 ist demnach um etwa 27 Å³ größer als SO_2 . In der Kristallstruktur von $(\text{Te}_4)(\text{NTf}_2)_2 \cdot \text{SO}_2$ wird allerdings das Gitter durch die Ionen aufgespannt, indem noch ausreichend Platz auch für etwas größere Moleküle als Schwefeldioxid zur Verfügung steht, daher fällt die tatsächliche Volumenzunahme geringer aus. Eine Bestätigung dafür, dass es sich bei dem eingeschlossenen Lösungsmittel tatsächlich um CH_2Cl_2 handelt, liefert ein weiteres Experiment, die Elektrolyse in der mit Dichlormethan verdünnten IL. Zur Bildung von Tellurpolykationen war in diesem Fall aber eine höhere Spannung vonnöten, nämlich 4 V, und die Stromstärke war mit ca. 0,5 mA auch deutlich geringer als im Versuch mit SO_2 . Nach vier Wochen Reaktionszeit und vollständiger Auflösung des Tellurstabs

lagen auch hier rote Kristalle vor, deren Zellbestimmung exakt der aus dem vorherigen Experiment entsprach. Zusätzlich hatten sich in diesem Fall aber große Mengen an elementarem Tellur gebildet. Dies deutet auf eine geringere Stabilität der Polykationen in Dichlormethan als in Schwefeldioxid hin.

$(\text{Te}_4)[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ist das erste erwähnte und strukturell charakterisierte Chalkogenpolykationsalz, das ein kohlenstoffhaltiges Lösungsmittel enthält.

$(\text{NBu}_3\text{Me})(\text{NTf}_2)$ ist durch die drei Butylgruppen eine unpolare, hydrophobe ionische Flüssigkeit und daher auch mit Chloroform in jedem Verhältnis mischbar. Die Überschichtung der violetten IL-Lösung mit diesem Lösungsmittel lieferte allerdings ausschließlich ein rotes Pulver. Wenige Kristalle in viel rotem Pulver konnten aber durch Elektrolyse in der mit CHCl_3 verdünnten IL erhalten werden. Hier war eine noch höhere Spannung von 5 V erforderlich, um Tellurpolykationen zu erzeugen, und die Stromstärke betrug lediglich $70 \mu\text{A}$. Trotz des relativ hohen Siedepunktes von Chloroform von $+61 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[94] erwiesen sich die Kristalle als sehr temperaturempfindlich. Die Elementarzelle wurde zu $a = 10,6741(6) \text{ \AA}$, $b = 10,6883(5) \text{ \AA}$, $c = 12,0604(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 90,293(3)^\circ$, $\beta = 90,770(4)^\circ$ und $\gamma = 89,991(4)^\circ$ bestimmt, zusätzliche Reflexe im Beugungsbild deuteten aber auf einen Zwillingskristall hin. Die Strukturlösung und auch -verfeinerung erfolgte ebenso wie für

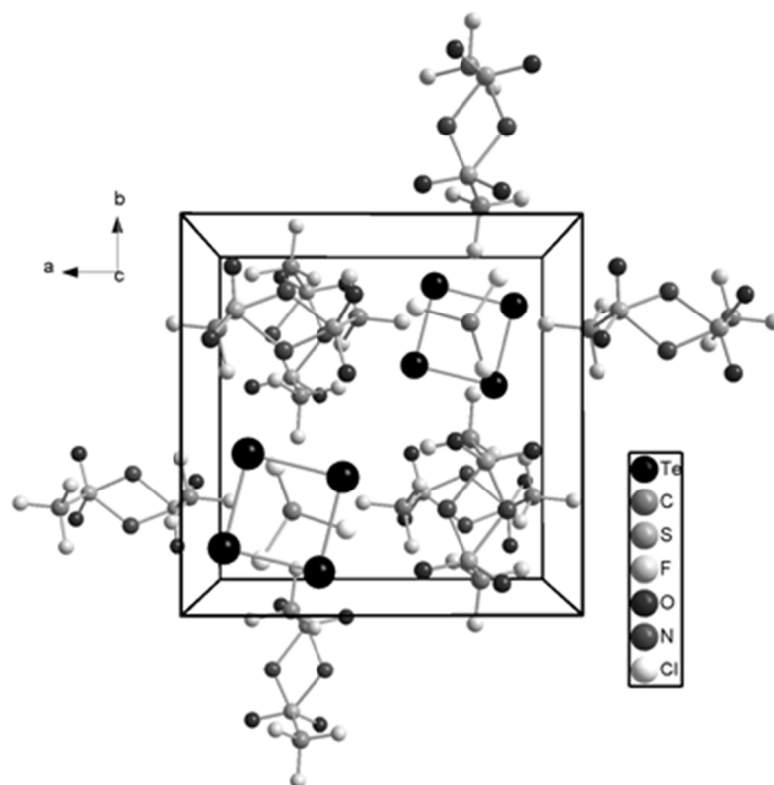


Abb. 3.30: Blick auf die Elementarzelle von $(\text{Te}_4)[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2 \cdot \text{CHCl}_3$ entlang der kristallografischen c -Achse.

3.2.2 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonimiden

Tab. 3.11: Kristallografische Daten für $(\text{Te}_4)[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2 \cdot \text{Solv}$ ($(\text{Te}_4)(\text{NTf}_2)_2 \cdot \text{Solv}$) mit Solv = SO_2 , CH_2Cl_2 , CHCl_3 .

	$(\text{Te}_4)(\text{NTf}_2)_2 \cdot \text{SO}_2$	$(\text{Te}_4)(\text{NTf}_2)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	$(\text{Te}_4)(\text{NTf}_2)_2 \cdot \text{CHCl}_3$
Summenformel	$\text{Te}_4\text{C}_4\text{O}_{10}\text{N}_2\text{F}_{12}\text{S}_5$	$\text{Te}_4\text{C}_5\text{O}_8\text{N}_2\text{F}_{12}\text{S}_4\text{Cl}_2\text{H}_2$	$\text{Te}_4\text{C}_5\text{O}_8\text{N}_2\text{F}_{12}\text{S}_4\text{Cl}_3\text{H}$
Molmasse	1134,8 g/mol	1155,6 g/mol	1190,1 g/mol
Messtemperatur	123(2) K		
Wellenlänge	0,71073(2) Å		
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$		
Elementarzelle	$a = 10,6175(1)$ Å $b = 10,7394(1)$ Å $c = 12,1118(2)$ Å $\alpha = 66,264(1)^\circ$ $\beta = 77,494(1)^\circ$ $\gamma = 88,763(1)^\circ$	$a = 10,6733(3)$ Å $b = 10,6866(3)$ Å $c = 12,2594(4)$ Å $\alpha = 66,755(2)^\circ$ $\beta = 76,053(2)^\circ$ $\gamma = 88,508(2)^\circ$	$a = 10,6741(6)$ Å $b = 10,6883(5)$ Å $c = 12,0604(7)$ Å $\alpha = 90,293(3)^\circ$ $\beta = 90,770(4)^\circ$ $\gamma = 89,991(4)^\circ$
Volumen	1230,91(7) Å ³	1243,19(1) Å ³	1375,80(1) Å ³
Z / berechnete Dichte	2 / 3,2 g/cm ³	2 / 3,09 g/cm ³	2 / 4,57 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	5,27 mm ⁻¹	5,33 mm ⁻¹	7,80 mm ⁻¹
F(000)	1083	1048	1722
Kristallgröße	0,145 × 0,091 × 0,018 mm ³	0,050 × 0,022 × 0,010 mm ³	0,029 × 0,021 × 0,012 mm ³
gemessener Winkelbereich	2,97° bis 30,08°	2,98° bis 27,46°	3,16° bis 27,54°
limitierende Indizes	$-14 \leq h \leq 14$ $-14 \leq k \leq 15$ $-17 \leq l \leq 17$	$-13 \leq h \leq 13$ $-13 \leq k \leq 13$ $-15 \leq l \leq 15$	
gemessene / unabhängige Reflexe	50539 / 7198 [$R_{int} = 0,0591$]	20694 / 5658 [$R_{int} = 0,0784$]	25375 / 6261 [$R_{int} = 0,1038$]
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (multiscan)		
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate		
Daten / Restraints / Parameter	7198 / 0 / 326	5658 / 0 / 326	6261 / 0 / 363
Goodness-of-Fit für F^2	1,046	0,971	1,033
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0313$ $wR_2 = 0,0803$	$R_1 = 0,0414$ $wR_2 = 0,1007$	$R_1 = 0,0828$ $wR_2 = 0,1898$
R (alle Daten)	$R_1 = 0,0391$ $wR_2 = 0,0855$	$R_1 = 0,0692$ $wR_2 = 0,1163$	$R_1 = 0,1393$ $wR_2 = 0,2212$
Restelektronendichte	1,50 / -1,55 e/Å ⁻³	1,50 / -1,59 e/Å ⁻³	3,02 / -2,37 e/Å ⁻³

$(\text{Te}_4)(\text{NTf}_2)_2 \cdot \text{Solv}$ mit Solv = SO_2 , CH_2Cl_2 in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, da das Zwillingsgesetz aber nicht gefunden werden konnte, gelang die Strukturaufklärung nur in unzureichendem Maße (siehe Tabelle 3.11). Sicher ist, dass das Tetratellurdikation neben Chloroform-Molekülen vorliegt.

3.2.2 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonimiden

Aufgrund der geringen Qualität der Struktur ist das Stickstoffatom des Anions über zwei Positionen fehlgeordnet (siehe Abbildung 3.30). Auf eine genauere Diskussion wird daher verzichtet.

Die Darstellung und gegenseitige Umwandlung der drei isotypen Verbindungen $(\text{Te}_4)(\text{NTf}_2)_2 \cdot \text{Solv}$ mit $\text{Solv} = \text{SO}_2$, CH_2Cl_2 und CHCl_3 ist in Abbildung 3.31 zusammengefasst.

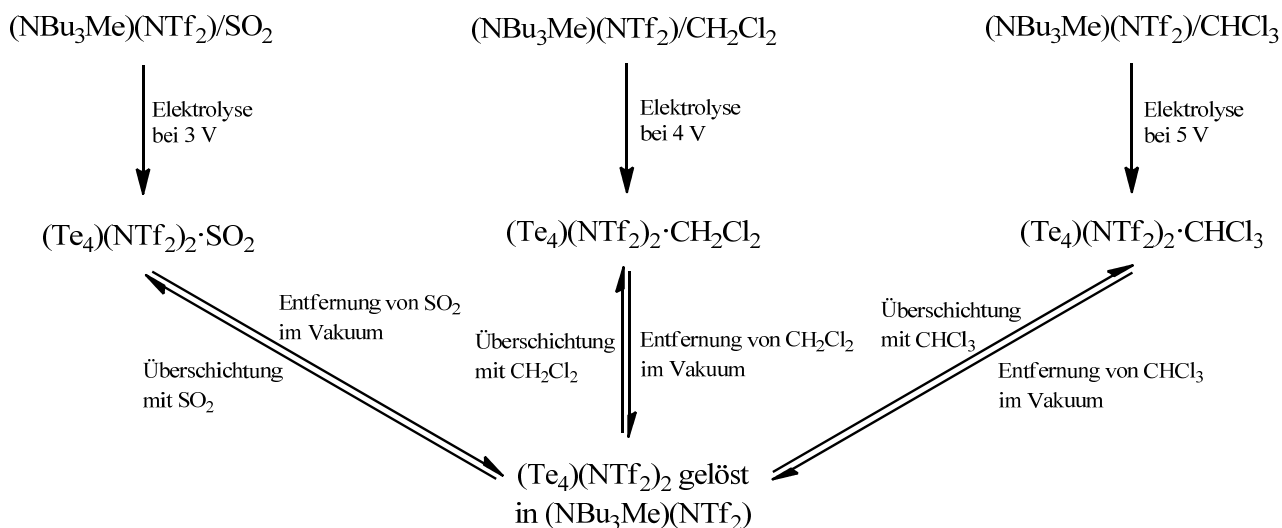
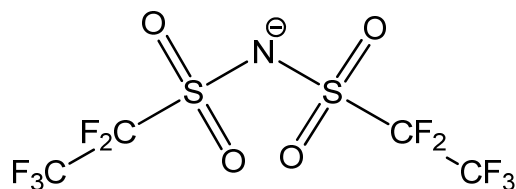


Abb. 3.31: Darstellung und gegenseitige Überführung von $(\text{Te}_4)(\text{NTf}_2)_2 \cdot \text{Solv}$ mit $\text{Solv} = \text{SO}_2$, CH_2Cl_2 , CHCl_3 .

In dem noch unpolaren Tetrachlorkohlenstoff waren keine Elektrolysen mehr möglich, da $(\text{NBu}_3\text{Me})(\text{NTf}_2)$ mit diesem Lösungsmittel nicht mehr vollständig mischbar ist.

Formal durch Kettenverlängerung entsteht aus Bis(trifluormethansulfonyl)imid Bis(pentafluor-ethansulfonyl)imid, das von Pentaflut abgeleitete Sulfonimid.



Die RTIL $(\text{EtMeIm})[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ ist kommerziell verfügbar und wurde als Leitsalz in verdünnter SO_2 -Lösung eingesetzt. Neben der Elektrokristallisation traten auch violette Schlieren auf. Aus der Lösung konnten Kristalle mit den Gitterkonstanten $a = 10,0902(2) \text{ \AA}$, $b = 12,1578(3) \text{ \AA}$ und $c = 24,5317(7) \text{ \AA}$ und einem monoklinen Winkel von $\beta = 99,680(1)^\circ$ erhalten werden, die Struktur-

3.2.2 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonimiden

lösung und -verfeinerung erfolgte in der Raumgruppe $P2_1/c$ (siehe Tabelle 3.12) und zeigte, dass die Verbindung $(\text{Te}_4)[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]_2$ entstanden war (siehe Abbildung 3.32).

Tab. 3.12: Kristallografische Daten für $(\text{Te}_4)[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]_2$.

Summenformel	$\text{Te}_4\text{C}_8\text{O}_8\text{N}_2\text{F}_{20}\text{S}_4$
Molmasse	1270,7 g/mol
Messtemperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073(2) Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
Elementarzelle	$a = 10,0902(2)$ Å $b = 12,1578(3)$ Å $\beta = 99,680(1)^\circ$ $c = 24,5317(7)$ Å
Volumen	$2966,57(5)$ Å ³
Z / berechnete Dichte	4 / 2,84 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	4,34 mm ⁻¹
F(000)	2312
Kristallgröße	0,140 × 0,054 × 0,010 mm ³
gemessener Winkelbereich	2,91° bis 27,49°
limitierende Indizes	$-13 \leq h \leq 13$ $-15 \leq k \leq 15$ $-31 \leq l \leq 31$
gemessene / unabhängige Reflexe	41013 / 6546 [$R_{int} = 0,0599$]
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (multiscan)
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	6546 / 0 / 416
Goodness-of-Fit für F^2	1,046
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0367$ $wR_2 = 0,0807$
R (alle Daten)	$R_1 = 0,0566$ $wR_2 = 0,0897$
Restelektronendichte	1,15 / -0,94 e/Å ⁻³

Die Abstände zwischen den Telluratomen betragen 2,676(2) bis 2,684(1) Å und die Bindungswinkel 89,35(6) bis 90,64(4)° und liegen damit im üblichen Bereich. Bemerkenswerterweise bildet die Substanz eine Schichtstruktur aus, wie es in Abbildung 3.33 hervorgehoben ist.

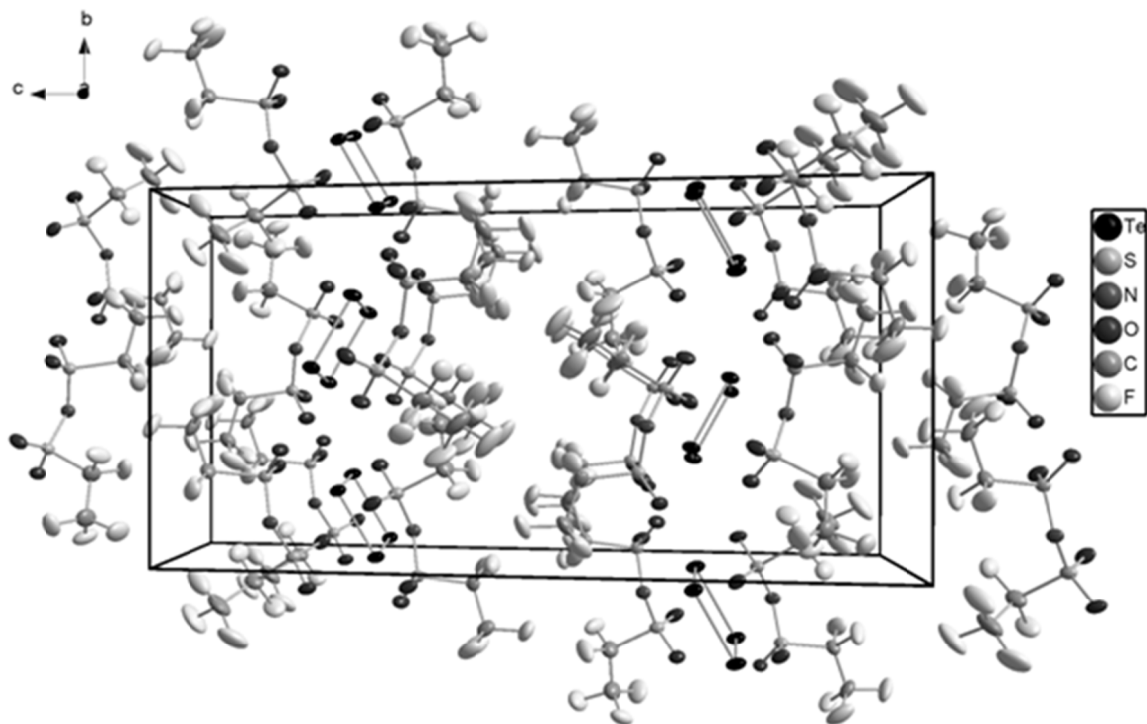


Abb. 3.32: Blick auf die Elementarzelle von $(\text{Te}_4)[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]_2$ entlang der kristallografischen a -Achse. Die Schwingungsellipsoide werden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % für die Atome dargestellt.

