# Reaktionen von Organoübergangsmetallverbindungen mit Antimon- und Bismuttrifluoracetaten

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Aleksandra Atatrah

Düsseldorf 2007

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathemetisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Koreferent: Prof. Dr. W. Frank Prof. Dr. C.Ganter

Tag der mündlichen Prüfung:01.02.2007

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Januar 2003 bis November 2006 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Leitung von Prof. Dr. W. Frank durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Frank danke ich für die interessante Themenstellung und für die Anregungen und wohlwollende Unterstützung während meiner Promotionszeit.

# Inhaltverzeichnis

1.	Einleitung	g	1
	1.1 Metall	organische Verbindungen des Bismuts	1
	1.2 Organ	oübergangsmetallverbindungen des Antimons	5
	1.3 Trifluo	pracetate von Elementen der Gruppe 15	8
	1.3.1	Antimon(III)-trifluoracetat (7)	8
	1.3.2	Bismut(III)-trifluoracetat (8)	9
	1.3.3	Bismut(II)-trifluoracetat (9)	10
	1.4 Molyb	dänverbindungen der Oxidationzahl V	11
	1.5 Suprar	nolekulare Chemie	13
2.	Problems	tellung	14
3.	Eigene Er	rgebnisse	15
	3.1 Das Ro	eaktionssystem Antimontrifluoracetat / Übergangsmetallcarbonyl	15
	3.1.1	Eigenschaften und Festkörperstruktur von	
		$[Mo(CO)_{5}][Sb(O_{2}CCF_{3})\{Mo(CO)_{3}(\eta^{5}-C_{5}H_{5})\}_{2}] (11)$	15
	3.1	1.1.1 Reaktionsverlauf und spektroskopische Daten	15
	3.1	1.1.2 Molekülstruktur	18
	3.1	1.1.3 Thermisches Verhalten	27
	3.1.2	Synthese, Struktur und Eigenschaften von	
	[	Na(thf)] <sub>3</sub> [Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (O <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ][Mo(CO) <sub>3</sub> ( $\eta^{5}$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(O <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> )] ( <b>17</b> )	29
	3.1	.2.1 Reaktionsverlauf	29
	3.1	.2.2 Molekülstruktur	30
	3.1	.2.3 IR-spektroskopie	39
	3.1.3	Synthese und Charakterisierung von	
		${[Mo_4O_8(O_2CCF_3)_4][Sb_4O_4(O_2CCF_3)_4]}_2 \cdot 10THF (19)$	50

	3.	1.3.1 Reaktionsverlauf und spektroskopische Daten	
	3.	1.3.2 Molekülstruktur	52
	3.2 Das R	eaktionssystem Bismuttrifluoracetat / Übergangsmetallcarbor	nyl66
	3.2.1	Eigenschaften und Festkörperstruktur von	
		$[Na(thf)][Bi(O_2CCF_3)_3Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)] (20)$	66
	3.	2.1.1 Reaktionsverlauf und spektroskopische Daten	66
	3.	2.1.2 Molekülstruktur	69
	3.2	2.1.3 Thermisches Verhalten	84
	3.2.2	Synthese und Charakterisierung von	
		$[Na(thf)]_{3}[Mo_{2}O_{4}(O_{2}CCF_{3})_{5}][Bi(O_{2}CCF_{3})_{2}Mo(CO)_{3}(\eta^{5}-C_{5}H)_{3}(Mo_{2}CCF_{3})_{2}Mo(CO)_{3}(\eta^{5}-CF_{5}H)_{3}(Mo_{2}CCF_{3})_{2}Mo(CO)_{3}(\eta^{5}-CF_{5}H)_{3}(Mo_{2}CF_{3})_{2}Mo(CO)_{3}(\eta^{5}-CF_{5}H)_{3}(Mo_{2}CF_{3})_{2}Mo(CO)_{3}(\eta^{5}-CF_{5}H)_{3}(Mo_{2}CF_{3})_{2}Mo(CO)_{3}(\eta^{5}-CF_{5}H)_{3}(Mo_{2}CF_{5})_{2}Mo(CO)_{3}(\eta^{5}-CF_{5}H)_{3}(Mo_{2}CF_{5})_{2}Mo(CO)_{3}(\eta^{5}-CF_{5})_{2}Mo(CO)_{3}(\eta^{5}-CF_{5}$	[ <sub>5</sub> )] <sub>2</sub> ( <b>21</b> )86
	3.2	2.2.1 Reaktionsverlauf und spektroskopische Daten	86
	3.2	2.2.2 Molekülstruktur	88
	3.2.3	Synthese und Festkörperstruktur von	
		[Mn(CO) <sub>5</sub> Bi(O <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> ( <b>27</b> )	107
	3.2	2.3.1 Reaktionsverlauf und spektroskopische Daten	107
	3.2	2.3.2 festkörper- und Molekülstruktur	111
	3.2	2.3.3 Thermisches Verhalten	120
	3.3 Festkö	örperstruktur und Eigenschaften eines basischen	
	Antim	on(III)-trifluoracetates $[Sb_2O(O_2CCF_3)_4]_2 \cdot 2C_{10}H_{14}$ (31)	
	3.3.1	Reaktionsverlauf	122
	3.3.2	Molekülstruktur	
4.	Experim	enteller Teil	129
	4.1 Arbei	tsmethoden und Analyseverfahren	129
	4.1.1	Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel	129
	4.1.2	Allgemeine Arbeitstechniken und Geräte	
	4.2 Synth	esevorschriften	

4.2.1	Herstellung von
	$[Mo(CO)_{5}][Sb(O_{2}CCF_{3})\{Mo(CO)_{3}(\eta^{5}-C_{5}H_{5})\}_{2}] (11)132$
4.2.2	Herstellung von
	$[Na(thf)]_{3}[Mo_{2}O_{4}(O_{2}CCF_{3})_{5}][Mo(CO)_{3}(\eta^{5}-C_{5}H_{5})(O_{2}CCF_{3})] (17)135$
4.2.3	Herstellung von
	$ \{ [Mo_4O_8(O_2CCF_3)_4] [Sb_4O_4(O_2CCF_3)_4] \}_2 \cdot 10THF (19) 138 $
4.2.4	Herstellung von
	$[Na(thf)][Bi(O_2CCF_3)_3Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)] (\textbf{20})140$
4.2.5	Herstellung von
	$[Na(thf)]_{3}[Mo_{2}O_{4}(O_{2}CCF_{3})_{5}][Bi(O_{2}CCF_{3})_{2}Mo(CO)_{3}(\eta^{5}-C_{5}H_{5})]_{2} (\textbf{21})143$
4.2.6	Herstellung von
	$[Mn(CO)_5Bi(O_2CCF_3)_2]_3 (27)145$
4.2.7	Herstellung von
	$[Sb_2O(O_2CCF_3)_4]_2 \cdot 2C_{10}H_{14} (31)148$
Zusamm	enfassung149
Literatur	verzeichnis156

# 7. Anhang

5.

6.

## 1. Einleitung

Metallorganische Verbindungen, die neben Molybdän auch ein Schwermetallatom der 15. Gruppe des Periodensystems enthalten, sind ein seit Jahren mit großem Interesse untersuchtes Gebiet der metallorganischen und anorganischen Chemie. Dabei sind aus industrieller Sicht besonders die Molybdän-Bismut-Verbindungen interessant, zum Beispiel als heterogene Katalysatoren für die Oxidation und Ammonoxidation (SOHIO – Prozess) von Alkenen<sup>[1]</sup> und als magneto-optische Materialien<sup>[2]</sup>. Zudem dienen Schwermetall-Molybdate in der Synthese als Ausgangssubstanzen für neue Verbindungen<sup>[3]</sup>.

Ale potentielle Edukte für die Synthese von Bismut- bzw. Antimon-Molybdän-Verbindungen ist aus der Literatur eine große Anzahl von verschiedenen metallorganischen Bismut- bzw. Antimon-Verbindungen bekannt, von denen hier einige näher betrachtet werden sollen.

## 1.1 Metallorganische Verbindungen des Bismuts

Über die Synthese und Eigenschaften übergangsmetallsubstituierter Bismut-Verbindungen wurde schon im Jahr 1977 von P. Panster und W. Malisch berichtet<sup>[4]</sup>. Es wurden äquimolare Mengen an Dimethylbismutbromid und Natrium-Metallat in Cyclohexan umgesetzt. Die Umsetzung lieferte jedoch anstelle der erwarteten Dimethylbismutderivate zweifach metalliertes Bromo- und Methylbismutan sowie Bismuttrimethyl (Bi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Die Metall-Metalloidverbindungen wurden aufgrund ihrer kritischen Stabilität nur spektroskopisch in Lösung nachgewiesen. Für die Darstellung des Dimethylderivates haben die Autoren wegen der einheitlicheren Reaktionsweise das folgende Reaktionssystem empfohlen.

$$(C_5H_5)(CO)_3MH + Bi(CH_3)_3 \longrightarrow (C_5H_5)(CO)_3M-Bi(CH_3)_2 + CH_4$$

Das erste auch kristallgraphisch charakterisierte Molybdänbismutan wurde im Jahr 1987 von W. Clegg, A. Compton, R. J. Errington, C. C. Norman synthetisiert<sup>[5]</sup>. Der Komplex **2** entsteht bei der Reaktion von BiCl<sub>3</sub> mit Na[Mo(CO)<sub>2</sub>(CN<sup>t</sup>Bu)( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)], das durch die Reduktion des [Mo(CO)<sub>2</sub>(CN<sup>t</sup>Bu)( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]<sub>2</sub> mit Natriumamalgam hergestellt wird.

 $2 \operatorname{Na}[\operatorname{Mo}(\operatorname{CO})_2(\operatorname{CN^t}\operatorname{Bu})(\operatorname{C}_5\operatorname{H}_5)] + \operatorname{BiCl}_3 \longrightarrow \operatorname{BiCl}[\operatorname{Mo}(\operatorname{CO})_2(\operatorname{CN^t}\operatorname{Bu})(\operatorname{C}_5\operatorname{H}_5)]_2 + 2 \operatorname{NaCl}$ 

Im Festkörper besteht sie aus monomeren Molekülen, in dem das Bismut mit einem Chlorund zwei Molybdänatomen verbunden ist. Die Bindungslängen betragen Bi–Cl 2.610 Å und Bi–Mo 2.955 Å und liegen damit im Bereich der Einfachbindungen (die Summe der Kovalenzradien von Bismut und Molybdän beträgt 2.8 Å). Durch den Einfluss des einsamen Elektronenpaares am Bismut liegt dieses trigonal pyramidal vor. Die Summe der verzerrten Bindungswinkel beträgt 315.9°.



Abb. 1: Das BiCl[Mo(CO)<sub>2</sub>(CN<sup>t</sup>Bu)( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]<sub>2</sub>-Molekül in der Festkörperstruktur von 2

In vielen witeren Publikationen wurde über andere Verbindungen des Typs  $[BiX(ML_n)_2]$  (X = Halogen, ML<sub>n</sub> = 17-Elektronen Organoübergangsmetall-Fragment) berichtet. In fast allen Fällen ergab die Analyse eine Oligomerisierung im Festkörper durch intermolekulare X – Bi····X Wechselwirkungen, wobei der Koordinationszahl des Bismuts zunimmt. Es bilden sich dabei entweder cyklische Trimere (a) oder endlose Ketten (b) (Abb. 2).



**Abb. 2:**  $[{[Fe(CO)_2(\eta-C_5H_5Me)]_2BiCl}_3]$  (2a);  $[{Mo(CO)_3(\eta-C_5H_5)}_2BiCl]$  (2b)

Im Jahr 1992 ist der ionische Komplex  $[PPh_3(CH_2Ph)][BiCl_2\{Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)\}_2]$  (3) synthetisiert und röntgenstrukturanalytisch untersucht worden<sup>[6]</sup>. Die Verbindung entsteht bei der Reaktion:

$$[\operatorname{BiCl}\{\operatorname{Mo}(\operatorname{CO})_3(\operatorname{C}_5\operatorname{H}_5)\}_2] + [\operatorname{PPh}_3(\operatorname{CH}_2\operatorname{Ph})]\operatorname{Cl} \xrightarrow{\mathsf{THF}} [\operatorname{PPh}_3(\operatorname{CH}_2\operatorname{Ph})][\operatorname{BiCl}_2\{\operatorname{Mo}(\operatorname{CO})_3(\operatorname{C}_5\operatorname{H}_5)\}_2]$$
3



Abb. 3: Das  $[BiCl_2{Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)_2]}$ -Ion in Struktur von 3

Das Zentrum des Komplexes wird von einem BiCl<sub>2</sub>-fragment gebildet, an das zwei  $ML_n$ -Fragmente (Tricarbonylcyclopentadienylmolybdat) gebunden sind. Die Bi–Mo-Abstände betragen 2.987(1) und 3.023(1) Å und sind aufgrund des großen Platzbedarfes der Chloroliganden länger als die Standard-Einfachbindung.

Eine weitere bemerkungswerte Komplexverbindung, [PPN][BiCl<sub>3</sub>{Mo(CO)<sub>3</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)}] **4**, wurde aus den Verbindungen Na/K[Mo(CO)<sub>3</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] und [PPN][BiCl<sub>4</sub>] in THF hergestellt<sup>[7]</sup>.

Der kristalline Feststoff enthält zwei kristallographisch unabhängige [PPN]-Kationen und ein dimeres Dianion, dessen Grundgerüst als Anordnung zweier an der Basis kantenverknüpfter Pyramiden beschrieben werden kann, deren Spitzen auf gegenüberliegenden Seiten der Bi<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>-Fläche liegen, d. h. die Basispositionen sind mit Chloratomen und die Spitzen mit Tricarbonylcyclopentadienylmolybdatfragmenten besetzt. Die Bi–Cl-Bindungslängen liegen zwischen 2.570(4) Å und 2.667(5) Å, während die Bi–( $\mu$ )Cl-Bindungen länger sind und im Bereich von 2.849(5) – 3.046(4) Å liegen. Die Bi–Mo-Bindungslänge beträgt 2.954(2) Å.



Abb. 4: Struktur des  $[Bi_2Cl_6{Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)}_2]^2$ -Ions im Kristall von 4

#### 1.2 Organoübergangsmetallverbindungen des Antimons

Organoübergangsverbindungen des Antimons sind bereits intensiv erforscht worden. Erste Beispiele wurden schon im Jahr 1975 von W. Malisch und P. Panster erwähnt<sup>[8]</sup>. Die Autoren gewannen unter anderen die nachfolgend skizzierten Erkenntnisse zu Organoübergangsmetall-Antimonbromiden



Es hat sich gezeigt, dass die Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Form  $Cp(CO)_3M - ER_2$  (M = Fe, Cr, Mo, W; E = As, Sb, Bi) mit ihrer freien Donorfunktion eine ausgeprägte Tendenz zur Koordinationszahlerhöhung am Elementatom haben. Insbesondere bei Anwesenheit von Tetrahydrofuran-VIB-Metallpentacarbonylen zeigen viele Übergangsmetall-Antimonverbindungen mit einsamem Elektronenpaar eine Neigung zur Koordination an M(CO)<sub>5</sub>-Fragmente. Solche übergangsmetallsubstituierten Stibane zeigen bedingt durch die koordinative Absätigung eine erhebliche Zunahme ihrer Stabilität (thermisch, O<sub>2</sub>).



Abb. 5: Beispiel einer Übergangsmetall-Antimon-Halogenverbindung

Interessante strukturelle und physikalische Eigenschaften zeigen Verbindungen des Typs  $[L_nM]_2ER$ , die formal ein R–E-Fragment (E = P, As, Sb) als Brückenliganden zwischen zwei 16-Elektronen-Übergangsmetallfragmenten aufweisen. Das Elektronendefizit am Zentrum E des R–E-Sextettliganden wird durch Übergangsmetall<sub>(d\pi)</sub>-Hauptgruppenelement<sub>(p\pi)</sub>-Mehrfachbindungs-Anteile ausgeglichen. Zu den charakteristischen Eigenschaften solcher Komplexe gehört:

- 1. Trigonal-planare Koordination des Hauptgruppenelements<sup>[9, 10, 12]</sup>
- 2. Intensive Farbe, die auf das konjugierte 3-Zentren- $4\pi$ -Elektronen-System M E M zurückzuführen ist<sup>[9-11]</sup>
- 3. Hohe Reaktivität<sup>[13, 14]</sup>
- 4. Valenztautomerie

Die Isolierung solcher "Stibiniden"-Komplexe ist besonders schwierig. Oft sind sie als Zwischenprodukte auf dem Weg zu vielkernigen komplexen nachweisbar.

Ein Stibinidenkomplex  $RSb[M(CO)_5]_2$ , der als Intermediat bei der Umsetzung von  $RSbCl_2$ mit  $Na_2M_2(CO)_{10}$  entsteht<sup>[15]</sup>, zeigt eine Valenztautomerie (Schema 1).



Schema 1: Valenztautomere Formen A und B im Gleichgewicht

Das leere p-Orbital des trigonal planar koordinierten Antimonatoms (A) wird durch Rückbindung aus gefüllten Metall-d-Orbitalen abgesättigt. Die Verbindungen dieses Typs können bei Normalbedinungen unter Inertgas stabil sein. Sie wirken als Lewis-Säuren und bilden mit Basen B | Addukte, in denen das Elektronendefizit am Antimon durch Wechselwirkung mit der Lewi-Base B | ausgeglichen ist (Abb.6a).

Im Form B, die im Gleichgewicht über eine Umverteilung von Elektronen mit A steht, bilden zwei Metall-Zentren eine Bindung aus. Für den Elektronenhaushalt der Spezies werden dadurch zwei Elektronen gewonnen, die nun als einsames Elektronenpaar am Antimon des metallacyclischen Stibans <sup>[16, 17]</sup> B vorliegen.

Obwohl die Form B in Substanz nicht isoliert werden konnte, kann ihr Auftreten durch Verbindungsbildung unter Verwendung ihres einsamen Elektronenpaares bestätigt werden<sup>[18]</sup> (Abb. 6b).



**Abb. 6:** a) [ClSb{Cr(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>(thf)]

b)  $[ClSb{W(CO)_{5}}_{3}]$ 

## 1.3 Trifluoracetate von Elementen der Gruppe 15

#### 1.3.1. Antimon(III)-trifluoracetat (7)

Das Tris(trifluoracetat) des Antimons ist erstmals 1957 als farbloser, kristalliner Feststoff isoliert worden<sup>[19]</sup>. Es wurde durch die Reaktion des entsprechenden "Carbonats" oder Oxids mit Trifluoressigsäure in Gegenwart von Trifluoressigsäureanhydrid synthetisiert. Im Jahr 1980 haben D. P. Bullivant, M. F. A. Dove, und M. J. Haley Sb(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> durch

Umsetzung von Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Trifluoressigsäureanhydrid und anschließender Sublimation des Rohproduktes erhalten und eine Kristallstrukturanalyse von Einkristallen durchgeführt<sup>[20]</sup>. Es kristallisiert in der chiralen kubischen Raumgruppe P4<sub>3</sub>32 bzw. P4<sub>1</sub>32.



**Abb. 7:** Quasimolekulare Sb(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Einheit in kubischem 7 mit benachbarten Formeleinheiten (F-Atome sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen)

Das Antimonatom und die Sauerstoffatome in Primärkoordination sind pyramidal angeordnet. Das Sb-Atom und sein stereochemisch aktives einsames Elektronenpaar liegen auf einer dreizähligen Achse. Die drei Trifluoracetatgruppen fungieren als einzähnige Liganden und sind propellerförmig um die dreizählige Achse angeordnet. Die chiralen Moleküle sind im Festkörper zum enantiotropen Raumnetzverband verknüpft.

#### 1.3.2 Bismut(III)-trifluoracetat (8)

G. S. Fujioka und G. H. Cady haben im Jahr 1956 erstmals über einen Feststoff berichtet, der als Bismut(III)-trifluoracetat bezeichnet wurde<sup>[21]</sup>. Sie erhielten ihn bei der Reaktion von Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Trifluoressigsäure in Gegenwart von Trifluoressigsäureanhydrid. Fast zwanzig Jahre später gaben P. V. Radheshwar, R. Dev und G. H. Cady <sup>[22]</sup> an, die Verbindungen Na[Bi(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] und Bi(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> durch folgende Reaktionen erhalten zu haben. Das Trifluoressigsäureanhydrid wurde in beiden Fällen im Überschuss eingesetzt:

NaBiO<sub>3</sub> + 2 O(OCCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 
$$\longrightarrow$$
 NaBi[O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> + "1/2 O<sub>2</sub>"  
Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3 O(OCCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  $\longrightarrow$  2 Bi(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Das erste Trifluoracetat des Bismuts, dessen Existenz durch Strukturuntersuchungen abgesichert wurde, war das Trifluoressigsäure-Addukt  $Bi(O_2CCF_3)_3 \cdot CF_3COOH^{[23]}$ . Es wurde bei der von Fujioka und Cady beschriebenen Methode anstelle von reinem **8** erhalten<sup>[21]</sup>.

Die Synthese des solvatfreien Bismut(III)-trifluoracetats, Bi $(O_2CCF_3)_3$  (8), erfolgte in Anlehnung an die bereits oben erwähnten Methode. Aus dem offensichtlichen Produktgemisch der "Synthesereaktion" konnte durch langsame Sublimation bei 125°C grobkristallines Material von 8 in Form farbloser Nadeln hergestellt werden. Die Substanz Kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c^{[24]}$ .



# Abb. 8: Ausschnitt aus der Kettenstruktur und asymmetrische Einheit von Bismut(III)-trifluoracetat (8)

Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse zeigen, dass die Substanz im Festkörper aus supramolekularen Ketten besteht. Die Verknüpfung der quasi-molekularen Bausteine zu den Ketten erfolgt über "nichtkovalente" sekundäre Bismut-Sauerstoff-Bindungen. Das Bismutatom liegt in einer stark verzerrten pentagonal-bipyramidalen Umgebung, wobei sich das einsame Elektronenpaar stereochemisch bemerkbar macht. Zwei der Trifluoracetatliganden fungieren  $\mu_2$ -verbrückend; der dritte Ligand ist dreizähnig (chelatisierend und verbrückend) zwischen zwei Bismutatomen angeordnet (Abb. 8).

## 1.3.3 Bismut(II)-trifluoracetat (9)

Durch die Reduktion von Bismut(III)-trifluoracetat mit Bismutmetall entsteht gelboranges Bismut(II)-trifluoracetat (9)<sup>[25]</sup>. Das Produkt erhält man durch eine langsame Sublimation bei 120°C und es kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n.



Abb. 9: Bismut(II)-trifluoracetat-Molekül

Im Festkörper liegen Moleküle der Zusammensetzung  $Bi_2(O_2CCF_3)_4$  vor, deren vier Trifluoracetatgruppen als zweizähnig, verbrückende Liganden eine  $Bi_2$ -Hantel überspannen. Die Moleküle sind in zentrosymmetrischen Dreiergruppen angeordnet. Diese Verbindung stellt das erste solvatfreie reduzierte Hauptgruppenelement-Carboxylat dar, das kristallstrukturanalytisch charakterisiert werden konnte.

## 1.4 Molybdänverbindungen der Oxidationszahl V

Molybdän ist ein sehr bedeutendes Spurenelement in biologischen Systemen. Seine Besonderheit liegt in seiner Fähigkeit, unterschiedliche Oxidationszahlen anzunehmen und mit einer Vielzahl von Liganden Komplexe zu bilden.

Alle molybdänhaltigen Enzyme sind Redox-Enzyme: Xanthinoxydase<sup>[26]</sup>, Aldehydeoxydase<sup>[27]</sup>, Nitratreduktase<sup>[28]</sup> und Nitrogenase<sup>[29]</sup>. Milchxanthinoxydase katalysiert die Oxidation von Hypoxanthin und Xanthin zu Harnsäure in Niere und Leber. Sein Antitumoreffekt an Mäusen wurde von Haddaw<sup>[30]</sup> erforscht und es nimmt an der Freisetzung

von Eisen von den hepatischen Ferritinspeichern im Plasma teil<sup>[31]</sup>. Auch die Bedeutung der Stickstoffreduktion und der Stickstoffgewinnung aus der Luft darf nicht vergessen werden, da sie den Hauptweg der Stickstoffaufnahme für Pflanzen und Tiere ist.

Die Mo(V)-Komplexe sind schon seit vielen Jahren ein ertragreiches Forschungsgebiet. Das Molybdän hat eine ausgeprägte Tendenz dimere Einheiten zu bilden. Es existiert eine große Anzahl von Verbindungen, die folgendes Fragment enthalten:



Die erste kristallographisch untersuchte Verbindung, die das  $[Mo_2O_4]^{2+}$ -Ion enthält, ist im Jahr 1965 von F. A. Cotton und S. M. Morehouse veröffentlicht worden<sup>[32]</sup>. Die Verbindung BaMo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 5H<sub>2</sub>O (**10**) wurde durch Reaktion von H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[MoOCl<sub>5</sub>] synthetisiert. Die Substanz enthält binukleare  $[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$ -Anionen (Abb. 10) mit zwei oktaedrisch koordinierten Molybdänatomen. Die Oktaeder sind kantenverknüpft, in der Mitte des zentralen Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ringes verläuft zweizählige Drehachse. Die Mo–O<sub>t</sub>-Bindungslänge beträgt 1.70(3) Å, die Mo–O<sub>b</sub>-Bindungslänge demgegenüber jedoch 1.88(3) Å. Der Mo–Mo-Abstand beträgt 2.541 Å.



**Abb. 10:** Das  $[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O_2)_2]^2$ -Ion in **10** 

Der Bildungsmechanismus der Substanz ist ziemlich kompliziert. Die Literaturrecherche zeigte verschiedene Möglichkeiten und Mechanismusvorschläge im Zusammenhang mit der Herstellung von Mo(V)-Komplexen. Eine bedeutende Rolle kommt dabei der eingesetzten Säure und dem Sauerstoff zu.

Als Beispiele sollen folgende Reaktionswege präsentiert werden:

- [NH<sub>4</sub>]<sub>3</sub>[Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(HCO<sub>2</sub>)<sub>5</sub>] wurde durch annährende Absättigung von Ameisensäure mit Mo(OH)<sub>5</sub> erhalten und durch darauffolgende Neutralisation der überschüssigen Säure mit Ammoniumcarbonat<sup>[33]</sup>.
- 2. Durch die Redox-Reaktion von  $Mo(CO)_6$  mit  $Na_2MoO_2 \cdot 2H_2O$  und Trifluoressigsäureanhydrid gelangt man zu der Verbindung  $Na_4Mo_2O_2(O_2CCF_3)_{10} \cdot 4(CF_3COOH)^{[34]}$

#### 1.5 Supramolekulare Chemie

Supramolekulare Chemie ist ein Bereich der Chemie, der auch als "Chemie der nichtkovalenten Wechselwirkung" bezeichnet wird. Zu diesen Wechselwirkungen gehören unter anderem Wasserstoff-Brücken,  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, van der Waals-Kräfte und auch die koordinative Bindung. Durch die Bindung der Supramolekularen Verbindung entstehen sehr interessante Eigenschaften, die mehr als die Summe der Eigenschaften der Teile sind (kooperative Wechselwirkungen):

- Selektiver Transport/Einbau von Lösungsmitteln oder von Ionen in Kanälen,
- Metall-Metall-Wechselwirkungen, z. B. Aufbau magnetischer Domänen,
- Anisotrope optische, magnetische oder elektrische Eigenschaften

Bei der Analyse der räumlichen Beziehungen zwischen den supramolekularen Fragmenten in einem Kristall treten beispielweise folgende Alternativen auf:

- Translations- contra Inversionsstapelung von zweidimensionalen Fragmenten, wie Bändern und Blättern
- Packung von Fragmenten mit gleichen und entgegensetzten Chiralitätssinn, z. B. Helices
- 3) Topologisch unterschiedliche Verkettung von zwei- und dreidimensionalen Netzen
- Einheitliche contra gemischte Stapel aus planaren Donor- und Akzeptormolekülen in Strukturen von organischen Metallen<sup>[35, 36]</sup>

## 2. Problemstellung

Hauptziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese, Kristallstrukturanalyse und Thermolyse neuer Metallcarbonylkomplexe der Bismut- bzw. Antimontrifluracetate.

Bis jetzt wurde bei der Betrachtung der Chemie von Bismut- und Antimon-trifluoracetaten das Hauptaugenmerk auf Aren- bzw. Trifluoressigsäureaddukte gerichtet. Diese Arbeit soll Aufschluss über die Chemie von Heterometall-Komplexverbindungen mit Bismut- und Antimontrifluoracetatfragmenten geben.

In einem ersten Schritt eines dreistufigen Arbeitskonzeptes wird zunächst das Reaktionssystem Antimon-trifluoracetat / Übergangsmetallcarbonyl untersucht. Dabei soll der Reaktionsverlauf der Umsetzungen von Sb(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit Mo(CO)<sub>5</sub>(thf), W(CO)<sub>5</sub>(thf) und Na[Mo(CO)<sub>3</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] analysiert und die Kristallstruktur der dabei entstehenden neuen Verbindungen betrachtet werden.

Darauf folgt im zweiten Schritt das Studium des Reaktionssystems  $Bi_2(O_2CCF_3)_4$  / Übergangsmetallcarbonyl und der Kristallstruktur und Chemie des Heterometall-Komplexes. Anschließend wird die Thermolyse der neu hergestellten Verbindungen durchgeführt. Es ist bekannt, dass Bismutmolybdänoxide Anwendung als Katalysatoren für die Oxidation und Ammonoxidation von Alkenen finden. Es soll nachgeprüft werden, ob die hergestellten Verbindungen als Prekursoren zur Synthese neuer Katalysatoren dienen können.

## 3. Eigene Ergebnisse

## 3.1 Das Reaktionssystem Antimontrifluoracetat/Übergangsmetallcarbonyl

# 3.1.1 Eigenschaften und Festkörperstruktur von $[Mo(CO)_5][Sb(O_2CCF_3)\{Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)\}_2]$ (11)

#### 3.1.1.1 Reaktionsverlauf und spektroskopische Daten

Bei der Reaktion von Sb(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit Na[Mo(CO)<sub>3</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] in THF entsteht bei Raumtemperatur und in Gegenwart von Mo(CO)<sub>5</sub>(thf) die Verbindung 11. Die Bildung des dadurch erklärt werden, Komplexes kann dass Komplex sich zunächst der  $[Sb(O_2CCF_3)\{Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)\}_2]$  bildet, in dem das Antimonatom ein einsames Elektronenpaar besitzt. Das Antimonatom hat die Tendenz die Koordinationszahl zu erhöhen. Da sich in der Lösung auch Mo(CO)<sub>5</sub>(thf)-Moleküle befinden, in denen das THF-Molekül nur labil an das Molybdänatom gebunden ist, kann das einsame Elektronpaar des Antimonatoms mit der Mo(CO)5-Einheit in Koordination treten. Durch die koordinative Absättigung des Komplexes wird die Stabilität (O<sub>2</sub>, thermisch) erheblich erhöht<sup>[8]</sup>.

Sb(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 2 Na[Mo(CO)<sub>3</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] 
$$\xrightarrow{\text{THF / RT}}$$
  
[Sb(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>){Mo(CO)<sub>3</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)}<sub>2</sub>] + 2 CF<sub>3</sub>COONa

$$[Sb(O_2CCF_3)\{Mo(CO)_3(C_5H_5)\}_2] + Mo(CO)_5(thf) \xrightarrow{THF / RT}$$

$$[Mo(CO)_5][Sb(O_2CCF_3)\{Mo(CO)_3(C_5H_5)\}_2] + THF$$

$$11$$

#### IR – Spektroskopie von festem 11

In Abb. 11 ist das am Festkörper gemessene IR-Spektrum von Verbindung **11** dargestellt. Die hier angegebenen Bandenlagen wurden an einem Festkörper mit Hilfe der ATR-Technik

gemessen. Im IR-Spektrum sind bei solchen Komplexen vor allem die Banden der Valenzschwingungen der Carbonylgruppen von besonderem Interesse. Das Spektrum zeigt im besprochenen Bereich drei Banden bei 2065 cm<sup>-1</sup>(w) ( $A_1^{(2)}$ ), 2007 cm<sup>-1</sup>(m) (E) und 1943 cm<sup>-1</sup>(sh) ( $A_1^{(1)}$ ), die der [Mo(CO)<sub>5</sub>]-Einheit zuzuordnen sind.



Abb. 11: IR-Spektrum von  $[Mo(CO)_5][Sb(O_2CCF_3){Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)}_2]$  11

Die Carbonylbande mit der höchsten Wellenzahl stammt von der axialen Carbonylgruppe der Mo(CO)<sub>5</sub>-Einheit. Hier wird die Verschiebung zu großen Wellenzahlen von dem *trans*-ständigen Antimonliganden verursacht.

Von dem Spektrenbild im Bereich der Carboxylvalenzschwingungen kann man die Art der Koordination des Trifluoracetatliganden ablesen. Wie es im Kapitel 3.2.1.1 besprochen wird, können Acetat- bzw. Trifluoracetatliganden in verschiedener Weise an ein Metall-Atom gebunden werden, was sich in der Lage der Carboxylat-Banden äußert. Bei der Verbindung **11** beträgt die Differenz  $\Delta = v_{as}(CO) - v_s(CO)$  283 cm<sup>-1</sup>, was auf einen einzähnigen Trifluoracetatligand hindeutet, was auch die Röntgenströkturanalyse von Einkristallen der Verbindung **11** bestätigt hat.

In Tabelle 1 sind die IR-Daten einiger Vergleichsverbindungen angegeben. Die für diese Arbeit gemessenen Frequenzen der Carbonylschwingungen liegen in dem Bereich der angegebenen Literaturbeispiele.

	$\nu(CO)/cm^{-1}$			
Verbindung	Festkörper	Lösung	Literatur	
		2066 (s)	[37]	
$[(t\text{-}Bu_4Sb_4)Mo(CO)_5]$		1949 (vs)		
12		1939 (vs)		
	2050		[38]	
F <sub>3</sub> C Sb CF <sub>3</sub>	1986			
	1980			
oc 🕥	1974			
13				
		2048(w)	[39]	
		2015 (s)		
$[{Mo(CO)_3Cp}_2SbCl]$		1986 (m)		
14		1924 (s)		
		1902 (m)		
Mo"	2053 (m)		[40]	
Cp(CO) <sub>3</sub> Mo-Sb Sb-Mo(CO) <sub>5</sub>	2006 (m)			
Mo"	1916 (vst)			
Mo" = CpMo(CO) <sub>3</sub>	1865 (m)			
15	1833 (m)			
	2065 (m)		[41]	
$(CO)_5Mo-Sb[C(CH_3)]_3$	1943 (st)			
16	1912 (m)			

# Tab. 1: IR-Daten einiger Vergleichsverbindungen zu 11

#### 3.1.1.2 Molekülstruktur

Die Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen der Verbindung **11** ergab die monokline Raumgruppe  $P2_1$ , mit den Gitterkonstanten a = 9.202(2) Å, b = 15.738(2) Å, c = 10.525(1) Å,  $\beta = 102.78(3)^{\circ}$ . Tabelle 2 enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturlösung, in Tabellen 3, 4 sind die Bindungslängen und -winkel, in Tabelle 5 die Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter der Atome wiedergegeben.



Abb. 12: Packung der Moleküle in festem 11; Blickrichtung [1 0 0]



Abb. 13: Die asymmetrische Einheit der Struktur von 11

Im Festkörper von **11** liegen diskrete monomere Einheiten vor (Abb. 12), von denen bei entsprechender Wahl eine einzelne die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur repräsentiert (Abb. 13). Zentrales Strukturelement ist das Antimonatom, das tetraedrisch von einem Sauerstoffatom des Trifluoracetatliganden und drei Molybdänatomen umgeben ist. Wie schon bei der Analyse des IR-Spektrums behauptet worden ist, fungiert die Trifluoracetatgruppe als einzähniger Ligand mit C–O-Bindungslängen von 1.27(2) Å und 1.17(2) Å, die einer verkürzten Einfach- und einer verlängerten Doppelbindung entsprechen. Es ist noch anzumerken, dass der Trifluoracetatligand eine rotationsfehlgeordnete CF<sub>3</sub>-Gruppe besitzt und mit Splitlagen der Fluorpositionen verfeinert wurde.

Die Sb1–Mo1 und Sb1–Mo2-Bindungslängen sind mit 2.848(2) Å und 2.880(4) Å länger, als aus der Summe der Kovalenzradien zu erwarten wäre (2.70 Å:  $r_{Sb} = 1.40$  Å,  $r_{Mo} = 1.30$  Å).

