

Chemie der Antimon- und Bismutpentafluorpropionate

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Artem Davydov
aus St. Petersburg

Düsseldorf, Dezember 2017

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II: Material- und
Strukturforschung der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

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

Berichterstatter:

1. Prof. Dr. Walter Frank

2. Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 16.03.2018

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von April 2015 bis August 2017 am *Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung* der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. Walter Frank durchgeführt.

An dieser Stelle bedanke ich mich ausdrücklich bei Herrn Prof. Dr. Walter Frank für die Aufnahme in den Arbeitskreis, die interessante Themenstellung und den mir gewährten Freiraum bei der Bearbeitung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
Abkürzungsverzeichnis	IV
1 Einleitung	1
1.1 Chemie von fluorierten Bismut- und Antimoncarboxylaten.....	1
1.2 Supramolekulare Chemie und <i>crystal engineering</i>	5
1.3 π -Aren-Wechselwirkungen in der supramolekularen Chemie.....	6
1.4 Metall $\cdots\pi$ -Aren-Wechselwirkungen von Elementen der 15. Gruppe.....	8
1.5 Berechnung empirischer Bindungsordnungen	10
2 Aufgabenstellung	11
3 Ergebnisse	12
3.1 Perfluorierte Carboxylate von Antimon und Bismut	12
3.1.1 Antimon(III)-pentafluorpropionat (1)	12
3.1.2 Bismut(II)-pentafluorpropionat (2)	21
3.2 Neue π -Aren-Addukte von Bismut(III)-pentafluorpropionat.....	35
3.2.1 $\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_7 \cdot 3(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)$ (3)	35
3.2.2 $\{[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3]_2 \cdot (1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)\} \cdot 0,5(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)$ (4)	47
3.2.3 $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3 \cdot (1,3,5\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)$ (5).....	58
3.2.4 $\{[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3]_3 \cdot (1,2,4,5\text{-(CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2) \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)\} \cdot 0,5(\text{C}_6\text{H}_6)$ (6).....	67
3.2.5 $\{[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3]_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_6\text{C}_6 \cdot 2(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)$ (7).....	79
3.3 Vergleichende Betrachtungen der Bismut(III)-pentafluorpropionat-Aren-Addukte	91
3.4 Neue σ -Komplexe von Bismut(III)- und Antimon(III)-pentafluorpropionat.....	95
3.4.1 $\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_7 \cdot 5(1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (8)	95
3.4.2 $\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3 \cdot 1,5(1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (9).....	103
3.5 Weitere neue perfluorierte Carboxylate von Antimon und Bismut	111
3.5.1 $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3$ (10).....	111

3.5.2 Bismut(II)-heptafluorbutyrat (11)	114
3.5.3 Bismut(III)-heptafluorbutyrat (12)	116
3.5.4 Antimon(III)-heptafluorbutyrat (13)	118
3.5.5 Bismut(II)-nonafluorpentanoat (14)	120
3.5.6 Bismut(III)-nonafluorpentanoat (15).....	122
3.5.7 Antimon(III)-nonafluorpentanoat (16)	124
3.6 Vergleichende Betrachtungen der Bismut(II)-perfluorcarboxylate	126
4 Experimenteller Teil.....	130
4.1 Allgemeine Arbeitstechniken	130
4.2 Ausgangsverbindungen	130
4.3 Analytische Untersuchungen.....	132
4.3.1 Elementaranalyse	132
4.3.2 Infrarot- und Raman-Spektroskopie.....	132
4.3.3 Kristallstrukturbestimmung	133
4.4 Synthesevorschriften	134
4.4.1 $\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3$ (1).....	134
4.4.2 $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4$ (2).....	135
4.4.3 $\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_7 \cdot 3(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)$ (3)	136
4.4.4 $\{[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3]_2 \cdot (1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)\} \cdot 0,5(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)$ (4)	137
4.4.12 $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3 \cdot (1,3,5\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)$ (5).....	138
4.4.6 $\{[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3]_3 \cdot (1,2,4,5\text{-(CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2) \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)\} \cdot 0,5(\text{C}_6\text{H}_6)$ (6).....	139
4.4.7 $\{[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3]_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_6\text{C}_6 \cdot 2(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)$ (7).....	140
4.4.8 $\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_7 \cdot 5(1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (8)	141
4.4.9 $\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3 \cdot 1,5(1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (9).....	142
4.4.10 $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3$ (10)	143
4.4.11 $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CC}_3\text{F}_7)_4$ (11).....	144
4.4.12 $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{F}_7)_3$ (12)	145
4.4.13 $\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{F}_7)_3$ (13).....	146

4.4.14 $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CC}_4\text{F}_9)_4$ (14).....	147
4.4.15 $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_4\text{F}_9)_3$ (15).....	148
4.4.16 $\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_4\text{F}_9)_3$ (16).....	149
5 Zusammenfassung.....	150
6 Summary	154
7 Literaturverzeichnis.....	158
8 Anhang	166
8.1 Anhang zu $\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3$ (1)	166
8.2 Anhang zu $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4$ (2)	169
8.3 Anhang zu $\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_7 \cdot 3(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)$ (3).....	172
8.4 Anhang zu $\{[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3]_2 \cdot (1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)\} \cdot 0,5(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)$ (4)	179
8.5 Anhang zu $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3 \cdot (1,3,5\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)$ (5).....	185
8.6 Anhang zu $\{[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3]_3 \cdot (1,2,4,5\text{-(CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2) \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)\} \cdot 0,5(\text{C}_6\text{H}_6)$ (6)	189
8.7 Anhang zu $\{[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3]_4 \cdot 2(1,2,3,4,5,6\text{-(CH}_3)_6\text{C}_6)\} \cdot 2(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)$ (7) .	197
8.8 Anhang zu $\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_7 \cdot 5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (8).....	209
8.9 Anhang zu $\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3 \cdot 1,5(1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (9)	218

Abkürzungsverzeichnis

IR	Infrarot
RT	Raumtemperatur
FIR	Ferninfrarot
ATR	<i>attenuated total reflection</i> (dt. abgeschwächte Totalreflexion)
<i>Goof</i>	<i>goodness of fit</i> (dt. Anpassungsgüte)
KZ	Koordinationszahl
<i>s. u.</i>	<i>standard uncertainty</i> (dt. Standardunsicherheit)
thf	Tetrahydrofuran
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>

1 Einleitung

1.1 Chemie von fluorierten Bismut- und Antimoncarboxylaten

Bei der Diskussion der Chemie der fluorierten Bismut- und Antimoncarboxylate steht das Bismut(II)- und das Bismut(III)-trifluoracetat sowie das Antimon(III)-trifluoracetat im Vordergrund. Das Bismut(III)-trifluoracetat wurde erstmalig 1957 von G. S. Fujioka und G. H. Cady erwähnt.^[1] Die Synthese der vermeintlich reinen Verbindung erfolgte durch die Umsetzung von Dibismuttrioxid mit Trifluoressigsäure in Gegenwart von Trifluoressigsäureanhydrid. P. V. Radheshwar konnte das Bismut(III)-trifluoracetat im Jahr 1972 in einer neuen Synthese aus Dibismuttrioxid und einem Überschuss an Trifluoressigsäureanhydrid herstellen und IR- und Raman-spektroskopisch sowie elementar analytisch charakterisieren.^[2] Die erste Trifluoracetat-Verbindung, die strukturell aufgeklärt wurde, war das Trifluoressigsäure-Addukt von Bismut(III)-trifluoracetat, $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot \text{HOCCF}_3$, was bei der Synthese nach Fujioka und Cady anstelle des reinen Bismut(III)-trifluoracetats entsteht.^[3] Die Festkörperstruktur des reinen Bismut(III)-trifluoracetats konnte erstmalig 2004 von B. Kugel^[4] beschrieben werden. Die gewünschte Verbindung konnte nach dem durch V. Reiland^[5] modifiziertem Syntheseweg von Radheshwar durch eine zweiwöchige Umsetzung von Bismut(III)-oxid mit Trifluoressigsäureanhydrid und einer anschließenden Sublimation des Feststoffs im Hochvakuum gewonnen werden.



Reaktionsgleichung 1: Reaktion von Bismut(III)-oxid mit Trifluoressigsäureanhydrid.

Im Rahmen weiterer Untersuchungen zur Chemie und Struktur des Bismut(III)-trifluoracetats ist es Frank et. al. gelungen das erste reduzierte Hauptgruppenelementcarboxylat zu erhalten, das darüber hinaus ein für die Hauptgruppenelemente unbekanntes Schaufelrad-Motiv aufweist.^[6] Das Bismut(II)-trifluoracetat liegt hier als Teil eines eindimensionalen Kettenpolymers mit Hexamethylbenzol im Verhältnis 1 zu 1 vor.

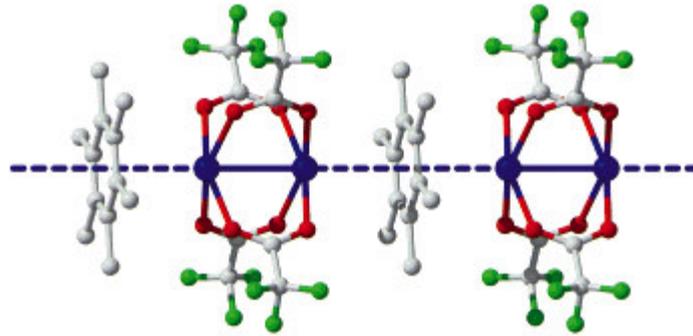
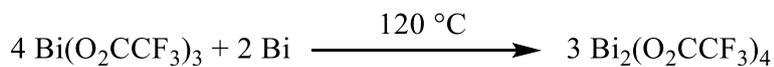


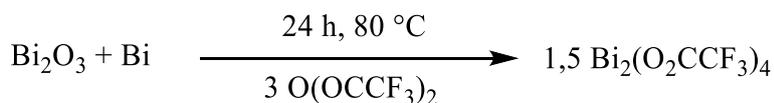
Abbildung 1: Das Hexamethylbenzol-Addukt von Bismut(II)-trifluoacetat.^[6]

Die Synthese des reinen Bismut(II)-trifluoroacetats gelang 2004 in einer Festkörperreaktion, bei der das Bismut(III)-trifluoroacetat mit elementarem Bismut reduziert wurde.^[4, 7]



Reaktionsgleichung 2: Reduktion von Bismut(III)-trifluoroacetat mit elementarem Bismut.^[4]

Neben der genannten, wurden mehrere Syntheserouten veröffentlicht, die die Herstellung von Bismut(II)-trifluoroacetat ermöglichen. So kann es durch die Umsetzung von elementarem Bismut mit Silber- oder Quecksilber-trifluoroacetat erhalten werden. Diese Methoden wiesen aber den Nachteil der geringen Ausbeuten auf.^[7] Wird stattdessen elementares Bismut mit Dibismuttrioxid in Trifluoressigsäureanhydrid in einer Eintopfsynthese umgesetzt, so kann das reine Bismut(II)-trifluoroacetat mit nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden.^[8]



Reaktionsgleichung 3: Optimierte Eintopfsynthese von Bismut(II)-trifluoroacetat.

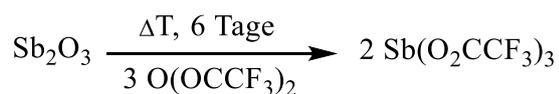
Das so erhaltene Bismut(II)-trifluoroacetat zeigte ein besonderes Phänomen der unterschiedlichen Farberscheinungen von gelb über orange bis hin zu rot auf (Abbildung 2). Diese Erscheinung wurde von V. Verheyen mit der Trimorphie des Bismut(II)-trifluoroacetats erklärt.^[9] Neben der gezielten Synthese von drei Modifikationen des Bismut(II)-trifluoroacetats, konnte die genannte Verbindung mit Hilfe von UV/VIS- und DSC-Messungen sowie kristallografischen Strukturaufklärungen den Zusammenhang zwischen den geringen

strukturellen Unterschieden der drei Modifikationen mit der jeweiligen Farberscheinung in Verbindung bringen.



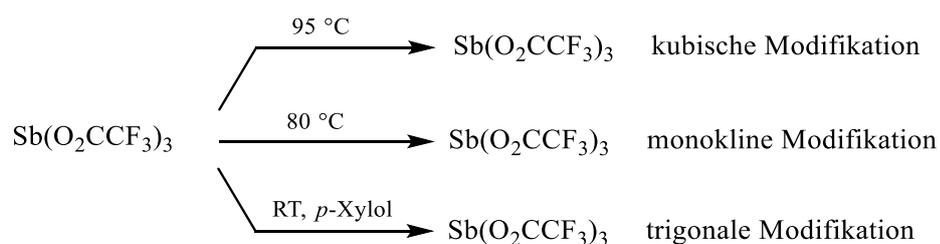
Abbildung 2: Die rote und die gelbe Modifikation des Bismut(II)-trifluoracetats.^[9]

Die erste beschriebene Synthese des Antimon(III)-trifluoracetats verlief analog zu Bismut(III)-trifluoracetat aus Diantimontrioxid und Trifluoressigsäure in Gegenwart von Trifluoressigsäureanhydrid.^[1] C. D. Garner und B. Hughes zeigten, dass das Antimon(III)-trifluoracetat auch über die Umsetzung von Antimonchlorid mit Silber(I)-trifluoracetat in Dichlormethan möglich ist.^[10] Im Jahr 1980 publizierten D. P. Bullivant, M. F. A. Dove und M. J. Haley die erste Strukturaufklärung der Verbindung, die sie aus Diantimontrioxid und Trifluoressigsäureanhydrid bei 120 °C erhielten.^[11] B. Kugel ist es schließlich gelungen drei Modifikationen des Antimon(III)-trifluoracetats gezielt zu synthetisieren und zu charakterisieren.^[4] Dafür wird zuerst Diantimontrioxid mit Trifluoressigsäure umgesetzt um den erhaltenen mikrokristallinen Feststoff aus Pentan zu kristallisieren.



Reaktionsgleichung 4: Umsetzung von Diantimontrioxid mit Trifluoressigsäureanhydrid.

Wird dieses Rohprodukt in einer Glasampulle thermisch behandelt, so kann die kubische und die monokline Modifikation des Antimon(III)-trifluoracetats erhalten werden. Die Umkristallisation aus *p*-Xylol liefert die trigonale Modifikation der Verbindung.



Reaktionsschema 1: Syntheserouten für die drei Modifikationen des Antimon(III)-trifluoracetats.

Während die Trifluoracetate von Antimon und Bismut ausgiebig untersucht und beschrieben wurden, blieben die längerkettigen Vertreter der fluorierten Carboxylate, mit Ausnahme eines Beispiels eher unbeachtet. Im Zuge der Untersuchungen zu gemischt-metallischen Vertretern der Carboxylate mit dem Schaufelrad-Motiv von Dikarev et. al. wurde die Synthese des Bismut(III)-pentafluorpropionats beschrieben.^[12] Dabei wird Bismuttriphenyl mit Pentafluorpropionsäure in Toluol umgesetzt. Die exotherme Reaktion liefert das Produkt in Form eines weißen Pulvers, welches lediglich mittels ^{19}F -NMR und IR-Spektroskopie untersucht worden ist. Im Jahre 1994 wurde eine Syntheseroute für die Herstellung von ausgewählten fluorierten Carboxylaten von Antimon und Bismut in einem russischen und international unzugänglichen Journal veröffentlicht.^[13] Die Unzugänglichkeit dieser Schrift äußert sich u. a. in einer kompletten Abwesenheit von Zitierungen des Autors in allen themenverwandten Arbeiten seit 1957 und entsprechender Absenz in den gängigen Suchmaschinen. Als Syntheserouten für die fluorierten Carboxylate von Antimon und Bismut wurden die Umsetzungen von der entsprechenden Säuren mit den Metallenthaltenden Edukten der Zusammensetzung M_2O_3 , $\text{M}(\text{O}_2\text{CCnH}_{2n+1})_3$, $\text{M}(\text{R}^1\text{COCHCOR}^2)_3$, $\text{M}(\text{OET})_3$ oder MPh_3 aufgeführt. Die Ergebnisse der Arbeit wurden mit elementaranalytischen und IR-spektroskopischen Messungen belegt. Außerdem wurde die kubische Raumgruppe mit dem Gitterparameter $a = 13,84 \text{ \AA}$ genannt, die einem Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Experiment entstamm und in Anlehnung an Bullivant, Dove und Haley die Echtheit der Verbindung bestätigen soll. Insgesamt ergeben sich jedoch begründete Zweifel an der Aussagekraft dieser Ergebnisse. Zuerst wurde der Syntheseweg für fluorierte Carboxylate von Antimon und Bismut bereits im Jahr 1957 Cady und Fujioka beschrieben.^[1] Wie oben bereits erwähnt, konnte Frank et. al. zeigen, dass dabei keine reinen Substanzen, sondern Säure-Addukte entstehen.^[3] Somit bringen diese Ergebnisse auch keinen signifikanten Fortschritt für Forschung dieser Substanzen.

1.2 Supramolekulare Chemie und *crystal engineering*

Im Jahr 1987 erhielten J.-M. Lehn, C. J. Petersen und D. J. Cram den Nobelpreis in Chemie für ihre herausragende Leistung bei der Entwicklung und Verwendung von Molekülen mit struktur-spezifischen Wechselwirkungen mit hoher Selektivität.^[14-16] Alle drei Wissenschaftler beschäftigten sich mit Systemen, bei denen die nicht-kovalenten Bindungen von größter Bedeutung sind. J.-M. Lehn definierte die supramolekulare Chemie^[16-23] als „Chemie jenseits des Moleküls“.^[16] Dabei steht die Assoziation von Molekülen zu sogenannten Supramolekülen via beispielsweise Selbstorganisation^[17, 24] im Vordergrund. Zu den nicht-kovalenten Wechselwirkungen^[25-28], die für diese Prozesse von Bedeutung sind, gehören die Wasserstoffbrückenbindungen^[29-31], Van-der-Waals-^[32-34], elektrostatische-^[35-36] und $\pi\cdots\pi$ -Wechselwirkungen^[37-38] sowie koordinative Metall–Ligand-Bindungen^[39].

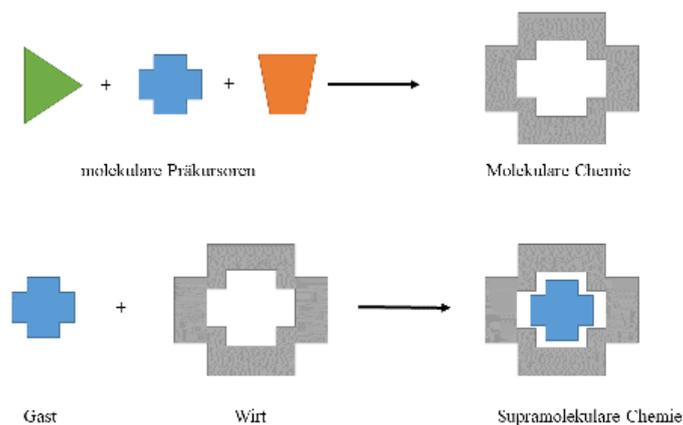


Abbildung 3: Unterschied zwischen molekularer und der supramolekularen Chemie nach Lehn.^[16]

Insgesamt hat die supramolekulare Chemie den Einzug in das neue Jahrhundert als eine moderne und interdisziplinäre Fachrichtung geschafft.^[40-44]

Nichtkovalente Wechselwirkungen machen nicht nur einen großen Teil der supramolekularen Chemie, sondern auch der Festkörperchemie aus. Der globale Erfolg der Kristallographie und theoretischen Rechnungen der letzten Jahrzehnte erlaubte eine tiefgehende Analyse dieser Interaktionen und der Strukturmerkmale von Festkörpern. Ausgehend davon ist es zum Ziel vieler Wissenschaftler geworden, Festkörperstrukturen basierend auf eigenen und bereits bekannten Erkenntnissen vorhersagen zu können. Diese wissenschaftliche Disziplin nennt sich *crystal engineering* und deren Ziel ist es neue Möglichkeiten zu finden, die Synthesen von Festkörpern so zu beeinflussen, dass die Zielverbindungen die gewünschte Struktur und

Funktionalität aufweist. Zum Erlangen der gewünschten Materialeigenschaften werden geeignete Moleküle bei dem *crystal engineering* im Sinne eines Baukastensystems kombiniert.^[45-54]

1.3 π -Aren-Wechselwirkungen in der supramolekularen Chemie

Einen großen Bestandteil der nicht-kovalenten Wechselwirkungen machen die Aren–Aren-Interaktionen aus. In vielen Bereichen der Chemie haben die π -Aren-Wechselwirkungen in letzter Zeit immer mehr an Beachtung gewonnen.^[55-56] Die π -Aren-Wechselwirkungen weisen zwei grundlegend unterschiedliche Geometrien, die für die Wechselwirkung notwendig sind, auf. Bei der ersten Variante sind die Arene parallel zueinander „face to face“^[57] angeordnet. Da eine deckungsgleiche Anordnung selten ist, kommt es oft zu einer parallelen Verschiebung^[58] der Aromaten. Die zweite Variante ist die orthogonale Ausrichtung eines Arens über dem zweiten Aren, die je nach Geometrie entweder als T-förmig^[59] oder als „edge to face“^[59] bezeichnet wird.

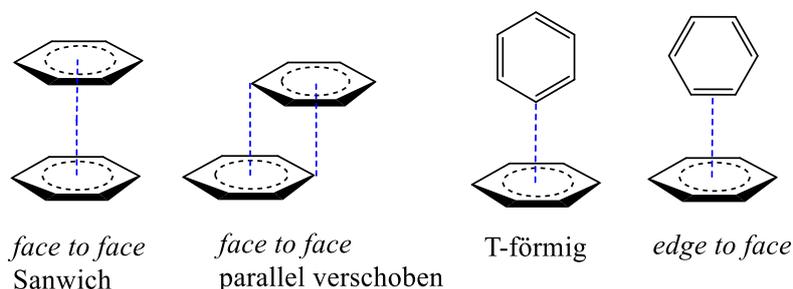


Abbildung 4: Schematische Darstellung der $\pi \cdots \pi$ - und C–H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen.^[59]

Die geometrischen Anordnungen der Arene ergeben sich als Folge verschiedener Arten der Wechselwirkungen. Diese basieren zunächst auf einer einfachen Überlegung über die Existenz der attraktiven und der repulsiven Kräfte der Arene. Abbildung 5 zeigt vorwiegend die Anziehungskräfte zwischen den positiv geladenen Wasserstoffatomen, auch als σ -Grundgerüste bezeichnet und den π -Elektronen. C. A. Hunter und J. K. M. Sanders haben ein einfaches Modell entwickelt, nach dem die $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen das Resultat der $\sigma \cdots \pi$ -Wechselwirkungen sind, die die $\pi \cdots \pi$ -Abstoßung dominieren.^[60] Bei diesem Modell werden sowohl die elektrostatischen als auch die Van-der-Waals-Wechselwirkungen miteinbezogen.^[55, 61-62] Aktuellere Untersuchungen zeigen, dass die Substituenten an dem Aren einen bedeutenden Einfluss auf die $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen haben.^[38, 63-68] So bewirken die elektronenziehenden

Substituenten die stärksten $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen, indem sie die π -Elektronendichte am Aromaten verringern wodurch folglich die π -Elektronen-Abstoßung abnimmt.

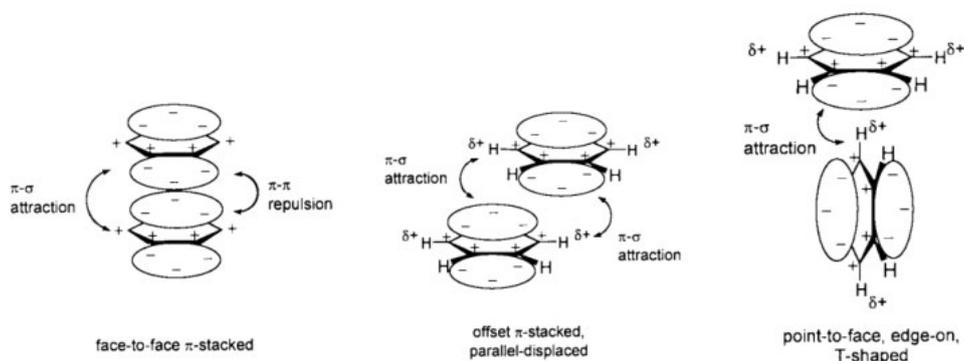
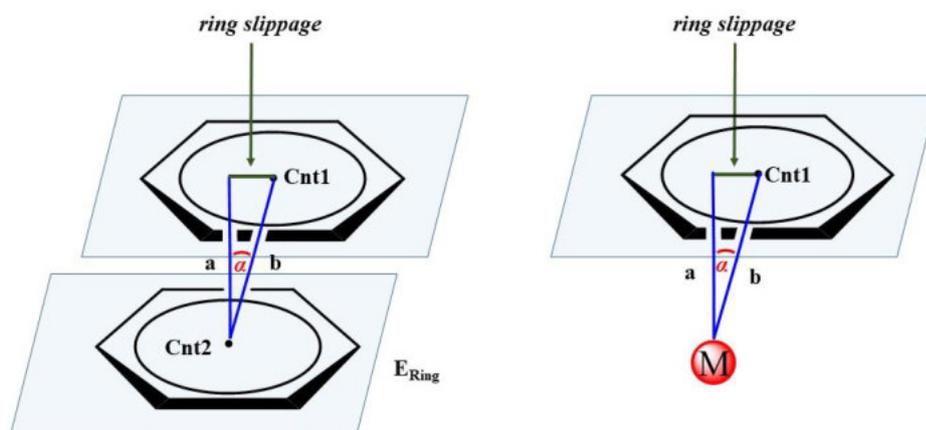


Abbildung 5: unterschiedliche Arten der Aren \cdots Aren-Interaktionen.^[69]

Für eine bessere geometrische Beschreibung der Aromaten in jeder Anordnung wird die Ringverschiebung (*ring slippage*) und der Winkel α verwendet.



Cnt = Arenschwerpunkt

E_{Ring} = beste Ebene

a = Abstand des Cnt / M zu E_{Ring}

b = Abstand Cnt / M zu Cnt

α = Winkel zwischen dem Lot, ausgehend von Cnt / M auf die Arenebene und der Geraden zwischen Cnt und Cnt / M

Abbildung 6: Visualisierung der Parameter für eine qualitative Beschreibung einer π -Aren-Wechselwirkung.

Die Berechnung der *ring slippage* r und des Winkels α erfolgt nach den Formeln

$$r = \sqrt{b^2 - a^2} \quad \alpha = \cos^{-1} \left(\frac{a}{b} \right)$$

wobei a der Abstand eines Aren-Schwerpunktes bzw. eines beliebigen Atoms zu der besten Ebene des Aren-Moleküls, b der Abstand eines Aren-Schwerpunktes bzw. eines beliebigen Atoms zu dem Aren-Schwerpunkt und α der Winkel zwischen a und b ist.

Die zukünftige Gewinnung neuer Erkenntnisse über die $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen ist sowohl für das *crystal engineering* als auch für die supramolekulare Chemie unabdingbar, da sie einen großen Teil der nicht-kovalenten Wechselwirkungen ausmacht und damit als Werkzeug für das Erschaffen neuer Verbindungen mit gewünschten Eigenschaften genutzt werden kann.

1.4 Metall $\cdots\pi$ -Aren-Wechselwirkungen von Elementen der 15. Gruppe

Am Anfang des 19. Jahrhunderts wurden erste systematische Untersuchungen zu Chemie der Metall \cdots Aren-Verbindungen von N. A. Menshutkin durchgeführt.^[70] Er lieferte erste verlässliche Phasendiagramme zu einer Reihe an Mischungen aus Antimonhalogeniden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen. Menshutkin konnte zeigen, dass die meisten von ihm untersuchten Verbindungen in einem Antimonhalogenid zu Aren Verhältnis von 1:1 oder 2:1 vorliegen. Die erste Kristallstrukturbestimmung eines Aren-Addukts von Metallhalogeniden der 15. Gruppe mit der Formel $(\text{SbCl}_3)_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8$, wurde 1968 von R. Hulme und J. T. Szymanski veröffentlicht. Das Antimonatom ist dabei zentral über dem Mittelpunkt eines Rings des Naphthalens ausgerichtet.^[71] Die Bindung selbst wird durch die Übertragung der π -Elektronendichte des Arens in ein Hybridorbital des Antimonatoms erklärt. Auf der Grundlage von Raman-spektroskopischen Untersuchungen hat S. S. Raskin 1958 ein ähnliches Bindungs-Modell für ein System mit gleicher Zusammensetzung vorgeschlagen.^[72]

Untersuchungen zu Aren-Komplexen von Bismuthalogeniden von Menshutkin, analog zu Antimonhalogeniden blieben undokumentiert. Die ersten Bismuthalogenid-Komplexe mit neutralen Arenen wurden 1968 von G. Peyronel veröffentlicht. Es wurden sowohl mono- als auch polycyclische Arene verwendet, wobei das stöchiometrische Verhältnis bei ersterem überwiegend 1:1 und bei letzterem 2:1 war.^[73] Später folgten IR-spektroskopische Untersuchungen zu Pyren-Komplexen von Bismutchlorid und -bromid.^[74] Die ersten Kristallstrukturen von Aren-Addukten von Bismutchlorid wurden im Jahr 1986 veröffentlicht. Die Verbindungen konnten durch Umkristallisation von Bismutchlorid aus Mesitylen oder Lösungen von Hexamethylbenzol in Toluol erhalten werden.^[75] Sowohl in dem Hexamethylbenzol- als auch in dem Mesitylen-Addukt entspricht der Koordinationsmodus des Arens η^6 .

In den letzten dreißig Jahren wurde eine Vielzahl an unterschiedlichsten π -Aren-Komplexen von Bismut veröffentlicht, die sich zuerst einmal in neutrale und ionische Komplexe einteilen lassen. Zu den ersteren zählen beispielsweise *meta*-, *para*- und *ortho*-Xylol-Komplexe von Bismutchlorid, die von Frank et. al. beschrieben wurden.^[76] Einige weitere Komplexe sind $(\text{C}_6\text{H}_6) \cdot \text{BiCl}_3$ ^[77], $[\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2(\text{thf})]$ ^[78], $[\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}_2(\text{thf})]$ ^[79] und $[\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}_2(\text{thf})]$ ^[79]. Zu den ionischen Komplexen zählen in erster Linie die Kation $\cdots\pi$ -Aren-Komplexe wie $[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{BiCl}_2][\text{AlCl}_4]$ ^[80] oder $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{BiCl}_2][\text{AlCl}_4]$ ^[80]. Neben den Aren-Komplexen mit Bismuthalogeniden existiert eine Reihe an weiteren Verbindungen, bei denen die Bismut-Komponente unterschiedliche Liganden aufweist. Ein Bismutphosphonat-Cluster, bei dem die Bismutatome durch Benzol koordiniert werden^[81], ein inverser Bis(bismut)toluol-Sandwich-Komplex mit einer η^6 -Koordinations^[82] oder ein Bismutsilanolat der Formel $[\text{Bi}(\text{OSi}^t\text{BuPh}_2)_3]$ ^[83] sind nur einige gewählte Vertreter.

Komplexe mit elektronenziehenden Liganden am Bismut wie z. B. das Bismut-Alkoxid-Dimer, $\{[\text{Bi}(\text{OC}_6\text{F}_5)_3(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)]_2\} \cdot 2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)$ ^[84] gehören einer weiteren Kategorie der Bismut $\cdots\pi$ -Aren-Komplexe an. Die Trifluoracetate eignen sich besonders gut als elektronenziehende Liganden. In unserem Arbeitskreis wurden die π -Aren-Komplexe von Bismut(II)- und Bismut(III)-trifluoracetaten systematisch untersucht. Einige nennenswerte Vertreter dieser Verbindungen sind ein oxozentrierter dreikerniger Bismut(III)-trifluoracetat-Aren-Addukt mit Hexamethylbenzol und Toluol $\{\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7 \cdot 2\text{C}_6(\text{CH}_3)_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\}$ ^[5], mit Benzol $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ^[4] oder mit *p*-Xylol $[\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7]_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ ^[4], ein tetrameres Bismut(III)-trifluoracetat mit terminalen Hexamethylbenzol-Molekülen $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 0,5\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ ^[5], ein Koordinationspolymer aus tetrameren Einheiten $[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3]_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ ^[4], zweikernige reduzierte Bismut(II)-trifluoracetate mit Pentamethylbenzol wie das $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4 \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_5$ ^[5], mit Hexamethylbenzol $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4 \cdot \text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ ^[6], oder mit Mesitylen $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$ ^[9], die in Form eines unendlichen Stapelverbandes vorliegen. Weitere Bismut(II)-trifluoracetat-Aren-Addukte sind $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ ^[4], $[(1,2,4,5-(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ ^[9], die analogen Trichloracetat-Komplexe wie $[(\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3))_2\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCl}_3)_7]_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$ ^[8] und $[(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2)_2\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCl}_3)_7]_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ ^[8] oder mit gemischten Liganden $\text{BiCl}_2(\text{O}_2\text{CCl}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ ^[8] und $\text{BiCl}_2(\text{O}_2\text{CCl}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$ ^[8].

Bis vor kurzem galten die Bismut $\cdots\pi$ -Aren-Wechselwirkungen als eine Interaktion des HOMO-Orbitals des Aromaten mit dem σ^* -Orbital des Bismuts.^[82, 85] Nach dem aktuellen Wissensstand steht die Dispersionswechselwirkung für die Bismut $\cdots\pi$ -Aren-Interaktion im Vordergrund.^[86-88]

1.5 Berechnung empirischer Bindungsordnungen

Die Berechnung empirischer Bindungsordnungen wird in der Koordinationschemie zur quantitativen Beschreibung der Bindungseigenschaften in komplexen Verbindungen eingesetzt. Das *bond valence concept* nach I. D. Brown und D. Altermatt beschreibt den Zusammenhang zwischen der Bindungslänge und der Bindungsvalenz.^[89] Die Berechnung erfolgt gemäß

$$s = \exp [(r_0 - r)/B]$$

mit s als Bindungsordnung, r_0 als Einfachbindungslänge (M–O), r als Bindungslänge (M–O) und $B = 0,37$. Dieses Konzept wird in dieser Arbeit für die Berechnung der Bindungsordnung des Antimon(III)-Ions sowie des Bismut(III)- und Bismut(II)-Ions verwendet.