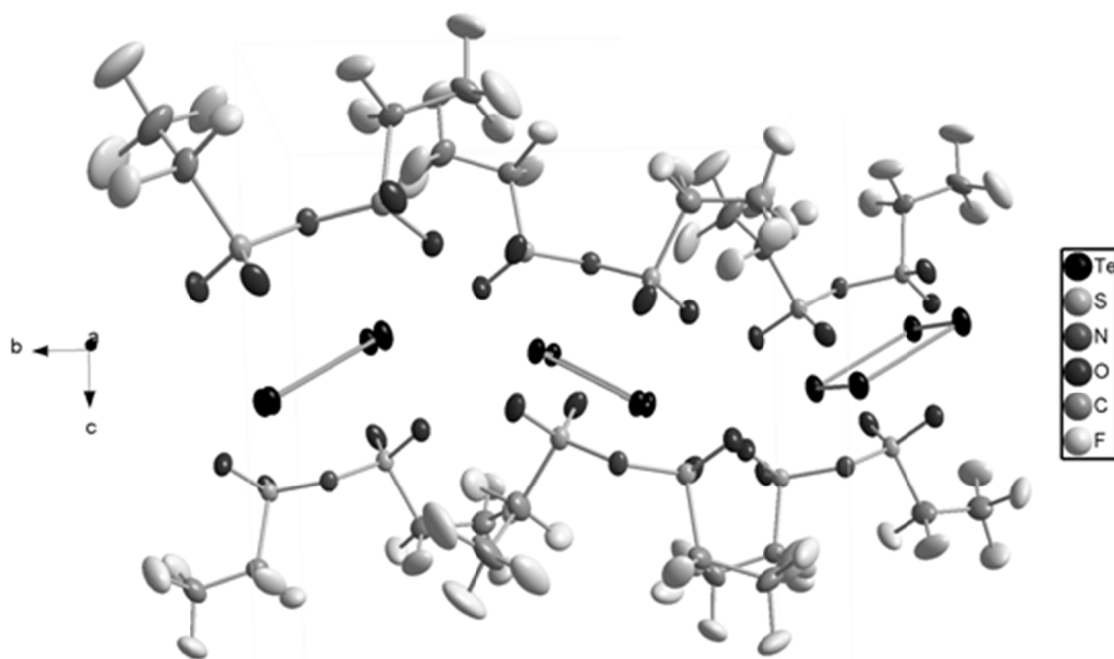
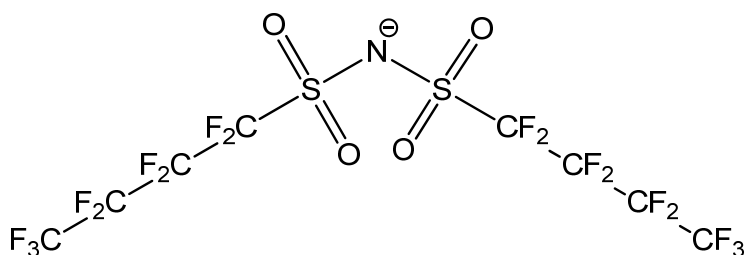


Abb. 3.33: Ausschnitt aus der Elementarzelle von $(\text{Te}_4)[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]_2$ mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % für die Schwingungsellipsoide.

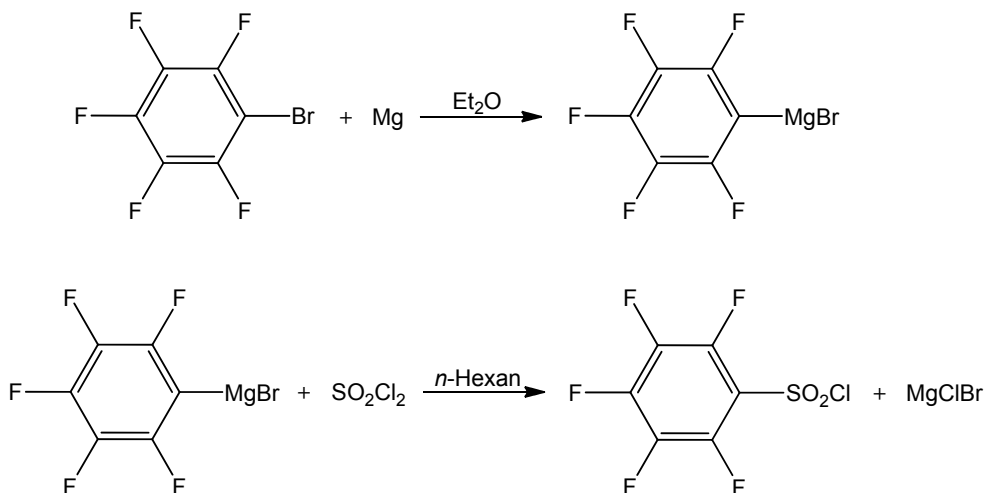
3.2.2 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonimiden

Auf eine Schicht aus Tellurpolykationen folgt eine Anionendoppelschicht, gefolgt von einer weiteren Kationenschicht, sodass die Schichtenfolge ABBABB... resultiert. Dabei treten die Sauerstoff- und Stickstoffatome der Anionen mit den Kationen in Wechselwirkung und die C_2F_5 -Gruppen der Anionen aus zwei benachbarten Schichten sind jeweils aufeinander gerichtet. Im Kristall kommt es so zu einer Separierung in einen ionischen und einen hydrophoben Strukturteil. Das Bis(pentafluorethansulfonyl)imid-Anion in der Kristallstruktur zeigt keinerlei Auffälligkeiten gegenüber dem Tetramethylammoniumsalz.^[113]

Das Kaliumsalz von Bis(*n*-nonafluorbutansulfonyl)imid $K[N(SO_2C_4F_9)_2]$ ist ebenfalls gut löslich in SO_2 . Während der Elektrolyse setzte allerdings nach einiger Zeit die Passivierung der Telluroberfläche unter Bildung eines dunklen Überzugs ein. Aus dem nur leicht violetten Anolyten wurde ein rotes Pulver gewonnen. Möglicherweise handelt es sich bei dieser Substanz um $(Te_4)[N(SO_2C_4F_9)_2]_2$.

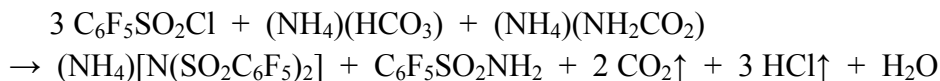


Neben perfluorierten Bis(alkansulfonyl)imiden existieren auch perfluorierte Bis(arensulfonyl-imide). Der einfachste Vertreter dieser Verbindungsklasse ist Bis(pentafluorbenzen)sulfonimid. Als Ausgangsstoff für dessen Synthese diente Pentafluorbenzensulfonylchlorid, welches kommerziell verfügbar ist, im Rahmen dieser Arbeit aber zusätzlich eigenständig synthetisiert wurde. In der Literatur ist die Synthese aus C_6F_5Cl unter Umsetzung zum Grignard-Reagenz in THF und dessen anschließender Reaktion mit Sulfurylchlorid beschrieben.^[50] In diesem Fall wurde das Grignard-Reagenz nicht aus C_6F_5Cl , sondern aus C_6F_5Br in Diethylether dargestellt:



3.2.2 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonimiden

Das Produkt wurde im nächsten Schritt mit einem Gemisch aus Ammoniumhydrogencarbonat und Ammoniumcarbamat versetzt (üblicherweise als „Ammoniumcarbonat“ bezeichnet)^[30]:



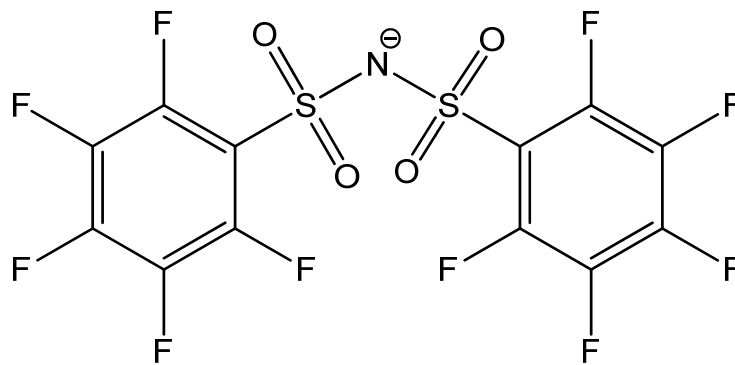
Das Nebenprodukt Pentafluorbenzensulfonamid $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$ kann durch fraktionierte Kristallisation abgetrennt werden.

Tab. 3.13: Kristallografische Daten für $(\text{Te}_4)[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$.

Summenformel	$\text{Te}_4\text{C}_{24}\text{O}_8\text{N}_2\text{F}_{20}\text{S}_4$
Molmasse	1462,9 g/mol
Messtemperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073(2) Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/a$
Elementarzelle	$a = 7,1054(4)$ Å $b = 35,000(2)$ Å $\beta = 106,590(2)^\circ$ $c = 7,3515(4)$ Å
Volumen	$1752,13(11)$ Å ³
Z / berechnete Dichte	2 / 2,77 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	$3,70 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1348
Kristallgröße	$0,054 \times 0,078 \times 0,014 \text{ mm}^3$
gemessener Winkelbereich	$2,95^\circ$ bis $27,51^\circ$
limitierende Indizes	$-9 \leq h \leq 5$ $-45 \leq k \leq 45$ $-9 \leq l \leq 9$
gemessene / unabhängige Reflexe	15447 / 3918 [$R_{int} = 0,1267$]
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (multiscan)
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	3918 / 0 / 275
Goodness-of-Fit für F^2	1,073
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0679$ $wR_2 = 0,1495$
R (alle Daten)	$R_1 = 0,1226$ $wR_2 = 0,1695$
Restelektronendichte	$2,36 / -1,67 \text{ e/Å}^{-3}$

Das Ammoniumsalz $(\text{NH}_4)[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ ist allerdings sehr schlecht löslich in flüssigem Schwefeldioxid. Ionische Flüssigkeiten mit dem Bis(pentafluorbenzen)sulfonimidion sind in der Literatur

nicht beschrieben, die Anionenmetathese mit (BuMeIm)Cl lieferte ein bei Raumtemperatur festes, gut lösliches Salz.



Bei dessen Einsatz in der Elektrolyse wurden die typischen roten Schlieren an der Telluranode beobachtet, wobei nach einiger Zeit besonders bei kleiner Elektrodenoberfläche die Elektrokristallisation einsetzte. Aus der roten Lösung konnten tiefrote Kristalle erhalten werden, die nicht temperaturempfindlich sind. Die Bestimmung der Elementarzelle lieferte $a = 7,1054(4) \text{ \AA}$, $b = 35,000(2) \text{ \AA}$ und $c = 7,3515(4) \text{ \AA}$ und einen Winkel $\beta = 106,590(2)^\circ$. Die sehr ähnlichen Werte für die kristallografischen a - und c -Achsen können ein Hinweis auf eine mögliche Verzwilligung des Kristalls sein. Kristalle von besserer Qualität waren in diesem Ansatz allerdings nicht zu finden. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/a$ (siehe Tabelle 3.13). Die R-Werte sind nicht vollkommen zufriedenstellend (R_1 über 5 %), was ein weiterer Hinweis auf eine leichte Verzwilligung des Kristalls ist. Ein Zwillingsgesetz konnte aber nicht gefunden werden.

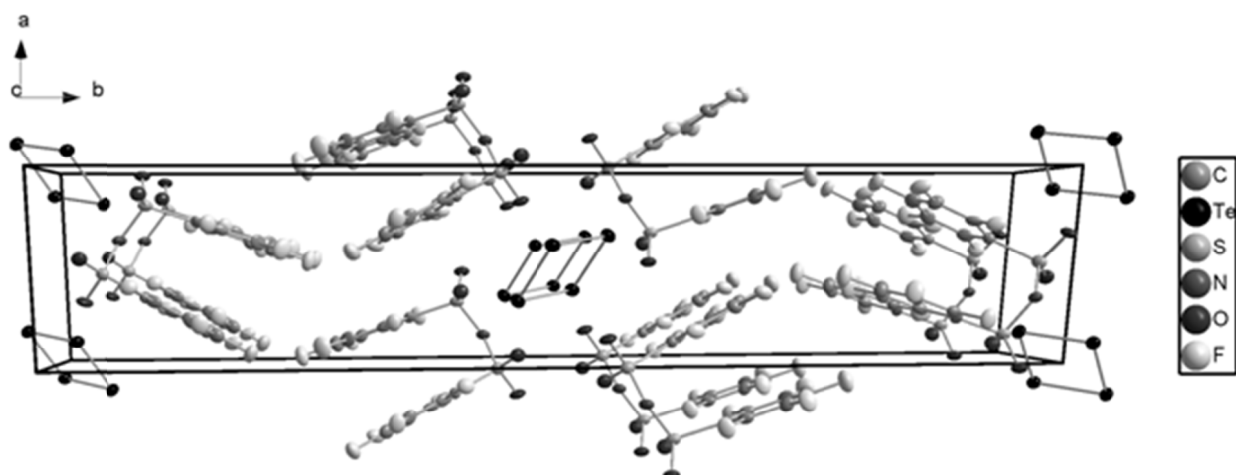


Abb. 3.34: Blick auf die Elementarzelle von $(\text{Te}_4)[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$ entlang der kristallografischen c -Achse. Die Schwingungsellipsoide werden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % dargestellt.

Wie die Kristallstrukturbestimmung zeigt, war auch mit dem Anion $[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ das Tetratellur-dikation entstanden mit Te-Te-Atomabständen zwischen 2,672(4) und 2,675(8) Å und Bindungswinkeln von 89,76(2) und 90,24(2)°. Ähnlich wie in der Verbindung $(\text{Te}_4)[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]_2$ (siehe S. 117) bilden Kat- und Anionen eine Schichtstruktur mit der Abfolge ABBABB..., wobei die unpolaren C_6F_5 -Gruppen aufeinander gerichtet stehen und die geladenen Enden der Anionen auf die Kationen ausgerichtet sind. Es kommt also auch in dieser Struktur zu einer Entmischung in einen hydrophoben und einen polaren, ionischen Strukturteil (siehe Abbildung 3.34).

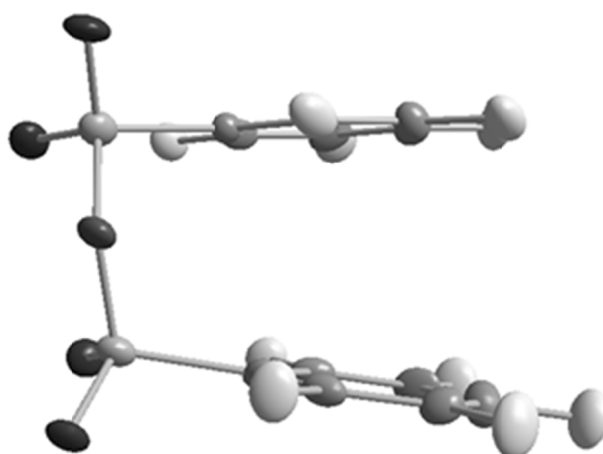


Abb. 3.35: Das Anion in der Verbindung $(\text{Te}_4)[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$ mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % für die Schwingungsellipsoide der Atome.