Die Sb1–Mo3-Bindung mit 2.779(4) Å ist dagegen wesentlich kürzer und deutet auf einen sehr gut rückbindenden Liganden hin. Die Bindung ist fast ebenso kurz wie die in  $[Mo(CO)_5(SbPh_3)]$  gefundene mit 2.7560(4) Å <sup>[42]</sup>.

Alle Sb–Mo-Bindungslängen liegen in einem Bereich, der auch für andere Sb–Mo-Einfachbindung gefunden wird und sie weisen eine gute Übereinstimmung mit den für vergleichbare Verbindungen gefundenen Werten<sup>[39, 40, 42]</sup> auf.

Die drei Mo–Sb–Mo-Bindungswinkel von 116.1(1)°, 120.3(1)° und 114.1(1)° sind infolge des enormen Platzbedarfs der Liganden am Mo-Atom größer als der reguläre Tetraederwinkel 109.28°, wobei die drei Mo–Sb–O-Winkel von 104.4(6)°, 102.8(5)° und 92.9(3)° dementsprechend kleiner sind.



Abb. 14: Koordinationsfiguren zweier der drei kristallographisch unabhängigen Molybdänatome des Moleküls in 11 auf die Cyclopentadienylfläche

Die zwei Molybdänatome der [SbMo(CO)<sub>3</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]-Einheiten haben eine übliche unregelmäßige "four-legged piano stool" - Konfiguration, die für CpML<sub>4</sub>-Verbindungen typisch sind. Die Mo–C(O)-Bindungslängen liegen im Bereich von 1.52(9)(2) Å – 1.99(2) Å (Mo1) und 1.91(4) Å – 1.99(6) Å (Mo2), die Mo–C(Ring)-Abstände demgegenüber zwischen 2.23(2) Å und 2.35(3) Å. Die *trans*-Sb–Mo–C-Winkel betragen 124(3)° (Mo1), 127.7(10)° (Mo2), die *trans*-C–Mo–C dementsprechend 110.5(10)° und 113.2(13)°. Für beide kristallographisch unabhängigen [SbMo(CO)<sub>3</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]-Fragmente liegen die *cis* –Winkel zwischen 70° und 80°. Das Metall–Carbonyl-System kommt der linearen Anordnung mit mittleren Mo–C–O-Winkeln von 173.83° und C–O-Bindungslängen von 1.235 Å sehr nahe. Die hier angegebene Daten sind vergleichbar mit den bei der ähnlichen Verbindung [{Mo(CO)<sub>3</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)}<sub>2</sub>SbCl] gefundenen Werten<sup>[39]</sup>.

Das dritte Mo-Atom liegt in lokaler C<sub>4v</sub>-Symmetrie der (CO)<sub>5</sub>Mo-Einheit. Die Mo–C-Bindungslänge liegt zwischen 1.14(3) Å und 1.28(5) Å. Das Antimon bildet mit dem axialen CO-Liganden fast eine lineare Anordnung mit einem C<sub>ax</sub>–Mo–Sb-Winkel von 176.4(11)°.

Verbindung Nr.	11		
Empirische Formel	$SbMo_{3}O_{13}C_{23}F_{3}H_{10}$		
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	960.88		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>		
Gitterkonstanten	a = 9.202(2)  Å		
	<i>b</i> = 15.738(3) Å		
	c = 10.525(1) Å		
	$\beta = 102.78(3)^{\circ}$		
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1486.8(5)		
Zahl der Formeleinheiten	2		
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	2.146		
Kristallform, Kristallfarbe	zylindrisch, orange		
F(000)	912		
Messgerät, Strahlung und Wellenlänge	Stoe IPDS, $MoK_{\alpha}(0.71073 \text{ Å})$		
Messtemperatur [K]	293(2)		
Gemessene Reflexe	21295		
Messbereich [°]	1.98 <2θ<25.96		
Unabhängige Reflexe	2993		
Korrekturen	LP, num. Absorption		
Verfeinerte Reflexe	2993		
Parameter	381		
Restraints	1		
$R_1(F_o^2 > 2\sigma(F_o^2))^1$	0.0524		
$wR_2(all data)^2$	0.1314		
$GOOF(GOOF_{restrain})^3$	0.576		
$\Delta \rho_{\text{max.}} / \Delta \rho_{\text{min.}} [e \text{\AA}^{-3}]$	1.302 / -0.448		

## Tab. 2: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von der Verbindung 11

 ${}^{1}R_{1} = \Sigma ||F_{o}| - |F_{c}|| \Sigma |F_{o}|$   ${}^{2}wR_{2} = [\Sigma [w(F_{o}^{2} - F_{c}^{2})^{2}] / \Sigma [(wF_{o}^{2})^{2}]]^{1/2}$   ${}^{3}GOOF = S = \{\Sigma [w(F_{o}^{2} - F_{c}^{2})^{2}] / (n-p)\}^{1/2}$ 

2.153(10)
2.848(2)
2.880(4)
2.779(4)
1.99(2)
1.52(9)
1.82(4)
1.93(3)
1.99(6)
1.91(4)
1.91(4)
2.01(5)
1.81(7)
2.05(3)
1.87(3)
1.27(2)
1.17(2)
1.10(2)
1.45(9)
1.27(4)
1.20(3)
1.15(5)
1.24(4)
1.23(4)
1.14(4)
1.28(5)
1.14(3)
1.16(3)

# Tab. 3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in der Verbindung 11

O1-Sb1-Mo1	92.9(3)	C34-Mo3-Sb1	86.6(8)
O1-Sb1-Mo2	104.4(6)	C35-Mo3-Sb1	176.4(11)
O1-Sb1-Mo3	102.8(5)	O11-C11-Mo1	174(2)
Mo1-Sb1-Mo2	114.1(1)	O12-C12-Mo1	175(4)
Mo3-Sb1-Mo2	120.30(9)	O13-C13-Mo1	172(2)
Mo3-Sb1-Mo1	116.1(1)	O21-C21-Mo2	174(2)
C12-Mo1-C11	75(2)	O22-C22-Mo2	176(3)
C13-Mo1-C12	78(2)	O23-C23-Mo2	172(3)
C13-Mo1-C11	110.5(10)	O31-C31-Mo3	172(3)
C11-Mo1-Sb1	74.2(6)	O32-C32-Mo3	173(4)
C12-Mo1-Sb1	124(3)	O33-C33-Mo3	164(4)
C13-Mo1-Sb1	71.2(7)	O34-C34-Mo3	173(3)
C21-Mo2-C22	80.6(13)	O35-C35-Mo3	178(3)
C22-Mo2-C23	77.5(16)		
C23-Mo2-C21	113.2(13)		
C21-Mo2-Sb1	73.0(8)		
C22-Mo2-Sb1	127.7(10)		
C23-Mo2-Sb1	73.0(9)		
C31-Mo3-C32	89.2(17)		
C33-Mo3-C31	179.7(17)		
C31-Mo3-C34	90.1(13)		
C35-Mo3-C31	90.2(12)		
C33-Mo3-C32	90.9(17)		
C32-Mo3-C34	177.8(13)		
C35-Mo3-C32	92.0(15)		
C33-Mo3-C34	89.7(14)		
C33-Mo3-C35	89.5(16)		
C35-Mo3-C34	90.2(14)		
C31-Mo3-Sb1	88.1(8)		
C32-Mo3-Sb1	91.2(9)		
C33-Mo3-Sb1	92.2(14)	]	

 Tab. 4: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in der Verbindung 11

Atom	x/a	y/b	z/c	${\rm U_{eq}}^4$
Sb1	2997(1)	907(2)	6952(1)	57(1)
Mo1	4032(2)	960(2)	4595(1)	59(1)
Mo2	1968(3)	-740(2)	7561(3)	79(1)
Mo3	1630(3)	2373(2)	7588(3)	84(1)
O1	5214(11)	1004(15)	8149(11)	63(4)
O2	4530(14)	930(20)	10026(12)	96(5)
C1	5408(19)	990(20)	9379(16)	68(6)
C2	7105(12)	1058(16)	10055(14)	111(12)
F1	7666(13)	336(17)	10190(30)	270(20)
F2	7239(11)	1398(19)	11140(15)	205(16)
F3	7754(11)	1500(20)	9368(17)	230(20)
C11	1840(20)	1154(13)	4080(20)	70(8)
C06	1570(40)	-340(30)	9490(19)	98(14)
O21	5440(30)	-888(15)	8220(20)	114(7)
C01	4900(50)	200(20)	3120(30)	107(10)
O11	647(19)	1291(12)	3712(17)	104(7)
C31	1740(40)	2820(20)	5930(40)	111(13)
O22	390(30)	-446(18)	4630(20)	166(13)
C22	1110(40)	-530(20)	5770(30)	115(12)
O31	1910(20)	3189(15)	4940(30)	123(7)
C03	3960(30)	-285(16)	3510(20)	66(7)
C04	4640(50)	-438(14)	4890(50)	170(20)
C02	6180(30)	350(20)	4120(30)	110(10)
C07	1780(40)	-1170(30)	9600(40)	133(15)
O12	5650(20)	2420(14)	6290(20)	108(7)
C10	-280(30)	-920(30)	8120(30)	104(11)
033	1440(20)	1871(15)	10350(20)	122(8)
O23	2480(40)	-2470(20)	6270(30)	160(12)
C09	330(50)	-150(30)	8620(40)	119(12)

**Tab. 5:** Ortskoordinaten [x  $10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å<sup>2</sup> x  $10^3$ ] der Atome in **11** 

Atom	x/a	y/b	z/c	${\rm U_{eq}}^4$
C05	5870(40)	-30(20)	5190(30)	106(10)
O32	4770(30)	3130(20)	8890(30)	182(14)
C12	4930(20)	1810(20)	5670(30)	95(12)
C23	2240(40)	-1850(40)	6740(30)	137(17)
C33	1510(40)	1950(40)	9160(50)	170(30)
C32	3620(50)	2900(20)	8360(40)	143(17)
C21	4110(30)	-784(16)	7950(30)	75(7)
C08	710(70)	-1550(20)	8800(50)	180(30)
O34	-1390(20)	1397(16)	6368(19)	133(9)
O35	20(30)	3958(17)	8160(20)	138(9)
C35	610(30)	3350(20)	7930(30)	99(10)
C34	-360(30)	1800(20)	6770(30)	92(8)
O13	3830(30)	2456(19)	2860(30)	144(9)
C13	3850(50)	1720(40)	3680(90)	300(50)
H06A	2179	78	10059	118
H01A	4806	382	2215	128
H03A	3090	-566	2969	79
H04A	4263	-830	5466	208
H02A	7108	633	4049	132
H07A	2564	-1449	10247	159
H10A	-1255	-1008	7531	125
H09A	-135	408	8464	143
H05A	6558	-47	6045	127
H08A	558	-2166	8725	211

 ${}^{4}U_{eq} = (1/3)\Sigma_{i}\Sigma_{j}U_{ij}a_{i} \cdot a_{j} \cdot a_{i}a_{j}$ 

#### 3.1.1.3 Thermisches Verhalten

Um das thermische Verhalten der Verbindung **11** zu untersuchen wurde eine DSC/TG-Messung mit gekoppelter Massenspektrometrie durchgeführt und das Ergebnis ist in Abb. 15 präsentiert. Die Probe wurde mit der Geschwindigkeit von 5 K/min von 25°C bis 670°C aufgeheizt. Die Probe ändert dabei die Farbe von rot nach hell grau.



Abb. 15: Ergebnis der DSC/TG-Messung der Verbindung 11

Wie Abb. 15 zeigt beginnt die Zersetzung der Verbindung **11** bei 99.0°C mit der Abspaltung eines Cyclopentadienylliganden. Bis zu einer Temperatur von 240°C folgt die Freisetzung des zweiten Cp-Liganden und der ersten CO-Gruppe. Der endotherme Effekt bei 273.8°C wird dem Decarboxylierungsprozess zugeordnet. Die TG-Kurve zeigt bis 300°C einen massiven Massenverlust von insgesamt 47.7% der Gesamtmasse. Die theoretische Berechnung deutet auf die Abspaltung von zwei Cyclopentadienyl-Fragmenten, elf Carbonylliganden und eines, durch Decarbonylierung von Trifluoracetat entstandene, Kohlenmonoxid-Moleküls (48.96% d. Th.) hin.

Untersuchungen, die die thermische Zersetzung verschiedener Metall-trifluoracetate behandeln, suggerieren die Decarboxylierung als deren "primären" Zersetzungsprozess<sup>[43]</sup>.

$$CF_3COO^- \rightarrow CF_3^- + CO_2$$

Die Bildung des Kohlenmonoxides wird erklärt durch nachfolgende Reaktionsfolge

$$CF_3^- \longrightarrow CF_2^+ F^-$$
  
 $CF_2^+ CF_3COO^- \longrightarrow CF_3COF + CO + F^-$ 

Im Einklang damit, kann die Freisetzung des 12. Äquivalentes Kohlenmonoxid als Zersetzungsprodukt des Trifluoracetats gedeutet und der exotherme Effekt bei 281.0°C der Bildung einer neuen Verbindung zugeordnet werden.

Im Bereich von 300°C bis 670°C verliert die Probe weitere 12.62% der Gesamtmasse. Der in der DSC-Kurve beobachtete breite endotherme Peak kann die Massenänderung als langsame Sublimation der neuen Verbindung bzw. der neuen Verbindungen erklären.

Die abschließende IR-spektroskopische Untersuchung zeigt, dass nach der Thermolyse außer Mo und Sb keine organischen Reste mehr in der Probe vorhanden sind.



Abb. 16: IR-Spektren der Verbindung 11 vor (blau) und nach (rot) der DSC-Messung

3.1.2 Synthese, Struktur und Eigenschaften von  $[Na(thf)]_3[Mo_2O_4(O_2CCF_3)_5][Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)(O_2CCF_3)] (17)$ 

#### 3.1.2.1 Reaktionsablauf

Die Reaktion von Sb(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit Na[Mo(CO)<sub>3</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] in Gegenwart von W(CO)<sub>5</sub>(thf) in THF-Lösung führt bei Raumtemperatur nach einiger Zeit zu mikrokristallinem, braunem Pulver. Röntgenfluoreszenzanalyse sowie IR-spektroskopische Untersuchungen belegten, dass unter diesen Bedingungen der statt erwarteten Verbindung  $[W(CO)_5][Sb(O_2CCF_3){Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)}_2]$  eine oder mehrere andere Verbindungen erhalten wurden. Durch die Sublimation wurde W(CO)<sub>6</sub> aus der Probe isoliert, was anhand der IR-spektroskopischen Daten bestätigt wurde. Außerdem sind auch farblose, an der Luft instabile Kristalle eines Antimontrifluoracetats, rote Kristalle von  $[Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)]_2$  (18), dessen Struktur schon im Jahr 1957 analysiert wurde<sup>[44]</sup> (Abb. 17), und rotorange plättchenförmige Kristalle einer Verbindung, neuen  $[Na(thf)]_3[Mo_2O_4(O_2CCF_3)_5][Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)(O_2CCF_3)]$  (17), in der Probe vorhanden.



Abb. 17: Molekularstruktur von  $[Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)]_2$ 

Der Reaktionsverlauf ist ziemlich kompliziert und unerwartet. Das Ziel war, wolframpentacarbonylsubstituiertes  $[Sb(O_2CCF_3)\{Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)\}_2]$  zu bekommen. Anstatt zu Bildung dieser Verbindung ist es zur Oxidation des Mo<sup>0</sup> zu Mo<sup>V</sup> gekommen. Dabei können zwei Aspekte eine wesentliche Rolle spielen: einerseits der Sauerstoff, anderseits die Trifluoracetatliganden.

Bereits bei moderaten Temperaturen kommt es zur folgenden Reaktion:

$$2 \operatorname{Sb}(O_2 \operatorname{CCF}_3)_3 \longrightarrow \operatorname{Sb}_2 O(O_2 \operatorname{CCF}_3)_4 + O(O \operatorname{CCF}_3)_2$$

Es entsteht ein oxoligandhaltiges basisches Carboxylat<sup>[24]</sup> und Trifluoressigsäureanhydrid. Es ist bekannt, dass die Verbindung Mo(CO)<sub>6</sub> mit Trifluoressigsäure zu Mo<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> reagiert. Die Anwesenheit von Sauerstoff-Molekülen führt zur teilweisen Spaltung der Mo–Mo-Mo-Mehrfachbindung und zur weiteren Oxidation der Mo-Atoms und im Endeffekt bildet sich ein  $[Mo_2O_4(O_2CCF_3)_5]^{3-}$ -Ion.

#### 3.1.2.2 Molekülstruktur

Der Komplex 17 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\overline{1}$  mit den Zellkonstanten a = 13.390(3) Å, b = 13.810(3) Å, c = 15.250(3) Å,  $\alpha = 73.15(3)^{\circ}$ ,  $\beta = 70.06(3)$  und  $\gamma = 87.49(3)^{\circ}$ .

Der Festkörper besteht aus supramolekularen Ketten, die eine nahezu ideale räumliche Organisation aufweisen. Abb. 18 dokumentiert den prinzipiell schichtartigen Aufbau der Substanz. Es ist eine Anordnung von kettenförmigen, polymeren Einheiten erkennbar, wobei die Kettenfortpflanzung entlang der kristallographischen *b*-Achse erfolgt. Die Ketten werden durch  $[Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)(O_2CCF_3)]$ -Einheiten zusammengehalten. Außerdem treten zwischen den Ketten schwache van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den CF<sub>3</sub>-Gruppen und den Wasserstoffatomen der Cyclopentadienylringe bzw. THF-Moleküle auf.


Abb. 18: Anordnung der supramolekularen Ketten im Festkörper von 17



Abb. 19: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von der Verbindung 17, mit hervorgehobenen [Mo(CO)<sub>3</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)]-Fragmenten, die die Ketten miteinander verbinden (ohne H-Atome); Blickrichtung [1 0 0]

Den Zusammenhang von Kettenaufbau und asymmetrischer Einheit der Kristallstruktur verdeutlicht Abb. 19. Zwei Natriumatome (Na3a und Na3b) liegen auf Inversionszentren, die das kettenaufbauende Symmetrieelement sind. In einer weiteren Betrachtungsweise sind die supramolekularen Kettenstränge durch ein "Rückgrat" aus zick-zack-förmig angeordneten quasimolekularen Einheiten zu beschrieben, die durch Natriumatome verknüpft sind.



Abb. 20: Quasimolekulare  $[Na(thf)]_3[Mo_2O_4(O_2CCF_3)_5][Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)(O_2CCF_3)]$ -Einheit in der Verbindung 17

Abb. 20 stellt die asymmetrische Einheit der Struktur dar. Das zentrale Fragment des "Moleküles" ist das  $[Mo_2O_4(O_2CCF_3)_5]^{3-}$ -Ion, daran gebunden sind drei Natrium-Kationen, an denen insgesamt drei THF-Liganden koordiniert sind. Ergänzt wird die Anordnung durch ein  $[Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)(O_2CCF_3)]$ -Fragment.

#### Koordination der Molybdänatome

Im Oxomolybdat-Anion liegt das Molybdän in der Oxidationszahl V vor. Wie schon erwähnt worden ist, hat Mo<sup>V</sup> eine Tendenz zu Bildung dimerer Bausteine. Die meisten dieser Dimere weisen ein oder zwei verbrückende Sauerstoffatome auf<sup>[45]</sup>. Allerdings sind auch einzelne Strukturen bekannt, in denen zwei Molybdänatome durch einen zusätzlichen, brückenbildenden Alkoxo-oder Carboxylatoliganden<sup>[46, 47, 48]</sup> insgesamt dreifach verbrückt sind.



**Abb. 21:** Das  $[Mo_2O_4(O_2CCF_3)_5]^{3-}$ -Ion in **17** 

Wie Abb. 21 verdeutlicht liegt jedes Molybdänatom des Oxomolybdat-Ions von **17** in der Mitte eines verzerrten Oktaeders von Sauerstoffatomen. Auf den Ecken der Oktaeder liegen jeweils zwei verbrückende ( $O_b$ ) und ein terminaler ( $O_t$ ) Oxoligand, sowie drei Sauerstoffatome von einem verbrückenden und zwei einfach-koordinierten Trifluoracetatliganden. Die entsprechenden Mo–O-Bindungslängen sind in Tabelle 7 aufgeführt. Die beobachteten Werte weichen von den Werten für ein regelmäßiges Oktaeder erheblich ab. Das gefundene Abweichungsmuster wurde schon für früher erforschte Komplexe beschrieben<sup>[46, 50]</sup>. Die zwölf Bindungswinkel, die in einem regelmäßigen Oktaeder alle 90° betragen würden, liegen hier zwischen 78.6(2)° und 106.7(2)° für Mo(1) und zwischen 78.8(2) und 106.4(2)° für Mo(2). Die Winkel zwischen den kurzen Mo–O-Bindungen, die die Atome O4, O3, O5, O6 einbeziehen, sind die größten. Dies ist nicht ungewöhnlich und erklärbar durch die größere O···O Abstoßung zwischen Sauerstoffatomen mit kurzen Abständen zum Metallatom<sup>[32]</sup>. Die Mo–O-Bindungslängen betragen 1.598(5) – 2.342(5) Å. Die Mo–O<sub>t</sub>-Abstände von 1.598(5) Å und 1.628(5) Å in **17** ähneln dem Mo–O<sub>t</sub>-Abstand im [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)OCS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MoO]<sub>2</sub>O mit 1.65 Å <sup>[49]</sup> und sind kürzer, als im [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(CHO<sub>2</sub>)<sub>5</sub>]<sup>3-</sup>-Ion mit dem Wert 1.695(2) Å<sup>[50]</sup>.

F. A. Schröder<sup>[51]</sup> hat die große Anzahl von verschiedenen Mo-Komplexen, die O<sub>t</sub>-Liganden besitzen, in zwei Gruppen aufgeteilt. In der ersten Gruppe befinden sich Komplexe, die Liganden wie P, S, Cl aufweisen. Die mittlere Mo–O<sub>t</sub>-Bindungslänge liegt bei 1.62 Å. Demgegenüber umfasst die zweite Gruppe Verbindungen mit stark gebundenden Liganden wie N, O, F (mit d $\pi$  - p $\pi$  Wechselwirkung), die die  $\pi$ -Bindung schwächen. Als Beispiel kann die Verbindung MoO<sub>3</sub> mit der Mo–O<sub>t</sub>-Bindungslänge von 1.671(8) Å genannt werden<sup>[52]</sup>. Die Verkürzung der Mo–O<sub>t</sub>-Bindung in der Verbindung **17** kann dadurch erklärt werden, dass die Elektronendichte der freien Elektronenpaare der O-Atome in die Mo–O-Bindung einbezogen wird. Dieser Effekt kann entweder durch hochelektronegative Atome wie F oder durch positiv geladene Partner erzeugt werden<sup>[53, 54]</sup>. Der genaue Mechanismus ist noch nicht vollständig aufgeklärt worden. Die Anwesenheit von drei Na<sup>+</sup>-Ionen in der Nähe des [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>3-</sup>-Ions führt zu einer Verkürzung der Mo–O<sub>t</sub>-Bindung um 0.04 Å im Vergleich zu den Literaturdaten.

Die Mo1–O1 und Mo2–O2-Abstände der Trifluoracetatliganden sind mit 2.325(5) und 2.342(5) Å, aufgrund des *trans*-Einflusses der terminalen Oxoliganden größer als es für eine Mo–O-Einfachbindung zu erwarten wäre. Die Bindungen sind auch länger, als die in der Literatur gefundenen Werte von 2.302(2) Å im  $[Mo_2O_4(CHO_2)_5]^{3-}$ -Anion<sup>[50]</sup> und 2.277(7) Å, 2.335(6) Å im  $[Mo_2O_4(MeCO_2)(NCS)_4]^{3-}$ -Anion<sup>[46]</sup>.



**Abb. 22:** Das  $[Mo_2O_4(O_2CCF_3)_5]^{3-}$ -Ion mit graphischer Darstellung der Mo1–O3–O4 und Mo2–O3–O4-Flächen

Die Mo–O-Bindungslängen im zentralen Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fragment in **17** liegen bei 1.910(4) und 1.930(4) Å. Der viergliedrige Ring ist nicht planar, sondern entlang einer Geraden durch die zwei überbrückenden O-Atome gefaltet. Der Diehedralwinkel beträgt ca. 160° und ist damit vergleichbar mit dem in der Struktur von [NH<sub>3</sub>]<sub>3</sub>[Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(CHO<sub>2</sub>)<sub>5</sub>] gefundenen Wert von 162.6°<sup>[50]</sup>. Cotton und Morehouse<sup>[32]</sup> haben diese Nicht-Planarität des Ringes auf die Anwesenheit der Mo–Mo-Bindung zurückgeführt. Durch das Ausscheren aus der Ebene muss trotz kurzen Mo–Mo-Abstand weder die Mo–O-Bindung übermäßig verlängert noch der O–Mo–O-Winkel erweitert werden.

Die Molybdänatome sind siebenfach koordiniert, denn es gibt eine direkte Mo-Mo Bindung zwischen benachbarten Atomen. Zusammen mit den zwei Oxo-Brücken bewirkt diese Metall-Metall-Bindung die Spin-Kopplung und den Diamagnetismus des Komplexes.

Es ist zu erwarten, dass einkernige Molybdänkomplexe der Oxidationzahl +V aufgrund des ungepaarten 4d-Elektrons paramagnetisch sein sollten. Man kann den Diamagnetismus der zweikernigen Mo(V)-Verbindungen mit zwei Mechanismen erklären:

- Superexchangekopplung durch die verbrückenden Sauerstoffatome

- direkte Metall–Metall-Wechselwirkung

Der kurze Mo–Mo-Abstand von nur 2.540(1) Å legt nahe, dass die direkte Wechselwirkung der dominierende Prozess ist. Eine Wechselwirkung von solcher Stärke muss als Metall-Metall-Bindung betrachtet werden. Der gefundene Abstand ähnelt der Bindungslänge in der vergleichbaren Struktur von [NH<sub>3</sub>][Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(CHO<sub>2</sub>)<sub>5</sub>], in der ein Wert von 2.549(5) Å vorliegt. Er ist aber länger als der im [Mo(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-Dimer mit 2.11 Å<sup>[55]</sup> und kürzer als der im [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>-Dimer mit 3.22 Å<sup>[56]</sup> gefundene Abstand.

#### Koordination der Natriumatome

In der asymmetrischen Einheit der Struktur befinden sich vier Na-Atome, wobei Na3a und Na3b auf einem Inversionszentrum liegen und damit in halber Besetzung zur Einheit zählen. Beide sind sechsfach durch die Trifluoracetatliganden koordiniert. Drei  $(O_2CCF_3)^-$ -Gruppen stammen aus einem [Na(thf)]<sub>3</sub>[Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>5</sub>][Mo(CO)<sub>3</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)]-Molekül und drei aus dem anderen.



Abb. 23: Umgebung der Na3a- und Na3b-Atomen

Na1 (Abb. 24) liegt in einer verzerrten quadratisch-pyramidalen Umgebung. Es ist an ein Mo-Mo-verbrückendes Sauerstoffatom des  $Mo_2O_2$ -Ringes gebunden und außerdem durch ein THF-Molekül und drei Trifluoracetatliganden koordiniert. Die zwei einzähnigen Trifluoracetat-Gruppen des  $[Mo_2O_4(O_2CCF_3)_5]^3$ -Ions, sind über eine schwache Bindung zusätzlich an das Na1 koordiniert. Der dritte Trifluoracetatligand verknüpft nebeneinander liegende Ketten von **17**, die entlang der kristallographischen *c*-Achse übereinander gestapelt sind (Abb. 19). Die Na–O-Bindungslängen liegen zwischen 2.281(9) Å und 2.375(6) Å. Die verzerrten Winkel liegen zwischen 77.1(2)° und 151.1(3)°.



Abb. 24: Die Umgebung des Na1-Atoms

Na2 (Abb. 25) ist durch sechs Sauerstoffatome verzerrt oktaedrisch umgeben. Wie Na1 ist auch Na2 an das verbrückende O-Atom des  $Mo_2O_4$ -Fragments gebunden. Zwei andere O-Atome stammen aus zwei Trifluoracetat-Gruppen des Molybdän-Dimers, zwei aus zwei THF-Molekülen und eins aus einer Carbonyl-Gruppe. Wie es schon bei der Struktur von **20** beobachtet ist, tritt auch in diesem Fall eine recht schwache (2.893(7) Å) Wechselwirkung zur Carbonyl-Gruppe des [Mo(CO)<sub>3</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)]-Fragmentes auf. Das gesamte Na2–O-Bindungslängen Spektrum reicht von 2.230(8) Å bis 2.893(7) Å.



Abb. 25: Die Umgebung des Na2-Atoms

## Das $[Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)(O_2CCF_3)]$ -Fragment

Wie im vorherigen Kapitel erwähnt es schon worden ist, liegt das  $[Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)(O_2CCF_3)]$ -Fragment zwischen zwei in *c*-Richtung gestapelten Schichten. Das Molybdänatom befindet sich in der "Klavierstuhl-Konfiguration". Der trans-Winkel C032–Mo3–O31 beträgt 139.5(3)°, demgegenüber ist der zweite trans-Winkel mit 107.7(4)° kleiner. Die cis-Winkel liegen zwischen 75.4(3) und 76.9(4)°. Die kürzeste Mo-C-Bindung zu einer Carbonylgruppe liegt trans zum (O2CCF3)-Liganden. Das Carbonylliganden finden sich mit normalen C-O-Abständen von ca. 1.150 Å und Mo-C-O-Winkeln von ca.177.72° in gewöhnlicher Bindungssituation.



**Abb. 26:** Projektion des  $[Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)(O_2CCF_3)]$ -Fragmentes auf die Fläche des Cyclopentadienylringes

Verbindungen des Typs ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)M(CO)<sub>3</sub>X (mit M = Mo, W; X = Br, Cl) sind bekannt und entstehen entweder als Nebenprodukte bei verschiedenen Reaktionen oder durch gezielte Synthese wie zum Beispiel<sup>[57]</sup>:

$$Mo(CO)_6 \longrightarrow [CpMo(CO)_3][Na^+] \longrightarrow CpMo(CO)_3H \longrightarrow CpMo(CO)_3CI$$

#### 3.1.2.3 IR-spektroskopie

Das Festkörper-IR-Spektrum von **17** ist in Abb. 27 dargestellt. Im Bereich der Valenzschwingungen der Carbonylgruppen sind zwei scharfe Banden bei 2064 cm<sup>-1</sup> und 1979 cm<sup>-1</sup> und zwei in Form von Schultern bei 1963 und 1926 cm<sup>-1</sup> zu beobachten. Sehr interessant ist auch der Bereich der asymmetrischen und symmetrischen CO-Valenzschwingungen der Carboxylatgruppen. Er ist ziemlich kompliziert und deutet auf uneinheitlich koordinierte Trifluoracetatliganden hin. Die Banden bei 1646 cm<sup>-1</sup> und 1460 cm<sup>-1</sup> mit  $\Delta = v_{as}(CO) - v_s(CO)$  von 186 cm<sup>-1</sup> sind zweizähnigen, verbrückenden Trifluoracetatliganden, die den Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ring überspannen, zuzuordnen. Diese Differenz ist um 35 cm<sup>-1</sup> größer als im Falle von Mo<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ( $\Delta = 133$  cm<sup>-1</sup>), bei dem alle zweizähnigen Trifluoracetate verbrückend an

die  $Mo_2$ -Einheit koordiniert sind. Die Erhöhung des  $\Delta$ -Wertes kann durch die Verlängerung der Mo-Mo-Bindung und durch zusätzliche, schwache sekundäre Bindungen der O-Atome an die Na-Atome erklärt werden.



Abb. 27: IR-Spektrum von festem 17 (ATR-Messung)



Abb. 28: IR-Spektrum von der Verbindung 17 (Messung auf KBr-Fenstern)

Der  $\Delta$ -Wert von ca. 200 cm<sup>-1</sup>, der sich anhand der Banden bei 1683 und 1419 cm<sup>-1</sup> ablesen lässt, zeigt die zweizähnige, verbrückende Natur des Carboxylatliganden an, der zwei Ketten miteinander verbindet. Auf der einen Seite ist der Ligand mit dem Mo-Atom verbunden und auf der anderen Seite mit dem Na-Atom. Dabei sind beide Bindungslängen fast identisch (mit einem Unterschied von ca. 0.003 Å).

