

Die elektrochemische Synthese polykationischer Cluster

Christopher Schulz, Jörg Daniels, Thomas Bredow und Johannes Beck*

Abstract: Die elektrochemische Auflösung elementaren Tellurs in ionischen Flüssigkeiten (ionic liquids, ILs) oder flüssigem SO_2 wird als eine neue Methode zur Synthese polykationischer Chalkogencluster vorgestellt. Die benutzten ILs sind Ethylmethylimidazoliumtriflat und Tetraalkylammoniumtriflylimid. Triflylmethanid wurde in Form von $[\text{BuMeIm}][\text{CTf}_3]$ als Elektrolyt in flüssigem SO_2 eingesetzt. Auf diesem Weg gelang die Isolierung von $[\text{Te}_4][\text{CTf}_3]_2$, $[\text{Te}_6][\text{OTf}]_4$ und $[\text{Te}_8][\text{NTf}_2]_2$, welche das quadratische $[\text{Te}_4]^{2+}$, das prismatische $[\text{Te}_6]^{4+}$ und das neuartige $[\text{Te}_8]^{2+}$ mit Barrelan-Struktur enthalten. Diese Verbindungen haben neuartige Zusammensetzungen, da sie nicht die üblichen Halogenidometallat-Anionen, sondern gebräuchliche, schwach koordinierende Anionen enthalten. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum einer IL-Lösung, die das $[\text{Te}_8]^{2+}$ -Ion enthält, zeigt nur ein breites Signal bei +2700 ppm. DFT-Rechnungen zeigen, dass geringe konzentrierte Lageverschiebungen innerhalb des $[\text{Te}_8]^{2+}$ -Clusters zu einer fluktuierenden Molekülstruktur führen. Die Valenzisomerisierung ist schnell und weist eine geringe Aktivierungsbarriere von etwa 8 kJ mol $^{-1}$ auf.

Kationische Cluster der Hauptgruppenelemente sind seit der Entdeckung der Entstehung rot gefärbter Lösungen bei der Reaktion von elementarem Tellur mit rauchender Schwefelsäure durch Klaproth vor mehr als 200 Jahren bekannt.^[1] Es dauerte jedoch mehr als 160 Jahre bis die Natur der farbigen Spezies aufgeklärt werden konnte. In den letzten Jahrzehnten wurde eine große Anzahl an polykationischen Clustern von Hauptgruppenelementen auf verschiedene Arten hergestellt und strukturell und spektroskopisch charakterisiert.^[2]

Die am häufigsten angewandte Methode zur Synthese polykationischer Cluster ist die Oxidation des Elements mit Ein- oder Zwei-Elektronen-Oxidantien wie AsF_5 , SbF_5 oder MoOCl_4 . Eine Alternative ist die Verwendung eines höheren Halogenides des entsprechenden Elements in Gegenwart eines starken Halogenidionenakzeptors wie AlCl_3 . Als Folge dieser Reaktionsführungen sind Halogenidometallate wie $[\text{AsF}_6]^-$, $[\text{SbF}_6]^-$ und $[\text{AlCl}_4]^-$ die häufigsten Anionen. Die reaktiven und hoch elektrophilen kationischen Cluster benötigen schwach basische und schwach koordinierende An-

