

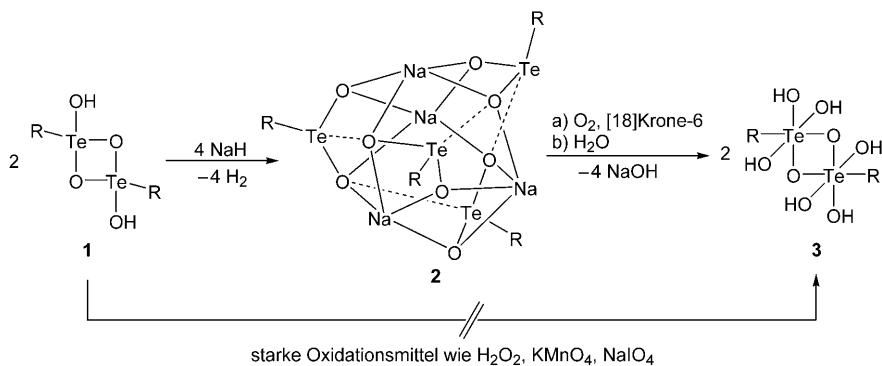
Eine wohldefinierte zweikernige Telluronsäure [R₂Te(μ-O)(OH)₃]₂^{**}

Jens Beckmann,* Jens Bolsinger, Pamela Finke und Malte Hesse

In memoriam Herbert Schumann

Während die Chemie der Sulfonsäuren, RSO₃H, wohletabliert ist und sie in der organischen Synthese intensiv eingesetzt werden, ist das Wissen über die schwereren Homologe vergleichsweise gering, da ihre Synthese langwierig und ihre Handhabung schwierig ist.^[1–4] Selenonsäuren, RSeO₃H,^[1] sind wie Sulfonsäuren starke Säuren, jedoch im Gegensatz zu ihren Schwefel-Homologen zugleich starke Oxidationsmittel – stark genug, um Chlorid-Ionen zu Chlor zu oxidieren.^[2] Phenylselenonsäure, PhSeO₃H, konnte durch Selenierung von Benzol erhalten werden;^[3] doch der übliche Weg zu Selenonsäuren ist die Oxidation der leicht zugänglichen Seleninsäuren, RSeO₂H, mit KMnO₄ zu den entsprechenden Kaliumselenaten K[RSeO₃], die nach Zugabe von HClO₄ die Selenonsäuren freisetzen.^[4] Selenonsäuren sind thermisch instabil, so zersetzen sich konzentrierte Lösungen von Trifluormethanselenonsäure, F₃CSeO₃H, dem Selenanalogon der Trifluormethansulfonsäure, bereits bei Raumtemperatur schlagartig.

Der Fortschritt in der Synthese stabiler hexakoordinierter Organotellur(VI)-Verbindungen, z. B. von R₆Te, Ph₃TeF und R₄TeF₂ (R = Me, Ph),^[5] veranlasste uns, die Synthese bisher unbekannter Telluronsäuren zu versuchen. Dies gelang schließlich durch die Synthese eines kinetisch stabilisierten Prototyps in zwei einfachen Syntheseschritten (Schema 1). Zunächst wurde die zweikernige *m*-Terphenyltellurinsäure **1**^[6] mit Natriumhydrid zum vierkernigen Natrium-*m*-terphenyltellurinat Na₄(2,6-Mes₂C₆H₃Te)₄(μ₃-O)₈ (**2**) umgesetzt; dieses lieferte anschließend durch Oxidation mit trockenem Sauerstoff in Gegenwart von [18]Krone-6 die gewünschte zweikernige *m*-Terphenyltelluronsäure **3**. Ohne Kronenether fand keine Reaktion statt. Anzumerken ist weiterhin, dass alle Versuche fehlschlugen, **3** durch direkte Oxidation von **1**



Schema 1. Synthese von **2** und **3** (R = 2,6-Mes₂C₆H₃).

mit verschiedenen starken Oxidationsmitteln, wie H₂O₂, KMnO₄ oder NaIO₄, herzustellen.