Für das Antimon(III)-Ion geht das ursprüngliche Konzept von einem R_0 -Wert von 1,973(4) Å aus.^[89] Dieser Wert wurde inzwischen aktualisiert und beträgt, basierend auf den neuen Beiträgen aus den ICSD und CSD Datenbanken, für Sb–O-Abstände 1,955(13) Å.^[90]

Für die Berechnung der Bindungsordnung werden alle möglichen Bindungspartner, die das Koordinationspolyeder definieren, verwendet, da eine Beschränkung auf primäre Kontakte die Ergebnisse verfälschen würde.^[91] Auch für Bismut gibt es aktuellere Untersuchungen, stimmige Parameter für das Konzept wurden jedoch noch nicht veröffentlicht.^[90]

2 Aufgabenstellung

Die Komplexe, die Bismut oder Antimon enthalten, haben in den vergangenen Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen.^[92-94] Ihr Einsatz erstreckt sich von der Verwendung als nicht-toxische Katalysatoren^[95] bis hin zu biomedizinischen Anwendungen^[96-99]. Die Carboxylate der genannten Elemente zeigen großes antibakterielles^[100-101] Potential und vielversprechende Wirkung gegen Leishmanien^[102-104]. Die Einsatzmöglichkeiten für neue Komplexe von Bismut- und Antimonhaltigen Carboxylaten sind ständig wachsend und vielversprechend, was die Grundlage für deren Erforschung schafft. Die Kristallstrukturanalyse spielt für das Verstehen und Entwickeln dieser Verbindungen eine entscheidende Rolle, was durch die Anzahl der publizierten Kristallstrukturen der letzten Jahre verdeutlicht wird.^[105-107]

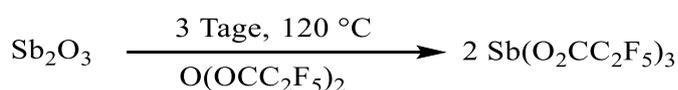
Das Ziel dieser Arbeit kann als Summe von drei Teilaufgaben definiert werden. Da im Allgemeinen über die Chemie der fluorierten Carboxylate des Antimons und Bismuts relativ wenig bekannt ist, steht zuerst einmal die Synthese und die Charakterisierung von neuen, reinen Vertretern dieser Klasse im Vordergrund. Die neuen Verbindungen sollen systematisch mittels FIR-, IR- und Raman-Spektroskopie elementaranalytisch und falls möglich kristallographisch untersucht werden. Im zweiten Teil dieser Arbeit sollen ausgehend von den erhaltenen Verbindungen neue π - und σ -Komplexe hergestellt und deren Kristallstruktur aufgeklärt werden. Die Metall $\cdots\pi$ -Aren-Komplexe sollen auch im Sinne des *crystal engineering*, also auf Eignung als molekulare Bausteine untersucht sowie, falls möglich, anschließend mit bereits bekannten Verbindungen verglichen werden. Der letzte Teil dieser Arbeit soll die Synthese von fluorierten Bismut(II)-carboxylaten und im Falle einer erfolgreichen Kristallstrukturaufklärung theoretische Berechnungen der entsprechenden Molekülorbitale behandeln um weitere Kenntnisse zu gewinnen.

3 Ergebnisse

3.1 Perfluorierte Carboxylate von Antimon und Bismut

3.1.1 Antimon(III)-pentafluorpropionat (**1**)

Antimon(III)-pentafluorpropionat, $\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3$ (**1**), kann durch Umsetzung von Antimon(III)-oxid mit Pentafluorpropionsäureanhydrid erhalten werden. Beim Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur erstarrt diese zu einem farblosen kristallinen Feststoff. Das Verlangsamen des Abkühlprozesses ermöglicht nicht die Zucht von Einkristallen, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet sind, da die Lösung schlagartig auskristallisiert.



Reaktionsgleichung 5: Synthese von **1**.

Geeignete Einkristalle von **1** können durch Umkristallisation aus *n*-Pentan erhalten werden. Dazu wird Antimon(III)-pentafluorpropionat bei 65 °C in *n*-Pentan gelöst und über 40 Stunden lang (1 °C/Stunde) abgekühlt, wobei sich farblose Blöcke von **1** bilden.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Das IR-Spektrum von **1** (Abbildung 7) weist zwei schwache und eine mittelstarke Bande bei 1750 cm^{-1} , 1712 cm^{-1} und 1652 cm^{-1} auf, welche den asymmetrischen $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingungen^[108-116] zuzuschreiben sind. Die schwache Bande bei 1381 cm^{-1} entspricht der symmetrischen $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingung^[108-116]. Sowohl die drei starken Banden bei 1324 cm^{-1} , 1212 cm^{-1} und 1192 cm^{-1} , als auch die sehr starken Banden bei 1147 cm^{-1} und 1027 cm^{-1} können den $\nu(\text{C}-\text{F})$ -Streckschwingungen^[108-116] zugeordnet werden. Die $\nu(\text{C}-\text{C})$ -Streckschwingung^[117] der C–C-Bindung macht sich als eine schwache Bande bei 831 cm^{-1} bemerkbar. Schließlich kann noch die starke O–C–O-Deformationsschwingung^[108-116] bei 732 cm^{-1} identifiziert werden.

Durch das Raman-Spektrum können die Aussagen aus dem IR-Spektrum ergänzt und vervollständigt werden. So sind die Linien der asymmetrischen (C–O)-Valenzschwingungen des Carboxylat-Restes bei 1717 cm^{-1} und 1684 cm^{-1} und die symmetrische $\nu(\text{C}-\text{O})$ -

Valenzschwingung bei 1375 cm^{-1} zu finden.^[108-116] Eine sehr starke Linie bei 846 cm^{-1} kann der $\nu(\text{C-C})$ -Streckschwingung^[117] zugeschrieben werden. Die schwachen Linien bei 468 cm^{-1} , 299 cm^{-1} , 241 cm^{-1} können der O-Sb-O-Biegeschwingung^[118-122] und den Sb-O-Streckschwingungen^[123-124] zugeordnet werden, was für eine Komplexbildung spricht.

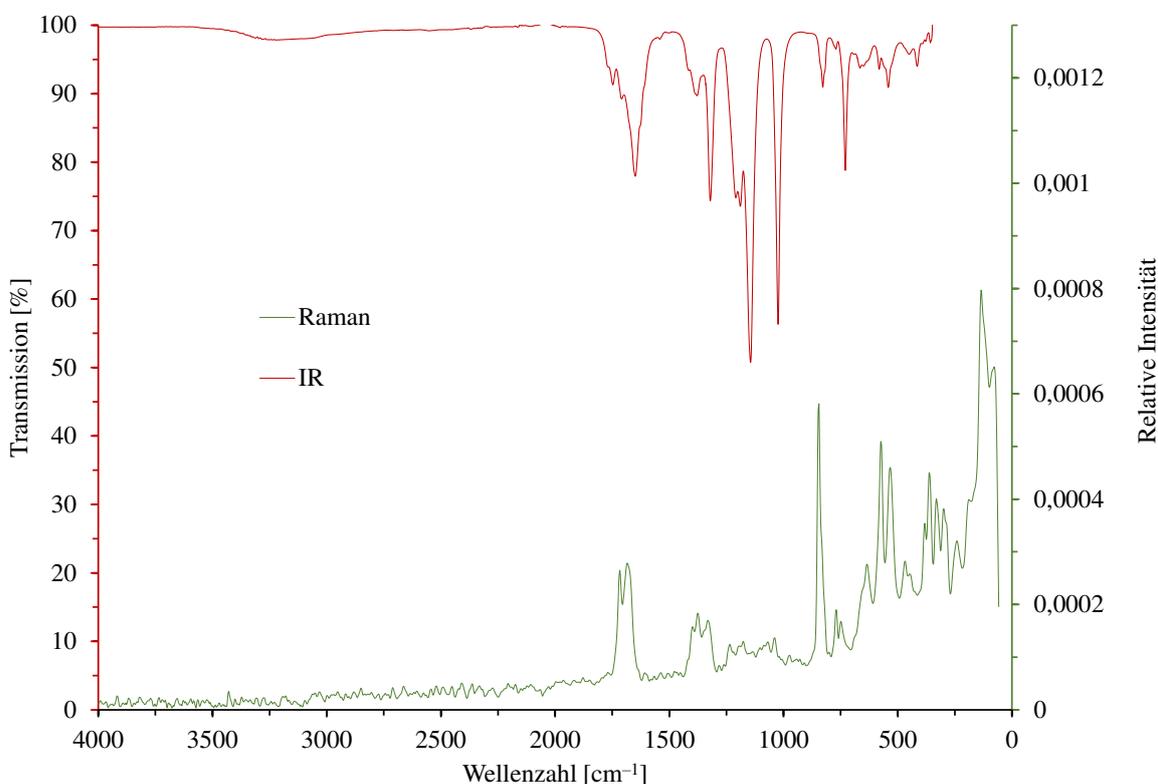


Abbildung 7: IR- und Raman-Spektrum von **1**.

Kristallstrukturbestimmung

Die Wahl geeigneter Kristalle für die Kristallstrukturbestimmung erfolgt unter einem Polarisationsmikroskop bei Raumtemperatur. Das Röntgenstrahlbeugungsexperiment wird bei -60 °C durchgeführt. Mit den erhaltenen Daten konnte die Struktur mittels Direkten Methoden gelöst werden. Es erwies sich als notwendig einige thermische Auslenkungsparameter der Fluoratome mit „ISOR-restraint“ zu behandeln.

Tabelle 1: Daten zur Strukturbestimmung von **1**.

Verbindung	SbO ₆ C ₉ F ₁₅
Empirische Formel	SbO ₆ C ₉ F ₁₅
molare Masse [g·mol ⁻¹]	610,84
Kristallhabitus, -farbe	Block, farblos
Kristallabmessungen [mm]	0,4 · 0,4 · 0,25
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>
Gitterparameter	$a = 20,224(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 15,411(3) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$
	$c = 11,050(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [\AA^3]	3443,9(12)
Zahl der Formeleinheiten	8
berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	2,356
Messtemperatur [K]	213
Messgerät	STOE IPDS
Strahlung und Wellenlänge [\AA]	Mo- K_α , $\lambda = 0,71073$
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1,787
Absorptionskorrektur-Methode	Semiempirisch
	$T_{\min} = 0,535$, $T_{\max} = 0,664$
F(000)	2304
Messbereich θ [°]	1,661 bis 29,998
Indexgrenzen	$-24 \leq h \leq 24$
	$-18 \leq k \leq 18$
	$-13 \leq l \leq 13$
Gemessene Reflexe	54375
Unabhängige Reflexe	3027
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2979
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	3027 / 54 / 283
max. <i>shift/s. u.</i>	0,008
R-Werte [$I > 2 \sigma(I)$] ^{a, b}	$R_1 = 0,0544$, $wR_2 = 0,1601$
R-Werte [alle Daten] ^{a, b}	$R_1 = 0,0597$, $wR_2 = 0,1675$
<i>Goof</i> ^c	1,175
Wichtungsschema	$a = 0,0874$, $b = 19,5244$
Restelektronendichte (max.; min.) [e. \AA^3]	1,986; -1,477
Vollständigkeit [%]	99,8

$$R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}, w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P) (P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3)$$

$$\text{Goof} = S = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(m - n)} \right\}^{1/2}, m = \text{Zahl der Reflexe}, n = \text{Zahl der Parameter.}$$

Antimon(III)-pentafluorpropionat kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* mit $a = 20,224(4)$ Å, $b = 15,411(3)$ Å, $c = 11,050(2)$ Å, $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$ und $Z = 8$. Weitere Einzelheiten zum Röntgenstrahlbeugungsexperiment können Tabelle 1 entnommen werden.

Die asymmetrische Einheit von **1** besteht aus einem Antimon(III)-pentafluorpropionat-Molekül. Das zentrale Antimon(III)-Ion ist von drei Pentafluorpropionat-Liganden umgeben (Abbildung 8).

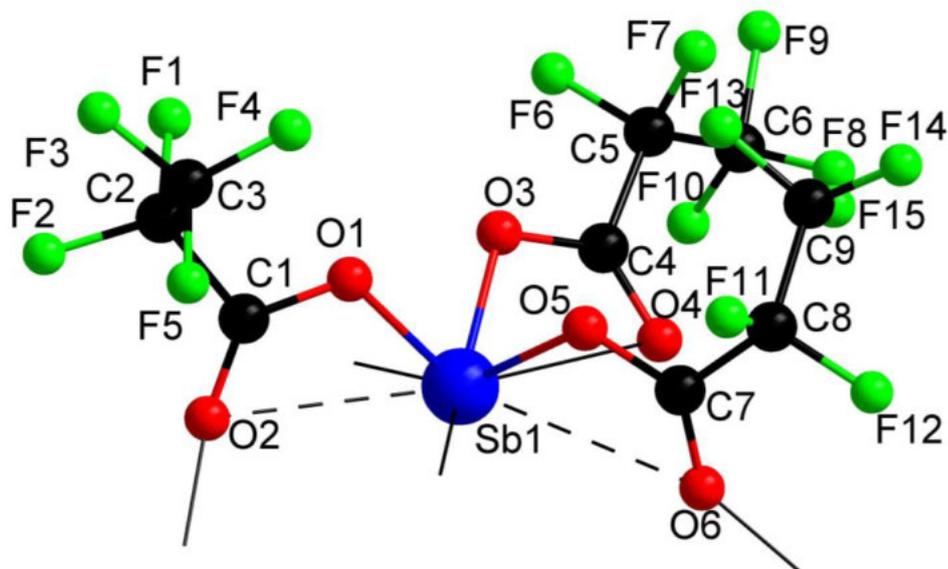


Abbildung 8: Gewählte asymmetrische Einheit von **1**.

Die primären Sb1–O-Bindungslängen liegen zwischen $2,027(5)$ Å und $2,067(5)$ Å. Der erste von den drei Pentafluorpropionat-Liganden kann nach der systematischen Benennung der Koordinationsformen der Carboxylate nach Ouchi et. al.^[125] als ein einzähniger Ligand und die zwei anderen als zweizähnig verbrückende Liganden des *Z,E*-Typs (μ_2 -verbrückend nach IUPAC) eingestuft werden. Die beiden übrigen Liganden bilden eine μ_2 -Verbrückung zu jeweils einem weiteren Antimonatom aus. Darüber hinaus wird das zentrale Antimonatom von zwei benachbarten μ_2 -verbrückenden Pentafluorpropionat-Liganden koordiniert (Abbildung 9).

Für die Beschreibung der Koordinationssphären der zentralen Metallatome werden im Folgenden alle Metall-Sauerstoff und -Fluorabstände angegeben, die innerhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien liegen.

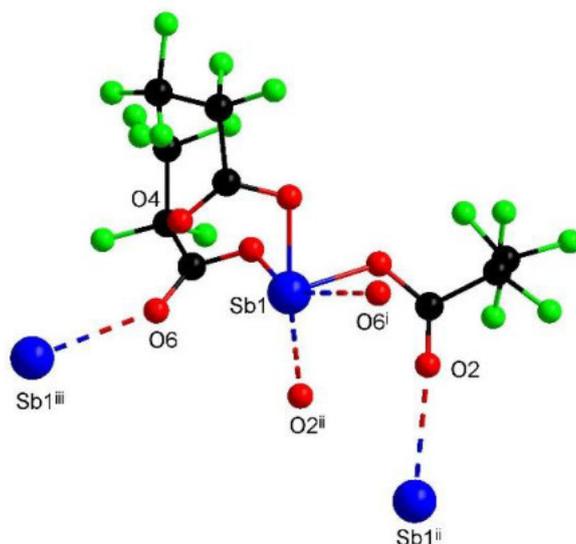


Abbildung 9: Koordinationsumgebung von Sb1 in **1**. (i) $x, 1-y, -0,5+z$; (ii) $1-x, y, 0,5-z$; (iii) $x, 1-y, 0,5+z$.

Bei der Betrachtung der Koordinationsumgebung von Sb1 fällt auf, dass sich drei kleine, drei mittelgroße und zwei große Sb1–O-Abstände finden lassen. Insgesamt ist das Antimonatom von acht Sauerstoffatomen umgeben. Die Sb1–O-Abstände liegen dabei zwischen $2,027(5) \text{ \AA}$ und $3,135(5) \text{ \AA}$, was eine unregelmäßige Koordinationsfigur ergibt (Abbildung 10). Damit lässt sich die resultierende Koordinationszahl mit $3+3+2$ beschreiben.

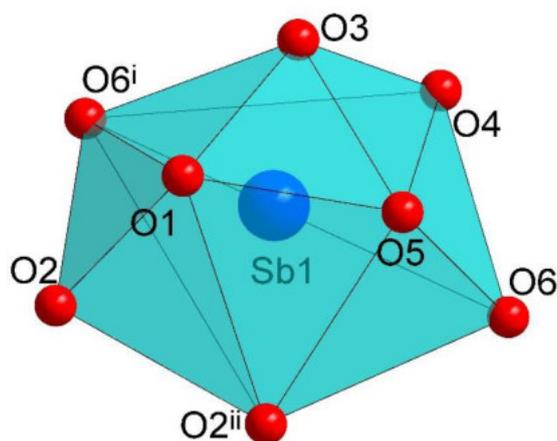


Abbildung 10: Koordinationspolyeder von **2**. Symmetrie-Codierung: (i) $x, 1-y, -0,5+z$; (ii) $1-x, y, 0,5-z$.

Für die Berechnung der Bindungsordnung werden an dieser Stelle der für die Sb–O-Bindung geläufige R_0 -Wert von $1,973(4) \text{ \AA}^{[89]}$ sowie der aktuellere R_0 -Wert von $1,955(13) \text{ \AA}^{[90, 126]}$ benutzt.

Mit dem einem r_0 -Wert von 1,973(4) Å liegt die Bindungsordnungssumme für das Antimon(III)-Ion bei 2,98 Å, womit eine annähernd ideale Bindungsordnungssumme von 3 gegeben ist. Unter Verwendung des aktuellen r_0 -Wertes ergibt sich eine Bindungsordnungssumme von 2,84 Å, was deutlicher von der idealen Bindungsordnung von 3 abweicht. Der kleinere Wert kann aus der Tatsache rühren, dass sich bei den aktuellen Studien zur Berechnung der Bindungsordnung sowohl der r_0 -Wert als auch der b -Wert ändern sollte. Da es aber keine aktuellen Untersuchungen zu dem b -Wert für die Sb–O-Bindung gibt, wird bei dieser Arbeit der alte Wert von 0,37 verwendet.

In Tabelle 2 sind die relevanten Atomabstände, Valenzen sowie Bindungsordnungen angegeben.

Tabelle 2: Ausgewählte Sb–O-Abstände [Å] und empirisch ermittelte Bindungsordnungen für das Antimon(III)-Ion.

Atompaar	Abstand	Valenz ^a	Valenz ^b
Sb1–O1	2,027(5)	0,86	0,82
Sb1–O2	3,135(5)	0,04	0,04
Sb1–O3	2,031(5)	0,85	0,81
Sb1–O4	2,721(6)	0,13	0,13
Sb1–O5	2,067(5)	0,78	0,74
Sb1–O6	3,126(5)	0,04	0,04
Sb1–O2 ⁱⁱ	2,820(5)	0,10	0,10
Sb1–O6 ⁱ	2,632(5)	0,17	0,16
	Ø = 2,570	Σ = 2,98	Σ = 2,84

^a Mit $r_0 = 1,973(4)$ Å und $b = 0,37$.^[89] ^b Mit $r_0 = 1,955(13)$ Å und $b = 0,37$.^[90] Symmetrie-Codierung: (i) $x, 1-y, -0,5+z$; (ii) $1-x, y, 0,5-z$.

Die sekundären Sb–O-Kontakte werden durch die Sauerstoffatome der Pentafluorpropionat-Liganden zu den benachbarten Antimonatomen gebildet. Das Sauerstoffatom des ersten Pentafluorpropionat-Liganden weist einen Sb1ⁱⁱⁱ–O6-Atomabstand von 2,632(5) Å auf. Mit diesem verbrückenden Liganden wird das Antimon(III)-pentafluorpropionat-Molekül zu einer endlosen Kette, entlang der kristallographischen c -Achse, verknüpft (Abbildung 9). Der zweite verbrückende Pentafluorpropionat-Ligand, mit einen Sb1ⁱⁱ–O2-Atomabstand von 2,820(5) Å, verknüpft das Antimon(III)-pentafluorpropionat-Molekül mit dem in der a,c -Ebene darunter

liegenden Antimonatom (Abbildung 9), wodurch zwei endlose Ketten aus Antimon(III)-pentafluorpropionat-Einheiten verknüpft werden. Damit liegen im Festkörper endlose Ketten, die aus zwei Strängen bestehen, vor (Abbildung 11).

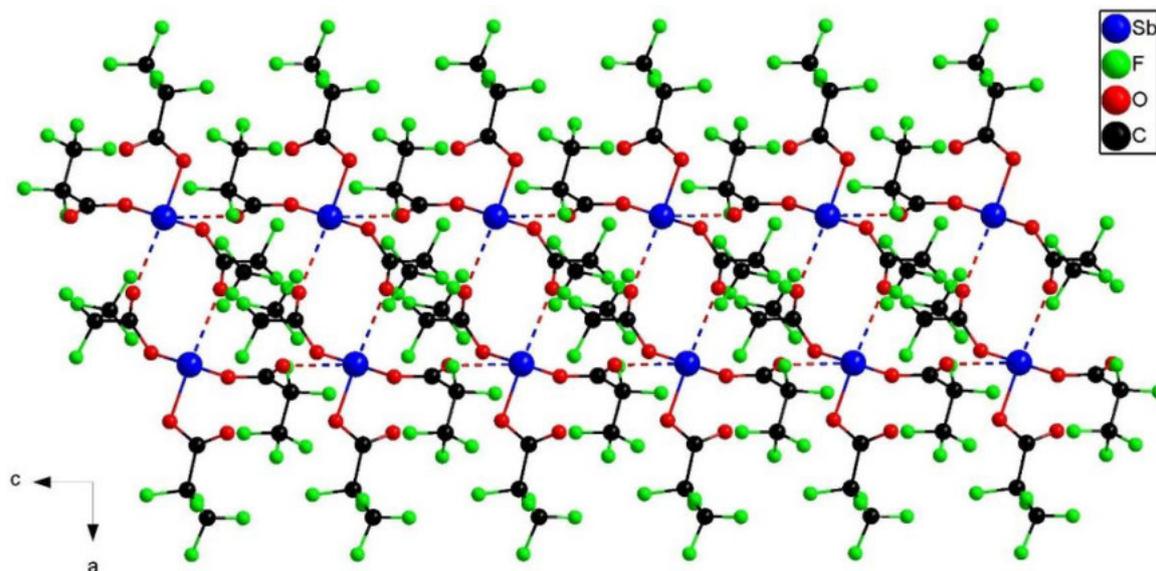


Abbildung 11: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von **1** in Blickrichtung $[0\ 1\ 0]$.

Die Ketten weisen keine weiteren Bindungen untereinander auf, so dass sie im Festkörper lediglich durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Die hier vorliegenden Van-der-Waals-Wechselwirkungen können als schwach eingestuft werden und sind zur Veranschaulichung in (Abbildung 12) eingezeichnet.

An dieser Stelle bietet sich ein Vergleich mit dem Antimon(III)-trifluoracetat an, welches von B. Kugel^[4] synthetisiert wurde und in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ kristallisiert. Trotz der unterschiedlichen Raumgruppen weist die Verbindung viele strukturelle Gemeinsamkeiten zu dem Antimon(III)-pentafluorpropionat auf. Die erste Übereinstimmung ist bereits bei der Koordinationsumgebung des Antimonatoms zu finden, die ebenfalls mit 3+3+2 beschrieben werden kann. Bedingt durch den insgesamt stärkeren $-I$ -Effekt der zusätzlichen CF_2 -Gruppe bei dem Antimon(III)-pentafluorpropionat sind die primären Sb–O-Bindungslängen mit Werten zwischen $2,027\ \text{\AA}$ und $2,067\ \text{\AA}$ etwas kürzer als bei Antimon(III)-trifluoracetat mit Werten zwischen $2,028\ \text{\AA}$ und $2,080\ \text{\AA}$. Schließlich sind auch im Festkörper von Antimon(III)-trifluoracetat zwei sekundäre Sb–O-Kontakte für die Bildung von endlosen Strängen aus Doppelketten verantwortlich.

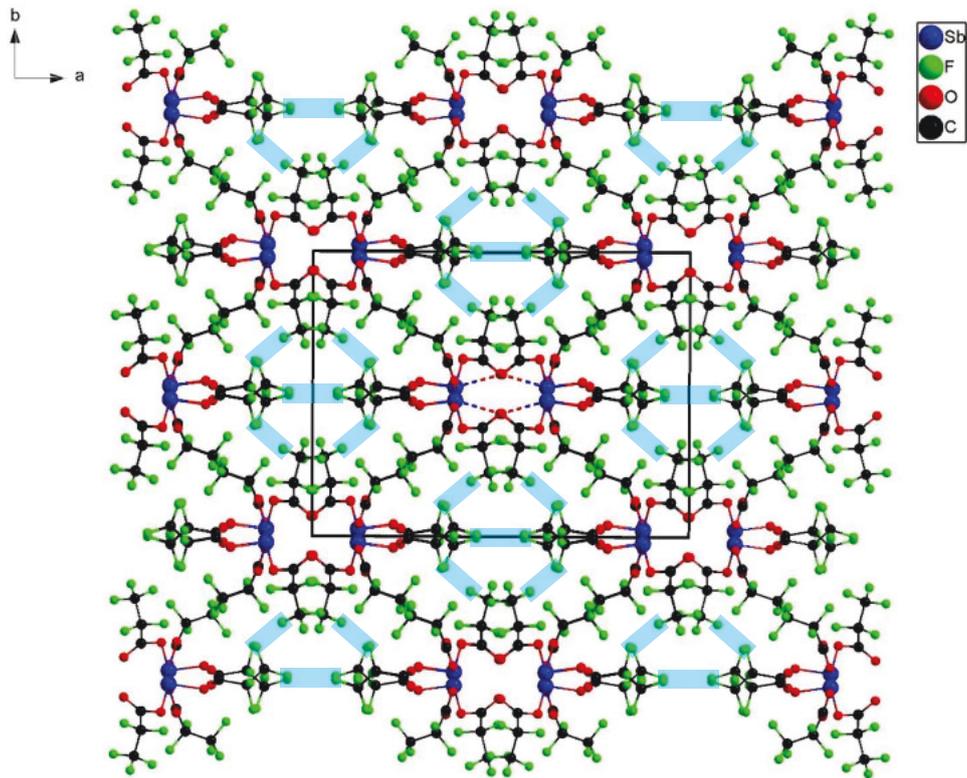


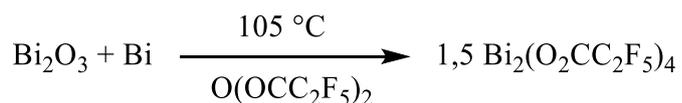
Abbildung 12: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von **1** in Blickrichtung [0 0 1].

Tabelle 3: Ausgewählte Winkel in **1**. Symmetrie-Codierung: (i) $x, 1-y, -0,5+z$; (ii) $1-x, y, 0,5-z$.

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
O1–C1–O2	127,7(6)	O6 ⁱ –Sb1–O2 ⁱⁱ	116,98(14)
O3–C4–O5	123,2(8)	O4–Sb1–O2 ⁱⁱ	131,06(17)
O5–C7–O6	126,8(7)	O1–Sb1–O6	123,58(17)
O1–Sb1–O3	83,2(2)	O3–Sb1–O6	107,25(17)
O1–Sb1–O5	82,36(19)	O5–Sb1–O6	45,52(16)
O3–Sb1–O5	85,0(2)	O6 ⁱ –Sb1–O6	162,61(6)
O1–Sb1–O6 ⁱ	73,69(18)	O4–Sb1–O6	64,01(16)
O3–Sb1–O6 ⁱ	74,71(19)	O2 ⁱⁱ –Sb1–O6	67,71(13)
O5–Sb1–O6 ⁱ	150,07(17)	O1–Sb1–O2	45,44(16)
O1–Sb1–O4	132,0(2)	O3–Sb1–O2	119,54(17)
O3–Sb1–O4	53,0(2)	O5–Sb1–O2	110,90(17)
O5–Sb1–O4	76,0(2)	O6 ⁱ –Sb1–O2	63,44(14)
O6 ⁱ –Sb1–O4	107,09(17)	O4–Sb1–O2	170,26(17)
O1–Sb1–O2 ⁱⁱ	82,30(17)	O2 ⁱⁱ –Sb1–O2	58,45(16)
O3–Sb1–O2 ⁱⁱ	157,6(2)	O6–Sb1–O2	125,71(13)
O5–Sb1–O2 ⁱⁱ	76,22(17)		

3.1.2 Bismut(II)-pentafluorpropionat (**2**)

Das Bismut(II)-pentafluorpropionat, $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4$ (**2**), kann durch eine Eintopfsynthese aus Bismut(III)-oxid und elementarem Bismut mit einem Überschuss an Pentafluorpropionsäureanhydrid hergestellt werden. Festes Bismut(II)-pentafluorpropionat bildet sich bei dem Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur.



Reaktionsgleichung 6: Synthese von **2**.

Aus der überschüssigen Mutterlösung können nach einer Woche bei Raumtemperatur gelbe stäbchenförmige Kristalle von **2** erhalten werden.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Das IR-Spektrum von Bismut(II)-pentafluorpropionat weist eine sehr starke Bande der asymmetrischen und eine starke Bande der symmetrischen $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingung^[108-116] bei 1624 cm^{-1} und 1416 cm^{-1} auf. Aus der Differenz der Wellenzahlen der asymmetrischen und der symmetrischen $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingung von 208 cm^{-1} lässt sich ableiten, dass die Pentafluorpropionat-Liganden verbrückend sind.^[10, 127-130] Die intensiven Banden zwischen 1319 cm^{-1} und 1028 cm^{-1} können eindeutig den C–F-Streckschwingungen zugeordnet werden.^[108-116] Im Wellenzahlbereich unterhalb von 1000 cm^{-1} können die Banden bei 819 cm^{-1} und 727 cm^{-1} der $\nu(\text{C}-\text{C})$ -Streck^[117]- und der O–C–O-Deformationsschwingung^[108-116] des Pentafluorpropionat-Liganden zugewiesen werden. Das Raman-Spektrum liefert zuerst eine Linie der symmetrischen $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingung^[108-116] bei 1415 cm^{-1} . Die Linien der C–F-Streckschwingungen^[108-116] sind schwach und befinden sich zwischen 1319 cm^{-1} und 1031 cm^{-1} .^[108-116] Eine vergleichsweise starke Linie der C–C-Streck-schwingung^[117] des Pentafluorpropionat-Liganden bei 828 cm^{-1} bestätigt das Vorliegen des genannten Liganden. Ergänzend zum IR-Spektrum können hier im Wellenzahlbereich zwischen 453 cm^{-1} und 200 cm^{-1} die üblichen Bi–O-Streckschwingungen^[131-132] gefunden werden. Die Linie bei 161 cm^{-1} kann eindeutig der Bi–Bi-Schwingung^[4, 9, 112, 131, 133-137] zugeordnet werden.

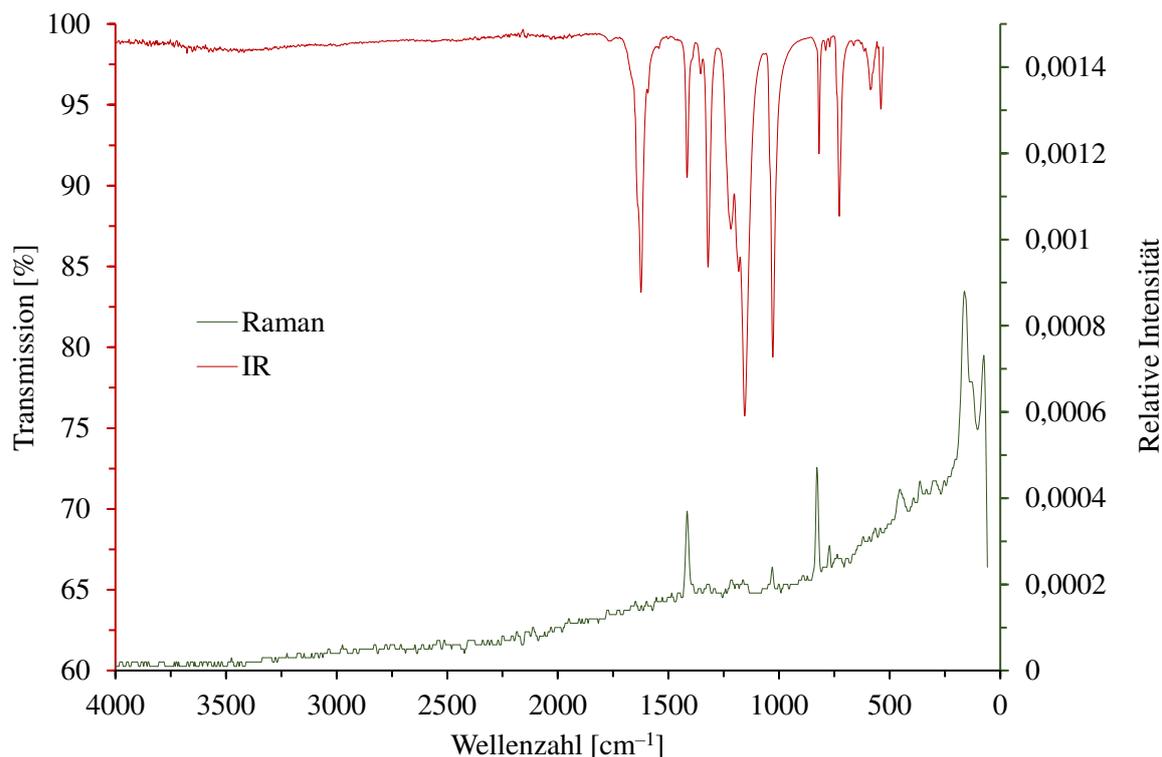


Abbildung 13: IR- und Raman-Spektrum von **2**.

Für eine weiterführende Charakterisierung wurde eine schwingungsspektroskopische Untersuchung der Probe im Ferninfrarot-Bereich durchgeführt (Abbildung 14). Die Banden zwischen 700 cm^{-1} und 525 cm^{-1} stimmen mit den Banden aus dem IR-Spektrum überein. Die Banden unterhalb von 525 cm^{-1} liefern Hinweise für eine Koordination der Pentafluorpentanoat-Liganden an das Bismut(III)-Kation. Ausgehend von dem Raman-Spektrum befindet sich die Schulterbande der Bi-Bi-Schwingung^[4, 9, 131, 133-137] bei 166 cm^{-1} .