ionen (weakly coordinating anions, WCAs) zur Stabilisierung. Halogenidometallate, die von stark Lewis-sauren Metallhalogeniden stammen, erfüllen diese Anforderungen und sind daher geeignete Gegenionen. Die gängigen Syntheserouten schließen Reaktionen in polaren Lösungsmitteln wie flüssiges SO_2 oder HF, Lewis-acide Salzschnmelzen und in jüngster Zeit ionische Flüssigkeiten (ionic liquids, ILs) ein.^[1,3] ILs erweiterten die Synthesemöglichkeiten wegen der milden Reaktionstemperaturen und ihrer hohen Polarität.^[3] Hierdurch gelang die Isolierung der ersten supraleitenden polykationischen Verbindung $[\text{Te}_4][\text{Bi}_{0.74}\text{Cl}_4]^{[4]}$ oder ausgedehnter Netze von Kationen in $[\text{Te}_8]_2[\text{Ta}_4\text{O}_4\text{Cl}_{16}]^{[5]}$. Schwach koordinierende Anionen außerhalb der Klasse der Halogenidometallate finden seit vielen Jahren großes Interesse.^[6] Trifluormethansulfonat (Triflat, $[\text{OTf}]^-$), Bis(trifluormethansulfonyl)imid (Triflimid, $[\text{NTf}_2]^-$), Tris(trifluormethansulfonyl)methanid (Tristriflylmethanid, $[\text{CTf}_3]^-$), Tetrakis(pentafluorophenyl)borat, $[\text{B}(\text{Ph}^F)_4]^-$ oder Tetrakis(perfluoro-*tert*-butoxido)aluminat, $[(\text{AlO}^t\text{Bu})_4]^-$ finden vielseitige Anwendungen in technischen Prozessen und in der Katalyse. Die beiden zuletzt Genannten koordinieren noch schwächer als alle zuvor erwähnten Anionen. All diese Ionen sind beständig gegenüber Hydrolyse. Dies ist ein großer Vorteil gegenüber den empfindlichen Halogenidometallaten. Über kationische Cluster, die durch Anionen dieses Typs stabilisiert werden, gibt es nur wenige Berichte. Durch Oxidation von Tellur mit Bis(floursulfonyl)peroxid $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ konnte das Fluorsulfonat $[\text{Te}_4][\text{SO}_3\text{F}]_2$ hergestellt werden.^[7] $[\text{Se}_{10}][\text{SO}_3\text{F}]_2$ ist das Produkt der Reaktion von $[\text{Se}_{10}][\text{AsF}_6]_2$ mit SO_3 unter Abspaltung von AsF_5 . Das Hydrogendisulfat $[\text{Se}_4][\text{HS}_2\text{O}_7]_2$ wurde durch Lösen von Selen in Oleum erhalten, wobei SO_3 als Oxidationsmittel wirkt.^[8,9]

Die Synthese von Hauptgruppenelement-Polyanionen durch elektrochemische Reduktion ist seit mehr als einem Jahrhundert bekannt.^[10] Kraus beobachtete die reduktive Auflösung von Bleimetall in flüssigem Ammoniak,^[11] und Zintl identifizierte das $[\text{Pb}_9]^{4-}$ -Polyanion durch die Auflösung einer Bleikathode in einer Lösung von NaI in NH_3 .^[12] Die reduktive kathodische Auflösung von Metalltelluridelektroden in Ethylendiamin ist als Syntheseroute zu polyanionischen Clustern und ausgedehnten Anionenstrukturen durch die Arbeiten von Warre, Haushalter und Bocarsly bereits etabliert.^[13]

Wir erweiterten die Synthesemethoden durch die elektrochemische Oxidation elementarer Chalkogene. Innerhalb der Elementgruppen der Chalkogene zeigt Tellur die größte Tendenz zur Bildung von positiv geladenen Clustern. Folglich konzentrierten wir uns bei den Experimenten auf dieses Element. Wir fanden, dass die anodische Auflösung von elementarem Tellur eine geeignete und jetzt zum ersten Mal angewandte Methode ist, um polykationische Cluster zu erhalten, die von gängigen schwach koordinierenden Anionen

[*] Dr. C. Schulz, Dr. J. Daniels, Prof. Dr. J. Beck
Institut für Anorganische Chemie, Universität Bonn
53121 Bonn (Deutschland)
E-Mail: j.beck@uni-bonn.de

Prof. Dr. T. Bredow
Mulliken Center für Theoretische Chemie, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Bonn
53115 Bonn (Deutschland)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201507644> zu finden.

stabilisiert werden. Ionische Flüssigkeiten haben ihr Potenzial als geeignete Lösungsmittel für vielfältige elektrochemische Prozesse bereits gezeigt.^[14]

Die Experimente wurden in H-förmigen Zellen aus Glas durchgeführt, die mit einer porösen Glasfritte zur Trennung der beiden Kammern und Teflon-Schraubventilen ausgestattet waren. Die Zellen wurden für die Elektrolyseexperimente modifiziert. Steife Stahldrähte wurden durch die Achsen der Teflonventile geführt, an denen zylindrische Stäbe aus Tellur und Kohlenstoff befestigt waren, die als Elektroden dienten. Diese tauchten in verschiedene ILs ein, die aus substituierten Imidazolium- oder Tetraalkylammoniumkationen und den oben erwähnten WCAs bestanden (Näheres siehe Hintergrundinformationen, Abbildung S1). Im Laufe mehrerer Versuche erwiesen sich solche ILs mit Trifluormethansulfonyl-Anionen als besonders geeignet. Da Chalkogenpolykationen äußerst empfindlich gegen Hydrolyse sind, müssen die eingesetzten ILs vollkommen wasserfrei sein. Um dies zu erreichen, wurde nicht der Weg der Trocknung kommerziell erhältlicher ILs beschritten. Stattdessen wurden die ILs auf einer wasserfreien Syntheseroute, angelehnt an die Herstellung von [BuMeIm][BF₄] und [BuMeIm][PF₆], eigens synthetisiert.^[15] Aus äquimolaren Mengen an wasserfreiem [EtMeIm]Cl oder [NBu₃Me]Cl und Na[OTf] oder Li[N Tf₂] in absolutem CH₂Cl₂^[16] fallen die Alkalichloride als Niederschläge aus. Nach Filtration und destillativem Entfernen des CH₂Cl₂ verbleiben die ILs als schwach gelbe Öle in ausreichender Qualität. Für die ionische Flüssigkeit [BuMeIm][CTf₃]^[17] wurde diese Syntheseprozedur mit den Ausgangsstoffen Cs[CTf₃] (hergestellt aus MeMgCl und CF₃SO₂F in THF und anschließender Fällung mit CsCl)^[18] und [BuMeIm]Cl durchgeführt.