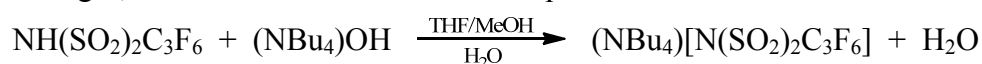
Das Anion $[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ ist bisher noch nicht strukturell charakterisiert worden. Im $\text{SO}_2\text{-N-SO}_2$ -Gerüst des Ions in der Verbindung $(\text{Te}_4)[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$ sind die Schwefel-Sauerstoff-Bindungen im Bereich von 1,425(9) bis 1,466(8) Å durchschnittlich 1,441 Å lang und damit geringfügig länger als im Lithiumsalz mit dem $[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$ -Ion, in dem die entsprechenden Atomabstände im Mittel 1,428 Å betragen.^[108] Die Schwefel-Stickstoff-Bindungen betragen 1,604(10) und 1,584(10) Å und somit im Mittel 1,594 Å, während die entsprechenden Atomabstände im Triflimidion mit 1,568 Å wieder etwas kürzer ausfallen. Der S-N-S-Bindungswinkel im $[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ -Ion beträgt 121,7(6)° und ist damit beachtlich kleiner als im $[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$ -Ion, in dem er 127,6(4)° groß ist. Der N-S-C-Winkel liegt bei durchschnittlich 105,3° im Bereich von 105,1(5) bis 105,4(5)°, somit ist er geringfügig größer als im Triflimidion mit 102,8°. Bei den anderen Bindungswinkeln sind die Differenzen zwischen beiden Ionen noch geringer ausgeprägt. In den Pentafluorphenylringen des $[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ -Ions liegen die C-C-Bindungslängen im Bereich von 1,358(16) bis 1,407(15) Å und somit im Mittel bei 1,381 Å, was nahezu genau dem Mittelwert von 1,380 Å im Pentafluorbenzen-

3.2.2 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonimiden

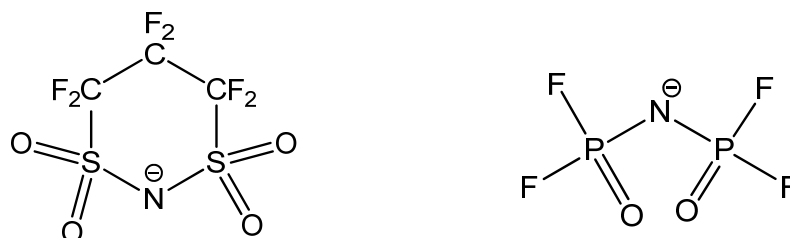
sulfonation entspricht.^[114] Auch die anderen Atomabstände und die Bindungswinkel stimmen zwischen beiden Ionen fast exakt überein.

Bemerkenswerterweise liegen die beiden aromatischen Ringe im $[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ -Ion nahezu auf Deckung übereinander, wie Abbildung 3.35 veranschaulicht. Außerdem ist $(\text{Te}_4)[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$ das erste erwähnte und strukturell charakterisierte Chalkogenpolykationsalz mit einem aromatischen Anion.

Weiterhin sind perfluorierte, zyklische Sulfonimide bekannt. Der sechsgliedrige Ring ist am stabilsten und die neutrale Verbindung seit einiger Zeit kommerziell verfügbar. Sie kann in THF gelöst und mit wässriger $(\text{NBu}_4)\text{OH}$ -Lösung deprotoniert werden. Um ein homogenes System zu erhalten, wurde zudem noch Methanol als Mediator hinzugegeben. Nach mehrstündigem Rühren wurden die Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt und das Tetrabutylammoniumsalz verblieb als fluffiges, fast farbloses Pulver in nahezu quantitativer Ausbeute:



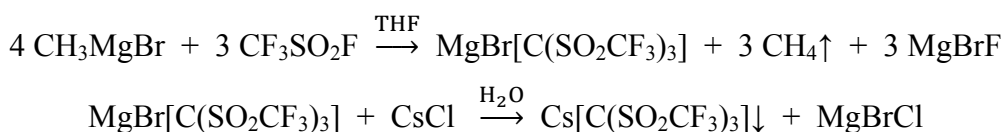
Beim Einsatz als Leitsalz in flüssigem Schwefeldioxid färbte sich die Telluroberfläche zunächst violett, bevor sich über einen Zeitraum von über zwei Wochen eine graue, wenig kristalline aussehende Masse abschied, die an einigen Stellen tiefviolett gefärbt war. Ob hierbei große Mengen Tellur gebildet wurden, wurde nicht mehr untersucht. Eine gegenüber dem Triflimidion $[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$ höhere Nukleophilie des Ions $[\text{N}(\text{SO}_2)_2\text{C}_3\text{F}_6]^-$ ist denkbar, weil in letzterem durch den Zyklus keine freie Drehbarkeit der Sulfonylgruppen mehr möglich ist und folglich die negative Ladung am Stickstoffatom weniger abgeschirmt ist. Die dadurch bedingte höhere Nukleophilie kann zur Zersetzung der Tellurpolykationen durch Disproportionierung und Bildung von Tellur führen.



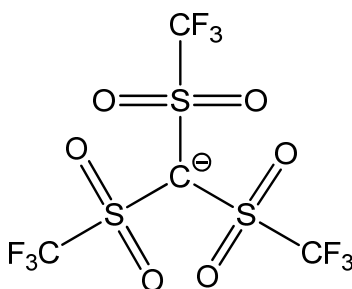
Neben fluorierten Sulfonimiden existieren auch fluorierte Phosphonimide, etwa Bis(difluorophosphonyl)imid. Zu dessen Darstellung wird allerdings Phosphorylfluorid benötigt^[115], dessen Synthese aufwendig und dessen Handhabung aufgrund seines niedrigen Siedepunktes von $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ^[61] mit den innerhalb dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Mitteln schwierig ist. Daher wurde dieses Salz nicht mehr synthetisiert.

3.2.3 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonylmethaniden

Der einfachste Vertreter in der Reihe der fluorierten Trisulfonylmethane ist das Tris(fluorsulfonyl)methan $\text{HC}(\text{SO}_2\text{F})_3$, für dessen Darstellung allerdings Schwefeltetrafluorid benötigt wird, dessen Handhabung sehr aufwendig ist.^[116] Auf die Synthese wurde daher verzichtet und stattdessen Tris(trifluormethansulfonyl)methan $\text{HC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ eingesetzt. Dessen Darstellung als Cäsiumsalz gelingt am besten aus Methylmagnesiumchlorid in THF und Trifluormethansulfonylfluorid (Triflylfluorid TfF) und anschließender Fällung mit Cäsiumchlorid^[58]:



Das (BuMeIm)-Salz dieses Ions ist als RTIL in der Literatur beschrieben^[117] und wurde durch die übliche Salzmetathese in Dichlormethan synthetisiert.



Beim Einsatz von $(\text{BuMeIm})[\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3]$ als Leitsalz in flüssigem SO_2 wurden neben einigen violetten Kristallen auf der Anodenoberfläche ein violetter Anolyt erhalten, aus dem rote, nicht temperaturempfindliche Kristalle ausfielen. Zusätzlich war die Glaswand des anodischen Teils der Zelle ähnlich wie im Fall von Triflimiden als Leitsalzen teilweise mit einem Metallspiegel überzogen. Dies kann wieder als Hinweis auf eine zu hohe Nukleophilie des Triflylmethanidions interpretiert werden, infolgedessen das Polykation teilweise zersetzt wird. Die Elementarzelle eines Kristalls wurde zu $a = 7,9803(1) \text{ \AA}$, $b = 12,3918(2) \text{ \AA}$ und $c = 15,7544(3) \text{ \AA}$ mit einem monoklinen Winkel von $\beta = 99,971(1)^\circ$ bestimmt, die Strukturlösung und auch die Verfeinerung erfolgten in der Raumgruppe $P2_1/n$ (siehe Tabelle 3.14). Es hatte sich erneut das Tetratellurdikation gebildet (siehe Abbildung 3.36). In der Verbindung $(\text{Te}_4)[\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3]_2$ liegen die Bindungslängen innerhalb des Te_4^{2+} -Ions mit $2,670(6)$ und $2,667(2) \text{ \AA}$ im üblichen Bereich, jedoch weichen die Bindungswinkel mit $87,91(2)$ und $92,09(2)^\circ$ recht deutlich von der idealen rechtwinkligen Geometrie ab. Eine ähnliche, wenn auch nicht ganz so stark ausgeprägte Verzerrung wurde bisher in der Verbindung $(\text{Te}_4)(\text{Zr}_2\text{Br}_{10})$ beobachtet: Hier betragen die Winkel $88,3$ und $91,7^\circ$.^[118] Die neue

3.2.3 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonylmethaniden

Substanz $(\text{Te}_4)[\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3]_2$ enthält damit die bisher am stärksten verzerrten Te_4^{2+} -Ionen, deren Gestalt sich bereits einer Raute annähert.

Die Bindungslängen und -winkel innerhalb des Methanidanions zeigen keine bemerkenswerten Abweichungen gegenüber dem Kaliumsalz.^[119] Auch hier liegen zwei CF_3 -Gruppen oberhalb und eine unterhalb der CS_3 -Ebene (siehe Abbildung 3.37).

Tab. 3.14: Kristallografische Daten für $(\text{Te}_4)[\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3]_2$ ($(\text{Te}_4)(\text{CTf}_3)_2$).

Summenformel	$\text{Te}_4\text{C}_8\text{O}_{12}\text{F}_{18}\text{S}_6$
Molmasse	1332,8 g/mol
Messtemperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073(2) Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$
Elementarzelle	$a = 7,9803(1)$ Å $b = 12,3918(2)$ Å $\beta = 99,971(1)^\circ$ $c = 15,7544(3)$ Å
Volumen	1534,42(3)
Z / berechnete Dichte	2 / 2,88 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	4,33 mm ⁻¹
F(000)	1220
Kristallgröße	0,074 × 0,05 × 0,012 mm ³
gemessener Winkelbereich	3,07° bis 27,47°
limitierende Indizes	$-10 \leq h \leq 10$ $-16 \leq k \leq 16$ $-20 \leq l \leq 20$
gemessene / unabhängige Reflexe	26252 / 3513 [$R_{int} = 0,0534$]
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (multiscan)
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	3513 / 0 / 218
Goodness-of-Fit für F^2	1,060
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0262$ $wR_2 = 0,0494$
R (alle Daten)	$R_1 = 0,0367$ $wR_2 = 0,0524$
Restelektronendichte	0,72 / -0,72 e·Å ⁻³

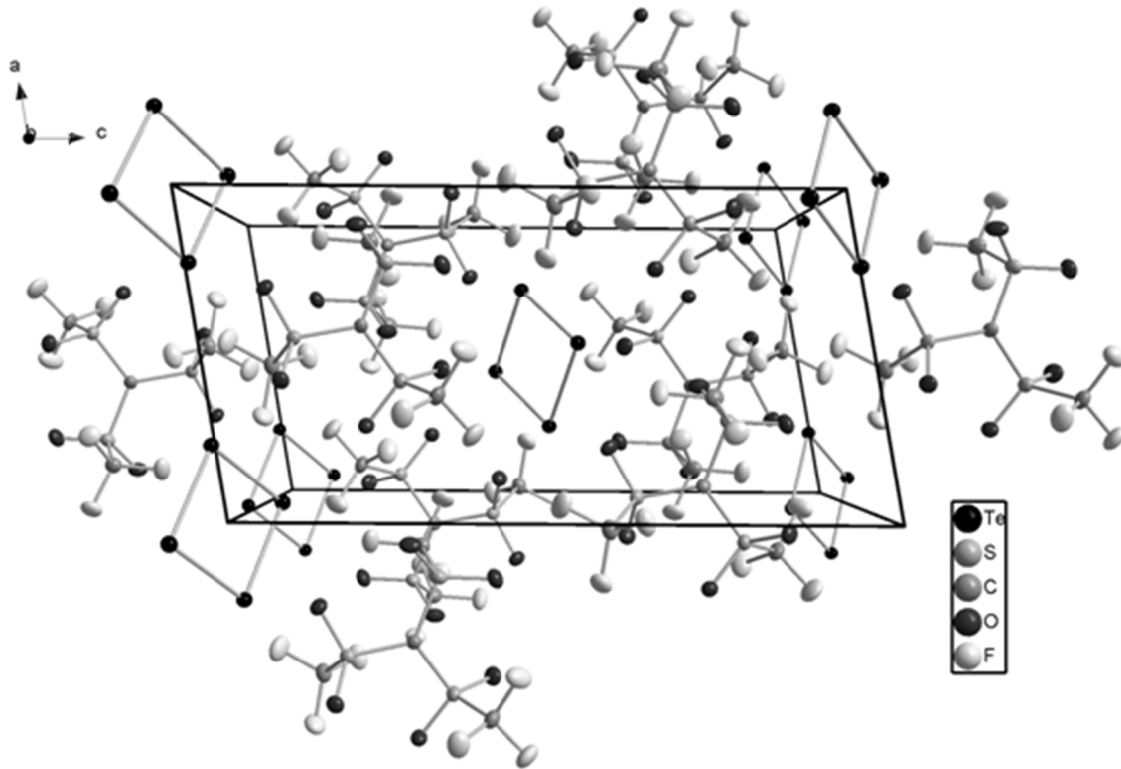


Abb. 3.36: Blick auf die Elementarzelle von $(\text{Te}_4)[\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2$ entlang der kristallografischen b -Achse. Die Schwingungsellipsoide werden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

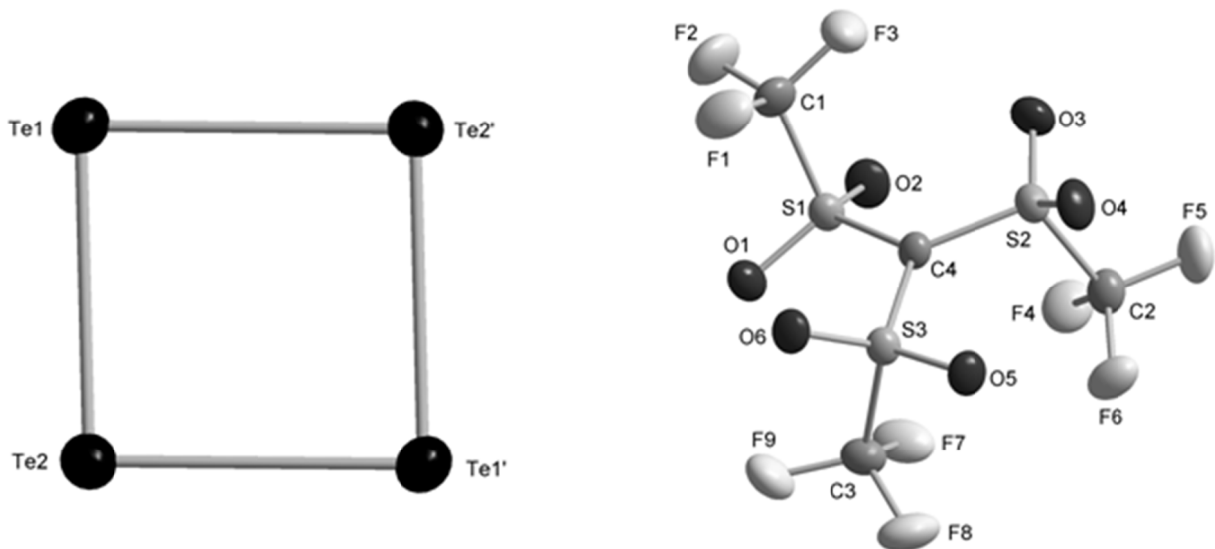
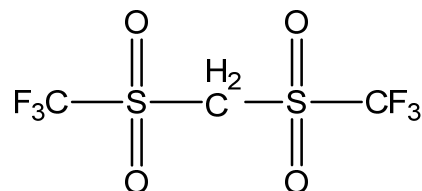
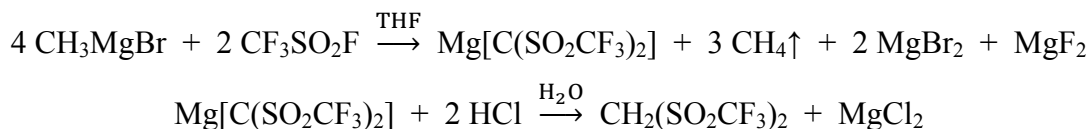


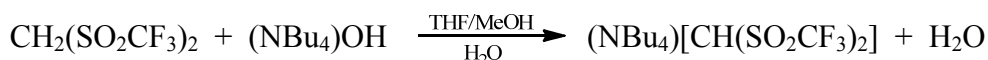
Abb. 3.37: Ionen in der asymmetrischen Einheit von $(\text{Te}_4)[\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2$. Die Schwingungsellipsoide werden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % dargestellt. Symmetrieoperation: ' = $1-x, 1-y, 1-z$

3.2.3 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonylmethaniden

Neben fluorierten Trisulfonylmethanen sind auch Disulfonylmethane bekannt. $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (auch Methylenditriflon genannt) wurde ebenfalls aus MeMgCl und Triflylfluorid dargestellt^[56]:

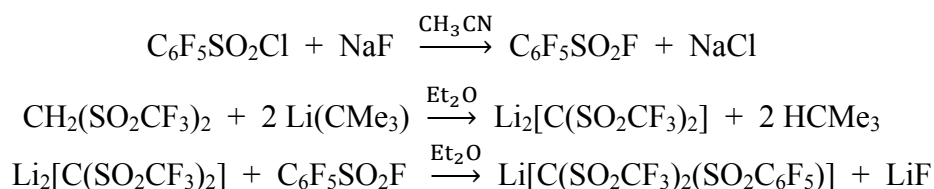


Es ist ebenso wie $\text{HC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ eine C-H-acide Verbindung^[119] und wurde ähnlich wie $\text{NH}(\text{SO}_2)_2\text{C}_3\text{F}_6$ (siehe S. 122) in THF und Methanol mit wässriger $(\text{NBu}_4)\text{OH}$ deprotoniert:



Beim Einsatz von $(\text{NBu}_4)[\text{CH}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ als Leitsalz in SO_2 wurden ebenfalls Polykationen gebildet, welche allerdings aufgrund der geringeren Anzahl an CF_3 -Gruppen im Anion schwerlöslicher als mit dem entsprechenden Triflylmethanid sind. Als Folge dessen schied sich das Produkt überwiegend als sehr dunkel erscheinende Masse auf der Anodenoberfläche ab. Es wurde nicht weiter untersucht.