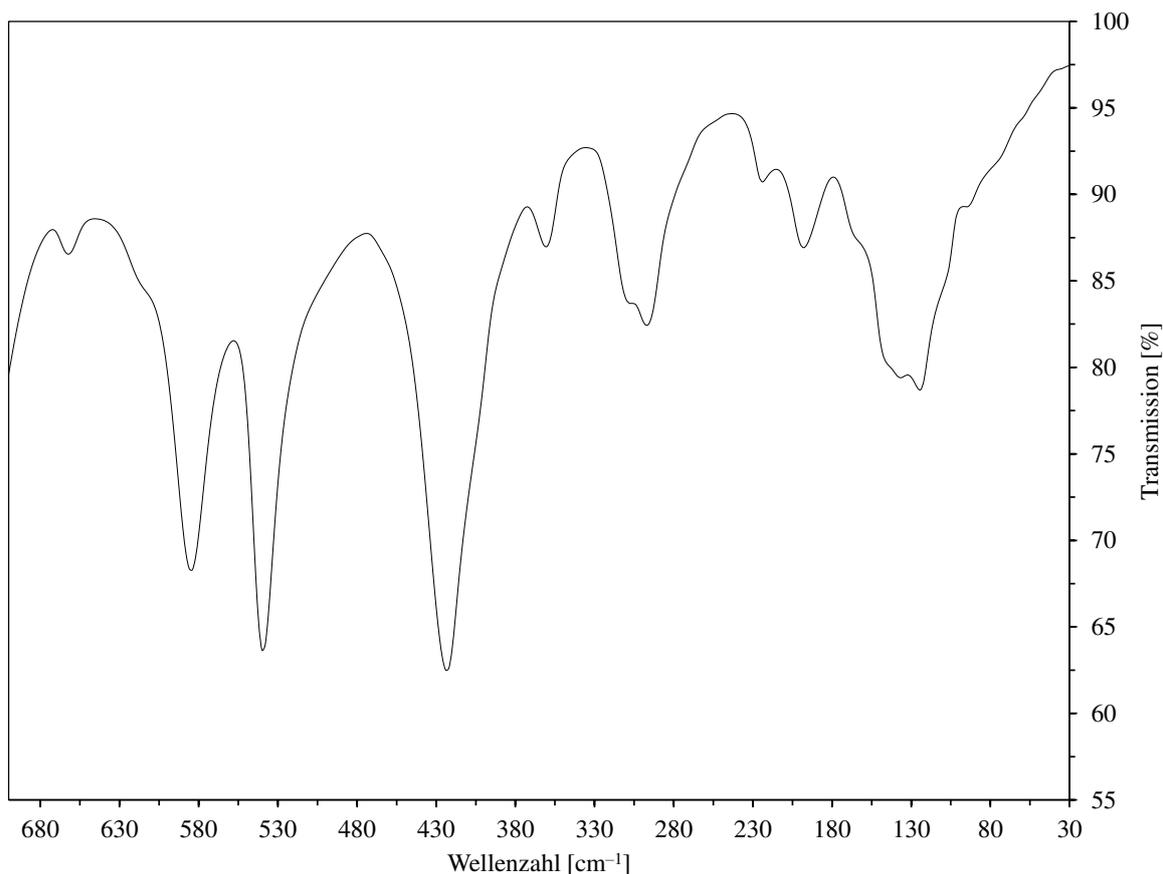


Abbildung 14: FIR-Spektrum von **2**.

Kristallstrukturbestimmung

Angesichts der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit von Bismut(II)-pentafluorpropionat erfolgt die Auswahl eines geeigneten Einkristalls für die Kristallstrukturbestimmung unter einem Polarisationsmikroskop in einem kalten Stickstoffstrom. Das Röntgenstrahlbeugungsexperiment wird bei -100 °C durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgt mittels Direkten Methoden und die Lokalisierung der fehlenden Atome gelingt mittels stufenweiser Differenzfouriersynthesen. Die thermischen Auslenkungsparameter gewählter Fluor- und Kohlenstoffatome werden mit dem „ISOR-restraint“ in eine physikalisch sinnvolle Form gebracht. Weitere Einzelheiten zum Röntgenstrahlbeugungsexperiment können Tabelle 4 entnommen werden.

Tabelle 4: Daten zur Strukturbestimmung von **2**.

Verbindung	Bi₂(O₂CC₂F₅)₄
Empirische Formel	Bi ₂ O ₈ C ₁₂ F ₂₀
molare Masse [g·mol ⁻¹]	1070,08
Kristallhabitus, -farbe	Stäbchen, gelb
Kristallabmessungen [mm]	0,7 · 0,22 · 0,05
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1
Gitterparameter	$a = 8,7719(18) \text{ \AA}$ $\alpha = 71,50(3)^\circ$ $b = 12,032(2) \text{ \AA}$ $\beta = 82,81^\circ$ $c = 12,396(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 74,50^\circ$
Volumen der Elementarzelle [\AA^3]	1194.4(5)
Zahl der Formeleinheiten	2
berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	2,975
Messtemperatur [K]	173
Messgerät	STOE IPDS
Strahlung und Wellenlänge [\AA]	Mo- K_α , $\lambda = 0,71073$
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	14,907
Absorptionskorrektur-Methode	Semiempirisch $T_{\min} = 0,034$, $T_{\max} = 0,523$
F(000)	964
Messbereich θ [°]	1,734 bis 24,997
Indexgrenzen	$-10 \leq h \leq 10$ $-14 \leq k \leq 14$ $-14 \leq l \leq 14$
Gemessene Reflexe	9324
Unabhängige Reflexe	4197
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3676
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	4197 / 31 / 379
max. <i>shift/s. u.</i>	0,000
<i>R</i> -Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^{a, b}	$R_1 = 0,0710$, $wR_2 = 0,1834$
<i>R</i> -Werte [alle Daten] ^{a, b}	$R_1 = 0,0796$, $wR_2 = 0,1921$
<i>Goof</i> ^c	1,146
Wichtungsschema	$a = 0,0898$, $b = 15,3502$
Restelektronendichte (max.; min.) [e. \AA^3]	2,762; -3,206
Vollständigkeit [%]	99,9

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}, w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P) \quad (P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3)$$

$$\text{Goof} = S = \left\{ \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m - n)} \right\}^{1/2}, m = \text{Zahl der Reflexe}, n = \text{Zahl der Parameter.}$$

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P1$ mit $a = 8,7552(18) \text{ \AA}$, $b = 12,032(2) \text{ \AA}$, $c = 12,387(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 71,54(3)^\circ$, $\beta = 82,76(3)^\circ$, $\gamma = 74,41(3)^\circ$ und $Z = 2$. Die asymmetrische Einheit von **2** besteht aus zwei kristallographisch unabhängigen halben Bismut(II)-pentafluorpropionat-Molekülen (Abbildung 15).

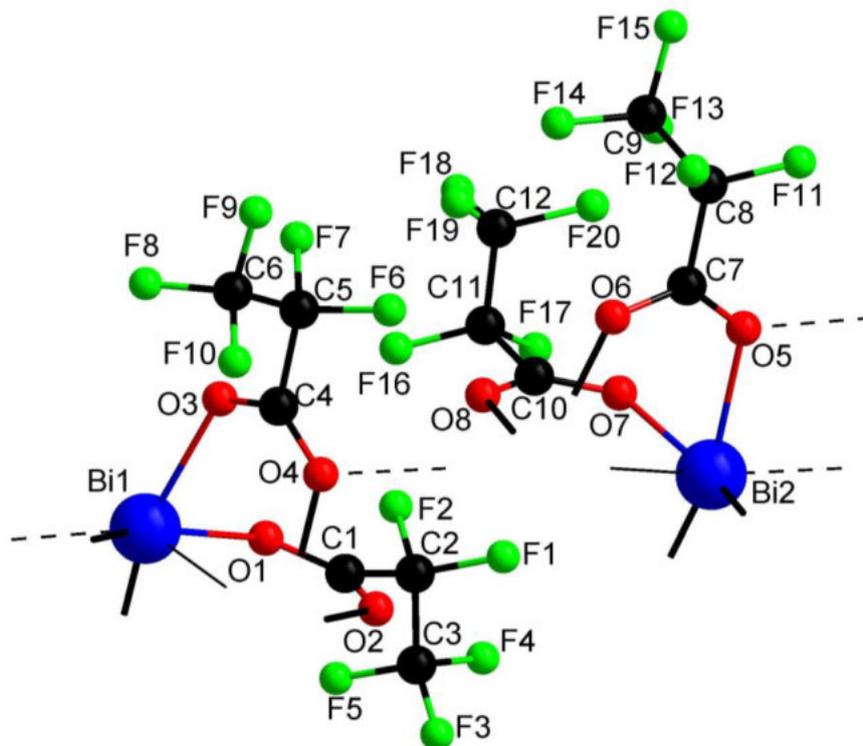


Abbildung 15: Gewählte asymmetrische Einheit von **2**.

Jedes dieser Bismut(II)-pentafluorpropionat-Moleküle besteht aus zwei Bismutatomen und vier Pentafluorpropionat-Liganden. Die Ursprünge der beiden Moleküle liegen jeweils auf einem Inversionszentrum (Abbildung 16).

Die Betrachtung der Koordinationsumgebungen der Bismutatome Bi1 und Bi2 ergibt eine Einteilung in jeweils vier kurze und vier lange Bismut-Kontakte. Daraus resultiert für beide Bismutatome Bi1 und Bi2 die Koordinationszahl von 4+4. Die Koordinationsumgebungen der Bismutatome Bi1 und Bi2 bestehen aus Sauerstoff-, Fluor- und den symmetrieäquivalenten Bismutatomen. Als Koordinationspolyeder ergibt sich für beide Bismutatome Bi1 und Bi2 eine verzerrt quadratische Pyramide für die primäre Koordinationssphäre und erwartungsgemäß jeweils eine unregelmäßige Figur für die gesamte Koordinationsumgebung (Abbildung 17).

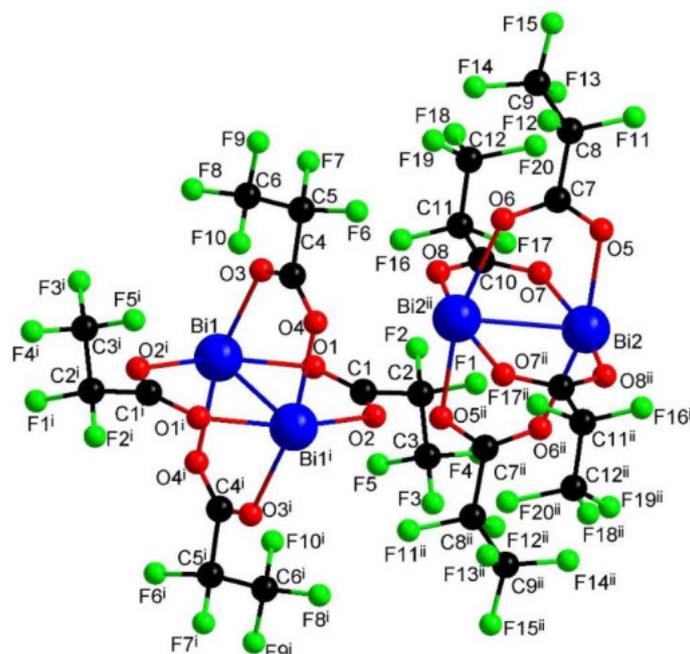


Abbildung 16: Molekülstruktur von **2**. Symmetrie-Codierung: (i) $1-x, 1-y, -z$; (ii) $1-x, 1-y, 1-z$.

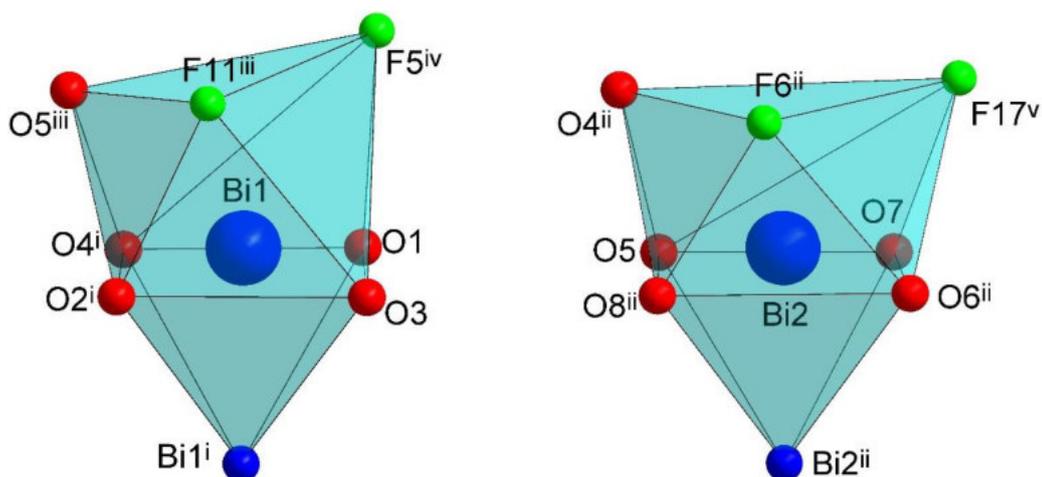


Abbildung 17: Koordinationspolyeder von Bi1 und Bi2 in **2**. Symmetrie-Codierung: (i) $1-x, 1-y, -z$; (ii) $1-x, 1-y, 1-z$; (iii) $x, y, -1+z$; (iv) $-x, 1-y, -z$; (v) $-x, 1-y, 1-z$.

Die erste Koordinationssphäre der Bismutatome ist durch die primären Bi–O-Bindungen zwischen den Bismut- und den Sauerstoffatomen der Pentafluorpropionat-Liganden mit Bindungslängen, die für das Bismutatom Bi1 in einem Bereich zwischen $2,368(14)$ Å und $2,425(12)$ Å und für das Bismutatom Bi2 zwischen $2,326(11)$ Å und $2,422(11)$ Å liegen, definiert. Die zweite Koordinationssphäre wird durch sekundäre Kontakte bestimmt, die sich auf Bi–O- und Bi–F-Wechselwirkungen zwischen den Bismutatomen und den benachbarten

Sauerstoffatomen, sowie Fluoratomen beschränken und sich über eine Länge von 3,227(12) Å bis 3,551(14) Å für das Bismutatome Bi1 und von 3,083(11) Å bis 3,559(12) Å für das Bismutatome Bi2 erstrecken.

Mit diesen Angaben können die Bindungsordnungen für die Bismutatome berechnet werden, wobei bei der Berechnung formal von einem Bismut(III)-Kation ausgegangen wird, da für Bismut(II)-Ionen keine *bond valence*-Parameter existieren (Tabelle 5).

Tabelle 5: Ausgewählte Bi–O- und Bi–F-Abstände [Å] und empirisch ermittelte Bindungsordnungen für die Bismut(II)-Ionen.

Atompaar	Abstand	Valenz ^a	Atompaar	Abstand	Valenz ^a
Bi1–O1	2,387(11)	0,45	Bi2–O5	2,344(12)	0,51
Bi1–O3	2,368(14)	0,48	Bi2–O7	2,326(11)	0,53
Bi1–O2 ⁱ	2,425(12)	0,41	Bi2–O4 ⁱⁱ	3,175(12)	0,05
Bi1–O4 ⁱ	2,374(12)	0,47	Bi2–O6 ⁱⁱ	2,417(16)	0,42
Bi1–O5 ⁱⁱⁱ	3,227(12)	0,05	Bi2–O8 ⁱⁱ	2,422(11)	0,41
Bi1–F5 ^{iv}	3,551(14)	0,01	Bi2–F6 ⁱⁱ	3,083(11)	0,05
Bi1–F11 ⁱⁱⁱ	3,245(12)	0,03	Bi2–F17 ^v	3,314(12)	0,03
	∅ = 2,80	Σ = 1,90		∅ = 2,73	Σ = 2,01

^a Mit $r_0(\text{Bi–O}) = 2,094(9) \text{ \AA}^{[89]}$, $r_0(\text{Bi–F}) = 1,99 \text{ \AA}^{[138]}$ und $b = 0,37^{[89]}$. Symmetrie-Codierung: (i) 1–x, 1–y, –z; (ii) 1–x, 1–y, 1–z; (iii) x, y, –1+z; (iv) –x, 1–y, –z; (v) –x, 1–y, 1–z.

Die Bindungsordnung von 1,90 für das Bismutatome Bi1 stimmt verhältnismäßig gut mit der theoretischen Bindungsordnung von 2 für ein Bismut(II)-Kation überein. Für das Bismutatome Bi2 ergibt sich eine Bindungsordnung von 2,01, die sich kaum von der erwarteten Bindungsordnung von 2 unterscheidet. Diese Tatsache ist durch die größeren Teilvalenzbeiträge der sekundären Wechselwirkungen zu erklären. Alle relevanten Atomabstände, Valenzen und Bindungsordnungen sind in (Tabelle 5) zusammengefasst.

Neben der verbrückenden Funktion des Z,Z-Typs weisen die Sauerstoffatome der Pentafluorpropionat-Liganden eine axial koordinative Funktion zu den benachbarten Bismutatomen mit Bi–O-Abständen von 3,175(12) Å bis 3,227(12) Å, auf (Abbildung 18).

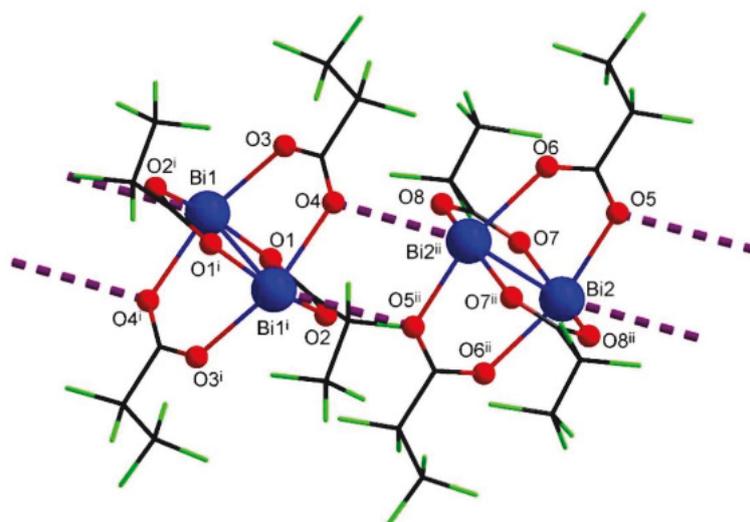


Abbildung 18: Sekundäre Wechselwirkungen in **2**. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Pentafluorpropionat-Liganden teilweise in der Strich-Form dargestellt. Symmetrie-Codierung: (i) $1-x, 1-y, -z$; (ii) $1-x, 1-y, 1-z$.

Durch diese sekundären Wechselwirkungen entsteht eine Verbrückung der einzelnen Bismut(II)-pentafluorpropionat-Einheiten zu endlosen Ketten entlang der kristallographischen c -Achse. Die einzelnen Ketten sind rundum durch die Pentafluorethyl-Reste der Pentafluorpropionat-Liganden abgeschirmt. Im Festkörper ist der Zusammenhalt nur durch schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen gegeben (Abbildung 19).

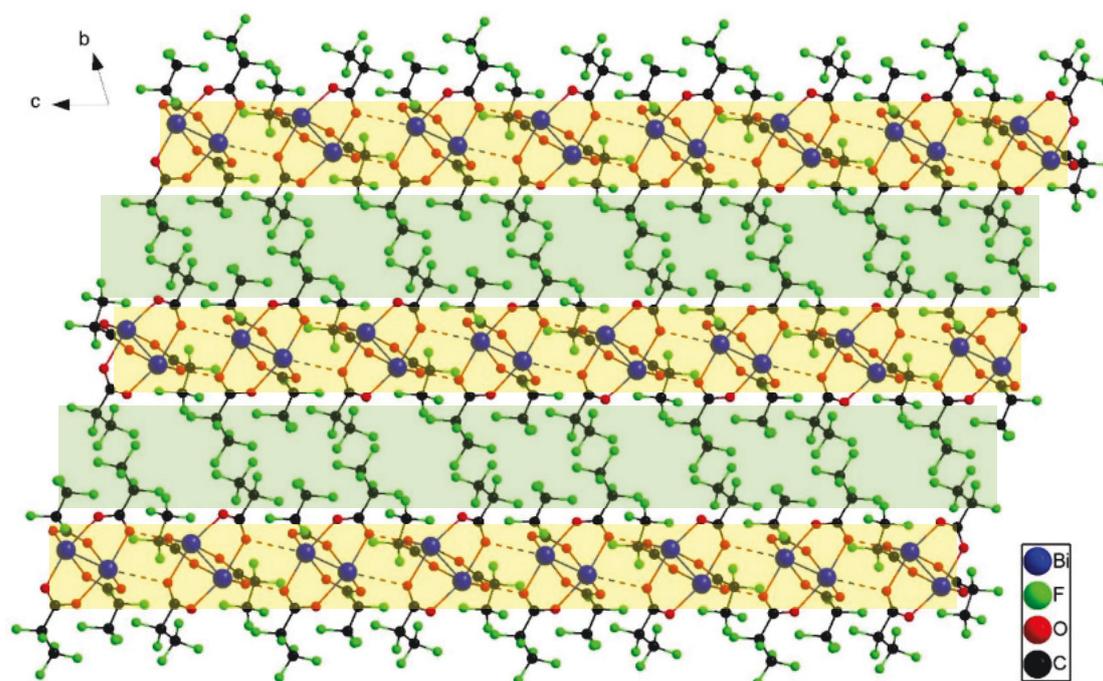


Abbildung 19: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **2**.

Im Folgenden wird die Auswirkung der längeren Liganden auf die Eigenschaften des Bismut(II)-carboxylats im Vergleich zu Bismut(II)-trifluoracetat untersucht.

Tabelle 6: Ausgewählte Winkel in **2**. Symmetrie-Codierung: (i) 1-x, 1-y, -z; (ii) 1-x, 1-y, 1-z.

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
O1-C1-O2	132,8(16)	O5-Bi2-O8 ⁱⁱ	87,4(5)
O3-C4-O4	131,7(18)	O6 ⁱⁱ -Bi2-O8 ⁱⁱ	89,7(5)
O5-C7-O6	128,0(19)	Bi1-Bi1 ⁱ -O2	80,5(3)
O7-C10-O8	129,4(19)	Bi1-Bi1 ⁱ -O4	82,2(3)
O1-Bi1-O3	91,2(5)	Bi1-Bi1 ⁱ -O1 ⁱ	83,6(3)
O1-Bi1-O2 ⁱ	163,9(4)	Bi1-Bi1 ⁱ -O3 ⁱ	80,7(3)
O1-Bi1-O4 ⁱ	88,2(4)	Bi2-Bi2 ⁱⁱ -O6	80,0(3)
O2 ⁱ -Bi1-O4 ⁱ	90,4(5)	Bi2-Bi2 ⁱⁱ -O8	79,8(3)
O5-Bi2-O7	85,8(5)	Bi2-Bi2 ⁱⁱ -O5 ⁱⁱ	83,6(3)
O5-Bi2-O6 ⁱⁱ	163,6(4)	Bi2-Bi2 ⁱⁱ -O7 ⁱⁱ	82,9(3)

Vergleich von Bismut(II)-pentafluorpropionat mit Bismut(II)-trifluoracetat

Die Trimorphie des Bismut(II)-trifluoracetats ist von V. Verheyen ausreichend untersucht worden.^[9] Sie konnte die Abhängigkeit der Farberscheinung von Bismut(II)-trifluoracetat von den Reaktionsbedingungen bei der Synthese nachweisen. Damit konnte die blassgelbe, gelbe oder rote Modifikation des Bismut(II)-trifluoracetats gezielt erhalten werden. Die drei Farberscheinungen bei Bismut(II)-trifluoracetat sind auf die geringen Unterschiede in der Koordinationssphäre der zentralen Bismutatome und die daraus resultierende Festkörperassoziation zurückzuführen. Interessant ist ob, dieselben Befunde auch bei Bismut(II)-pentafluorpropionat vorzufinden sind.

Abbildung 20 zeigt das Festkörper-VIS-Spektrum von $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4$. In dem für das menschliche Auge sichtbaren Bereich liegt das Absorptionsmaximum zwischen 425 nm und 435 nm, was die Tatsache bestätigt, dass der Feststoff optisch als gelb eingestuft werden kann.

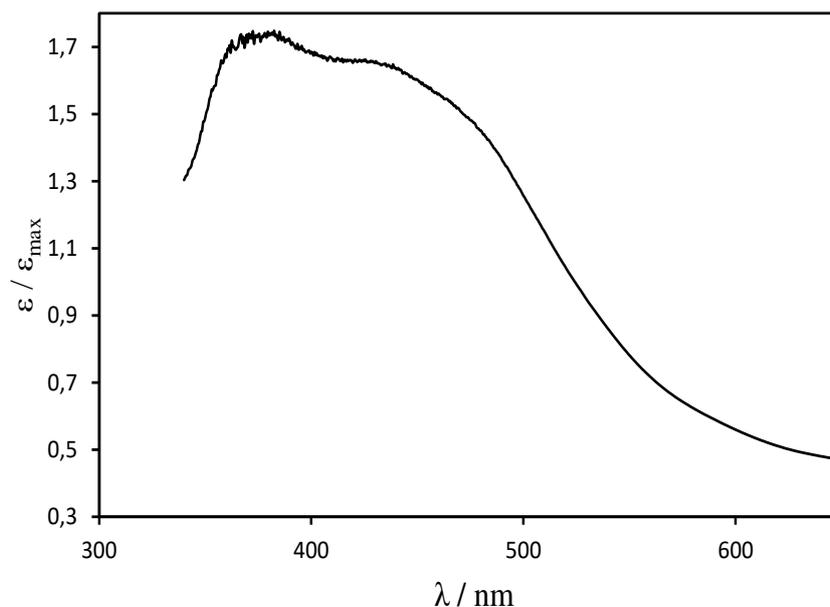


Abbildung 20: Festkörper-VIS-Spektrum von $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4$.

Ein Vergleich des Maximums des Festkörper-VIS-Spektrums von $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4$ und der Maxima der Festkörper-VIS-Spektren des blassgelben, gelben und roten $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$, weist eine Ähnlichkeit zu der blassgelben und gelben Modifikation von Bismut(II)-trifluoracetat auf (Abbildung 21). Das bedeutet, dass das synthetisierte Bismut(II)-pentafluorpropionat sowohl optisch als auch VIS-spektroskopisch als gelb eingestuft werden kann.

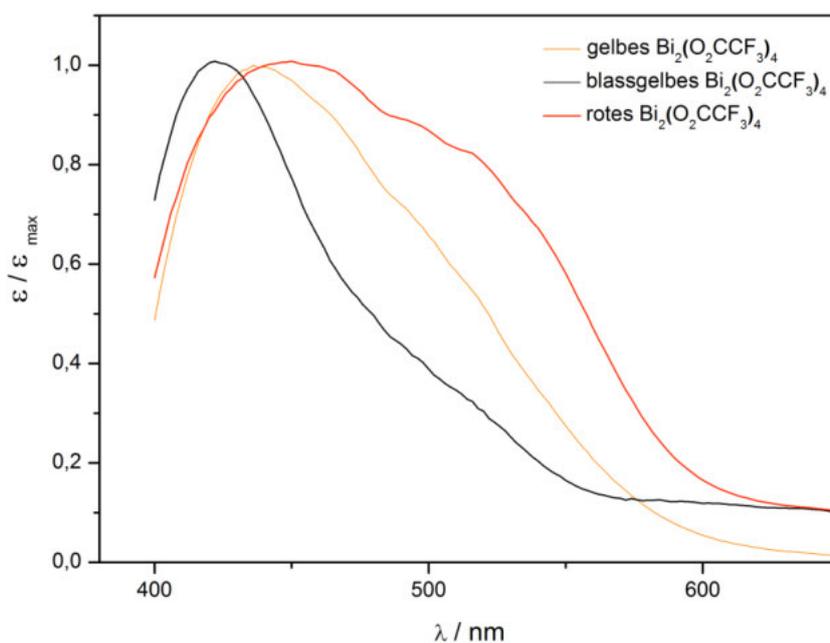


Abbildung 21: Festkörper-VIS-Spektren von blassgelbem, gelbem und rotem $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$.^[9]

Die IR- und Raman-Spektren von Bismut(II)-pentafluorpropionat weisen die charakteristischen Banden und Linien auf, die mit geringer Verschiebung auch bei Bismut(II)-trifluoracetat^[9] zu finden sind. So ist beispielsweise die Bande der asymmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Streckschwingung^[4, 10, 108-116] von Bismut(II)-pentafluorpropionat bei 1624 cm^{-1} um 5 cm^{-1} im Vergleich zu der gelben Modifikation und um 11 cm^{-1} im Vergleich zu der blassgelben Modifikation des Bismut(II)-trifluoracetats^[9] verschoben. Analog ist die O-C-O -Deformationsschwingung^[4, 10, 108-116] um 3 cm^{-1} verschoben. Basierend auf diesen Verschiebungen können jedoch keine qualitativen Aussagen getroffen werden, da die Auflösung des Geräts bei 4 cm^{-1} lag. Die Banden der C-F -Streckschwingungen^[4, 10, 108-116] sind erwartungsgemäß in einer größeren Anzahl präsent, als es bei dem Bismut(II)-trifluoracetat der Fall ist. Einen weiteren Hinweis zu der „Verwandtschaft“ mit der blassgelben und der gelben Modifikation des Bismut(II)-trifluoracetats liefert das Vorliegen der Linie der Bi-Bi -Bindung^[4, 9, 131, 133-137] bei 161 cm^{-1} und der Linien der Gittermoden^[4] bei 129 cm^{-1} und 74 cm^{-1} . Während bei der blassgelben und der gelben Modifikation des Bismut(II)-trifluoracetats im Wellenzahlbereich unterhalb von 200 cm^{-1} bis ca. 50 cm^{-1} jeweils Linien zu finden sind, weist das Raman-Spektrum der roten Modifikation nur Linien oberhalb von 100 cm^{-1} auf.

Struktureller Vergleich und Erklärung der Farberscheinung

Bereits durch den Vergleich der optischen Farberscheinung und des VIS-Spektrums des Bismut(II)-pentafluorpropionats mit den drei Modifikationen des Bismut(II)-trifluoracetats kann von einer Vergleichbarkeit mit der blassgelben und gelben Modifikation ausgegangen werden. Bei der Untersuchung der Trimorphie des Bismut(II)-trifluoracetats konnte V. Verheyen zeigen, dass die verschiedenen Farberscheinungen in den teils marginalen strukturellen Unterschieden in dem Festkörperaufbau der einzelnen Modifikationen des Bismut(II)-trifluoracetats liegen. Von Bedeutung für diese Begründung sind die Bindungsordnungen der Bi-O -Bindungen und die daraus resultierenden Koordinationssphären der Bismut-Atome sowie die sekundären Bi-O - und Bi-F -Wechselwirkungen.

An dieser Stelle bietet sich der strukturelle Vergleich mit der blassgelben Modifikation des Bismut(II)-trifluoracetats an, da die gelbe Modifikation, aus Gründen der ungeklärten Überstruktur, strukturell nicht hinreichend beschrieben wurde.^[9] Ähnlich wie bei Bismut(II)-trifluoracetat werden hier jeweils zwei Bismutatome durch insgesamt vier Pentafluorpropionat-Liganden zu einem Molekül mit Schaufelrad-Motiv verbrückt. Der bedeutende Unterschied

liegt darin, dass die Moleküle durch sekundäre Wechselwirkungen auf den offenen Koordinationsseiten der Bismutatome über die molekulare Ebene hinweg nicht zu trimeren Einheiten verbunden werden, sondern die einzelnen Moleküle durch Bi–O- und Bi–F-Wechselwirkungen zu benachbarten Molekülen zu endlosen Strängen verknüpft werden, sodass ein Symmetrievergleich der trimeren Einheiten entfällt.

Die Betrachtung der berechneten Bindungsordnungen der primären Bismut–Sauerstoff-Bindungen zeigt, dass die primären Wechselwirkungen in der Summe deutlich unter 2 liegen, was bedeutet, dass die sekundären Wechselwirkungen in Bismut(II)-pentafluorpropionat, ähnlich wie bei der blassgelben Modifikation, einen bedeutenden Beitrag leisten. Während bei der blassgelben Modifikation die Trimere durch sekundäre Wechselwirkungen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft werden, ist der Festkörperaufbau des Bismut(II)-pentafluorpropionats auf den Zusammenhalt der endlosen eindimensionalen Stränge durch sehr schwache Bi–F-Kontakte beschränkt. Diese Beschreibung stimmt auch mit der des Bismut(II)-trifluoracetats von E. Dikarev^[7], in der die Festkörperassoziation des Bismut(II)-trifluoracetats als eindimensionale polymere Stränge dargestellt wird, überein.

Vergleich der Molekül-Orbitale

Der Klärungsansatz der Unterschiede in den Absorptionsspektren des Bismut(II)-trifluoracetats basiert auf den Untersuchungen von Lichtenberger et al.^[139] Abbildung 22 stellt eine Visualisierung der beiden höchsten besetzten Molekül-Orbitale von Bismut(II)-trifluoracetat dar. Das HOMO entspricht dem Bi–Bi-Molekülorbital mit einem Bismut-Anteil von 69 % und einem Liganden-Anteil von 31 %. Das HOMO-1 repräsentiert das Bi–O-Molekülorbital mit einem 3-4%igen 6s-Charakter des Bismuts. Beiden Molekülorbitalen ist die a_{1g} -Symmetrie gemeinsam. Der hohe Metall-Ligand bindende Charakter des HOMO verdeutlicht die Tatsache, dass bereits geringe Unterschiede in der Bismut-Ligand-Koordination merkliche Änderungen der VIS-Spektren, insbesondere des optischen Farbeindrucks, zur Folge haben können.