## Tab. 6: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von 17

Verbindung Nr.	17
Empirische Formel	$Mo_3Na_3O_{22}C_{32}F_{18}H_{29}$
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	1464.34
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	PĪ
Gitterkonstanten	a = 13.390(3) Å
	b = 13.810(3) Å
	c = 15.250(3) Å
	$\alpha = 73.15(3)^{\circ}$
	$\beta = 70.06(3)^{\circ}$
	<i>γ</i> = 87.49(3)°
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	2532.3(9)
Zahl der Formeleinheiten	2
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.920
Kristallform, Kristallfarbe	Plättchen, rot
F(000)	1436
Messgerät, Strahlung und Wellenlänge	Stoe IPDS, MoK <sub><math>\alpha</math></sub> (0.71073 Å)
Messtemperatur [K]	233
Gemessene Reflexe	36915
Messbereich [°]	$2.13 < 2\theta < 26.36$
Unabhängige reflexe	9454
Korrekturen	LP
Verfeinerte Reflexe	9454
Parameter	706
Restraints	0
$R_1(F_o^2 > 2\sigma(F_o^2))^1$	0.0491
$wR_2(all data)^2$	0.1153
$GOOF(GOOF_{restrain})^3$	0.711
$\Delta \rho_{max.} / \Delta \rho_{min.} [eA^{-3}]$	0.867 / -0.514

 ${}^{1}R_{1} = \Sigma ||F_{o}| - |F_{c}|| \Sigma |F_{o}|$   ${}^{2}wR_{2} = [\Sigma [w(F_{o}^{2} - F_{c}^{2})^{2}] / \Sigma [(wF_{o}^{2})^{2}]]^{1/2}$   ${}^{3}GOOF = S = \{\Sigma [w(F_{o}^{2} - F_{c}^{2})^{2}] / (n-p)\}^{1/2}$ 

Mo1-O5	1.598(5)	Na1-O12	2.336(8)
Mo1-O4	1.910(4)	Na1-O4	2.375(6)
Mo1-O3	1.915(5)	Na2-O2A	2.230(8)
Mo1-O11	2.117(6)	Na2-O3A	2.283(7)
Mo1-O13	2.121(5)	Na2-O3	2.321(5)
Mo1-O1	2.325(5)	Na2-O14	2.380(7)
Mo1-Mo2	2.540(1)	Na2-O24	2.383(7)
Mo2-O6	1.628(5)	Na2-O031	2.893(7)
Mo2-O4	1.913(5)	Na3B-O2	2.351(4)
Mo2-O3	1.930(4)	Na3B-O21	2.437(5)
Mo2-O23	2.105(5)	Na3B-O23	2.555(5)
Mo2-O21	2.132(5)	Na3A-O1	2.367(4)
Mo2-O2	2.342(5)	Na3A-O13	2.501(5)
Mo3-C032	1.939(10)	Na3A-O11	2.530(6)
Mo3-C033	1.981(11)	C031-O031	1.136(9)
Mo3-C031	2.011(10)	C032-O032	1.149(9)
Mo3-O31	2.136(6)	C033-O033	1.161(10)
Na1-O1A	2.281(9)		
Na1-O32	2.294(8)	1	
Na1-O22	2.313(7)	1	

 Tab. 7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in Verbindung 17

O5-Mo1-O4	106.7(2)	C033-Mo3-O31	84.5(3)
O5-Mo1-O3	105.7(2)	C031-Mo3-O31	76.6(3)
O4-Mo1-O3	95.4(2)	O031-C031-Mo3	178.5(8)
O5-Mo1-O11	98.4(3)	C031-O031-Na2	141.0(7)
O4-Mo1-O11	86.8(2)	O032-C032-Mo3	178.8(9)
O3-Mo1-O11	154.0(2)	O033-C033-Mo3	175.9(8)
O5-Mo1-O13	96.4(2)	O1A-Na1-O32	111.4(3)
O4-Mo1-O6	154.3(2)	O1A-Na1-O22	98.0(3)
O3-Mo1-O13	88.8(2)	O32-Na1-O22	86.7(3)
O11-Mo1-O13	78.6(2)	O1A-Na1-O12	105.2(4)
O5-Mo1-O1	168.7(2)	O32-Na1-O12	100.4(3)
O4-Mo1-O1	81.6(2)	O22-Na1-O12	151.1(3)
O3-Mo1-O1	80.7(2)	O1A-Na1-O4	114.2(3)
O6-Mo2-O4	106.4(2)	O32-Na1-O4	133.3(2)
O6-Mo2-O3	106.3(2)	O22-Na1-O4	77.7(2)
O4-Mo2-O3	94.9(2)	O12-Na1-O4	77.1(2)
O6-Mo2-O23	96.7(2)	O2A-Na2-O3A	141.6(3)
O4-Mo2-O23	154.2(2)	O2A-Na2-O3	109.5(3)
O3-Mo2-O23	89.3(2)	O3A-Na2-O3	108.9(2)
O6-Mo2-O21	99.1(2)	O2A-Na2-O14	97.7(3)
O4-Mo2-O21	86.8(2)	O3A-Na2-O14	91.2(3)
O3-Mo2-O21	152.7(2)	O3-Na2-O14	80.2(2)
O6-Mo2-O2	170.7(2)	O2A-Na2-O24	93.7(3)
O4-Mo2-O2	80.2(2)	O3A-Na2-O24	91.7(3)
O3-Mo2-O2	78.8(2)	O3-Na2-O24	77.9(2)
Mo1-O3-Mo2	87.6(2)	O14-Na2-O24	157.7(2)
Mo1-O4-Mo2	83.3(2)	O2A-Na2-O031	71.0(3)
C032-Mo3-C033	76.9(4)	O3A-Na2-O031	75.8(2)
C032-Mo3-C031	75.4(3)	O3-Na2-O031	153.7(2)
C033-Mo3-C031	107.7(4)	O14-Na2-O031	73.8(2)
C032-Mo3-O31	139.5(3)	O24-Na2-O031	128.3(2)

 Tab. 8: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in Verbindung 17

O2´-Na3B-O2	180.0	01-Na3A-01´	180.0(1)
O2´-Na3B-O21´	69.0(1)	O1-Na3A-O13´	113.2(2)
O2-Na3B-O21´	110.9(1)	O1´-Na3A-O13´	66.7(2)
O2´-Na3B-O21	110.9(1)	O1-Na3A-O13	66.7(1)
O2-Na3B-O21	69.0(1)	O1´-Na3A-O13	113.2(2)
O21´-Na3B-O21	180.0(2)	O13´-Na3A-O13	180.0(2)
O2´-Na3B-O23´	67.5(2)	01-Na3A-011´	113.6(2)
O2-Na3B-O23´	112.4(2)	01´-Na3A-011´	66.3(2)
O21´-Na3B-O23´	64.8(2)	O13-Na3A-O11	64.4(2)
O21-Na3B-O23´	115.1(2)	O13-Na3A-O11	115.5(2)
O2´-Na3B-O23	112.3(2)	O1-Na3A-O11	66.3(2)
O2-Na3B-O23	67.5(2)	O1-Na3A-O11	113.6(2)
O21´-Na3B-O23	115.1(2)	O13´-Na3A-O11	115.5(2)
O21-Na3B-O23	64.8(2)	O13´-Na3A-O11	64.4(2)
O23´-Na3B-O23	180.0(2)	O11´-Na3A-O11	180.0
O2´-Na3B-Mo2´	43.0(1)		

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}^{4}$
Mo1	6931(1)	8263(1)	138(1)	42(1)
Mo2	6931(1)	6415(1)	164(1)	39(1)
Mo3	7525(1)	8892(1)	4866(1)	49(1)
Na1	8819(2)	7975(2)	-2237(2)	62(1)
Na2	6492(2)	6616(2)	2699(2)	56(1)
Na3B	5000	5000	0	53(1)
Na3A	5000	10000	0	62(1)
O4	7203(4)	7645(3)	-885(4)	44(1)
03	6305(4)	7060(3)	1177(3)	40(1)
O6	8084(4)	6065(4)	237(4)	54(1)
O5	8059(4)	8473(4)	213(4)	60(2)
O11	6882(5)	9647(4)	-905(4)	56(2)
O12	8376(6)	9593(5)	-2099(5)	77(2)
C11	7584(9)	9977(7)	-1738(7)	57(2)
C12	7393(11)	11004(8)	-2355(7)	81(3)
F1	6443(6)	11336(4)	-1978(4)	97(2)
F2	8063(6)	11678(4)	-2501(5)	128(3)
F3	7458(6)	10940(5)	-3236(4)	124(2)
O13	6050(4)	9133(4)	1051(4)	53(2)
O14	6430(5)	8405(5)	2394(4)	66(2)
C13	6016(7)	9039(6)	1916(7)	50(2)
C14	5449(10)	9840(9)	2360(9)	86(4)
F4	4823(5)	10345(4)	1904(4)	97(2)
F5	4915(7)	9491(6)	3262(5)	157(4)
F6	6163(7)	10527(5)	2287(6)	148(3)
O21	6844(4)	5663(4)	-848(4)	47(1)
O22	8339(5)	6321(5)	-2058(4)	68(2)
C21	7512(6)	5824(6)	-1703(6)	42(2)
C22	7260(7)	5292(8)	-2350(8)	65(3)

**Tab. 9:** Ortskoordinaten [x 10<sup>4</sup>] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>] der Atome in **17** 

Atom	x/a	y/b	z/c	${\rm U_{eq}}^4$
F7	7919(4)	4625(5)	-2563(5)	108(2)
F8	7283(5)	5954(5)	-3185(4)	96(2)
F9	06295(4)	4835(4)	-1944(4)	70(1)
O23	6053(4)	5058(3)	1102(4)	43(1)
O24	6339(5)	5003(4)	2467(5)	66(2)
C23	5999(6)	4665(6)	1974(7)	46(2)
C24	5473(8)	3599(7)	2443(8)	67(3)
F10	4932(4)	3365(3)	1954(4)	81(2)
F11	4828(5)	3479(4)	3346(4)	95(2)
F12	6185(5)	2926(4)	2493(5)	113(2)
O2	05215(4)	6645(3)	90(4)	40(1)
01	05228(4)	8276(3)	57(4)	42(1)
C15	4807(6)	7486(6)	74(6)	43(2)
C16	3708(7)	7535(8)	105(10)	70(3)
F13	3047(5)	7216(7)	1056(7)	159(3)
F14	3401(5)	6925(6)	-210(6)	155(4)
F15	3358(5)	8366(5)	-96(8)	166(4)
O31	8730(5)	7851(4)	5000(5)	64(2)
O32	9207(5)	8262(5)	6120(5)	82(2)
C31	9260(7)	7770(8)	5542(8)	68(3)
C32	10094(10)	7017(12)	5360(11)	102(4)
F16	9755(7)	6166(6)	5532(8)	172(5)
F17	10566(7)	6859(8)	6028(8)	195(4)
F18	10815(7)	7297(8)	4571(7)	237(6)
C031	7080(7)	7713(7)	4530(6)	61(2)
O031	6833(5)	7060(5)	4320(5)	87(2)
C032	5986(8)	8902(6)	5266(7)	58(2)
O032	5074(5)	8894(4)	5518(5)	73(2)
C033	7075(7)	8536(7)	6306(8)	61(2)
O033	6801(5)	8388(5)	7145(5)	77(2)
C01	7445(10)	10363(8)	3755(9)	84(3)
C02	8382(13)	9916(8)	3313(8)	101(4)

Atom	x/a	y/b	z/c	${\rm U_{eq}}^4$
C03	9026(8)	9947(8)	3843(11)	99(4)
C04	7545(11)	10591(7)	4512(10)	93(4)
C05	8472(10)	10356(8)	4594(10)	90(4)
O1A	10310(7)	7667(8)	-1820(7)	122(3)
C1	10834(19)	6780(20)	-1980(20)	234(14)
C2	11000(30)	6270(20)	-1120(30)	340(30)
C3	11070(20)	7000(30)	-740(20)	360(30)
C4	10558(12)	7863(16)	-1103(13)	183(8)
O2A	8213(6)	6510(7)	2520(6)	103(3)
C5	8769(14)	5676(14)	2536(18)	232(11)
C6	9670(30)	5900(20)	2570(40)	520(40)
C7	9922(15)	6910(20)	2320(20)	281(14)
C8	8953(13)	7283(13)	2203(12)	165(7)
O3A	4842(5)	6365(5)	3871(5)	87(2)
C9	4387(11)	6655(13)	4686(10)	161(7)
C10	3276(11)	6427(15)	5069(11)	170(7)
C011	3093(10)	5960(12)	4432(15)	172(8)
C012	4048(11)	6052(14)	3695(12)	174(8)
H01A	6859	10544	3502	101
H02A	8576	9735	2703	121
H03A	9764	9751	3695	119
H04A	7029	10959	4906	111
H05A	8758	10516	5052	108
H41A	10395	6366	-2139	281
H41B	11507	6968	-2516	281
H42A	10404	5789	-695	408
H42B	11646	5916	-1250	408
H43A	11811	7183	-890	435
H43B	10739	6751	-34	435
H44A	9921	7958	-595	219
H44B	11031	8467	-1355	219
H78A	8393	5120	3101	279

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}^{4}$
H78B	8872	5477	1952	279
H77A	10226	5604	2148	630
H77B	9668	5596	3235	630
H76A	10523	7137	1714	337
H76B	10066	7106	2829	337
H75A	8697	7766	2570	198
H75B	9076	7630	1520	198
H71A	4529	7378	4534	193
H71B	4699	6310	5172	193
H72A	3062	5973	5728	203
H72B	2893	7040	5072	203
H73A	2860	5252	4761	206
H73B	2553	6295	4180	206
H74A	4196	5399	3576	209
H74B	3992	6523	3105	209

 ${}^{4}U_{eq} = (1/3)\Sigma_{i}\Sigma_{j}U_{ij}a_{i} \cdot a_{j} \cdot a_{i}a_{j}$ 

# 3.1.3 Synthese und Charakterisierung von $\{[Mo_4O_8(O_2CCF_3)_4][Sb_4O_4(O_2CCF_3)_4]\}_2 \cdot 10THF (19)$

#### 3.1.3.1 Reaktionsverlauf und spektroskopische Daten

Bei der Umsetzung von Sb(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit Mo(CO)<sub>5</sub>(thf) in THF bei Raumtemperatur entsteht eine rote Flüssigkeit. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck bis zu einem Viertel des Ausgangsvolumens ist die Ampulle bei 4°C gelagert worden. Nach längerer Zeit wachsen an der Glaswand zwei Arten von Kristallen. Farblose, luftstabile Kristalle können laut der IR-spektroskopischen Untersuchung als Mo(CO)<sub>6</sub> identifiziert werden. Die Röntgenstrukturanalyse der roten, plättchenförmigen Kristalle weist diese als eine neue Verbindung der Zusammensetzung { $[Mo_4O_8(O_2CCF_3)_4][Sb_4O_4(O_2CCF_3)_4]}_2 \cdot 10THF$  (**19**) aus.

Aufgrund der geringen Ausbeute wird der Komplex **19** nur durch Röntgenstrukturanalyse und IR – Spektroskopie charakterisiert.

Generell wurden während der Synthesen der Verbindungen **17**, **19** und **21** keine genaueren Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus durchgeführt. Zum Ablauf der Bildungsreaktionen können deshalb an dieser Stelle nur Vermutungen geäußert werden.

Die wichtigste Fragestellung wäre, welche Molybdänverbindung zum Oxo-carboxylat oxidiert wird:  $Mo(CO)_6$  oder  $Na[Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)]$  bzw.  $[Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)]_2$ . Die Antwort scheint einfach zu sein: Die Anwesenheit des  $Mo(CO)_6$  in allen Proben legt die Vermutung nahe, dass das  $Mo^0$  zu  $Mo^V$  oxidiert wird und nicht das  $Mo^I$  des  $Na[Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)]_2$ . Komplexes. In dem zweiten Fall wäre zu erwarten, dass der Cyclopentadienylring weiter an dem Molybdänatom gebunden ist<sup>[58]</sup>.

Eine erste Hypothese könnte davon ausgehen, dass bei der Umsetzung von den besprochenen Komplexen  $Mo_2(O_2CCF_3)_4$  als Zwischenprodukt entsteht, dessen Mo–Mo-Bindung durch Sauerstoff unter Bildung von  $Mo_2O_4(O_2CCF_3)_2$  gespalten wird. Das Intermediat kann weiter mit CF<sub>3</sub>COONa zu  $[Mo_2O_4(O_2CCF_3)_5]^{3-}$  reagieren.

Über die Spaltung der Metall-Metall-Vierfachbindung  $((\sigma)^2(\pi)^4(\delta)^2$  Konfiguration) in Verbindungen des Typs Mo<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>4</sub> durch starke  $\pi$ -Akzeptor-Liganden (z.B. CNR oder NO) wurde schon im Jahr 1980 berichtet<sup>[59]</sup>. Es wurde behauptet, dass die Liganden in axialen

Positionen (parallel zur M–M-Bindung) unter Bildung von Intermediaten des Typs  $M_2Cl_4L_4L_2$  koordinieren. Die Spaltung der Metall-Metall-Bindung ist verursacht durch Schwächung ihrer  $\pi$ -Komponenten durch Überlappung antibindender  $\pi$ -Orbitale der CNR-Liganden mit  $\pi$ -Orbitalen der Metall-Atome.

Ein Jahr später wurde entdeckt, dass auch der molekulare Sauerstoff in der Lage ist, eine Mo–Mo-Vierfachbindung in Verbindungen des Typs Mo<sub>2</sub>L<sub>6</sub>, zu spalten<sup>[60]</sup>.

Wie kommt es aber zu Bildung von Mo<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>?

Es ist bekannt, dass Antimon(III)-trifluoracetat bereits bei moderaten Temperaturen unter Abspaltung von einem Äquivalent Trifluoressigsäureanhydrid zu basichem  $Sb_2O(O_2CCF_3)_4$  übergeht (Verbindung **31**).

$$Sb(O_2CCF_3)_3 \xrightarrow{-O(OCCF_3)_2} Sb_2O(O_2CCF_3)_4$$

Das Anhydrid reagiert (schon bei geringen Feuchtigkeitsspuren) zu Trifluoressigsäure, die dann mit  $Mo(CO)_6$  zu  $Mo_2(O_2CCF_3)_4$  reagiert. Das basiche Antimon(III)-trifluoracetat oder Luftsauerstoff sind schließlich verantwortlich für die Spaltung der Mo–Mo-Bindung und die Oxidation des  $Mo^{II}$  zu  $Mo^V$ .

Einer zweiten Hypothese liegt die Bildung von  $Mo_2(O_2CCF_3)_{10}$  als Intermediat zugrunde, das bei Reaktion von  $Mo(CO)_6$  mit CF<sub>3</sub>COOH entstehen könnte. Schließlich entsteht durch die Abspaltung von vier Trifluoracetatanhydrid-Molekülen  $Mo_2O_4(O_2CCF_3)_2$ , das wiederum mit CF<sub>3</sub>COONa in Reaktion treten könnte.

$$Mo_2(O_2CCF_3)_{10} \xrightarrow{-4 O(OCCF_3)_2} Mo_2O_4(O_2CCF_3)_2$$

Die erstgenannte Hypothese könnte durch folgenden Befund bestätigt werden. A. Birnbaum et al. haben im Jahr 1985 bei der Synthese von  $[Mo_3(CCH_3)(O_2CCH_3)_2Br_3(H_2O)_3]ClO_4 \cdot 4H_2O$ , die durch die Umsetzung von Molybdänhexacarbonyl mit Natriumbromid in einer Essigsäure/Essigsäureanhydrid-Mischung erfolgt, als Nebenprodukt  $Mo_2(O_2CCH_3)_4$  identifiziert<sup>[61]</sup>. Gegen diese Deutung spricht allerdings die Tatsache, dass laut der Literatur

das  $Mo_2(O_2CCF_3)_4$  nicht bei der direkten Umsetzung von  $Mo(CO)_6$  sondern nur bei der Umsetzung von  $Mo_2(O_2CCH_3)_4$  mit Trifluoressigsäure<sup>[62]</sup> entsteht und dass bei keiner der durchgeführten Synthesen Spuren von  $Mo_2(O_2CCF_3)_4$  identifiziert werden konnten.

Das Ergebnis einer IR-spektroskopischen Analyse, die an Kristallen von **19** in Perfluoropropylalkylether durchgeführt worden ist, ist in Abb. 29 dargestellt. Das Fehlen von Banden im Bereich der Carbonyl-Valenzschwingungen bestätigt, dass der Komplex keine Carbonylgruppen aufweist.



Abb. 29: Am Festkörper gemessenes IR-Spektrum der Verbindung 19

#### 3.1.3.2 Molekülstruktur

Die Kristallstrukturanalyse der Verbindung **19** erwies sich als nicht trivial. Die geringe Größe der gezüchteten Kristalle, ihre geringe Beugungskraft und die notorische Neigung der Verzwilligung bringen relativ schlechte Gütefaktoren  $R_1$  und  $wR_2$  mit Werten von 0.17 und 0.37 mit sich. Die nach langer Messzeit erhaltenen Daten erlauben letztlich nur, die Topologie der hergestellten Verbindung zu bestimmen.

Der besprochene Komplex **19** kristallisiert in einer triklinen Raumgruppe  $P\overline{I}$ , mit den Gitterkonstanten a = 13.183(3) Å, b = 13.217(3) Å, c = 20.472(4) Å,  $\alpha = 98.46(3)^{\circ}$ ,  $\beta = 92.43(3)^{\circ}$ ,  $\gamma = 92.48(3)^{\circ}$ . Die Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tab. 10 angegeben.

Im Festkörper besteht die Struktur aus zwei kristallographisch unabhängigen Oxomolybdaten (A und B), deren quasi-molekulare Struktur in den Abbildungen 32 und 33 dargestellt ist. Die Moleküle ordnen sich schichtartig an. Die Komplexmoleküle A bilden die Schicht A und die Komplexmoleküle B die Schicht B; es ergibt sich ein Schichten-Muster ABABAB.



Abb. 30: Packung der Moleküle in der Elementarzelle; Blickrichtung [1 0 0]



Abb. 31: Packung der Moleküle in der Elementarzelle; Blickrichtung [0 1 0]

Das Grundgerüst jeder quasi-molekularen Baueinheit besteht aus vier kantenverknüpften Mo-O-Polyedern und zwei Sb<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fragmenten, die durch Oxo- und Carboxylato-Liganden verbrückt sind. Die Moleküle liegen auf einem Inversionszentrum, so dass die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur nur die Hälfte der Moleküle enthält. Die Winkel Mo–Mo2–Mo1′ und Mo3–Mo4–Mo3′ betragen 157.24(3)° und 157.35(4)°. Die Mo–Mo-Abstände liegen im Bereich 2.511(6) bis 2.729(7) Å, dementsprechend liegen die Sb–Sb-Abstände zwischen 3.5712(9) und 3.7165(9) Å.



Abb. 32: Die quasi-molekulare Struktur der Moleküle A im Festkörper der Verbindung 19; Die F- und H-Atome sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen (Symmetriecodierung: a = 1-x, 1-y, 1-z; x, b = -1+y, 1+z)



Abb. 33: Die quasi-molekulare Struktur der Moleküle B in der Verbindung 19; Die F- und H-Atome werden aufgrund der Übersichtlichkeit weggelassen (Symmetriecodierung: a = x, y, 1+z; b = -x, 1-y, -z)

Alle Molybdänatome liegen in den Zentren verzerrter Oktaeder aus Sauerstoffatomen und können in zwei Paare geteilt werden (Mo1 und Mo3; Mo2 und Mo4). In den Koordinationssphären der terminalen Molybdänatome (Mo1, Mo1´ und Mo3, Mo3´) befinden sich jeweils zwei verbrückende Sauerstoffatome und ein terminales Sauerstoffatom, ein THF-Ligand und zwei Trifluoracetatgruppen. Davon fungiert eine  $\mu_2$ -verbrückend zwischen nebeneinander liegenden Molybdänatomen des Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Ringes und das zweite ist in primärer Koordination einzähnig angeordnet. Die Mo–O-Abstände bewegen sich im Bereich 1.67(4) – 2.26(1) Å, wobei die kürzesten Bindungslängen den Mo–O<sub>t</sub>-Bindungen zuzuordnen sind. Die inneren Molybdänatome dagegen (Mo2, Mo2´ und Mo4, Mo4´) sind durch zwei verbrückende und ein terminales O-Atom, eine  $\mu_2$ -Trifluoracetatgruppe und zwei  $\mu_3$ -O-Atome der Sb<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fragmente koordiniert. Die Mo–O-Bindungslängen liegen im Bereich 1.69(3) – 2.50(5) Å.

Im Jahr 1982 wurde ein ähnlicher Komplex,  $Mo_6O_{10}(OPr^i)_{12}$ , kristallographisch charakterisiert<sup>[63]</sup>. Erstaunlicherweise entsteht die Verbindung durch die Spaltung einer Mo–Mo-Bindung bei der Einwirkung molekularen Sauerstoffes. Diese Rolle des Sauerstoffes wird auch bei der Synthese von **19** vermutet. Die Mo–Mo bzw. Mo–O-Abstände in **19** sind vergleichbar mit den in der Literatur gefundenem Abständen von: Mo–Mo 2.585(1) Å, Mo–Mo 3.353(1) Å, Mo–O<sub>t</sub> 1.671(2) – 1 691(2) Å, Mo–O<sub>b</sub> 1.921(2) – 1.939(2) Å.

Die Koordinationsumgebung der vier kristallographisch unabhängigen Antimonatome ist ebenfalls nicht äquivalent. Sb1 wird durch das  $\mu_2$ -O-Atom und den  $\mu_2$ -Trifluoracetat-Liganden mit Sb2 verbunden, außerdem besitzt es (Sb1) einen unsymmetrisch chelatisierend gebundenen O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>-Liganden und ist durch das verbrückende Sauerstoffatom des Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ringes koordiniert.

Die Abstände zwischen den Carbonyl–Sauerstoffatomen und dem Antimonatom betragen 1.95(1) Å (O15), 2.31(3) Å (O17) und 2.88(1) Å (O18).

Die Koordinationsumgebung des Sb–O–Sb-Fragments ist ähnlich wie in der Kristallstruktur der Verbindung **31**. Die Sb–Ox-Bindungslängen liegen im Bereich 1.80(1) - 1.98(1) Å, der Sb–Ox-Sb-Winkel beträgt  $146.3(11)^{\circ}$  bzw.  $159.3(6)^{\circ}$  und der Sb-··Sb-Abstand 3.571(9) bzw. 3.716(9) Å. Die hier angegebenen Werte sind vergleichbar mit den für den Komplex **31** gefundenen.

Interessant an dieser Verbindung ist die Tatsache, dass die Moleküle A und B sich nur in zwei Aspekten unterscheiden. Der erste Unterschied liegt in der Art der Koordination eines Trifluoracetat-Ligandes. Mit den C–O-Bindungslängen von 1.2709(4) Å (O27), 1.1572(3) Å (O28) und den Sb3–O-Abständen von 2.052(10) Å (O27) und 3.034(1) Å (O28) koordiniert er einzähnig. Der zweite Unterschied betrifft die Umgebung des Sb4–Atoms, das anstatt einem zwei koordinierte THF-Moleküle trägt.

Insgesamt koordinieren an den zwei Baueinheiten zehn THF-Moleküle.



Abb. 34: Koordinationsumgebung der Antimon Atome im Festkörper von 19

Verbindung Nr.	19
Empirische Formel	$Mo_8Sb_8O_{66}C_{72}F_{48}H_{80}$
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	4654.88
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	PĪ
Gitterkonstanten	a = 13.183(3) Å
	b = 13.217(3) Å
	c = 20.472(4) Å
	$\alpha = 98.46(3)^{\circ}$
	$\beta = 92.43(3)^{\circ}$
	$\gamma = 92.48(3)^{\circ}$
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	3520.5(12)
Zahl der Formeleinheiten	1
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	2.196
Kristallform, Kristallfarbe	Plättchen, rot
F(000)	2216
Messgerät, Strahlung und Wellenlänge	Stoe IPDS, MoK <sub><math>\alpha</math></sub> (0.71073 Å)
Messtemperatur [K]	223
Gemessene Reflexe	43406
Messbereich [°]	$1.73 < 2\theta < 28.42$
Unabhängige reflexe	13133
Korrekturen	LP
Verfeinerte Reflexe	13133
Parameter	516
Restraints	0
$R_1(F_o^2 > 2\sigma(F_o^2))^1$	0.1669
wR <sub>2</sub> (all data) <sup>2</sup>	0.3731
GOOF <sup>3</sup>	0.736
$\Delta \rho_{max.} / \Delta \rho_{min.} \ [eA^{-3}]$	2.136 / -1.087

 $\frac{{}^{1}R_{1} = \Sigma ||F_{o}| - |F_{c}||/\Sigma|F_{o}| }{{}^{2}wR_{2} = [\Sigma [w(F_{o}^{2} - F_{c}^{2})^{2}]/\Sigma [(wF_{o}^{2})^{2}]]^{1/2} }{{}^{3}GOOF = S = {\Sigma [w(F_{o}^{2} - F_{c}^{2})^{2}]/(n-p)}^{1/2} }$ 

Mo1-Mo2	2.511(6)	Mo3-Mo4	2.729(7)
Mo1-O2	1.72(3)	Mo3-O6	1.67(4)
Mo1-O3	2.19(3)	Mo3-O7	1.90(3)
Mo1-O4	2.02(3)	Mo3-O8	2.16(3)
Mo1-O12	2.26(1)	Mo3-O21	2.13(2)
Mo1-O13	2.13(1)	Mo3-O23	1.86(1)
Mo1-O01	2.05(3)	Mo3-O03	2.21(1)
Mo2-O1	1.73(3)	Mo4-O5	1.69(3)
Mo2-O3	1.91(3)	Mo4-O7	2.07(3)
Mo2-O4	2.50(5)	Mo4-O8	2.07(3)
Mo2-O2x	1.89(2)	Mo4-O4x	1.890(9)
Mo2-O2x´	2.16(2)	Mo4-O4x´	2.17(1)
Mo2-O11	2.32(1)	Mo4-O22	2.10(2)
Sb1-O1x	1.88(2)	Sb3-O3x	1.98(1)
Sb1-O4	1.82(4)	Sb3-O8	1.87(4)
Sb1-O15	1.95(1)	Sb3-O26	2.03(3)
Sb1-O17	2.31(3)	Sb3-O27	2.052(10)
Sb1-O18	2.88(1)	Sb4-O3x	1.80(1)
Sb2-O1x	1.83(2)	Sb4-O4x	2.10(1)
Sb2-O2x	2.02(1)	Sb4-O25	1.92(1)
Sb2-O16	2.17(1)	Sb4-O04	2.49(1)
Sb2-O02	2.41(2)	Sb4-O05	2.08(1)

Tab. 11: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in der Verbindung 19

O4-Sb1-O1x	87.3(11)	O8-Sb3-O3x	101.1(10)	O4x-Mo4-O8	153.6(9)
O4-Sb1-O15	78.6(8)	O8-Sb3-O26	73.6(11)	O7-Mo4-O8	94.0(12)
O1x-Sb1-O15	98.7(6)	O3x´-Sb3-O26	87.0(7)	O5-Mo4-O22	177.0(12)
O4-Sb1-O17	71.9(13)	O8-Sb3-O27	85.0(10)	O5-Mo4-O4x	104.2(9)
O1x-Sb1-O17	88.1(10)	O3x-Sb3-O27	100.7(5)	O4x-Mo4-O4x	70.8(5)
O15-Sb1-O17	149.4(11)	O26-Sb3-O27	158.3(7)	O7-Mo4-O4x	152.4(11)
O4-Sb1-O14	83.6(11)	O1-Mo2-O2x	107.2(9)	O8-Mo4-O4x	98.0(10)
O1x-Sb1-O14	168.8(4)	O1-Mo2-O3	87.9(16)	Sb1-O4-Mo1	148.8(19)
O15-Sb1-O14	85.9(4)	O2x-Mo2-O3	151.1(10)	Sb1-O4-Mo2	133.6(14)
O17-Sb1-O14	82.9(9)	O1-Mo2-O2x	97.5(11)	Mo1-O4-Mo2	66.2(13)
O1x-Sb2-O2x	98.0(5)	O2x-Mo2-O2x	74.6(7)	Mo3-O7-Mo4	86.9(10)
O1x-Sb2-O16	94.1(7)	O3-Mo2-O2x	79.2(8)	Sb3-O8-Mo4	129.8(17)
O2x-Sb2-O16	86.4(6)	O1-Mo2-O4	106.8(11)	Sb3-O8-Mo3	147.1(18)
O1x-Sb2-O02	90.1(6)	O2x-Mo2-O4	95.0(8)	Sb2-O1x-Sb1	146.3(11)
O2x-Sb2-O02	77.9(4)	O3-Mo2-O4	104.2(10)	Sb4-O3x-Sb3	159.3(6)
O16-Sb2-O02	164.2(6)	O2x-Mo2-O4	155.5(7)	Mo2-O2x-Sb2	128.0(8)
O3x-Sb4-O25	90.7(6)	O2-Mo1-O4	111.5(11)	Mo2-O2x-Mo2	105.4(7)
O3x-Sb4-O05	90.5(6)	O2-Mo1-O3	84.8(18)	Sb2-O2x-Mo2	124.9(6)
O25-Sb4-O05	167.4(5)	O4-Mo1-O3	112.7(15)	Mo4-O4x-Sb4	111.7(5)
O3x-Sb4-O4x	84.2(5)	O6-Mo3-O7	91.3(19)	Mo4-O4x-Mo4	109.2(4)
O25-Sb4-O4x	76.1(5)	O6-Mo3-O8	105.0(14)	Sb4-O4x-Mo4	138.4(5)
O05-Sb4-O4x	91.5(5)	O7-Mo3-O8	95.8(12)	Mo4-O8-Mo3	80.1(13)
O3x-Sb4-O04	87.8(3)	O5-Mo4-O4x	93.7(9)		
O25-Sb4-O04	93.6(5)	O5-Mo4-O7	93.9(15)		
O05-Sb4-O04	98.9(4)	O4x-Mo4-O7	87.6(8)		
O4x-Sb4-O04	166.9(6)	O5-Mo4-O8	112.5(12)		

 Tab. 12: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in der Verbindung 19

**Tab. 13:** Ortskoordinaten [x  $10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter[Å<sup>2</sup> x  $10^3$ ] der Atome in der Verbindung **19** 

Atom	x/a	y/b	z/c	${\rm U_{eq}}^4$
Sb1	3530(3)	7393(3)	1275(2)	46(1)
Sb2	4350(4)	10038(3)	1510(2)	55(1)
Sb4	-850(4)	5076(3)	-6516(2)	57(1)
Sb3	1596(4)	7585(3)	-3719(2)	56(1)
Mo2	4992(5)	8764(3)	-41(2)	54(2)
Mo1	4411(4)	6930(3)	-424(2)	35(1)
Mo3	544(4)	8059(3)	-5435(2)	45(2)
Mo4	-14(4)	6242(3)	-5038(2)	48(2)
O1	6220(30)	8505(19)	179(15)	47(12)
O2	5600(30)	6490(20)	-303(15)	69(16)
O3	5210(30)	8081(19)	-909(14)	61(14)
O4	3840(20)	7530(30)	441(15)	81(17)
O5	-1230(20)	6486(18)	-4853(14)	24(9)
O6	-570(20)	8550(30)	-5251(18)	54(12)
07	-110(30)	6850(20)	-5911(15)	61(14)
08	1020(20)	7380(20)	-4580(16)	50(11)
O11	3382(9)	9138(7)	-398(7)	78(15)
O12	3012(8)	7604(8)	-833(5)	100(20)
C11	2828(8)	8467(8)	-694(6)	41(14)
C12	1801(10)	8883(9)	-1117(8)	1800(1000)
F1	1513(11)	9699(9)	-799(9)	140(20)
F2	1086(9)	8209(10)	-1180(8)	140(20)
F3	2057(12)	9043(11)	-1678(8)	270(50)
O13	3314(7)	5765(7)	-272(5)	64(15)
O14	3342(9)	5540(8)	816(6)	39(10)
C13	3069(8)	5415(7)	256(6)	80(20)
C14	2406(10)	4413(7)	151(8)	65(18)
F4	2392(11)	3878(8)	600(9)	190(30)
F5	1428(9)	4844(8)	78(8)	120(20)

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> <sup>4</sup>
F6	2362(11)	3913(7)	-363(8)	75(12)
O15	4992(9)	7203(9)	1305(5)	44(11)
O16	5780(11)	9307(10)	1630(7)	120(20)
C15	5489(10)	7920(10)	1679(6)	65(19)
C16	6985(11)	7949(12)	1948(8)	560(190)
F7	7229(11)	7143(13)	1943(9)	270(50)
F8	7122(13)	8390(14)	2461(8)	1500(600)
F9	7438(9)	8331(13)	1591(9)	190(30)
O17	2033(17)	7460(30)	670(20)	150(30)
O18	1410(30)	7370(20)	1682(15)	310(60)
C17	1180(20)	7730(14)	1084(15)	66(19)
C18	534(17)	7630(20)	697(13)	54(16)
F10	460(30)	8610(30)	380(20)	210(40)
F11	-460(30)	7420(50)	1021(19)	380(80)
F12	720(30)	6730(30)	160(20)	600(140)
O21	2022(17)	7513(1)	-557(15)	58(13)
O22	1464(1)	5935(5)	-539(12)	130(30)
C21	1974(1)	6554(13)	-5721(10)	63(18)
C22	3080(13)	6072(14)	-6168(11)	90(20)
F13	3797(13)	6731(18)	-6067(15)	170(20)
F14	2850(20)	5890(20)	-6772(10)	200(30)
F15	3343(18)	5272(15)	-5969(14)	130(20)
O23	1360(9)	9261(9)	-5300(9)	160(30)
O24	1704(16)	9371(11)	-4194(8)	69(15)
C23	1899(11)	9574(10)	-4769(9)	110(30)
C24	2117(11)	10859(10)	-4911(11)	200(50)
F16	2993(11)	10923(10)	-5308(12)	470(90)
F17	2299(13)	11522(10)	-4286(12)	420(80)
F18	1234(12)	11177(9)	-5258(12)	900(150)
O25	495(10)	4580(10)	-6594(6)	51(13)
O26	-86(16)	2259(10)	-6361(8)	98(18)

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> <sup>4</sup>
C25	533(11)	3480(10)	-6665(6)	50
C26	1819(12)	3053(11)	-6852(9)	43(14)
F19	1982(18)	3130(30)	-7425(14)	620(120)
F20	1876(15)	2163(19)	-6770(20)	135(19)
F21	2448(14)	3590(20)	-6486(17)	340(60)
O27	2954(7)	7425(8)	-4165(5)	110(20)
O28	3832(7)	7729(9)	-3289(5)	089(15)
C27	3774(7)	7336(9)	-3834(5)	31(13)
C28	4624(7)	7262(11)	-4194(5)	63(19)
F22	4648(16)	6420(20)	-4486(16)	270(50)
F23	5354(17)	7440(30)	-3835(10)	250(40)
F24	4605(15)	7850(20)	-4572(15)	790(140)
O01	4390(20)	6240(20)	-1387(14)	36(10)
C011	4310(30)	5080(30)	-1470(20)	22(11)
C012	4495(11)	4972(9)	-2183(6)	150(30)
C013	4623(9)	5921(10)	-2524(6)	55(16)
C014	4566(9)	6833(9)	-1982(5)	090(20)
O02	2918(13)	10862(12)	1071(5)	260(50)
C021	2214(12)	10299(12)	643(5)	120(30)
C022	1034(12)	10732(13)	748(5)	140(30)
C023	1497(14)	11699(14)	1269(5)	100(20)
C024	2639(14)	11728(12)	1275(5)	42(14)
O03	395(10)	8794(8)	-6340(5)	54(12)
C031	-190(11)	8292(9)	-7100(5)	160(40)
C032	41(13)	9186(10)	-7457(5)	50(15)
C033	-190(13)	9964(9)	-7045(6)	90(20)
C034	19(12)	9990(8)	-6460(6)	69(19)
O04	-1209(10)	4856(9)	-7732(5)	93(16)
C041	-1095(11)	3773(10)	-8145(5)	90(20)
C042	-503(12)	3855(11)	-8533(5)	57(16)
C043	-238(12)	5078(11)	-8746(5)	210(50)

Atom	x/a	y/b	z/c	${\rm U_{eq}}^4$
C044	-606(11)	5496(10)	-8213(5)	41(14)
O05	-2228(8)	5668(9)	-6208(5)	65(14)
C051	-2700(8)	6694(10)	-6183(6)	68(19)
C052	-4009(8)	6630(13)	-6219(6)	140(30)
C053	-4069(8)	5733(13)	-777(6)	7(19)
C054	-2958(8)	5142(11)	5783(6)	40(30)
O1X	3566(13)	8835(13)	1459(5)	91(17)
O3X	-1375(10)	3791(8)	-6534(5)	78(15)
O2X	4643(12)	9939(11)	545(5)	61(12)
O4X	-377(9)	4948(7)	-5537(5)	55(12)
H01A	4826	4796	-1217	27
H01B	3637	4817	-1385	27
H01C	3937	4545	-2416	178
H01H	5104	4591	-2249	178
H01D	5274	5937	-2728	66
H01E	4086	5925	-2863	66
H01F	4001	7252	-2064	112
H01G	5193	7254	-1921	112
H02A	2214	9588	712	142
H02B	2399	10331	193	142
H02C	718	10924	351	172
H02D	582	10273	942	172
H02E	1253	12329	1144	118
H02F	1273	11639	1708	118
H02G	2882	12208	0994	50
H02H	2920	11954	1721	50
H03A	117	7675	-7299	188
H03B	-915	8158	-7071	188
H03C	753	9230	-7555	60
H03F	-370	9132	-7867	60
H03G	134	10568	-7179	112

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}^{4}$
Н03Н	-918	10029	-7096	112
H03D	-570	10167	-6206	83
H03E	563	10502	-6316	83
H04E	-875	3296	-7857	113
H04F	-1743	3514	-8362	113
H04G	-727	3401	-8934	69
H04H	130	3607	-8374	69
H04C	482	5242	-8772	258
H04D	-614	5201	-9142	258
H04A	-1060	6003	-8335	49
H04B	-45	5871	-7948	49
H05A	-2468	7017	-6549	81
H05B	-2459	7127	-5777	81
H05C	-4296	7255	-6013	168
H05D	-4304	6427	-6664	168
H05E	-4618	5241	-5950	85
H05F	-4209	6014	-5327	85
H05G	-2667	5188	-5336	174
H05H	3071	4424	-5965	174

 ${}^{4}U_{eq} = (1/3)\Sigma_{i}\Sigma_{j}U_{ij}a_{i}\cdot a_{j}\cdot a_{i}a_{j}$ 

### 3.2 Das Reaktionssystem Bismuttrifluoracetat / Übergangsmetallcarbonyl

3.2.1 Eigenschaften und Festkörperstruktur von  
[Na(thf)][Bi(
$$O_2CCF_3$$
)<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] (**20**)

#### 3.2.1.1 Reaktionsablauf und spektroskopische Daten

Die Synthese des neuen Komplexes erfolgte auf zwei verschiedenen Reaktionswegen. Zunächst wurde Bismut(II)-trifluoracetat mit Na[Mo(CO)<sub>3</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] in THF-Lösung in einem molaren Verhältniss von 1:1 umgesetzt. Es findet eine zweistufigen Reaktion statt, wobei zunächst Bi<sup>II</sup><sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in elementares Bi<sup>0</sup> und Bi<sup>III</sup>(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> disproportioniert.

$$3 \operatorname{Bi}_2(O_2\operatorname{CCF}_3)_4 \xrightarrow{\operatorname{THF}/\operatorname{RT}} 4 \operatorname{Bi}(O_2\operatorname{CCF}_3)_3 + 2 \operatorname{Bi}$$

Nach Zugabe von in THF gelöstem Na[Mo(CO)<sub>3</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] verfärbt sich dann die Reaktionsmischung braun-orange. Aus der Reaktionsmischung werden orange, zylindrische Kristalle des Komplexes **20** isoliert. Die Identifizierung erfolgte mittels Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie und einer Einkristallstrukturanalyse.

$$Bi(O_2CCF_3)_3 + Na[Mo(CO)_3(C_5H_5)] \xrightarrow{THF/RT} [Na(thf)][Bi(O_2CCF_3)_3Mo(CO)_3(C_5H_5)]$$
20

Alternativ zu dieser Verfahrensweise wurde später direkt von Bismut(III)-trifluoracetat ausgegangen, um den ersten Schritt zu überspringen. Die Reaktion verläuft übereinstimmend mit der zweiten Gleichung der ersten Variante und führt in guter Ausbeute zu Verbindung **20**.