Um die Löslichkeit des Polykations zu erhöhen, wurde im nächsten Schritt versucht, ein Wasserstoffatom in Methylenditriflon gegen eine perfluorierte Sulfonylgruppe auszutauschen. Eine vergleichbare Synthese ist bereits erfolgreich angewandt worden, um Triflylmethan $\text{HC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ auf eine alternative Methode aus $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ darzustellen.^[57] Zur Synthese des Ions $[\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2(\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_5)]$ wurde $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ zunächst mit *tert*-Butyllithiumlösung in Ether deprotoniert und im zweiten Schritt nicht mit dem Anhydrid der Trifluormethansulfonsäure, sondern mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{F}$ umgesetzt. Letztere Substanz wurde zuvor aus dem entsprechenden Säurechlorid synthetisiert^[28]:



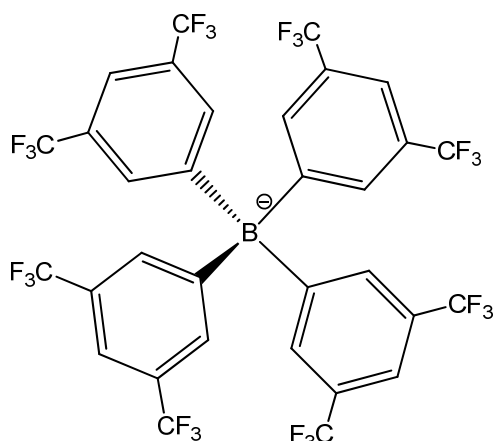
Die letzte Reaktion verlief allerdings nicht erfolgreich: Nach Aufarbeitung war laut dem ^{19}F -NMR-Spektrum ein komplexes Produktgemisch entstanden. Die Gründe für diesen Sachverhalt bleiben unklar.

3.2.3 Tellurpolykationen mit fluorierten Sulfonylmethaniden

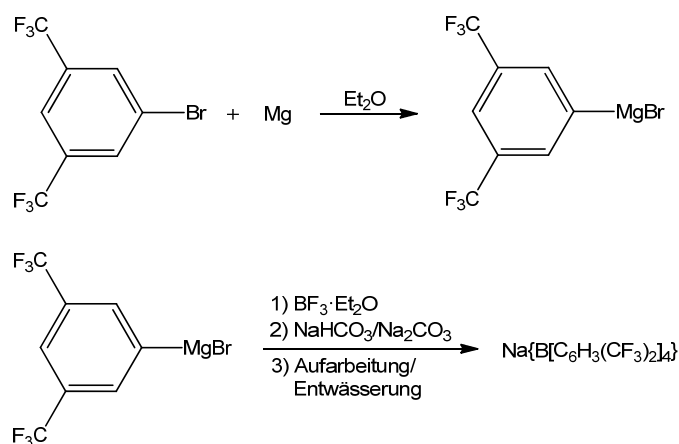
Weitere Tris(perfluoralkansulfonyl)methane^[58] und Bis(perfluoralkansulfonyl)methane^[56] sind in der Literatur beschrieben. Da aber zum einen Pentafluorethansulfonylchlorid kaum im Handel erhältlich und nur sehr aufwendig darstellbar ist, zum anderen Elektrolysen mit Anionen, die lange *n*-Nonafluorbutansulfonylgruppen enthalten, bisher zu Kristallen von unzureichender Qualität führten (siehe S. 95/118), wurden solche Ionen im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr dargestellt und auf ihre Eignung als Leitsalze untersucht. Auch die Synthese von Salzen mit den Ionen $[\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ und $[\text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ aus MeMgCl und $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{F}$ erscheint aussichtsreich, ist aber bisher nicht in der Literatur erwähnt worden.

3.3 Tellurpolykationen mit komplexen, fluorierten Boraten und Aluminaten

Natriumtetraphenylborat (Kalignost) ist ein weit verbreitetes Salz. Die Kohlenstoff-Bor-Bindungen in diesem Anion sind allerdings reaktionsfreudig: So reagiert das Salz selbst bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit flüssigem Schwefeldioxid unter Gelbfärbung und anschließender Bildung einer farblosen, sehr hygroskopischen Masse. Durch Substitution der aromatischen Wasserstoffatome lassen sich jedoch einige heutzutage sehr weit verbreitete, außerordentlich schwach koordinierende und robuste Anionen darstellen, sog. $[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]^{-}$ -Ionen, die zu den WCA der zweiten Generation gezählt werden.^[8] Solche Ionen sollten imstande sein, hochreaktive Teilchen wie Tellurpolykationen in ausreichendem Maße zu stabilisieren. Eine Möglichkeit, $\text{Na}(\text{BPh}_4)$ formal in ein WCA zu überführen, ist die Einführung von Trifluormethylgruppen in 3- und 5-Position der Phenylringe.

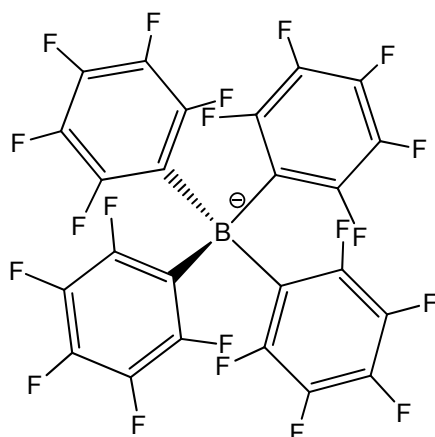


Das wasserfreie Natriumsalz von Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat wurde über ein Grignard-Reagenz^[51] und anschließende Umsetzung mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ dargestellt^[52]:

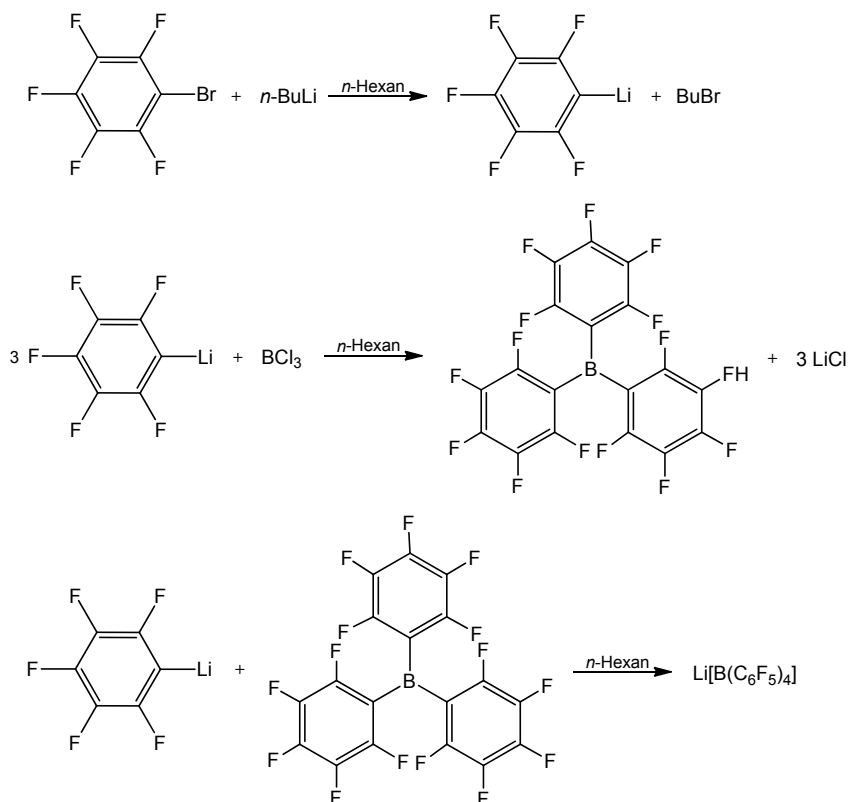


3.3 Tellurpolykationen mit komplexen, fluorierten Boraten und Aluminaten

Das Natriumsalz ist sehr gut in SO₂ löslich. Tellurpolykationen wurden aber erst bei einem angelegten Potenzial von 5 V erzeugt: Zunächst färbte sich die Telluroberfläche violett, bis kleine, dunkle Kristalle auf der Elektrode wuchsen. Nach einigen Wochen Reaktionszeit lag eine braune Suspension vor, aus der nur ein tiefbraunes Pulver ohne Einkristalle gewonnen werden konnte, obwohl das Natriumsalz bei der Synthese leicht in Form sehr großer Kristalle (mehrere mm im Durchmesser) anfällt. Möglicherweise handelte es sich bei dieser Substanz um ein Salz mit dem Te₆⁴⁺-Ion. In der ionischen Flüssigkeit (EtMeIm){B[C₆H₃(CF₃)₂]₄}^[120] wurden in dieser Arbeit keine Elektrolysen mehr durchgeführt, auch wenn der Ansatz durchaus vielversprechend erscheint.

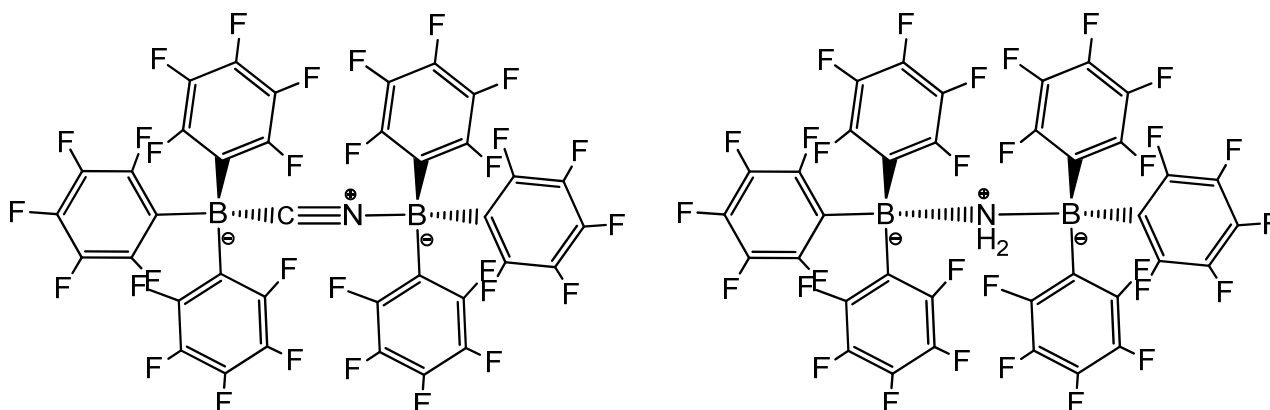


Eine andere Methode, um formal Na(BPh₄) in ein WCA zu überführen, ist die Perfluorierung der Phenylgruppen. Li[B(C₆F₅)₄] wurde dabei über das Zwischenprodukt des Borans B(C₆F₅)₃^[42] aus C₆F₅Br synthetisiert^[43]:

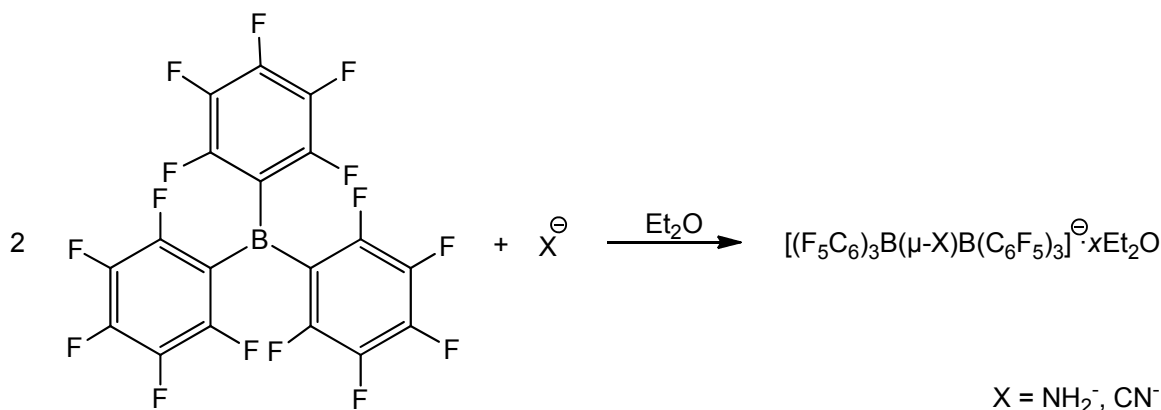


3.3 Tellurpolykationen mit komplexen, fluorierten Boraten und Aluminaten

Auch dieses Salz ist löslich in flüssigem Schwefeldioxid und es war wieder eine Spannung von 5 V erforderlich, um Tellurpolykationen zu generieren. Diese sind im Gegensatz zum Experiment mit $\text{Na}\{\text{B}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4\}$ sehr gut löslich in SO_2 . Der tiefrote Anolyt änderte im Kristallisationsansatz mit zunehmender Konzentration seine Farbe nach braun. Kristalle fielen nicht aus, bei weiterer Einengung der Lösung entstand ein braunes schaumartiges Produkt.



Tris(pentafluorophenyl)boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ist eine starke Lewis-Säure und bildet mit vielen kleinen, harten Nucleophilen sehr große WCA.^[8] In dieser Arbeit wurden die Addukte mit dem Amid-^[45] und dem Cyanidion^[44] dargestellt:



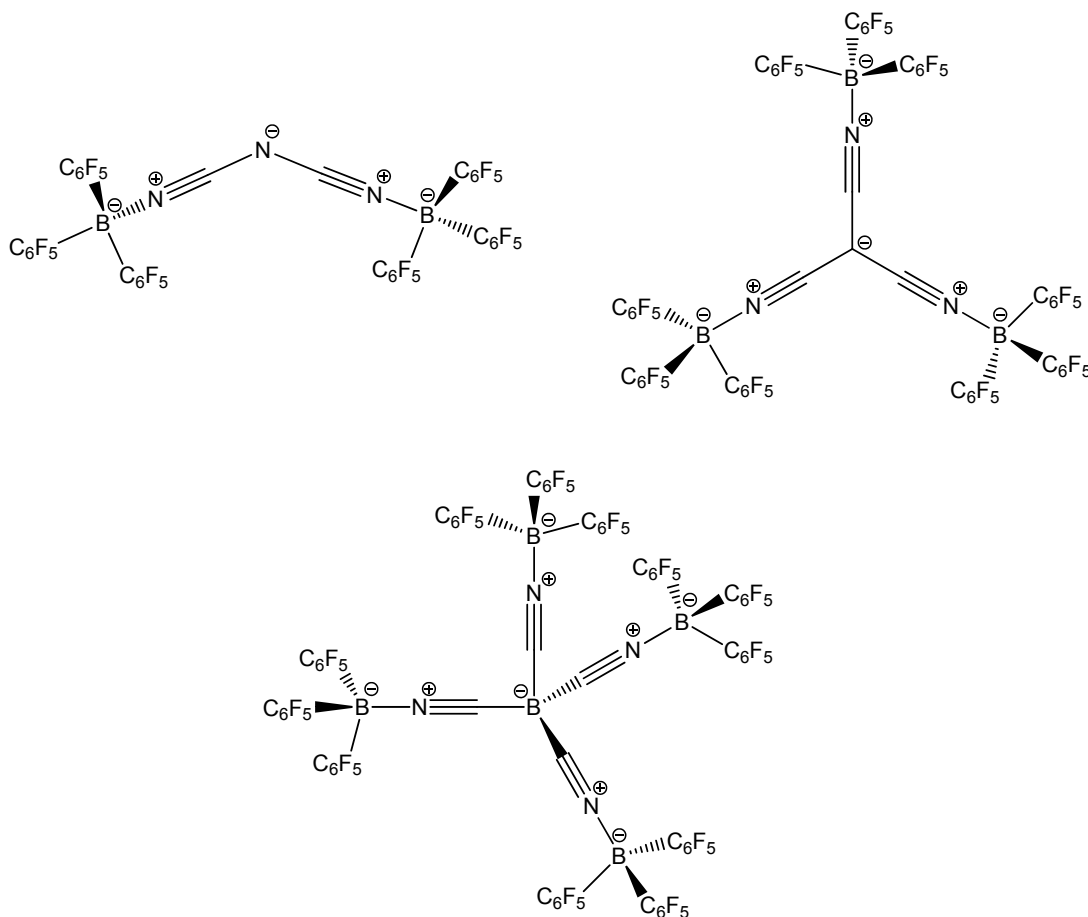
Nach Zusammengabe der beiden Edukte und Rühren wurde das Lösungsmittel wieder vollständig im Vakuum entfernt. Die schaumartigen, farblosen Rückstände enthielten auch nach vollständiger Trocknung laut dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum noch große Mengen an Diethylether. Da die Sauerstoffatome der Ethermoleküle nucleophil sind, war es ratsam, dieses Lösungsmittel vor dem Einsatz dieser Salze in Elektrolysen zu entfernen, um eine eventuelle Zersetzung der Polykationen zu verhindern. Aber auch beim Erhitzen im Vakuum konnte der Ether nicht vollständig ausgetrieben werden, oberhalb von $+80^\circ\text{C}$ trat in beiden Fällen wahrscheinlich Zersetzung auf, da die Bildung eines farblosen Sublimats beobachtet wurde, wahrscheinlich $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Dass Ethermoleküle in