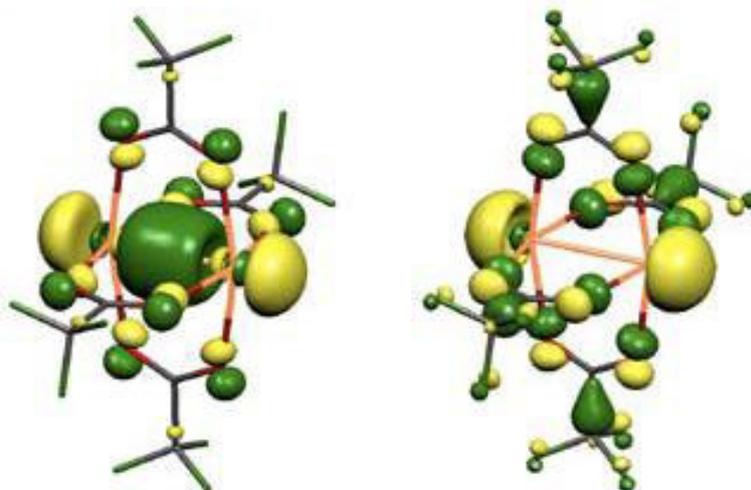


Abbildung 22: Visualisierung des HOMO (Bi–Bi σ)- und des HOMO-1 (a_{1g})-Orbitale von Bismut(II)-trifluoracetat.^[139]

Des Weiteren ist es wünschenswert, schwingungsspektroskopische Spektren der Verbindungen berechnen zu können, um die Zuordnung der Banden und Linien zu untermauern. Aus diesem Grund und für einen Vergleich der relevanten Molekülorbitale sowie eine vollständige Charakterisierung des Bismut(II)-pentafluorpropionats wurden theoretische Rechnungen durchgeführt. Als Rechenmethoden wurden HF-, MP- und DFT-Methoden durchgeführt. Das Bismut(II)-pentafluorpropionat ist ein komplexes Molekül, kann jedoch mit einfachen Basissätzen zufriedenstellend berechnet werden. Die Pentafluorpropionat-Liganden sorgen im Vergleich zu den Trifluoracetat-Liganden für weitere mögliche Konformationen, welche auf der Energie-Hyperfläche ein energetisches Minimum bedeuten können. Für die Berechnungen wurden die Ortskoordinaten des Bismut(II)-pentafluorpropionat-Moleküls mit den Atomen Bi1 und Bi1' verwendet. Die Ergebnisse der theoretischen Rechnungen, die eine Beschreibung des Moleküls erlauben, welche mit den experimentellen Ergebnissen weitestgehend übereinstimmen, konnten mit HF-Rechnungen auf def2-Niveaus^[140] erzielt werden. Bei allen Rechnungen auf def2-Niveaus enthalten die Ergebnisse zwei imaginäre Frequenzen, was auf die Komplexität des Systems zurückzuführen ist. Letztlich lieferte der def2-TZVPP^[141]-Basissatz die besten Resultate. Die experimentellen und durch theoretische Rechnungen erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Die relevanten berechneten Bindungslängen und -winkel stimmen sehr gut mit den experimentell erhaltenen Ergebnissen überein. Eine Frequenzberechnung für die Verbindung lieferte jedoch keine zufriedenstellenden Resultate, wodurch keine schwingungsspektroskopischen Spektren simuliert werden konnten. Für eine möglichst übersichtliche Darstellung der Molekülorbitale wurden die *iso*-Werte auf 0,35 und 0,4 gesetzt (Abbildung 23).

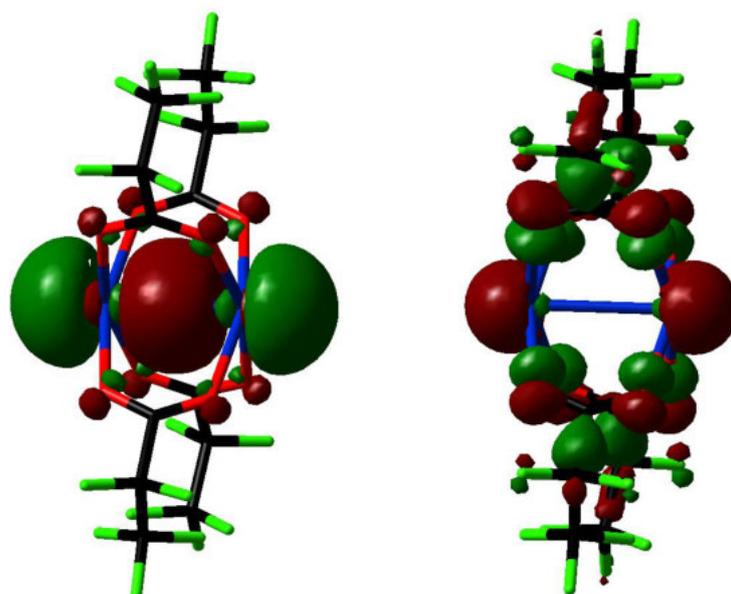


Abbildung 23: HOMO und HOMO-1 von Bismut(II)-pentafluorpropionat.

Die zwei höchsten besetzten Molekülorbitale weisen eine hervorragende geometrische Ähnlichkeit zu den Molekülorbitalen von Bismut(II)-trifluoracetat auf. An dem HOMO ist gut zu erkennen, dass der Bismut-Anteil in dem Bi–Bi-Molekülorbital höher ist, als der Liganden-Anteil. Analog zu Bismut(II)-trifluoracetat ist in dem HOMO-1 der geringe 6s-Charakter des Bismuts erkennbar.

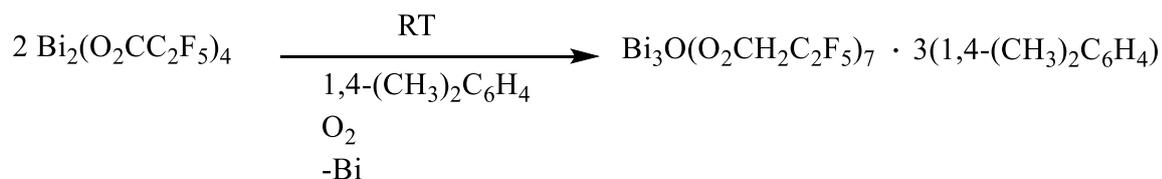
Tabelle 7: Experimentell ermittelte und aus theoretischen Rechnungen erhaltene Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **2**.

Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]	experimentell	berechnet
Bi–Bi	2,9465(11)	2,948
Bi–O	2,368(14)-2,425(12)	2,369-2,425
O–C–O	131,7(18)-132,8(16)	131,6-132,7

3.2 Neue π -Aren-Addukte von Bismut(III)-pentafluorpropionat3.2.1 $\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_7 \cdot 3(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)$ (**3**)

Das Tris(Aren)-Addukt des oxozentrierten basischen Bismut(III)-pentafluorpropionats, $\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_7 \cdot 3(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)$ (**3**), wird in einer Disproportionierungsreaktion und anschließender Solvatisierungsreaktion aus $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4$ hergestellt. Aus der klaren roten Lösung können nach zwei Tagen plättchenförmige farblose Kristalle von **3** erhalten werden.

Bei dieser Reaktion handelt es sich nicht um eine Thermolysereaktion, da auch bei 160 °C ohne Luftzugabe die gewünschte Reaktion nicht durchgeführt werden konnte. Vielmehr ist es eine durch Sauerstoff und Feuchtigkeit aus der Luft induzierte Disproportionierung des Bismut(II)-pentafluorpropionats zu elementarem Bismut und dem oxozentrierten basischen Bismut(III)-pentafluorpropionat, aus dem anschließend ein Tris(Aren)-Addukt entsteht.



Reaktionsgleichung 7: Synthese von **3**.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

In Abbildung 24 sind das IR- und das Raman-Spektrum von **3** abgebildet. Im IR-Spektrum sind die schwachen Banden der $\nu(\text{C-H})$ -Valenzschwingungen^[117] bei 3033 cm^{-1} und 2931 cm^{-1} zu finden. Die Banden bei 1686 cm^{-1} , 1663 cm^{-1} und 1423 cm^{-1} stammen von den asymmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingungen^[108-116] und der symmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingung^[108-116]. Die erhöhte Wellenzahldifferenz von 240 cm^{-1} , welche zuerst für eine ionische Bindung^[10, 127-130] des Pentafluorpropionat-Liganden sprechen würde, lässt sich damit erklären, dass die asymmetrische $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingung in **3**, im Vergleich zu dem reinen Bismut(III)-pentafluorpropionat, um 37 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben ist. Diese Tatsache lässt sich mit der Koordination des Arens an das Bismutatatom erklären, was wiederum in einer stärkeren C-O-Bindung resultiert. Die Verschiebung der Bande der $\text{C}_r\text{-C}_r$ -Streckschwingung (C_r = Kohlenstoffatom eines aromatischen Sechsrings) des Arens zu kleineren Wellenzahlen bei 1515 cm^{-1} ergibt sich als Folge der erfolgreichen Koordination des

p-Xylols an das Bismutatatom und der damit verbundenen Abschwächung der C_r-C_r-Bindungen innerhalb des Arens.^[117] Die sehr starken Banden bei 1323 cm⁻¹, 1215 cm⁻¹, 1159 cm⁻¹ und 1029 cm⁻¹ können den C-F-Valenzschwingungen zugeordnet werden.^[108-116] Die mittelstarke Bande bei 813 cm⁻¹ entspricht der C-H-Deformations-schwingung^[117] eines Arens mit einem 1,4-Disubstitutionsmuster, was zusammen mit der schwachen Bande der C_r-C_r-Streckschwingung eines Arens bei 1515 cm⁻¹ auf das *p*-Xylol hindeutet.^[142] Schließlich befindet sich bei 729 cm⁻¹, die für die Carboxylat-Gruppen typische mittelstarke Bande der O-C-O-Deformationsschwingung^[108-116].

In dem Raman-Spektrum sind die $\nu(\text{C-H})$ -Valenzschwingungen^[117] des *p*-Xylols im Wellenzahlbereich bei ca. 3000 cm⁻¹ zu finden. Die Linien der asymmetrischen und symmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingung^[108-116] sind bei 1612 cm⁻¹ und 1386 cm⁻¹ deutlich zu erkennen. Die schwache Linie bei 1023 cm⁻¹ gehört der C-F-Valenzschwingung^[108-116] und die mittelstarke Linie bei 827 cm⁻¹ der C-C-Streckschwingung^[142] an. Im Gegensatz zu dem IR-Spektrum sind im Raman-Spektrum die Linie der O-Bi-O-Biegeschwingung bei 458 cm⁻¹ und die Linie der Bi-O-Streckschwingung als Schulter bei ca. 220 cm⁻¹ zu finden.^[131-132, 143-146] Die übliche Linie der Gittermoden^[4, 9] befindet sich bei 79 cm⁻¹.

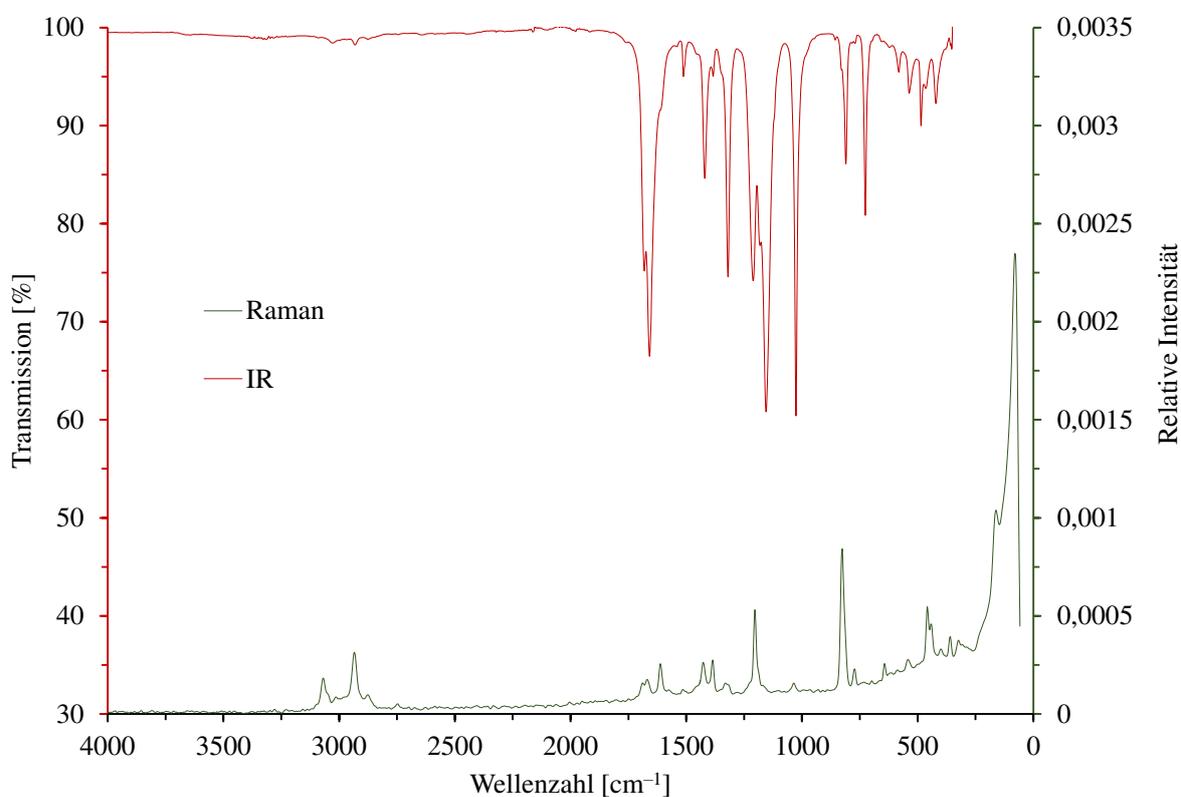


Abbildung 24: IR- und Raman-Spektrum von 3.

Kristallstrukturbestimmung

Das Selektieren eines geeigneten Einkristalls für die kristallstrukturanalytischen Untersuchungen erfolgt unter einem Polarisationsmikroskop bei Raumtemperatur. Zum Schutz der Kristalle vor Luftfeuchtigkeit wird dieser Schritt in perfluoriertem Öl durchgeführt. Die Messung der Kristallstrukturbestimmung erfolgt bei -60 °C mit einem STOE IPDS II Diffraktometer. Die Strukturlösung mit Direkten Methoden liefert unmittelbar alle Positionen der Schweratome. Die Positionen aller Nicht-Wasserstoffatome können anschließend durch eine Reihe an Differenzfouriersynthesen gefunden werden. Die meisten Fluor- und Kohlenstoffatome mussten mit dem „ISOR-restraint“ versehen werden um die thermischen Auslenkungsparameter in eine physikalisch sinnvolle Form zu bringen. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit $a = 23,722(5)\text{ Å}$, $b = 13,243(3)\text{ Å}$, $c = 40,839(8)\text{ Å}$, $\alpha, \gamma = 90^\circ$, $\beta = 91,24(3)^\circ$ und $Z = 8$. In Tabelle 8 sind alle relevanten Angaben zu der Kristallstrukturbestimmung aufgelistet.

Tabelle 8: Daten zur Strukturbestimmung von **3**.

Verbindung	$\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_7 \cdot 3(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)$
Empirische Formel	$\text{Bi}_3\text{O}_{15}\text{C}_{45}\text{F}_{35}\text{H}_{30}$
molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	2102,63
Kristallhabitus, -farbe	Plättchen, farblos
Kristallabmessungen [mm]	0,65 · 0,3 · 0,08
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Gitterparameter	$a = 23,722(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 13,243(3) \text{ \AA}$ $\beta = 91,24(3)^\circ$ $c = 40,839(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [\AA^3]	12827(4)
Zahl der Formeleinheiten	8
berechnete Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	2,178
Messtemperatur [K]	213
Messgerät	STOE IPDS
Strahlung und Wellenlänge [\AA]	Mo- K_α , $\lambda = 0,71073$
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	8,372
Absorptionskorrektur-Methode	Semiempirisch $T_{\min} = 0,074$, $T_{\max} = 0,554$
F(000)	7872
Messbereich θ [$^\circ$]	1,717 bis 24,996
Indexgrenzen	$-28 \leq h \leq 28$ $-15 \leq k \leq 14$ $-48 \leq l \leq 48$
Gemessene Reflexe	64733
Unabhängige Reflexe	11284
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	10175
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	11284 / 250 / 889
max. <i>shift/s. u.</i>	0,005
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^{a, b}	$R_1 = 0,0671$, $wR_2 = 0,1738$
R-Werte [alle Daten] ^{a, b}	$R_1 = 0,0744$, $wR_2 = 0,1794$
GooF ^c	1,149
Wichtungsschema	$a = 0,0815$, $b = 323,8391$
Restelektronendichte (max.; min.) [e. \AA^3]	2,172; -1,670
Vollständigkeit [%]	100

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}, w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P) \quad (P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3)$$

$$\text{GooF} = S = \left\{ \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m - n)} \right\}^{1/2}, m = \text{Zahl der Reflexe}, n = \text{Zahl der Parameter.}$$

Die asymmetrische Einheit von **3** besteht aus einem basischen oxozentrierten Bismut(III)-pentafluorpropionat und drei *p*-Xylol-Molekülen. Die zentrale basische Bi₃O-Einheit des Moleküls besteht aus drei Bismutatomen, die über ein Sauerstoffatom im Zentrum verbrückt sind und ist von insgesamt sieben Pentafluorpropionat-Liganden umgeben. Alle sieben Pentafluorpropionat-Liganden können als zweizählig verbrückende Liganden des *Z,Z*-Typs eingestuft werden. Die Atompaaire Bi1/Bi2 und Bi2/Bi3 werden von jeweils zwei Pentafluorpropionat-Liganden verbrückt, während das Atompaar Bi1/Bi3 von drei Pentafluorpropionat-Liganden verbrückt wird (Abbildung 25).

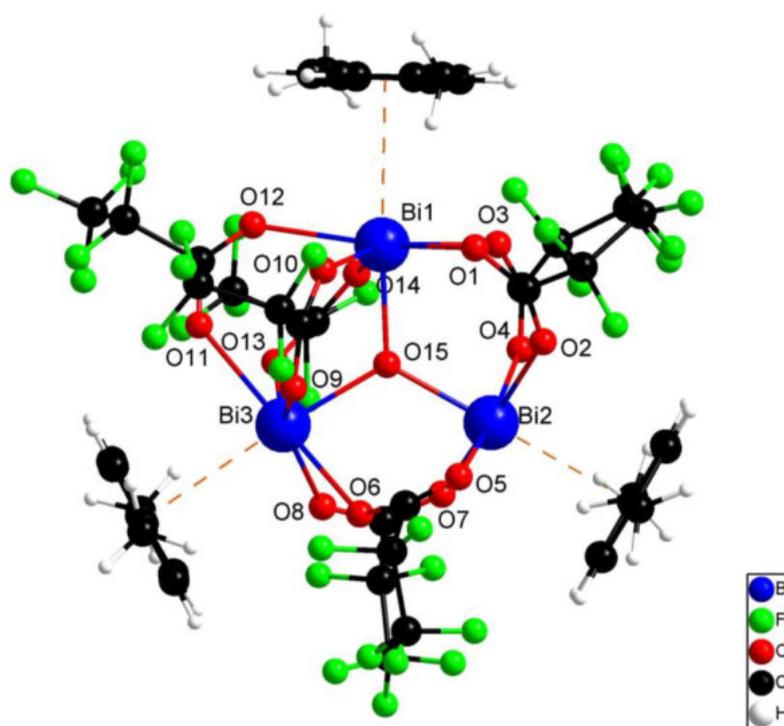


Abbildung 25: Gewählte asymmetrische Einheit von **3**.

Die Bi–O-Atomabstände zwischen den Bismutatomen und dem zentralen Sauerstoffatom O15 liegen im Bereich zwischen 2,181(7) Å und 2,189(8) Å und den Pentafluorpropionat-Liganden zwischen 2,296(19) Å und 2,43(2) Å. Bei der Betrachtung der einzelnen Bi–O-Bindungslängen lässt sich eine Aufteilung der Bi–O-Atomabstände in einen kleinen, einen mittelgroßen und einen großen Bereich vornehmen.

Die Koordinationsumgebung wird in primäre und sekundäre Koordinationssphären eingeteilt, wobei die erst genannten Atomabstände und die Bismut–Aren-Kontakte mit Bi–C_{int}^{Ring}-Abständen zwischen 2,969(6) Å und 3,094(7) Å die primäre und die mittelgroßen sowie großen Atomabstände die sekundäre Koordinationssphäre der einzelnen Bismutatomme definieren. Auf

diese Weise können die Koordinationszahlen für die Bismutatome Bi1 mit 6+1+4, Bi2 mit 5+1+4 und Bi3 mit 6+1+3 versehen werden.

Tabelle 9: Ausgewählte Bi–O-Abstände [\AA] und empirisch ermittelte Bindungsordnungen für die Bismut(III)-Ionen. Die Bismut $\cdots\pi$ -Aren-Wechselwirkungen werden bei der Berechnung nicht berücksichtigt.

Atompaar	Abstand	Valenz ^a	Atompaar	Abstand	Valenz ^a	Atompaar	Abstand	Valenz ^a
Bi1–O1	2,417(11)	0,41	Bi2–O1	3,749	0,01	Bi3–O6	2,43(2)	0,39
Bi1–O2	3,650(19)	0,02	Bi2–O2	2,296	0,58	Bi3–O7	3,712(16)	0,01
Bi1–O3	2,411(16)	0,41	Bi2–O3	3,410	0,03	Bi3–O8	2,400(13)	0,43
Bi1–O4	3,788(16)	0,01	Bi2–O4	2,380	0,46	Bi3–O9	2,380(11)	0,45
Bi1–O10	2,375(10)	0,45	Bi2–O5	2,371	0,47	Bi3–O10	3,585(11)	0,02
Bi1–O11	3,656(11)	0,02	Bi2–O6	3,210	0,05	Bi3–O11	2,419(10)	0,41
Bi1–O12	2,408(10)	0,42	Bi2–O7	2,368	0,48	Bi3–O12	3,723(10)	0,01
Bi1–O13	3,554(11)	0,02	Bi2–O8	3,753	0,01	Bi3–O13	2,363(11)	0,47
Bi1–O14	2,391(11)	0,44	Bi2–O15	2,181	0,79	Bi3–O15	2,189(8)	0,73
Bi1–O15	2,189(7)	0,73						
$\bar{\emptyset} = 2,884 \quad \Sigma = 2,93$			$\bar{\emptyset} = 2,858 \quad \Sigma = 2,79$			$\bar{\emptyset} = 2,800 \quad \Sigma = 2,92$		

^a Mit $r_0(\text{Bi–O}) = 2,068(9) \text{\AA}$ und $b = 0,389$.^[147]

Für die Bestimmung der primären Koordinationsumgebung der Bismutatome werden die kurzen Bi–O-Kontakte und die mittellangen Bi–C_{nt}_{Ring}-Kontakte verwendet. Mit den in Tabelle 9 aufgelisteten Bindungslängen lassen sich die Koordinationspolyeder für die Bismutatome Bi1 und Bi3 als verzerrt pentagonale Bipyramide und für das Bismutatome Bi2 als verzerrt tetragonale Bipyramide beschreiben (Abbildung 26).

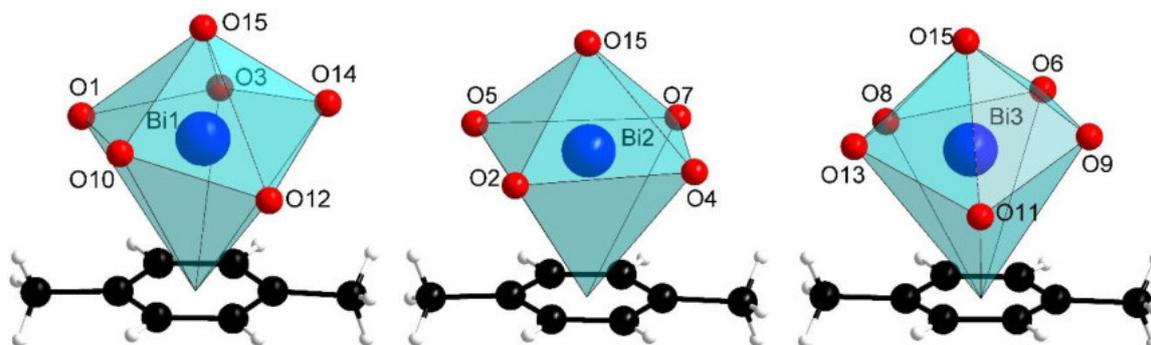


Abbildung 26: Koordinationspolyeder von Bi1, Bi2 und Bi3 in **3**. Für eine bessere Übersichtlichkeit sind nur die primären Koordinationssphären eingezeichnet.

Für die Berechnung der Bindungsordnungen der Bismutatome werden die Bismut $\cdots\pi$ -Aren-Wechselwirkungen vernachlässigt, da es nach dem *bond valence* Modell nicht möglich ist diese Wechselwirkungen mit benötigten r_0 - und b -Werten zu versehen. Mit Bi–O-Atomabständen zwischen 2,181(7) Å und 3,788(16) Å können die Bindungsordnungen für die Bismutatome berechnet werden. Die Ergebnisse der Berechnung sind in Tabelle 9 aufgeführt. Auffällig ist, dass die Bindungsordnungen für die Bismutatome Bi1 und Bi3 mit 2,92 und 2,93 nur wenig unterhalb des idealen Wertes von 3 liegen. Die Bindungsordnung für das Bismutatome Bi2 liegt bei 2,79 und damit etwas weiter unter dem Idealwert für das Bismut(III)-Ion. Angesichts der Vernachlässigung der Bismut $\cdots\pi$ -Aren-Wechselwirkungen bei der Berechnung der Bindungsordnung, stimmen die Ergebnisse gut mit den erwarteten Werten überein. Die Beträge der Differenz zwischen dem Idealwert von 3 und den entsprechenden Bindungsordnungs-summen können den Bismut $\cdots\pi$ -Aren-Wechselwirkungen zugewiesen werden. Damit ergeben sich folgende Bindungsordnungsvalenzen für die Bismut $\cdots\pi$ -Aren-Wechselwirkungen:

Tabelle 10: Bismut $\cdots\pi$ -Aren-Wechselwirkungen in **3**.

Aren (Verbindung)		Bindungsvalenz Bismut–Aren
	Bi1	0,07
1,4-Dimethylbenzol (3)	Bi2	0,21
	Bi3	0,08

Zur weiteren Charakterisierung der Bismut $\cdots\pi$ -Aren-Wechselwirkungen wird die *ring slippage* und der Winkel α berechnet. Diese werden wie in Kapitel 1.3 beschrieben berechnet. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Geometrische Parameter der Bi–Aren-Bindungen in **3**.

	d(Bi–Cnt _{Ring}) [Å]	d(Bi–E _{Ring}) [Å]	<i>ring slippage</i> [Å]	α [°]
Bi1/(C22-C27)	3,078(6)	3,074(6)	0,157	2,92
Bi2/(C30-C35)	2,969(6)	2,968(6)	0,077	1,49
Bi3/(C38-C43)	3,094(7)	3,071(7)	0,377	6,99

Den *p*-Xylol-Molekülen, die an die Bismutatomen Bi1 und Bi2 koordinieren kann aufgrund der relativ kleinen *ring slippage* und den annähernd gleichen Bi–C_{Aren}-Abständen aller sechs Kohlenstoffatome des Arens zum Bismutatome jeweils eine η^6 -Koordination zugewiesen

werden. Die vergleichsweise deutlich größere *ring slippage* des Arens an dem Bismutatombi3 äußert sich ebenfalls in den unterschiedlichen Bismut-Kohlenstoff-Abständen $\text{Bi}-\text{C}_{\text{Aren}}$, was einer η^3 -Koordination entspricht.

Die Aren-Moleküle spielen bei der Festkörperstruktur von **3** eine wichtige Rolle. Bei der Betrachtung der *a, b*-Ebene wird ersichtlich, dass jedes *p*-Xylol-Molekül mit einem benachbarten *p*-Xylol-Molekül C–H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen aufweist (Abbildung 28). Die Anordnung der an den C–H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen beteiligten *p*-Xylol-Moleküle entspricht einem Dreiecksmuster. Da sich die besten Ebenen durch diese *p*-Xylol-Moleküle in einem Winkel von $58,3^\circ$ bzw. $59,7^\circ$ schneiden, handelt es sich dabei um Wechselwirkungen einer gekippten T-Form^[37, 69, 148-156]. Es ist auffällig, dass das *p*-Xylol-Molekül, welches an das Bismutatombi3 koordiniert, sowohl als Donor, als auch als Akzeptor für diese Wechselwirkung fungiert (Abbildung 27). Der Abstand des Wasserstoffatoms H39ⁱ zu dem Aren-Schwerpunkt Cnt3 beträgt $3,00(2) \text{ \AA}$ und zu der besten Ebene (C22-C27) $2,84(2) \text{ \AA}$, was einer *ring slippage* von $0,97 \text{ \AA}$ und einem Winkel α von $18,8^\circ$ entspricht. Bei der zweiten C–H $\cdots\pi$ -Wechselwirkung beträgt der Abstand des Wasserstoffatoms H32 zu dem Aren-Schwerpunkt Cnt2ⁱⁱ $3,11(2) \text{ \AA}$ und zu der besten Ebene (C38ⁱⁱ-C43ⁱⁱ) $2,87 \text{ \AA}$, was in einer *ring slippage* von $1,20 \text{ \AA}$ und einem Winkel α von $22,7^\circ$ resultiert.

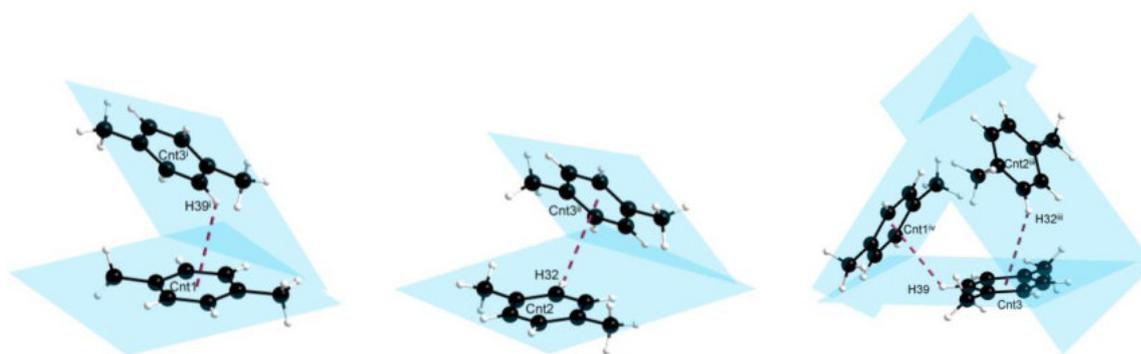


Abbildung 27: Veranschaulichung der schwachen C–H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen in **3**. Symmetrie-Codierung: (i) $1/2+x, -1/2+y, z$; (ii) $x, -1+y, z$; (iii) $x, 1+y, z$; (iv) $-1/2+x, 1/2+y, z$.

Tabelle 12: Abstände der Wasserstoffatome der *p*-Xylol-Moleküle zu den entsprechenden Arenen mit *ring slippage* und Winkel α in **3**. Symmetrie-Codierung: (i) $1/2+x$, $-1/2+y$, z ; (ii) x , $-1+y$, z .

	$d(\text{H}-\text{Cnt}_{\text{Ring}})$ [Å]	$d(\text{H}-\text{ERing})$ [Å]	<i>ring slippage</i> [Å]	α [°]
H39 ⁱ /(C22-C27)	3,00(2)	2,84(2)	0,97	18,8
H32 ⁱⁱ /(C38 ⁱⁱ -C43 ⁱⁱ)	3,11(2)	2,87(2)	1,20	22,7

Sowohl die vergleichsweise große *ring slippage* als auch der entsprechende Winkel α deuten darauf hin, dass es sich bei den genannten C–H \cdots π -Wechselwirkungen nicht um eine gleichmäßige Koordination des jeweiligen Wasserstoffatoms durch die *p*-Xylol-Moleküle handelt. Diese Annahme kann durch die Betrachtung der Abstände der Wasserstoffatome H39ⁱ und H32ⁱⁱⁱ zu den Ring-Kohlenstoffatomen der an der jeweiligen Wechselwirkung beteiligten Arene (C22-C27) und (C38-C43) bestätigt werden (Tabelle 13). Für die erste Wechselwirkung ergibt sich dabei eine η^2 -Koordination und für die zweite eine η^3 -Koordination.

Tabelle 13: Abstände für die Beschreibung der intermolekularen Aren-Kontakte in **3**. Symmetrie-Codierung: (i) $1/2+x$, $-1/2+y$, z ; (iii) x , $1+y$, z .

Abstand [Å]			
H39 ⁱ –C22	3,08(2)	H32 ⁱⁱⁱ –C38	3,36(2)
H39 ⁱ –C23	3,47(2)	H32 ⁱⁱⁱ –C39	3,77(2)
H39 ⁱ –C24	3,65(2)	H32 ⁱⁱⁱ –C40	3,81(2)
H39 ⁱ –C25	3,53(2)	H32 ⁱⁱⁱ –C41	3,43(2)
H39 ⁱ –C26	3,12(2)	H32 ⁱⁱⁱ –C42	2,97(2)
H39 ⁱ –C27	2,88(2)	H32 ⁱⁱⁱ –C43	2,94(2)

Jedes der *p*-Xylol-Moleküle, welche an die Bismutatome Bi1, Bi2 und Bi3 koordinieren, geht eine nicht-kovalente Wechselwirkung zu mindestens einem weiteren *p*-Xylol-Molekül ein. Das bedeutet, dass die quasi molekularen Einheiten von **3** durch die C–H \cdots π -Wechselwirkungen verknüpft werden. Diese Verknüpfung des Bismut(III)-pentafluorpropionat-Aren-Adduktes erfolgt in der *a*, *b*-Ebene in drei Richtungen, so dass eine Schicht gebildet wird.

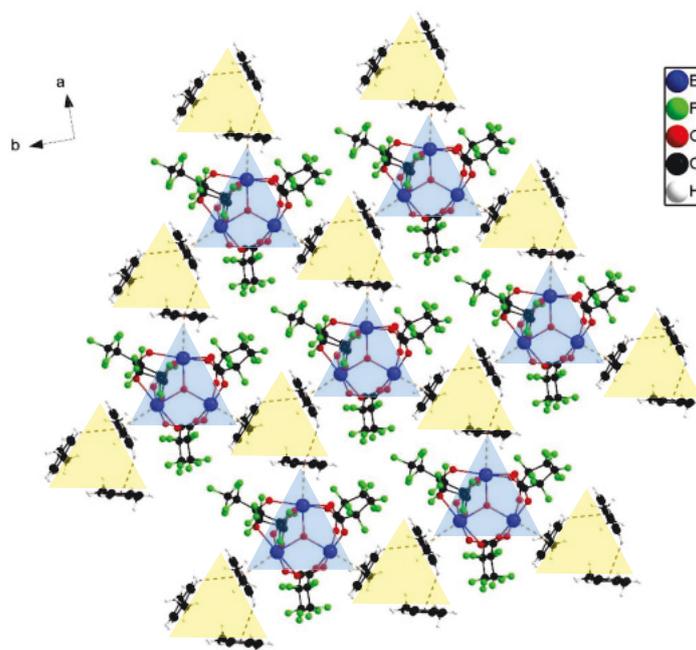


Abbildung 28: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **3**.

Eine Verknüpfung in die dritte kristallographische Richtung findet nicht statt. Der Zusammenhalt im Festkörper ist neben den C–H \cdots π -Wechselwirkungen durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den CF₃-Gruppen der Pentafluorpropionat-Reste und den Wasserstoffatomen der Aren-Moleküle benachbarter Schichten gegeben (Abbildung 29).