Jede der verschiedenen ILs erforderte eine Anpassung der experimentellen Bedingungen für eine erfolgreiche Clustersynthese. Ein Elektrolysestrom mit konstanter Spannung von 4 V wurde durch die mit [EtMeIm][OTf] gefüllte Zelle geleitet. Innerhalb von drei Wochen färbte sich die Lösung auf der Anodenseite tief rotviolett. Flüssiges SO₂ wurde auf die IL-Lösung kondensiert, was die Bildung von dunkelbraunen, blockförmigen Kristallen von [Te₆][OTf]₄ bewirkte. Durch mehrmaliges Waschen mit flüssigem SO₂ innerhalb der Zelle wurde ein dunkelbraunes, kristallines Pulver von [Te₆][OTf]₄ erhalten, das gemäß dem Röntgenpulverdiffraktogramm nahezu phasenrein war (Abbildung S7). Bei Verwendung von [NBu₃Me][NTf₂] als Elektrolyt wurde eine Spannung von 6 V gewählt und die Zelle zusätzlich mit einem Ölbad auf +50 °C geheizt. Die erhöhte Temperatur erwies sich als entscheidend, da die hohe Viskosität dieser IL den Zellenstrom begrenzte. In einem typischen Experiment erhöhte sich der Zellenstrom von 20 µA bei +20 °C auf 250 µA im erwärmten Zustand. Nach zwei Wochen wurde langsam CH₂Cl₂ auf die tief rotviolette Anodenlösung kondensiert. Durch die Verringerung der Polarität bildeten sich nadelförmige, tief violette Kristalle von [Te₈][NTf₂]. Die Versuche, diese Substanz in größeren Mengen zu isolieren, waren von einer Schwarzfärbung des Pulvers begleitet. Gemäß dem Pulverdiffraktogramm hatte sich elementares Tellur gebildet, wahrscheinlich durch eine Disproportionierungsreaktion des Polykations. Die höhere Stabilität

von [Te₆][OTf]₄ im Vergleich zu [Te₈][NTf₂] beruht möglicherweise auf der geringeren Dielektrizitätskonstante von NTf₂-basierenden ILs verglichen mit OTf-basierenden ILs.^[19] [BuMeIm][CTf₃] wurde in den Elektrolyseexperimenten als Leitsalz in einer verdünnten Lösung von flüssigem Schwefeldioxid eingesetzt. Nach einer Reaktionszeit von einer Woche bei einer konstanten Spannung von 6 V war die Telluranode ausreichend aufgelöst und im Anodenraum hatte sich eine tiefrote Lösung gebildet. Langsames Abdestillieren des SO₂ bei Raumtemperatur bewirkte die Abscheidung plättchenförmiger Kristalle von [Te₄][CTf₃]₂. In den Elektrolyseexperimenten färbten sich die Lösungen auf den Kathoden-seiten stets dunkel, zudem zersetzten sich die Kohleelektroden unter Aufquellen und Exfoliation. Die Kathodenreaktionen wurden nicht näher untersucht. Wahrscheinlich werden die Kationen der Elektrolyte zu Radikalen entladen, die sich unter Reaktion mit dem Kohlenstoff der Elektroden zersetzen.