#### IR-Spektroskopie, Bi<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in THF

Der Carboxylatligand kann an Metallatomen in mehreren Koordinationsmodi gebunden werden; als einzähniger Ligand (I), als chelatisierender Ligand (II) oder als verbrückender Ligand (III).


Deacon and Philips<sup>[64]</sup> haben IR-Spektren von vielen Acetaten und Trifluoracetaten mit bekannter Kristallstruktur untersucht und sind zum folgendem Schluss gekommen:

- I. Einzähnige Liganden weisen eine größere Wellenlängen-Differenz ( $\Delta$ ) der asymmetrischen und symmetrischen CO-Schwingung [ $v_a(CO_2^-) v_s(CO_2^-)$ ] auf als die Carboxylationen in ionischen Verbindungen.
- II. Chelatartig (zweizähnigbindende) Liganden zeigen eine erheblich geringereWellenlängen-Differenz als die Carboxylationen in ionischen Verbindungen.
- III.  $\Delta$  ist bei verbrückenden Liganden in Komplexen größer als bei chelatartigen (zweizähnigen) Liganden und nah an  $\Delta$  der ionischen Verbindungen.

Im Festkörper von  $Bi_2(O_2CCF_3)_4$  liegen die Moleküle der Zusammensetzung  $Bi_2(O_2CCF_3)_4$  vor, deren vier Trifluoracetatgruppen als zweizähnig, verbrückende Liganden die Bi<sub>2</sub>-Hantel überspannen (Abb. 9). Im IR-Spektrum liegen die Banden der asymmetrischen und symmetrischen CO-Valenzschwingungen bei 1782 cm<sup>-1</sup> (m. sh), 1645 cm<sup>-1</sup> (s, br), 1454 cm<sup>-1</sup> (vs, sh) und 1375 cm<sup>-1</sup> (s, sh)<sup>[24]</sup>.

Zwei der Trifluoracetatliganden in Festkörper von Bi $(O_2CCF_3)_3$  fungieren  $\mu_2$ -verbrückend über schwache Bi–O-Wechselwirkungen. Der dritte Ligand ist dreizähnig (chelatisierend und verbrückend) zwischen zwei Bismutatomen angeordnet (Abb. 8). Die Banden bei 1674 cm<sup>-1</sup>(m) und 1458 cm<sup>-1</sup>(m) können als zu chelatartigen Liganden gehörende Banden der asymmetrischen und symmetrischen CO-Valenzschwingungen interpretiert werden (mit  $\Delta$  = 216 cm<sup>-1</sup>). Dementsprechend können die zwei Banden bei 1781 cm<sup>-1</sup>(w) und 1366 cm<sup>-1</sup>(w) den  $\mu_2$ -verbrückenden Liganden zugewiesen werden. Die IR-Spektren beider Komplexe, Bi<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und Bi(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, in THF weisen eine große Übereinstimmung auf (Abb. 35).



Abb. 35: IR-Spektren von Bi<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in THF (rot) und Bi(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in THF (blau)

### IR-Spektrum von festem 20

Im IR-Spektrum von **20** (Abb. 36) im Bereich der Valenzschwingungen der Carbonylgruppen sind zwei scharfe Banden bei 2021 cm<sup>-1</sup>(vs) und 1937 cm<sup>-1</sup>(vs) zu beobachten.

Die lokale Symmetrie des Cyclopentadienylrings ist  $C_{5v}$ , die 24 Normalschwingungen werden klassifiziert als:  $3A_1(IR, Raman) + A_2(i.a.) + 4E_1(IR, Raman) + 6E_2(Raman)$ , von denen sieben im IR-Spektrum zu erwartet sind: vCH (3117 cm<sup>-1</sup>), vCH (2963 cm<sup>-1</sup>), vCC (1422 und 1053 cm<sup>-1</sup>),  $\delta$ CH (1015 cm<sup>-1</sup>) und zwei  $\pi$ CH (857 und 797 cm<sup>-1</sup>).



Abb. 36: IR-Spektrum der Verbindung 20

Die Banden der asymmetrischen und symmetrischen CO-Valenzschwingungen der Carboxylatgruppen liegen hier bei 1643 cm<sup>-1</sup>(s) und 1422 cm<sup>-1</sup>(w). Die Wellenlängen-Differenz von 221 cm<sup>-1</sup> deutet auf chelatartig gebundenen Trifluoracetatliganden.

### 3.2.1.2 Molekülstruktur

Die orangen zylindrischen Kristalle von **20** werden röntgenstrukturanalytisch untersucht. **20** kristallisiert in orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*, mit den Gitterkonstanten a = 21.179(4) Å, b = 22.046(4) Å, c = 24.045(5) Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ . Die Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung sind in der Tabelle 14 angegeben.

Die asymmetrische Einheit der Struktur definiert einen komplexen supramolekularen Kettenverband.



Abb. 37: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von [Na(thf)][Bi(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>( $\eta^{5}$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] 20, Blickrichtung [0 0 1]

Abb. 37 dokumentiert zuerst den prinzipiellen schichtartigen Aufbau von festem 20. Es ist eine Anordnung von kettenförmigen polymeren Einheiten erkennbar, wobei die Kettenfortpflanzung entlang der kristallographischen a-Achse [1 0 0] erfolgt. Die, durch die Verzahnung der Ketten entstandenen Schichten, sind übereinander gestapelt und werden Waals-Wechselwirkungen zwischen den CF<sub>3</sub>-Gruppen und den durch van der Wasserstoffatomen des Cyclopentadienylrings bzw. des THF-Liganden, locker zusammengehalten. Eine Kette kann als Koordinationspolymer verstanden werden, die aus Dimeren von [Na(thf)][Bi(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>( $\eta^{5}$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] aufgebaut ist.



Abb. 38: Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von 20 (Kugel-Stab-Darstellung) und ihre Umgebung (Drahtmodell) innerhalb einer supramolekularen Kette; Blickrichtung [0 0 1]

Abb. 38 verdeutlicht den Zusammenhang von Kettenaufbau und asymmetrischer Einheit der Kristallstruktur. Die Verknüpfung der quasi-molekulekularen Bausteine zu den Ketten erfolgt über "nichtkovalente" sekundäre Natrium-Sauerstoff-Bindungen.



Abb. 39: Die Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von 20

Die asymmetrische Einheit der Struktur besteht aus zwei [Na(thf)][Bi(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>( $\eta^{5}$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]-Molekülen (Abb. 39). Das Bismutatom wird von drei (O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sup>-</sup>-Ionen und dem Molybdänatom aus dem [Mo(CO)<sub>3</sub>( $\eta^{5}$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]-Fragment koordiniert.

Die Bi–Mo-Bindungslängen betragen 2.855(2) Å (Bi1–Mo1) und 2.867(1) Å (Bi2–Mo2) und liegen damit im Bereich der Einfachbindung, für die vergleichbare Literatur-Werte mit 2.848 Å bis 3.032 Å angegeben werden<sup>[6, 7]</sup>.

Die Trifluoracetatliganden sind an das Bismutatom chelatartig gebunden, wobei O11, O14, O15, O16, O21, O23, O25 und O26 zusätzlich über eine schwache Bindung an die beiden Natriumatomen koordiniert sind (Abb. 39). Der Abstand zwischen zwei unabhängigen Bismutatomen beträgt 7.285(1) Å. Die Verknüpfung der quasi-molekulekularen Bausteine zu den Ketten erfolgt über "nichtkovalente" schwache Natrium–Sauerstoff-Bindungen mit einem Mittelwert der Na–O-Abstände von 2.361 Å.

Der Mittelwert der Bi1–O-Abstände beträgt 2.618 Å, wobei der Bi1–O15-Abstand der größte und der Bi–O13-Abstand der kleinste ist. Die Verlängerung einiger Bi1–O-Bindungen kann

durch nichtkovalente, sekundäre Wechselwirkungen zwischen dem Sauerstoff- und dem Natriumatom erklärt werden, die bei den Sauerstoffatomen mit der kürzesten Bindung nicht vorliegen. Dieselbe Situation beobachtet man für das Bi2-Atom, mit einem Mittelwert von 2.626 Å, wobei die längste Bindung 2.725(12) Å und die kürzeste 2.502(14) Å beträgt.

Die Koordinationsfiguren der beiden kristallographisch unabhängigen Bi-Atome erinnern an eine verzerrte hexagonale Pyramide, wobei sich das einsame Elektronenpaar am Zentralatom stereochemisch bemerkbar macht und die Bindungswinkel für O–Bi1–O zwischen 48.8(3)° (O15–Bi1–O16) und 167.4(3)° (O11–Bi1–O14), die Winkel O–Bi2–O zwischen 47.6(3)° (O25–Bi2–O26) und 168.0(3)° (O22–Bi2–O23) liegen.



Abb. 40: Die Koordinationsfiguren der beiden kristallographisch unabhängigen Bismutatome von 20

Die Trifluoracetatliganden sind alle unsymmetrisch-zweizähnig-chelatisierend, d.h. das Bi1 wird mit einer Differenz von je 0.2776(2) Å, 0.4626(1) Å und 0.1371(1) Å verschieden stark von den Liganden gebunden. Das gleiche gilt für Bi2 mit Werten von 0.2883(2) Å, 0.2155(1) Å bzw. 0.0685(2) Å.

Die Liganden-Ebenen stehen für Bi1 im Winkel von 16.461°, 10.422° und 15.890° zueinander und entsprechend für Bi2 im Winkel von 9.858°, 3.458° und 12.635°. Dabei liegt das Metallatom mit 0.2304(2) Å (Bi1) und 0.1787(2) Å deutlich außerhalb der "besten Ebene", die durch die sechs benachbarten Sauerstoffatome gebildet wird.

Die sechs Trifluoracetatliganden besitzen eine rotationsfehlgeordnete  $CF_3$ -Gruppe und wurden mit Splitlagen der Fluor-Atome verfeinert.

In der asymmetrischen Einheit der Struktur befinden sich zwei kristallographisch unabhängige [Na(thf)]<sup>+</sup>-Ionen.



Abb. 41: Die Koordinationsumgebung des Nal-Kations

Das erste Na-Atom liegt in einer verzerrten oktaedrischen Umgebung vor, wobei die Winkel zwischen den koordinierten Sauerstoffatomen im Bereich von  $67.5(4)^{\circ}$  bis  $166.6(5)^{\circ}$  liegen. Das Na-Atom wird von einem THF-Molekül koordiniert und ist zudem an beide Komplex-Anionen über je eins Sauerstoffatom zweier (O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sup>-</sup>-Liganden gebunden. Die Na–O-Abstände liegen zwischen 2.281(13) und 2.906(12) Å. Die Bindung zwischen Natrium und dem Sauerstoffatom der CO-Gruppe ist nicht ungewöhnlich und wie erwartet sehr schwach (2.906(12) Å).



Abb. 42: Die Koordinationsumgebung des Na2-Kations

Das zweite Na<sup>+</sup>-Kation ist in Form einer verzerrten tetragonalen Pyramide von Sauerstoffatomen umgeben, die einem THF-Molekül und den Sauerstoffatomen aus zwei (O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)-Liganden von zwei verschiedenen [MoBi(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]-Fragmenten angehören. Die Na–O-Bindungslängen liegen zwischen 2.357(14) Å und 2.461(18) Å, die Bindungswinkel zwischen 76.0(4)° und 160.9(5)°.

Das Molybdänatom des [BiMo(CO)<sub>3</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]-Fragments liegt in der so genannten " fourlegged piano stool"-Anordnung vor (Abb. 43), ein Paradigma für CpML<sub>4</sub> Komplexe der VIB Übergangsmetalle<sup>[65]</sup>. In solchen Komplexen betragen die üblichen Werte für *trans*-C–M–L-Winkel 125-133°, für *trans*-C–M–C-Winkel 105-177° und für *cis*-C–M–C-Winkel dementsprechend 74-80°. Die Ebene des Cyclopentadienylringes ist um wenige Grad gegenüber der besten Ebene der koordinierenden Atome der L-Liganden gekippt<sup>[66]</sup>.



Abb. 43: Projektionen der  $[BiMo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)]$ -Fragmente auf die Flächen der Cyclopentadienylringe

In der Verbindung **20** stimmen die entsprechenden Winkelwerte mit den in Literatur gefundenen überein. Für Mo(1) betragen sie *trans*-C–Mo–Bi 131.0(8)°, *trans*-C–Mo–C 111.7(8)°, *cis*-C–Mo–C 76.3(8)°, 76.8(9)° und entsprechend für Mo(2) 127.1(5)°, 113.7(8)°, 75.8(7) und 76.2(9)°

Verbindung Nr.	20
Empirische Formel	$BiMoNaC_{18}O_{10}F_9H_{13}$
Molmase [g mol <sup>-1</sup> ]	888.17
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 21.179(4) Å
	<i>b</i> = 22.046(4) Å
	c = 24.045(5)  Å
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	11227(4)
Zahl der Formeleinheiten	16
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	2.102
Kristallform, Kristallfarbe	zylindrisch, orange
F(000)	6688
Messgerät, Strahlung und Wellenlänge	Stoe IPDS, MoK <sub><math>\alpha</math></sub> (0.71073 Å)
Messtemperatur [K]	293
Gemessene Reflexe	156593
Messbereich [°]	$1.92 < 2\theta < 26.12$
Unabhängige reflexe	11104
Korrekturen	LP, num. Absorption
Verfeinerte Reflexe	11104
Parameter	650
Restraints	20
$R_1(F_o^2 > 2\sigma(F_o^2))^1$	0.0386
$wR_2(all data)^2$	0.1047
GOOF <sup>3</sup>	0.258
$\Delta \rho_{max.} / \Delta \rho_{min.} [eA^{-3}]$	1.068 / -0.428

Tab. 14: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von der Verbindung 20

 ${}^{1}R_{1} = \Sigma ||F_{o}| - |F_{c}|| \Sigma |F_{o}|$   ${}^{2}wR_{2} = [\Sigma [w(F_{o}^{2} - F_{c}^{2})^{2}] / \Sigma [(wF_{o}^{2})^{2}]]^{1/2}$   ${}^{3}GOOF = S = \{\Sigma [w(F_{o}^{2} - F_{c}^{2})^{2}] / (n-p)\}^{1/2}$ 

Bi1-Mo1	2.855(2)	Bi2-Mo2	2.867(1)
Bi1-O11	2.637(9)	Bi2-O21	2.502(14)
Bi1-O12	2.605(10)	Bi2-O22	2.700(10)
Bi1-O13	2.562(9)	Bi2-O23	2.668(9)
Bi1-O14	2.641(9)	Bi2-O24	2.520(11)
Bi1-O15	2.642(10)	Bi2-O25	2.648(11)
Bi1-O16	2.629(10)	Bi2-O26	2.725(12)
Mo1-C011	1.99(2)	Mo2-C021	1.90(2)
Mo1-C012	1.95(2)	Mo2-C022	1.92(2)
Mo1-C013	1.87(2)	Mo2-C023	1.87(2)
O011-C011	1.143(19)	O021-C021	1.198(17)
O012-C012	1.197(18)	O022-C022	1.17(2)
O013-C013	1.246(19)	O023-C023	1.240(19)
Na1-O1	2.361(14)	Na2-O2	2.461(18)
Na1-O11	2.281(13)	Na2-O14	2.357(14)
Na1-O15	2.448(11)	Na2-O16	2.361(12)
Na1-O23	2.317(15)	Na2-O22	2.396(17)
Na1-O25	2.366(12)	Na2-O26	2.373(12)
Na1-O021	2.906(12)		

Tab. 15: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in der Verbindung 20

O12-Bi1-O11	49.3(3)	O21-Bi2-O22	50.2(4)
O13-Bi1-O14	50.3(3)	O24-Bi2-O23	49.6(4)
O16-Bi1-O15	48.8(3)	O25-Bi2-O26	47.6(3)
O14-Bi1-O11	167.4(3)	O21-Bi2-O25	165.3(4)
O12-Bi1-O16	164.3(3)	O23-Bi2-O22	168.0(3)
O13-Bi1-O15	161.6(3)	O24-Bi2-O26	163.9(4)
O11-Bi1-Mo1	92.1(2)	O21-Bi2-Mo2	91.1(3)
O12-Bi1-Mo1	96.0(2)	O22-Bi2-Mo2	95.1(2)
O13-Bi1-Mo1	94.5(2)	O23-Bi2-Mo2	95.5(2)
O14-Bi1-Mo1	100.0(2)	O24-Bi2-Mo2	92.7(2)
O15-Bi1-Mo1	97.1(2)	O25-Bi2-Mo2	91.7(2)
O16-Bi1-Mo1	90.9(2)	O26-Bi2-Mo2	97.4(2)
C012-Mo1-C011	111.7(8)	C021-Mo2-C022	113.7(8)
C013-Mo1-C012	76.3(8)	C023-Mo2-C022	76.2(9)
C013-Mo1-C011	76.8(9)	C023-Mo2-C021	75.8(7)
C011-Mo1-Bi1	77.8(5)	C021-Mo2-Bi2	75.3(4)
C012-Mo1-Bi1	75.3(6)	C022-Mo2-Bi2	76.3(5)
C013-Mo1-Bi1	131.0(8)	C023-Mo2-Bi2	127.1(5)
O011-C011-Mo1	174.7(16)	O021-C021-Mo2	173.6(14)
O012-C012-Mo1	172.6(18)	O022-C022-Mo2	176.1(17)
O013-C013-Mo1	175(2)	O023-C023-Mo2	177.5(16)
O11-Na1-O23	166.6(5)	O14-Na2-O16	76.0(4)
O11-Na1-O1	85.8(5)	O14-Na2-O26	111.9(5)
O23-Na1-O1	94.0(5)	O16-Na2-O26	142.3(5)
O11-Na1-O25	106.1(5)	O14-Na2-O22	160.9(5)
O23-Na1-O25	81.5(4)	O16-Na2-O22	106.0(5)
O1-Na1-O25	145.4(5)	O26-Na2-O22	78.5(4)
O11-Na1-O15	77.1(4)	O14-Na2-O2	83.3(5)
O23-Na1-O15	90.2(4)	O16-Na2-O2	105.7(6)
O1-Na1-O15	106.9(5)	O26-Na2-O2	111.8(6)
O25-Na1-O15	107.5(4)	O22-Na2-O2	77.8(6)

**Tab. 16:** Ausgewählte Bindungswinkel [°] in der Verbindung 20

O11-Na1-O021	125.3(4)
O23-Na1-O021	67.6(4)
O1-Na1-O021	79.1(4)
O25-Na1-O021	67.5(4)
O15-Na1-O021	157.6(5)

**Tab. 17:** Ortskoordinaten [x  $10^4$ ] und äquivalente isotrope Ausleknkungsparameter[Ų x  $10^3$ ] der Atome in **20** 

Atom	x/a	y/b	z/c	${f U_{eq}}^4$
Bi1	8786(1)	6760(1)	1456(1)	84(1)
Bi2	11579(1)	8689(1)	1461(1)	90(1)
Mo1	9415(1)	5935(1)	2185(1)	106(1)
Mo2	12266(1)	8931(1)	458(1)	93(1)
Na1	10192(3)	7736(3)	810(2)	101(2)
Na2	7707(3)	7692(4)	2548(3)	127(2)
O25	11249(5)	7599(5)	1102(4)	98(3)
011	9757(5)	6790(5)	769(4)	105(3)
O15	9524(5)	7705(5)	1641(3)	102(3)
O23	10439(5)	8741(6)	991(4)	109(4)
013	7801(5)	6097(5)	1348(4)	102(3)
O22	12603(6)	8716(7)	2129(4)	126(4)
012	9007(5)	6154(5)	547(4)	114(4)
O14	7681(4)	6838(6)	1959(3)	106(3)
O26	12055(5)	7561(5)	1658(4)	112(4)
O24	10850(5)	9578(5)	1312(4)	122(4)
016	8759(5)	7593(5)	2238(4)	116(4)
O021	11098(6)	8225(7)	21(4)	133(5)
O012	8369(6)	6480(8)	963(4)	182(7)
O011	10516(6)	6844(8)	1934(5)	155(6)
O023	12769(6)	7967(6)	-375(4)	121(4)
O022	13216(6)	8163(8)	1132(5)	146(5)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}^{4}$
C022	12838(9)	8447(11)	887(7)	132(9)
C023	12572(8)	8362(10)	-52(7)	124(7)
C012	8753(9)	6299(11)	2638(5)	143(8)
C021	11529(9)	8502(8)	219(6)	103(6)
C011	10096(8)	6529(10)	2009(7)	126(8)
O013	10073(7)	6186(9)	3319(6)	190(7)
C013	9804(10)	6060(12)	2873(7)	157(9)
C010	12918(7)	9674(7)	157(7)	148(8)
C07	12393(10)	9685(7)	-171(5)	152(9)
C08	11895(7)	9866(7)	148(7)	149(8)
C09	12112(8)	9967(6)	674(6)	141(8)
C06	12744(8)	9848(7)	680(6)	143(7)
C01	9900(7)	5059(8)	2074(8)	177(10)
C02	9372(10)	4948(7)	2364(5)	181(11)
C03	8878(7)	5066(8)	2034(7)	165(8)
C04	9100(8)	5250(7)	1541(6)	174(10)
C05	9732(8)	5246(8)	1566(6)	172(9)
01	9525(7)	7971(6)	53(5)	150(5)
C1	9635(18)	8145(17)	-497(13)	310(17)
C2	8987(16)	8374(15)	-639(12)	257(14)
C3	8583(17)	8429(17)	-247(14)	300(18)
C4	8858(16)	8035(15)	190(11)	264(14)
O2	7132(9)	8177(8)	1778(7)	205(6)
C5	7371(15)	8299(14)	1231(11)	251(13)
C6	6869(17)	8582(15)	930(12)	261(14)
C7	6327(17)	8423(16)	1210(14)	305(18)
C8	6463(15)	8275(15)	1815(11)	256(13)
C15	9245(9)	7829(8)	2070(6)	93(5)
C13	7510(8)	6417(9)	1654(7)	92(5)
C23	10437(10)	9277(10)	1100(7)	101(6)
C11	9526(9)	6431(9)	439(7)	98(5)
C25	11684(8)	7331(8)	1328(6)	88(5)

Atom	x/a	y/b	z/c	${\rm U_{eq}}^4$
C21	12481(14)	9250(13)	2126(9)	134(8)
O21	12095(7)	9568(7)	1938(5)	159(6)
C16	9604(2)	8250(3)	2519(2)	222(14)
F17	9927(3)	7936(3)	2817(3)	373(13)
F18	9219(2)	8517(3)	2798(2)	235(7)
F19	9934(4)	8613(4)	2280(2)	303(12)
C22	13003(3)	9580(5)	2491(3)	187(10)
F21	13264(4)	9223(4)	2923(3)	325(11)
F22	3488(4)	9774(5)	2123(3)	299(9)
F23	12704(4)	10094(5)	2723(3)	418(17)
C14	6752(2)	6344(4)	1632(2)	155(9)
F15	6642(3)	5780(4)	1465(2)	224(6)
F16	6509(2)	6731(4)	1268(2)	213(6)
F14	6493(2)	6425(4)	2128(2)	244(8)
C26	11796(4)	6646(3)	1192(4)	131(7)
F27	11329(5)	6440(3)	960(5)	198(5)
F28	11892(6)	6367(4)	1623(5)	246(7)
F29	12253(6)	6597(3)	885(6)	268(9)
C12	9891(5)	6233(6)	-80(4)	164(11)
F11	10296(8)	6607(9)	-185(6)	282(11)
F13	9529(6)	6192(11)	-470(4)	334(15)
F12	10137(11)	5744(8)	5(5)	312(13)
C24	9771(4)	9634(6)	974(5)	176(12)
F25	9400(6)	9293(7)	818(10)	361(14)
F26	9854(5)	9999(11)	640(9)	326(13)
F24	9593(6)	9860(8)	1376(6)	266(8)
H04A	13352	9617	27	178
H04B	12388	9637	-576	182
H04C	11467	9951	14	179
H04D	11864	10125	986	170
H04E	13031	9919	993	171
H03A	10331	4965	2195	213

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> <sup>4</sup>
H03B	9352	4763	2734	217
H03C	8433	4994	2125	198
H03D	8846	5338	1209	209
H03E	10019	5319	1254	206
H01A	9757	7805	-728	372
H01B	9951	8463	-522	372
H02A	9035	8768	-814	308
H02B	8809	8103	-915	308
H03F	8170	8287	-361	360
H03G	8551	8846	-123	360
H04F	8808	8219	554	317
H04G	8652	7642	192	317
H05A	7497	7925	1050	301
H05B	7734	8567	1251	301
H06A	6921	9019	926	313
H06B	6857	8437	550	313
H07A	6138	8072	1032	365
H07B	6027	8754	1191	365
H08A	6361	8612	2059	307
H08B	6241	7914	1937	307

 ${}^{4}U_{eq} = (1/3)\Sigma_{i}\Sigma_{j}U_{ij}a_{i} \cdot a_{j} \cdot a_{i}a_{j}$ 

#### 3.2.1.3 Thermisches Verhalten

Die thermische Stabilität der Verbindung **20** wird mittels DSC/TG-Messungen untersucht. Die Probe wird mit einer Heizgeschwindigkeit von 5 K/min von 25°C auf 670°C erhitzt und ändert dabei ihre Farbe von orange zu schwarz. Das Ergebnis einer beispielhaften DSC/TG-Messung ist in Abb. 44 dargestellt.



Abb. 44: Ergebnis einer DSC/TG-Messung der Verbindung 20

Der Erste beobachtete endotherme Effekt tritt bei der Temperatur von 86°C auf und entspricht dem Austritt von THF aus der Verbindung. Ein großer, scharfer Peak bei 154.2°C sowie darauf folgende breites endotherme Effekt mit dem Maximum bei 224.1°C entsprechen der Abgabe der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>- und CO-Liganden. Die TG-Kurve in diesem Bereich zeigt eine Massenänderung von 6.26% und 9.76%. Nach der theoretischen Berechnung kann man davon ausgehen, dass zuerst das Cyclopentadienylring (7.33% d. Th.) und schließlich drei Carbonylgruppen abgespalten werden. Darauf folgen, gekoppelt mit einem großen Massenverlust von 20.76% ein exothermer Effekt bei 263.0°C und ein endothermer Effekt bei 267.9°C, wobei der letzte dem Schmelzpunkt des Bismuts zugeordnet wird. Die Massenänderung entspricht der Abspaltung der Trifluoracetatliganden. Insgesamt verliert die Probe bis zu der Temperatur von 670°C 67.01% der Gesamtmasse. Der systematische Massenverlust in Hohe von 11.93%, der in der Temperatur von 300°C bis 670°C erfolgt, kann nicht eindeutig interpretiert werden. Es wird vermutet, dass eine intermetalische Verbindung entsteht, die schließlich langsam sublimiert.

Um weitere Informationen zu den Zersetzungsprodukten zu erhalten, werden IR-Spektren der Thermolyserückstände herangezogen. Die Abb. 45 zeigt die IR-Spektren der Verbindung **20** vor- und nach der Thermolyse bei 180°C und 350°C. Man erkennt die Abwesenheit der Valenzschwingungen der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>- bzw. CO-Liganden bei der 180°C-Probe und die sehr stark reduzierte Intensität der Carboxylvalenzschwingungen bei der 350°C-Probe.



Abb. 45: IR-Spektren der Verbindung 20 vor (blau) und nach der Thermolyse (rot: 180°C, grün: 350°C)

Das 350°C-Thermolyseprodukt wird mittels Pulverdiffraktometrie untersucht. Sie ergab einen eindeutigen Hinweis auf das Vorhandensein von elementarem Bismut. Die Anwesenheit eines Metallfluorids oder anderer Verbindungen kann aber nicht ausgeschlossen werden. Die Röntgenfluoreszenzanalyse der Probe weist die Metalle Bi und Mo im Verhältnis 1:1 nach, was vermuten lässt, dass zumindest ein Teil der Substanz amorph ist oder dass die starke Beugung des Bismuts das Diffraktogram so dominiert, dass andere Substanzen unerkannt bleiben.

3.2.2 Synthese und Charakterisierung von

 $[Na(thf)]_{3}[Mo_{2}O_{4}(O_{2}CCF_{3})_{5}][Bi(O_{2}CCF_{3})_{2}Mo(CO)_{3}(\eta^{5}-C_{5}H_{5})]_{2}(21)$ 

### 3.2.2.1 Reaktionsverlauf und spektroskopische Daten

Die Umsetzung von Bismut(II)-trifluoracetat mit Natrium-tricarbonylcyclopentadienyl molybdat im molaren Verhältnis 1 : 2 im THF führt zu einem unerwarteten Ergebnis.

Die Reaktion verläuft innerhalb einer Stunde unter Änderung der Farbe der Reaktionsmischung von schwarz-violett nach braun-orange. Isoliert wird schließlich nach einigen Tagen ein orangener Feststoff und wenige farblose Kristalle. Wird die Probe danach ein paar Tage lang bei 50°C im Hochvakuum aufbewahrt, scheiden sich an der Glaswand weitere farblose, luftstabile Kristalle ab, die anhand der IR-spektroskopischen Untersuchung als Mo(CO)<sub>6</sub> identifiziert werden. Wird der verbleibende orange Feststoff anschließend eine weitere Woche bei 60°C unter normalen Druck aufbewahrt, können schließlich aus der pulverartigen Substanz kleine, luftinstabile Kristalle von der Verbindung **21** isoliert und röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Zusätzlich wird die neue Verbindung mittels IR–Spektroskopie, Massenspektrometrie sowie Elementaranalyse charakterisiert.

Der Reaktionsverlauf ähnelt dem bei der Herstellung von Verbindung **20** beobachteten, beginnend mit der Disproportionierung des Bismut(II)-trifluoracetats. Anschließend wird das nicht umgesetzte  $Mo^0(CO)_6$  zur Molybdän(V)-Verbindung oxidiert. Der Reaktionsweg wurde bereits in Kapitel 3.1.3.1 diskutiert.

### **IR-Spektroskopie**

Zur Identifizierung der Verbindung **21**, und insbesondere der Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Einheit wird das IR-Spektrum herangezogen, das in Transmission als Nujolverreibung zwischen KBr-Fenstern aufgenommen wird (Abb. 48).

Die Carbonylbanden liegen hier bei 2025 cm<sup>-1</sup>(s), 1981 cm<sup>-1</sup>(m, sh), und 1945 cm<sup>-1</sup>(s).

Im allgemeinen sind die Valenzschwingungen von Mo=O-Doppelbindungen verhältnismäßig frei von Schwingungskopplungen und erscheinen stark im Bereich von 1100 – 900 cm<sup>-1</sup>. Symmetrische und asymmetrische Valenzschwingungen oxo-verbrückender Bindungen M–

O-M sind bei einer gewinkelten Geometrie IR- und Raman-aktiv, wobei die asymmetrische

 $v_a(MOM)$  Valenzschwingung im IR-Spektrum und die symmetrische  $v_s(MOM)$  Valenzschwingung im Raman-Spektrum stärker ist. Bei einer linearen M–O–M-Geometrie wäre dagegen  $v_a(MOM)$  nur IR-aktiv und  $v_s(MOM)$  nur Raman-aktiv<sup>[67]</sup>. In den IR-Spektren von Di-( $\mu$ -oxo-oxomolybdaten(V)) beobachtet man zwei Absorptionsbanden des planaren Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ringes, nämlich bei 470-520 und 730-740 cm<sup>-1</sup>, die den Valenzschwingungen der A<sub>u</sub>- und B<sub>u</sub>-Symmetrierasse entsprechen. Die berechnete Valenzkraftkonstante für die Mo–O<sub>b</sub>-Bindung von 3.10 mdyn/Å zeigt einen bedeutenden Beitrag der  $p\pi$ –d $\pi$ -Bindung in der Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Einheit des Di- $\mu$ -oxo-Komplexes, der jedoch geringer ist, als für lineare  $\mu$ -oxo-Bindungen<sup>[68]</sup>.

In der besprochenen Verbindung **21** liegen die Banden der Mo– $O_t$ -Valenzschwingung bei 976 cm<sup>-1</sup>, demgegenüber liegen die Banden der v(Mo–O–M) bei 795 und 491 cm<sup>-1</sup>.



Abb. 48: IR-Spektrum der Verbindung 21

In Tabelle 18 sind die IR-Daten einiger Vergleichsverbindungen zusammengefasst.