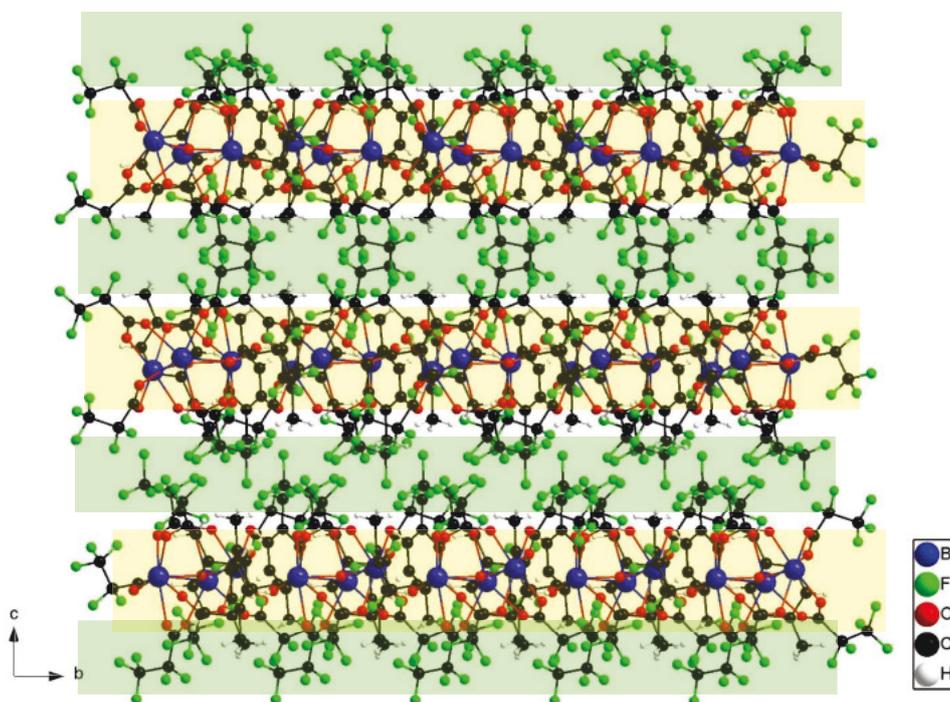


Abbildung 29: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **3**.

Obwohl die Synthese dieser oxozentrierten dreikernigen Verbindung neu ist, sind ähnliche Addukte mit Bismut(III)trifluoracetat und *p*-Xylol bereits bekannt. Dazu zählen zwei oxozentrierte dreikernige sowie stereoisomere Substanzen der Formel $[\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7]_2 \cdot 4(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)$ und eine oxozentrierte zweikernige Verbindung mit der Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4 \cdot 3(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)$.^[4] Die stereoisomeren Verbindungen bilden im Festkörper über Trifluoracetat-Liganden verbrückte Dimere aus jeweils zwei oxozentrierten dreikernigen Bismut(III)-trifluoracetat-Molekülen. Im Unterschied zu der hier beschriebenen Verbindung werden so nur zwei der drei Bismutatome durch je ein *p*-Xylol-Molekül koordiniert.

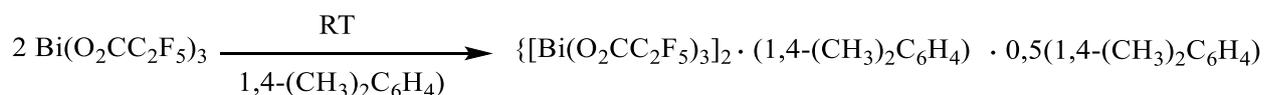
B. Kugel konnte im Laufe seiner Untersuchungen zu den Bismut(III)-trifluoracetat-*p*-Xylol-Addukten das basische Bismut(III)-carboxylat-Aren-Addukt mit der Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4 \cdot 3(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)$ erhalten. Formal kann diese Verbindung als eine oxozentrierte dreikernige Bismut(III)-trifluoracetat-Einheit, die über ein Sauerstoffatom mit einem weiteren Bismutatom verbunden ist, beschrieben werden. Die Besonderheit dieser Verbindung besteht in der Verbrückung dieser Moleküle durch die *p*-Xylol-Moleküle. Im Gegensatz zu den genannten Verbindungen, weist **3** eine vollständige Absättigung der Koordinationssphäre der Bismutatome durch die *p*-Xylol-Moleküle auf, sodass isolierte molekulare Bismut(III)-pentafluorpropionat-Einheiten entstehen.

Tabelle 14: Ausgewählte Winkel in **3**.

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
O1–C1–O2	126,5(18)	O15–Bi2–O2	89,5(5)
O3–C4–O4	134(3)	O15–Bi2–O7	89,8(5)
O5–C7–O6	122(3)	O2–Bi2–O7	172,0(7)
O7–C10–O8	130,1(17)	O15–Bi2–O5	85,8(5)
O9–C13–O10	128,9(14)	O2–Bi2–O5	78,9(8)
O11–C16–O12	128,1(14)	O7–Bi2–O5	109,0(8)
O13–C19–O14	128,3(16)	O15–Bi2–O4	88,5(4)
Bi1–O15–Bi2	121,8(4)	O2–Bi2–O4	93,1(7)
Bi2–O15–Bi3	120,0(3)	O7–Bi2–O4	78,9(7)
Bi3–O15–Bi1	118,2(3)	O5–Bi2–O4	170,2(7)
O15–Bi1–O10	80,8(4)	O15–Bi3–O13	77,8(4)
O15–Bi1–O14	76,6(3)	O15–Bi3–O9	78,9(4)
O10–Bi1–O14	134,8(4)	O13–Bi3–O9	134,4(4)
O15–Bi1–O12	100,8(3)	O15–Bi3–O8	92,5(4)
O10–Bi1–O12	74,0(5)	O13–Bi3–O8	71,9(6)
O14–Bi1–O12	72,6(5)	O9–Bi3–O8	147,6(5)
O15–Bi1–O3	87,6(5)	O15–Bi3–O11	99,4(3)
O10–Bi1–O3	144,9(5)	O13–Bi3–O11	74,7(5)
O14–Bi1–O3	72,6(5)	O9–Bi3–O11	71,1(5)
O12–Bi1–O3	141,0(6)	O8–Bi3–O11	141,2(5)
O15–Bi1–O1	87,9(3)	O15–Bi3–O6	81,7(6)
O10–Bi1–O1	71,7(4)	O13–Bi3–O6	140,7(7)
O14–Bi1–O1	144,3(4)	O9–Bi3–O6	72,0(6)
O12–Bi1–O1	142,7(5)	O8–Bi3–O6	75,9(7)
O3–Bi1–O1	74,9(5)	O11–Bi3–O6	142,1(7)

3.2.2 $\{[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3]_2 \cdot (1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)\} \cdot 0,5(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)$ (**4**)

Das *p*-Xylol-Addukt des Bismut(III)-pentafluorpropionats, mit der Formel $\{[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3]_2 \cdot (1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)\} \cdot 0,5(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)$ (**4**), wird bei einem Versuch Verbindung **3** aus Bismut(III)-pentafluorpropionat herzustellen, erhalten. **4** kann mittels einer Solvatisierungsreaktion von Bismut(III)-pentafluorpropionat in *p*-Xylol synthetisiert werden. Nach 72 Stunden können aus der klaren Lösung kleine farblose, plättchenförmige Kristalle von **4** erhalten werden.



Reaktionsgleichung 8: Synthese von **4**.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Eine sehr schwache Bande der $\nu(\text{C-H})$ -Valenzschwingung^[117] bei 2935 cm^{-1} liefert erste Hinweise für den *p*-Xylol-Liganden. Eine schwache und eine sehr starke Bande bei 1754 cm^{-1} und 1664 cm^{-1} sowie die starke Bande bei 1425 cm^{-1} können den asymmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingungen und der symmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingung^[4, 108-116] zugeordnet werden. Der Vergleich mit dem IR-Spektrum des reinen Bismut(III)-pentafluorpropionats zeigt eine Verschiebung der asymmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingung um 38 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen. Diese Verschiebung ist mit der Koordination des Arens an ein Bismutatatom und der damit verbundenen Stärkung der C–O-Bindung zu erklären. In Anbetracht dieser Tatsache spricht die Wellenzahldifferenz der asymmetrischen und symmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingung von 239 cm^{-1} für eine verbrückende Koordination^[10, 127-130] der Pentafluorpropionat-Liganden. Die durch die erfolgreiche Koordination des *p*-Xylols abgeschwächte Schwingung der C_r–C_r-Bindung im Aren wird als eine Bande bei 1515 cm^{-1} eindeutig identifiziert.^[142] Die C–F-Valenzschwingungen^[4, 108-116] sind erwartungsgemäß zwischen 1324 cm^{-1} und 1030 cm^{-1} zu finden. Die Anwesenheit von *p*-Xylol wird durch die Bande der $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingung^[117] in einem aromatischen System mit dem 1,4-Disubstitutionsmuster bei 815 cm^{-1} untermauert. Des Weiteren befindet sich die starke Bande der O–C–O-Deformationsschwingung^[4, 108-116] bei 730 cm^{-1} . In dem Raman-Spektrum können zusätzlich die Linien der $\nu(\text{C-H})$ -Valenzschwingungen^[117], die bei 3062 cm^{-1} und 2983 cm^{-1} liegen, identifiziert werden. Analog zu dem IR-Spektrum können auch hier die asymmetrischen

(1618 cm^{-1}) sowie symmetrischen (1432 cm^{-1} , 1388 cm^{-1}) $\nu(\text{C-O})$ - und C-F -Valenzschwingungen^[4, 108-116] (1334 cm^{-1} , 1199 cm^{-1} , 1039 cm^{-1}) gefunden werden. Die C-H -Deformationsschwingungen^[117] sind mit den intensiven Linien bei 852 cm^{-1} und 825 cm^{-1} vertreten. Die Koordination der Pentafluor-propionat-Liganden an die Bismut-Atome lässt sich mit den mittelstarken Linien der Bi-O -Streckschwingungen^[4, 9, 131-132, 143-146, 157] und der O-Bi-O -Schwingungen^[4, 131-132, 143-146, 157] bei 455 cm^{-1} , 362 cm^{-1} , 307 cm^{-1} , 289 cm^{-1} und 227 cm^{-1} bestätigen. Die beiden intensivsten Linien bei 136 cm^{-1} und 87 cm^{-1} können den Gittermoden^[4] zugeordnet werden.

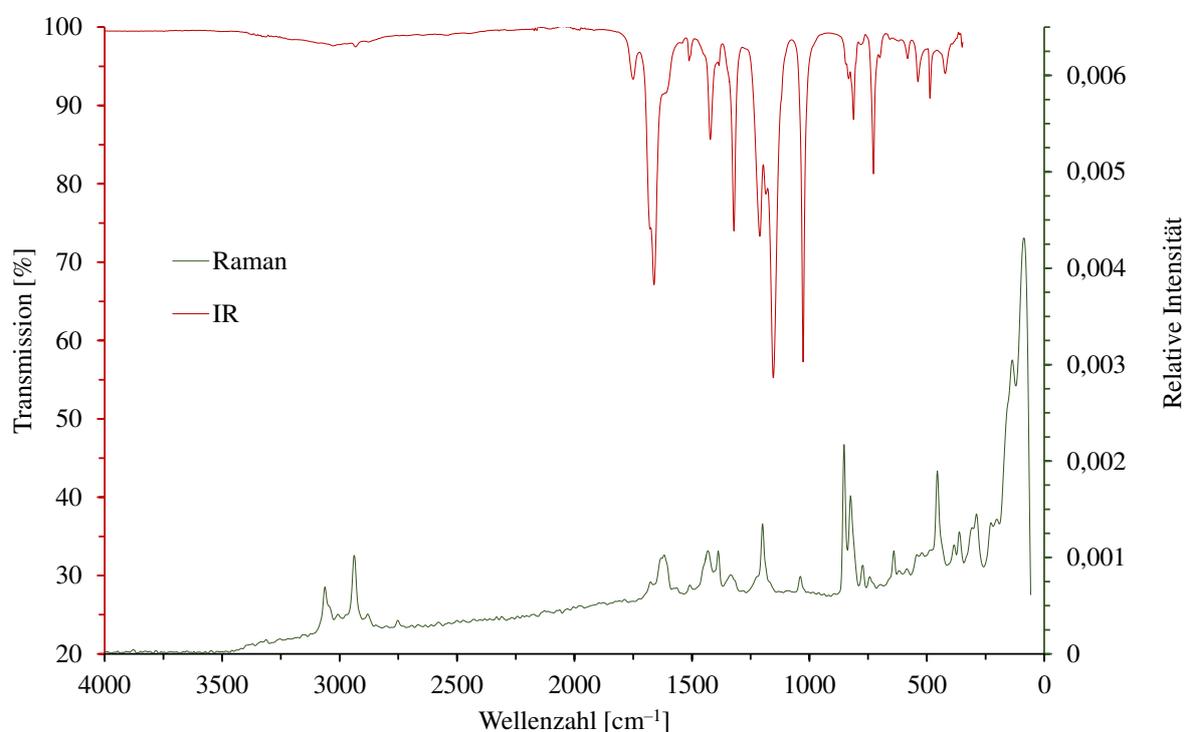


Abbildung 30: IR- und Raman-Spektrum von **4**.

Kristallstrukturbestimmung

Für die Einkristallstrukturanalyse wird unter einem Polarisationsmikroskop ein geeigneter Einkristall ausgesucht. Aufgrund der hohen Luftempfindlichkeit wird der Kristall bei diesem Prozess in pefluoriertem Öl gehandhabt. Die Messung wird bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Mit den erhaltenen Messwerten erfolgt eine Strukturlösung mit Direkten Methoden und anschließenden mehreren Zyklen der Differenzfouriersynthese. Damit können alle Schweratome und alle Nicht-Wasserstoffatome bestimmt werden. Um die thermischen Auslenkungsparameter U_{ij}

einiger Kohlen-, und Fluoratome in eine physikalisch sinnvollere Form zu bringen, müssen bei der Endverfeinerung sogenannte *restraints* wie „ISOR“, „SADI“ und „RIGU“ verwendet werden. Des Weiteren werden bei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen vereinzelt „DFIX“ Befehle eingesetzt damit die genannte Bindung bei den Rechnungszyklen erhalten bleibt.

4 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 11,818(2) \text{ \AA}$, $b = 23,600(5) \text{ \AA}$, $c = 16,489(3) \text{ \AA}$, $\alpha, \gamma = 90^\circ$ $\beta = 92,10(3)^\circ$ und $Z = 4$. Alle relevanten Angaben zur Kristallstrukturbestimmung können Tabelle 15 entnommen werden.

Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Bismut(III)-pentafluorpropionat-Einheiten und eineinhalb *p*-Xylol-Molekülen (Abbildung 31).

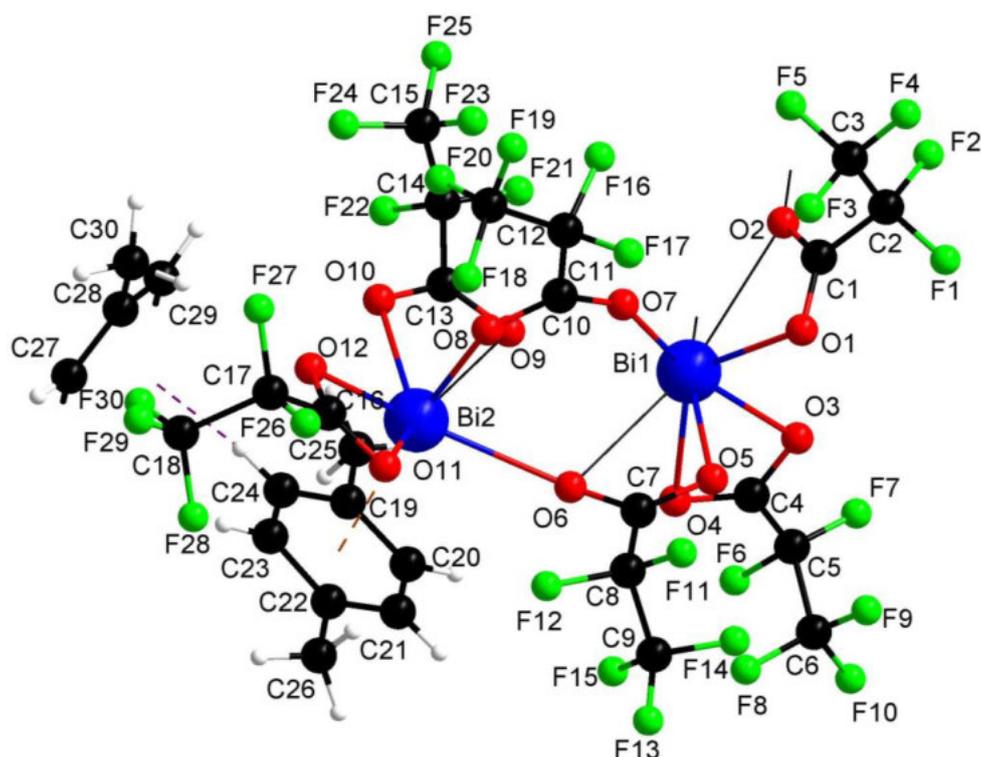


Abbildung 31: Gewählte asymmetrische Einheit von **4**.

Tabelle 15: Daten zur Strukturbestimmung von 4.

Verbindung	{[Bi(O ₂ CC ₂ F ₅) ₃] ₂ · (1,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄)} · 0,5(1,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄)
Empirische Formel	Bi ₂ O ₁₂ C ₃₀ F ₃₀ H ₁₅
molare Masse [g·mol ⁻¹]	1555,38
Kristallhabitus, -farbe	Plättchen, farblos
Kristallabmessungen [mm]	0,75 · 0,25 · 0,2
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Gitterparameter	<i>a</i> = 11,818(2) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 23,600(5) Å <i>β</i> = 92,10(3)° <i>c</i> = 16,489(3) Å <i>γ</i> = 90°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	4595,7(16)
Zahl der Formeleinheiten	4
berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	2,248
Messtemperatur [K]	213
Messgerät	STOE IPDS
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo- <i>K</i> _α , <i>λ</i> = 0,71073
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> [mm ⁻¹]	7,824
Absorptionskorrektur-Methode	Semiempirisch
F(000)	<i>T</i> _{min} = 0,067, <i>T</i> _{max} = 0,304 2908
Messbereich <i>θ</i> [°]	1,507 bis 24,999
Indexgrenzen	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -28 ≤ <i>k</i> ≤ 28 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Gemessene Reflexe	35097
Unabhängige Reflexe	8087
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	6946
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	8087 / 196 / 670
max. <i>shift</i> /s. u.	0,001
<i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)] ^{<i>a, b</i>}	<i>R</i> ₁ = 0,0760, <i>wR</i> ₂ = 0,1910
<i>R</i> -Werte [alle Daten] ^{<i>a, b</i>}	<i>R</i> ₁ = 0,0886, <i>wR</i> ₂ = 0,2013
<i>Goof</i> ^{<i>c</i>}	1,145
Wichtungsschema	<i>a</i> = 0,0862, <i>b</i> = 41,5631
Restelektronendichte (max.; min.) [e. Å ³]	1,914; -1,520
Vollständigkeit [%]	100

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR_2 = \frac{\{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}, w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P) (P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3)}$$

$$Goof = S = \frac{\{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2\}^{1/2}}{(m - n)}, m = \text{Zahl der Reflexe}, n = \text{Zahl der Parameter.}$$

Die beiden Bismutatome sind durch zwei zweizählige Pentafluorpropionat-Liganden des *Z,Z*-Typs verbrückt. Das Bismutatome Bi1 wird zusätzlich von einem zweizähligen Pentafluorpropionat-Liganden chelatisiert und durch einen zweizähligen Pentafluorpropionat-Liganden mit dem symmetrieäquivalenten Bismutatome Bi1ⁱ verknüpft. An das Bismutatome Bi2 sind ein zweizähliger chelatisierender und ein einzähliger Pentafluorpropionat-Ligand gebunden. Darüber hinaus wird das Bismutatome Bi2 von einem *p*-Xylol-Molekül koordiniert. Ferner enthält die asymmetrische Einheit formal ein halbes *p*-Xylol-Molekül, welches via einer C–H··· π -Wechselwirkung mit dem an das Bismutatome koordinierte *p*-Xylol-Molekül wechselwirkt.

In Abbildung 32 ist gut zu erkennen wie das Quasi-Dimer durch eine Spiegelung an dem Inversionspunkt in eine tetramere Einheit überführt wird. Das Tetramer entsteht durch eine Verbrückung des Bismutatoms Bi1 mit dem Bismutatome Bi1ⁱ durch zwei zweizählige verbrückende Pentafluorpropionat-Liganden. Der Bi–O-Abstand beträgt dabei 2,700(11) Å. Die erweiterte asymmetrische Einheit besteht damit aus vier Bismut(III)-pentafluorpropionat-Einheiten, welche von je einem *p*-Xylol-Molekül terminal koordiniert werden.

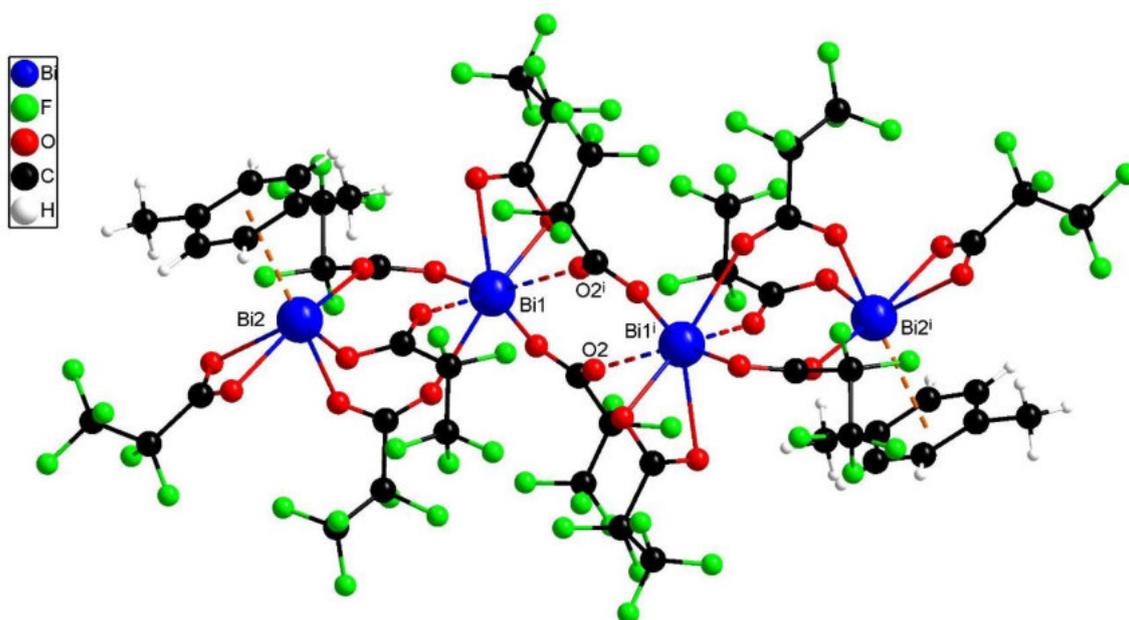


Abbildung 32: Tetramere Einheit von **4**. Für die bessere Übersichtlichkeit sind nur die terminalen *p*-Xylol-Moleküle eingezeichnet. Symmetrie-Codierung: (i) 1–*x*, 1–*y*, 1–*z*.

Die Bismut–Sauerstoff-Abstände Bi–O, der Bismutatome streuen im Bereich zwischen 2,201(10) Å und 3,765(11) Å. Insgesamt können die Bismut–Sauerstoff-Kontakte in primäre (2,201(10) Å - 2,638(11) Å) und sekundäre (2,700(11) Å - 3,765(11) Å) Wechselwirkungen

eingeteilt werden, wobei letztere einen größeren Bereich umfassen. Mit den Bi–O-Atomabständen aus Tabelle 16 können die Koordinationszahlen für die Bismutatome Bi1 mit 5+4 und für Bi2 mit 4+2 bestimmt werden. Als Koordinationspolyeder ergibt sich mit diesen Angaben für das Bismutatome Bi1 eine unregelmäßige geometrische Figur und für das zweite Bismutatome Bi2 eine verzerrt pentagonale Bipyramide, wobei der Arenschwerpunkt des *p*-Xylol-Moleküls einen der Eckpunkte des Polyeders ausmacht (Abbildung 33).

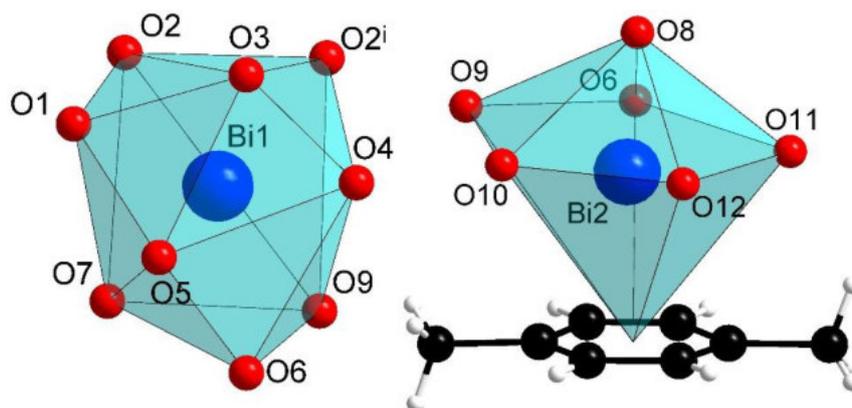


Abbildung 33: Koordinationspolyeder von Bi1 und Bi2 in **4**. Symmetrie-Codierung: (i) 1–*x*, 1–*y*, 1–*z*.

Für die Beschreibung der Bindungssituation der Bismutatome in **4** werden die Bindungsordnungen berechnet. Die Bindungsordnung für das Bismutatome Bi1 beträgt 3,33 und für das Bismutatome Bi2 2,58 (Tabelle 16).

Beide Werte weichen relativ stark von der idealen Bindungsordnung für das Bismut(III)-Ion von 3 ab. Der höhere Wert von 3,33 kann damit erklärt werden, dass an das Bismutatome Bi1 ein zweizähniger chelatisierender Ligand gebunden ist, was die Anzahl an primären Kontakten erhöht. Zudem sind die sekundären Bi–O-Atomabstände vergleichbar kurz, was sich ebenfalls in der Erhöhung der Teilvalenzen widerspiegelt. Die Existenz der Bismut $\cdots\pi$ -Aren-Bindung ist die Ursache für den deutlich geringeren Wert der Bindungsordnungssumme für das Bismutatome Bi2. Diese Wechselwirkung ist mit einem Wert für die Bindungsordnung von 0,42 relativ groß und mit einem Bi–Cnt1-Abstand von 2,759(7) Å vergleichbar stark (Tabelle 18).

Tabelle 16: Ausgewählte Bi–O-Abstände [Å] und empirisch ermittelte Bindungsordnungen für die Bismut(III)-Ionen. Die Bismut $\cdots\pi$ -Aren-Wechselwirkungen werden bei der Berechnung nicht berücksichtigt.

Atompaar	Abstand	Valenz ^a	Atompaar	Abstand	Valenz ^a
Bi1–O1	2,245(11)	0,63	Bi2–O6	2,638(11)	0,23
Bi1–O2	2,774(12)	0,16	Bi2–O7	3,765(11)	0,01
Bi1–O3	2,264(11)	0,60	Bi2–O8	2,201(10)	0,71
Bi1–O4	2,545(13)	0,29	Bi2–O9	2,708(10)	0,19
Bi1–O5	2,241(12)	0,64	Bi2–O10	2,277(10)	0,58
Bi1–O6	2,876(11)	0,13	Bi2–O11	2,638(11)	0,23
Bi1–O7	2,567(11)	0,28	Bi2–O12	2,255(10)	0,62
Bi1–O9	2,906(10)	0,12			
Bi1–O2 ⁱ	2,700(11)	0,20			
	$\bar{\emptyset} = 2,569$	$\Sigma = 3,33$		$\bar{\emptyset} = 2,640$	$\Sigma = 2,58$

^a Mit $r_0(\text{Bi–O}) = 2,068(9)$ Å und $b = 0,389$.^[147] Symmetrie-Codierung: (i) 1–x, 1–y, 1–z.

Für eine weiterführende Charakterisierung der Bi $\cdots\pi$ -Aren-Bindung in **4** wird die *ring slippage* berechnet. Mit einem Wert für die *ring slippage* von 0,33 Å und einem Winkel α von 6,9° fällt die Ringverschiebung vergleichsweise klein aus. Mit diesen Angaben und durch einen zusätzlichen Vergleich der Atomabstände zwischen dem Bismutatome Bi2 und den sechs Ring-Kohlenstoffatomen des *p*-Xylol-Moleküls C19–C24 (siehe Tabelle 17) kann auf eine η^3 -Koordination des *p*-Xylol-Liganden an das Bismutatome Bi1 geschlossen werden.

Tabelle 17: Atomabstände für die Beschreibung der intermolekularen Bi $\cdots\pi$ -Aren-Wechselwirkungen in **4**.

Atompaar	Abstand [Å]
Bi2–C19	3,05(2)
Bi2–C20	3,16(2)
Bi2–C21	3,21(2)
Bi2–C22	3,18(2)
Bi2–C23	2,98(1)
Bi2–C24	2,93(2)

Tabelle 18: Geometrische Parameter der Bismut $\cdots\pi$ -Aren-Bindungen und der C–H $\cdots\pi$ -Bindung in **4**. Symmetrie-Codierung: (ii) $-x$, $1-y$, $-z$.

	d(Bi–Cnt _{Ring}) [Å]	d(Bi–E _{Ring}) [Å]	ring slippage [Å]	α [°]
Bi2/(C19-C24)	2,759(7)	2,739(7)	0,33	6,9
H24/(C27/C27 ⁱⁱ -C29/C29 ⁱⁱ)	2,73(2)	2,71(2)	0,33	6,9

Neben der relativ starken Bismut $\cdots\pi$ -Aren-Wechselwirkungen, spielen auch die C–H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen eine wichtige Rolle für den Festkörperaufbau von **4**. Das *p*-Xylol-Molekül, welches an das Bismutatombi2 koordiniert, stellt zugleich ein Wasserstoffatom für eine C–H $\cdots\pi$ -Wechselwirkung zur Verfügung und fungiert damit in diesem System simultan als Donor sowie Akzeptor für nicht kovalente Wechselwirkungen. Das *p*-Xylol-Molekül mit dem Aren-Schwerpunkt Cnt1 ist dabei so oberhalb eines zweiten *p*-Xylol-Moleküls mit dem Aren-Schwerpunkt Cnt2 ausgerichtet, dass das Wasserstoffatom H24 damit eine C–H $\cdots\pi$ -Wechselwirkung eingehen kann. Die räumliche Ausrichtung des Wasserstoffatoms H24 zu dem Aren kann durch die Betrachtung der Atomabstände zu den sechs Ring-Kohlenstoffatomen C27/C27ⁱⁱ-C29/C29ⁱⁱ verdeutlicht werden (Tabelle 19). Eine eindeutige Verschiebung des Wasserstoffatoms H24 zu den vier Kohlenstoffatomen C27, C28, C29 und C29ⁱⁱ kann auch durch die *ring slippage* von 0,33 Å sowie einen Winkel α von 6,9° bestätigt werden (Tabelle 18). Damit ergibt sich für diese C–H $\cdots\pi$ -Wechselwirkung eine η^4 -Koordination.

Tabelle 19: Atomabstände für die Beschreibung der intermolekularen C–H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen in **4**. Symmetrie-Codierung: (ii) $-x$, $1-y$, $-z$.

Atompaar	Abstand [Å]
H24–C27	2,92(1)
H24–C28	2,91(1)
H24–C29	3,05(1)
H24–C27 ⁱⁱ	3,16(1)
H24–C28 ⁱⁱ	3,24(1)
H24–C29 ⁱⁱ	3,06(1)

Werden nun die dazugehörenden besten Ebenen durch die sechs Ring-Kohlenstoffatome des jeweiligen Arens betrachtet, die sich in einem Winkel von 83,7° schneiden, so kann hier von einer verzerrten T-förmigen Wechselwirkung gesprochen werden. Das *p*-Xylol-Molekül mit

dem Aren-Schwerpunkt Cnt2 erfüllt dabei eine verbrückende Funktion, da es zusätzlich eine C–H $\cdots\pi$ -Wechselwirkung mit einem symmetrie-äquivalenten Wasserstoffatom H24ⁱⁱ eingeht (Abbildung 34).

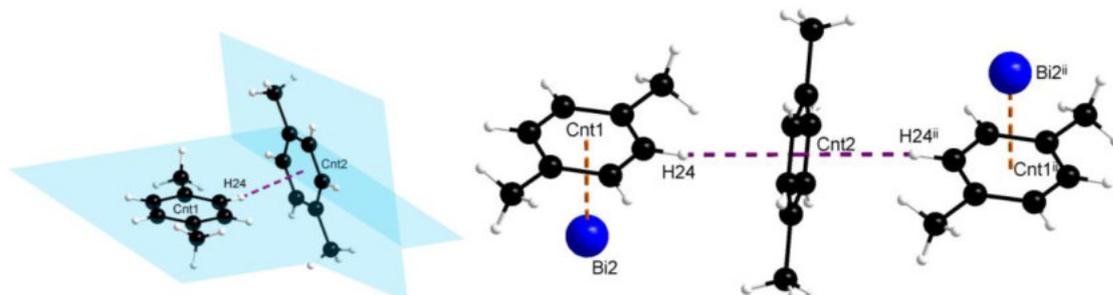


Abbildung 34: Veranschaulichung der Bismut $\cdots\pi$ -Aren- und der C–H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen in **4**. Symmetrie-Codierung: (ii) $-x, 1-y, -z$.

Dadurch werden die tetrameren Einheiten zu einer unendlichen zick-zack förmigen Kette verknüpft (Abbildung 35).

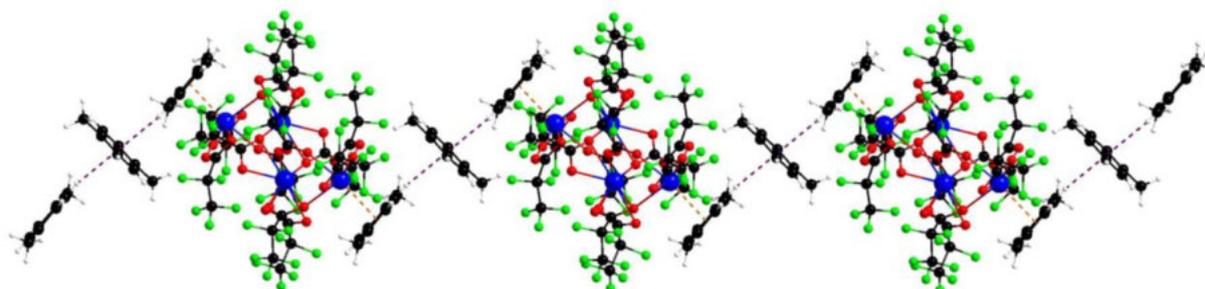


Abbildung 35: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **4**.