Alle drei polykationenhaltigen Substanzen wurden durch Kristallstrukturanalysen charakterisiert. [Te₄][CTf₃]₂ enthält das bekannte, quadratische [Te₄]²⁺-Ion, das aus zahlreichen Verbindungen bekannt ist, beispielsweise in Salzen mit [AlCl₄]⁻,^[20] [SbF₆]⁻^[21] oder [HfCl₆]²⁻^[22] als Gegenionen. Die Te-Te-Bindungen von 2.670 und 2.667 Å sind im üblichen Bereich, die Winkel von 87.91 und 92.09° zeigen allerdings eine deutliche Abweichung von der quadratischen Symmetrie und die Deformation des Kations zu einem Rhombus. Ursache hierfür ist die Wechselwirkung zwischen [Te₄]²⁺ und den Sauerstoffatomen der [CTf₃]⁻-Anionen (Abbildung S4). Trotz der Zuordnung aller Trifluormethansulfonyl-basierten Anionen zur Klasse der WCAs bewirkt die hohe Elektrophilie der nackten polykationischen Cluster Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen. Die Methanidionen sind selbst nicht signifikant von dieser Wechselwirkung betroffen und weisen Bindungslängen und -winkel auf, die im Einklang mit den Strukturparametern des entsprechenden Kaliumsalzes stehen.^[23]

[Te₆][OTf]₄ enthält den trigonal-prismatischen [Te₆]⁴⁺-Cluster, wie er bereits aus den Strukturen von [Te₆]-[AsF₆]₄·2 SO₂, [Te₆][AsF₆]₄·2 AsF₃^[24], [Te₆][Se₈][AsF₆]₆·SO₂^[25] und [Te₆][AsF₆]₄·1.5 (CN)₂^[26] bekannt ist. Das Triflatsalz ist jedoch der erste Vertreter mit diesem Kation ohne Kristallsolvat. Die Struktur des Tellurclusters ist nahezu identisch zu den bekannten Verbindungen. Mit Bindungslängen von 2.692 bis 2.724 Å innerhalb der Dreiecksflächen und 3.061 bis 3.135 Å entlang der Prismenkanten stellt der Cluster ein nahezu unverzerrtes trigonales Prima dar. Die Triflationen zeigen keine signifikanten strukturellen Differenzen zu den entsprechenden Alkalimetallsalzen.^[27]

Die elektrochemische Auflösung von elementarem Tellur in der IL [NBu₃Me][NTf₂] ergibt den neuartigen, achtatomaren Cluster [Te₈]²⁺, der ein weiteres Isomer in der Reihe der Oktatellurdikationen darstellt (Abbildung 1). Der [Te₈]²⁺-Cluster nimmt die Barrelian-Struktur ein, benannt nach dem Kohlenwasserstoff Bicyclo[2.2.2]octan, C₈H₁₄.^[28] Dieses Strukturmotiv findet sich auch im heteroatomaren Kation [Te₂Se₆]²⁺ in [Te₂Se₆][Te₂Se₈][AsF₆]₄·2 SO₂. Hier befinden sich die Te-Atome in den höher koordinierten Brückenkopffpositionen.^[29] Die Elementarzelle von [Te₈][NTf₂]₂