Verbindung	v Mo–O <sub>t</sub>	ν Mo–O <sub>b</sub>	Lit.
$ \begin{array}{c} \overset{s}{\underset{s=}{\overset{\circ}{\overset{\circ}{\underset{s=}{\overset{\circ}{\overset{\circ}{\underset{s=}{\overset{\circ}{\overset{\circ}{\underset{s=}{\overset{\circ}{\underset{s=}{\overset{\circ}{\underset{s=}{\overset{\circ}{\underset{s=}{\overset{\circ}{\underset{s=}{\overset{\circ}{\underset{s=}{\overset{\circ}{\underset{s=}{\overset{\circ}{\underset{s=}{\overset{\circ}{\underset{s=}{\overset{\circ}{\underset{s=}{\overset{\circ}{\underset{s=}{\overset{\circ}{\underset{s=}{\overset{\circ}{\underset{s=}{\overset{\circ}{\underset{s=}{\overset{\circ}{\underset{s=}{\overset{\circ}{\underset{s=}{\overset{\circ}{\underset{s=}{\overset{s}{\underset{s}{\underset{s=}{\overset{s}{\underset{s}{\underset{s}{\underset{s}{\underset{s}{\underset{s}{\underset{s}{s$	935 (s)	asymm. 721 (s) symm. 492 (m)	[46]
$(MeNC_5H_5)_6[{Mo_2O_4(\eta^2 -$	958		[69]
$C_2O_4)_2\}_2(\mu_4-C_2O_4)]$	942		
23	903		
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	975		[32]
<sup>Mo</sup> Mo N Me 24	895	817	[70]

**Tab. 18:** IR-Daten einiger Vergleichsverbindungen [cm<sup>-1</sup>]:

Aufgrund der starken Fluoreszenz der Probe konnte leider kein Raman-Spektrum aufgenommen werden.

### 3.2.2.2 Molekülstruktur

Die Einkristallstrukturanalyse bestätigt für Verbindung **21** die durch die Elementaranalyse bestimmte Zusammensetzung  $[Na(thf)]_3[Mo_2O_4(O_2CCF_3)_5][Bi(O_2CCF_3)_2Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)]_2.$ 

**21** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit den Gitterkonstanten a = 15.380(3) Å, b = 39.649(8) Å, c = 13.898(3) Å,  $\beta = 114.67(3)^{\circ}$  und Z = 4. Die Daten zur Kristallstrukturbestimmung, sowie ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabellen 20, 21 und 22 wiedergegeben.

Im Festkörper bildet die Verbindung lange supramolekulare Ketten, die sich entlang der kristallographischen *c*-Achse fortpflanzen und durch schwache van der Wasls-Kräfte zusammengehalten werden. Der Kettenaufbau ist in Abb. 49 dargestellt, ein einzelnes Kettenglied zeigt Abb. 50.



Abb. 49: Packung der Moleküle in Feststoff der Verbindung 21; Blickrichtung [1 0 0]



Abb. 50: Ein "Glied" der supramolekularen Kette im Festkörper von 21

# $[Mo_2O_4(O_2CCF_3)_5]^{3-}$ -Ion

**21** enthält wie die bereits besprochene Verbindung **17** (Kap. 3.1.2) das in Abb. 51 dargestellte  $[Mo_2O_4]^{2+}$ -Fragment, in dem zwei d<sup>1</sup>-Metallzentren durch ein Paar von Sauerstoffatomen verbrückt sind.



Abb. 51: Das  $[Mo_2O_4(O_2CCF_3)_5]^{3-}$ -Ion in Verbindung 21

Die zwei Mo-Atome liegen in den Zentren zweier kantenverknüpfter Oktaeder und sind durch eine Metall–Metall-Bindung von 2.522(6) Å Länge verknüpft, einem Wert der die im üblichen Bereich für Einfachbindungen liegt. In Tabelle 19 sind Strukturdaten einiger Vergleichsverbindungen zusammengefasst.

Wie aus der Chemie der Molybdän(V)-Komplexe bekannt ist, erwartet man für **21** das Auftreten eines starken *trans*-Effektes, der sich durch die Verlängerung der Mo–O(tfa)-Bindungen in *trans*-Stellung zu den terminalen Sauerstoff-Atomen offenbart. Der Bindungslängenunterschied, im Vergleich zu den c*is*-Mo–O(tfa)-Abständen, beträgt ca. 0.2 Å. Der mittlere *trans*-Mo–O(tfa)-Abstand beträgt 2.29 Å und ist damit um ca. 0.043 Å kleiner als der entsprechende mittlere Abstand bei der in Kapitel 3.1.2 besprochenen Struktur von **17**. Als Ursache dafür kann eine sekundäre Bindung des terminalen Sauerstoff-Atoms zum positiv geladenen Natrium-Atom genannt werden, wodurch letztlich der *trans*-Effekt abgeschwächt wird. Die Anwesenheit solcher Wechselwirkungen ist selten, aber durchaus nicht ungewöhnlich. Die in der Verbindung **21** beobachtete O<sub>t</sub>–Na-Bindung ist im Vergleich mit Literaturdaten als schwach einzustufen (siehe Tabelle 19). Die mittlere Mo– $O_t$ -Bindungslänge von 1.695 Å ist dagegen um ca. 0.082 Å größer als die entsprechende Bindungslänge bei **17**.

### $[Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)Bi(O_2CCF_3)_2]$ -Fragment

In der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur befinden sich zwei Bismutatome (Abb. 50). Sie sind durch zwei  $\mu_2$ -verbrückende, zwei dreizähnigverbrückende Trifluoracetatliganden und ein Molybdänatom des [Mo(CO)<sub>3</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]-Fragments koordiniert.

Die Koordinationsfiguren der beiden Bismutatome erinnern an verzerrte quadratische Pyramiden, wobei die Koordinationszahlen jeweils mit 2 + 2 + 1 (primär + sekundär + Molybdän) beschrieben werden können (Abb. 52). Eine deutlich sichtbare Koordinationslücke, die sich in *trans*-Stellung zum Molybdänatom befindet, gibt Raum für das sterisch aktive, einsame Elektronenpaar am Bismut.

Die Sauerstoffatome O11, O14, O15, O17, bzw. O22, O23, O25, O28 der Trifluoracetatliganden und die Atome Bi1 bzw. Bi2 liegen fast auf einer Ebene. Das Bi1-Atom liegt mit 0.058(1) Å und das Bi2-Atom mit 0.080(1) Å außerhalb der durch die O-Atome gebildeten Fläche.

Zwischen den Bi- und Mo-Atomen bestehen eine Einfachbindungen, mit den Längen von 2.902(5) und 2.887(4) Å. Diese Werte sind vergleichbar mit den in der Literatur angegebenen Werten<sup>[6, 7, 71, 72]</sup>.



Abb. 52: Die Koordinationsumgebungen der beiden Bismutatome in 21

Die Verknüpfung der  $[Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)Bi(O_2CCF_3)_2]$ -Einheiten mit dem  $[Na(thf)]_3[Mo_2O_4(O_2CCF_3)_5]$ -Fragment erfolgt über verbrückende Trifluoracetatliganden.

### Natriumatome

Die Anwesenheit des  $[Mo_2O_4(O_2CCF_3)_5]^{3}$ -Ions in **21** erfordert die Gegenwart von drei einfach geladenen Gegenionen. In **21** werden drei Natriumionen gefunden, zwei davon, nämlich Na2 und Na3, sind durch ein  $\mu_2$ -THF-Molekül verbrückt.



Abb. 53: Koordinationsgeometrie des Na1-Kations

Das verbleibende Natrium-Ion (Na1) wird durch schwache, sekundäre Bindungen von dreizähnigen verbrückenden Trifluoracetatliganden koordiniert und erreicht die verbindet die Koordinationszahl sechs. Es quasi-molekularen  $[Na(thf)]_2[Mo_2O_4(O_2CCF_3)_5][Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)Bi(O_2CCF_3)_2]_2$ -Einheiten miteinander und spielt dabei die Rolle eines Verbindungsatoms zwischen den einzelnen Gliedern einer eindimensionalen, supramolekularen Kette. Die Bindungslängen und Bindungswinkel sind in den Tabellen 21 und 22 angegeben.



Abb. 54: Koordinationsgeometrie des Na2-Kations

Die zwei erstgenanten Na-Ionen erreichen eine nicht oft anzutreffende Koordinationszahl von sieben. Die drei wesentlichen Koordinationspolyeder für die Siebenkoordination sind: Die pentagonale Bipyramide, das überkappte Oktaeder und das überkappte trigonale Prisma. Na2 liegt in der Mitte eines überkappten trigonalen Antiprismas der O-Atome. Zwei davon sind terminale Sauerstoffatome der  $[Mo_2O_4(O_2CCF_3)_5]^{3-}$ -Ionen, vier stammen von den  $\mu_2$ -verbrückenden Trifluoracetatliganden der zwei  $[Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)Bi(O_2CCF_3)_2]$ -Einheiten, und das siebte Sauerstoffatom stammt von einem THF-Molekül. Die Na–O-Bindungslängen liegen im Bereich von 2.278(1) bis 2.888(1) Å.

Der Tetrahydrofuranligand weist zusätzlich eine verbrückende Position zu Na3 auf. Das ist eine zwar seltene, aber nicht präzedenzlose Bindungssituation<sup>[73-76]</sup>. In den Literaturdaten betragen die Na–O-Bindungslängen durchschnittlich 2.531 Å und der Bindungswinkel ca. 92.65°. In der Verbindung **21** betragen die entsprechenden Parameter 2.368(1), 2.596(1) Å und 81.01(1)°. Der kleine Na–O–Na-Winkel kann durch den geringen Na…Na-Abstand von 3.275(5) Å erklärt werden.



Abb. 55: Koordinationsgeometrie des Na3-Kations

Das dritte Natriumion (Na3), wie schon erwähnt, ist ebenfalls siebenfach koordiniert, und zwar mit drei Bindungen zu den Sauerstoffatomen der THF-Moleküle, zwei sekundären Bindungen zu den O-Atomen der dreizähnigverbrückenden Trifluoracetatliganden und zwei schwachen Wechselwirkungen zu den Fluoratomen der CF<sub>3</sub>-Gruppe. Die Koordinationsfigur kann als pentagonale Bipyramide beschrieben werden.

Die Na–O-Bindungslängen zu den Trifluoracetatgruppen liegen zwischen 2.279(4) und 2.616(4) Å. Die Na–F-Abstände betragen 2.814(2) und 2.865(2) Å. Die weiteren Werte für Bindungswinkel und -längen sind in den Tabellen 21 und 22 angegeben.

An dieser Stelle sollte noch erwähnt werden, dass Verbindungen mit M…F–C-Wechselwirkung (M = Alkalimetall-Ion) eine wichtige Rolle bei C–F-Abspaltungs-Prozessen spielen <sup>[77]</sup>. Zum Beispiel werden Alkalimetall-Salze von Fluoroalkoxyliganden als Prekursoren für Metallfluoride (NaF) eingesetzt<sup>[77, 78]</sup>. Die Anzahl an kristallographisch charakterisierten Verbindungen des Typs ist jedoch gering und als Beispiele können zwei Komplexe mit schwachen Na…F–C-Bindungen genannt werden: [Na(OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> mit Na…F–C 2.635(2) – 3.750(2) Å und  $[(2,4,6-(CF_3)_3C_6H_2O)Na(thf)_2]_2$  Na…F–C 2.664(7) – 2.720(7) Å<sup>[78, 79]</sup>.

## $[Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)]$ -Fragment

Weitere Strukturelemente der Verbindung sind zwei kristallographisch unabhängige  $[BiMo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)]$ -Fragmente. Die *trans*-Bi–Mo–C-Winkel betragen 128.59(15)° (Mo3), 127.57(1)° (Mo4), die *trans*-C–Mo–C-Winkel 108.38(2)° und 116.44(1)° und die *cis*-Winkel liegen zwischen 63.02(1)° und 82.6(18)°. Die Anbindung der Carbonylliganden weicht von der Anordnung an die koordinierende C-Atome mit Mo–C–O-Winkel von 151.49(1)° bis 174.96(1)° ab.



Abb. 56: Projektion des  $[(\eta^5C_5H_5)Mo(CO)_3Bi]$ -Fragments auf die Fläche des dem Cyclopentadienylringes (ohne H-Atome)

Verbindung	Dihedral	Bindungslängen [Å]		Lit.	
	Winkel [°]	Mo–Mo	Mo–O <sub>t</sub>	Mo–O <sub>b</sub>	
		2.560(1)	1.690(6)	1.954(6)	[46]
s s			1.675(6)	1.933(5)	
s <sup>w</sup> c <sup>N</sup> <sup> </sup> o <sup>0</sup> <sup>N</sup> <sup>c</sup> s					
С´   Ме					
22					
	149.62(6)	2.547(1)	1.690(2)	1.94482)	[69]
$[Mo_2O_4(\eta^2 - C_2O_4)_2py_2]^{2-}$			1.690(2)	1.932(2)	
				1.927(2)	
23				1.944(2)	
$BaMo_2O_4(C_2O_4)_2\cdot 5H_2O$		2.541	1.70(3)	1.93(3)	[32]
0 0 <sup>2</sup>				1.88(3)	
o≈c <sup>⊂</sup>					
10					
	151		1.71	1.95	[80]
$Na_2[Mo_2O_4\{SCH_2CH(NH_2)CO_2\}_2]$				1.91	
$\cdot$ 5H <sub>2</sub> O					
25					
H 0 0 H 3	162.6	2.549(1)	1.695(2)	1.935	[50]
				1.934	
H C C H					
26					

# Tab. 19: Strukturdaten einiger Vergleichsverbindungen

Verbindung Nr.	21
Empirische Formel	$Bi_2Mo_4Na_3C_{46}O_{31}F_{27}H_{34}$
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	2466.41
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_{1}/c$
Gitterkonstanten	a = 15.380(3) Å
	<i>b</i> = 39.649(8) Å
	<i>c</i> = 13.898(3) Å
	$\beta = 114.67(3)^{\circ}$
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	7701(3)
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	2.127
Kristallform, Kristallfarbe	zylindrisch, orange
F(000)	5772
Messgerät, Strahlung und Wellenlänge	Stoe IPDS, $MoK_{\alpha}$ (0.71073)
Messtemperatur [K]	223
Gemessene Reflexe	109528
Messbereich [°]	$1.91 < 2\theta < 26.30$
Unabhängige Reflexe	15255
Korrekturen	LP
Verfeinerte Reflexe	15255
Parameter	420
Restraints	11
$R_1(F_o^2 > 2\sigma(F_o^2))^1$	0.1424
$wR_2(all data)^2$	0.3460
GOOF <sup>3</sup>	0.554
$\Delta \rho_{\text{max.}} / \Delta \rho_{\text{min.}} [eA^{-3}]$	1.889 / -1.483

## Tabelle 20: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von der Verbindung 21

 ${}^{1}R_{1} = \Sigma ||F_{o}| - |F_{c}||/\Sigma |F_{o}|$   ${}^{2}wR_{2} = [\Sigma [w(F_{o}^{2} - F_{c}^{2})^{2}]/\Sigma [(wF_{o}^{2})^{2}]]^{1/2}$   ${}^{3}GOOF = S = \{\Sigma [w(F_{o}^{2} - F_{c}^{2})^{2}]/(n-p)\}^{1/2}$ 

Bi1-Mo3	2.902(5)	Mo4-C41	2.00(4)
Bi1-O11	2.75(3)	C41-O41	1.19(5)
Bi1-O14	2.38(3)	Mo4-C42	1.57(7)
Bi1-O15	2.20(4)	C42-O42	1.28(6)
Bi1-O17	2.32(4)	Mo4-C43	1.99(7)
Bi2-Mo4	2.887(4)	C43-O43	1.18(6)
Bi2-O21	1.53(3)	Na1-O1	2.40(3)
Bi2-O23	2.56(4)	Na1-O16	2.65(4)
Bi2-O25	2.70(3)	Na1-O24	2.51(4)
Bi2-O28	2.28(3)	Na1-O2´	2.44(3)
Mo1-Mo2	2.522(6)	Na1-O12´	2.41(4)
Mo2-O2	2.30(3)	Na1-O26´	2.55(4)
Mo2-O3	1.86(2)	Na2-O1B	2.596(1)
Mo2-O4	1.94(2)	Na2-O5	2.888(1)
Mo2-O6	1.69(3)	Na2-O6	2.66(4)
Mo2-O12	1.94(3)	Na2-O13	2.51(3)
Mo2-O26	2.07(3)	Na2-O18	2.38(4)
Mo1-O1	2.28(3)	Na2-O22	2.278(1)
Mo1-O3	1.89(2)	Na2-O27	2.40(4)
Mo1-O4	1.92(2)	Na2-Na3	3.275(5)
Mo1-O5	1.70(3)	Na3-O1A	2.59(6)
Mo1-O16	2.21(3)	Na3-O1B	2.368(4)
Mo1-O24	2.00(2)	Na3-O1C	2.25(6)
Mo3-C31	1.960(19)	Na3-O13	2.279(4)
C31-O31	1.143(18)	Na3-O27	2.616(4)
Mo3-C32	1.982(19)	Na3-F8	2.814(2)
C32-O32	1.164(18)	Na3-F26	2.865(2)
Mo3-C33	1.959(17)		•
C33-O33	1.139(17)	1	

Tab. 21: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in Verbindung 21

O15-Bi1-O17	67.9(15)	O5-Mo1-O3	101.8(12)	
O17-Bi1-O14	77.7(12)	O5-Mo1-O4	102.3(12)	
O15-Bi1-O11	141.0(12)	O3-Mo1-O4	95.9(10)	
O14-Bi1-O11	73.1(9)	O5-Mo1-O24	102.2(12)	
O15-Bi1-Mo3	88.8(10)	O3-Mo1-O24	85.3(10)	
O17-Bi1-Mo3	93.0(10)	O4-Mo1-O24	·O24 154.7(12)	
O14-Bi1-Mo3	97.4(6)	O5-Mo1-O16	99.3(12)	
O11-Bi1-Mo3	92.2(5)	O3-Mo1-O16	157.9(13)	
O21-Bi2-O28	111.2(14)	O4-Mo1-O16	86.2(11)	
O21-Bi2-O23	39.7(14)	O24-Mo1-O16	83.6(11)	
O23-Bi2-O25	133.1(11)	O5-Mo1-O1	171.4(11)	
O21-Bi2-Mo4	79.3(9)	O3-Mo1-O1	82.3(11)	
O28-Bi2-Mo4	95.8(6)	O4-Mo1-O1	84.7(11)	
O23-Bi2-Mo4	85.8(8)	O24-Mo1-O1	70.4(10)	
O25-Bi2-Mo4	85.7(5)	O16-Mo1-O1	76.0(11)	
O6-Mo2-O3	103.7(12)	C33-Mo3-C31	108.38(2)	
O6-Mo2-O12	97.8(13)	C33-Mo3-C32	82.6(18)	
O3-Mo2-O12	154.7(12)	C31-Mo3-C32	63.02(1)	
O6-Mo2-O4	100.3(11)	C33-Mo3-Bi1	72.9(10)	
O3-Mo2-O4	95.8(10)	C31-Mo3-Bi1	81(2)	
O12-Mo2-O4	93.3(11)	C32-Mo3-Bi1	128.59(15)	
O6-Mo2-O26	100.5(12)	C42-Mo4-C43	82.06(3)	
O3-Mo2-O26	87.8(10)	C42-Mo4-C41	64(2)	
O12-Mo2-O26	75.1(11)	C43-Mo4-C41	116.44(1)	
O4-Mo2-O26	157.4(12)	C42-Mo4-Bi2	127.57(1)	
O6-Mo2-O2	176.8(10)	C43-Mo4-Bi2	71.5(16)	
O3-Mo2-O2	78.5(11)	C41-Mo4-Bi2	75.3(10)	
O12-Mo2-O2	79.5(12)	Mo2-O4-Mo1	81.3(9)	
O4-Mo2-O2	81.6(10)	Mo1-O3-Mo2	84.2(9)	
O26-Mo2-O2	77.2(11)	O31-C31-Mo3	165(6)	

 Tab. 22: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in Verbindung 21

O32-C32-Mo3	155(4)	O27-Na2-O6	73.9(11)	
O33-C33-Mo3	159(3)	O13-Na2-O6	77.8(10)	
O41-C41-Mo4	174.96(1)	O1B-Na2-O6	135.4(12)	
O42-C42-Mo4	151.49(1)	O22-Na2-O5	70.5(11)	
O43-C43-Mo4	162(5)	O18-Na2-O5	78.4(12)	
O1-Na2-O12´	129.8(13)	O27-Na2-O5	113.5(12)	
O1-Na2-O2´	157.5(16)	O13-Na2-O5	125.4(14)	
O12-Na2-O2´	68.4(11)	O1B-Na2-O5	158.3(13)	
O1-Na2-O24	60.6(10)	O6-Na2-O5	65.0(10)	
O12´-Na2-O24	167.2(13)	O1C-Na3-O13	98.0(18)	
O2-Na2-O24	99.8(12)	O1C-Na3-O1B	168.7(18)	
O1-Na2-O26	131.8(13)	O13-Na3-O1B	80.7(12)	
O12´-Na1-O26´	59.1(11)	O1C-Na3-O27	95.4(16)	
O2´-Na1-O26´	66.6(10)	O13-Na3-O27	91.8(13)	
O24-Na1-O26´	121.8(11)	O1B-Na3-O27	73.4(13)	
O1-Na1-O16	66.2(11)	O1C-Na3-O1A	90.9(18)	
O12´-Na1-O16	109.4(11)	O13-Na3-O1A	131.5(14)	
O2´-Na1-O16	96.7(12)	O1B-Na3-O1A	98.4(17)	
O24-Na1-O16	66.1(11)	O27-Na3-O1A	134.8(17)	
O26´-Na1-O16	161.9(12)	O1C-Na3-F8	80.5(16)	
O22-Na2-O18	93.5(12)	O13-Na3-F8	56.9(12)	
O22-Na2-O27	82.3(12)	O1B-Na3-F8	107.7(13)	
O18-Na2-O27	165(2)	O27-Na3-F8	147.0(16)	
O22-Na2-O13	164.0(18)	O1A-Na3-F8	78.2(15)	
O18-Na2-O13	89.1(11)	O1C-Na3-F26	82.4(16)	
O27-Na2-O13	91.0(12)	O13-Na3-F26	149.9(14)	
O2-Na2-O1B	90.9(15)	O1B-Na3-F26	93.1(15)	
O18-Na2-O1B	92.0(14)	O27-Na3-F26	58.3(13)	
O27-Na2-O1B	73.6(14)	O1A-Na3-F26	78.4(15)	
O13-Na2-O1B	73.2(12)	F8-Na3-F26	150.7(15)	
O22-Na2-O6	113.9(12)		1	
O18-Na2-O6	120.9(16)	1		

Tab. 23:	Ortskoordinaten [x 10 <sup>4</sup> ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter
I	$Å^2 \ge 10^3$ ] der Atome in der Verbindung <b>21</b>

Atom	x/a	y/b	z/c	${\rm U_{eq}}^4$
Bi1	3969(1)	6514(1)	5451(2)	86(1)
Bi2	-659(1)	6293(1)	3529(2)	85(1)
Mo1	1465(2)	6924(2)	5065(3)	77(2)
Mo2	1430(2)	6799(1)	3274(3)	70(2)
Mo3	5719(2)	6903(2)	6089(3)	91(2)
Mo4	-2665(2)	6455(2)	2464(4)	101(2)
Na1	1310(12)	7674(7)	6305(14)	105(9)
Na2	1929(12)	5870(8)	4753(13)	137(12)
Na3	2073(13)	5373(7)	2990(17)	125(10)
O4	2475(15)	6933(7)	4598(19)	50
O5	1523(16)	6523(8)	5509(19)	51(7)
O6	1536(14)	6375(7)	3378(18)	39(6)
O3	456(15)	6895(7)	3698(19)	50
01	1331(16)	7486(7)	4670(20)	52(7)
O2	1288(16)	7374(7)	3040(20)	50
C1	1200(20)	7577(12)	3770(30)	35(9)
C2	1080(40)	7916(17)	3610(50)	94(17)
F1	1198(12)	8136(6)	4315(16)	50
F2	1500(20)	8043(10)	2990(30)	132(12)
F3	240(20)	8000(9)	2700(30)	125(11)
O11	3578(17)	6580(8)	3340(20)	61(8)
O12	2172(19)	6870(8)	2460(20)	74(9)
C11	3080(30)	6747(14)	2490(40)	79(15)
C12	3548(14)	6828(6)	1705(18)	120(20)
F4	3040(12)	7029(6)	1026(14)	50
F5	3620(30)	6564(9)	1270(30)	250(20)
F6	4350(20)	6952(10)	2200(20)	182(17)
O13	3121(16)	5778(7)	3980(19)	50
Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> <sup>4</sup>
------	-----------	----------	----------	------------------------------
O14	4530(17)	6014(8)	4940(20)	50
C13	4080(40)	5833(16)	4290(40)	93(17)
C14	4540(20)	5579(9)	3880(30)	350(100)
F7	5060(40)	5719(11)	3560(40)	270(30)
F8	3940(30)	5422(11)	3180(30)	184(17)
F9	5010(40)	5390(13)	4590(40)	310(30)
O16	2500(20)	7165(9)	6530(30)	86(10)
C16	3798(17)	7207(7)	8377(14)	104(19)
F10	3810(30)	7019(9)	9100(20)	290(30)
F11	3249(12)	7449(6)	8274(14)	50
F12	4620(30)	7316(10)	8600(20)	230(20)
C17	4020(30)	6000(13)	7140(40)	62(13)
O17	4550(30)	6203(11)	7010(30)	112(13)
O18	3220(20)	5910(10)	6460(30)	98(11)
C18	4230(30)	5852(10)	8324(16)	1100(600)
F13	3716(13)	5686(6)	8269(15)	50
F15	4240(50)	6044(15)	8800(30)	320(40)
F14	4870(50)	5735(17)	8630(30)	382
O24	489(16)	7132(7)	5488(19)	50
C24	-1090(20)	7262(11)	5600(30)	38(10)
F19	-1585(13)	7060(6)	5809(15)	50
F20	-1653(18)	7358(8)	4520(20)	97(9)
F21	-743(14)	7506(7)	5990(18)	50
O26	424(18)	6846(8)	1720(20)	63(8)
O25	-598(16)	6414(7)	1650(20)	50
C25	-330(30)	6609(12)	1310(30)	50
C26	-810(50)	6670(20)	20(60)	130(30)
F22	-613(13)	6971(7)	-205(16)	50
F23	-830(30)	6457(14)	-510(40)	180(18)
F24	-1740(20)	6775(9)	-70(20)	114(10)
O27	650(20)	5676(10)	3150(30)	96(11)

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> <sup>4</sup>
O28	-787(17)	5768(7)	2810(20)	50
C01	7070(20)	7019(10)	7460(30)	69(13)
C02	6440(20)	7021(9)	7910(30)	120(20)
C03	6095(19)	6703(9)	7850(20)	50(11)
C04	6510(20)	6505(8)	7370(20)	50
C05	7120(20)	6701(10)	7130(30)	120(20)
C06	-3830(30)	6074(11)	1890(30)	100(18)
C07	-4120(20)	6358(9)	1150(30)	61(12)
C08	-3450(30)	6376(10)	640(30)	120(20)
C09	-2760(30)	6103(12)	1070(40)	110(20)
C10	-2990(30)	5916(12)	1840(40)	180(30)
C31	5810(50)	6652(18)	4920(40)	170(30)
O31	5650(20)	6503(8)	4160(20)	79(9)
C32	6190(30)	7213(10)	5290(40)	100(19)
O32	6328(16)	7475(6)	5010(20)	50
C33	4658(18)	7226(7)	5650(30)	39(10)
O33	4222(16)	7455(6)	5673(19)	50
C41	-2460(20)	6352(12)	3950(30)	50
O41	-2420(30)	6288(13)	4800(40)	146(16)
C42	-3000(40)	6734(17)	3040(50)	102(18)
O42	-3551(16)	6990(8)	2756(19)	50
C43	-1920(40)	6846(19)	2330(50)	103(19)
O43	-1630(20)	7124(11)	2340(30)	100(12)
O1A	2350(30)	4776(13)	2410(40)	143(16)
C2A	1480(120)	4620(40)	2340(130)	350(80)
C3A	2090(50)	4310(20)	2120(60)	160(30)
C4A	2730(70)	4470(30)	1420(80)	220(40)
C5A	3480(80)	4630(30)	2810(90)	240(40)
O1B	2150(20)	5233(9)	4690(30)	91(11)
C2B	3180(40)	5130(20)	5630(50)	130(20)
C3B	2850(110)	4670(50)	5600(130)	360(80)

Atom	x/a	y/b	z/c	${\rm U_{eq}}^4$
C4B	2050(80)	4930(30)	6070(90)	250(50)
C5B	1360(40)	4977(18)	4870(50)	120(20)
O1C	1780(30)	5581(12)	1370(40)	134(15)
C2C	1040(50)	5750(20)	710(70)	230(40)
C3C	1480(50)	5840(20)	-210(60)	160(30)
C1C	1730(60)	6000(20)	780(70)	188
C4C	1880(90)	5570(30)	470(60)	280(60)
C27	-240(60)	5620(20)	2550(60)	150(30)
C28	-570(30)	5297(9)	1760(30)	370(110)
F27	-1130(40)	5134(13)	1930(40)	449
F26	110(40)	5128(11)	1890(30)	230(20)
F25	-920(30)	5394(9)	870(30)	175(16)
C15	3390(20)	6972(11)	7140(30)	42(10)
O15	3700(30)	6763(11)	6710(30)	116(13)
O22	801(15)	5794(7)	5417(19)	47(7)
O21	-943(16)	6290(8)	4460(20)	54(7)
C21	-720(20)	5974(11)	4860(30)	36(10)
C22	190(20)	5846(12)	6280(30)	43
F16	720(30)	6031(11)	7240(30)	151(14)
F18	570(30)	5594(13)	7040(40)	181
F17	-470(30)	5877(12)	6860(40)	181
O23	-650(20)	6678(11)	5010(30)	100(12)
C23	-410(30)	6984(16)	5200(40)	77(15)
H01A	7512	7203	7496	83
H02A	6299	7214	8259	150
H03A	5633	6628	8125	60
H04A	6443	6260	7279	60
H05A	7600	6617	6893	140
H06A	-4178	5988	2285	120
H07A	-4687	6498	976	73
H08A	-3484	6539	95	149

Atom	x/a	y/b	z/c	${\rm U_{eq}}^4$
H09A	-2230	6053	863	129
H10A	-2661	5712	2217	210

 ${}^{4}U_{eq} = (1/3)\Sigma_{i}\Sigma_{j}U_{ij}a_{i}\cdot a_{j}\cdot a_{i}a_{j}$ 

3.2.3 Synthese und Festkörperstruktur von  $[Mn(CO)_5Bi(O_2CCF_3)_2]_3$  (27)

#### 3.2.3.1 Reaktionsverlauf und spektroskopische Daten

Um die Reaktivität des Bismut(II)-trifluoracetats gegenüber Metallcarbonylverbindungen weiter zu erforschen werden einige Reaktionen mit  $Mn_2(CO)_{10}$  durchgeführt.

Die Photolysereaktion eines Gemisches von Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> und Bi<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> im molaren Verhältnis 1:1 in n-Hexan ergab nach einer dreistündigen UV-Bestrahlung einen gelben feinkristallinen und verhältnismäßig luftstabilen Feststoff (**27**). Durch Variation der Photolysebedingungen, vor allem der Temperatur und der Reaktionszeit, wird **27** in guter Ausbeute erhalten. Die Synthese ist reproduzierbar, was durch mehrere Versuche bestätigt wird. Die Substanz löst sich sehr gut in THF, Aceton und aromatischen Lösungsmitteln. Sublimationsversuche bei 50°C gelungen weder bei normalem Druck noch im Hochvakuum und führen zur Zersetzung der Substanz.

Die Identifizierung der neuen Verbindung erfolgt unter erheblichen Schwierigkeiten. Die durchgeführte Elementaranalyse deutet zunächst auf eine Verbindung der Zusammensetzung  $[Mn(CO)_5][Bi_2(O_2CCF_3)_4]$ bzw.  $[Mn(CO)_5]_2[Bi_2(O_2CCF_3)_2]$ hin. Auch die IRspektroskopische sowie die massenspektrometrische Untersuchung gaben kein eindeutiges Ergebnis. Erst die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls, der nach mehreren Monaten Identifizierung erhalten wird. führt zur genauen des Reaktionsproduktes als [Mn(CO)<sub>5</sub>Bi(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>. Es hat sich gezeigt, dass die charakterisierte Probe stets Anteile von elementarem Bismut enthält und dadurch die Ergebnisse der anderen Analysemethoden verfälscht sind.

Die durchgeführte Photolysereaktion kann mechanistisch wie folgt erklärt werden: Im ersten Schritt führt die UV-Licht-Absorption zur Spaltung der Mn–Mn- und der Bi–Bi-Bindungen, wie es in den folgenden Reaktionsgleichungen dargestellt ist:

> $Mn_{2}(CO)_{10} \longrightarrow 2 Mn(CO)_{5}^{\cdot}$ Bi\_{2}(O\_{2}CCF\_{3})\_{4} \longrightarrow 2 Bi(O\_{2}CCF\_{3})\_{2}^{\cdot}

Anschließend reagieren die entstandenen Radikale weiter zu dem neuen Komplex  $Mn(CO)_5Bi(O_2CCF_3)_2$  der sich durch Trimerisierung zu **27** koordinativ absättigt.

 $Mn(CO)_{5} + Bi(O_{2}CCF_{3})_{2} \longrightarrow Mn(CO)_{5}Bi(O_{2}CCF_{3})_{2}$   $3 Mn(CO)_{5}Bi(O_{2}CCF_{3})_{2} \longrightarrow [Mn(CO)_{5}Bi(O_{2}CCF_{3})_{2}]_{3}$  27

IR- und Raman-Spektroskopie von festem 27

Die vom Festkörper aufgenommenen IR- und Raman-Spektren sind in Abb. 58 und 59 dargestellt. Im IR-Spektrum sind, im Bereich der Carbonylbanden fünf Banden verschiedener Intensität zu beobachten:  $2122 \text{ cm}^{-1}(\text{m})$ ,  $2090 \text{ cm}^{-1}(\text{vw})$ ,  $2058 \text{ cm}^{-1}(\text{m})$ ,  $2038 \text{ cm}^{-1}(\text{s})$  und  $2009 \text{ cm}^{-1}(\text{sh})$ . Die Anwesenheit einer Schulter bei der Bande mit der geringsten Wellenzahl weist auf einen Bruch der lokalen C<sub>4v</sub>-Symmetrie des Mn(CO)<sub>5</sub>-Fragments hin. Die Bande bei 2112 cm<sup>-1</sup> lässt sich den axialen Carbonylgruppen mit Schwingungen der Rasse A<sub>1</sub> zuordnen.

Im IR-Spektrum der in Toluol gelösten Probe, liegen die eben besprochenen Banden bei 2124 cm<sup>-1</sup>(m), 2059 cm<sup>-1</sup>(m), 2037 cm<sup>-1</sup>(s) und 2008 cm<sup>-1</sup>(sh). Es ist anzumerken, dass die Bande bei 2090 cm<sup>-1</sup>, die im Festkörper-Spektrum nur sehr schwach ist, im Spektrum der Lösung nicht mehr zu beobachten ist.



Abb. 58: Am Festkörper gemessenes IR-Spektrum der Verbindung 27 in Nujol



Abb. 59: Am Festkörper gemessenes Raman-Spektrum der Verbindung 27

Im Raman-Spektrum, das vom Pulver aufgenommen wird, liegen die Valenzschwingungen der Carbonylgruppen bei 2125 cm<sup>-1</sup>(s), 2100 cm<sup>-1</sup>(w), 2068 cm<sup>-1</sup>(m), 2043 cm<sup>-1</sup>(s) und 2005 cm<sup>-1</sup>(s). Es ist zu beobachten, dass die Bande, die im IR-Spektrum bei 2090 cm<sup>-1</sup> liegt und sehr schwach ist, im Raman-Spektrum wesentlich stärker ist. Es handelt sich um die

Bande der Schwingungen der Rassen B<sub>1</sub>, die bei der C<sub>4v</sub>-Symmetrie IR-inaktiv und Ramanaktiv ist<sup>[81]</sup>. Die schwache Aktivierung der Schwingung kann dadurch erklärt werden, dass es zu einem leichten Bruch der C<sub>4v</sub>-Symmetrie des Mn(CO)<sub>5</sub>-Fragments durch die Komplexierung mit dem Bi-Liganden kommt. Der Symmetriebruch ist jedoch offenbar auf den Festkörper beschränkt, da im IR-Spektrum der Flüssigkeit diese Bande nicht mehr zu erkennen ist.