Zur besseren Übersicht ist in Abbildung 36 ein Ausschnitt aus der Festkörperstruktur dargestellt, in dem die einzelnen Ketten übereinander liegen. Zwischen den CF₃-Gruppen sowie den CF₃-Gruppen mit Wasserstoffatomen der Arene der übereinander liegenden Ketten bestehen schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen, die für den Zusammenhalt im Festkörper verantwortlich sind. Eine Verknüpfung in die dritte kristallographische Richtung erfolgt nicht.

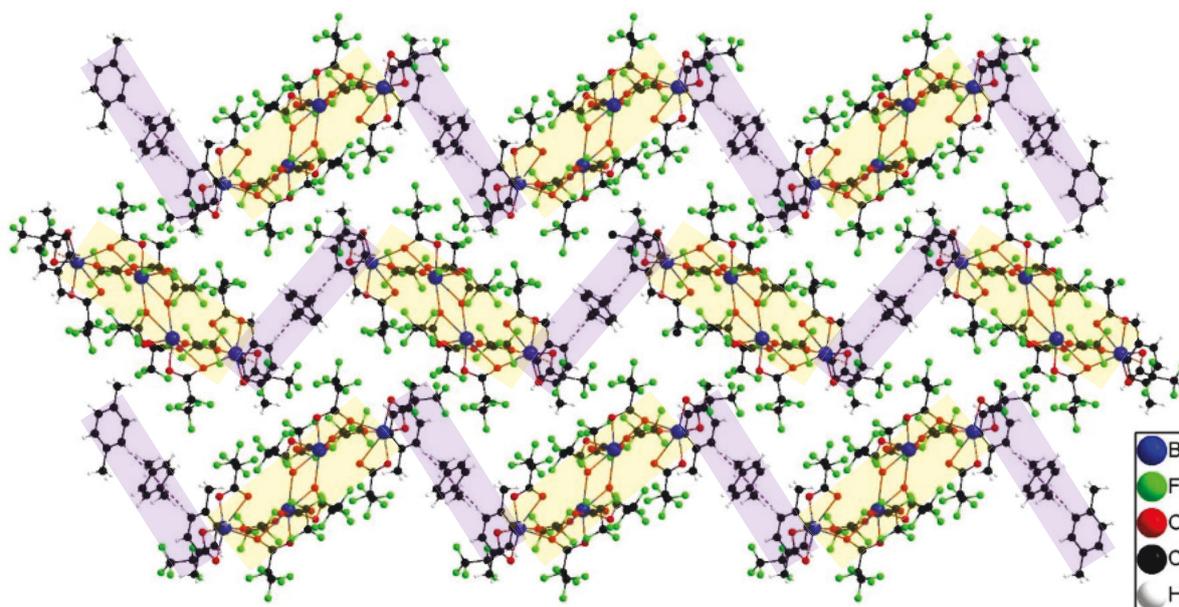


Abbildung 36: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **4**.

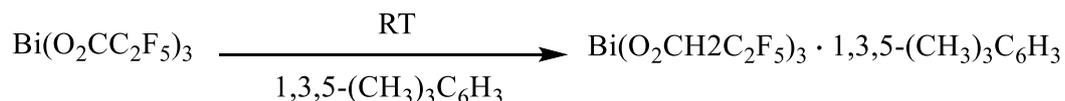
Das Bismut(III)-pentafluorpropionat-*p*-Xylol-Addukt wird analog zu dem Bismut(III)-trifluoracetat-*p*-Xylol-Addukt von B. Kugel^[4] in einer Solvatisierungsreaktion bei Raumtemperatur synthetisiert. Formal handelt es sich bei beiden Verbindungen um ein Tetramer, welches aus vier Bismut(III)-carboxylat-Einheiten besteht. In beiden Fällen werden in dem Festkörper zick-zack-artige endlose Ketten gebildet. Im Gegensatz zu dem Bismut(III)-trifluoracetat-Analogon erfolgt die Verknüpfung der Tetramere bei **4** durch C–H··· π -Wechselwirkungen zwischen *p*-Xylol-Molekülen. Eine mögliche Erklärung für diesen Unterschied kann durch den Vergleich der Bindungssituationen der koordinierten Bismutatome gefunden werden. Bei **4** ist die Bismut··· π -Wechselwirkung mit einer Länge von 2,739(7) Å relativ stark, was durch eine größere *ringslippage* und die daraus resultierende η^3 -Koordination kompensiert wird. Bei dem Bismut(III)-trifluoracetat-*p*-Xylol-Addukt weist diese Wechselwirkung eine Länge von 2,846(7) Å auf, wodurch eine η^6 -Koordination des Bismutatoms möglich wird, was wiederum einen Einfluss auf die gesamte Festkörperstruktur hat. Als eine logische Schlussfolgerung aus diesem Vergleich kann die Tendenz genannt werden, dass Bismut(III)-carboxylate in Kombination mit *p*-Xylol dazu neigen, bei genannten Reaktionsbedingungen ähnliche zick-zack-förmige Struktur motive zu ergeben.

Tabelle 20: Ausgewählte Winkel in **4**. Symmetrie-Codierung: (i) 1-x, 1-y, 1-z.

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
O1–Bi1–O2	49,9(4)	O8–Bi2–O10	82,3(4)
O1–Bi1–O3	78,7(4)	O8–Bi2–O11	75,5(4)
O1–Bi1–O4	128,5(4)	O8–Bi2–O12	78,9(4)
O1–Bi1–O5	75,4(4)	O1–C1–O2	123,2(14)
O1–Bi1–O6	117,2(4)	O3–C4–O4	124,4(18)
O1–Bi1–O7	75,6(4)	O5–C7–O6	122,9(15)
O1–Bi1–O9	140,0(4)	O7–C10–O8	131,4(15)
O1–Bi1–O2 ⁱ	107,8(4)	O9–C13–O10	122,7(14)
O8–Bi2–O6	80,8(4)	O11–C16–O12	122,5(15)
O8–Bi2–O9	76,8(4)		

3.2.3 $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3 \cdot (1,3,5\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)$ (**5**)

Das Bismut(III)-pentafluorpropionat-Mesitylen-Addukt, $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3 \cdot (1,3,5\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)$ (**5**), kann in einer Umsetzung von Bismut(III)-pentafluorpropionat mit Mesitylen erhalten werden. Nach vier Tagen können aus der farblosen Lösung farblose kleine Blöcke von **5** erhalten werden.



Reaktionsgleichung 9: Synthese von **5**.

Einkristalle von **5**, die für die physikalisch-chemische Charakterisierung verwendet werden können direkt aus der Mutterlösung erhalten werden.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Das Vorliegen einer Aren-Komponente in der Verbindung kann mit den Banden der $\nu(\text{C-H})$ -Valenzschwingungen^[117] im Wellenzahlbereich zwischen 3019 cm^{-1} und 2868 cm^{-1} belegt werden. Die intensiven Banden der asymmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingungen^[4, 10, 108-116] bei 1689 cm^{-1} , 1663 cm^{-1} und der symmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingung^[4, 10, 108-116] bei 1419 cm^{-1} zeugen von der Anwesenheit des Carboxylat-Restes in der Verbindung. Durch einen Vergleich mit dem Spektrum des reinen Bismut(III)-pentafluorpropionats ist ersichtlich, dass die Banden der asymmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingungen um 37 cm^{-1} und 63 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben sind. Das lässt sich mit der Koordination der Mesitylen-Moleküle an die Bismutatome und der damit verbundenen Stärkung der C-O-Bindungen erklären. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache sprechen die zwei Wellenzahldifferenzen zwischen der asymmetrischen und der symmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingung von 270 cm^{-1} und 244 cm^{-1} sowohl für zweizählig chelatisierende^[10, 112, 127-130], als auch für zweizählig verbrückende^[10, 112, 127-130] Pentafluorpropionat-Liganden. Eine erfolgreiche Koordination des 1,3,5-Trimethylbenzols kann durch die um 6 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschobene Bande der $\text{C}_r\text{-C}_r$ -Streckschwingung^[158], bei 1602 cm^{-1} verfolgt werden. Die Banden der C-F-Valenzschwingungen^[4, 10, 108-116] sind bei 1325 cm^{-1} , 1213 cm^{-1} , 1159 cm^{-1} und 1029 cm^{-1} zu finden. Außerdem ist in dem Fingerprint-Bereich die Bande der C-H-Deformationsschwingung^[117] (855 cm^{-1}) eines 1,3,5-trisubstituierten Aromaten, was die

Anwesenheit von Mesitylen verdeutlicht, sowie die O–C–O-Deformationsschwingung^[4, 10, 108-116] (733 cm^{-1}) des Pentafluorpropionat-Liganden zu finden. Das Raman-Spektrum weist im Wellenzahlbereich von 3000 cm^{-1} gut ausgeprägte Linien der $\nu(\text{C-H})$ -Valenzschwingungen^[117] des Arens auf. Die asymmetrische und die symmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingungen^[4, 10, 108-116] sind mit den Linien bei 1671 cm^{-1} , 1416 cm^{-1} sowie 1385 cm^{-1} vertreten. Die $\text{C}_r\text{-C}_r$ -Streckschwingung des Mesitylens^[158] ist mit einer sehr schwachen Linie bei 1599 cm^{-1} vertreten. Die C–F-Valenzschwingungen^[4, 10, 108-116] sind in Form von schwachen Linien bei 1302 cm^{-1} , 1217 cm^{-1} und 1183 cm^{-1} vertreten. Die vergleichsweise starke Linie bei 850 cm^{-1} , die von der C–H-Deformationsschwingung^[117] des Arens rührt, bestätigt das Vorliegen von Mesitylen. Mit der O–C–O-Deformationsschwingung^[4, 10, 108-116] bei 743 cm^{-1} kann schließlich auf den Pentafluorpropionat-Liganden geschlossen werden. Zusätzlich belegen die Linien der Bi–O-Schwingungen^[4, 131-132, 143-146, 157] und der O–Bi–O-Schwingungen^[4, 131-132, 143-146, 157] bei 511 cm^{-1} , 452 cm^{-1} , 358 cm^{-1} , 280 cm^{-1} und 235 cm^{-1} die Koordination des Pentafluorpropionat-Liganden an das Bismutatatom. Schließlich können die stärksten Linien bei 158 cm^{-1} und 90 cm^{-1} den Gittermoden^[4] zugeordnet werden.

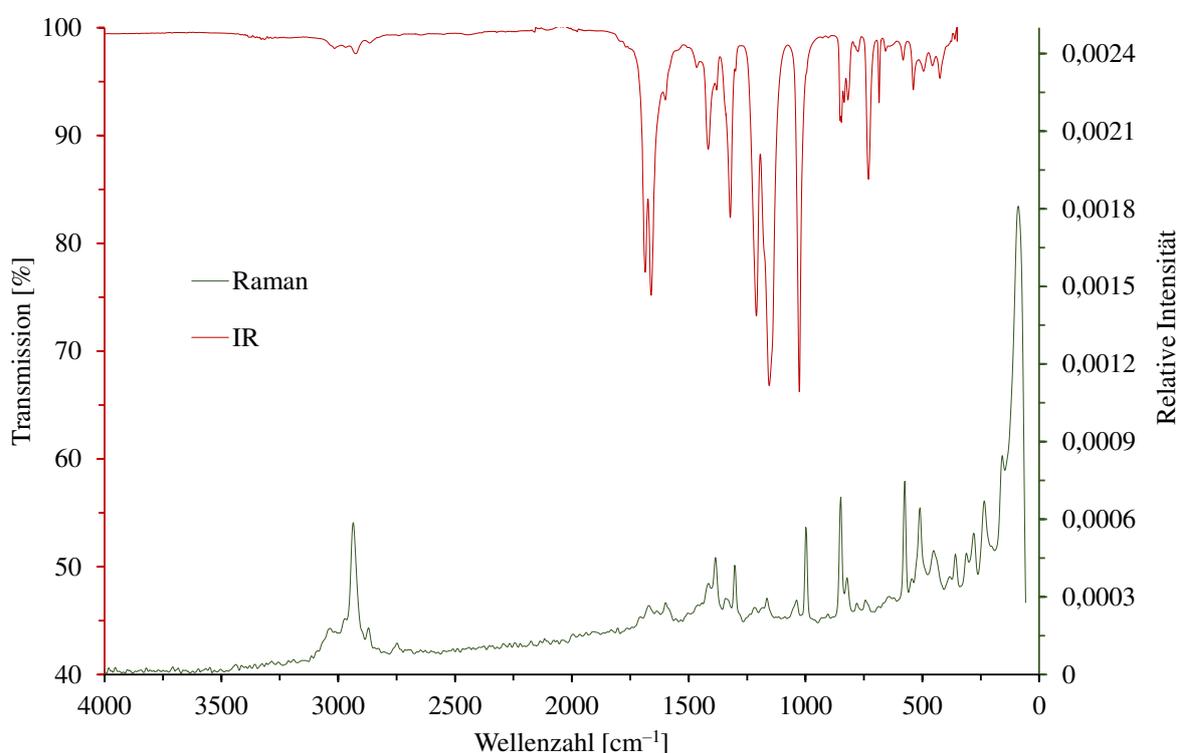


Abbildung 37: IR- und Raman-Spektrum von 5.

Kristallstrukturbestimmung

Die Auswahl geeigneter Einkristalle erfolgt unter einem Polarisationsmikroskop in einem Schutzgasstrom aus Stickstoff. Das Röntgenstrahlbeugungsexperiment wird bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Mit den erhaltenen Daten kann die Struktur mit den direkten Methoden und anschließend sukzessiven Differenzfouriersynthese-Zyklen gelöst werden. Die thermischen Auslenkungsparameter von zwei Fluoratomen werden mit dem „ISOR“-Befehl verfeinert. Das Mono-Aren-Addukt des Bismut(III)-pentafluorpropionats mit Mesitylen kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit $a = 26,737(5)\text{ \AA}$, $b = 10,016(2)\text{ \AA}$, $c = 21,033(4)\text{ \AA}$, $\beta = 118,77(3)^{\circ}$ und $Z = 8$. Alle relevanten Einzelheiten zur Lösung der Kristallstruktur von **5** können in Tabelle 21 gefunden werden.

Die asymmetrische Einheit von **5** beinhaltet ein Bismut(III)-pentafluorpropionat-Molekül und ein an das Bismutatom koordinierendes Mesitylen-Molekül (Abbildung 38). Die Bi–O-Abstände liegen im Bereich zwischen $2,201(5)\text{ \AA}$ und $3,527(6)\text{ \AA}$.

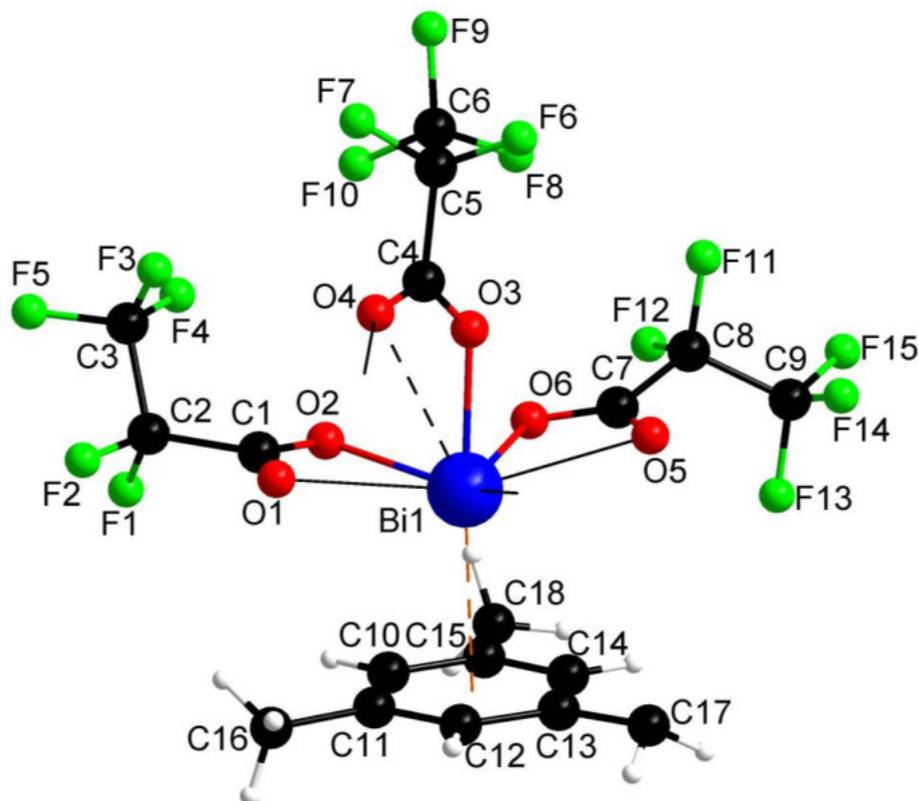


Abbildung 38: Gewählte asymmetrische Einheit von **5**.

Tabelle 21: Daten zur Strukturbestimmung von **5**.

Verbindung	Bi(O ₂ CC ₂ F ₅) ₃ · (1,3,5-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₃)
Empirische Formel	BiO ₆ C ₁₈ F ₁₅ H ₁₂
molare Masse [g·mol ⁻¹]	818,26
Kristallhabitus, -farbe	Plättchen, farblos
Kristallabmessungen [mm]	0,28 · 0,13 · 0,03
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Gitterparameter	$a = 26,737(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 10,016(2) \text{ \AA}$ $\beta = 118,77(3)^\circ$ $c = 21,033(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [\AA^3]	4937(2)
Zahl der Formeleinheiten	8
berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	2,202
Messtemperatur [K]	173
Messgerät	STOE IPDS
Strahlung und Wellenlänge [\AA]	Mo-K α , $\lambda = 0,71073$
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	7,289
Absorptionskorrektur-Methode	Semiempirisch $T_{\min} = 0,235$, $T_{\max} = 0,811$
F(000)	3088
Messbereich θ [°]	1,738 bis 24,998
Indexgrenzen	$-31 \leq h \leq 31$ $-11 \leq k \leq 11$ $-24 \leq l \leq 25$
Gemessene Reflexe	18262
Unabhängige Reflexe	4331
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3803
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	4331 / 12 / 364
max. <i>shift/s. u.</i>	0,000
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^{a, b}	$R_1 = 0,0428$, $wR_2 = 0,0900$
R-Werte [alle Daten] ^{a, b}	$R_1 = 0,0522$, $wR_2 = 0,0939$
GooF ^c	1,227
Wichtungsschema	$a = 0,0289$, $b = 31,9166$
Restelektronendichte (max.; min.) [e. \AA^3]	1,101; -0,847
Vollständigkeit [%]	100

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR_2 = \frac{\{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}}{w}, w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P) \quad (P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3)$$

$$\text{GooF} = S = \frac{\{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2\}^{1/2}}{(m - n)}, m = \text{Zahl der Reflexe}, n = \text{Zahl der Parameter.}$$

Zwei der Pentafluorpropionat-Liganden sind zweizählig chelatisierend, während der dritte Ligand eine verbrückende Funktion zu dem Bismutatombi Bi1^i aufweist und kann deshalb als zweizählig verbrückend des *Z,Z*-Typs eingestuft werden. **5** liegt als Dimer aus Bismut(III)-pentafluorpropionat und durch Inversion gebildetes Bismut(III)-pentafluorpropionat vor. In der dimeren Einheit sind beide Pentafluorpropionat-Moleküle durch zwei Pentafluorpropionat-Liganden verbrückt (Abbildung 39).

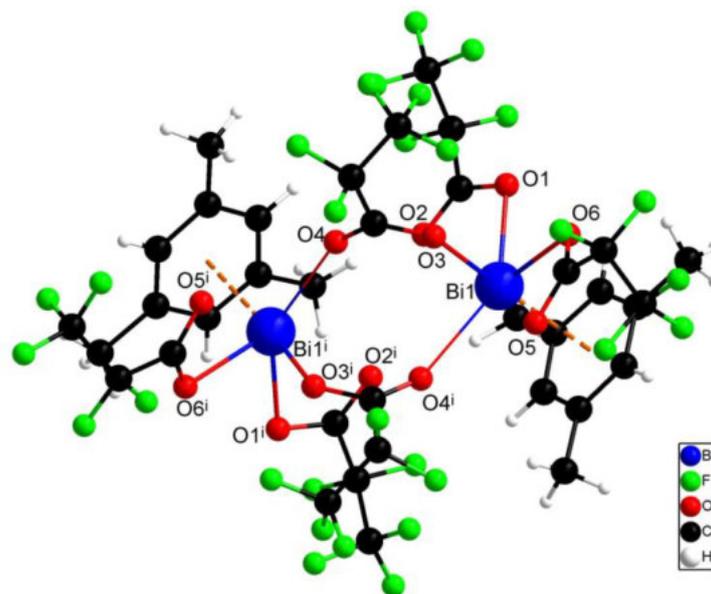


Abbildung 39: Dimere Einheit von **5**. Symmetrie-Codierung: (i) $1-x, y, 0,5-z$.

Die Bismut–Sauerstoff-Abstände in **5** liegen zwischen 2,201 Å und 3,527 Å. Die Betrachtung der Koordinationsumgebung ergibt unter der Einbeziehung der Bismut $\cdots\pi$ -Aren-Wechselwirkung eine Einteilung in drei kleine, vier mittelgroße und einen großen Bismut–Sauerstoff-Abstand, womit sich die Koordinationszahl zu 3+4+1 bestimmen lässt. Damit entspricht die Koordinationsumgebung von Bismut einer unregelmäßigen geometrischen Figur. Die Reduktion der Koordinationsumgebung auf kleine und mittelgroße Bismut–Sauerstoff-Abstände (KZ: 3+4) ergibt einen Koordinationspolyeder, der mit dem Aren-Schwerpunkt als einer der Eckpunkte einer verzerrt pentagonalen Bipyramide entspricht. (Abbildung 40).

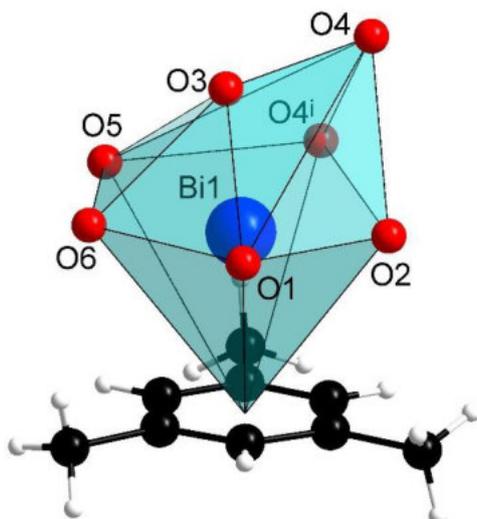


Abbildung 40: Koordinationspolyeder von Bi1 in **5**. Symmetrie-Codierung: (i) $1-x, y, 0,5-z$.

Für die Berechnung der Bindungsordnung^[89] für das Bismut(III)-Ion werden alle Bi–O-Abstände bis zu $3,82 \text{ \AA}$ verwendet. Alle dafür relevanten Bi–O-Abstände sind in Tabelle 22 angegeben. Die Berechnung der Bindungsordnung liefert einen Wert von 2,65, welcher erwartungsgemäß unterhalb von der idealen Bindungsordnung von 3 liegt. Dieser Sachverhalt kann mit der Bismut $\cdots\pi$ -Aren-Wechselwirkung erklärt werden, da diese bei der Berechnung nicht direkt berücksichtigt werden kann. Die Berechnung der Teilvalenz der Bismut $\cdots\pi$ -Aren-Wechselwirkung erfolgt durch die Differenzbildung aus der idealen Bindungsordnung von 3 und der Summe aller in Tabelle 22 angegebenen Teilvalenzen. Somit ergibt sich für die Teilvalenz der Bismut $\cdots\pi$ -Aren-Wechselwirkung in **5** ein Bindungsordnungsbeitrag von 0,35.

Der Abstand zwischen dem Bismutatomben und dem Mesitylen-Schwerpunkt, Bi–Cnt_{Ring} beträgt $2,800(3) \text{ \AA}$, was gut mit der zugewiesenen Bindungsordnung von 0,35 korreliert. Für die weitere Charakterisierung dieser Wechselwirkung wurde die *ring slippage* berechnet (Tabelle 23). Mit einem Abstand zwischen dem Bismutatomben und der besten Ebene des Mesitylen-Moleküls von $2,796(3) \text{ \AA}$ und zwischen dem Bismutatomben und dem Aren-Schwerpunkt, Bi–Cnt_{Ring} von $2,800(3) \text{ \AA}$ lässt sich eine *ring slippage* von $0,15 \text{ \AA}$ und ein α -Winkel von $3,1^\circ$ berechnen (siehe Tabelle 23).

Tabelle 22: Ausgewählte Bi–O-Abstände [\AA] und empirisch ermittelte Bindungsordnungen für die Bismut(III)-Ionen. Die Bismut $\cdots\pi$ -Aren-Wechselwirkungen werden bei der Berechnung nicht berücksichtigt.

Atompaar	Abstand	Valenz ^a
Bi1–O1	2,288(5)	0,568
Bi1–O2	2,656(6)	0,221
Bi1–O3	2,201(5)	0,710
Bi1–O4	3,527(6)	0,024
Bi1–O5	2,591(6)	0,261
Bi1–O6	2,258(5)	0,614
Bi1–O4 ⁱ	2,597(5)	0,257
	$\bar{\emptyset} = 2,59$	$\Sigma = 2,65$

^a Mit $r_0(\text{Bi–O}) = 2,068(9) \text{\AA}$ und $b = 0,389$.^[147] Symmetrie-Codierung: (i) 1–x, +y, 0,5–z.

Tabelle 23: Geometrische Parameter der Bismut $\cdots\pi$ -Aren-Bindungen **5**.

	$d(\text{Bi–C}_{\text{Ring}}) [\text{\AA}]$	$d(\text{Bi–E}_{\text{Ring}}) [\text{\AA}]$	$\text{ring slippage} [\text{\AA}]$	$\alpha [^\circ]$
Bi1/(C10–C15)	2,800(3)	2,796(3)	0,15	3,1

Neben der berechneten Teilvalenz liefern sowohl die angegebenen Abstände als auch die geringe Ringverschiebung inklusive des kleinen Winkels α erste Hinweise auf eine vergleichsweise starke nicht kovalente Wechselwirkung zwischen dem Bismutatome Bi1 und dem Aren. Die relativ kleine *ring slippage* ist außerdem anhand eines Vergleiches der einzelnen Abstände zwischen dem Bismutatome Bi1 und den Ring-Kohlenstoffatomen des Arens C10–C15 (Tabelle 24), die sich nur geringfügig unterscheiden zu erkennen. Insgesamt kann hierbei von einer η^6 -Koordination des Mesitylen-Moleküls an das Bismutatome gesprochen werden.

Die besten Ebenen durch die sechs Ring-Kohlenstoffatome der benachbarten Mesitylen-Moleküle verlaufen parallel, wobei die Arene gegeneinander verschoben sind. Die Aren-Mittelpunkte sind dabei mehr als $5,5 \text{\AA}$ voneinander entfernt, sodass es sich hierbei nicht um eine $\pi\cdots\pi$ -Wechselwirkung handelt. Eine für eine C–H $\cdots\pi$ -Wechselwirkung günstige Ausrichtung einer Methyl-Gruppe des Arens über dem Aren-Schwerpunkt des anderen Arens ist bei **5** ebenfalls nicht zu beobachten (Abbildung 41).

Tabelle 24: Atomabstände für die Beschreibung der intermolekularen Bismut $\cdots\pi$ -Aren-Wechselwirkungen in **5**.

Atompaar	Abstand [\AA]
Bi1–C10	3,066(7)
Bi1–C11	3,158(7)
Bi1–C12	3,188(7)
Bi1–C13	3,193(7)
Bi1–C14	3,101(8)
Bi1–C15	3,074(7)

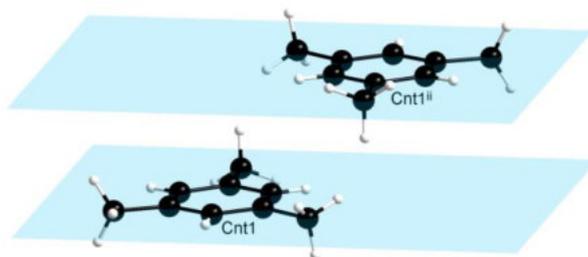
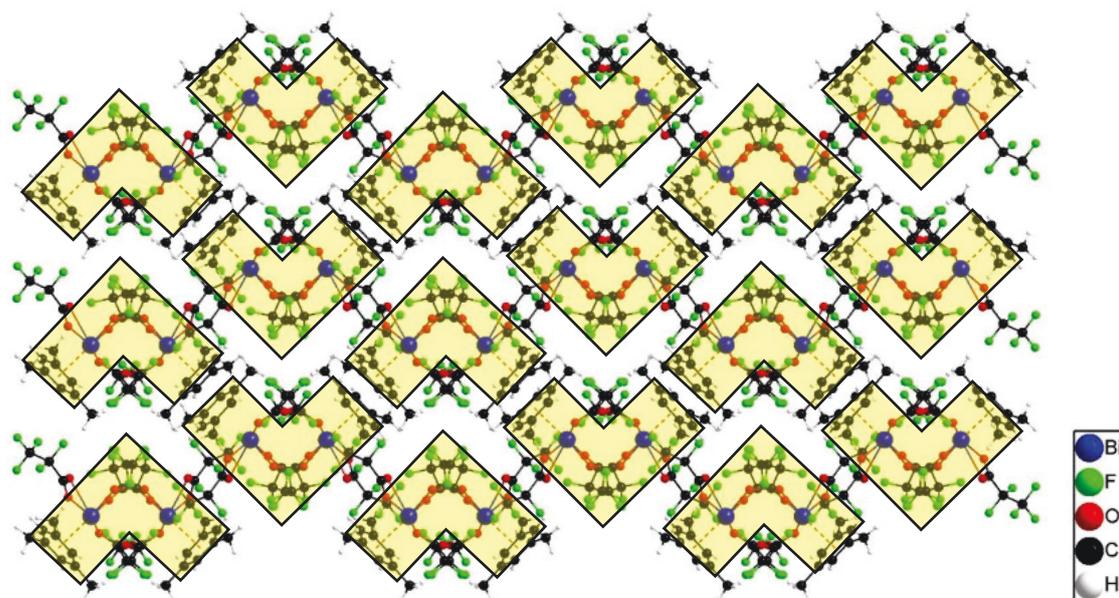


Abbildung 41: Darstellung der Ausrichtung der benachbarten Mesitylen-Moleküle in **5**. Symmetrie-Codierung: (ii) $1-x, -y, -z$.

Damit besteht **5** im Festkörper aus isolierten Bismut(III)-pentafluorpropionat-Mesitylen-Dimeren (Abbildung 42). Eine Verknüpfung zu einem dreidimensionalen Netzwerk, Schichten oder Ketten ist nicht vorhanden. Der Zusammenhalt ist ausschließlich durch sehr schwache Van-der-Waals-Kontakte zwischen den CF_3 -Gruppen der Pentafluorpropionat-Liganden und den Wasserstoffatomen der Mesitylen-Moleküle gegeben.

Abbildung 42: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **5**.

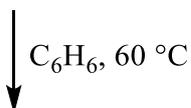
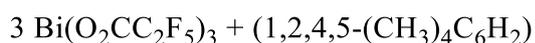
Während der Einsatz von Mesitylen in Kombination mit Bismut(III)-trifluoracetat^[159] im Festkörper das bereits von dem Bismut(III)-trifluoracetat-*p*-Xylol-Addukt, $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4 \cdot (1,4(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)$ bekannte Strukturmotiv aus kettenverknüpften verzweigten Oktameren ergibt^[4], liegt **5** im Festkörper in Form isolierter dimerer Einheiten vor. Auffällig ist, dass sowohl die Bismut $\cdots\pi$ -Aren-Bindungen mit 2,800(3) Å und 2,80(1) Å, als auch die Koordinationsart des Mesitylen-Moleküls mit η^6 in beiden Verbindungen so gut wie identisch sind. Der vorhandene strukturelle Unterschied kann damit auf die längeren Pentafluorpropionat-Liganden und die damit verbundenen Packungseffekte zurückgeführt werden.

Tabelle 25: Ausgewählte Winkel in **5**. Symmetrie-Codierung: (i) 1-x, +y, 0,5-z.

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
O1-Bi1-O2	52,70(19)	O1-Bi1-O6	76,3(2)
O1-Bi1-O3	82,0(2)	O1-C1-O2	125,2(7)
O1-Bi1-O4	83,00(19)	O3-C4-O4	128,8(7)
O1-Bi1-O4 ⁱ	144,9(2)	O5-C7-O6	123,6(8)
O1-Bi1-O5	127,4(2)		

3.2.4 $\{[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3]_3 \cdot (1,2,4,5\text{-(CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2) \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)\} \cdot 0,5(\text{C}_6\text{H}_6)$ (**6**)

Das gemischte Aren-Addukt von Bismut(III)-pentafluorpropionat mit Durol und Benzol als Aren-Komponenten, $\{[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3]_3 \cdot (1,2,4,5\text{-(CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2) \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)\} \cdot 0,5(\text{C}_6\text{H}_6)$ (**6**), kann aus der Umsetzung von Bismut(III)-pentafluorpropionat und Durol in Benzol gewonnen werden. Aus der klaren blassgelben Flüssigkeit können nach zwei Tagen kleine blassgelbe Blöcke von **6** zu erhalten werden.