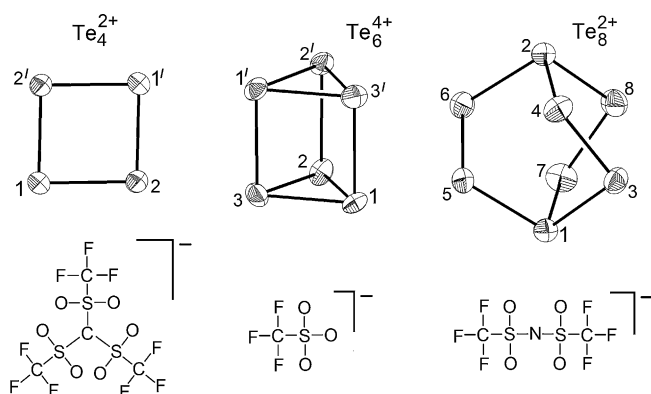


Abbildung 1. Die Strukturen der drei durch elektrochemische Auflösung elementaren Tellurs erhaltenen polykationischen Cluster und die Formeln der zugehörigen Anionen Tristriflylmethanid $[\text{CTf}_3]^-$, Triflat $[\text{OTf}]^-$ und Bistriflylimid $[\text{NTf}_2]^-$. Die thermischen Schwingungsellipsoide schließen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 90% ein. $[\text{Te}_4][\text{CTf}_3]_2$: Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome: $l = -x, 1-y, 1-z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: $\text{Te1}-\text{Te2}$ 2.6671(3), $\text{Te2}-\text{Te1}^1$ 2.6703(3); $\text{Te2}-\text{Te1}-\text{Te2}^1$ 92.09(1), $\text{Te1}-\text{Te2}-\text{Te1}^1$ 87.91(1). $[\text{Te}_6][\text{OTf}]_4$: Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome: $l = -x, y, -z$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: $\text{Te1}-\text{Te2}$ 2.7235(4), $\text{Te2}-\text{Te3}$ 2.6922(4), $\text{Te1}-\text{Te3}$ 2.7203(4), $\text{Te1}-\text{Te3}^1$ 3.0609(3), $\text{Te2}-\text{Te2}^1$ 3.1346(5); $\text{Te1}-\text{Te2}-\text{Te3}$ 60.30(1), $\text{Te2}-\text{Te3}-\text{Te1}$ 60.42(1), $\text{Te3}-\text{Te1}-\text{Te2}$ 59.28(1). $[\text{Te}_8][\text{NTf}_2]_2$: Nur eines der beiden unabhängigen $[\text{Te}_8]^{2+}$ -Kationen ist dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: $\text{Te1}-\text{Te3}$ 2.8327(7), $\text{Te1}-\text{Te5}$ 2.7712(7), $\text{Te1}-\text{Te7}$ 2.7969(7), $\text{Te2}-\text{Te4}$ 2.7972(7), $\text{Te2}-\text{Te6}$ 2.7835(7), $\text{Te2}-\text{Te8}$ 2.8122(7), $\text{Te3}-\text{Te4}$ 2.6586(7), $\text{Te5}-\text{Te6}$ 2.6683(7), $\text{Te7}-\text{Te8}$ 2.6666(8).

enthält zwei kristallographisch unabhängige $[\text{Te}_8]^{2+}$ -Ionen mit nahezu identischen Strukturen (Abbildung S8). $[\text{Te}_8][\text{NTf}_2]_2$ kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe $P2_1$. Beide unabhängigen Cluster sind chiral und weisen dieselbe axiale Enantiomorphie auf. Auch der Kristall selbst ist enantiomorph, was im Lauf der Strukturverfeinerung durch einen Flack-Parameter x von $-0.03(1)$ bestätigt wurde. Während der Kristallisation trat eine spontane Separation der enantiomorphen Formen auf. Obwohl beide Cluster in der Elementarzelle allgemeine Positionen besetzen, ist die Punktsymmetrie D_3 annähernd erfüllt. Die mittlere Te-Te-Bindungslänge zwischen den dreifach koordinierten Brückenkopfpositionen und den zweifach koordinierten Te-Atomen beträgt 2.801 Å im Bereich von 2.771 bis 2.833 Å. Der Erwartung entsprechend sind die Bindungen zwischen den zweifach koordinierten Te-Atomen kürzer und betragen 2.666 Å im Bereich 2.659 bis 2.677 Å. Alle Te-Te-Bindungslängen liegen somit im Bereich von Einfachbindungen, wie sie beispielsweise im Diphenylditellurid vorliegen ($\text{Te}-\text{Te}$ 2.712(2) Å).^[30] Die Bindungslängen und -winkel innerhalb der Bis(trifluormethansulfonyl)imid-Anionen zeigen keine signifikanten Unterschiede zu den entsprechenden Alkalimetallsalzen.^[31]

Die rotviolette Lösung dieser Reaktion wurde mit der ¹²⁵Te-NMR-Spektroskopie untersucht. Diese Methode hat sich bereits zur Untersuchung von kationischen Chalkogenclustern in Lösung als geeignet erwiesen.^[32] $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ wurde als externer Standard verwendet. Nur ein einziges breites Signal bei +2700 ppm konnte bei den Lösungen sowohl mit

Triflat als auch mit Triflimid beobachtet werden. Schrobilgen et al. erhielten ein Signal mit geringer Breite bei +2710 ppm für den $[\text{Te}_4]^{2+}$ -Cluster, was erlaubte, Te-Te-Kopplungskonstanten zu bestimmen.^[32] Diese bekannte Signalverschiebung stimmt mit der jetzt in den IL-Lösungen gefundenen überein. Wegen der großen Signalbreite von über 1000 Hz bei halbem Maximum verschwinden Kopplungen innerhalb des Signals. Ein Grund für die große Linienbreite ist möglicherweise eine Valenzfluktuation innerhalb des Barrelan-förmigen Moleküls.

Um die spektroskopischen Befunde zu deuten, wurde die Valenzisomerisierung des $[\text{Te}_8]^{2+}$ mit quantenchemischen Methoden basierend auf der Dichtefunktionaltheorie untersucht. Ausgehend von der ersten Struktur in der Mitte von Abbildung 2 wurde eine zweidimensionale Energiefläche