3.3 Tellurpolykationen mit komplexen, fluorierten Boraten und Aluminaten

WCA-Salzen sehr fest an Alkalimetallkationen gebunden sein können, wurde zuvor schon an der Verbindung $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] \cdot \text{Et}_2\text{O}$ festgestellt: Hier kann der Ether auch bei $+120\text{ }^\circ\text{C}$ nicht entfernt werden.^[43]

Die Salze $\text{K}\{\text{CN}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2\}$ und $\text{Na}\{\text{NH}_2[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2\}$ wurden daher trotz ihres Restgehaltes an Ether in Elektrolysen in SO_2 eingesetzt. In beiden Fällen wurden erst bei einer angelegten Spannung von 6 V Polykationen gebildet. In ersterem Fall entstand eine rote anodische Lösung, aus der ein braunes Pulver ausfiel, in letzterem Fall eine braune Suspension, aus der ebenfalls ein braunes Pulver gewonnen konnte. Eventuell war jeweils das Hexatellurtetrakation gebildet worden.

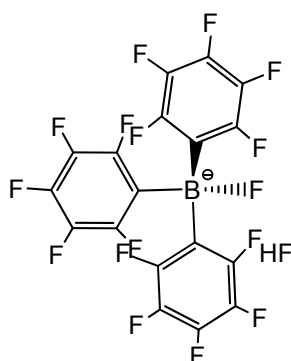
Von A. Schulz et al. sind weitere WCA synthetisiert worden, die durch Adduktbildung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit Cyanosalzen entstehen und zudem auch in solvensfreier Form darstellbar sind.^[27]



Obwohl von A. Schulz et al. beschrieben wurde, dass die Adduktbildungen mit allen Alkalimetall-dicyanamiden möglich ist, führte aus ungeklärten Gründen die Reaktion von zuvor entwässertem Natriumdicyanamid mit Tris(pentafluorphenyl)boran nicht zum Erfolg: Auch bei wiederholter Durchführung wurde nach Entfernung des Lösungsmittels nur eine hochviskose Masse erhalten. Ob die Reaktion mit dem nicht im Handel erhältlichen Kaliumsalz gelingt, wurde nicht mehr überprüft.

3.3 Tellurpolykationen mit komplexen, fluorierten Boraten und Aluminaten

Erfolgreich verlief allerdings die Reaktion von Kaliumtricyanidomethanid mit dem Boran. Das Produkt $\text{K}\{\text{C}[\text{CNB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3\}$ löst sich sehr gut in SO_2 und ab einem angelegten Potenzial von 3 V wurden braune Schlieren an der Telluranode gebildet. Aus dem braunen Anolyten wurden braune nadelförmige Kristalle erhalten. Diese waren allerdings aufgrund der sehr großen Anzahl von C_6F_5 -Gruppen im Anion außerordentlich gut löslich, besonders in der Kälte, sodass die Kristalle aus der Reaktionslösung nicht separiert werden konnten, ohne sich vorher wieder aufzulösen. Eine Übersättigung der SO_2 -Lösung mit dem unpolaren Lösungsmittel Chloroform führte zum Ausfall eines braunen Pulvers. Aufgrund dieser Befunde wurde auf die Synthese des $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Adduktes mit Tetracyanidoborat verzichtet, da von dem $\{\text{B}[\text{CNB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_4\}^-$ -Ion aufgrund der noch höheren Anzahl an Pentafluorphenylgruppen eine noch bessere Löslichkeit zu erwarten ist.

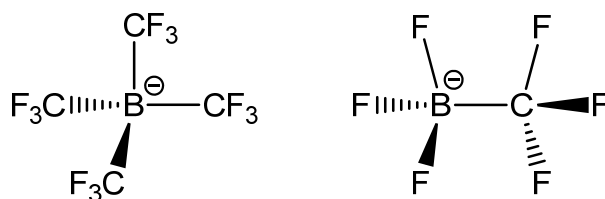


Tris(pentafluorophenyl)boran besitzt mit 444 kJ/mol eine sehr hohe Fluoridionenaffinität, die sogar die von AsF_5 übertrifft (426 kJ/mol).^[80] Trotzdem ist das Ion $[\text{BF}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ bisher nicht in Verbindungen charakterisiert worden. Daher wurde das Boran mit einem Äquivalent Cäsiumfluorid in Dichlormethan zur Reaktion gebracht. Nach mehrstündigem Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum wieder entfernt und es blieb ein farbloses, homogen aussehendes, mikrokristallines Pulver zurück. CsF konnte im Pulverdiffraktogramm nicht mehr nachgewiesen werden und das ^{19}F -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 zeigte vom Edukt $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ eindeutig abweichende Resonanzen. Daher ist davon auszugehen, dass die Synthese von $\text{Cs}[\text{BF}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ erfolgreich verlief. Beim Einsatz als Leitsalz in flüssigem SO_2 wurden jedoch selbst bei 6 V keine Polykationen gebildet. Möglicherweise dissoziiert das Ion in Lösung trotz der hohen FIA des Borans wieder, da im Gegensatz zum Ion $\{\text{NH}_2[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2\}^-$ in dem Teilchen $[\text{BF}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ keine Stabilisierung durch Wasserstoffbrückenbindungen möglich ist.^[45]

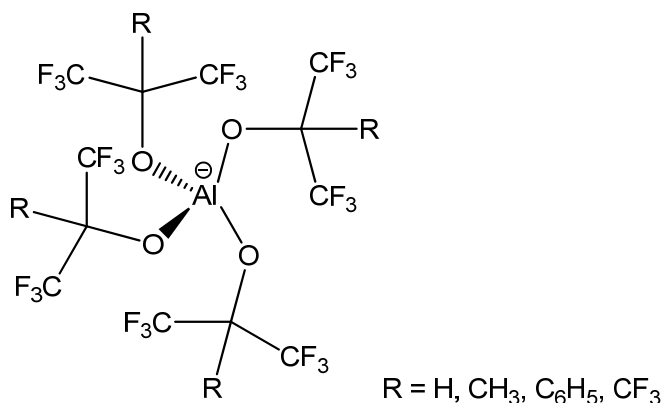
Kürzlich wurde auch das dem Borat $\{\text{B}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4\}^-$ zugrunde liegende Boran $\text{B}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_3$ synthetisiert.^[121] Auch von dieser Verbindung ist ebenso wie von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ eine hohe Lewis-Acidität und damit die Bildung von stabilen Addukten mit Cyanosalzen zu erwarten, die möglicherweise ebenso wie $\text{Na}\{\text{B}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4\}$ besser kristallisieren als entsprechende $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -

3.3 Tellurpolykationen mit komplexen, fluorierten Boraten und Aluminaten

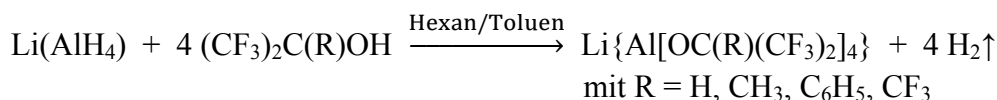
Addukte. Solche Verbindungen sind allerdings bisher noch nicht in der Literatur beschrieben worden.



Außer fluorierten Arylboraten existieren auch fluorierte Alkylborate. Der wichtigste Vertreter dieser Substanzklasse ist das Tetrakis(trifluormethyl)boration $[B(CF_3)_4]^-$. Zu dessen Darstellung wird allerdings Chlortrifluorid benötigt^[8], daher konnte diese Synthese hier nicht durchgeführt werden. Seit einiger Zeit kommerziell verfügbar ist allerdings das Ion $(BF_3CF_3)^-$ in Form der RTIL (EtMeIm)(BF_3CF_3). Sowohl das Experiment mit deren Verwendung als Leitsalz in verdünnter SO_2 -Lösung als auch die Elektrolyse in der mit Schwefeldioxid verdünnten IL lieferten jedoch nur ein dunkelbraunes Pulver ohne Einkristalle.

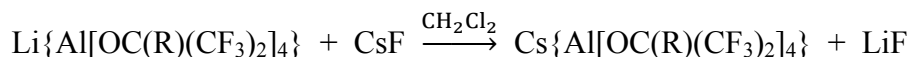


Neben fluorierten Arylboraten bilden fluorierte Alkoxyaluminat eine heutzutage weit verbreitete Klasse sehr schwach koordinierender Anionen.^[8] Deren Synthese erfolgte aus Lithiumaluminiumhydrid mit vier Äquivalenten des entsprechenden Alkohols^[35-36].



Interessanterweise verläuft die Umsetzung mit dem phenylsubstituierten Alkohol im Gegensatz zu den anderen Reaktionen nicht quantitativ, sodass im ersteren Fall eine aufwendige Aufarbeitung notwendig ist.

Um eine ausreichende Löslichkeit in SO_2 zu gewährleisten, war es im Fall der Lithiumsalze mit $R = H$ und CH_3 erforderlich, diese unter Ultraschall in die entsprechenden Cäsiumverbindungen zu überführen^[26]:



3.3 Tellurpolykationen mit komplexen, fluorierten Boraten und Aluminaten

Bei der Elektrolyse mit $\text{Cs}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{H})(\text{CF}_3)_2]_4\}$ als Leitsalz bildeten sich graue Schlieren an der Telluranode. Aus der grauen Lösung fiel nach mehreren Tagen quantitativ ein graues Pulver aus, wahrscheinlich Tellur. Beim Einsatz von $\text{Li}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CF}_3)_2]_4\}$ wurde beim Anlegen von Spannung keine Reaktion beobachtet. Mit $\text{Cs}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2]_4\}$ entstanden zunächst die typischen violetten Schlieren, die aber schnell unter Bildung eines schwarzen Niederschlags wieder verschwanden. Offensichtlich sind alle drei Anionen nicht in der Lage, Tellurpolykationen ausreichend zu stabilisieren, möglicherweise aufgrund der Nukleophilie der Sauerstoffatome, die hier sterisch nicht vollständig abgeschirmt sind.^[8]

Vielpersprechender war der Ansatz mit dem perfluorierten Alkoxidoaluminat $\text{Li}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$. Dieses Teilchen gehört heutzutage zu den am schwächsten koordinierenden Anionen überhaupt. So konnten hiermit sehr reaktive Kationen wie $[\text{Ag}(\text{P}_4)_2]^+$, PBr_4^+ oder auch Cl_3^+ in kondensierter Phase dargestellt und strukturell charakterisiert werden.^[8] Folglich sollte dieses Anion in der Lage sein, auch Tellurpolykationen ausreichend zu stabilisieren. Der bei der Elektrolyse in SO_2 erhaltene tiefviolette Anolyt war wie erwartet auch über längere Zeiträume absolut stabil, Kristalle konnten aber nicht erhalten werden: Aus sehr konzentrierten Lösungen fiel nur ein violettes, schaumartiges Produkt aus. Dass salzartige Verbindungen mit dem $\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}^-$ -Ion oft schlecht kristallisieren, ist in der Literatur belegt: So konnten auch von den Aluminaten der Homopolykationen P_9^{+} ^[5] und Bi_5^{+} ^[122] keine geeigneten Einkristalle erhalten werden. Im F-IR-Spektrum des Produktes können allerdings zwei schwache Banden bei 183 und 189 cm^{-1} detektiert werden (siehe Abbildung 3.38), die ein Hinweis auf das Te_4^{2+} -Ion sein können.^[82] Ob allerdings wirklich die Verbindung $(\text{Te}_4)\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}_2$ entstanden ist, kann nicht mit letzter Sicherheit gesagt werden.

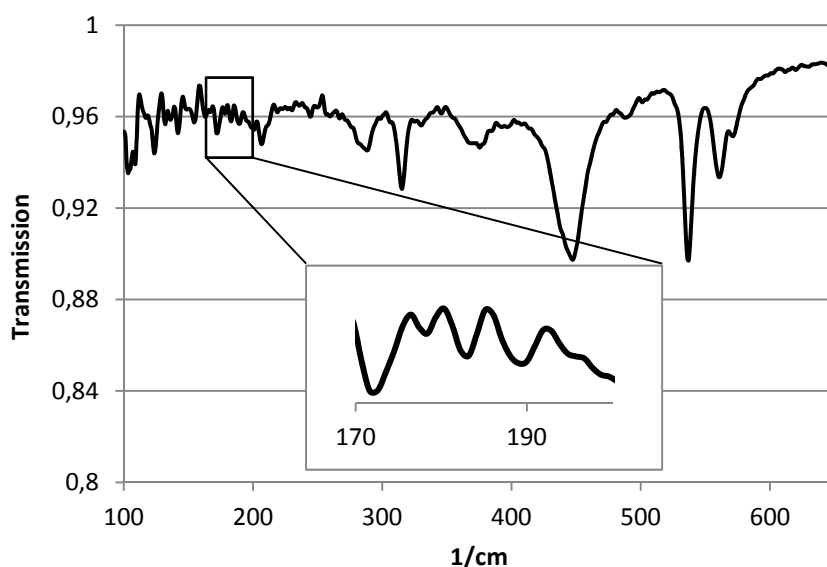
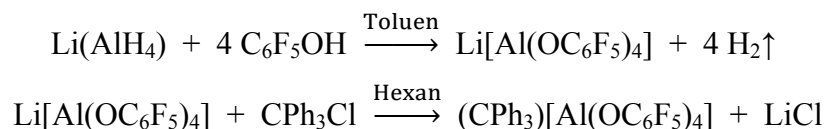


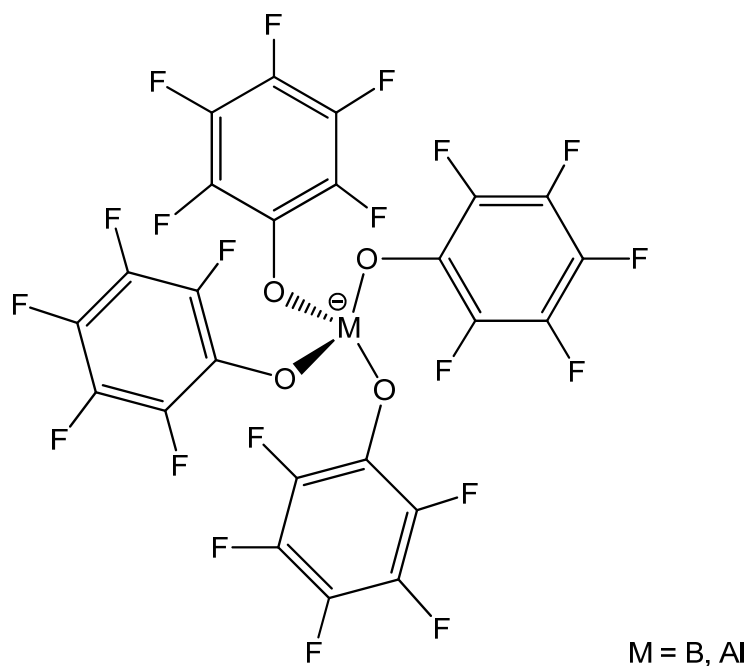
Abb. 3.38: F-IR-Spektrum des getrockneten Produktes aus dem Experiment mit $\text{Li}\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}$ als Leitsalz in SO_2 , aufgenommen als PE-Pressling.