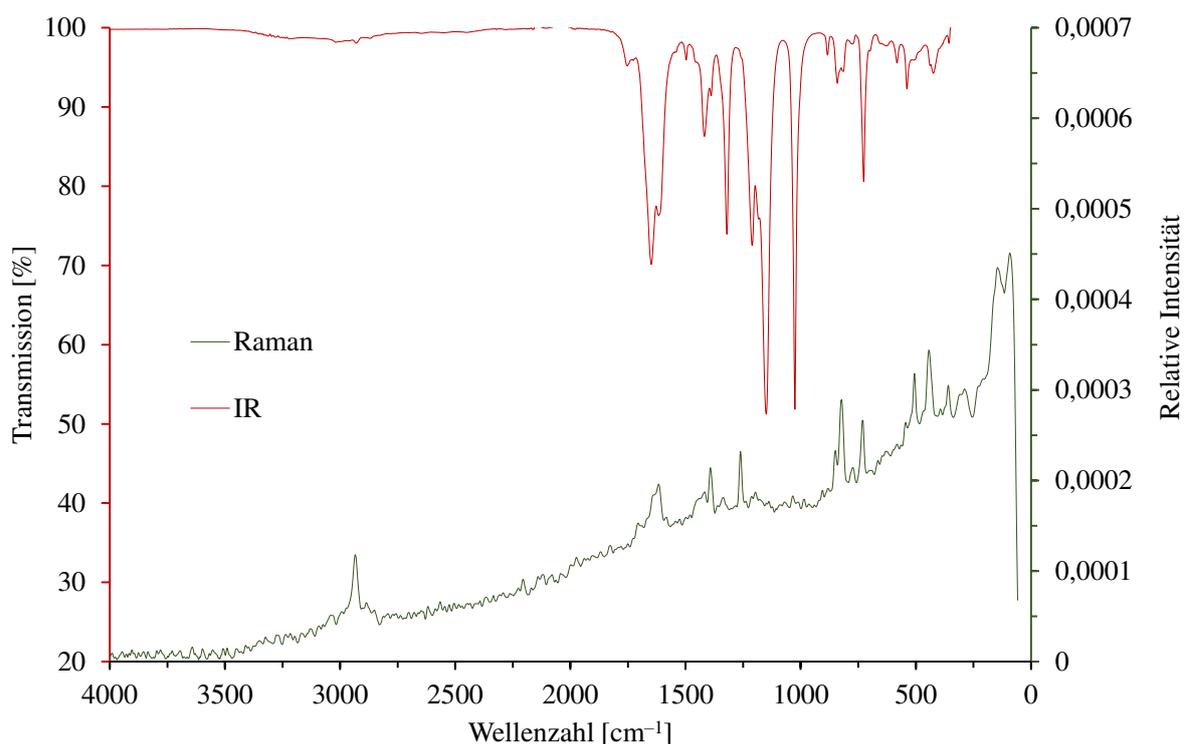
Reaktionsgleichung 10: Synthese von **6**.

Geeignete Kristalle für weitergehende kristallographische Untersuchungen konnten direkt aus der Mutterlösung erhalten werden.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Das IR-Spektrum weist in der Region zwischen 3022 cm^{-1} und 2872 cm^{-1} sehr schwache Banden der $\nu(\text{C-H})$ -Valenzschwingungen^[117] auf, was einen ersten Hinweis auf eine Aren-Komponente gibt. Der Pentafluorpropionat-Ligand lässt sich durch die Banden bei 1756 cm^{-1} , 1652 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} , 1421 cm^{-1} und 1392 cm^{-1} , der asymmetrischen und der symmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingungen^[4, 10, 108-116], die mittelstarke Bande der O-C-O-Deformationsschwingung^[4, 10, 108-116] bei 729 cm^{-1} , die starken bis sehr starken Banden der C-F-Valenzschwingungen^[4, 10, 108-116] bei 1323 cm^{-1} , 1214 cm^{-1} , 1153 cm^{-1} und 1028 cm^{-1} sowie die Bande der C-H-Deformationsschwingung^[117] bei 844 cm^{-1} nachweisen. Die Subtraktion der Wellenzahlen der symmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingungen von den Wellenzahlen der asymmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingungen ergeben Werte von 231 cm^{-1} und 199 cm^{-1} . Beide Werte liegen in einer Größenordnung, die für verbrückende Pentafluorpropionat-Liganden spricht. Im Vergleich mit dem Spektrum des Bismut(III)-pentafluorpropionats ist die intensivste Bande der asymmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingung um 26 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben, was für eine Stärkung dieser Bindung spricht. Diese Beobachtung

lässt mit der Addukt-Bildung zwischen dem Bismut(III)-pentafluorpropionat und dem Aren erklären. Sowohl die Anwesenheit des 1,2,4,5-Tetramethylbenzols kann mit Hilfe dieses IR-Spektrums nachgewiesen werden. Durch einen Vergleich der Lagen der Banden der C_r-C_r-Streckschwingung^[160] des Arens in **6** (1500 cm⁻¹) mit dem Spektrum des reinen 1,2,4,5-Tetramethylbenzols (1503 cm⁻¹)^[160] kann diese Bande aufgrund ihrer Lage eindeutig dem Durol zugeordnet werden. Ein weiteres Indiz für das Vorliegen von Durol liefert die schwache Bande eines Arens mit einem 1,2,4,5-Substitutionsmuster^[117] bei 887 cm⁻¹. Im Bereich hoher Wellenzahlen des Raman-Spektrums befindet sich eine mittelstarke Linie der ν(C-H)-Streckschwingung^[117] bei 2934 cm⁻¹, die dem 1,2,4,5-Tetramethylbenzol zugeordnet werden kann. Die asymmetrischen und die symmetrischen ν(C-O)-Valenzschwingungen des Carboxylat-Restes sind mit Linien bei 1706 cm⁻¹, 1617 cm⁻¹, 1417 cm⁻¹ und 1392 cm⁻¹ vertreten. Die sehr schwachen bis mittelstarken Linien der C-F-Valenzschwingungen^[4, 10, 108-116] befinden sich zwischen 1336 cm⁻¹ und 1197 cm⁻¹. Die O-C-O-Deformationsschwingung^[4, 10, 108-116] und die C-H-Deformationsschwingung^[117] eines Arens mit einem 1,2,4,5-Substitutionsmuster^[117] sind in dem Raman-Spektrum bei 850 cm⁻¹ sowie 731 cm⁻¹ zu finden. Ergänzend zu dem IR-Spektrum können dem Raman-Spektrum Hinweise zu einer Koordination der Pentafluorpropionat-Liganden an die Bismutatome entnommen werden. Im Bereich der niedrigeren Wellenzahlen sind zusätzlich die Bi-O- und die O-Bi-O-Schwingungen^[4, 131-132, 143-146, 157] bei 506 cm⁻¹, 443 cm⁻¹, 359 cm⁻¹ und 289 cm⁻¹, welche eindeutige Hinweise für die genannte Koordination liefern, zu beobachten. Die Gittermoden^[4] sind in Form von zwei der intensivsten Linien bei 145 cm⁻¹ und 92 cm⁻¹ in dem Spektrum vertreten.

Abbildung 43: IR- und Raman-Spektrum von **6**.

Kristallstrukturbestimmung

Die Wahl eines geeigneten Einkristalls für das Röntgenstrahlbeugungsexperiment erfolgt unter einem Polarisationsmikroskop im perfluorierten Öl, in einem Stickstoffstrom, der sowohl das Schmelzen der Kristalle als auch deren Zersetzung an Luft verhindert. Die Messung wird bei -100 °C durchgeführt. Bei der Auswertung der erhaltenen Werte, können die Positionen aller Schweratome mittels Direkter Methoden ermittelt werden. Die Positionen aller Nicht-Wasserstoffatome können anschließend mit sukzessiven Differenzfouriersynthesen ermittelt werden. Bei der Verfeinerung der Strukturlösung werden einige „SADI-, RIGU-, sowie DFIX“-Befehle verwendet um einen physikalisch sinnvollen Strukturlösungsvorschlag erhalten zu können. Die thermischen Auslenkungsparameter der Fluoratome konnten weder durch eine Fehlordnung-Untersuchung, noch den „ISOR“-Befehl zufriedenstellend behandelt werden. **6** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P1$ mit $a = 12,079(2)\text{ Å}$, $b = 14,477(3)\text{ Å}$, $c = 21,459(4)\text{ Å}$, $\alpha = 75,07(3)^\circ$, $\beta = 87,59(3)^\circ$, $\gamma = 72,97(3)^\circ$ und $Z = 2$. Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung von **6** können Tabelle 26 entnommen werden.

Tabelle 26: Daten zur Strukturbestimmung von **6**.

Verbindung	{[Bi(O ₂ CC ₂ F ₅) ₃] ₃ · (1,2,4,5-(CH ₃) ₄ C ₆ H ₂) · (C ₆ H ₆)} · 0,5(C ₆ H ₆)
Empirische Formel	Bi ₃ O ₁₈ C ₄₆ F ₄₅ H ₂₃
molare Masse [g·mol ⁻¹]	2345,58
Kristallhabitus, -farbe	Würfel, gelb
Kristallabmessungen [mm]	1,0 · 0,8 · 0,7
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1
Gitterparameter	<i>a</i> = 12,079(2) Å <i>α</i> = 75,07(3)° <i>b</i> = 14,477(3) Å <i>β</i> = 87,59(3)° <i>c</i> = 21,459(4) Å <i>γ</i> = 72,97(3)°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3464,8(14)
Zahl der Formeleinheiten	2
berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	2,211
Messtemperatur [K]	173
Messgerät	STOE IPDS
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo- <i>K</i> _α , λ = 0,71073
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	7,782
Absorptionskorrektur-Methode	Semiempirisch
F(000)	2152
Messbereich θ [°]	1,522 bis 24,999
Indexgrenzen	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Gemessene Reflexe	26808
Unabhängige Reflexe	12207
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	10964
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	12207 / 176 / 1013
max. <i>shift</i> /s. u.	0,273
<i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)] ^{<i>a, b</i>}	<i>R</i> ₁ = 0,0804, <i>wR</i> ₂ = 0,2095
<i>R</i> -Werte [alle Daten] ^{<i>a, b</i>}	<i>R</i> ₁ = 0,0879, <i>wR</i> ₂ = 0,2186
<i>Goof</i> ^{<i>c</i>}	1,115
Wichtungsschema	<i>a</i> = 0,1226, <i>b</i> = 24,8335
Restelektronendichte (max.; min.) [e. Å ³]	3,235; -3,234
Vollständigkeit [%]	99,9

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR_2 = \frac{\{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}}{w}, w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P) \quad (P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3)$$

$$\text{Goof} = S = \frac{\{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2\}^{1/2}}{(m - n)}, m = \text{Zahl der Reflexe}, n = \text{Zahl der Parameter.}$$

Die asymmetrische Einheit von **6** besteht aus drei Bismut(III)-pentafluorpropionat-Molekülen, einem Durol-, einem Benzol- und einem halben Benzol-Molekül (Abbildung 44). Das terminale Bismutatome Bi3 wird von einem 1,2,4,5-Tetramethylbenzol-Molekül koordiniert, während das Bismutatome Bi1 von einem Benzol-Molekül koordiniert wird. Das zweite Benzol-Molekül, welches nur zur Hälfte zu der gewählten asymmetrischen Einheit gehört, geht eine C–H \cdots π -Wechselwirkung mit dem Durol-Molekül ein.

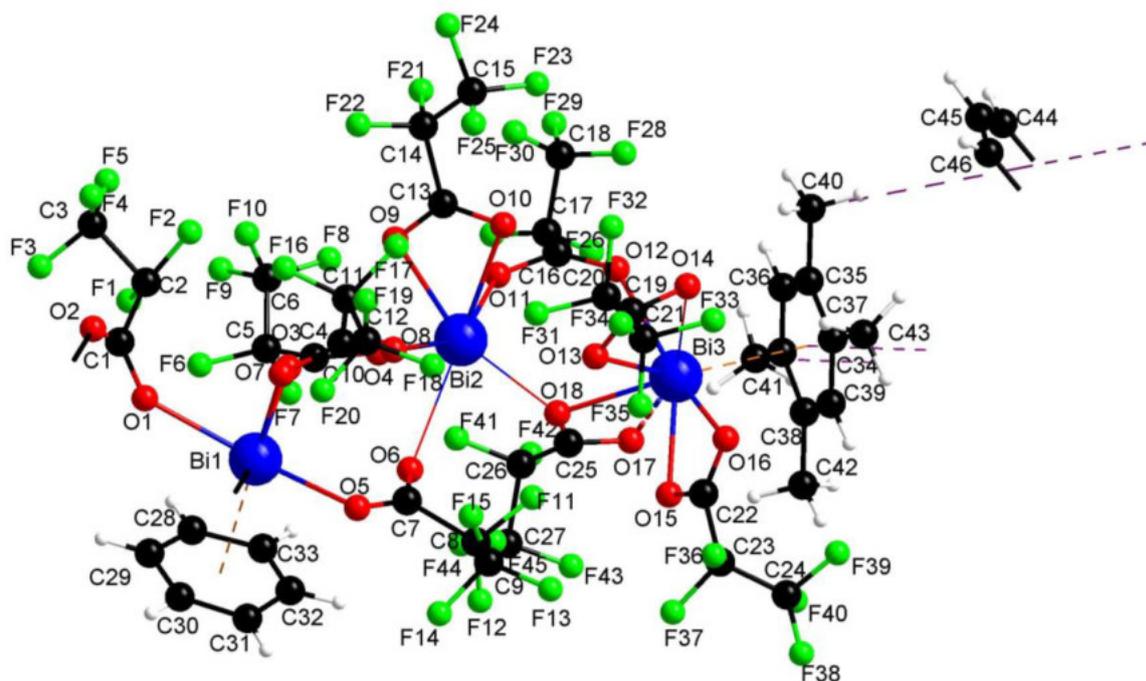


Abbildung 44: Gewählte asymmetrische Einheit von **6**.

Die asymmetrische Einheit enthält insgesamt neun Pentafluorpropionat-Liganden, von denen zwei zweizählig chelatisierend, zwei weitere dreizählig verbrückend und fünf zweizählig verbrückenden des *Z,Z*-Typs sind. Das Bismutatome Bi1 ist durch drei Pentafluorpropionat-Liganden mit dem Bismutatome Bi2 und durch einen weiteren Pentafluorpropionat-Liganden mit dem symmetrieäquivalenten Bismutatome Bi1ⁱ verbrückt. Das Bismutatome Bi2 ist durch einen zweizählig verbrückend Pentafluorpropionat-Liganden des *Z,Z*-Typs und zwei dreizählig verbrückende Pentafluorpropionat-Liganden mit dem Bismutatome Bi3 verbrückt.

Die Atomabstände zwischen den Bismut- und den Sauerstoffatomen liegen für das Bismutatome Bi1 im Bereich von 2,173(9) Å bis 3,419(10) Å, für das Bismutatome Bi2 zwischen 2,210(10) Å und 3,583(11) Å sowie für das Bismutatome Bi3 zwischen 2,306(10) Å und 2,661(17) Å. Das Bismutatome Bi2 weist zusätzlich einen Bi–F-Kontakt mit einem Atomabstand von 3,583(11) Å auf. Bei der Betrachtung der einzelnen Bi–O-Bindungslängen lässt sich eine Einteilung in

kleine und große Bi–O-Atomabstände für das Bismutatome Bi1, in klein, mittelgroß und groß für das Bismutatome Bi2 sowie klein und mittelgroß für das Bismutatome Bi3 vornehmen. Der Einteilung entsprechend ergibt sich für das Bismutatome Bi1 die Koordinationszahl von 4+1+2, für das Bismutatome Bi2 die Koordinationszahl 3+5+3 und für das Bismutatome Bi3 die Koordinationszahl 3+4. Die Bestimmung der Koordinationspolyeder erfolgt unter Berücksichtigung der primären und sekundären Koordinationssphären. Bei den Bismutatomen Bi1 und Bi3 werden die Aren-Schwerpunkte als Eckpunkte der Koordinationspolyeder verwendet. Durch die unterschiedliche Koordinationsumgebung der einzelnen Bismutatome ergeben sich als Koordinationspolyeder entsprechend unregelmäßige geometrische Figuren, welche in Abbildung 45 zu sehen sind.

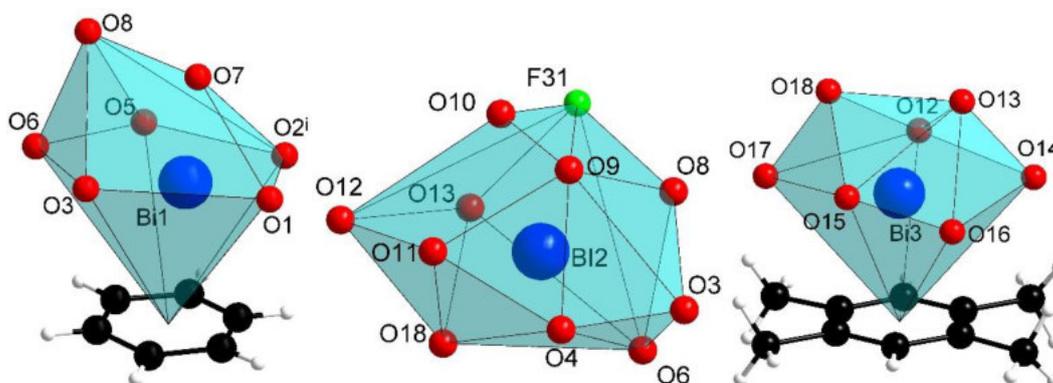


Abbildung 45: Koordinationspolyeder von Bi1, Bi2 und Bi3 in **6**. Symmetrie-Codierung:
(i) $2-x, -y, 1-z$.

Für weiterführende Beschreibung der vorliegenden Bindungsverhältnisse der Bismut(III)-Ionen werden die zugehörigen Bindungsordnungen berechnet (Tabelle 27). Die Berechnung der Bindungsordnung erfolgt hier nach Brown und Altermatt^[89], wobei die aktuellen r_0 -, sowie b -Werte für Bi–O^[147]- und Bi–F^[138]-Bindungen verwendet werden. Die erhaltene Bindungsordnung für das Bismutatome Bi1 beträgt 2,79 und liegt damit etwas unter dem Idealwert von 3. Dies lässt sich mit der Bismut $\cdots\pi$ -Aren-Wechselwirkung erklären, die nicht für die Berechnung der Bindungsordnung verwendet wurde. Diese Wechselwirkung trägt also mit 0,21 zu der Summe der Teilvalenzen von Bi1. Das Bismutatome Bi2 weist eine Bindungsordnung von 3,15 und liegt damit über dem Idealwert von 3. Dies wiederum lässt sich mit der dichter besetzten Koordinationsumgebung erklären. Zuletzt wird die Bindungsordnung von dem Bismutatome Bi3 berechnet. Mit einem Wert von 2,56 liegt diese deutlich unter dem Idealwert. Ebenso wie für das Bi³⁺-Ion gilt auch für das Bi³⁺-Ion als Erklärung für die geringere Bindungsordnung die Tatsache, dass bei der Berechnung die Bismut $\cdots\pi$ -Aren-

Wechselwirkung nicht berücksichtigt wird. Die Teilvalenz für diese Wechselwirkung von 0,44 ergibt sich als Differenz zum Idealwert von 3 und ist erwartungsgemäß höher als die analoge Teilvalenz bei dem Bismutatome Bi1. Der Unterschied kommt durch die höhere Basizität des Durol-Moleküls im Vergleich zum Benzol-Molekül und damit einer stärkeren Wechselwirkung und entsprechend kürzerem Bi–Aren-Abstand zu Stande.

Tabelle 27: Ausgewählte Bi–O- und Bi–F-Abstände [Å] und empirisch ermittelte Bindungsordnungen für die Bismut(III)-Ionen.

Atompaar	Abstand	Valenz ^a	Atompaar	Abstand	Valenz ^{a,b}	Atompaar	Abstand	Valenz ^a
Bi1–O1	2,415(10)	0,41	Bi2–O3	3,316(12)	0,04	Bi3–O12	2,471(10)	0,35
Bi1–O2 ⁱ	2,236(9)	0,65	Bi2–O4	2,210(10)	0,69	Bi3–O13	2,309(9)	0,54
Bi1–O3	2,525(10)	0,31	Bi2–O6	2,702(12)	0,20	Bi3–O14	2,643(11)	0,23
Bi1–O5	2,273(10)	0,59	Bi2–O8	2,609(11)	0,25	Bi3–O15	2,306(10)	0,54
Bi1–O6	3,105(15)	0,07	Bi2–O9	2,291(9)	0,56	Bi3–O16	2,547(10)	0,29
Bi1–O7	2,173(9)	0,76	Bi2–O10	2,536(10)	0,30	Bi3–O17	2,661(17)	0,22
Bi1–O8	3,419(10)	0,03	Bi2–O11	2,218(11)	0,68	Bi3–O18	2,439(13)	0,39
			Bi2–O12	3,572(10)	0,02			
			Bi2–O13	2,754(8)	0,17			
			Bi2–O18	2,662(13)	0,22			
			Bi2–F31	3,583(11)	0,01			
Ø = 2,45 Σ = 2,79			Ø = 2,77 Σ = 3,15			Ø = 2,48 Σ = 2,56		

^a Mit $r_0(\text{Bi–O}) = 2,068(9) \text{ \AA}$ und $b = 0,389$,^[147] ^b Mit $r_0(\text{Bi–F}) = 1,99(9) \text{ \AA}$ und $b = 0,37$.^[138] Symmetrie-Codierung: (i) 2–x, –y, 1–z.

Um die Bindungssituation der Bismutatome Bi1 und Bi3 hinsichtlich der Bismut... π -Aren-Wechselwirkung zu charakterisieren, wird die jeweilige *ring slippage* berechnet (Tabelle 28). Für das Bismutatome Bi1 ist eine *ring slippage* von 0,29 Å mit einem Winkel α von 5,6° festzustellen. Die Differenz der Abstände zwischen dem Bismutatome Bi1 und den Ring-Kohlenstoffatomen des Arens liegt im Bereich von ca. 0,24 Å. Damit lässt sich eine η^3 -Koordination des Benzol-Moleküls bestimmen. Mit einer *ring slippage* von 0,18 Å, einem Winkel α von 3,8° sowie einer vergleichsweise geringen Streuung der Bi–C_{Ring}-Abstände, kann von einer η^6 -Koordination des Bismutatoms durch das Benzol-Molekül ausgegangen werden.

Tabelle 28: Geometrische Parameter der Bismut $\cdots\pi$ -Aren-Bindungen und Abstände der Kohlenstoffatome der Methylgruppen zu den entsprechenden Aren-Ringen mit *ring slippage* und Winkel α in **6**.

	$d(\text{Bi}-\text{Cnt}_{\text{Ring}})$ [Å]	$d(\text{Bi}-\text{E}_{\text{Ring}})$ [Å]	<i>ring slippage</i> [Å]	α [°]
Bi1/(C28-C33)	2,919(7)	2,905(7)	0,29	5,6
Bi3/(C34-C39)	2,774(6)	2,768(6)	0,18	3,8

Die Bismutatome Bi1 und Bi1ⁱ werden durch zwei zweizählig verbrückende Pentafluorpropionat-Liganden des *Z,Z*-Typs zu einem Hexamer verknüpft, wobei das Hexamer durch eine Inversion des Trimers gebildet wird. Diese hexamere Einheit besteht nun aus sechs Bismutatomen, wobei die terminalen Bismutatom jeweils von einem Durol-Molekül koordiniert werden (Abbildung 46).

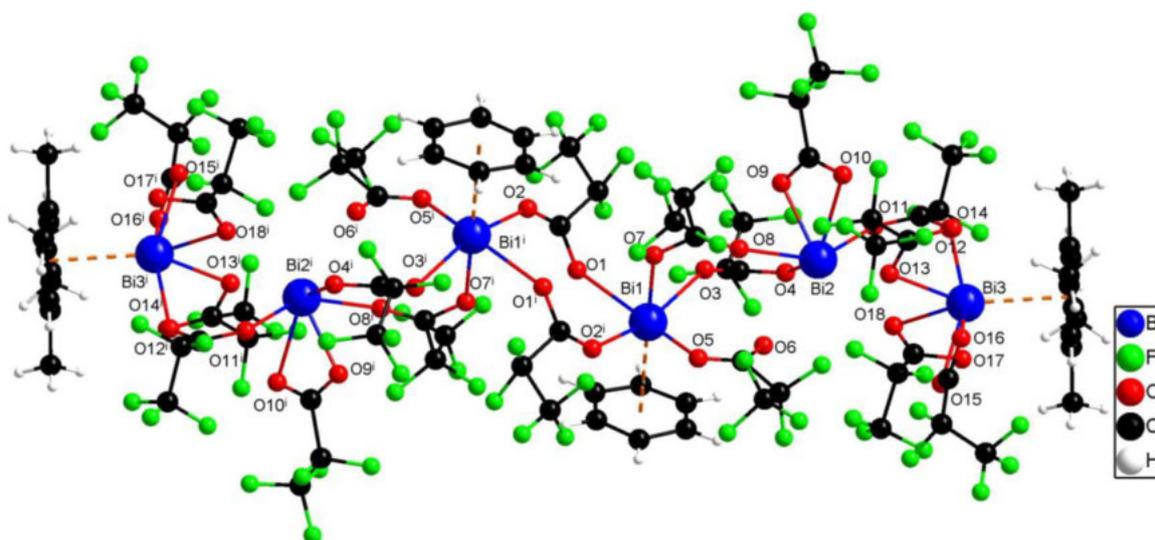


Abbildung 46: Hexamere Einheit von **6**. Symmetrie-Codierung: (i) $2-x, -y, 1-z$.

Im Sinne des *crystal engineering* kann **6** bei Vernachlässigung der Benzol-Moleküle, als eine supramolekulare Baueinheit der Form $(1,2,4,5-(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2)\cdots[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3]_6\cdots(1,2,4,5-(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2)$ betrachtet werden. Diese Baueinheit kann auch als ein großer *Sandwich*-Komplex beschrieben werden, wobei das Bismut(III)-pentafluorpropionat-Hexamere zwischen zwei Durol-Molekülen eingespannt ist. Durch die nicht-kovalenten Wechselwirkungen zwischen den terminal koordinierenden Durol-Molekülen in einer *face to face*-Anordnung werden polymolekulare Stränge aufgebaut (Abbildung 49). Der Abstand der Aren-Schwerpunkte Cnt2 und Cnt4ⁱⁱⁱ beträgt dabei 4,50(2) Å und der Abstand zwischen dem Aren-Schwerpunkt Cnt2

und der besten Ebene des zweiten Arens (C34ⁱⁱⁱ-C39ⁱⁱⁱ) beträgt 3,65(2) Å. Das entspricht einer *ring slippage* von 2,63 Å und einem Winkel α von 35,8°. Durch die große Aren-Verschiebung richten sich beide Durol-Moleküle so übereinander aus, dass jeweils eine Methyl-Gruppe mit dem Kohlenstoffatom C41 bzw. C41ⁱⁱⁱ der beteiligten Arene, dem Mittelpunkt der Durol-Moleküle nahe kommt (Abbildung 47). Damit lässt sich formal eine *ring slippage* und der Winkel α für das Kohlenstoffatom C41ⁱⁱⁱ berechnen. Der Abstand des Kohlenstoffatoms C41ⁱⁱⁱ zu der besten Ebene des benachbarten Durols beträgt 3,60(2) Å und zu dem Aren-Schwerpunkt 3,70(2) Å, so dass sich eine *ring slippage* von 0,85 Å und ein Winkel α von 13,4 ergibt (Tabelle 29).

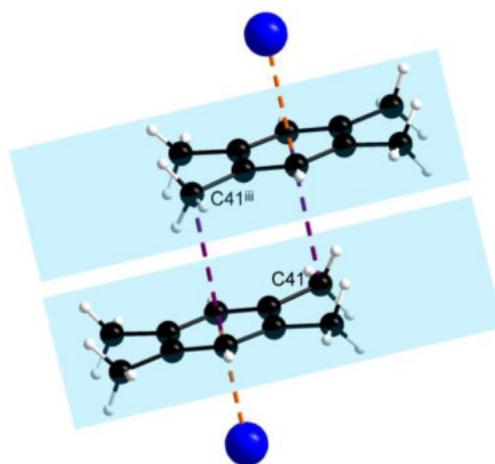


Abbildung 47: Anordnung der 1,2,4,5-Tetramethylbenzol-Moleküle zueinander. Symmetrie-Codierung: (iii) 1-x, 2-y, -z.

Tabelle 29: Abstände der Kohlenstoffatome der Methylgruppen zu den entsprechenden Aren-Ringen mit *ring slippage* und Winkel α in **6**. Symmetrie-Codierung: (ii) -x, 2-y, -Z, (iii) 1-x, 2-y, -z.

	$d(\text{CH}_3\text{-Cnt}_{\text{Ring}})$ [Å]	$d(\text{CH}_3\text{-E}_{\text{Ring}})$ [Å]	<i>ring slippage</i> [Å]	α [°]
C40/(C44/C44 ⁱⁱ -C46/C46 ⁱⁱ)	4,16(2)	3,74(4)	1,82	26,0
(C34-C39)/C41 ⁱⁱⁱ	3,70(2)	3,60(2)	0,85	13,4

Zusätzlich zu der Verknüpfung von direkt benachbarten Durol-Molekülen eines Stranges untereinander werden diese durch schwache C-H \cdots π -Wechselwirkungen mit Benzol-Molekülen, mit weiteren Durol-Molekülen von benachbarten Strängen verknüpft (Abbildung 48).

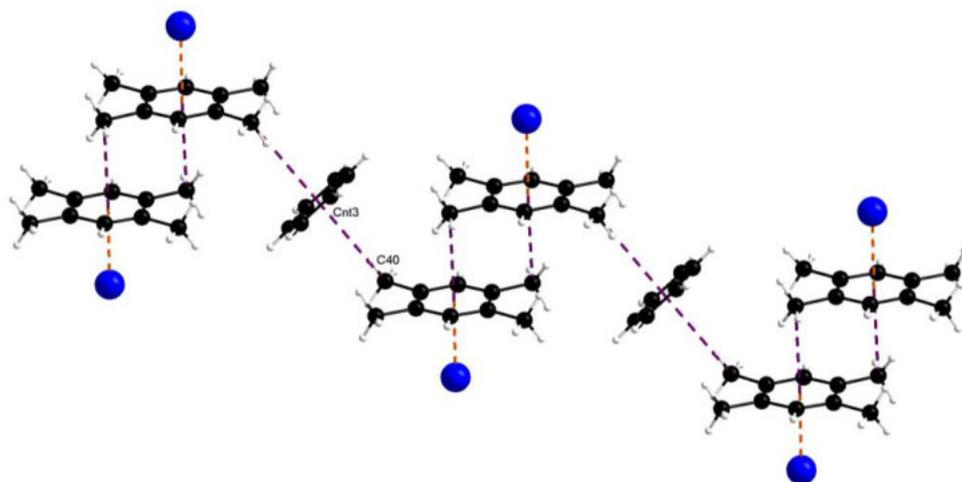


Abbildung 48: Veranschaulichung der nicht-kovalenten Wechselwirkungen in **6**.

Die Aren-Schwerpunkte der beteiligten Durol- und Benzol-Moleküle haben einen Abstand von über 5,7 Å und ihre besten Ebenen schneiden sich in einem Winkel von 44,1°. Die Methyl-Gruppen der Durol-Moleküle sind zu den Benzol-Molekülen ausgerichtet, so dass eine gekippte *edge to face*-Anordnung entsteht (Abbildung 48). Der Abstand des Kohlenstoffatoms C40 zu der besten Ebene des Benzol-Moleküls (C44/C44ⁱⁱ-C46/C46ⁱⁱ) beträgt 3,74(4) Å und zu dem Mittelpunkt des Benzol-Moleküls Cnt3 4,16(2) Å, was einer *ring slippage* von 1,82 Å und dem Winkel α von 26,0° entspricht (Tabelle 29).

Der Vergleich der Ringverschiebungen sowie der Winkel α bei C41ⁱⁱⁱ⋯Cnt4ⁱⁱⁱ und C40ⁱⁱⁱ⋯Cnt3ⁱⁱ, zeigt dass bei den sekundären C–H⋯ π -Wechselwirkungen in **6** die C41ⁱⁱⁱ⋯Cnt4ⁱⁱⁱ-Interaktion einen größeren Beitrag leistet, so dass die Aren-Komponenten der Stränge stärker entlang ihrer Längsachse zusammengehalten werden, als untereinander.

An Hand der Ring-Verschiebung wird eine Tendenz deutlich, bei der sowohl das Kohlenstoffatom C41 als auch C40 nicht mit allen Kohlenstoffatomen der jeweiligen Arene gleichermaßen wechselwirken, sondern vielmehr einer η^3 -Koordinationsanordnung entsprechen. Dies spiegelt sich auch in den Abständen, sowohl zwischen dem C41ⁱⁱⁱ-Atom und den sechs-Ring-Kohlenstoffatomen C34-C39, als auch zwischen dem Kohlenstoffatom C40 und den sechs Ring-Kohlenstoffatomen C44/C44ⁱⁱ-C46/C46ⁱⁱ, eindeutig wieder.

Tabelle 30: Atomabstände für die Beschreibung der intermolekularen Aren-Kontakte. Symmetrie-Codierung: (ii) $-x, 2-y, -z$, (iii) $1-x, 2-y, -z$.

Atompaar	Abstand [Å]	Atompaar	Abstand [Å]
C41 ⁱⁱⁱ –C34	3,83(2)	C40–C44	3,98(6)
C41 ⁱⁱⁱ –C35	4,10(2)	C40–C45	3,81(4)
C41 ⁱⁱⁱ –C36	4,22(2)	C40–C46	4,15(7)
C41 ⁱⁱⁱ –C37	4,06(2)	C40–C44 ⁱⁱ	4,78(6)
C41 ⁱⁱⁱ –C38	3,81(2)	C40–C45 ⁱⁱ	4,81(5)
C41 ⁱⁱⁱ –C39	3,63(2)	C40–C46 ⁱⁱ	4,58(6)

Einzelheiten zu den C–H \cdots π -Wechselwirkungen in **6** können Tabelle 28 entnommen werden. Eine Verknüpfung in die dritte Richtung zu einem dreidimensionalen Netzwerk ist nicht zu beobachten. Darüber hinaus wird der Zusammenhalt im Festkörper durch sehr schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den CF₃-Gruppen der benachbarten hexameren Einheiten gewährleistet.

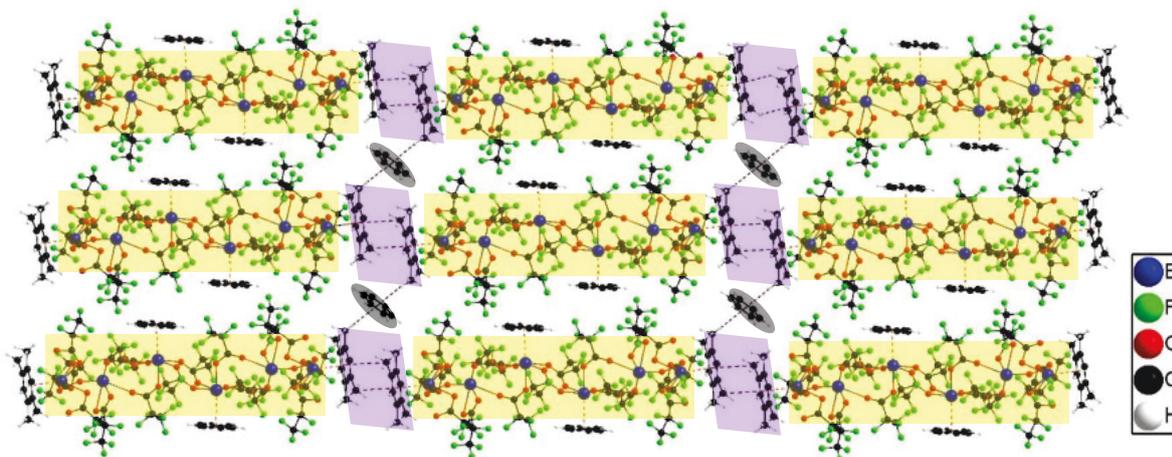


Abbildung 49: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **6**.