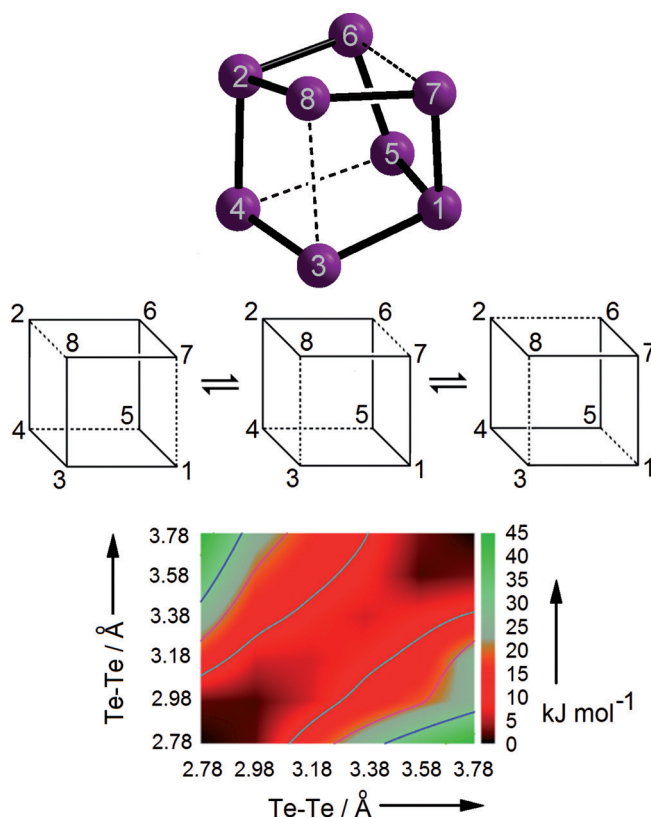


Abbildung 2. Die Struktur des $[\text{Te}_8]^{2+}$ -Clusters in $[\text{Te}_8][\text{NTf}_2]_2$ kann als verzerrter Würfel aufgefasst werden. Die fett gezeichneten Linien stellen die regulären Te-Te-Bindungen zwischen 2.6 und 2.8 Å dar, die gestrichelt gezeichneten Würfelkanten die nichtbindenden $\text{Te}\cdots\text{Te}$ -Abstände zwischen 3.6 und 3.7 Å. Durch eine konzentrierte Verschiebung benachbarter, aber nicht gebundener Te-Atome stellt sich eine dynamische Valenzfluktuation ein, in deren Verlauf alle Atome die Rolle der dreibindigen Atome übernehmen und alle Atome äquivalent werden. Die zweidimensionale Oberfläche der potenziellen Energie der Valenzisomerisierung wurde auf dem B3LYP/TZVP-Niveau berechnet. Die beiden Koordinatenachsen beziehen sich auf die beiden Paare $\text{Te1}-\text{Te7}$ und $\text{Te2}-\text{Te8}$. Die Kombination (3.78; 3.78) entspricht der ersten der drei Gleichgewichtsstrukturen, (2.78; 2.78) der zweiten. Auf dem Pfad niedrigster Energie verändern sich beide Abstände im gleichen Maße. Das Zentrum des Ausschnitts der Energiefläche repräsentiert den Übergangszustand mit C_{2v} -Symmetrie (Abbildung S10), bei welchem alle Abstände $\text{Te1}-\text{Te7}$, $\text{Te2}-\text{Te8}$, $\text{Te6}-\text{Te7}$ und $\text{Te3}-\text{Te8}$ mit 3.28 Å identisch sind.

berechnet, zu welcher die Abstände Te1-Te7 und Te2-Te8 als Parameter dienten. Die Bindungslängen wurden zwischen 3.78 und 2.78 Å variiert, entsprechend den berechneten Abständen der ersten und zweiten Gleichgewichtsstruktur (Tabelle S8). Die zugehörige Potentialfläche ist in Abbildung 2 gezeigt. Entlang des Pfads der minimalen Energie verringern sich die beiden Bindungslängen gleichzeitig, die Te3-Te8- und Te6-Te7-Bindungen verlängern sich im gleichen Maße. Im Übergangszustand sind die vier Te-Te-Bindungen von gleicher Länge (Punktgruppe C_{2v} , Abbildung S11). Die berechnete Aktivierungsenergie von 6–9 kJ mol⁻¹ (Tabelle S10) für die Valenzfluktuation ist so klein, dass man für die Übergänge zwischen den Konformationen schnellere Wechsel erwartet, als man auf der NMR-Zeitskala auflösen kann und nur ein breites Signal beobachtet (Abbildung S10). Andere Mechanismen wurden ebenfalls betrachtet. Diese bedingen eine konzertierte Rotation von zwei oder drei Te-Te-Bindungen und führen zu Übergangszuständen mit C_s - oder D_{3h} -Symmetrie (Abbildung S12). Bei diesen Übergängen sind die berechneten Aktivierungsbarrieren von 96 und 144 kJ mol⁻¹ so viel höher als für die Valenzfluktuation, dass diese Mechanismen keine wichtige Rolle spielen dürften. Die berechneten isotropen chemischen Verschiebungen liegen trotz der unterschiedlichen chemischen Umgebung für alle Atome des [Te₈]²⁺-Clusters innerhalb weniger ppm (Tabelle S9). Die kleinen Unterschiede geben eine weitere mögliche Erklärung für die große Signalbreite (siehe oben).