3.3 Tellurpolykationen mit komplexen, fluorierten Boraten und Aluminaten

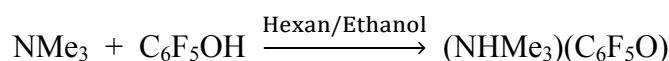
Neben perfluorierten Alkoxy metallaten sind perfluorierte Aryloxymetallate bekannt. Das Aluminat wurde analog zu den Alkoxyaluminaten aus $\text{Li}(\text{AlH}_4)$ und Pentafluorphenol synthetisiert^[62]:



Ob die erste Reaktion quantitativ verläuft, ist von Marks et al. nicht erwähnt worden und wurde auch in dieser Arbeit nicht weiter untersucht. Daher erfolgte gleich die Metathese zum Trityliumsalz, welches als Leitsalz in flüssigem Schwefeldioxid eingesetzt wurde. Trotz guter Löslichkeit und ausreichender Stromstärke wurden aber keine Tellurpolykationen gebildet. Zwei mögliche Gründe können für die nicht erfolgreiche Elektrolyse in Betracht gezogen werden: Zum einen kann das Kation des Leitsalzes nicht geeignet sein. Obwohl CPh_3^+ -Ionen in SO_2 beständig sind^[71], können sie als Oxidationsmittel wirken^[123] und Tellurpolykationen theoretisch zu vierwertigem Tellur oxidieren. Zum anderen können die Sauerstoffatome des $[\text{Al}(\text{OC}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Ions ebenso wie in den Alkoxyaluminaten $\{\text{Al}[\text{OC}(\text{R})(\text{CF}_3)_2]_4\}^-$ mit $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$ zu nukleophil sein^[8] und somit die Bildung von Polykationen verhindern. Um herauszufinden, ob das fehlgeschlagene Experiment durch das Kation oder das Anion bedingt ist, sollte das analoge Borat-WCA $[\text{B}(\text{OC}_6\text{F}_5)_4]^-$ synthetisiert werden.

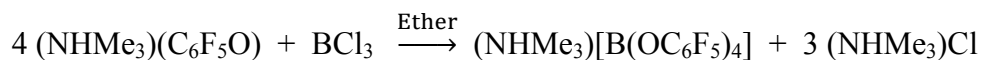


Dieses Ion ist als Trimethylammoniumsalz beschrieben worden. Zur dessen Synthese wurde im ersten Schritt Trimethylamin mit Pentafluorphenol protoniert^[64]:



3.3 Tellurpolykationen mit komplexen, fluorierten Boraten und Aluminaten

Aufgrund von unpräzisen Angaben bezüglich der Stöchiometrie in der Vorschrift musste die Synthese allerdings modifiziert werden: Das Phenolat wurde nach der Filtration und dem Waschvorgang nicht umkristallisiert, sondern im Vakuum getrocknet. Laut ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektrum lag es in phasenreiner Form vor. Als nächstes sollte es bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelöst werden und mit 0,25 Äquivalenten BCl_3 versetzt werden:



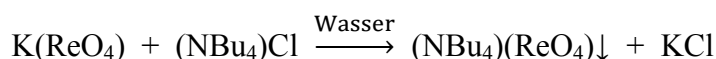
$(\text{NHMe}_3)(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})$ löste sich jedoch nicht in Diethylether, auch nicht bei Raumtemperatur. Nach Zugabe von BCl_3 und Refluxierung lag laut ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektrum überwiegend nicht umgesetztes Phenolat vor. In Dichlormethan war das Edukt zwar gut löslich, auch bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$, eine Umsetzung mit BCl_3 gelang jedoch auch in diesem Fall nicht.

Da aufgrund dieser Umstände unklar bleibt, ob das Trityliumion mit Tellurpolykationen reagiert, wurde auf die Synthese der oktaedrisch gebauten Aryloxykomplexe $[\text{M}(\text{OC}_6\text{F}_5)_6]^-$ mit $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ und deren Einsatz als Leitsalze verzichtet, da diese ebenfalls nur als CPh_3^+ -Salze charakterisiert wurden.^[62]

3.4 Tellurpolykationen mit anderen Anionen

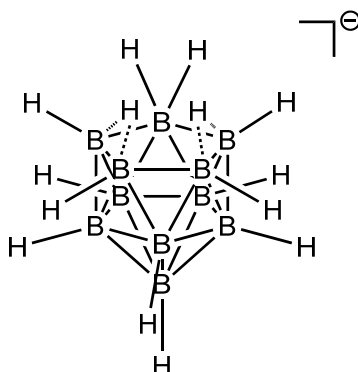
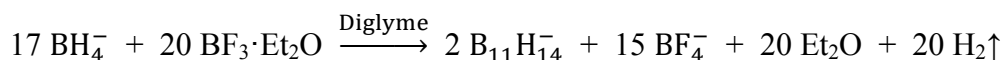
Mit dem Perchloration sind bisher ebenfalls noch keine polykationischen Cluster der Chalkogene bekannt.^[4] (NH₄)₆(ClO₄) ist hervorragend löslich in flüssigem Schwefeldioxid. Die Telluroberfläche wurde jedoch beim Anlegen von Spannung schnell durch eine violette Schicht passiviert, verbunden mit einem raschen Abfall der Stromstärke. Kristalle wuchsen auf der Anode auch bei längerer Elektrolysedauer oder Modifizierung der Oberfläche nicht. Interessanterweise konnte bei Verwendung von Dichlormethan anstelle von SO₂ keine Bildung von Polykationen beobachtet werden. Die Elektrolyse in der RTIL (EtMeIm)(ClO₄) könnte zum Erfolg führen, wurde aber in dieser Arbeit aufgrund deren potenziell explosiven Charakters nicht durchgeführt.^[124] Auch das komplexe Tetrakis(perchlorato)borat [B(ClO₄)₄]⁻ wurde daher nicht mehr dargestellt, da hier wasserfreie Perchlorsäure benötigt wird^[125], die ebenfalls hochexplosiv ist.^[3]

Das zu ClO₄⁻ isovalenzelektronische Perrhenation wurde aus dem schwerlöslichen Kaliumsalz mit (NBu₄)Cl in siedendem Wasser dargestellt:



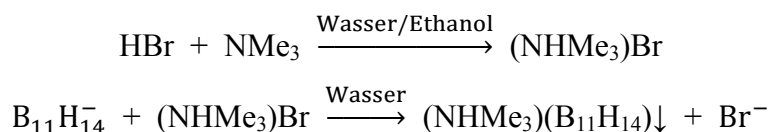
Die Elektrolyse mit diesem Salz schlug allerdings fehl. Offenbar koordiniert das Perrhenation stärker als das Perchloration und verhindert daher die Bildung von polykationischen Clustern.

Eine weitere Gruppe extrem schwach koordinierender und robuster Anionen stellen die Carbaborat-WCA dar, oft auch kurz Carborate genannt. Deren Synthesen sind allerdings in der Regel vielstufig und äußerst aufwendig. Eine Ausnahme stellt die dreistufige Synthese des Ions CB₁₁H₆Cl₆⁻ dar^[8], die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde. Im ersten Schritt wurde das *nido*-Borat B₁₁H₁₄⁻ aus Natriumborhydrid und Bortrifluorid-Etherat dargestellt^[53]:



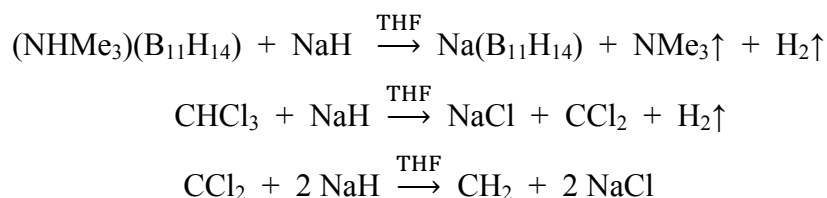
3.4 Tellurpolykationen mit anderen Anionen

Nach Aufarbeitung wurde das Boranat allerdings nicht mit Tetraethylammoniumbromid, sondern mit Trimethylammoniumbromid gefällt, das zuvor durch Neutralisation von Bromwasserstoffsäure mit ethanolischer Trimethylaminlösung erhalten worden war:

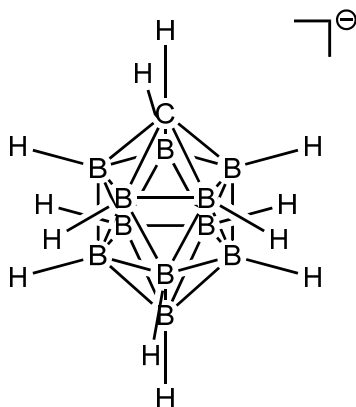
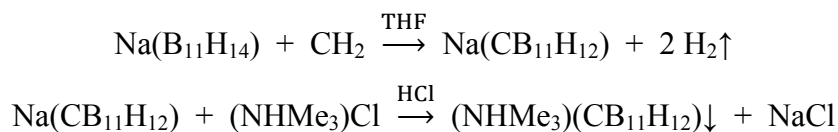


Aufgrund der damit veränderten Polarität des Kations gelang eine Umkristallisation des Produktes aus einem Gemisch von Aceton und Wasser nicht mehr. Das Rohprodukt wurde daher ohne Aufreinigung für die zweite Stufe eingesetzt.

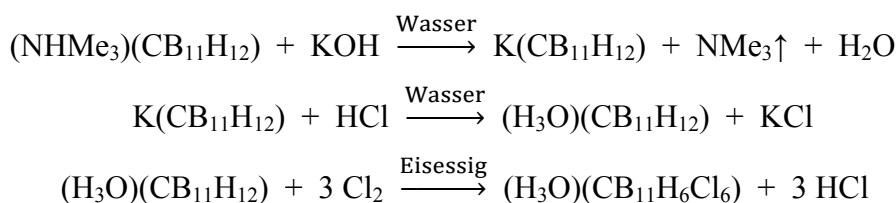
Zunächst wurde mit Natriumhydrid Trimethylamin ausgetrieben, dann aus Chloroform das Carben CH_2 erzeugt^[54]:



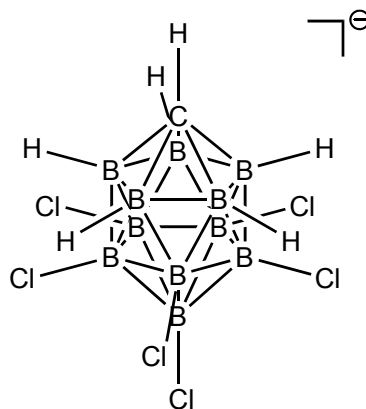
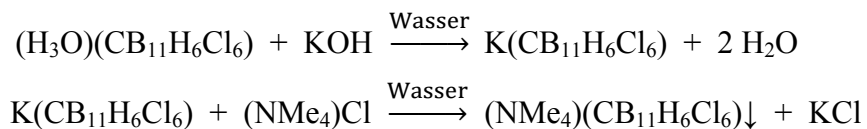
Nach der Carbeninsertion in das *nido*-Borat wurde das entstandene Carbaborat aufgearbeitet und schließlich als Trimethylammoniumsalz in saurer Lösung gefällt:



Im letzten Schritt erfolgte nach erneuter Entfernung von Trimethylamin die Chlorierung in Eisessig und die letztliche Fällung in neutraler Lösung als Tetramethylammoniumsalz^[55]:



3.4 Tellurpolykationen mit anderen Anionen



Das Hexachloridcarbaboratsalz $(\text{NMe}_4)(\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6)$ löst sich gut in flüssigem SO_2 . Ab einem angelegten Potenzial von 3 V wurden Polykationen gebildet. Der Anolyt färbte sich allerdings nur leicht braun, auch hier trat überwiegend eine Passivierung der Anodenoberfläche auf, die am Ende braun, an einigen Stellen auch violett gefärbt war. Kristalle wurden nicht gebildet.

Ionische Flüssigkeiten mit Carbaboratanionen sind bereits dargestellt worden, eine RTIL konnte hierbei aber nicht erhalten werden.^[126] Daher wurde auf deren Synthese und die Elektrolyse in einer solchen verzichtet.

3.5 Polykationen anderer Elemente

Auch mit dem Element Selen wurden Elektrolysen durchgeführt. Schwarzes, amorphes Selen ist ebenso wie Tellur ein Halbleiter, der den elektrischen Strom leitet.^[3] Mit den Leitsalzen $\text{Na}(\text{AsF}_6)$ und $\text{Cs}(\text{SbF}_6)$ war die gemessene Stromstärke in SO_2 aber selbst bei 6 V und vollständiger Bedeckung der Fritte mit dem Lösungsmittel mit unter $10 \mu\text{A}$ verschwindend gering. Allerdings sind die halbmetallischen Selenmodifikationen Fotohalbleiter, die Licht im sichtbaren Bereich absorbieren.^[127] Daher wurde die Elektrolysezelle während der Reaktion mit einer energiereichen 150 W-Lampe bestrahlt, was in einer drastischen Erhöhung der Stromstärke auf $70 \mu\text{A}$ im Arsenatansatz und auf $170 \mu\text{A}$ im Antimonatansatz bei gleichzeitiger Bildung von tiefgrünen Schlieren an der Selenanode resultierte. Aus beiden Anolyten konnten allerdings keine Kristalle erhalten werden, am Ende fiel jeweils ein tiefgrünes, amorphes Pulver aus. Obwohl die Oxidation von Selen mit AsF_5 und SbF_5 in Schwefeldioxid in der Literatur beschrieben ist, ist im Gegensatz zur großen Vielfalt an auf diese Art gewonnenen, strukturell charakterisierten Tellurpolykationsalzen^[4] nur eine einzige polykationische Verbindung des Selen aus SO_2 in Form von Einkristallen zufriedenstellender Qualität erhalten worden, nämlich $(\text{Se}_{10})(\text{SbF}_6)_2$.^[128] Offensichtlich erschwert das Medium SO_2 die Kristallisation von Selenpolykationen erheblich. Die tiefgrüne Farbe der Lösung und des daraus entstandenen Niederschlags kann allerdings ein Hinweis auf das Ion Se_8^{2+} sein.^[4]

Um Kristalle zu erhalten, wurde auf das Lösungsmittel SO_2 verzichtet und die Elektrolyse stattdessen in der RTIL $(\text{EtMeIm})(\text{SbF}_6)$ durchgeführt. Interessanterweise wurde in diesem Ansatz auch ohne Bestrahlung eine Stromstärke von nahezu $400 \mu\text{A}$ erzielt bei gleichzeitiger Bildung von grünbraunen Schlieren an der Selenanode. Durch Überschichtung mit Dichlormethan wurde ein graubrauner Niederschlag erhalten, der jedoch ebenfalls amorph war. Die Elektrolyse in verdünnter Dichlormethanlösung mit $(\text{BuMeIm})(\text{AsF}_6)$ als Leitsalz führte nicht zu Polykationen.

Mit den Salzen $\text{Cs}(\text{NbF}_6)$ und $\text{Cs}(\text{TaF}_6)$ konnte unter Bestrahlung aus der Elektrolyse jeweils ein nur leicht grüner Anolyt gewonnen werden, der sich langsam zersetzte: Nach mehreren Tagen bildete sich nahezu quantitativ ein roter Niederschlag, der sich besonders im Licht langsam grau verfärbte. Hierbei handelte es sich mit größter Wahrscheinlichkeit um elementares Selen. Exakte Werte für die FIA von Niob- und Tantalpentafluorid sind in der Literatur nicht zu finden, allerdings zeigten Untersuchungen zur Lewis-Acidität an diesen beiden binären Fluoriden, dass sie wohl deutlich schwächere Fluoridionenakzeptoren als AsF_5 und SbF_5 sind.^[129] Daher ist anzunehmen, dass die Hexafluoridoniobat- und tantalationen zu einem gewissen Maße in Lösung dissoziieren und die

3.5 Polykationen anderer Elemente

freien Fluoridionen als starke Nukleophile eine Zersetzung der Selenpolykationen unter Disproportionierung auslösen, ähnlich wie es schon für Tellurpolykationen mit dem PF_6^- -Ion postuliert worden ist (siehe S. 72). Auch mit anderen Ionen, unter deren Einsatz die Elektrolysen mit Tellur zur Bildung von Polykationen führte, waren die entsprechenden Reaktionen mit Selen auch unter Bestrahlung nicht erfolgreich, etwa im Fall von BF_4^- , OTf^- und NTf_2^- . Offensichtlich sind Selenpolykationen in verdünnter SO_2 -Lösung empfindlicher gegenüber nukleophileren Anionen als entsprechende Tellurpolykationen unter gleichen Bedingungen. Für diesen Sachverhalt spricht auch die Tatsache, dass die Elektrolyse mit dem perfluorierten Alkoxyaluminat $\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}^-$, einem der am wenigsten nukleophilen Anionen überhaupt, ebenso wie beim Einsatz von AsF_6^- und SbF_6^- erfolgreich verlief. Aus der tiefgrünen Lösung wurde allerdings ähnlich wie im entsprechenden Telluransatz nur ein schaumartiges Produkt erhalten.