Die Molekülstruktur von **2** enthält eine bisher unbekannte Na₄Te₄O₈-Käfigstruktur, die vollständig von den vier *m*-Terphenylgruppen abgeschirmt wird (Abbildung 1).^[7] Die räumliche Anordnung der kristallographisch äquivalenten Te-Atome von **2** ist verzerrt tetraedrisch, wenn man die primäre Koordinationsphäre (O₂C-Donorsatz) und das stereochemisch aktive freie Elektronenpaar betrachtet. Die Te-O-Bindungen sind mit 1.832(4) und 1.850(4) Å signifikant kürzer als die durchschnittliche „Standard-Te-O-Einfachbindung“ in [(4-MeOC₆H₄)₂TeO]_n (2.063(2) Å)^[8] und deuten auf eine formale Bindungsordnung von 1.5 hin. Die Koordination der Te-Atome wird durch einen sekundären Te···O-Kontakt

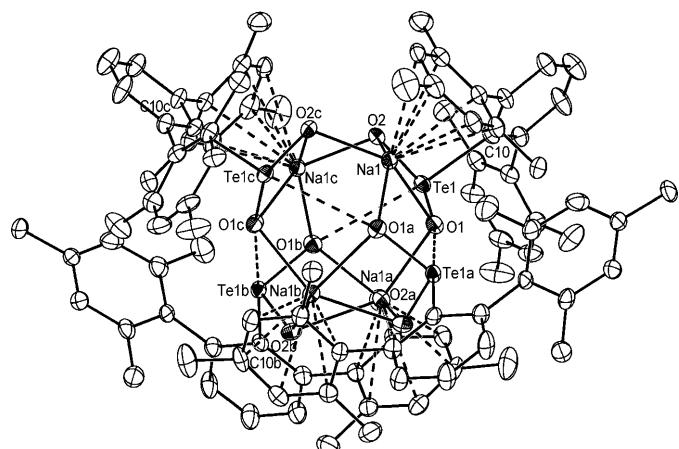


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** mit Schwingungsellipsoiden für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å]: Te1-O1 1.850(4), Te1···O1b 3.195(4), Te1-O2 1.832(4), Te1-C10 2.163(5), Na1-O1 2.568(5), Na1-O1a 2.357(4), Na1-O2 2.469(5), Na1-O2c 2.261(4).

[*] Prof. Dr. J. Beckmann,^[†] Dipl.-Chem. J. Bolsinger, Dipl.-Chem. P. Finke, Dr. M. Hesse
Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin
Fabeckstraße 34/36, 14195 Berlin (Deutschland)

[†] Derzeitige Adresse:
Institut für Anorganische und Physikalische Chemie
Universität Bremen, Leobener Straße, 28359 Bremen (Deutschland)
E-Mail: j.beckmann@uni-bremen.de

[**] R = 2,6-Mes₂C₆H₃. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201002545> zu finden.

mit $3.195(4)$ Å vervollständigt, der signifikant kleiner ist als die Summe der Van-der-Waals-Radien (3.5 Å).^[9]

Die räumliche Anordnung der Na-Atome ist quadratisch-pyramidal und wird bestimmt durch vier Na-O-Bindungen zwischen $2.261(4)$ und $2.568(5)$ Å und der η^6 -Koordination einer der Mesitylgruppen des organischen Substituenten (kürzester Abstand von der idealen Ebene $1.703(4)$ Å). Erwähnenswert ist, dass **2** eine potenzielle Modellsubstanz für amorphe Natriumtelluritgläser ($\text{Na}_2\text{O}_x(\text{TeO}_2)_{1-x}$ ($0.10 < x < 0.35$) ist, für die nur wenige Strukturinformationen verfügbar sind.^[10] In Lösung weist **2** eine ^{125}Te -NMR-chemische Verschiebung von $\delta = 1698$ ppm auf, die sich signifikant von der der Ausgangsverbindung **1** ($\delta = 1403$ ppm) unterscheidet.^[6]

Die Molekülstruktur von **3** enthält eine zweikernige viergliedrige Te_2O_2 -Ringstruktur, die vollständig durch zwei *m*-Terphenylgruppen abgeschirmt wird (Abbildung 2). Die räumliche Anordnung der Te-Atome ist oktaedrisch und wird durch einen O_5C -Donorsatz bestimmt. Die mittlere Te-O-Bindungslänge von $1.938(3)$ Å stimmt gut mit der in kubischer Orthotelluronsäure, $\text{Te}(\text{OH})_6$, ($1.912(6)$ Å) überein.^[11] Das IR-Spektrum von **3** zeigt zwei scharfe intensive Banden bei $\tilde{\nu} = 3665$ und 3616 cm $^{-1}$, die den O-H-Streckschwingungen zugeordnet wurden. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum von **3** weist ein Signal bei $\delta = 783$ ppm auf.