Auch die Lage der Banden der symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen der Carboxylatgruppen bestätigt die Koordinationsart der Trifluoracetatliganden in der Verbindung **27**. Sie liegen im IR-Spektrum des Festkörpers bei 1667 cm<sup>-1</sup>(s) und 1457 cm<sup>-1</sup>(m) und im Spektrum der Lösung bei 1666 cm<sup>-1</sup>(s) und 1458 cm<sup>-1</sup>(m). Der  $\Delta$ -Wert von 210 cm<sup>-1</sup> (bzw. 208 cm<sup>-1</sup>) deutet unzweifelhaft auf zweizähnige, verbrückende Trifluoracetatliganden hin. Im Vergleich mit den "reinen" Bismuttrifluoracetaten zeigt sich der hier beobachtete  $\Delta$ -Wert größer als beim Bi<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (184 cm<sup>-1</sup>), wo die Liganden eine Bi–Bi-Hantel überspannen, aber kleiner als beim Bi(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (216 cm<sup>-1</sup>), wo sie  $\mu_2$ verbrücked zwischen isolierten Bismutatomen fungieren.

Wie schon erwähnt worden ist, sind Mangan-Bismut-Verbindungen selten und erst ansatzweise erforscht. In der Tabelle 24 sind einige Beispiele angeführt.

Verbindung	Bindungslänge	vCO/cm <sup>-1</sup>	Literatur
	Bi–Mn/A		
	2.884(1)	2052s	[82]
(CO)₅Mn		2005s	
Mn(CO) <sub>5</sub>		1978vs	
28			
	2.842(2)	2085m	[83]
Mn(CO)₅		2023w	
Bi		1995vs	
Ph Ph			
29			

Tab. 24: IR-und Strukturdaten einiger Bismut-Mangan-Komplexe

	2.827(1)	2085s	[84]
		2023w	
H <sub>3</sub> C Bi CH <sub>3</sub>		1995s	
∣ Mn(CO)₅			
30			

#### 3.2.3.2 Festkörper- und Molekülstruktur

Die Verbindung 27 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe I2/a mit den Gitterkonstanten  $a = 16.578(3), b = 13.016(3), c = 22.115(4), \beta = 90.21(3)$  und Z = 4.

Bei der Analyse der Kristallstruktur von **27** erwies sich die Bestimmung der Lauesymmetrie als nicht trivial. Die Metrik der Verbindung und eine notorische Neigung der Kristalle zur Verzwillingung suggerieren die orthorhombische Raumgruppe Imma. Verfeinert man die Kristallstruktur in dieser Raumgruppe, so ist die Einführung von Splitlagen für einige Manganatome und CO-Gruppen notwendig, ohne dass bessere Gütefaktoren R<sub>1</sub> und wR<sub>2</sub> als 0.1242 und 0.1925 erreichbar wären. Die Strukturverfeinerung in einer weniger symmetrischen Laueklasse und der nichtkonventionellen monoklinen Raumgruppe *I*2/*a* führt zu überzeugend besseren Ergebnissen (R<sub>1</sub> = 0.0502 und wR<sub>2</sub> = 0.1157).

In der Elementarzelle ordnen sich die Moleküle in einem Zick-Zack-Muster mit um 180° gegeneinander gedrehten Molekülen entlang der *c*-Achse an (Abb. 61).



Abb. 60: Packung der Moleküle in der Verbindung 27; Blickrichtung [1 0 0]



Abb. 61: Eine von zwei nichtäquivalenten Schichten; Blickrichtung [1 0 0]

Das  $[Mn(CO)_5Bi(O_2CCF_3)_2]_3$ -Molekül ist aus drei Bismutatomen aufgebaut, die mit sechs syn- $\mu_2$ -verbrückenden Trifluoracetatliganden verknüpft sind. Die Bismutatome vervollständigen ihre Koordinationssphäre mit einer Bindung zu einem Mn(CO)<sub>5</sub>-Fragment.

Das Molekül weist im Kristall eine C<sub>2</sub>-Symmetrie auf, wobei die Atome O21, C21, Mn2 und Bi2 auf der zweizähligen Achse liegen.



**Abb. 62:** Die Molekülstruktur des Bismut-Mangan-Komplexes im Festkörper von [Mn(CO)<sub>5</sub>Bi(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (Symmetrie-Codierung: a = 1.5-x, y, -z)

Die Bi $\cdots$ Bi-Abstände innerhalb der Bi<sub>3</sub>-Einheit betragen 3.839(2) Å für Bi1–Bi2 und 4.074(2) Å für Bi1–Bi1a, die Bi $\cdots$ Bi $\cdots$ Bi-Winkel liegen zwischen 57.94(1) und 64.09(1)°.

Auf die nichtbindende Natur der Bi…Bi-Wechselwirkungen deutet auch die hohe Reaktivität der Substanz hin, woraus sich schließen lässt, dass die dreikernige Verbindung bereitwillig dissoziiert.

Die beiden kristallographisch unabhängigen Bismutatome sind durch vier O-Atome der Trifluoracetatgruppen und dem Mn-Atom der  $Mn(CO)_5$ -Einheit verzerrt quadratischpyramidal koordiniert. Die Mn–Bi–O-Winkel liegen zwischen 86.0(4) und 95.6(4)°. Dabei liegen die Bismutatome mit 0.0267(2) Å (Bi1) und 0.0225(2) Å (Bi2) deutlich unterhalb der "besten Ebenen", die durch die vier Sauerstoffatome gebildet werden. Diese Verzerrung ist ein Resultat der Anwesenheit des stereochemisch aktiven Elektronenpaars an jedem Bismutatom, das sich jeweils in *trans*-Position zu den Bi–Mn-Bindungen befindet.



Abb. 63: Die Koordinationsfiguren der beiden Bismutatome

Wie bereits erwähnt, sind nur wenige Bismut-Mangan-Komplexe bekannt, und somit die Strukturellen Vergleichsmöglichkeiten gering.

Die Bi–Mn-Bindungslängen im Festkörper von **27** betragen 2.678(4) Å (Bi1–Mn1) und 2.689(4) Å (Bi2–Mn2). Sie entsprechen fast der Summe der Kovalenzradien der beiden Atome (2.63 Å:  $r_{Bi} = 1.46$  Å,  $r_{Mn} = 1.17$  Å). Im Vergleich mit Literaturdaten sind sie kleiner, als die in dem sterisch mehr gedrängten [Mn(CO)<sub>5</sub>]<sub>3</sub>Bi<sup>[82]</sup> (2.884(1) Å, 2.911(1) Å und 2.916(1) Å) oder im Ph<sub>2</sub>BiMn(CO)<sub>5</sub> (2.842(2) Å), aber länger als im {[CpMn(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>BiCl}<sub>2</sub><sup>[85]</sup> (2.467(6) – 2.471(5) Å).

Die planaren OOCC-Fragmente der Carboxylatliganden stehen im Winkel von 76.143° bzw. 81.938° zueinander. Die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen und der Bi<sub>3</sub>-Ebene variieren zwischen 1.518(1) und 1.845(1) Å und belegen damit die erhebliche Abweichung des Moleküls von einer dreizähligen Pseudosymmetrie. Alle Mn-Atome liegen in einer lokalen  $C_{4v}$ -symmetriechen Umgebung von Carbonylliganden in einer verzerrten oktaedrischen Umgebung vor. Die Mn–C-Bindungslängen liegen zwischen 1.69(2) und 1.90(2) Å (Mn1) und 1.70(2) und 1.86(2) Å (Mn2), wobei die kürzesten Abstände zu den axialen Carbonylgruppen gehören. Die Verkürzung der Abstände wird durch das in *trans*-Position stehende Bismutatom verursacht. Das Bismutatom und sein einsames Elektronenpaar haben außerdem einen wesentlichen Einfluss auf die Verzerrung der Koordinationsfigur, was sich über die Bi–Mn–C<sub>äq</sub>-Bindungswinkel von 81.8(16)° bis 89.8(9)° bemerkbar macht, wobei die Bi–Mn–C<sub>ax</sub>-Bindungswinkel für Bi1–Mn1–C12 175.6(8)° und für Bi2–Mn2–C21 180.0° betragen und damit eine ideal lineare und eine kristallographisch bedingt exakt lineare Koordination der axialen Carbonylliganden dokumentieren.

Verbindung Nr.	27
Empirische Formel	$Mn_{3}Bi_{3}O_{27}C_{27}F_{18}$
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	1889.31
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>I</i> 2/ <i>a</i>
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 16.578(3)
	<i>b</i> = 13.016(3)
	<i>c</i> = 22.115(4)
	$\beta = 90.21(3)$
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	4771.9(16)
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	2.631
Kristallform, Kristallfarbe, Größe	Plättchen, gelb, 0.2mm x 0.15mm x 0.01mm
F(000)	3456
Messgerät, Strahlung und Wellenlänge	Stoe IPDS, MoK <sub><math>\alpha</math></sub> (0.71073 Å)
Messtemperatur [K]	223
Gemessene Reflexe	33552
Messbereich [°]	$1.82 < 2\theta < 26.06$
Unabhängige reflexe	4685
Korrekturen	LP, num. Absorption
Verfeinerte Reflexe	4685
Parameter	351
Restraints	0
$R_1(F_o^2 > 2\sigma(F_o^2))^1$	0.0502
$wR_2(all data)^2$	0.1157
GOOF <sup>3</sup>	0.464
$\Delta \rho_{\text{max.}} / \Delta \rho_{\text{min.}} [eA^{-3}]$	1.018 / -1.341

## Tab. 25: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von Verbindung 27

$$\begin{split} &\Delta \rho_{max} / \Delta \rho_{min.} \ [eA^{-3}] \\ & {}^{1}R_{1} = \Sigma ||F_{o}| - |F_{c}|| / \Sigma |F_{o}| \\ & {}^{2}wR_{2} = [\Sigma [w(F_{o}^{2} - F_{c}^{2})^{2}] / \Sigma [(wF_{o}^{2})^{2}]]^{1/2} \\ & {}^{3}GOOF = S = \{\Sigma [w(F_{o}^{2} - F_{c}^{2})^{2}] / (n-p)\}^{1/2} \end{split}$$

Bi1-O1	2.358(14)	Mn1-C11	1.77(2)
Bi1-O2	2.392(17)	Mn1-C12	1.69(2)
Bi1-O4	2.340(13)	Mn1-C13	1.84(3)
Bi1-O6a	2.437(15)	Mn1-C14	1.77(3)
Bil-Mn1	2.678(4)	Mn1-C15	1.90(2)
Bi2-O3	2.30(2)	Mn2-C21	1.70(2)
Bi2-O3a	2.30(2)	Mn2-C22	1.86(2)
Bi2-O5	2.280(14)	Mn2-C23	1.82(4)
Bi2-O5a	2.280(14)		
Bi2-Mn2	2.689(4)		
Bi1…Bi2	3.839(2)		
Bi1…Bi1a	4.074(2)		

Tab. 26: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in der Verbindung 27

 Tab. 27: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in der Verbindung 27

O1-Bi1-O2	88.6(5)	O3-Bi2-O3a	179.3(9)
O1-Bi1-O4	85.2(5)	O3-Bi2-O5	91.5(6)
O1-Bi1-O6	171.6(5)	O3-Bi2-Mn2	90.4(5)
O2-Bi1-O4	172.8(5)	O3-Bi2-O5a	88.6(6)
O2-Bi1-O6	99.5(5)	O5-Bi2-Mn2	87.3(4)
O4-Bi1-O6	86.9(5)	O5-Bi2-O5a	174.5(7)
O1-Bi1-Mn1	92.0(4)	Mn2-C21	1.70(2)
O2-Bi1-Mn1	88.2(4)	Mn2-C22	1.860(19)
O4-Bi1-Mn1	95.6(4)	Mn2-C23	1.82(4)
O6-Bi1-Mn1	86.0(4)	C21-Mn2-Bi2	82.8(11)
C11-Mn1-Bi1	88.5(8)	C22-Mn2-Bi2	87.9(7)
C12-Mn1-Bi1	175.6(8)	C23-Mn2-Bi2	180.000(4)
C13-Mn1-Bi1	89.8(9)		
C14-Mn1-Bi1	81.8(16)		
C15-Mn1-Bi1	88.3(12)		

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}^{4}$
Bi1	7478(1)	5660(1)	921(1)	68(1)
Bi2	7500	8162(1)	0	68(1)
Mn1	7127(2)	4584(2)	1917(2)	60(1)
Mn2	7500	10228(3)	0	56(2)
01	8493(7)	4486(11)	640(7)	66(4)
O2	6523(10)	4625(14)	382(7)	102(7)
C1	8792(10)	4285(17)	136(14)	70(9)
C2	9440(20)	3560(20)	141(14)	96(11)
F1	9336(9)	2641(11)	106(11)	176(10)
F2	1003(10)	3717(15)	574(11)	149(8)
F3	9977(10)	3755(15)	-330(9)	146(7)
03	6631(12)	8151(14)	-811(10)	95(8)
O4	8531(7)	6602(11)	1358(7)	62(4)
C3	6315(16)	7660(30)	-1183(17)	110(15)
C4	5550(20)	7930(20)	-1503(14)	101(11)
F4	5641(9)	8658(13)	-1906(8)	130(7)
F5	5041(9)	8387(14)	-1121(9)	136(7)
F6	9939(10)	7251(13)	1797(10)	158(9)
05	8591(8)	8246(11)	-623(7)	59(5)
O6	8429(8)	6966(12)	-1320(7)	71(4)
C5	8778(12)	7830(20)	-1130(17)	87(12)
C6	9412(19)	8200(20)	-1534(13)	86(8)
F7	9085(10)	8635(14)	-2048(10)	152(8)
F8	9818(11)	8918(15)	-1312(10)	176(10)
F9	9871(10)	7511(15)	-1802(11)	158(8)
C1	7068(17)	3470(20)	1464(11)	93(11)
O11	6981(10)	2690(14)	1249(10)	109(7)
C12	6830(14)	3913(17)	2533(10)	70(8)

**Tab. 28:** Ortskoordinaten [x 10<sup>4</sup>] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>] der Atome in der Verbindung **27** 

Atom	x/a	y/b	z/c	${{f U_{eq}}^4}$
C13	7243(12)	5760(20)	2377(14)	92(11)
O13	7300(10)	6507(14)	2658(11)	118(8)
C14	11127(18)	5100(30)	1700(20)	200(20)
O14	10433(12)	4975(12)	1648(8)	106(6)
C15	8248(12)	4350(20)	2025(17)	150(17)
O15	8886(9)	4159(13)	2143(7)	87(5)
C21	7641(15)	10060(20)	-757(12)	96(11)
O21	7907(10)	10176(12)	-1286(10)	105(7)
C22	6408(11)	10175(16)	-194(15)	98(12)
O22	5757(12)	10137(12)	-305(9)	112(7)
O23	7500	2608(16)	0	95(9)
C23	7500	1630(30)	0	84(11)

 ${}^{4}U_{eq} = (1/3)\Sigma_{i}\Sigma_{j}U_{ij}a_{i} \cdot a_{j} \cdot a_{i}a_{j}$ 

#### 3.2.3.3 Thermisches Verhalten

Um die thermische Stabilität der Verbindung **27** zu untersuchen, wurde eine DSC/TGA/QMS-Messung durchgeführt. Die Probe der Substanz wurde mit einer Heizgeschwindigkeit von 5K/min von 25°C auf 670°C erhitzt. Die bei der Messung aufgenommenen DSC/TG-Kurven sind in Abb. 64 dargestellt.



Abb. 64: DSC/TG-Messung der Verbindung 27

Der erste endotherme Effekt tritt bei 50.1°C auf. Er ist als großer, breiter Peak zu beobachten und kaum der Abnahme eines CO-Liganden zugeordnet werden. Dieser Effekt erkläre den erfolgslosen Versuch die Substanz bei 50°C zu sublimieren. Bis zur Temperatur von ca. 220°C beobachtet man zwei weitere endotherme Effekte, einen großen, breiten bei 141.3°C und einen kleinen, flachen bei 169.6°C. Die TG-Kurve zeigt in diesem Bereich die Massenverluste von 1.90%, 13.45% und 4.82%. Laut der theoretischen Berechnungen entspricht der Verlust eines Carbonylliganden, bezogen auf das Molekülfragment  $[(CO)_5MnBi(O_2CCF_3)_2]$ einer Massenabnahme von 4.44% Demnach würde die Decarbonylierung im Verhältnis 0,3:3:1 verlaufen. Mit Blick auf die Kristallstrukturdaten und die Mn–C-Bindungslängen kann vermutet werden, dass erst die äquatorialen CO-Liganden und anschließend die axialen Carbonylgruppen von Verbindung **27** abgespalten werden.

Das an die Probekammer angeschlossene Massenspektrometer sollte Aufschluss über die Art der freigesetzten Zersetzungsfragmente geben. Das Massenspektrum zeigt einen großen Peak bei m/z = 28, welcher der N<sub>2</sub>-Atmosphäre im Proberaum entspricht und den unterliegenden CO-Peak überdeckt. Dadurch ist die Detektierung der abgespaltenen CO-Liganden ohne Verwendung von He-Spülgas nicht möglich.

Der nächste beobachtete Effekt auf der DSC-Kurve bei einer Onset-Temperatur von 268.7°C wird als Schmelzpunkt des Bismuts identifiziert. Der folgende exotherme Effekt bei 332.9°C deutet auf die Entstehung einer neuen Verbindung hin. Der wiederum endotherme Effekt bei ca. 340°C wird dem Decarboxylierungsprozess zugeordnet. Betrachtet man die TG-Kurve in diesem Bereich so fällt auf, dass hier ein massiver Massenverlust von 27.91% auftritt. Laut der unten dargestellten Reaktion und der theoretischen Berechnungen entspricht diese Massenänderung der Abgabe von CF<sub>3</sub>COF, CO und CO<sub>2</sub> (29.8% d. Th). Im Massenspektrum wird bei der Temperatur von ca. 340°C eine erhöhte Intensität des Peaks bei m/z = 44 (CO<sub>2</sub>) und ein Peak bei m/z = 69 (CF<sub>3</sub>) detektiert.

Schließlich verliert die gemessene Probe bis zur Temperatur von 670°C insgesamt 52.04% der Gesamtmasse. Die aufgenommene Pulverdifraktogramm der Probe bei 350°C belegt als Rückstände elementares Bismut und Mangandifluorid.

Die Bildung des Metallfluorides kann durch den von Dellenbach und Tissot<sup>[86]</sup> vorgeschlagenen Ablauf des thermischen Zersetzungsprozesses der Metalltrifluoracetate erklärt werden:

## $2 \text{ CF}_3 \text{COOM} \longrightarrow \text{ CF}_3 \text{COF} + \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{MF}$

Die Farbe der Substanz ändert sich ab einer Temperatur von ca. 190°C von gelb nach schwarz. Im Anschluss an die DSC/TG-Messung wird auch eine Röntgenfluoreszenzanalyse des Rückstandes durchgeführt, die ein Mn–Bi-Verhältnis von 1:1 zeigt. Daraus lässt sich schließen, dass keine gasförmigen Bismut- oder Manganverbindungen während der Thermolyse ausgetreten sind.

3.3 Festkörperstruktur und Eigenschaften eines basischen Antimon(III)-trifluoracetats  $[Sb_2O(O_2CCF_3)_4]_2 \cdot 2 C_{10}H_{14}$  (31)

Die nachfolgende Umsetzung und deren Ergebnis dienen als Bestätigung der Hypothesen der Synthesemechanismen und als Vergleichsmöglichkeit für die Verbindung **19**.

Über die Festkörper- bzw. Gasphasenreaktion von kubischem  $Sb(O_2CCF_3)_3$  mit 1,2,4,5-Tetramethylbenzol in einer geschlossenen Duranglasampulle bei etwa 60°C lässt sich ein Tetramethylbenzolkomplex definierter Zusammensetzung herstellen. Innerhalb von zwei Wochen wachsen an der Glaswand sehr schwach gelbliche, stäbchenförmige Kristalle.

Aufgrund der geringen Menge der erhaltenen Substanz und ihrer extremen Empfindlichkeit wurde sie nur röntgenstrukturanalytisch untersucht und charakterisiert, wobei sich die Zusammensetzung  $[Sb_2O(O_2CCF_3)_4]_2 \cdot 2 C_{10}H_{14}$  ergab.

#### 3.3.1 Reaktionsverlauf

Der Reaktionsverlauf ist nicht ungewöhnlich. Es wurde bereits ein ähnliches Aren-Addukt des basischen Antimontrifluoracetats synthetisiert<sup>[24]</sup>. Bereits bei leicht erhöhter Temperatur kommt es zur Abspaltung eines Trifluoressigsäureanhydrid-Moleküls unter Bildung des basischen Oxo-trifluoracetats wie es die folgende Reaktionsgleichung darstellt.

$$2 \operatorname{Sb}(O_2 \operatorname{CCF}_3)_3 \longrightarrow \operatorname{Sb}_2 O(O_2 \operatorname{CCF}_3)_4 + O(\operatorname{OCCF}_3)_2$$

Im Gegenwart des  $\pi$ -Donors Durol werden die freien Koordinationsstellen der Antimonatome koordinativ abgesättigt, so dass ein supramolekularer Aren-Komplex entsteht und keine dreidimensional vernetzte Struktur, wie sie für basische Carboxylate üblich ist.

#### 3.3.2 Festkörperstruktur

Der hier besprochene Arenkomplex kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Cmca* mit den Gitterkonstanten a = 19.030(4) Å, b = 16.036(3) Å, c = 18.737(4) Å und Z = 4. Der anorganische Teil des Moleküls ist aus Sb<sub>2</sub>O-Einheiten aufgebaut, deren Antimonatome durch zwei syn-µ<sub>2</sub>-verbrückende Trifluoracetatliganden verbunden sind. Ferner sind diese zweikernigen Fragmente durch vier  $\mu_2$ -verbrückende Trifluoracetatliganden zu Dimeren verknüpft (Abb. 65). Das sich dadurch ergebende Molekül besitzt eine C<sub>2h</sub>-Symmetrie mit einer Spiegelebene, auf der die Atome Sb1, Sb1<sup>'</sup>, Sb2, Sb2<sup>'</sup> liegen und eine senkrecht dazu stehende 2-zählige Drehachse.



Abb. 65: Die Struktur der quasimolekularen Einheit  $[Sb_2O(O_2CCF_3)_4]_2$  in der Verbindung 31. Die Endpunkte der gestrichelten Linien markieren die Ringmittel der Arenliganden (Symmetrie-Codierung: a = -0.5+x, 0.5+y, z; b = 0.5-x, 0.5+y, z; c = x, 1-y, 1-z; d = - x, 1-y, 1-z; e = -x, 0.5+y, 1.5-z; f = x, 1-y, 1-z; g = -x, 1+y, z; h = -x, 1-y, 1-z; i = x, 1+y, z; j = -x, 1.5-y, -0.5+z; k = 0.5-x, 1.5-y, 1-z; l = -0.5+x, 1.5-y, 1-z)

Die Koordinationsfiguren der beiden kristallographisch unabhängigen Antimonatome sind sich sehr ähnlich und erinnern an tetragonale Bipyramiden, wobei die Koordinationssphäre beider Antimon-Atome durch die Bindung an Tetramethylbenzol, im Sinne eines  $\pi$ -Arenkomplexes, vervollständigt wird. Die Koordinationszahl ist jeweils mit 3 + 2 + 1 (primär + sekundär + Aromat) zu beschreiben.

Die Sb–O-Abstände zu den verbrückenden Sauerstoffatomen von 1.856(5) Å (Sb(2)) und 1.898(5) Å (Sb(1)) und der Sb–O–Sb-Winkel von 139.0(3)° entsprechen den für

vergleichbare Verbindungen gefundenen Werten (1.943(3) Å, 137.4(2)°)<sup>[87]</sup>. Die Sb–O-Bindungslängen zu den Trifluoracetatliganden liegen im Bereich von 2.242(6) Å bis 2.452(9) Å.



Abb. 66: Die Koordinationsumgebungen der beiden kristallographisch unabhängigen
 Antimonatome in der Verbindung 31. Die Ringmittelpunkte der Arenliganden sind durch den Endpunkt der gestichelten Linie angezeigt

Der Abstand zwischen den Antimonatomen und der Mitte der  $\mu$ - $\eta^{6}$ -koordinierenden Tetramethylbenzolliganden beträgt 3.347 Å bzw. 3.325 Å und liegt damit im Bereich der für andere Antimontrifluoracetat-Aren-Komplexe gefundenen Werten (2.789 Å, 3.387 Å)<sup>[24]</sup>. Die großen Bindungslängen zeigen jedoch, dass das Aren eher die Funktion eines Packungsvermittlers hat, als die einer Lewis-Base. Es verknüpfen die [Sb<sub>2</sub>O(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>-Bausteine zu schichtartigen Koordinationspolymeren, die untereinander durch van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den CF<sub>3</sub>-Gruppen zusammengehalten werden (Abb. 67).



Abb. 67: Packung der Moleküle in der gewellten Schicht. Blickrichtung [1 0 0]

Tab. 29: Kristalldaten und	l Angaben zur K	ristallstrukturanalyse	der Verbindung 31
	0		

Verbindung Nr.	31
Empirische Formel	$Sb_4O_{18}C_{36}F_{24}H_{28}$
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	1691.55
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Cmca
Gitterkonstanten	a = 19.030(4) Å
	b = 16.036(3) Å
	c = 18.737(4) Å
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	5718(2)
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.995
Kristallform, Kristallfarbe	farblos, Plättchen
F(000)	3309
Messgerät, Strahlung und Wellenlänge	Stoe IPDS, MoK <sub><math>\alpha</math></sub> (0.71073 Å)
Messtemperatur [K]	293(2)
Gemessene Reflexe	21295
Messbereich [°]	$3.05 < 2\theta < 30.45$
Unabhängige Reflexe	4425
Korrekturen	LP, num. Absorption
Verfeinerte Reflexe	4425
Parameter	381
Restraints	0
$R_1(F_o^2 > 2\sigma(F_o^2))^1$	0.0841
$wR_2(all data)^2$	0.2178
$GOOF(GOOF_{restrain})^3$	0.803
$\Delta \rho_{max.} / \Delta \rho_{min.} [e Å^{-3}]$	0.802 / -0.944

 ${}^{1}R_{1} = \Sigma ||F_{o}| - |F_{c}|| / \Sigma |F_{o}|$   ${}^{2}wR_{2} = \{\Sigma [w(F_{o}^{2} - F_{c}^{2})^{2}] / \Sigma [(wF_{o}^{2})^{2}]\}^{1/2}$   ${}^{3}GOOF = S = \{\Sigma [w(F_{o}^{2} - F_{c}^{2})^{2}] / (n-p)\}^{1/2}$ 

Sb1-O1x	1.898(5)
Sb1-O2	2.245(7)
Sb1-O3	2.248(15)
Sb2-O1x	1.856(5)
Sb2-O1	2.242(6)
Sb2-O4	2.452(9)

Tab. 30: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in der Verbindung 31

Tab. 31: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in der Verbindung 31

O1x-Sb1-O2	88.0(2)
O1x-Sb1-O3	86.3(3)
O1x-Sb2-O1	88.74(19)
O1x-Sb2-O4	82.6(2)
O1-Sb2-O1a	83.8(4)
O1-Sb2-O4	77.5(4)
O1-Sb2-O4a	159.5(3)
O2-Sb1-O2a	77.7(4)
O2-Sb1-O3	94.2(5)
O2-Sb1-O3a	170.3(5)
O3-Sb1-O3a	93.3(10)
O4-Sb2-O4a	119.4(7)
Sb2-O1x-Sb1	139.0(3)

<b>Tab. 32:</b> Ortskoordinaten [x 10 <sup>4</sup> ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter
--

$[Å^2 x 10^3]$ der Atome	in der Verbindung 31
--------------------------	----------------------

Atom	x/a	y/b	z/c	Ueq <sup>4</sup>
Sb1	5000	3547(1)	6129(1)	114(1)
Sb2	5000	3434(1)	4254(1)	171(1)
O1x	5000	3899(3)	5162(3)	125(2)
01	4213(4)	2494(4)	4636(3)	183(2)
O2	4260(4)	2521(4)	5812(4)	196(3)
C1	4059(6)	2271(6)	5227(6)	169(4)
C2	3467(3)	1607(4)	5243(4)	422(11)
F1	3124(5)	1649(7)	4693(5)	458(8)
F2	3083(5)	1737(6)	5754(6)	381(6)
F3	3726(3)	914(4)	5296(8)	461(10)
03	4141(6)	4488(13)	6299(6)	468(9)
O4	3888(5)	4197(9)	4152(4)	312(6)
C3	4021(14)	5070(5)	6191(5)	328(13)
C4	3128(2)	4779(3)	6290(2)	720(30)
F4	2805(2)	5021(4)	5799(3)	413(9)
F5	2902(2)	5074(5)	6814(3)	465(9)
F6	3085(2)	4052(3)	6322(3)	1000(30)
C01	4713(2)	1710(4)	2979(3)	135(3)
C02	4250(2)	2819(4)	7817(3)	329(8)
C03	4774(2)	2075(4)	7514(3)	395(10)
C05	4167(11)	955(8)	3284(9)	361(11)
C06	4100(15)	1359(12)	7178(15)	740(20)
H05A	4439	490	3450	542
H05B	3863	776	2905	542
H05C	3890	1171	3670	542
H06A	4322	877	6974	1113
H06B	3825	1636	6819	1113
H06C	3800	1190	7563	1113

 ${}^{4}U_{eq} = (1/3)\sum_{i}\sum_{j}\sum_{ij}a_{i} \cdot a_{j} \cdot a_{i}a_{j}$ 

## 4. Experimenteller Teil

## 4.1 Arbeitsmethoden und Analyseverfahren

### 4.1.1 Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel

Die Ausgangsverbindungen für die im folgenden beschriebenen Synthesen wurden, wenn möglich, im Handel bezogen (hauptsächlich bei den Firmen Merck und Aldrich), andernfalls nach den in folgender Tabelle angegebenen Literaturvorschriften selbst hergestellt.

Verbindung	Literatur
Antimon(III)-trifluoracetat (7)	[20]
Bismut(II)-trifluoracetat (9)	[25]
NaCp ( <b>32</b> )	[88]
Na[Mo(CO) <sub>3</sub> ( $\eta^{5}$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )] ( <b>33</b> )	[89]
$M(CO)_5$ thf (M = Mo, W) ( <b>34, 35</b> )	[90]

Alle benötigten Chemikalien und Lösungsmittel wurden folgendermaßen getrocknet und gereinigt:

Dibismuttrioxid	$Bi_2O_3$ wurde vor jeder Umsetzung bei
	erhöhter Temperatur (120°C) am
	Hochvakuum getrocknet
Diantimontrioxid	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wurde, wie oben erwähnt, vor jeder
	Umsetzung beierhöhter Temperatur (120°C)
	am Hochvakuum getrocknet
Trifluoressigsäureanhydrid	$O(O_2CCF_3)_2$ wurde wie erhalten eingesetzt
Tetramethylbenzol	$C_{10}H_{14}$ wurde vor jeder Umsetzung mehrfach
	sublimiert und unter Inertgas aufbewahrt
Molybdänhexacarbonyl	$Mo(CO)_6$ wurde mehrfach sublimiert und
	unter Inertgas aufbewahrt
Wolframhexacarbonyl	W(CO) <sub>6</sub> wie bei Mo(CO) <sub>6</sub> beschrieben
Dimangandecacarbonyl	$Mn_2(CO)_{10}$ wurde vor jeder Umsetzung im

Hochvakumm bei 50°C sublimiert und unter
Stickstoff aufbewahrt
Das THF wurde vor jeder Nutzung auf
destilliert und unter Schutzgas über
Molekularsieb aufbewahrt
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> wurde über Lithiumaluminiumhydrid
destilliert und unter Inertgas aufbewahrt

## 4.1.2 Allgemeine Arbeitsmethoden und Geräte

Sämtliche Arbeitsschritte der folgenden Synthesen werden in einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre mit Hilfe der Schlenk-Technik und an einer modifizierten Stock'schen Vakuumapparatur <sup>[91, 92]</sup> durchgeführt. Hierzu werden alle verwendeten Glasgeräte vor Gebrauch mehrmals evakuiert, ausgeheizt und mit Stickstoff geflutet. Der verwendete Stickstoff wird mittels BTS-Katalysator desoxygeniert und mit Molekularsieb und Phosphorpentoxid getrocknet. Die Lösungsmittel werden nach den üblichen Methoden getrocknet und unmittelbar vor der Verwendung frisch destilliert.

Zur Durchführung der Experimente, ihrer Aufarbeitung sowie zu spektroskopischen und analytischen Untersuchungen werden folgende Geräte verwendet:

Aluminiumblockofen	Stuart Scientific
Röntgenstrukturanalyse	Stoe IPDS mit Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung und
	Kühlanlage der Firma Oxford-Cryosystems
Massenspektrometrie	EI: Finnigan MAT 8200 (m/z bis 2000)
	Varian MAT 311 (m/z bis 1000)
	FAB: Finnigan MAT 8200 (m/z bis 2000)
Elementaranalyse	Perkin Elmer Series II Analyser 2400

Thermoanalyse mit Massenkopplung	Netzsch STA 449C
(DSC/TG)	Daran ist das Massenspektrometer
	ThermoStar <sup>TM</sup> der Firma Pfeiffer Vacuum
	angeschlossen. Die verwendete Software
	QMS 200 stammt von der Firma Balzers
IR-Spektroskopie	Digilab Excalibur FTS 3500; als Methode
	wurde die inzwischen standardmäßig
	eingesetzte ATR-Technik (Abgeschwächte
	Total-Reflexion) <sup>[93]</sup> verwendet.
Raman-Spektroskopie	Digilab Excalibur FTS 3500 mit Raman-
	Accessory
Röntgenfluoreszenzanalyse	EDAX, Eagle II

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse mit Hilfe einer Messanordnung der Firma Röntgenanalytik Messtechnik GmbH werden die zu untersuchenden Substanzen im Vakuum mit Röntgenstrahlung bestrahlt. Die Proben geben dabei eine für jedes Element charakteristische Fluoreszenzstrahlung ab. So kann jedes Element ab der dritten Periode des Periodensystems in einer Verbindung detektiert werden.

Zur Angabe der Intensität der Banden in IR- und Raman-Spektren werden folgende Abkürzungen verwendet: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, br = breit, vbr = sehr breit, sh = Schulter; alle Werte sind Wellenzahlen in cm<sup>-1</sup> angegeben. Der Messbereich des IR-Spektrometers im MIR-Modus reicht von 4000 bis 400 cm<sup>-1</sup> bei Transmissionsmessungen (Nujolverreibungen); mittels ATR (abgeschwächte Totalreflexion) kann von 4000 bis 510 cm<sup>-1</sup> gemessen werden, wobei ab 650 cm<sup>-1</sup> zu kleineren Wellenzahlen hin verrauschte Signale detektiert werden. Das IR-Mikroskop besitzt detektorbegrenzt einen Messbereich von 4000 bis 700 cm<sup>-1</sup>. Bei Spektren von Nujolsuspensionen müssen folgende Bereiche unberücksichtig bleiben, obwohl dort teilweise substanzspezifische Banden zu erwarten sind: von 2955-2850 cm<sup>-1</sup>, um 1457 cm<sup>-1</sup>, 1377 cm<sup>-1</sup> und 722 cm<sup>-1</sup>. Die IR-Messungen besitzen eine Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup>. Bei ramanspektroskopischen Messungen liegt das erfassbare Spektrum zwischen 4000 und 80 cm<sup>-1</sup>. Die Raman-Spektren besitzen eine Auflösung von 8 cm<sup>-1</sup>.

### 4.2 Synthesevorschriften

## 4.2.1 Herstellung von $[Mo(CO)_5][Sb(O_2CCF_3)\{Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)\}_2]$ (11)

Einwaage:Sb(O\_2CCF\_3)\_3 (7)0.416 g (0.904 mmol)Na[Mo(CO)\_3( $\eta^5$ -C\_5H\_5)] (33)1.77 mL (0.904 mmol)

Das Sb(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> wird in 2 mL THF aufgelöst und zu 1.77 mL einer THF-Lösung von Na[Mo(CO)<sub>3</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)], die eine äquimolare Stoffmenge enthält, zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel langsam abgezogen. Es bleibt eine dunkelbraune ölige Substanz übrig, aus der rotorange Kristalle von **11** isoliert werden.