Wir konnten zeigen, dass die anodische Oxidation von elementarem Tellur in ionischen Flüssigkeiten, die aus Alkylammonium- oder Alkylimidazolium-Kationen und den Trifluormethansulfonyl-Anionen [OTf]⁻, [NTf₂]⁻ und [CTf₃]⁻ zusammengesetzt sind, einen Weg zu polykationischen Clustern eröffnet. Die Cluster [Te₄]²⁺ (quadratisch-planar), [Te₆]⁴⁺ (prismatisch) und der neue Cluster [Te₈]²⁺ mit Barrelan-analoger Struktur konnten isoliert werden. Die elektrochemische Methode der Oxidation ermöglicht die Synthese von salzartigen Verbindungen, die aus Chalkogen-Polykationen und weit verbreiteten, schwach koordinierenden Anionen bestehen und die bisher auf dem üblichen Syntheseweg für solche Cluster – der Oxidation elementarer Chalkogene mit einem hoch oxidierten Metallhalogenid in der Gegenwart starker Lewis-Säuren – nicht zugänglich waren. Die Charakterisierung des [Te₈]²⁺-Ions durch ¹²⁵Te-NMR-Spektroskopie in Lösung ergab ein hochgradig dynamisches Molekül mit einer schnellen Valenzisomerisierung. DFT-Rechnungen zeigen einen Mechanismus mit einer sehr kleinen Energiebarriere zwischen den isomeren Formen.

Experimentelles

Details zur Synthese der ionischen Flüssigkeiten, dem apparativen Aufbau und der Vorgehensweise der elektrochemischen Auflösung von Tellur sind in den Hintergrundinformationen zusammengestellt.

Die Kristallstrukturen wurden mit den Direkten Methoden gelöst und unter der Annahme anisotroper Schwingungsauslenkung für alle Atome basierend auf F^2 verfeinert.^[33] Alle Datensätze wurden einer semi-empirischen Absorptionskorrektur unterworfen.^[34] Die Datensammlungen erfolgten bei -150 °C (123 K).

Kristallstrukturbestimmung von [Te₄][CTf₃]₂: C₈F₁₂O₁₂S₆Te₄, $Z = 2$, monoklin, $P2_1/n$, $a = 7.9803(1)$, $b = 12.3918(2)$, $c = 15.7544(3)$ Å,

$\beta = 99.971(1)^\circ$, 3513 unabhängige Reflexe im Bereich $2.91^\circ < \theta < 27.49^\circ$, 218 Parameter, $R(|F|)$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$ 0.0262, $R(|F|)$ für alle Reflexe 0.0367, $wR(F^2)$ 0.0524, max. und min. Restelektronendichte $0.72/-0.72 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$.

Kristallstrukturbestimmung von [Te₆][OTf]₄: C₄F₁₂O₁₂S₄Te₆, $Z = 2$, monoklin, $C2$, $a = 14.0500(1)$, $b = 8.4764(1)$, $c = 11.0485(1)$ Å, $\beta = 108.314(1)^\circ$, 2875 unabhängige Reflexe im Bereich $2.91^\circ < \theta < 27.49^\circ$, 173 Parameter, $R(|F|)$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$ 0.0155, $R(|F|)$ für alle Reflexe 0.0158, $wR(F^2)$ 0.0362, max. und min. Restelektronendichte $0.63/-0.54 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$, der Flack-Parameter x von 0.46(2) zeigt einen racemischen Zwillingskristall.

Kristallstrukturbestimmung von [Te₈][NTf₂]₂: C₄F₁₂N₂O₈S₄Te₈, $Z = 4$, monoklin, $P2_1$, $a = 10.5458(1)$, $b = 11.9702(1)$, $c = 22.7573(1)$ Å, $\beta = 96.477(1)^\circ$, 16671 unabhängige Reflexe im Bereich $2.91^\circ < \theta < 30.03^\circ$, 686 Parameter, $R(|F|)$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$ 0.0280, $R(|F|)$ für alle Reflexe 0.0343, $wR(F^2)$ 0.0592, max. und min. Restelektronendichte $1.38/-1.12 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$, Flack-Parameter x 0.028(13).