Um die relativen Stabilitäten von Meta-, Meso- und Orthophenylchalkogonsäuren abschätzen zu können, wurden DFT-Rechnungen auf dem B3PW91/TZ-Niveau durchge-

führt (Abbildung 3).^[12] Die Rechnungen bestätigen, dass für die leichteren Elemente (S, Se) die tetrakoordinierten Metaphenylchalkogonsäuren $\text{PhE}(\text{=O})_2\text{OH}$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ (0 kJ mol $^{-1}$)) stabiler sind als die pentakoordinierten Mesophenylchalkogonsäuren $\text{PhE}(\text{=O})(\text{OH})_3$ (174 kJ mol $^{-1}$ für $\text{E} = \text{S}$; 47 kJ mol $^{-1}$ für $\text{E} = \text{Se}$), die hexakoordinierten Orthophenylchalkogonsäuren $\text{PhE}(\text{OH})_5$ (263 kJ mol $^{-1}$ für $\text{E} = \text{S}$; 46 kJ mol $^{-1}$ für $\text{E} = \text{Se}$) und die Paraphenylchalkogonsäuren $[\text{PhE}(\mu_2\text{-O})(\text{OH})_3]_2$ (241 kJ mol $^{-1}$ für $\text{E} = \text{S}$; 33 kJ mol $^{-1}$ für $\text{E} = \text{Se}$).

Im Gegensatz dazu sind die tetrakoordinierte Metaphenyltelluronsäure $\text{PhTe}(\text{=O})_2\text{OH}$ (173 kJ mol $^{-1}$) und die pentakoordinierte Mesophenyltelluronsäure $\text{PhTe}(\text{=O})(\text{OH})_3$ (101 kJ mol $^{-1}$) weniger stabil als die beiden nahezu gleich stabilen hexakoordinierten Säuren $\text{PhTe}(\text{OH})_5$ (3 kJ mol $^{-1}$) und $[\text{PhTe}(\mu\text{-O})(\text{OH})_3]_2$ (0 kJ mol $^{-1}$). Ergänzende MP2-Rechnungen auf demselben Niveau bestätigen diesen Trend (Werte in Klammern in Abbildung 3); die Energieunterschiede sind jedoch etwas ausgeprägter als in den DFT-Rechnungen.

Sowohl die experimentellen als auch die theoretischen Ergebnisse zeigen einheitlich den qualitativen Strukturwechsel der Arylchalkogonsäuren beim Übergang von der vierten zur fünften Periode. Gegenwärtig untersuchen wir die Reaktivität von **3** und verwandten Verbindungen.

Experimentelles

Synthese von **2:** Eine Mischung von **1** (1.00 g, 1.10 mmol) und NaH (56 mg, 2.3 mmol) wurde in Toluol (40 mL) 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der feste Rückstand wurde aus MeCN/THF umkristallisiert und **2** als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten (890 mg, 0.45 mmol, 82 %).

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.39$ (t, 1 H, Ar), 6.89 (d, 2 H, Ar), 6.27 (s, 4 H, Ar), 2.18 (s, 6 H, CH_3), 1.96 ppm (s, 12 H, CH_3). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 147.5, 144.6, 137.9, 137.6, 137.0, 130.0, 129.3, 108.0$ (Ar), $21.2, 21.1$ ppm (CH_3). ^{125}Te -NMR (CDCl_3 , 126 MHz): $\delta = 1698$ ppm. IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{OH}} = 3665$ und 3616 cm $^{-1}$. C,H-Analyse [%] ber. für $\text{C}_{96}\text{H}_{100}\text{Na}_4\text{O}_8\text{Te}_4$ (1984.16): C 58.11, H 5.08; gef. C 58.49, H 5.39.