Die Röntgenstrukturanalyse ergibt eine Verbindung der Zusammensetzung  $[Mo(CO)_5][Sb(O_2CCF_3)\{Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)\}_2]$ . (Dies suggeriert, dass  $Mo(CO)_6$  nicht vollständig bei der Herstellung von Na $[Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)]$  ausreagiert hat.)

Summenformel:	$H_{10}C_{23}O_{13}F_3Mo_3Sb$
Molmasse:	960.87 g/mol
Strukturfformel:	$[Mo(CO)_{5}][Sb(O_{2}CCF_{3})\{Mo(CO)_{3}(\eta^{5}\text{-}C_{5}H_{5})\}_{2}]$
Ausbeute:	nicht bestimmt
Elementaranalyse:	Kristalle von <b>11</b>

	C [%]	H [%]
Berechnet	28.75	1.05
Gefunden	28.92	1.05

#### Röntgenfluoreszenzanalyse:

Element	Gewichts-(%)	Atom-(%)
Sb	32.68	27.80
Мо	67.18	72.20

IR-Daten	Zuordnung
3117 (vw)	V <sub>CH</sub>
2944 (vw)	V <sub>CH</sub>
2866 (vw)	ν <sub>CH</sub>
2065 (w)	ν <sub>co</sub>
2024 (w, sh)	ν <sub>co</sub>
2007 (m)	ν <sub>co</sub>
1943 (sch)	ν <sub>co</sub>
1930 (m)	ν <sub>co</sub>
1709 (w)	V <sub>asym COO</sub>
1426 (vw)	V <sub>symm COO</sub>
847 (w)	V C-C streck
606 (w)	δ <sub>MCO</sub>
575 (w)	δ <sub>MCO</sub>

**IR-Spektroskopie:** Kristalle von **11** in perfluoriertem Öl [cm<sup>-1</sup>]

Raman–Spektroskopie: Auf Grund starker Fluoreszenz der Substanz konnte kein Spektrum aufgenommen werden.

Fragment	Masse	M/z	Intensität
$MoCO[Mo(C_5H_5)]_2SbO_2CCF_3^+$	681	681.9	27.0
Mo(CO) <sub>5</sub> Mo(CO) <sub>3</sub> SbO <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	622	622.0	27.9
$[Mo(CO)_3]_2SbO_2CCF_3^+$	594	594.0	25.5
$Mo(CO)_2Mo(CO)_3SbO_2CCF_3^+$	566	565.9	68.8
MoCOMo(CO) <sub>3</sub> SbO <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	538	537.9	22.3
$MoMo(CO)_3SbO_2C_2^+$	453	454.0	18.8
$MoSbO_2CCF_3^+$	331	332.1	24.8
$MoSbO_2C_2^+$	274	276.0	33.6
$Mo(CO)_3^+$	180	182.0	100.0
$Mo(CO)_2^+$	152	154.0	30.3
MoCO <sup>+</sup>	124	126.0	15.4
$Mo^+$	96	98.0	10.9
$C_{5}H_{5}^{+}$	65	66.1	45.9
${\rm CF_2}^+$	50	51.0	8.8

# **Massenspektrometrie :** Kristalle von **11** [EI, T = 230°C, MAT 8200)]

4.2.2 Herstellung von

 $[Na(thf)]_{3}[Mo_{2}O_{4}(O_{2}CCF_{3})_{5}][Mo(CO)_{3}(\eta^{5}-C_{5}H_{5})(O_{2}CCF_{3})]$  (17)

Einwaage:Sb(O\_2CCF\_3)\_3 (7)0.490 g (1.062 mmol)Na[Mo(CO)\_3( $\eta^5$ -C\_5H\_5)] (33)6.31 mL (2.125 mmol)W(CO)\_5thf (35)7.48 mL (1.062 mmol)

Zu einer Lösung von Sb(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in 2 mL THF wird die doppelte Stoffmenge an Na[Mo(CO)<sub>3</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] in Form einer THF-Lösung zugegeben und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung verfärbt sich braunorange. Danach wird sehr langsam und unter Rühren eine W(CO)<sub>5</sub>thf-Lösung zugetropft. Die Farbe bleibt erhalten. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen. Übrig bleibt ein braunrotes kristallines Pulver. Die Reinigung des Produkts erfolgt zweistufig:

- Durch Sublimation im Hochvakuum bei 50°C (Aluminiumblockofen) wird W(CO)<sub>6</sub> entfernt.
- Durch Tempern unter normalem Druck bei 60°C (Trockenschrank) werden größere Kristalle von reinem 17 erzeugt.

Als Nebenprodukt kann neben  $Sb(O_2CCF_3)_3$  auch  $[Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)]_2$  (18) charakterisiert werden.

Gitterkonstanten von [Mo(CO)<sub>3</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]<sub>2</sub> (**18**):  $a = 10.387(1), b = 8.031(1), c = 12.039(2), \beta = 125.58(1)$ 

Summenformel:	$H_{29}C_{32}O_{22}F_{18}Na_3Mo_3$
Molmasse:	1464.31 g/mol
Strukturformel:	$[Na(thf)]_{3}[Mo_{2}O_{4}(O_{2}CCF_{3})_{5}][Mo(CO)_{3}(\eta^{5}-C_{5}H_{5})(O_{2}CCF_{3})]$
Ausbeute:	nicht bestimmt

# Röntgenfluoreszenzanalyse:

### Rotbraunes Pulver nach Sublimation

Element	Gewichts-(%)	Atom-(%)
Sb	27.93	25.84
Мо	53.48	62.77
W	18.59	11.93

#### Einkristall von 17

Element	Gewichts-(%)	Atom-(%)
Мо	88.63	93.73

Ein anderer Kristall aus dem Ansatz

Element	Gewichts-(%)	Atom-(%)
Sb	28.12	24.34
Мо	57.42	63.09
W	4.96	2.85

# **IR-Spektroskopie:** Kristalle von **17** in Nujol [cm<sup>-1</sup>]

IR-Daten	Zuordnung
3124 (vw)	ν <sub>CH</sub>
2922 (s)	ν <sub>CH</sub>
2854 (s)	ν <sub>CH</sub>
2064 (m)	ν <sub>co</sub>
1979 (m)	ν <sub>co</sub>
1963 (m)	ν <sub>co</sub>
1710 (m)	VasymCOO
1683 (m)	VasymCOO
1646 (w)	VasymCOO
1460 (w)	V <sub>symCOO</sub>
1419 (w)	V <sub>symCOO</sub>
1053 (w)	V <sub>C-F streck</sub>
848 (w)	V C-C streck
793 (w)	δ <sub>OCO def</sub>
759 (w)	V Mo-Ot
727 (w)	δ <sub>OCO def</sub>
572 (w)	δ <sub>MCO</sub>
491 (w)	V <sub>Mo-Ob</sub>

### 4.2.3 Herstellung von { $[Mo_4O_8(O_2CCF_3)_4][Sb_4O_4(O_2CCF_3)_4]$ } ·10THF (19)

Einwaage:	Sb(O <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ( <b>7</b> )	0.168 g (0.364 mmol)
	Mo(CO) <sub>5</sub> thf ( <b>34</b> )	9.64 mL (0.364 mmol)

0.168 g kubisches Sb(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> werden in 2 mL THF gelöst und die entsprechende Menge frisch hergestellte Mo(CO)<sub>5</sub>thf-Lösung wird zugegeben, wobei sich die Farbe der Mischung von farblos nach orange ändert. Nach 24 Stunden Rühren hat sich die Reaktionsmischung rotbraun gefärbt. Das Reaktionsvolumen wird auf ein Viertel reduziert und die Probe bei 5°C aufbewahrt. Nach einigen Monaten scheiden sich an der Glaswand rote hexagonale und farblose Kristalle ab. Die farblosen Kristalle werden mittels IR-Spektroskopie als Molybdänhexacarbonyl identifiziert. Durch Röntgenstrukturanalyse der roten Kristalle konnte die neue Verbindung { $[Mo_4O_8(O_2CCF_3)_4][Sb_4O_4(O_2CCF_3)_4]}_2 \cdot 10THF$  (**19**) charakterisiert werden.

Augrund der geringen Ausbeute wurde die Substanz nur mittels IR-Spekroskopie und Röntgenstrukturanalyse beschrieben.

Summenformel:	$Mo_8Sb_8O_{66}C_{72}F_{48}H_{80}$
Molmasse:	4654.88 g/mol
Strukturformel:	$\{[Mo_4O_8(O_2CCF_3)_4][Sb_4O_4(O_2CCF_3)_4]\}_2 \cdot 10THF$
# **IR-Spekroskopie:** Kristalle von **19** in Nujol [cm<sup>-1</sup>]

IR-Daten	Zuordnung
2944 (w)	ν <sub>CH</sub>
2872 (w)	V <sub>CH</sub>
1781 (vw)	V asym COO
1708 (sh)	V asym COO
1676 (m)	V asym COO
1637 (m)	V asym COO
1473 (vw)	V sym COO
1439 (w)	V sym COO
1406 (w)	ν <sub>sym</sub> coo
852 (m)	V CC
798 (s)	$\delta_{ m OCO\ def}$
575 (m)	δ <sub>CF3 def</sub>

## 4.2.4 Herstellung von [Na(thf)][Bi( $O_2CCF_3$ )<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] (20)

Einwaage:a)  $Bi_2(O_2CCF_3)_4$  (9)0,413 g, (0.476 mmol)Na[Mo(CO)\_3(\eta^5-C\_5H\_5)]-THF-Lösung (33)1 mL (0.476 mmol)b)  $Bi(O_2CCF_3)_3$  (8)0,27 g (0,49 mmol)Na[Mo(CO)\_3(\eta^5-C\_5H\_5)] (33)0,13 g (0,49 mmol)

Verbindung 20 wird nach zwei verschiedenen Methoden hergestellt.

a) Methode a

Zu den orangen Kristallen von Bismut(II)-trifluoracetat werden 2 mL THF zugegeben. Die Reaktionsmischung ändert sehr schnell die Farbe von farblos über grün nach schwarz. Es kommt zur Disproportionierung des zweiwertigen Bi in elementares Bi<sup>0</sup> und in dreiwertiges Bi( $O_2CCF_3$ )<sub>3</sub>. Die zwischenzeitlich auftretende grüne Farbe könnte als Indiz für ein Bismut(I)-Intermediat gedeutet werden<sup>[94a-c]</sup>. Im zweiten Schritt gibt man 1 mL Na[Mo(CO)<sub>3</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]-Lösung in THF zu, wodurch sich die Reaktionsmischung von dunkelviolett nach braunorange verfärbt. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen. Übrig bleibt ein oranger, kristalliner Feststoff und schwarzes, elementares Bismut. Der Rückstand wird in THF wieder gelöst, das elementare Bismut abfiltriert und anschließend n-Hexan zugegeben. Das Lösungsmittel wird langsam abgezogen, wobei orange, zylindrische Kristalle entstehen, die isoliert und analysiert werden.

#### b) Methode b

Die Edukte werden im molaren Verhältnis 1:1 vermengt. Es tritt direkt eine Reaktion ein, die sich durch eine grüne Färbung erkennbar macht. Nach der Zugabe von 0,5 mL THF färbt sich schließlich die Reaktionsmischung in einem exothermen Prozess lilarot. Nach einer Stunde Rühren ändert sich der Farbe nach dunkelrot und die Reaktionsmischung wird über Nacht weiter gerührt. Nach langsamem Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und anschließender Zugabe von 0,5 ml n-Hexan erhält man ein grüngelbes Pulver, das mittels IR-Spektroskopie und Elementaranalyse als **20** identifiziert wird.

Sumenformel:	$H_{13}C_{18}O_{10}F_9NaMoBi$
Molmasse:	888.17 g/mol
Strukturformel:	$[Na(thf)][Bi(O_2CCF_3)_3Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)]$
Ausbeute:	a) 0,128 g (22%, bezogen auf $Bi_2(O_2CCF_3)_4)$
	b) 0,40 g (93% d. Th.)

## Röntgenfluoreszenzanalyse:

Element	Gewichts-(%)	Atom-(%)
Bi	72.35	54.57
Мо	27.65	45.43

# **IR-Spektroskopie:** Pulver von **20** [cm<sup>-1</sup>]

IR-Daten	Zuordnung
3117 (vw)	ν <sub>CH</sub>
2979 (vw)	ν <sub>CH</sub>
2881 (vw)	ν <sub>CH</sub>
2021 (s)	ν <sub>co</sub>
1937 (s)	ν <sub>co</sub>
1643 (m)	V asym COO
1454 (w)	V symm COO
1190 (s)	V <sub>CF streck</sub>
1143 (s)	V C-F streck
857 (m)	V C-C streck
797 (m)	$\delta_{ m OCO\ def}$
727 (m)	$\delta_{ m OCO  def}$
572 (w)	δ <sub>MCO</sub>
551 (m)	δ <sub>MCO</sub>

## **Raman-Spektroskopie:** Pulver von **20** [cm<sup>-1</sup>]

3111 (w), 2987 (w), 2889 (w), 2019(m), 1973 (m), 1953 (m), 1107 (m), 862 (w), 550 (w), 346 (s), 124 (s)

## **Massenspektrometrie:** Pulver von **20** [EI, T = 250°C, MAT 8200]]

Fragment	Masse	M/z	Intensität
$Mo(CO)_3(C_5H_5)Bi(O_2CCF_3)CF_3^+$	636	637.7	16.2
$Mo(CO)_3(C_5H_5)BiCF_3^+$	523	524.9	47.1
$Mo(CO)_3(C_5H_5)BiCF_2^+$	504	502	9.0
Mo(CO) <sub>3</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Bi <sup>+</sup>	454	453.8	22.8
Mo(CO) <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Bi <sup>+</sup>	426	427.8	23,2
$Mo(C_5H_5)BiO^+$	386	389	30,3
$Mo(CO)_3(C_5H_5)CF_2^+$	295	292	49,4
$Mo(CO)_3(C_5H_5)^+$	245	246.9	30,8
Bi <sup>+</sup>	209	209.0	27.9
Mo(CO) <sub>3</sub> F	198	197.9	100.0
Mo(CO) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	178	179.0	41.6
CF <sub>3</sub> COO <sup>+</sup>	113.0	113.9	3.8
$CF_3^+$	69	69.0	94,1
$C_{5}H_{5}^{+}$	65	65.0	33.5

# 4.2.5 Herstellung von $[Na(thf)]_3[Mo_2O_4(O_2CCF_3)_5][Bi(O_2CCF_3)_2Mo(CO)_3(\eta^5 - C_5H_5)]_2$ (21)

Einwaage:	Bi <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ( <b>9</b> )	0.221 g (0.2556 mmol)
	$Na[Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)]$ (33)	1 mL (0.5113 mmol)

Bi<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> wird in 2 mL THF aufgelöst. Die Lösung verfärbt sich kurzzeitig grün. Danach fällt elementares, schwarzes Bi aus. Dann wird Na[Mo(CO)<sub>3</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] in THF zugegeben, wobei sich die Lösung schwarzviolett verfärbt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel langsam abgezogen. Der übrig gebliebene Feststoff wird durch **Sublimation** im Hochvakuum bei 50°C (Aluminiumblockofen) gereinigt. An der Glaswand scheiden sich farblose Kristalle von Mo(CO)<sub>6</sub> ab, die abgetrennt werden. Der dunkelorange Feststoff wird danach eine Woche lang im Trockenschrank bei 60°C und unter normalem Druck gelagert. Dabei bilden sich orange kugelförmige Kristallite von 21.

 Summenformel:
  $H_{34}C_{46}O_{31}F_{27}Na_3Mo_4Bi_2$  

 Molmasse:
 2466.38 g/mol

 Strukturformel:
  $[Na(thf)]_3[Mo_2O_4(O_2CCF_3)_5][Bi(O_2CCF_3)_2Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)]_2$  (21)

Ausbeute: nicht bestimmt

Elementaranalyse: Pulver von 21

	C [%]	H [%]
Berechnet	22.40	1.41
Gefunden	21.85	1.46

#### Röntgenfluoreszenzanalyse:

Element	Gewichts-(%)	Atom-(%)
Bi	61.34	42.14
Мо	38.66	57.86

# **IR-Spekroskopie:** Pulver von **20** [cm<sup>-1</sup>]

IR-Daten	Zuordnung
3124 (vw)	V <sub>CH</sub>
2945 (vw)	V <sub>CH</sub>
2864 (vw)	V <sub>CH</sub>
2025 (s)	ν <sub>co</sub>
1981 (sh)	ν <sub>co</sub>
1945 (m)	V <sub>CO</sub>
1693 (m)	V asym COO
1461 (m)	V symm COO
1428 (sh)	V symm COO
976 (w)	V Mo-Ot
795 (m)	V Mo-Ob
491 (w)	V Mo-Ob

### 4.2.6 Herstellung von [Mn(CO)<sub>5</sub>Bi(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (27)

Einwaage:	Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> ( <b>36</b> )	0.107g (0.276 mmol)
	Bi <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (9)	0.240g (0.276 mmol)

Die eingewogenen Edukte werden in 30 mL n-Hexan gelöst und unter Rühren drei Stunden bei Raumtemperatur mit UV-Licht bestrahlt. Die Lösung färbt sich rotbraun und es fällt ein gelber Feststoff aus. Der Feststoff wird abfiltriert und unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre getrocknet. Kristallisation aus Verschiedenen Medien ist erfolglos. Die Probe wird im Dunkeln bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach einigen Monaten kann ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall isoliert werden.

Summenformel:	$C_{27}O_{27}F_{18}Mn_3Bi_3$
Molamsse:	1889.99 g/mol
Strukturformel:	$[Mn(CO)_5Bi(O_2CCF_3)_2]_3$
Ausbeute:	0.192 g (26% d. Th)

#### Röntgenfluoreszenzanalyse

Element	Gewichts-(%)	Atom-(%)
Bi	80.15	51.50
Mn	19.85	48.50

#### Elementaranalyse: Pulver von 27

	C [%]	H [%]
Berechnet	17.15	
Gefunden	15.82	

Zu geringe gefundene Werte sind durch leichte Verunreinigung der Probe mit elementarem Bismut zu begründen.

## **IR – Spektroskopie:** Pulver von **27** [cm<sup>-1</sup>]

IR-Daten	Zuordnung
2122 (m)	ν <sub>co</sub>
2090 (vw)	ν <sub>co</sub>
2058 (m)	ν <sub>co</sub>
2038 (s)	ν <sub>co</sub>
2009 (sh)	ν <sub>co</sub>
1667 (s)	v <sub>asym COO</sub>
1457 (m)	V <sub>sym COO</sub>
1196 (s)	V CF streck
1155 (m)	$\nu_{CF streck}$
844 (w)	V C-C streck
793 (w)	$\delta_{ m OCO\ def}$
637 (m)	$\delta_{CF3 def}$

## **Raman–Spektroskopie:** Pulver von **27** [cm<sup>-1</sup>]

2121 (vs), 2100 (s), 2068 (vs), 2043 (vs), 2005 (vs), 1619 (m), 842 (w), 397 (w), 162 (vs), 113 (vs)

## Massenspektrometrie: Pulver von 27 [EI, 70 eV]

Fragment	Masse	M/z	Intensität
$(CO)_5MnBi(O_2CCF_3)_2^+$	630	631.4	4.7
$COMnBi(O_2CCF_3)_2^+$	518	516.9	12.2
$MnBi(O_2CCF_3)_2^+$	490	489.6	10.6
MnBiO <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	377	376.7	15.4
BiO <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	322	321.8	1.2
$MnBiF^+$	283	282.4	10.7
MnBi <sup>+</sup>	264	263.4	7.3
BiO <sup>+</sup>	223	223.7	2.1
Bi <sup>+</sup>	209	208.7	100.0
$Mn(CO)_5^+$	195	195.7	3.7
$Mn(CO)_4^+$	197	167.8	6.5
$Mn(CO)_3^+$	139	138.8	5.1
$Mn(CO)_2^+$	111	110.8	6.6
MnCO <sup>+</sup>	83	83.8	13.6
$CF_3^+$	69	68.1	6.3
Mn <sup>+</sup>	55	55.0	31.1

4.2.7 Herstellung von  $[Sb_2O(O_2CCF_3)_4]_2 \cdot 2C_{10}H_{14}$  (31)

Einwaage:Sb(O\_2CCF\_3)\_3 (7)0.097 g (0.2105 mmol) $C_{10}H_{14}$ 0.014 g (0.1043 mmol)

Das kristalline  $Sb(O_2CCF_3)_3$  und Tetramethylbenzol werden in einer Duranglasampulle abgewogen, innig vermengt und in einem Aluminiumblockofen auf 60°C erhitzt. Im Laufe von etwa zwei Wochen wachsen an der Glaswand neben den Kristallen der Edukte plättchenförmige Kristalle von **31**. Die sind äußerst empfindlich gegen Luftsauerstoff und Feuchtigkeit.

Aufgrund der geringen verfügbaren Menge und der extremen Empfindlichkeit wird die neue Verbindung nur durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Summenformel:	$H_{28}C_{36}O_{18}F_{24}Sb_4\\$
Molmasse:	1691.55 g/mol
Strukturformel:	$[Sb_2O(O_2CCF_3)_4]_2\cdot 2C_{10}H_{14}$

## 5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird über die Festkörperreaktion von Antimon(III)-trifluoracetat mit dem Aromaten Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) und die Umsetzungen von Antimon(III)-, Bismut(III)- und Bismut(II)-trifluoracetat mit ausgewählten Übergangsmetallcarbonylverbindungen im koordinierenden Lösungsmittel Tetrahydrofuran (THF) berichtet.

Unter besonderer Beachtung supramolekularer Aspekte wurde der Aufbau aller synthetisierten Substanzen (Tabelle 32) kristallstrukturanalytisch aufgeklärt und topologisch analysiert. Die Untersuchung des Thermolyseverhaltens der erhaltenen Organoübergangsmetall-Antimon- bzw. - Bismut-Verbindungen gibt Aufschluss über ihre Eignung als Prekursoren für katalytisch aktive "anorganische" Antimon- bzw. Bismut-Übergangsmetallverbindungen.

Verbindung	Raumgruppe	Nummer
$[Mo(CO)_{5}][Sb(O_{2}CCF_{3})\{Mo(CO)_{3}(\eta^{5}-C_{5}H_{5})\}_{2}]$	$P2_1$	11
$[Na(thf)]_{3}[Mo_{2}O_{4}(O_{2}CCF_{3})_{5}][Mo(CO)_{3}(\eta^{5}-C_{5}H_{5})(O_{2}CCF_{3})]$	Pī	17
${[Mo_4O_8(O_2CCF_3)_4][Sb_4O_4(O_2CCF_3)_4]}_2 \cdot 10THF$	Pī	19
$[Na(thf)][Bi(O_2CCF_3)_3Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)]$	Pbca	20
$[Na(thf)]_{3}[Mo_{2}O_{4}(O_{2}CCF_{3})_{5}][Bi(O_{2}CCF_{3})_{2}Mo(CO)_{3}(\eta^{5}-C_{5}H_{5})]_{2}$	$P2_{1}/c$	21
$[Mn(CO)_5Bi(O_2CCF_3)_2]_3$	I2/a	27
$[Sb_2O(O_2CCF_3)_4]_2 \cdot 2 C_{10}H_{14}$	Cmca	31

Tab. 32: Erstmals synthetisierte und kristallstrukturanalytisch untersuchte Verbindungen

Durch die Festkörperreaktion von Sb(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit Durol bei 60°C lässt sich ein basisches Trifluoracetat Sb<sub>2</sub>O(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (**31**) in Form des Tetramethylbenzol-Adduktes herstellen. Der anorganische Teil des Moleküls ist aus gewinkelten Sb<sub>2</sub>O-Einheiten aufgebaut, deren zwei Antimonatome mit zwei syn- $\mu_2$ -verbrückenden Trifluoracetatliganden verbunden sind. Zwei solche Sb<sub>2</sub>O(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Einheiten sind ferner durch vier weitere Trifluoracetatliganden zu Dimeren verknüpft. Im Schichtenverband des festen **31** komplexiert jedes Durol-Molekül als Packungsvermittler zwei Antimonatome benachbarter dimerer molekularer Einheiten unter Vernetzung zum zweidimensional ausgedehnten supramolekularen Verband.

Die weiteren Studien haben gezeigt, dass die Sb<sub>2</sub>O-Einheit basischer Antimon(III)trifluoracetate auch eine Rolle bei der Herstellung der Verbindungen **17** und **19** spielt, und es ist zu vermuten, dass Oxoantimon(III)-fragmente an der Oxidation des  $Mo^0$  zu  $Mo^V$  beteiligt sind.



Die antimonfreie Verbindung 17 entsteht neben unidentifizierten weiteren Produkten bei der  $Na[Mo(CO)_3(n^5-C_5H_5)]$ Umsetzung  $Sb(O_2CCF_3)_3$ mit unter von bestimmten Reaktionsbedingungen, wobei die Antimonverbindung offenbar als Oxidationsmittel für die Molybdänverbindung bzw. intermediär auftretendes Mo(CO)<sub>6</sub> dient. Die Tendenz des Molybdäns(V) zur Bildung zweikerniger Spezies kommt in der Anwesenheit des [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>3-</sup>-Ions zum Ausdruck. Die Molybdänatome sind siebenfach koordiniert, denn es gibt eine direkte Mo-Mo-Bindung zwischen den benachbarten Molybdänatomen. Zusammen mit den zwei Oxo-Brücken bewirkt diese Metall-Metall-Bindung den Diamagnetismus des Komplexes. In der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur befinden sich vier Natriumatome, wobei Na3a und Na3b auf einem Inversionszentrum liegen und ihre Positionen lediglich halb besetzt sind. Diese Na<sup>+</sup>-Ionen wie auch Na2 befinden sich in verzerrt oktaedrischer Umgebung, demgegenüber ist Na1 verzerrt quadratisch-pyramidal koordiniert.



Die bei der Synthese von 31 dokumentierte Neigung des Antimon(III)-trifluoracetats zur Bildung Oxoacetaten wird auch bei der Reaktion von mit Übergangsmetallcarbonylverbindungen beobachtet. Verbindung **19** entsteht bei der Umsetzung von Sb(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit Mo(CO)<sub>5</sub>(thf). Die Substanz ist als THF-Solvat eines supramolekularen Assoziats aus dem gestreckten vierkernigen Molybdän(V)-oxocarboxylat  $[Mo_4O_8(O_2CCF_3)_4]$  und dem Antimon(III)-oxo-carboxylat  $[Sb_4O_4(O_2CCF_3)_4]$  zu verstehen. Im Festkörper findet man zwei kristallographisch unabhängige "Supramoleküle" (A und B), deren Metall- und Halbmetallzentren über Carboxylatliganden zum supramolekularen Verband weiter verknüpft sind. Das Grundgerüst jeder der quasi-molekularen Baueinheiten besteht aus vier kantenverknüpften Mo-O-Koordinationspolyedern und zwei Sb<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fragmenten, die durch Oxo- und Carboxylatoliganden verbrückt sind. Interessant ist weiterhin die Tatsache, dass die "Moleküle" A und B sich nur in zwei Aspekten unterscheiden: Der erste Unterschied liegt in der Art der Koordination eines Trifluoracetatliganden. Der zweite betrifft die Umgebung des Sb4-Atoms, das im Vergleich zu Sb2 statt eines zwei koordinierte THF-Moleküle trägt. Insgesamt koordinieren an die zwei Baueinheiten zehn THF-Moleküle.



Verbindung 21 wird bei der Umsetzung von  $Bi_2(O_2CCF_3)_4$  mit Na[Mo(CO)<sub>3</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] im Verhältnis 1:2 gebildet. Die Reaktion beginnt mit der Disproportionierung des Bismut(II)trifluoracetats zum Bismut(III)-trifluoracetat und metallischen Bismut. Anschließend wird das Carbonylmolybdat zur Molybdän(V)-Verbindung oxidiert. Im Festkörper liegen supramolekulare Ketten vor, deren Bausteine über "nichtkovalente" sekundäre Natrium-Sauerstoff-Bindungen verknüpft sind. Wie 17 enthält 21 ein [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>-Fragment, in dem zwei d<sup>1</sup>-Metallzentren durch ein Paar von Sauerstoffatomen verbrückt sind und zusammen mit fünf Trifluoracetatliganden das Ion [Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>3-</sup> bilden. In der asymmetrischen Einheit der Struktur befinden sich zwei Bismutatome, die durch zwei µ2-verbrückende und zwei dreizähnig verbrückende Trifluoracetatliganden und ein Molybdänatom des  $[Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)]$ -Fragments koordiniert sind. Eine deutlich sichtbare Koordinationslücke, die sich in trans-Stellung zum Molybdänatom befindet, gibt Raum für das sterisch aktive, einsame Elektronenpaar am Bismut. Von drei Natriumkationen sind zwei, nämlich Na2 und Na3, durch ein µ2-THF-Molekül verbrückt und weisen eine siebenfache Koordination auf. Na1 dagegen erreicht nur die Koordinationszahl sechs und spielt die Rolle eines Verbindungsatoms zwischen den einzelnen Gliedern der eindimensionalen supramolekularen Kette.



Bei den Experimenten zur vorliegenden Arbeit konnten auch zwei Antimon- bzw. Bismut-Übergangsmetall-Komplexe ohne Oxomolybdatbaugruppen isoliert und kristallographisch untersucht werden. Dies lässt vermuten, dass die Oxidation der Molybdänverbindungen erst im weiteren Verlauf der Reaktion zu tragen kommt.

Verbindung **20** wurde sowohl bei der Umsetzung von  $Bi_2(O_2CCF_3)_4$  als auch von  $Bi(O_2CCF_3)_3$  mit  $Na[Mo(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)]$  erhalten, wobei  $Bi_2^{II}(O_2CCF_3)_4$  zunächst in elementares  $Bi^0$  und  $Bi_3^{III}(O_2CCF_3)_3$  disproportioniert. Die im Festkörper gefundenen supramolekularen Ketten sind das Ergebnis der Verknüpfung der einzelnen Glieder über schwache sekundäre Natrium-Sauerstoff-Bindungen. Die Koordinationsfiguren der beiden kristallographisch unabhängigen Bismutatome sind verzerrte hexagonale Pyramiden, wobei sich das einsame Elektronenpaar am Zentralatom stereochemisch bemerkbar macht. In der asymmetrischen Einheit befinden sich auch zwei kristallographisch unabhängige  $Na^+$ -Ionen, von denen eines eine schwache Bindung zum Carbonylsauerstoffatom des [Mo(CO)<sub>3</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]-Fragments aufweist.



Verbindung **11** entsteht bei der Reaktion von Sb(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit Na[Mo(CO)<sub>3</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] in Gegenwart von Mo(CO)<sub>5</sub>(thf). Zentrales Strukturelement ist das Antimonatom, das tetraedrisch von einem Sauerstoffatom des Trifluoracetatliganden und drei Molybdänatomen umgeben ist. Formal liegt ein Molybdänkomplex mit einem heterotrimetallischen Stibanliganden vor. Die Thermolyse von **20** und **11** verläuft ähnlich Die Zersetzung beginnt bei 100°C. Bei etwa 280°C kommt es schließlich zur Bildung einer neuen Verbindung, die aufgrund ihres amorphen Charakters nicht durch die Pulverdiffraktometrie identifiziert werden konnte. Durch die Herstellung von **11** konnte bestätigt werden, dass Antimonatome mit einsamem Elektronenpaar eine Tendenz zur Erhöhung der Koordinationszahl aufweisen und dass aufgrund der koordinativen Absättigung die Stabilität solcher Komplexe gegenüber Sauerstoff und thermischen Einflüssen erheblich erhöht wird.



Eine neuartige Art von Verbindung stellt der dreikernige Bismutkomplex **27** dar, dessen Synthese durch Co-Photolyse von  $Bi_2(O_2CCF_3)_4$  und  $Mn_2(CO)_{10}$  gelingt. Der molekulare Komplex ist formal als Trimer von (CO)<sub>5</sub>MnBi(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Einheiten zu verstehen, wobei die insgesamt sechs Trifluoracetatliganden jeweils in  $\mu_2$ -verbrückender Funktion sind. Die Bismutatome vervollständigen ihre Koordinationssphäre mit einer Bindung an das Mn(CO)<sub>5</sub>-Fragment. Das Molekül weist im Kristall C<sub>2</sub>-Symmetrie auf, wobei die Atome O21, C21, Mn2 und Bi2 auf der zweizähligen Achse liegen.



Laut der DSC/TG-Untersuchung beginnt die Zersetzung von **27** schon bei 50°C mit der Abspaltung einer ersten Carbonylgruppe. Die Thermolyse der Verbindung bei 350°C führt zu  $MnF_2$ . Das Pulverdiffraktoagramm des Thermolyseproduktes weist außer dem  $MnF_2$  lediglich elementares Bismut nach. Das Entstehen von gemischten Bismutmanganoxiden bzw. - fluoriden ist nicht nachweisbar.