Weitere Details zu den Kristallstrukturbestimmungen befinden sich in den Hintergrundinformationen und sind beim Fachinformationszentrum FIZ Karlsruhe (76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) hinterlegt. Sie können von dort unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-429954 für (Te₄)(CTf₃)₂, CSD-429955 für (Te₆)(OTf)₄ und CSD-429956 für (Te₈)(NTf₂)₂ angefordert werden.

Die quantenchemischen Rechnungen wurden auf der Basis des B3LYP-Funktionals und einem Tripel-Zeta-Basisset mit Gaussian09 durchgeführt. Details zu den Rechnungen sind in den Hintergrundinformationen zusammengestellt.

Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereichs SFB 813 „Chemie an Spinzentren“ gefördert. Wir danken Claus Schmidt für die Unterstützung bei der Messung der NMR-Spektren.

Stichwörter: ¹²⁵Te-NMR-Spektroskopie · Elektrolyse · Ionische Flüssigkeiten · Polykationen · Tellur

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1173–1177
Angew. Chem. **2016**, *128*, 1188–1192

- [1] J. Beck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 163–172; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 172–182; J. Beck, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 55–70; S. Brownridge, I. Krossing, J. Passmore, H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 397–481; J. Beck in *Inorganic Chemistry in Focus II* (Hrsg.: G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 35–50.
- [2] T. A. Engesser, I. Krossing, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 946–955.
- [3] E. Ahmed, M. Ruck, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2892–2903.
- [4] 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. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8106–8109; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8230–8233.
- [5] D. Freudenmann, C. Feldmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1481–1485.
- [6] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–2090; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116–2142.
- [7] J. Barr, R. J. Gillespie, G. P. Pez, P. K. Ummat, O. C. Vaidya, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 362–367.

- [8] J. Barr, D. B. Crump, R. J. Gillespie, R. Kapoor, P. K. Ummat, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 3607–3609.
- [9] I. D. Brown, D. B. Crump, R. J. Gillespie, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2319–2323.
- [10] B. Eisenmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1693–1695; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1764–1767.
- [11] C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1907**, *29*, 1557–1571.
- [12] E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. Abt. A* **1931**, *154*, 1–46.
- [13] C. J. Warren, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *J. Alloys Compd.* **1995**, *229*, 175–205.
- [14] M. Armand, F. Endres, D. R. McFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 621–629; *Electrochemistry in Ionic Liquids. Fundamentals and Applications* (Hrsg.: A. A. J. Torriero), Springer, Berlin, **2015**.
- [15] P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. de Souza, J. Dupont, *Polyhedron* **1996**, *15*, 1217–1219.
- [16] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 5192–5200.
- [17] 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.
- [18] T. Nanmyo, S. Sasaki, T. Kume, US 2010/0022803 A1, **2010**.
- [19] H. Weingärtner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 654–670; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 664–682.
- [20] T. W. Couch, D. A. Lokken, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 357–362.
- [21] G. Cardinal, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, J. E. Vekris, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 765–779.
- [22] J. Beck, K.-J. Schlitt, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 763–766.
- [23] L. Turowsky, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2135–2137.
- [24] R. C. Burns, R. J. Gillespie, W.-C. Luk, D. R. Slim, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3086–3094; J. Beck, F. Steden, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2003**, *59*, i158–i160.
- [25] M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, *44*, 405–409.
- [26] J. Beck, M. Zink, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 692–699.
- [27] M. Bolte, H.-W. Lerner, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2001**, *57*, m231–m232; N. Sofina, E.-M. Peters, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1431–1436; G. Korus, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1599–1605; 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.
- [28] G. Komppa, *Ber. Dtsch. Chem. Gesell.* **1935**, *68B*, 1267–1272.
- [29] J. H. J. Collins, J. F. Sawyer, R. J. Gillespie, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1476–1481.
- [30] P. G. Llabres, O. Dideberg, L. Dupont, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 2438–2444.
- [31] L. Xue, C. W. Padgett, D. D. DesMarteau, W. T. Pennington, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1535–1545.
- [32] C. R. Lassigne, E. J. Wells, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 956–957; G. J. Schrobilgen, R. C. Burns, P. Granger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 957–960.
- [33] G. M. Sheldrick, SHELX97 [includes SHELXS97, SHELXL97, CIFTAB] – Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97–2), Universität Göttingen, Germany, **1998**.
- [34] Z. Otwinowski, W. Minor, *Macromol. Crystallogr. Part A* **1997**, *276*, 307, Program SCALEPACK.

Eingegangen am 15. August 2015,
veränderte Fassung am 19. Oktober 2015
Online veröffentlicht am 3. Dezember 2015