Synthese von **3:** Durch eine heiße Lösung von **2** (800 mg, 0.40 mmol) und [18]Krone-6 (422 mg, 1.6 mmol) in THF (50 mL) wurde 2 h Sauerstoff geleitet. Anschließend wurde Wasser (5 mL) zugegeben, und die Phasen wurden getrennt. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der feste Rückstand wurde aus THF/Hexan umkristallisiert und im Vakuum getrocknet; das lieferte **3** als farblosen Feststoff (320 mg, 0.12 mmol, 50 %).

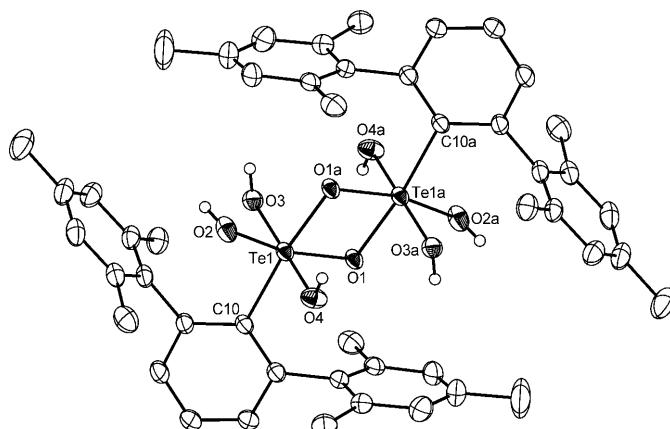


Abbildung 2. Molekülstruktur von **3** mit Schwingungsellipsoiden für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Te1-O1 1.943(2), Te1-O1a 1.971(2), Te1-O2 1.918(2), Te1-O3 1.938(3), Te1-O4 1.918(3), Te1-C10 2.154(3).

$\text{E} = \text{S}: 0$ kJ mol $^{-1}$	174 kJ mol $^{-1}$
$\text{E} = \text{Se}: 0$ kJ mol $^{-1}$	47 kJ mol $^{-1}$
$\text{E} = \text{Te}: 172$ (221) kJ mol $^{-1}$	101 (139) kJ mol $^{-1}$

$1/2$	263 kJ mol $^{-1}$	241 kJ mol $^{-1}$
	46 kJ mol $^{-1}$	33 kJ mol $^{-1}$
	3 (16) kJ mol $^{-1}$	0 (0) kJ mol $^{-1}$

Abbildung 3. Relative Stabilität von Meta-, Meso-, Ortho- und Paraphenylchalkogonsäuren (DFT/B3PW91-Berechnungen für S-, Se- und Te-Verbindungen; in Klammern MP2-Berechnungen für die Te-Verbindungen).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.43 (t, 1 H; Ar), 6.92 (d, 2 H; Ar), 6.29 (s, 4 H; Ar), 2.22 (s, 6 H; CH₃), 1.98 ppm (s, 12 H; CH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 146.9, 144.1, 137.2, 136.8, 136.0, 129.9, 128.5, 126.9 (Ar), 20.8, 20.7 ppm (CH₃). ¹²⁵Te-NMR (CDCl₃, 126 MHz): δ = 783 ppm. C,H-Analyse [%] ber. für C₄₈H₅₆O₈Te₂ (1016.23): C 56.73, H 5.55; gef.: C 56.49, H 5.43%.