#### 6. Literaturverzeichnis

- [1] R. K. Grasselli, J. D. Burrington, Adv. Catal. 1981, 30, 133
- [2] Y. Kido, M. Tada, J. Mater. Res. 1989, 4, 1151
- [3] K. H. Whitmire, J. Coord. Chem. 1988, 17, 95
- [4] P. Panster, W. Malisch, J. Organomet. Chem. 1977, 134, C32
- [5] W. Clegg, N. A. Compton, R. J. Errington, C. C. Norman, *J .Organomet. Chem.* 1987, 335
- [6] W. Clegg, N. A. Compton, R. J. Errington, G. A. Fisher, D. C. R. Hockless, N. C. Norman, A. G. Orpen, S. E. Stratford, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1992, 3515
- [7] R. J. Errington, G. A. Fisher, N. C. Norman, A. G. Orpen, S. E. Stratford,
   *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 457
- [8] W. Malisch, P. Panster, Z. Naturforsch. 1975, B30, 229
- [9] G. Huttner, H. G. Schmid, Angew. Chem. 1975, 87, 454
- [10] J. v. Seyerl, G. Huttner, Angew. Chem. 1979, 91, 244
- [11] N. M. Kostić, R. F. Fenske, J. Organomet. Chem. 1982, 233, 337
- [12] B. Sigwarth, L. Zsolnai, O. Scheidsteger, G. Huttner, J. Organomet. Chem. 1982, 235, 43
- [13] J. v. Seyerl, B. Sigwarth, G. Huttner, Chem. Ber. 1981, 114, 727
- [14] B. Sigwarth, U. Weber, L. Zsolnai, G. Huttner, Chem. Ber. 1985, 118, 3114
- [15] U. Weber, G. Huttner, O. Scheidsteger, L. Zsolnai, J. Organomet. Chem. 1985, 289, 357
- [16] U. Weber, L. Zsolnai, G.Huttner, J. Organomet. Chem. 1984, 260, 281
- [17] G. Huttner, G. Mohr, P. Friedrich, H. G. Schmid, J. Organomet. Chem. 1978, 160, 59
- [18] M. Schiffer, B. P. Johnson, M. Scheer, Z. Anorg. Allg. Chem. 2000, 626, 2498
- [19] G. S. Fujioka, G. H. Cady, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1968, 3, 110
- [20] D. C. Bullivant, M. F. A. Dove, M. J. Haley, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980, 105
- [21] G. S. Fujioka, G. H. Cady, J. Am. Chem. Soc. 1956, 79, 2451
- [22] P. V. Radheshwar, R. Dev, G. H. Cady, J. Inorg. Nucl. Chem. 1972, 34, 3914
- [23] G. J. Reiß, W. Frank, J. Schneider, Main Group Met. Chem. 1995, 287
- [24] B. Kugel, Dissertation, Universität Düsseldorf 2004
- [25] W. Frank, V. Reiland, G. J. Reiß, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1998, 37, 2983
- [26] R. C. Bray, P. F. Knowles, L. S. Meriwether in A. Ehrenberg, B. G. Malmström,
   T. Vänngard, *Magnetic Resonance in Biological Systems*, Pergamon Press, Oxford,

**1967**, p. 249

- [27] H. Breinert, W. H. Orme-Johnson in A. Ehrenberg, B. G. Malmström,
  T. Vänngard (Eds.), *Magnetic Resonance in Biological Systems*, Pergamon Press,
  Oxford, **1967**, p. 221
- [28] A. Nason in P. D. Boyer, H. Lardy, K. Myrback (Eds.) The Enzymes, Vol. 7, Academic Press, New York, 1963, p. 587
- [29] K. B. Taylor, J. Biol. Chem. 1969, 244, 171
- [30] A. Ehrenberg, R. C. Bray, Arch. Biochem. Biophys. 1965, 109, 199
- [31] A. Mazur, S. Green, A. Saha, A. Carleton, J. Clin. Invest. 1958, 37, 1809
- [32] F. A. Cotton, S. M. Morehouse Inorg. Chem. 1965, 4, 1377
- [33] A. Rosenheim, C. Nernst, Z. Anorg. Allg. Chem. 1933, 214, 209
- [34] L. Xu, J. Huang, D. Yan, Q. Zhang, Inorg. Chem. 1996, 35, 1389
- [35] J.-M. Lehn, Angew. Chem. 1988, 100, 91
- [36] G. R. Desiraju, Angew. Chem. 1995, 107, 2541
- [37] H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, Z. Anorg. Allg. Chem. 1999, 625, 1619
- [38] K. Toyota, Y. Yamamoto, K. Akiba, Organometallics, 2000, 19, 5134
- [39] A. M. Barr, M. D. Kerlogue, N. C. Norman, P. M. Webser, L. J. Farrugia, *Polyhedron*, 1989, 8, 2495
- [40] M. Gorzellik, B. Nuber, M. L. Ziegler, J. Organomet. Chem. 1992, 431, 171
- [41] H. Schumann, H. J. Breunig, J. Organomet. Chem. 1974, 76, 225
- [42] M. J. Aroney, I. E. Buys, M. S. Davies, T. W. Hambley J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1994, 2827
- [43] R. Dallenbach, P. Tissot, J. Thermal. Anal. 1981, 20, 409
- [44] F. C. Wilson, D. P. Shoemaker, J. Chem. Phys. 1957, 27, 809
- [45] B. Spivack, Z. Dori, Coord. Chem. Rev. 1975, 17, 99
- [46] T.Głowiak, M.Sabat, H. Sabat, M. F. Rudolf, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 712
- [47] T.Głowiak, M. F. Rudolf, M. Sabat, B. Jeżowska-Trzebiatowska, J. Less-Common Met. 1977, 54, 35
- [48] B. Kamenar, M. Penović, B.Marković, Croat. Chem. Acta 1984, 57, 937
- [49] A. B. Blake, F. A. Cotton, J. S. Wood, J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 3024
- [50] B. Kamenar, M. Penavić, B. Marković, Acta Crystallogr. 1987, C43, 2275
- [51] F. A. Schröder Acta Crystallogr. 1975, B31, 2294
- [52] J. Böschen, B. Krebs, Acta Crystallogr. 1974, B30, 1795
- [53] B. Darriet, J. Galy, J. Solid State Chem. 1973, 8, 189

- [54] W. G. Mumme, J. A. Watts, J. Solid State Chem. 1970, 2, 16
- [55] P. C. H. Mitchell und Prount, unveröffentlicht, zitiert bei P. C. H. Mitchell, R. J. P. Williams, J. Chem. Soc. 1962, 4570
- [56] F. C. Wilson, D. P. Shoemaker, J. Chem. Phys. 1957, 27, 809
- [57] C. Bueno, M. R. Churchil, Inorg. Chem. 1981, 20, 2197
- [58] M. Cousins, M. L. H. Green, J. Chem. Soc. 1964, 1567
- [59] T. E. Wood, J. C. Deaton, J. Corning, R. E. Wild, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* 1980, 19, 2614
- [60] M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, C. C. Kirkpatric, A. L. Ratermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1305
- [61] A. Birnbaum, F. A. Cotton, Z. Dori, M. Kapon, D. Marler, G. M. ReisnerW. Schwotzer, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 2405
- [62] F. A. Cotton, J. G. Norman, Jr., J. Coord. Chem. 1971, 1, 161
- [63] M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, C. C. Kirkpatrick, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982, 189
- [64] G. B. Deacon, R. J. Phillips, Coord. Chem. Rev. 1980, 33, 227
- [65] K. W. Barnett, D. W. Slocum, J. Organomet. Chem. 1972, 44, 1
- [66] P. Kubacek, R. Hoffmann, Z. Havlas, Organometallics, 1982, 1, 180
- [67] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* Part B, 5th ed. 1997
- [68] B. Jeżowska-Trzebiatowsta, M. F. Rudolf, L. Natkaniec, H. Sabat, *Inorg. Chem.* 1974, 13, 617
- [69] B. Modec, J. V. Brencic, J. Koller, Eur. J. Inorg. Chem. 2004, 1611
- [70] H. Alper, J. H. Petrignani, F. W. B. Einstein, A. C. Willis, J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 1701
- [71] W. Clegg, N. A. Compron, R. J. Errington, N. C. Norman, A. J. Tucker, M. J. Winter, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1988, 2941
- [72] W. Clegg, N. A. Compton, R. J. Errington, G. A. Fisher, N. C. Norman, N. Wishart, J. Organomet. Chem. 1990, 399, C21
- [73] Q. Shen, M. Qi, Y. Lin, J. Organomet. Chem. 1990, 399, 247
- [74] B. Neumüller, W. Petz, Organometallics 2001, 20, 163
- [75] R. Wolf, A. Schisler, P. Lonnecke, C. Jones, E. Hey-Hawkins, *Eur. J. Inorg. Chem.*2004, 3277
- [76] C. von Hanisch, B. Rolli, Z. Anorg. Allg. Chem. 2004, 630, 1987

- [77] J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, Chem. Rev. 1994, 94, 373
- [78] J. A. Samuels, E. B. Lobkovsky, W. E. Streib, K. Folting, J. C. Huffman,J. W. Zwanziger, K. G. Caulton, J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 5093
- [79] S. Brooker, F. T. Edelmann, T. Kottke, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, D. Stalke, K. H. Whitmire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 144
- [80] J. R. Knox, C. K. Prout, Acta Crystallogr. 1969, B25, 1857
- [81] F. Angelke Aufbau der Moleküle, Teubner, Stuttgart, 1996
- [82] J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbaur, Inorg. Chem. 1987, 26, 458
- [83] J. M. Cassidy, K. H. Whitmire, Inorg. Chem. 1991, 30, 2788
- [84] A. J. Ashe III, J. W. Kampf, D. B. Puranik, J. Organomet. Chem. 1993, 447, 197
- [85] J. von Seyerl, G. Huttner, J. Organomet. Chem. 1980, 193, 207
- [86] E. Baumgartner, E. Nachbaur, Thermochim. Acta 1977, 19, 3
- [87] M. Lauster, K.-W. Klinkhammer, A. Schmidt, *Main Group Met. Chem.*, **1998**, *21*, 769
- [88] T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, Organometallics 2003, 22, 877
- [89] J. Kleinberg, Inorganic Syntheses 1963 Vol. VII, p. 107
- [90] H. Schumann, H. J. Breunig, J. Organomet. Chem. 1974, 76, 225
- [91] D. F. Shriver, *The manipulation of air-sensitive compounds*, McGraw-Hill, New York, **1969**
- [92] a) A.Stock, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1914, 47, 154;
  b) A.Stock, O. Prieß, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1914, 47, 319;
  c) A.Stock, E. Kuß, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1914, 47, 3113;
  d) A.Stock, E. Kuß, O. Prieß, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1914, 47, 3115;
  e) A.Stock, C. Somieski, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1916, 49, 111
- [93] M. Feustel, *Grundlagen der ATR-Technik*, Resultec<sup>®</sup> analytic equipment, **1999**
- [94] a) L. Balázs, H.-J. Breunig, E. Lork, C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 1361
  b) G. Balázs, H.-J. Breunig, E. Lork, *Organometallics*, 2002, *21*, 2584
  c) L. Balázs, H.-J. Breunig, E. Lork, *Angew. Chem.* 2002, *114(13)*, 2411

# 7. Anhang

Atom	U <sub>11</sub>	$U_{22}$	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U13	U <sub>12</sub>
Sb1	47(1)	67(1)	47(1)	-5(1)	9(1)	00(1)
Mo1	65(1)	62(1)	46(1)	0(1)	14(1)	-10(1)
Mo2	79(1)	93(1)	58(1)	7(1)	19(1)	-30(1)
Mo3	70(1)	99(1)	69(1)	-6(1)	12(1)	31(1)
01	41(4)	68(7)	57(4)	-21(6)	2(3)	6(6)
O2	81(6)	162(11)	55(5)	31(11)	27(4)	5(12)
C1	63(7)	65(10)	49(6)	-9(10)	0(5)	7(11)
C2	81(11)	160(20)	69(10)	-11(15)	15(8)	34(16)
F2	94(8)	360(30)	101(8)	-77(12)	-15(6)	-59(11)
F3	81(8)	400(30)	131(11)	-22(14)	26(8)	-83(13)
F4	140(16)	170(20)	450(50)	-40(20)	-80(20)	83(15)
C11	60(9)	63(16)	90(10)	18(8)	-1(8)	-7(7)
011	64(7)	123(13)	118(10)	9(7)	-14(7)	6(6)
012	198(19)	107(15)	180(18)	92(13)	24(14)	-31(12)
C12	069(12)	140(20)	140(20)	-6(19)	-26(14)	-39(14)
C13	053(8)	89(15)	89(12)	48(11)	32(8)	22(9)
013	105(9)	77(10)	126(11)	-21(8)	28(8)	-38(8)
C21	96(13)	36(10)	105(13)	-3(10)	39(11)	4(10)
O21	110(10)	78(10)	151(13)	17(9)	38(9)	20(8)
C22	103(16)	210(30)	104(17)	-44(19)	062(13)	-57(19)
O22	217(19)	130(17)	174(18)	-56(14)	130(15)	-36(14)
C23	123(15)	86(17)	76(13)	5(10)	18(12)	-49(12)
O23	173(14)	160(17)	88(10)	33(9)	0(9)	-102(13)
C31	123(17)	91(17)	150(20)	-94(17)	26(17)	16(13)
O31	132(12)	123(13)	101(10)	-35(9)	36(9)	12(9)
C32	54(10)	130(18)	86(12)	8(11)	1(9)	9(10)
O32	59(7)	230(20)	126(11)	-4(11)	-4(7)	-37(9)
C33	124(16)	88(16)	115(16)	27(12)	77(14)	54(13)

**Tab. I:** Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome von **11**  $[Å^2 \times 10^3]$ 

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
O33	206(17)	107(14)	123(12)	26(9)	85(12)	67(13)
C34	92(13)	45(12)	113(15)	-10(11)	29(11)	27(9)
O34	133(12)	96(12)	142(13)	47(10)	39(10)	45(9)
C35	150(20)	67(16)	130(20)	-25(14)	-42(17)	25(15)
O35	128(13)	149(18)	179(18)	-33(14)	-30(12)	-58(12)
C01	142(13)	132(13)	17(7)	-23(7)	51(7)	-39(11)
C02	105(13)	147(16)	112(16)	60(14)	46(9)	15(11)
C03	128(13)	85(10)	170(20)	2(11)	130(14)	-36(10)
C04	75(9)	190(20)	84(12)	-45(13)	43(7)	-10(11)
C05	156(17)	113(13)	76(12)	3(10)	53(9)	46(12)
C06	134(15)	41(11)	111(11)	6(9)	-8(10)	20(9)
C07	77(11)	129(18)	127(13)	-6(11)	44(9)	-9(10)
C08	140(15)	90(15)	73(8)	-13(9)	46(8)	-5(11)
C09	132(13)	70(14)	93(10)	-69(10)	37(9)	-38(11)
C10	138(14)	32(11)	144(12)	34(10)	80(11)	23(8)

**Tab. II:** Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome von **17**  $[Å^2 \times 10^3]$ 

Atom	U <sub>11</sub>	$U_{22}$	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Mo1	51(1)	39(1)	36(1)	-7(1)	-17(1)	-6(1)
Mo2	38(1)	39(1)	37(1)	-10(1)	-10(1)	4(1)
Mo3	48(1)	51(1)	47(1)	-11(1)	-18(1)	0(1)
Na1	47(2)	73(2)	53(2)	-6(2)	-9(2)	-3(2)
Na2	62(2)	60(2)	45(2)	-13(2)	-21(2)	11(2)
Na3B	56(3)	36(2)	67(3)	-22(3)	-16(2)	-7(2)
Na3A	96(4)	34(2)	73(4)	-23(3)	-48(3)	18(2)
01	42(3)	47(3)	41(3)	-8(3)	-17(3)	-5(2)
O2	43(3)	43(3)	38(3)	-11(3)	-19(2)	3(2)
03	43(3)	62(4)	53(4)	-10(3)	-19(3)	10(3)
O4	61(4)	73(4)	47(4)	-14(3)	-20(3)	-17(3)
011	80(4)	46(3)	35(4)	-8(3)	-14(3)	-12(3)

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
O12	82(5)	63(4)	56(5)	7(4)	-3(4)	-15(4)
C11	84(7)	45(6)	37(6)	-1(5)	-21(6)	-26(5)
C12	142(11)	48(7)	36(7)	-5(6)	-11(7)	-24(7)
F1	151(6)	54(3)	72(4)	-6(3)	-31(4)	16(4)
F2	177(7)	55(4)	106(6)	-2(4)	-4(5)	-48(4)
F3	220(8)	89(4)	45(4)	-2(4)	-40(4)	38(5)
013	85(4)	40(3)	40(4)	-13(3)	-29(3)	4(3)
O14	87(5)	70(4)	56(5)	-26(4)	-39(4)	15(4)
C13	71(6)	44(5)	44(6)	-17(5)	-31(5)	9(4)
C14	134(10)	79(8)	88(10)	-55(8)	-72(8)	41(7)
F4	155(6)	85(4)	95(5)	-55(4)	-78(4)	59(4)
F5	257(10)	172(8)	57(5)	-68(6)	-59(5)	129(7)
F6	249(9)	90(5)	196(9)	-79(6)	-161(8)	35(5)
O21	45(3)	51(3)	40(4)	-18(3)	-05(3)	6(3)
O22	47(4)	86(4)	65(4)	-40(4)	4(3)	8(3)
C21	36(5)	42(5)	47(6)	-19(5)	-8(4)	5(4)
C22	53(6)	78(7)	65(8)	-37(7)	-9(5)	9(5)
F7	63(4)	130(5)	147(6)	-107(5)	-3(4)	8(3)
F8	99(4)	129(5)	51(4)	-23(4)	-14(3)	-19(4)
F9	61(3)	84(4)	67(4)	-39(3)	-9(3)	-10(3)
O23	50(3)	32(3)	37(4)	-3(3)	-9(3)	6(2)
O24	82(4)	51(4)	62(5)	-6(4)	-31(4)	6(3)
C23	53(5)	32(5)	52(7)	-13(5)	-18(5)	7(4)
C24	83(7)	46(6)	76(9)	-20(6)	-32(6)	14(5)
F10	111(4)	48(3)	71(4)	-8(3)	-22(3)	-20(3)
F11	119(5)	88(4)	46(4)	-0.04(3)	5(3)	-32(3)
F12	134(6)	42(3)	149(7)	-1(4)	-55(5)	17(3)
015	39(3)	33(3)	55(4)	-19(3)	-21(3)	5(2)
016	55(3)	22(3)	55(4)	-12(3)	-25(3)	6(2)
C15	49(5)	33(5)	48(6)	-12(4)	-16(4)	1(4)
C16	47(6)	58(6)	126(10)	-51(7)	-36(7)	17(5)
F13	56(4)	223(9)	179(9)	-62(8)	-15(5)	22(5)

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
F14	79(4)	226(8)	284(10)	-211(8)	-110(6)	71(5)
F15	92(5)	77(4)	336(13)	-2(6)	-134(7)	20(4)
O31	51(4)	75(4)	67(5)	-15(4)	-26(3)	10(3)
O32	61(4)	119(6)	65(5)	-15(5)	-30(4)	-7(4)
C31	37(6)	85(8)	53(7)	20(6)	-9(5)	-16(5)
C32	61(8)	122(11)	98(11)	9(10)	-34(8)	37(8)
F16	124(7)	90(5)	244(11)	-38(7)	-8(7)	47(5)
F17	119(7)	254(11)	204(11)	-22(9)	-94(8)	87(7)
F18	112(6)	259(11)	141(8)	74(8)	81(6)	102(7)
C031	58(6)	80(7)	42(6)	-18(6)	-17(5)	30(5)
O031	98(5)	72(5)	107(6)	-48(5)	-36(4)	-5(4)
C032	77(7)	40(5)	60(7)	-6(5)	-33(6)	0(5)
O032	60(4)	65(4)	92(5)	-19(4)	-25(4)	7(3)
C033	55(6)	72(6)	64(7)	-27(6)	-26(5)	8(5)
O033	79(5)	93(5)	64(5)	-27(5)	-28(4)	016(4)
C01	90(9)	74(7)	69(8)	9(7)	-28(7)	-9(6)
C02	127(11)	82(8)	57(8)	-2(7)	4(8)	-35(8)
C03	43(6)	84(8)	132(12)	-9(8)	1(8)	-21(6)
C04	110(11)	51(6)	110(11)	-13(7)	-36(8)	-7(6)
C05	61(7)	75(7)	135(12)	-23(8)	-41(8)	-16(6)
O1A	93(6)	136(8)	134(8)	-3(7)	-68(6)	4(5)
C1	172(19)	170(20)	400(50)	-60(30)	-180(30)	75(19)
C2	270(40)	160(20)	410(70)	30(30)	10(40)	70(20)
C3	220(30)	600(70)	280(30)	-10(40)	-210(30)	160(40)
C4	90(11)	320(30)	137(16)	-55(18)	-39(11)	-25(13)
O2A	58(5)	130(7)	127(7)	-50(6)	-30(5)	20(5)
C5	85(13)	178(18)	370(30)	-28(19)	-41(16)	37(13)
C6	210(30)	260(30)	930(100)	250(50)	-330(50)	-90(30)
C7	91(15)	300(30)	410(40)	10(30)	-122(19)	-31(17)
C8	89(11)	210(19)	189(18)	-108(16)	2(12)	10(13)
O3A	55(4)	135(6)	76(5)	-56(5)	-7(4)	-9(4)
C9	99(11)	270(20)	109(12)	-103(13)	11(9)	-53(11)

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C10	88(11)	290(20)	115(13)	-84(15)	3(9)	-19(12)
C011	55(9)	216(16)	280(20)	-178(17)	-5(11)	-8(9)
C012	79(10)	290(20)	202(18)	-155(17)	-40(11)	-9(12)

**Tab. III:** Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome von **19** [ $\text{Å}^2 \ge 10^3$ ]

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Sb1	51(3)	31(2)	53(3)	-5(2)	7(2)	-1(2)
Sb2	94(4)	32(2)	31(2)	-13(2)	5(2)	-9(2)
Sb3	86(4)	32(2)	42(2)	-9(2)	-1(3)	-14(2)
Sb4	107(4)	31(2)	28(2)	-4(2)	3(3)	-10(2)
Mo1	34(3)	27(2)	39(3)	-8(2)	3(3)	4(2)
Mo2	103(5)	15(2)	39(3)	-8(2)	7(3)	-16(3)
Mo3	61(4)	31(3)	40(3)	3(2)	-8(3)	-12(3)
Mo4	77(5)	19(2)	45(3)	-3(2)	0(3)	-17(3)
01	80(30)	0(14)	50(20)	-5(14)	-60(20)	-20(16)
O2	60(30)	50(20)	70(30)	-82(19)	-70(20)	76(19)
O3	160(40)	3(15)	21(18)	17(13)	-20(20)	-60(20)
O4	30(20)	130(30)	60(20)	-70(20)	-100(20)	100(20)
O5	20(20)	0(14)	60(20)	28(13)	-11(18)	-22(13)
O6	0(20)	110(30)	80(30)	80(30)	40(20)	10(20)
07	140(40)	8(16)	30(20)	12(14)	-60(20)	-12(19)
08	50(20)	50(20)	70(30)	20(19)	100(20)	28(18)
011	50(30)	0(16)	160(40)	-50(20)	60(30)	-13(16)
O12	30(20)	30(20)	190(40)	-110(20)	120(30)	-44(17)
F1	20(20)	140(40)	210(50)	-100(40)	-20(30)	10(20)
F2	50(30)	110(30)	240(50)	-10(30)	-120(30)	30(20)
F3	100(40)	170(50)	550(130)	150(70)	-250(70)	-80(40)
O13	40(20)	70(30)	60(30)	-40(20)	-70(20)	70(20)
O14	50(20)	4(15)	70(20)	14(15)	0(20)	41(15)

Atom	U <sub>11</sub>	$U_{22}$	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
F4	410(80)	70(20)	80(30)	80(20)	-140(40)	-180(40)
F5	0(17)	28(18)	330(60)	-10(30)	-20(30)	16(14)
F6	40(20)	50(20)	110(30)	-43(19)	30(20)	17(17)
015	70(30)	40(20)	60(20)	65(18)	70(20)	53(19)
O16	0(20)	300(60)	8(19)	-110(30)	14(18)	-20(30)
F7	250(80)	470(130)	160(60)	150(80)	40(60)	270(90)
F8	1600(700)	700(500)	2000(900)	-1000(600)	1700(800)	-800(500)
F9	160(50)	180(50)	220(60)	-30(40)	0(50)	170(40)
017	0(20)	40(30)	440(100)	110(40)	-70(40)	-4(19)
O18	520(120)	30(30)	310(80)	-130(40)	-400(90)	160(50)
F10	120(40)	90(30)	390(90)	-30(40)	-170(60)	50(30)
F11	110(50)	800(200)	150(60)	-130(90)	10(50)	70(80)
F12	1100(300)	360(110)	310(100)	210(90)	-390(150)	-590(170)
O21	0(18)	21(18)	170(40)	40(20)	50(20)	37(14)
O22	220(60)	0(17)	170(40)	60(20)	-120(40)	-110(30)
F13	120(40)	110(40)	250(60)	-80(40)	90(40)	-40(30)
F14	70(30)	420(90)	130(40)	170(50)	-20(30)	-60(50)
F15	50(20)	110(30)	280(60)	170(40)	90(30)	50(20)
O23	330(90)	110(40)	20(20)	-40(20)	20(40)	-120(50)
O24	120(40)	11(17)	70(30)	0(16)	-90(30)	27(19)
F16	550(130)	430(110)	300(80)	-380(80)	350(90)	-420(110)
F17	530(140)	500(130)	170(60)	30(70)	-80(80)	-480(130)
F18	30(30)	750(160)	2000(400)	700(200)	-540(100)	-110(60)
O25	0(18)	160(40)	6(17)	80(20)	-5(16)	-50(20)
O26	190(50)	50(20)	20(19)	-78(18)	-50(30)	10(30)
F19	180(60)	1600(300)	40(30)	-170(80)	-30(40)	580(140)
F20	160(40)	50(20)	190(40)	10(30)	-30(40)	100(30)
F21	260(80)	580(140)	120(40)	-140(60)	50(50)	-320(90)
O27	30(20)	0(17)	270(60)	-40(30)	-10(30)	-34(17)
O28	70(30)	100(40)	100(40)	10(30)	-10(30)	-30(30)
F22	120(40)	190(60)	460(110)	-160(70)	230(60)	10(40)

Atom	U <sub>11</sub>	$U_{22}$	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
F23	20(30)	430(110)	340(90)	150(80)	90(40)	40(40)
F24	1400(300)	130(50)	690(150)	-310(80)	-890(180)	390(100)
O01	0(17)	60(20)	40(20)	-31(16)	-12(16)	25(15)
O02	30(30)	290(70)	330(80)	-350(70)	-50(40)	40(30)
O03	50(30)	90(30)	30(20)	4(19)	10(20)	60(20)
O04	140(40)	30(20)	100(30)	-30(20)	30(30)	-20(20)
O05	10(20)	5(20)	160(40)	110(30)	-10(20)	-6(17)
O1x	180(50)	50(30)	50(30)	20(20)	100(30)	-20(30)
O2x	70(30)	30(20)	70(30)	-16(18)	0(20)	-10(20)
O3x	50(30)	120(40)	50(30)	-30(20)	10(20)	50(30)
O4x	70(30)	60(20)	30(20)	-10(17)	0(20)	40(20)

**Tab. IV:** Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome von **20**  $[Å^2 \times 10^3]$ 

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Bi1	64(1)	106(1)	82(1)	10(1)	-1(1)	-1(1)
Bi2	72(1)	111(1)	86(1)	-12(1)	4(1)	-1(1)
Mo1	70(1)	142(2)	105(1)	45(1)	8(1)	6(1)
Mo2	87(1)	89(1)	102(1)	-2(1)	21(1)	1(1)
Na1	77(4)	114(5)	112(4)	9(4)	-13(3)	-22(4)
Na2	85(4)	168(7)	129(4)	-6(4)	25(4)	14(5)
O25	76(6)	113(10)	107(6)	26(6)	-4(6)	3(8)
011	102(8)	116(10)	96(6)	-7(7)	10(6)	-4(8)
O15	98(8)	115(10)	94(7)	-3(6)	8(5)	-5(7)
O23	76(7)	137(12)	113(7)	-9(7)	-3(5)	-1(8)
013	89(7)	111(9)	104(7)	-6(6)	2(6)	-9(7)
O22	112(10)	144(13)	122(8)	19(8)	-27(7)	-8(10)
O12	106(9)	122(11)	115(7)	1(6)	-4(6)	-14(8)
O14	78(7)	147(11)	94(6)	-8(7)	16(5)	-6(8)
O26	97(8)	116(10)	122(8)	-9(6)	-29(6)	-17(8)

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
O24	99(8)	133(11)	133(9)	-41(7)	-7(7)	-7(8)
016	72(7)	144(11)	132(7)	-8(7)	12(6)	-21(8)
O021	110(10)	192(14)	96(7)	-5(8)	-8(6)	-42(10)
O012	116(10)	340(20)	92(7)	24(10)	16(7)	31(13)
O011	81(9)	213(17)	171(10)	50(10)	1(8)	-33(11)
O023	134(11)	119(11)	112(8)	-8(7)	26(7)	3(9)
O022	113(11)	185(16)	140(10)	5(9)	19(8)	27(11)
C022	90(15)	200(30)	105(13)	21(13)	21(11)	-36(16)
C023	105(14)	160(20)	109(12)	-2(12)	39(11)	-53(14)
C012	111(14)	250(20)	68(10)	-23(12)	14(9)	-77(18)
C021	89(12)	119(17)	99(10)	-31(10)	-16(10)	26(12)
C011	73(12)	180(20)	124(13)	85(13)	5(10)	7(14)
O013	118(11)	300(20)	154(11)	17(13)	-12(9)	-17(13)
C013	150(20)	220(30)	102(13)	32(15)	10(12)	54(19)
C010	135(13)	90(17)	219(19)	-3(17)	74(13)	-6(14)
C07	230(20)	82(16)	148(11)	-8(11)	33(13)	20(20)
C08	148(14)	80(16)	220(20)	-3(17)	4(12)	32(14)
C09	153(16)	95(15)	177(14)	-11(14)	60(12)	11(17)
C06	158(16)	86(16)	183(14)	-15(13)	9(12)	4(16)
C01	163(14)	140(20)	230(20)	70(20)	-1(15)	41(19)
C02	210(20)	160(20)	173(15)	76(16)	7(15)	10(30)
C03	154(13)	150(20)	185(18)	23(17)	29(13)	7(19)
C04	159(16)	180(20)	185(15)	76(18)	41(12)	94(19)
C05	166(16)	180(20)	166(16)	30(17)	37(14)	20(20)
C25	71(11)	96(14)	96(11)	30(10)	-4(9)	-8(11)
O21	133(12)	189(16)	157(10)	-37(10)	-6(9)	59(11)
F17	330(30)	420(40)	370(20)	-70(20)	-200(20)	-80(20)
F18	171(13)	256(19)	278(14)	-112(13)	-27(11)	5(13)
F19	390(20)	350(20)	164(10)	-110(12)	114(13)	-260(20)
F21	213(16)	520(30)	240(14)	-117(18)	-107(12)	-100(20)
F22	156(14)	250(20)	490(30)	-24(17)	-23(16)	-89(14)
F23	220(20)	430(30)	610(30)	-330(30)	-190(20)	-20(20)

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
F15	88(8)	244(17)	342(15)	22(15)	-15(11)	-26(9)
F16	82(7)	304(18)	253(13)	102(12)	-55(7)	-11(10)
F14	89(8)	480(30)	165(9)	-54(12)	38(7)	-47(12)
F27	174(12)	174(13)	247(11)	-82(9)	-68(10)	25(10)
F28	259(17)	159(13)	322(17)	57(13)	-62(14)	55(13)
F29	223(16)	197(16)	384(19)	-111(14)	180(15)	-38(13)
C12	160(20)	170(30)	160(20)	-29(19)	40(20)	-40(20)
F11	214(18)	390(30)	245(16)	-31(16)	129(14)	-73(19)
F13	195(16)	710(40)	96(7)	-98(15)	-5(9)	50(20)
F12	380(30)	300(30)	260(19)	-44(16)	130(20)	120(20)
F25	165(15)	300(20)	610(30)	-210(30)	-210(20)	107(17)
F26	200(18)	410(30)	370(20)	270(20)	-4(16)	50(19)
F24	158(12)	350(20)	287(16)	-86(19)	-62(13)	127(14)

Für die numerische Absorptionskorrektur werden folgende Flächen verwendet:

h	k	1	D[mm]	h	k	1	D[mm]
-7	17	23	0.17600	19	24	2	0.16032
-19	-24	-7	0.11016	-25	1	1	0.02488
-3	-17	-30	0.1550	4	-5	-2	0.10500
-1	-7	6	0.05220	7	3	-2	0.13000
-13	-11	27	0.02944	-3	6	2	0.11648
-2	23	21	0.10800	5	2	2	0.11400
-5	-29	-21	0.13216	-5	1	-3	0.04400
5	7	-19	0.20072	28	-7	13	0.10200

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Bi1	39(1)	150(2)	59(1)	4(2)	11(1)	9(1)
Bi2	39(1)	146(2)	64(1)	-2(2)	17(1)	-3(1)
Mo3	35(2)	137(5)	37(2)	0(3)	11(2)	3(2)
Mo4	33(2)	142(5)	54(2)	-5(3)	17(2)	3(2)
Mo5	34(2)	184(6)	55(3)	-4(3)	18(2)	12(3)
Mo6	41(2)	166(6)	85(3)	-8(4)	15(2)	4(3)
Na1	59(11)	280(40)	43(11)	-13(16)	2(9)	15(15)
Na2	65(10)	160(30)	55(11)	-4(14)	4(9)	-10(13)
Na3	79(13)	160(30)	111(17)	-51(18)	-15(12)	42(15)

**Tab. V:** Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome von **21**  $[Å^2 x 10^3]$ 

**Tab. VI:** Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome von **27**  $[Å^2 \times 10^3]$ 

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Bi1	81(1)	48(1)	75(1)	4(1)	9(1)	1(1)
Bi2	86(1)	37(1)	83(1)	0	3(1)	0
Mn1	65(2)	40(2)	75(3)	-2(2)	4(2)	3(2)
Mn2	58(3)	48(3)	61(4)	0	0(3)	0
01	53(8)	60(10)	85(12)	-15(10)	15(8)	8(8)
O2	136(15)	111(17)	58(12)	-60(12)	-38(11)	36(12)
C1	20(11)	33(12)	160(30)	-42(18)	50(14)	-1(11)
C2	170(30)	58(19)	60(20)	-19(16)	50(20)	-20(20)
F1	105(12)	46(10)	380(30)	-18(15)	-7(15)	-14(9)
F2	113(13)	151(18)	180(20)	-33(16)	-49(14)	40(11)
F3	141(14)	165(17)	134(18)	17(13)	25(13)	49(12)
O3	139(18)	47(11)	98(18)	-4(12)	3(13)	-12(11)
O4	41(8)	66(11)	79(12)	10(9)	-21(8)	-27(8)
C3	34(16)	160(40)	140(40)	100(30)	55(19)	80(20)
C4	140(30)	90(20)	70(30)	-40(20)	30(20)	30(20)

Atom	U <sub>11</sub>	$U_{22}$	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
F4	116(13)	129(14)	145(18)	87(14)	13(12)	7(10)
F5	97(12)	131(16)	180(20)	9(15)	-43(12)	34(11)
F6	160(16)	86(14)	230(20)	63(15)	-94(15)	-9(10)
O5	62(10)	49(9)	67(13)	-16(9)	13(9)	-6(8)
O6	83(10)	46(9)	83(12)	3(10)	27(9)	3(9)
C5	26(13)	58(18)	180(40)	80(20)	27(18)	15(12)
C6	130(30)	52(16)	80(20)	-0.028(18)	10(20)	-10(20)
F7	133(15)	155(19)	170(20)	68(16)	-1(14)	23(12)
F8	177(17)	157(19)	200(20)	-52(16)	35(15)	-108(15)
F9	128(14)	117(15)	230(20)	-14(16)	40(14)	32(11)
C11	150(30)	73(18)	53(19)	-49(15)	88(18)	-40(18)
011	99(14)	82(14)	150(20)	28(14)	-72(13)	-10(11)
C12	104(19)	81(19)	24(15)	30(13)	20(13)	-27(14)
O12	62(10)	80(13)	114(17)	-29(12)	7(10)	-9(9)
C13	31(12)	45(15)	200(30)	10(20)	61(15)	24(14)
O13	102(14)	65(13)	190(20)	39(15)	54(14)	14(11)
C14	70(20)	100(20)	430(70)	60(30)	-130(30)	-30(20)
O14	156(17)	63(11)	99(16)	-32(11)	40(14)	24(13)
C15	18(12)	67(18)	360(50)	-110(30)	-20(20)	-7(14)
O15	75(11)	83(13)	102(14)	12(12)	8(10)	-18(11)
C21	86(19)	160(30)	50(20)	-56(19)	0(17)	18(18)
O21	134(17)	41(10)	140(20)	3(12)	-3(15)	1(10)
C22	4(10)	36(13)	250(40)	1(17)	-15(16)	3(10)
O22	114(14)	68(12)	154(19)	-18(12)	9(15)	15(12)
O23	36(12)	59(16)	190(30)	0	-13(14)	0

Für die numerische Absorptionskorrektur werden folgende Flächen verwendet:

h	k	1	D[mm]	h	k	1	D[mm]
4	-10	19	0.03672	-15	-6	-28	0.10272
-5	4	-26	0.06448	0	0	1	0.00176
-6	-28	23	0.08588	0	0	-1	0.00680

-1	5	-5	0.07488	22	20	1	0.05184
15	-8	19	0.02688				

**Tab. VII:** Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome von **31** [ $\text{Å}^2 \times 10^3$ ]

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Sb1	188(1)	73(1)	80(1)	4(1)	0	0
Sb2	345(2)	88(1)	81(1)	-1(1)	0	0
O1x	233(6)	78(3)	65(3)	6(3)	00	0
01	273(6)	148(4)	128(4)	-30(3)	26(4)	-78(4)
O2	295(7)	161(5)	132(4)	22(4)	24(5)	-85(5)
C1	232(9)	138(7)	136(7)	-2(5)	60(7)	-50(7)
C2	509(19)	380(20)	380(20)	-130(15)	311(16)	-231(19)
F1	490(13)	555(18)	328(15)	-26(12)	-31(11)	-336(12)
F2	393(9)	385(10)	365(13)	-49(9)	53(9)	-266(8)
F3	500(15)	133(5)	750(30)	8(9)	29(17)	-134(8)
O3	377(11)	780(30)	251(9)	195(13)	177(8)	240(16)
O4	327(9)	472(15)	136(5)	-52(8)	-40(6)	177(11)
C3	810(40)	95(5)	76(4)	-5(4)	63(12)	23(11)
C4	198(12)	1730(80)	242(14)	440(30)	-49(11)	-230(30)
F4	214(7)	570(20)	457(17)	143(16)	-33(8)	70(9)
F5	352(9)	520(20)	525(16)	13(13)	287(10)	-40(11)
F6	2000(80)	440(20)	560(30)	174(19)	-390(40)	-540(40)
C01	35(2)	243(9)	127(5)	-47(6)	11(2)	-6(3)
C02	100(5)	650(20)	242(10)	274(12)	-66(6)	-130(9)
C03	740(30)	333(10)	113(4)	142(6)	-144(13)	-250(20)
C04	329(16)	390(20)	217(15)	-118(14)	-69(13)	89(16)
C05	640(30)	170(11)	271(17)	-9(12)	115(19)	-4(17)
C06	1210(50)	450(20)	560(30)	350(20)	-500(30)	-530(30)

Die hier vorgelegte Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolgslosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 01.02.2007

Aleksandra Atatrah