Mit dem Element Bismut wurden ebenfalls Elektrolysen durchgeführt. Aufgrund des verstärkten metallischen Charakters dieses Elements^[3] waren die erreichten Stromstärken wie erwartet deutlich höher als in entsprechenden Ansätzen mit einer Selenanode. Der Einsatz von AsF_6^- - und SbF_6^- -Salzen führte jeweils zu braunen, amorphen Abscheidungen auf der Anodenoberfläche. Im IR-Spektrum im fernen Bereich können in der Arsenatprobe drei schwache Banden bei 103, 115 und 130 cm^{-1} detektiert werden (siehe Abbildung 3.39). Diese sind eindeutig dem trigonal-bipyramidalen Pentabismuttrikation Bi_5^{3+} zuzuordnen. Die sehr starke Bande bei 393 cm^{-1} ist auf das AsF_6^- -Oktaeder zurückzuführen.^[130]

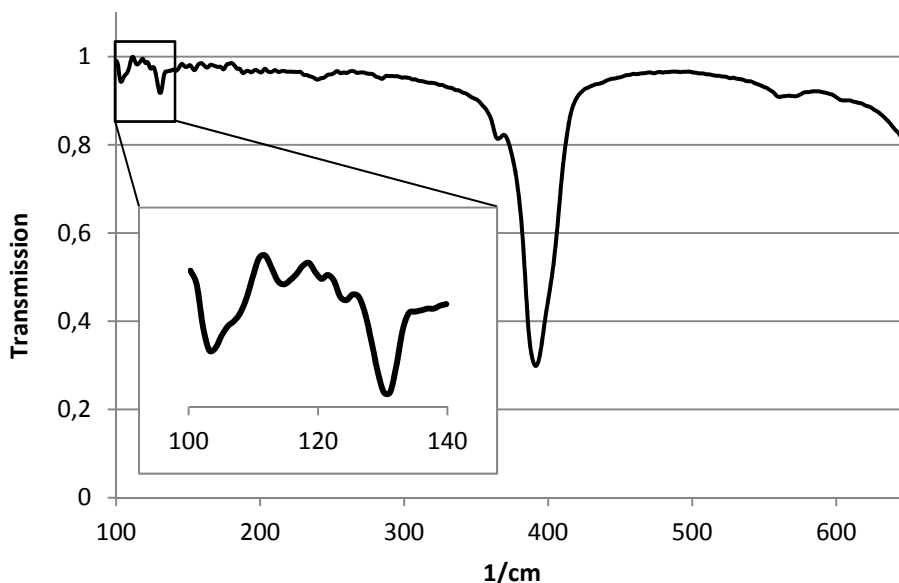
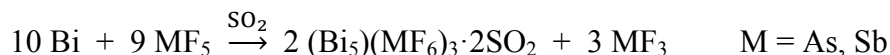


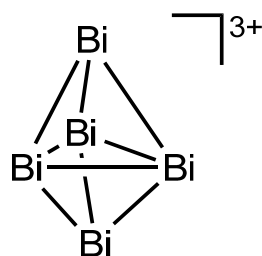
Abb. 3.39: F-IR-Spektrum der anodischen Abscheidung aus der Elektrolyse von Bismut mit $\text{Na}(\text{AsF}_6)$ als Leitsalz in SO_2 , aufgenommen als PE-Pressling.

3.5 Polykationen anderer Elemente

Die Verbindung $(\text{Bi}_5)(\text{AsF}_6)_3$ wurde erstmals von Gillespie et al. im Jahr 1978 durch Oxidation von Bismutmetall mit Arsenpentafluorid in flüssigem SO_2 synthetisiert und isoliert:

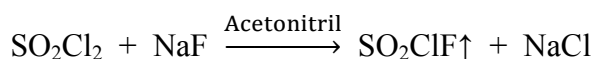


Die analoge Antimonverbindung konnte auf diese Methode allerdings nicht in reiner Form dargestellt werden, da SbF_3 im Gegensatz zu AsF_3 nicht flüchtig und ebenfalls unlöslich in flüssigem Schwefeldioxid ist.^[130] Im F-IR-Spektrum der anodischen Abscheidung aus der Elektrolyse mit $\text{Cs}(\text{SbF}_6)$ können ebenfalls die drei für das Bi_5^{3+} -Ion typischen Banden detektiert werden. Die Verbindung $(\text{Bi}_5)(\text{SbF}_6)_3$ konnte somit in dieser Arbeit erstmals in Substanz isoliert werden. Im Gegensatz zur den Befunden von Gillespie liegen beide elektrochemisch erzeugten Verbindungen nach vollständiger Trocknung im Vakuum allerdings nicht als SO_2 -Solvat vor, wie die EDX-Spektren eindeutig zeigten.



Aufgrund der Unlöslichkeit beider Verbindungen in SO_2 konnten schon von Gillespie et al. keine Einkristalle erhalten werden. Daher wurden die Elektrolysen ebenfalls in ionischen Flüssigkeiten durchgeführt. Sowohl im Experiment in der reinen IL $(\text{EtMeIm})(\text{SbF}_6)$ als auch in der mit SO_2 verdünnten IL $(\text{BuMeIm})(\text{AsF}_6)$ trat am Anfang eine tiefgrüne Lösung auf, die sich mit längerer Elektrolysedauer aber zunehmend braun färbte. Kristalle wurden nicht gebildet. Die grüne Farbe kann ein Hinweis auf das Bi_8^{2+} -Ion sein, das als Zwischenprodukt auftritt, wie bereits durch Reflexionsspektroskopie nachgewiesen werden konnte.^[130] Auch Gleichgewichte zwischen den Ionen Bi_5^{3+} und Bi_8^{2+} sind bereits untersucht worden.^[122] Die Überschichtung beider IL-Lösungen mit Dichlormethan oder SO_2 führte zum Ausfall von braunen Pulvern ohne Einkristalle. Auch hierbei handelte es sich wahrscheinlich wieder um die Verbindungen $(\text{Bi}_5)(\text{SbF}_6)_3$ und $(\text{Bi}_5)(\text{AsF}_6)_3$. Bemerkenswerterweise fielen die beiden braunen Substanzen sogar aus den reinen IL-Lösungen nach einigen Wochen nahezu quantitativ aus.

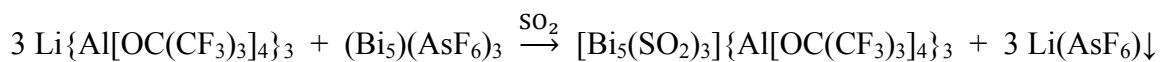
Letztendlich wurde mit Chlorsulfurylchlorid SO_2ClF ein weiteres Lösungsmittel ausprobiert, um die Bi_5^{3+} -Cluster wieder aufzulösen. SO_2ClF wurde bereits bei der Darstellung einiger homopolykationischer Cluster des Schwefels erfolgreich eingesetzt.^[131] Es wurde aus Sulfurylchlorid und Natriumfluorid dargestellt^[61]:



3.5 Polykationen anderer Elemente

$(\text{Bi}_5)(\text{AsF}_6)_3$ und $(\text{Bi}_5)(\text{SbF}_6)_3$ waren allerdings auch in diesem Lösungsmittel vollkommen unlöslich. Nach einem Tag war zudem die Farbe von braun zu farblos umgeschlagen. Wahrscheinlich hatte Chlorsulfurylfluorid die Substanzen zu dreiwertigen Bismutspezies oxidiert.

Bei der Elektrolyse von Bismut mit $\text{Cs}(\text{TaF}_6)$ wurde die Anodenoberfläche durch einen braunen Überzug passiviert. Mit den Anionen OTf^- und BF_4^- waren die Elektrolysen nicht erfolgreich. Offenbar sind Bismutpolykationen ähnlich wie Selenpolykationen in verdünnter SO_2 -Lösung empfindlicher gegenüber nukleophileren Anionen. Daher wurden weitere Elektrolysen mit Borat-WCA der zweiten Generation durchgeführt. Mit den Ionen $\{\text{B}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4\}^-$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, $\{\text{CN}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2\}^-$, $\{\text{C}[\text{CNB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3\}^-$ wurde in allen Fällen nur eine leicht orangefarbene bis braune anodische Lösung erhalten, während die Telluroberfläche gleichzeitig durch eine dünne Schicht der gleichen Farbe passiviert wurde. In einigen Fällen schieden sich zusätzlich kleine Mengen einer amorph aussehenden Masse ab. Kristalle konnten in keinem Fall erhalten werden. Die gleiche Beobachtung wurde beim Einsatz des Carbaborats $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6^-$ gemacht. Die Farbe aller Reaktionsprodukte ist als Hinweis auf das Pentabismuttrikation Bi_5^{3+} zu deuten. Vielversprechender war der Ansatz mit dem perfluorierten Aluminat $\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}^-$: Aufgrund der großen Anzahl an CF_3 -Gruppen war die Löslichkeit des Bismutpolykations deutlich erhöht, sodass die Abscheidung auf der Telluranode vollständig verhindert werden konnte. Aus dem tiefbraunen Anolyten wurde allerdings ebenso wie bei der entsprechenden Tellur- und Selenverbindung nur ein schaumartiges Produkt erhalten. Nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurden im F-IR-Spektrum auch hier die drei typischen schwachen Banden detektiert, die für das Bi_5^{3+} -Ion sprechen. Trotz Trocknung wurde in der Substanz durch EDX-Spektroskopie noch immer Schwefel nachgewiesen, der höchstwahrscheinlich als Schwefeldioxid vorliegt. Das Verhältnis von Schwefel zu Bismut beträgt hierbei ungefähr 5:7. Dies ist annähernd mit der Summenformel $[\text{Bi}_5(\text{SO}_2)_3]\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}_3$ in Einklang zu bringen. Eine Verbindung der gleichen Zusammensetzung konnte schon von Decken et al. durch Salzmetathese dargestellt werden^[122]:



Auch hier war die Züchtung von Einkristallen nicht erfolgreich.

Im letzten Schritt wurden sowohl Antimon als auch Blei als Anoden in Elektrolysen in flüssigem Schwefeldioxid eingesetzt. Aber auch beim Einsatz des extrem schwach koordinierenden $\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}^-$ -Ions wurde in beiden Fällen keine Bildung von polykationischen Clustern beobachtet. Die elektrochemische Darstellung von Polykationen erweist sich somit als auf die Elemente Tellur, Selen und Bismut beschränkt.

4. ZUSAMMENFASSUNG

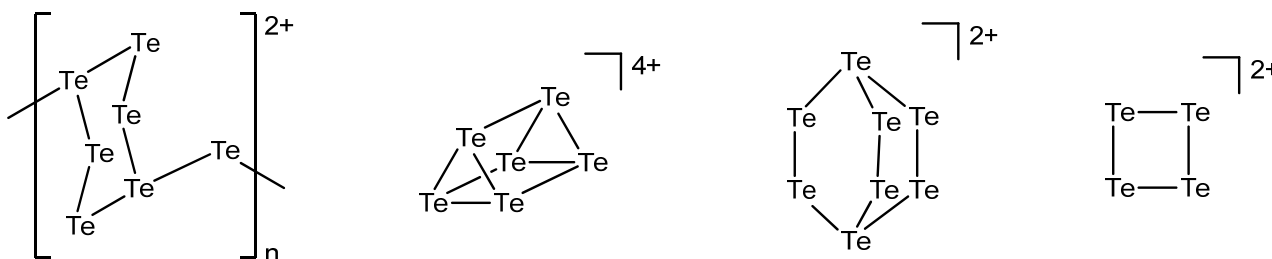
Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die elektrochemische Darstellung von Tellurpolykationen möglich ist. Flüssiges Schwefeldioxid ist hierbei das am besten geeignete Lösungsmittel, da es etwas polarer als Dichlormethan ist und die Ionenmobilität und damit die erreichten Stromstärken auch höher sind als in dem organischen Solvens. Das System ist allerdings sehr anspruchsvoll, nur bei der Wahl von ganz bestimmten Leitsalzen mit ausreichend schwach koordinierenden Anionen führten die Elektrolysen zu polykationischen Clustern zum Erfolg.

Fluoridometallate, die sich von stark Lewis-sauren Metallfluoriden ableiten, sind hierfür geeignet. Mit den oktaedrisch gebauten Anionen MF_6^- mit $M = As, Sb, Nb$ und Ta als Alkalimetallsalze führte die anodische Auflösung des Tellurs zu vier isotypen Verbindungen mit dem polymeren Kation Te_7^{2+} , das eine Kettenstruktur aufweist, in der Te_6 -Ringe in der Sesselkonformation vorliegen und über einzelne Telluratome in 1,4-Position verknüpft sind. Die Verbindung $(Te_7)(AsF_6)_2$ ist ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 0,91 eV. Leitsalze mit organischen Kationen mit längeren Alkylketten, zu denen auch ionische Flüssigkeiten zählen, sind der Regel besser löslich in SO_2 als entsprechende Alkalimetallsalze. Sie können auf einfache Art durch Anionenmetathese aus letzteren quantitativ dargestellt werden. Deren bessere Löslichkeit machte sich in höheren Stromstärken und damit verbundenen höheren Stoffabscheidungen bemerkbar. Ein oft auftretendes Problem war die Tatsache, dass sich die Polykationen bei Unlöslichkeit in SO_2 in der Regel in polykristalliner bis amorpher Form direkt auf der Telluranode abschieden. In einigen Fällen konnte durch Detektion von charakteristischen Banden im fernen IR-Bereich zumindest festgestellt werden, welcher Cluster entstanden war.

Obwohl ionische Flüssigkeiten deutlich polarer als SO_2 und Dichlormethan sind und damit Elektrokristallisationen verhindert werden konnten, führte die Elektrolyse in eben diesen nur bei solchen, die Anionen mit Triflylgruppen enthalten, zu gut ausgebildeten Kristallen. Auf diese Weise wurden die Verbindungen $(Te_6)(OTf)_4$ mit dem trigonal-prismatischen Te_6^{4+} -Ion und $(Te_8)(NTf_2)_2$ mit dem barrelanstrukturierten Te_8^{2+} -Ion erhalten. Letzteres Ion konnte damit erstmals strukturell vollständig charakterisiert werden. Die Te_8^{2+} -Cluster mit der Punktgruppe D_3 sind chiral und können als zwei verschiedene Enantiomere auftreten. Bei der Kristallisation erfolgte eine spontane Racematspaltung. ^{125}Te -NMR-spektroskopische Messungen an der Lösung zeigten eine einzige breite Resonanz, die möglicherweise auf eine schnelle Bindungsfluktuation im Cluster zurückzuführen ist, wofür auch DFT-Rechnungen sprechen. Durch Elektrolyse in der verdünnten triflimidbasierten IL konnten zudem drei isotype Verbindungen mit dem quadratisch-planaren Te_4^{2+} -Ion erhalten

4. Zusammenfassung

werden, in denen die Hohlräume des Kristalls wahlweise mit SO_2 , CH_2Cl_2 oder CHCl_3 besetzt sind.



Darüber hinaus sind viele fluorierte Sulfonate, Sulfonimide und Sulfonylmethanide gut geeignet, in verdünnter SO_2 -Lösung Tellurpolykationen ausreichend zu stabilisieren. In vielen Fällen konnten Kristalle von zufriedenstellender Qualität erhalten werden, wobei meistens der Te_4^{2+} -Cluster gebildet wurde. Polykationische Cluster des Tellurs mit Sulfonylanionen sind insofern ein Novum, als dass bisher keine Synthesemöglichkeit existierte, solche Anionen in diese Verbindungsklasse einzuführen. Die elektrochemische Darstellung eröffnete somit vollkommen neue Wege.

Auch die Elektrolysen mit komplexen, fluorierten Boraten und Aluminaten, sog. WCA der zweiten Generation, führten in vielen Versuchen zum Erfolg. Eine Kristallisation konnte jedoch in nahezu keinem Fall erzielt werden, was auch darin begründet liegt, dass Tellurpolykationen mit den meisten organischen Lösungsmitteln reagieren und somit die Kristallisationsmöglichkeiten stark eingeschränkt sind.

Viele weitere potenziell geeignete Anionen konnten in Elektrolysen nicht mehr eingesetzt werden, weil sie nicht im Handel verfügbar sind und mit den in dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Mitteln auch nicht synthetisiert werden konnten, da die benötigten Ausgangsstoffe überwiegend extrem reaktive Fluorverbindungen darstellen.