Eingegangen am 28. April 2010
Online veröffentlicht am 13. September 2010

Stichwörter: Hypervalente Verbindungen · Oxide · Tellur

- [1] T. W. Campbell, H. Walker, G. H. Coppinger, *Chem. Rev.* **1952**, *50*, 279–349.
[2] a) H. W. Doughty, *Am. Chem. J.* **1909**, *41*, 326–337; b) R. Lesser, R. Weiss, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, *46*, 2640–2658.
[3] a) M. Schmidt, J. Wilhelm, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 872–875; b) K. Dostál, Z. Žak, M. Černík, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 2044–2052.
[4] a) A. Haas, K.-U. Weiler, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 943–951; b) A. Haas, K. Schinkel, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 685–689; c) R. Boese, A. Haas, S. Herkt, M. Pryka, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 423–428.
[5] a) L. Ahmed, J. A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7411–7413; b) M. Minoura, T. Sagami, K. Akiba, C. Modrakowski, A. Sudau, K. Seppelt, S. Wallenhauer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2827–2829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2660–2662; c) M. Minoura, T. Mukuda, T. Sagami, K. Akiba, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10852–10853; d) M. Miyasato, M. Minoura, K. Akiba, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2746–2748; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2674–2676; e) M. Minoura, T. Sagami, K. Akiba, *Organometallics* **2001**, *20*, 2437–2439; f) M. Miyasato, T. Sagami, M. Minoura, Y. Yamamoto, K. Akiba, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2590–2600; g) T. M. Klapötke, B. Krumm, K. Polborn, I. Schwab, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14166–14175.
[6] J. Beckmann, P. Finke, M. Hesse, B. Wetzig, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 10130–10133; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9982–9984.
[7] a) Kristalldaten für **2·4THF** (C₁₁₂H₁₃₂Na₄O₁₂Te₄): M_c = 2272.54, tetragonale Raumgruppe $\bar{I}4$, $a = b = 19.238(6)$, $c = 14.276(5)$ Å, $V = 5283(3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.428$ Mg m⁻³, Kristalldimensionen 0.25 × 0.31 × 0.42 mm³; 10780 gemessene und 6387 unabhängige Reflexe; $R_1 = 0.0419$, $wR_2 = 0.0838$ ($I > 2\sigma(I)$); $R_1 = 0.0708$, $wR_2 = 0.0912$ (alle Daten). GooF = 0.877, 298 Parameter. CCDC 782648 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Verbindung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.; b) Kristalldaten für **3·4THF**: (C₆₄H₈₈O₁₂Te₂): M_c = 1304.54, monokline Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 13.4434(9)$, $b = 15.9771(9)$, $c = 16.170(1)$ Å, $\beta = 113.191(5)$ °, $V = 3192.5(3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.357$ mg m⁻³, Kristalldimensionen 0.5 × 0.5 × 0.5 mm³. 20749 gemessene und 8557 unabhängige Reflexe. $R_1 = 0.0401$, $wR_2 = 0.1113$ ($I > 2\sigma(I)$); $R_1 = 0.0572$, $wR_2 = 0.1280$ (alle Daten). GooF = 1.055, 352 Parameter. CCDC 782649 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Verbindung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
[8] J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, F. Ribot, M. Schürmann, N. A. Lewcenko, *Organometallics* **2003**, *22*, 3257–3261.
[9] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
[10] Natriumtelluritgläser sind vielversprechende optische Materialien, die sich durch einen hohen Brechungsindex, gute und breite IR-Durchlässigkeit und eine hohe nichtlineare optische Empfindlichkeit dritter Ordnung auszeichnen. Diese außergewöhnlichen Eigenschaften ergeben sich durch das freie Elektronenpaar im Strukturmotiv der Te^{IV}-Plätze. TeO₂ selbst ist nur ein Netzwerkandler, der erst mit Natriumoxid als Modifikator stabile und chemisch beständige Gläser ergibt. Der Modifikator ändert die Anzahl der TeO₄- und TeO₃-Strukturmotive und damit die Glassübergangstemperatur und die nichtlineare optische Resonanz. a) R. El-Mallawany, *Mater. Chem. Phys.* **1998**, *53*, 93–120; b) R. El-Mallawany, *Mater. Chem. Phys.* **1999**, *60*, 103–131; c) R. El-Mallawany, *Mater. Chem. Phys.* **2000**, *63*, 109–115; d) J. C. McLaughlin, S. L. Tagg, J. W. Zwanziger, D. R. Haeffner, S. D. Shastri, *J. Non-Cryst. Solids* **2000**, *274*, 1–8; e) J. C. McLaughlin, S. L. Tagg, J. W. Zwanziger, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 67–75.
[11] L. Falck, O. Lindqvist, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 3145–3146.
[12] Die Berechnungen wurden unabhängig sowohl auf dem DFT/B3PW91- als auch auf dem MP2-Niveau durchgeführt. Für Tellur wurde ein effektives Kernpotential mit einem cc-pVTZ-Basisatz, für die anderen Elemente der 6-311+G(2df,p)-Basisatz verwendet. Frequenzanalysen wurden zur Charakterisierung der stationären Punkte als echte Minima durchgeführt. Einzelheiten können den Hintergrundinformationen entnommen werden.