Die Elemente Selen und Bismut konnten ebenfalls elektrochemisch zu Polykationen umgesetzt werden. Bei Selen war aufgrund dessen geringerer elektrischer Leitfähigkeit allerdings Bestrahlung notwendig, um ausreichend hohe Stromstärken zu erreichen. Aus den verdünnten SO_2 -Lösungen konnten allerdings keine Kristalle gewonnen werden, auch der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten und Dichlormethan führte nicht zum Erfolg. Beim Einsatz von Bismut wurde in den meisten Fällen eine zu geringe Löslichkeit des Polykationsalzes in SO_2 beobachtet, was sich in der Passivierung der Anodenoberfläche bemerkbar machte. Auch der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten führte nicht zu Kristallen. Wahrscheinlich war in allen Fällen der Cluster Bi_3^{3+} entstanden. Zudem zeigte sich, dass Selen- und Bismutpolykationen in verdünnter SO_2 -Lösung empfindlicher gegenüber nukleophileren Anionen sind als entsprechende Tellurverbindungen.

5. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Padovani, D. Galli, A. E. Glassgold, *Astron. Astrophys.* **2009**, *501*, 619-631.
- [2] E. Herbst, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **2000**, *358*, 2523-2534.
- [3] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [4] S. Brownridge, I. Krossing, J. Passmore, H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 397-481.
- [5] T. Köchner, T. A. Engesser, H. Scherer, D. A. Plattner, A. Steffani, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6635-6637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 6529-6531.
- [6] J. Beck, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] S. Seidel, K. Seppelt, C. van Wüllen, X. Y. Sun, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6838-6841; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 6717-6720.
- [8] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116-2142; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 2066-2090.
- [9] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926-3945; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3772-3789.
- [10] E. Ahmed, M. Ruck, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2892-2903.
- [11] E. Ahmed, J. Beck, J. Daniels, T. Doert, S. J. Eck, A. Heerwig, A. Isaeva, S. Lidin, M. Ruck, W. Schnelle, A. Stankowski, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8230-8233; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 8106-8109.
- [12] J. Beck, A. Stankowski, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2001**, *56*, 453-457.
- [13] J. Beck, G. Bock, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1996**, *51*, 119-126.
- [14] J. Beck, A. Fischer, A. Stankowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2542-2548.
- [15] J. Beck, M. Kasper, A. Stankowski, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1189-1192.
- [16] D. Freudenmann, C. Feldmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1481-1485.
- [17] J. Beck, A. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 369-372.
- [18] T. S. Cameron, I. Dionne, I. Krossing, J. Passmore, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1435-1441.
- [19] G. M. Sheldrick, *SHELX97* [beinhaltet SHELXS97, SHELXL97, CIFTAB] - *Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2)*, Göttingen, **1998**.
- [20] K. Brandenburg, *DIAMOND, Program for Crystal and Molecular Structure Visualisation*, Ver. 3.0d, Crystal Impact Comp., Bonn, **2005**.
- [21] *WinXPow, Powder Diffraction Software*, Stoe & Cie Ltd., Darmstadt, **1999**.

5. Literaturverzeichnis

- [22] *Match! - Phase Identification from Powder Diffraction*, Ver. 1.11e, Crystal Impact, Bonn, **2003-2011**.
- [23] International Centre for Diffraction Data, *PCDPDFWIN*, Ver. 2.02, Philadelphia, **1999**.
- [24] Fachinformationszentrum Karlsruhe, *ICSD - Inorganic Crystal Structure Database*, **2009**.
- [25] *MestReNova*, Ver. 8.01, Mestrelab Research SL, Santiago de Compostela, Spanien, **2012**.
- [26] I. Krossing, H. Brands, R. Feuerhake, S. Koenig, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 83-90.
- [27] A. Bernsdorf, H. Brand, R. Hellmann, M. Köckerling, A. Schulz, A. Villinger, K. Voss, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8958-8970.
- [28] W. A. Sheppard, S. S. Foster, *J. Fluorine Chem.* **1972/73**, *2*, 53-62.
- [29] G. A. Olah, T. Weber, D. R. Bellew, O. Farooq, *Synthesis* **1989**, *6*, 463-464.
- [30] P. Robson, T. A. Smith, R. Stephens, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.* **1963**, 3692-3703.
- [31] W. Czado, U. Müller, *Z. Kristallogr.* **2002**, *217*, 335-336.
- [32] J. H. Clark, J. Emsley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1125-1129.
- [33] M. G. Harriss, J. B. Milne, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 3612-3616.
- [34] M. Leimkuehler, N. Buchholz, R. Mattes, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1989**, *44*, 389-394.
- [35] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490-502.
- [36] T. J. Barbarich, S. T. Handy, S. M. Miller, O. P. Anderson, P. A. Grieco, S. H. Strauss, *Organometallics* **1996**, *15*, 3776-3778.
- [37] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 5192-5200.
- [38] P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. de Souza, J. Dupont, *Polyhedron* **1996**, *15*, 1217-1219.
- [39] J. Meyer, G. Schramm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1932**, *206*, 24-30.
- [40] S. H. Strauss, K. D. Abney, O. P. Anderson, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2806-2812.
- [41] T. Enomoto, K. Matsumoto, R. Hagiwara, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12491-12499.
- [42] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7580-7583; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 7444-7447.
- [43] M. Kuprat, M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2010**, *29*, 1421-1427.
- [44] J. Zhou, S. J. Lancaster, D. A. Walker, S. Beck, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 223-237.
- [45] S. J. Lancaster, A. Rodriguez, A. Lara-Sanchez, M. D. Hannant, D. A. Walker, D. H. Hughes, M. Bochmann, *Organometallics* **2002**, *21*, 451-453.
- [46] P. Sartori, G. Bauer, *J. Fluorine Chem.* **1978**, *12*, 203-210.
- [47] E. Nield, R. Stephens, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.* **1959**, 166-171.

5. Literaturverzeichnis

- [48] B. R. Einsla, J. E. McGrath, *US 7,473,714 B2* **2009**.
- [49] C. Seyb, J. Kerres, *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 518-531.
- [50] Q.-Y. Chen, M.-F. Chen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1991**, *2*, 1071-1075.
- [51] H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2600-2604.
- [52] N. A. Yakelis, R. G. Bergman, *Organometallics* **2005**, *24*, 3579-3581.
- [53] G. B. Dunks, K. P. Ordonez, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1514-1516.
- [54] A. Franken, B. T. King, J. Rudolph, P. Rao, B. C. Noll, J. Michl, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2001**, *66*, 1238-1249.
- [55] T. Jelínek, J. Plešek S. Heřmánek, B. Štíbr, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1986**, *51*, 819-829.
- [56] R. J. Koshar, R. A. Mitsch, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3358-3363.
- [57] F. J. Waller, A. G. M. Barrett, D. C. Braddock, D. Ramprasad, R. M. McKinnell, A. J. P. White, D. J. Williams, R. Ducray, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2910-2913.
- [58] T. Nanmyo, S. Sasaki, T. Kume, *US 2010/0022803 A1* **2010**.
- [59] I. Wharf, M. Onyszchuk, *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 2250-2256.
- [60] P. Bukovec, J. Šiftar, *Monatsh. Chem.* **1975**, 483-490.
- [61] C. W. Tullock, D. D. Coffman, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 2016-2019.
- [62] M. V. Metz, Y. Sun, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **2002**, *21*, 3691-3702.
- [63] Yamaoka, Seiji et al., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 2001322975* **2001**.
- [64] F. A. R. Kaul, G. T. Puchta, H. Schneider, M. Grosche, D. Mihalios, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 184-189.
- [65] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 831-847.
- [66] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [67] J. Beck, F. Steden, A. Reich, H. Fölsing, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1073-1079.
- [68] H. Takahashi, N. Kaneko, K. Miwa, *Spectrochim. Acta* **1982**, *38A*, 1147-1153.
- [69] G. W. Drake, G. L. Schimek, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1740-1742.
- [70] H. Shirota, K. Nishikawa, T. Ishida, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 9831-9839.
- [71] Y. Pocker, *Proc. Chem. Soc.* **1959**, 377-414.
- [72] Y.-H. Tian, G. S. Goff, W. H. Runde, E. R. Batista, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 11943-11952.
- [73] K. Matsumoto, R. Hagiwara, R. Yoshida, Y. Ito, Z. Mazej, P. Benkič, B. Žemva, O. Tamada, H. Yoshino, S. Matsubara, *Dalton Trans.* **2004**, 144-149.

5. Literaturverzeichnis

- [74] P. W. Atkins, A. Höpfner, *Physikalische Chemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [75] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, **1960**.
- [76] G. Liabres, O. Dideberg, L. Dupont, *Acta Cryst.* **1972**, B28, 2438-2444.
- [77] H. Bode, H. v. Döhren, *Acta Cryst.* **1958**, 11, 80-82; G. J. Kruger, C. W. F. T. Pistorius, A. M. Heyns, *Acta Cryst.* **1976**, B32, 2916-2918.
- [78] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 95. Auflage, Taylor & Francis, **2014**.
- [79] C. Hebecker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 376, 236-244.
- [80] L. O. Müller, D. Himmel, J. Stauffer, G. Steinfeld, J. Slattery, G. Santiso-Quiñones, V. Brecht, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 7772-7776; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, 47, 7659-7663.
- [81] R. D. W. Kemmitt, D. R. Russell, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc.* **1963**, 4408-4413.
- [82] R. C. Burns, R. J. Gillespie, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3877-3886.
- [83] N. Herron, R. L. Harlow, D. L. Thorn, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2985-2986; N. Herron, D. L. Thorn, R. Harlow, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3028-3029.
- [84] T. E. Mallouk, G. L. Rosenthal, G. Müller, R. Brusasco, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3167-3173.
- [85] K. O. Christe, R. Gnann, R. I. Wagner, W. W. Wilson, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, 33, 865-877.
- [86] P. Vast, A. Semmoud, A. Addou, G. Palavit, *J. Fluorine Chem.* **1985**, 27, 319-325.
- [87] G. Cardinal, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, J. E. Vekris, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 765-779.
- [88] J. Beck, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1990**, 45, 413-416.
- [89] V. G. U. Burkhardt, F. Haarmann, H. Borrmann, W. Schnelle, A. Yaresko, Y. Grin, *Solid State Chem.* **2004**, 177, 389-394.
- [90] J. Beck, M. Zink, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [91] A. Kraft, J. Beck, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 12975-12980.
- [92] S. J. R. D. Zhang, J. Trotter, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6113-6130.
- [93] D. Zhang, C. Wang, F. Mistry, B. Powell, F. Aubke, *J. Fluorine Chem.* **1996**, 76, 83-89; F. B. Dudley, *J. Chem. Soc.* **1963**, 3407-3411.
- [94] J. Falbe, M. Regitz, H. Römpf, *Römpf Chemie Lexikon*, 9., erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme, **1996**.

5. Literaturverzeichnis

- [95] A. Fischer, Dissertation, Universität Gießen, **1996**; J. Beck, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 55-70.
- [96] A. R. v. Hippel, *Dielectric Materials and Applications*, 2. Auflage, Artech House, Boston, **1954**.
- [97] R. C. Burns, R. J. Gillespie, W.-C. Luk, D. R. Slim, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3086-3094.
- [98] M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, *Acta Cryst. C* **1988**, *44*, 405-409.
- [99] N. Sofina, E.-M. Peters, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1431-1436; L. Hildebrandt, R. Dinnebier, M. Jansen, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3217-3223; L. Hildebrandt, R. Dinnebier, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1660-1666; G. Korus, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1599-1605; M. Bolte, H.-W. Werner, *Acta Cryst. E* **2001**, *57*, 231-232.
- [100] G. J. Schrobilgen, R. C. Burns, P. Granger, *Chem. Comm.* **1978**, 957-960; C. R. Lassigne, E. J. Wells, *Chem. Comm.* **1978**, 956-957.
- [101] A. Eich, persönliche Mitteilung.
- [102] P. Moreau, G. Dalverny, A. Commeyras, *J. Fluorine Chem.* **1975**, *5*, 265-268; H. Blancou, P. Morau, A. Commeyras, *Chem. Comm.* **1976**, 885-886; R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 3423-3428; O. R. Pierce, A. F. Meiners, E. T. McBee, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2516.
- [103] M. A. Harmer, C. P. Junk, V. V. Rostovtsev, W. J. Marshall, L. M. Grieco, J. Vickery, R. Miller, S. Work, *Green Chem.* **2009**, *11*, 517-525.
- [104] L. J. Farrugia, H. Holfter, T. M. Klapötke, *J. Fluorine Chem.* **1996**, *78*, 51-53.
- [105] A. Guerfi, S. Duchesne, Y. Kobayashi, A. Vijh, K. Zaghib, *J. Power Sources* **2008**, *175*, 866-873.
- [106] O. Fontaine, J. Ghilane, P. Martin, J.-C. Lacroix, H. Randriamahazaka, **2010**, *26*, 18542-18549.
- [107] J. H. J. Collins, J. F. Sawyer, R. J. Gillespie, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1476-1481.
- [108] L. Xue, C. W. Padgett, D. D. DesMarteau, W. T. Pennington, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1535-1545.
- [109] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6., überarbeitete Auflage, Thieme, Stuttgart, **2002**.
- [110] M. Baudler, H. Ternberger, W. Faber, J. Hahn, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1979**, *34*, 1690-1697.
- [111] B. Post, R. S. Schwartz, I. Fankuchen, *Acta Cryst.* **1952**, *5*, 372-374.

5. Literaturverzeichnis

- [112] T. Kawaguchi, K. Tanaka, T. Takeuchi, T. Watanabé, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 62-66.
- [113] Y. Yoshida, G. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20302-20310.
- [114] A. Sakakura, S. Nakagawa, K. Ishihara, *Tetrahedron* **2006**, 422-433.
- [115] E. Fluck, E. Beuerle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *412*, 65-70.
- [116] G. Klöter, H. Pritzkow, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 954-955; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 942.
- [117] C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. N. V. K. Aki, J. F. Brennecke, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 954-964.
- [118] J. Beck, *Chem. Ber.* **1991**, 677-681.
- [119] L. Turowsky, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2135-2137.
- [120] A. Bösmann, G. Francio, E. Janssen, W. Leitner, P. Wasserscheid, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2769-2771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2697-2699.
- [121] E. L. Kolychev, T. Bannenber, M. Freytag, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16938-16946.
- [122] A. Decken, G. B. Nikiforov, J. Passmore, *Polyhedron* **2005**, *24*, 2994-3003.
- [123] J. M. McBride, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 2009-2022.
- [124] M. Schmeisser, P. Keil, J. Stierstorfer, A. König, T. Klapötke, R. van Eldik, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4862-4868.
- [125] V. P. Babaeva, V. Y. Rosolovskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1973**, *3*, 494-498.
- [126] A. S. Larsen, J. D. Holbrey, F. S. Tham, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7264-7272.
- [127] J. Stuke, *Z. Phys., A: Hadrons and Nuclei* **1953**, *134*, 194-207.
- [128] R. C. Burns, W.-L. Chan, R. J. Gillespie, W.-C. Luk, J. F. Sawyer, D. R. Slim, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1432-1439.
- [129] J. C. Haartz, D. H. McDaniel, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8562-8565.
- [130] R. C. Burns, R. J. Gillespie, W.-C. Luk, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3596-3604.
- [131] R. C. Burns, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1423-1432; T. S. Cameron, R. J. Deeth, I. Dionne, H. Du, H. D. B. Jenkins, I. Krossing, J. Passmore, H. K. Roobottom, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5614-5631.

Danksagung

Ich bedanke mich herzlich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Beck für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, sein Vertrauen, die interessante Themenstellung, die vielen gewährten Freiheiten bei der Forschung sowie seine Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Mader danke ich für die Übernahme des Koreferats und Herrn Prof. Dr. Bredow für die Durchführung der DFT-Rechnungen.

Herrn Dr. Jörg Daniels und auch Christian Landvogt möchte an dieser Stelle für die teilweise äußerst mühsame und anspruchsvolle Kristallsuche bei tiefen Temperaturen und die entsprechenden Messungen am Einkristalldiffraktometer danken.

Weiterhin gilt mein Dank:

Herrn Claus Schmidt und seinem Team für die zahlreichen NMR-Messungen in Lösung,

Herrn Dr. Ralf Weisbarth für die DSC-Messung,

Herrn Dr. Wilfried Hoffbauer für die Festkörper-NMR-Messung,

Norbert Wagner für die Leitfähigkeitsmessungen,

Volker Bendisch für die IR-Messungen,

Gertrud Dittmann für die stets schnelle Versorgung mit absolutierten Lösungsmitteln und den ständigen Aktualisierungen der Datenbank zur Bestellung neuer Chemikalien,

Dominik Thönnies für die Einweisung in die Arbeit mit verflüssigten Gasen und die Durchführung der Raman-Messungen,

Andreas Eich für die EDX-Messungen,

Frau Anna Martens für die CHN(S)-Analysen,

Marius Arz für sehr hilfreiche Tipps bei der Synthese einiger WCA,

Herrn José Villar von der Zentralen Chemikalienversorgung Eendenich (ZVE) für die meistens schnelle Beschaffung vieler, teilweise exotischer und schwer erhältlicher Chemikalien sowie der Glasbläserei, der Feinmechanik- und der Elektronikwerkstatt für die vielen Spezialanfertigungen, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.