Für das *crystal engineering* hat diese Verbindung aufgrund der außerordentlichen strukturellen Merkmale besondere Bedeutung. Zum einen ist es gelungen ein Hexamer aus Bismut(III)-pentafluorpropionat zwischen zwei Durol-Molekülen in Form eines langen „Sandwich-Komplexes“ herzustellen. Die Koordinationssphären der mittleren Bismutatome werden durch die Benzol-Moleküle abgesättigt, sodass es zu keiner Verzweigung in den Strängen kommt.

Sicherlich war die Herstellung dieser langen Bismut(III)-pentafluorpropionat-Einheit nur durch den Zusatz eines weiteren Aromaten möglich.

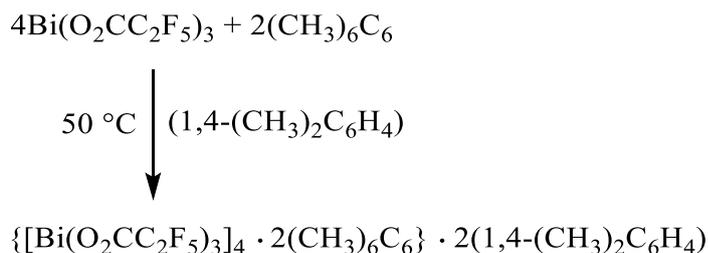
Weiterhin kann diese Substanz unter Vernachlässigung der Benzol-Moleküle, die an die mittleren Bismutatome koordiniert sind, zu den anorganisch-organischen Hybridmaterialien gezählt werden. Die Verbindung weist sowohl anorganische Bereiche aus Bismut(III)-pentafluorpropionat-Hexameren, als auch organische Bereiche bestehend aus den Aromaten auf. Die organischen Bereiche bestehen aus Benzol-Molekülen, die jeweils zwei der Durol-Moleküle via C–H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen verknüpfen, welche selbst wiederum sowohl Bismut $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen zu den Bismutatomen, als auch C–H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen zu benachbarten Durol-Molekülen, aufweisen. So bilden sich endlose Stränge, bestehend aus jeweils zwei miteinander verbundenen Durol-Molekülen, die durch Benzol-Moleküle verbrückt werden. Mit der Untersuchung der Festkörperstruktur konnte also gezeigt werden, dass der Einfluss auf die strukturellen Motive des Komplexes nicht nur von der Wahl der Aromaten abhängig ist, sondern diese durch die Wahl zusätzlicher Arene beeinflusst werden können.

Tabelle 31: Ausgewählte Winkel in **6**. Symmetrie-Codierung: (i) 2–x, –y, 1–z.

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
O1–Bi1–O2 ⁱ	82,3(4)	O13–Bi3–O15	88,1(4)
O1–Bi1–O3	88,5(4)	O13–Bi3–O16	74,5(3)
O1–Bi1–O5	152,0(4)	O13–Bi3–O17	118,2(4)
O1–Bi1–O6	153,2(3)	O13–Bi3–O18	68,7(4)
O1–Bi1–O7	75,8(3)	O1–C1–O2	129,6(14)
O1–Bi1–O8	110,0(3)	O3–C4–O4	127,1(14)
O9–Bi2–O4	77,8(4)	O5–C7–O6	129,2(17)
O9–Bi2–O10	53,7(3)	O7–C10–O8	128,6(14)
O9–Bi2–O11	78,4(4)	O9–C13–O10	124,8(13)
O9–Bi2–O12	100,6(3)	O11–C16–O12	127,1(13)
O9–Bi2–O13	123,6(3)	O13–C19–O14	124,0(14)
O13–Bi3–O12	79,0(4)	O15–C22–O16	121,8(14)
O13–Bi3–O14	52,6(3)	O17–C25–O18	118,5(17)

3.2.5 $\{[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3]_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\} \cdot 2(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)$ (7)

Das Hexamethylbenzol-*p*-Xylol-Aren-Addukt von Bismut(III)-pentafluorpropionat, $\{[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3]_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\} \cdot 2(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)$ (7), kann in einer Solvatisierungsreaktion hergestellt werden. Bei der vollständigen Auflösung der Feststoffe entsteht eine klare gelbe Lösung, aus der ein blassgelber kristalliner Feststoff gewonnen werden kann.



Reaktionsgleichung 11: Synthese von 7.

Geeignete Kristalle können durch eine Kristallisation aus der Mutterlauge bei 5 °C erhalten werden.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Das IR-Spektrum weist schwache Banden in dem Bereich der $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungen^[117] bei 3023 cm^{-1} und 2935 cm^{-1} auf. Der Carboxylat-Rest des Pentafluorpropionats kann anhand der Banden der asymmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingungen^[4, 10, 108-116] bei 1760 cm^{-1} , 1651 cm^{-1} , 1622 cm^{-1} und der symmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingung^[4, 10, 108-116] bei 1421 cm^{-1} , sowie der O-C-O-Deformationsschwingungen^[4, 10, 108-116] bei 730 cm^{-1} identifiziert werden. Die C-F-Streckschwingungen^[4, 10, 108-116] gehören den sehr starken Banden bei 1324 cm^{-1} , 1213 cm^{-1} , 1155 cm^{-1} sowie 1028 cm^{-1} an. Die Bande bei 834 cm^{-1} kann der C-H-Deformationsschwingung^[117] eines Arens zugeordnet werden. Bei einem Vergleich dieses Spektrums mit den Spektren des reinen Hexamethylbenzols und des Bismut(III)-pentafluorpropionats kann eine Verschiebung der asymmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingung um 25 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen sowie eine Verschiebung der Bande der C_r-C_r-Streckschwingung^[161] des Hexamethylbenzols um 61 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen beobachtet werden. Die Verschiebung der Lagen der genannten Banden kann mit einer Koordination des Arens an ein Bismutatatom erklärt werden. Dadurch kommt es zur Abschwächung der C_r-C_r-Bindungen in dem Aren und der gleichzeitigen Stärkung der C-O-

Bindung des perfluorierten Carboxylats. Durch diese können auch die erhöhten Wellenzahldifferenzen zwischen den Banden der asymmetrischen und der symmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingungen mit Werten von 339 cm^{-1} , von 230 cm^{-1} und 201 cm^{-1} erklärt werden. Unter Berücksichtigung dieses Aspektes können die Pentafluor-propionat-Liganden als verbrückend^[10, 112, 127-130] und zweizählig chelatisierend^[10, 112, 127-130] eingestuft werden. Das Vorliegen eines Arens in **7** kann dem Raman-Spektrum mit der Linie der $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingung einer Methyl-Gruppe bei 2932 cm^{-1} und der C-H-Deformationsschwingung^[117] eines Arens bei 825 cm^{-1} bestätigt werden. Das Vorliegen des Hexamethylbenzols kann ergänzend mit einer sehr schwachen Linie der $\text{C}_r\text{-C}_r$ -Streckschwingung^[161] bei 1554 cm^{-1} bestätigt werden. Weiterhin sind in dem Bereich zwischen 1333 cm^{-1} und 1027 cm^{-1} die charakteristischen Linien der C-F-Streck-schwingungen^[4, 10, 108-116] zu finden. Die Linie der O-C-O-Deformationsschwingung^[4, 10, 108-116] des Carboxylat-Restes befindet sich bei 772 cm^{-1} .

Schließlich gibt das Raman Spektrum mit den Linien der Bi-O- und der O-Bi-O-Schwingungen^[4, 131-132, 143-146, 157] bei 550 cm^{-1} , 446 cm^{-1} , 386 cm^{-1} , 360 cm^{-1} , 309 cm^{-1} sowie 223 cm^{-1} weiteren Aufschluss über die Koordination des Pentafluorpropionat-Liganden an das Bismutatom. Die beiden intensivsten Linien des Raman-Spektrums bei 143 cm^{-1} und 83 cm^{-1} können den Gittermoden^[4] zugeordnet werden.

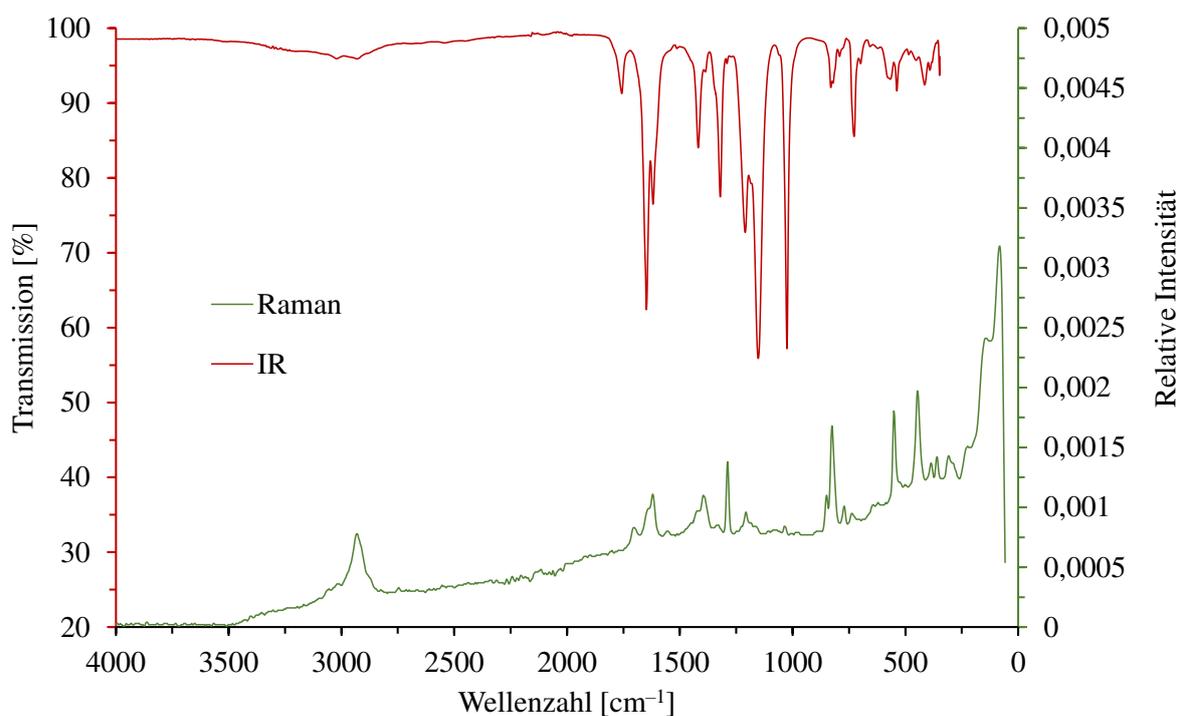


Abbildung 50: IR- und Raman-Spektrum von **7**.

Kristallstrukturbestimmung

Die Einkristallauswahl erfolgt unter einem Polarisationsmikroskop, wobei die Probe dabei in einem perfluorierten Öl und in einem Stickstoffstrom gehandhabt wird. Die Einkristallstrukturanalyse wird bei -100 °C durchgeführt. Mit den erhaltenen Daten werden zuerst die Positionen aller Schweratome mittels Direkter Methoden bestimmt. Anschließend können die Positionen aller Nicht-Wasserstoffatome durch mehrere Differenzfouriersynthesen bestimmt werden. Bei der Verfeinerung der Struktur werden einige „restraint“-Befehle wie „ISOR, DELU, RIGU und ISOR“ verwendet um einen sinnvollen Strukturvorschlag zu erhalten. **7** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P1$ mit $a = 12,695(3)\text{ Å}$, $b = 14,899(3)\text{ Å}$, $c = 29,573(6)\text{ Å}$, $\alpha = 95,86(3)^\circ$, $\beta = 92,36(3)^\circ$, $\gamma = 108,27(3)^\circ$ und $Z = 2$. In Tabelle 32 sind weitere wesentliche Angaben zur Kristallstrukturbestimmung zu finden.

Die asymmetrische Einheit von **7** besteht aus vier Bismut(III)-pentafluorpropionat, zwei Hexamethylbenzol und vier halben *p*-Xylol Molekülen (Abbildung 51). Insgesamt sind zwölf Pentafluorpropionat-Liganden zu finden, von denen zehn dem zweizählig, verbrückendem *Z,Z*-Typ entsprechen. Die beiden restlichen Carboxylat-Liganden sind jeweils zweizählig chelatesierend an die terminalen Bismutatome Bi1 und Bi4 gebunden. Die endständigen Bismutatome werden von jeweils einem Hexamethylbenzol-Molekül koordiniert. Zwei der in der asymmetrischen Einheit erhaltenen halben *p*-Xylol-Moleküle sind durch $\text{C-H}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen mit den Hexamethylbenzol-Molekülen verknüpft.

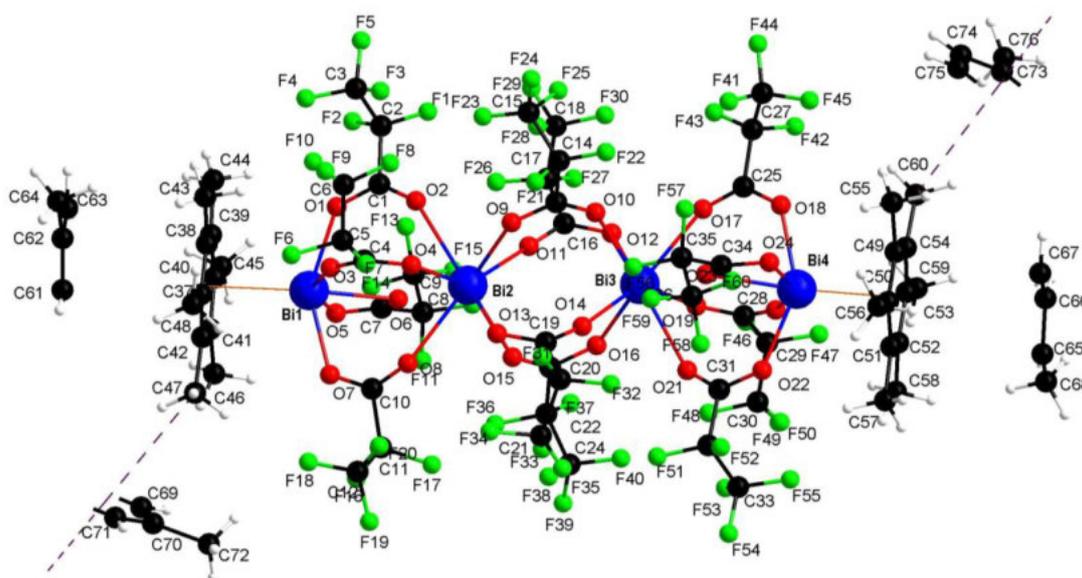


Abbildung 51: Gewählte asymmetrische Einheit von **7**.

Tabelle 32: Daten zur Strukturbestimmung von 7.

Verbindung	{[Bi(O ₂ CC ₂ F ₅) ₃] ₄ · 2 (1,2,3,4,5,6-(CH ₃) ₆ C ₆)} · 2(1,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄)
Empirische Formel	Bi ₄ O ₂₄ C ₇₆ F ₆₀ H ₅₆
molare Masse [g·mol ⁻¹]	3329,12
Kristallhabitus, -farbe	Block, gelb
Kristallabmessungen [mm]	0,2 · 0,2 · 0,15
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1
Gitterparameter	<i>a</i> = 12,695(3) Å <i>α</i> = 95,86(3)° <i>b</i> = 14,899(3) Å <i>β</i> = 92,36(3)° <i>c</i> = 29,573(6) Å <i>γ</i> = 108,27(3)°
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	5268(2)
Zahl der Formeleinheiten	2
berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	2,099
Messtemperatur [K]	173
Messgerät	STOE IPDS
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo- <i>K</i> _α , <i>λ</i> = 0,71073
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> [mm ⁻¹]	6,833
Absorptionskorrektur-Methode	Semiempirisch
F(000)	<i>T</i> _{min} = 0,342, <i>T</i> _{max} = 0,427 3152
Messbereich <i>θ</i> [°]	1,450 bis 25,000
Indexgrenzen	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -35 ≤ <i>l</i> ≤ 35
Gemessene Reflexe	37406
Unabhängige Reflexe	18388
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	14309
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	18388 / 104 / 1493
max. <i>shift/s. u.</i>	0,004
<i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)] ^{<i>a, b</i>}	<i>R</i> ₁ = 0,0721, <i>wR</i> ₂ = 0,1551
<i>R</i> -Werte [alle Daten] ^{<i>a, b</i>}	<i>R</i> ₁ = 0,0986, <i>wR</i> ₂ = 0,1710
<i>Goof</i> ^{<i>c</i>}	1,193
Wichtungsschema	<i>a</i> = 0,0474, <i>b</i> = 122,7899
Restelektronendichte (max.; min.) [e. Å ³]	1,813; -1,381
Vollständigkeit [%]	99,1

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR_2 = \frac{\{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}, w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P) (P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3)}$$

$$Goof = S = \frac{\{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2\}^{1/2}}{(m - n)}, m = \text{Zahl der Reflexe}, n = \text{Zahl der Parameter.}$$

Die Bi–O-Abstände zwischen den Bismutatomen und den Sauerstoffatomen der Pentafluorpropionat-Liganden liegen im Bereich zwischen 2,292(10) Å und 3,609(12) Å für das Bismutatome Bi1, 2,246(12) Å und 3,793(10) Å für das Bismutatome Bi2, 2,244(9) Å und 3,774(11) Å für das Bismutatome Bi3 sowie 2,289(9) Å und 3,586(10) Å für das Bismutatome Bi4. Auffällig ist dabei, dass die endständigen Bismutatome deutlich weniger Bi–O-Kontakte aufweisen als die Bismutatome Bi2 und Bi3.

Bei der Untersuchung der Koordinationsumgebung der einzelnen Bismutatome können die Bi–O-Abstände für die Atome Bi1 und Bi4 in kleine und große Bereiche und für die Atome Bi2 und Bi3 in kleine, mittelgroße und große Bereiche aufgeteilt werden. Die resultierenden Koordinationszahlen für die Bismutatome Bi1 und Bi4 sind 5+2 sowie für Bi2 und Bi3 3+5+3. Die Koordinationspolyeder werden unter Einbeziehung der koordinierenden Aren-Moleküle und primärer sowie sekundärer Koordinationssphären bestimmt. Damit ergeben sich für alle vier Bismutatome unregelmäßige Koordinationspolyeder, wobei die Koordinationspolyeder der terminalen Bismutatome ähnliche Figuren ergeben (Abbildung 52).

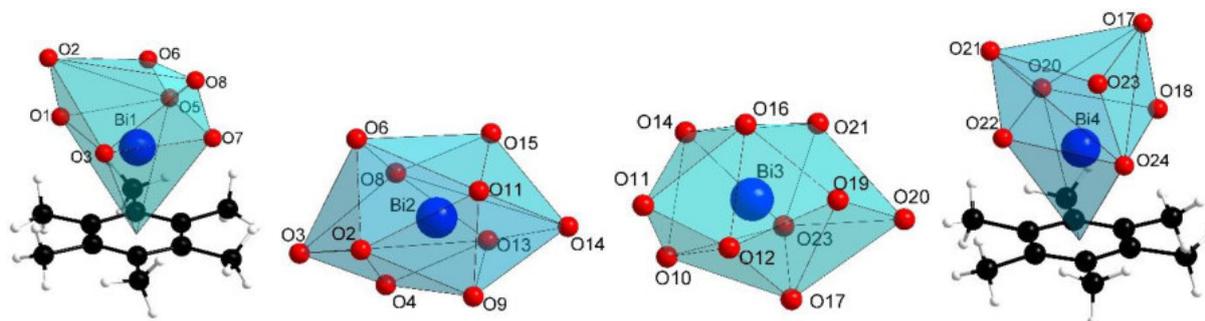


Abbildung 52: Koordinationspolyeder von Bi1, Bi2, Bi3 und Bi4 in 7.

Die Berechnung der Bindungsordnungen der einzelnen Bismutatome erfolgt mit den in (Tabelle 33) aufgeführten Atomabständen. Die Bindungsordnungen für die Bismutatome Bi1 und Bi4 sind mit 2,41 und 2,39 im Vergleich zu der idealen Bindungsordnung für das Bismut(III)-Ion von 3 auffällig klein. Die fehlende Teilvalenz kann jedoch mit der vergleichsweise starken Bi \cdots π -Aren-Bindung erklärt werden, wobei diese Wechselwirkungen Werte für die Bindungsordnungen von 0,59 und 0,61 besitzen. Auf der anderen Seite können die zu hohen Bindungsordnungen der Bismutatome Bi2 und Bi3 (3,16 und 3,20) mit der bereits

erwähnten hohen Anzahl an Bindungspartnern in der Koordinationsumgebung, die in Summe der Teilvalenzen die ideale Bindungsordnung von 3 übersteigen, erklärt werden.

Tabelle 33: Ausgewählte Bi–O Abstände [\AA] und empirisch ermittelte Bindungsordnungen für die Bismut(III)-Ionen.

Atompaar	Abstand	Valenz ^a	Atompaar	Abstand	Valenz ^a
Bi1–O1	2,292(10)	0,56	Bi2–O2	2,634(12)	0,23
Bi1–O2	3,609(12)	0,02	Bi2–O3	3,637(11)	0,02
Bi1–O3	2,330(11)	0,51	Bi2–O4	2,329(12)	0,51
Bi1–O5	2,471(11)	0,35	Bi2–O6	2,814(10)	0,15
Bi1–O6	2,429(11)	0,40	Bi2–O8	2,533(12)	0,30
Bi1–O7	2,302(13)	0,55	Bi2–O9	2,262(10)	0,61
Bi1–O8	3,510(15)	0,02	Bi2–O10	3,793(10)	0,01
			Bi2–O11	2,537(11)	0,30
			Bi2–O13	2,246(12)	0,63
			Bi2–O14	3,278(12)	0,04
			Bi2–O15	2,477(10)	0,35
	$\bar{\emptyset} = 2,706$	$\Sigma = 2,41$		$\bar{\emptyset} = 2,776$	$\Sigma = 3,16$
Atompaar	Abstand	Valenz ^a	Atompaar	Abstand	Valenz ^a
Bi3–O10	2,513(10)	0,32	Bi4–O17	3,586(10)	0,02
Bi3–O11	3,168(11)	0,06	Bi4–O18	2,297(10)	0,56
Bi3–O12	2,244(9)	0,64	Bi4–O20	2,362(10)	0,47
Bi3–O14	2,532(10)	0,30	Bi4–O21	3,568(11)	0,02
Bi3–O15	3,774(11)	0,01	Bi4–O22	2,289(9)	0,57
Bi3–O16	2,258(10)	0,61	Bi4–O23	2,462(10)	0,36
Bi3–O17	2,517(10)	0,32	Bi4–O24	2,432(11)	0,39
Bi3–O19	2,315(10)	0,53			
Bi3–O20	3,595(11)	0,02			
Bi3–O21	2,608(10)	0,25			
Bi3–O23	2,818(10)	0,15			
	$\bar{\emptyset} = 2,758$	$\Sigma = 3,20$		$\bar{\emptyset} = 2,714$	$\Sigma = 2,39$

^a Mit $r_0(\text{Bi–O}) = 2,068(9) \text{\AA}$ und $b = 0,389^{[147]}$

Für eine weitere Charakterisierung der Bindungsverhältnisse in **7** werden die Bismut $\cdots\pi$ - und C–H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen betrachtet und die entsprechenden Ringverschiebungen berechnet. Für die terminalen Bismutatome Bi1 und Bi4 ergibt sich jeweils eine *ring slippage* von 0,07 Å und der dazugehörige Winkel α von 1,6° (Tabelle 35). Die Ausrichtung der Hexamethylbenzol-Moleküle über den Bismutatomen kann neben der *ring slippage* durch einen Vergleich der Abstände zwischen den Bismutatomen und den sechs Ring-Kohlenstoffatomen des Arens verdeutlicht werden (Tabelle 34).

Tabelle 34: Atomabstände für die Beschreibung der intermolekularen Aren-Kontakte in **7**.

Atompaar	Abstand [Å]	Atompaar	Abstand [Å]
Bi1–C37	2,986(14)	Bi4–C49	2,901(13)
Bi1–C38	2,944(14)	Bi4–C50	2,924(13)
Bi1–C39	2,968(15)	Bi4–C51	2,963(15)
Bi1–C40	2,940(16)	Bi4–C52	2,959(13)
Bi1–C41	2,922(15)	Bi4–C53	2,981(14)
Bi1–C42	2,991(16)	Bi4–C54	2,988(14)

Angesichts der geringen Streuung der Bi–C-Abstände zwischen dem Bismutatome und den Kohlenstoffatomen des Arens wird den beiden Hexamethylbenzol-Molekülen eine η^6 -Koordination zugewiesen.

Darüber hinaus ist anhand der Bi–Cnt_{Ring}-Abstände von 2,595(6) Å und 2,599(6) Å die Stärke der Wechselwirkung gut zu erkennen. Erwartungsgemäß weist **7** als eine Addukt-Verbindung mit Hexamethylbenzol sowohl den kleinsten Bi–Cnt_{Ring}-Abstand, als auch die kleinste *ring slippage* von allen in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen auf. Dieser Sachverhalt kann eindeutig der höheren Basizität des Hexamethylbenzols im Vergleich zu den untersuchten Arenen erklärt werden.

Tabelle 35: Geometrische Parameter der Bismut $\cdots\pi$ -Aren- und der C-H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen in **7**. Symmetrie-Codierung: (i) 3-x, 2-y, 1-z; (ii) 2-x, 2-y, 1-z; (iii) 1-x, -1-y, -z; (iv) 2-x, -1-y, -z.

	d(Bi-Cnt _{Ring}) [Å]	d(Bi-E _{Ring}) [Å]	ring slippage [Å]	α [°]
Bi1/(C37-C42)	2,599(6)	2,598(6)	0,07	1,6
Bi4/(C49-C54)	2,597(6)	2,596(6)	0,07	1,6
	d(Cnt _{Ring} -Cnt _{Ring}) [Å]	d(Cnt _{Ring} -E _{Ring}) [Å]	ring slippage [Å]	α [°]
(C37-C42)/ (C61/C61 ⁱ -C63/C63 ⁱ)	3,67(2)	3,56(2)	0,89	14,1
(C49-C54)/ (C65/C65 ⁱⁱⁱ -C67/C67 ⁱⁱⁱ)	3,64(2)	3,52(2)	0,93	14,8
	d(CH ₃ -Cnt _{Ring}) [Å]	d(CH ₃ -E _{Ring}) [Å]	ring slippage [Å]	α [°]
C47/ (C69/C69 ⁱⁱ -C71/C71 ⁱⁱ)	3,97(2)	3,69(3)	1,46	21,6
C60/ (C73/C73-C75 ^{iv} /C75 ^{iv})	4,03(2)	3,86(2)	1,16	16,7

Im Festkörper von **7** befindet sich zwischen jeweils zwei terminal koordinierenden Hexamethylbenzol-Molekülen ein *p*-Xylol-Molekül (Abbildung 53). So liegt das entsprechende *p*-Xylol-Molekül zwischen den Hexamethylbenzol-Molekülen, die an die Bismutatome Bi1 und Biⁱ, bzw. an Bi4 und Bi4ⁱⁱⁱ koordinieren.

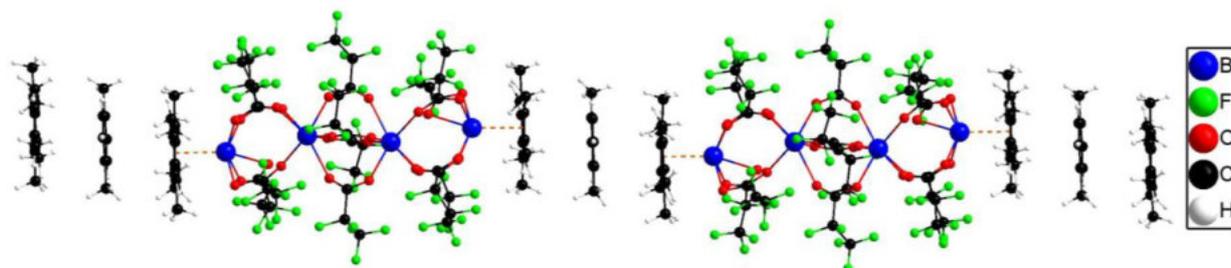


Abbildung 53: Darstellung der Anordnung der Aren-Moleküle und der [Bi(O₂CC₂F₅)₃]₄-Einheiten in **7**.

Dabei ist das *p*-Xylol-Molekül zu beiden Hexamethylbenzol-Molekülen *face to face* angeordnet. Die *face to face*-Anordnung verdeutlicht an dieser Stelle nur die räumliche Ausrichtung der Arene zueinander und impliziert keine $\pi\cdots\pi$ -Stapel-Wechselwirkungen.

Die besten Ebenen zwischen dem Hexamethylbenzol und dem *p*-Xylol weisen einen Abstand von 3,52(2) Å und 3,56(2) Å auf und die besten Ebenen schneiden sich in einem scharfen Winkel von 2,34° und 0,97°. Dabei sind die Aren-Schwerpunkte 3,67(2) Å und 3,64(2) Å voneinander entfernt, womit sich eine *ring slippage* von 0,89 Å und 0,93 Å sowie ein Winkel α von 21,6° und 16,7° berechnen lassen.

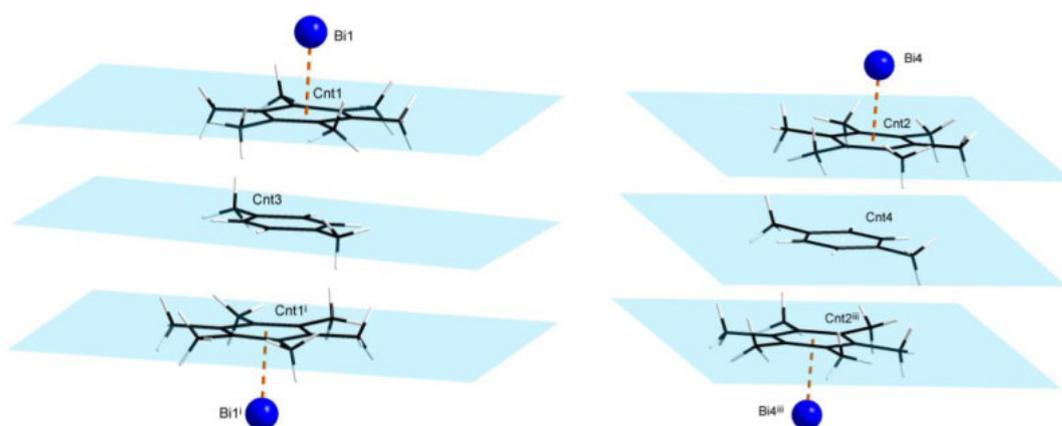


Abbildung 54: Ausrüstung der gewählten Hexamethylbenzol- und *p*-Xylol-Moleküle in **7**. Symmetrie-Codierung: (i) 3–*x*, 2–*y*, 1–*z*; (iii) 1–*x*, –1–*y*, –*z*.

Durch zwei weitere *p*-Xylol-Moleküle erfolgt eine Verknüpfung der terminalen, untereinander liegenden Hexamethylbenzol-Moleküle. Dabei sind die Hexamethylbenzol-Moleküle mit jeweils einer Methyl-Gruppe in Richtung der *p*-Xylol-Moleküle ausgerichtet (Abbildung 55). Die besten Ebenen der Arene schneiden sich in einem Winkel von 71,7° bzw. 61,9°. Eine solche Ausrichtung liefert erste Hinweise auf mögliche C–H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen in **7**, die mittels der *ring slippage* und des Winkels α weiter charakterisiert werden sollen. Mit einem Abstand des Kohlenstoffatoms C47 zu dem Aren-Schwerpunkt Cnt5 von 3,97(2) Å und zu der besten Ebene des *p*-Xylol-Moleküls von 3,69 Å beträgt die *ring slippage* 1,46 Å und der Winkel α 21,6°. Der Abstand zwischen dem Kohlenstoffatom C60 und dem Schwerpunkt des *p*-Xylol-Moleküls Cnt6 beträgt 4,03(2) Å und zu der besten Ebene des Arens von 3,86(2) Å, womit die *ring slippage* 1,16 Å sowie der Winkel α 16,7° betragen. In Anbetracht dieser Werte kann hier von schwachen, nicht-kovalenten C–H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen gesprochen werden, welche die terminalen Hexamethylbenzol-Moleküle mit *p*-Xylol-Molekülen verknüpfen.

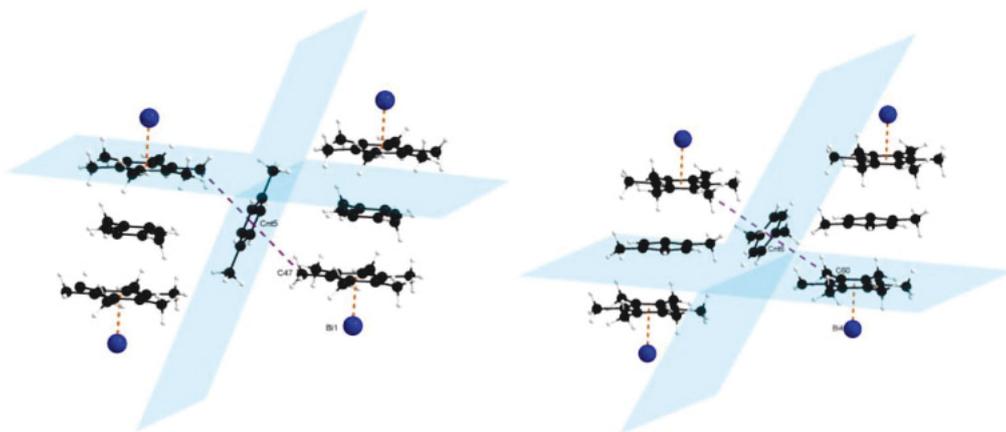


Abbildung 55: C–H⋯ π -Wechselwirkungen in **7**.

Auf diese Weise liegen im Festkörper von **7** endlose zick-zack-förmige Stränge vor. Daraus resultieren rein organische Bereiche aus Benzol- und *p*-Xylol-Molekülen sowie anorganische Bereiche aus Bismut(III)-pentafluorpropionat-Tetrameren (Abbildung 56). Die polymolekularen Stränge werden untereinander nur durch schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten, sodass keine Verknüpfungen in die zweite und dritte kristallographische Richtung bestehen.

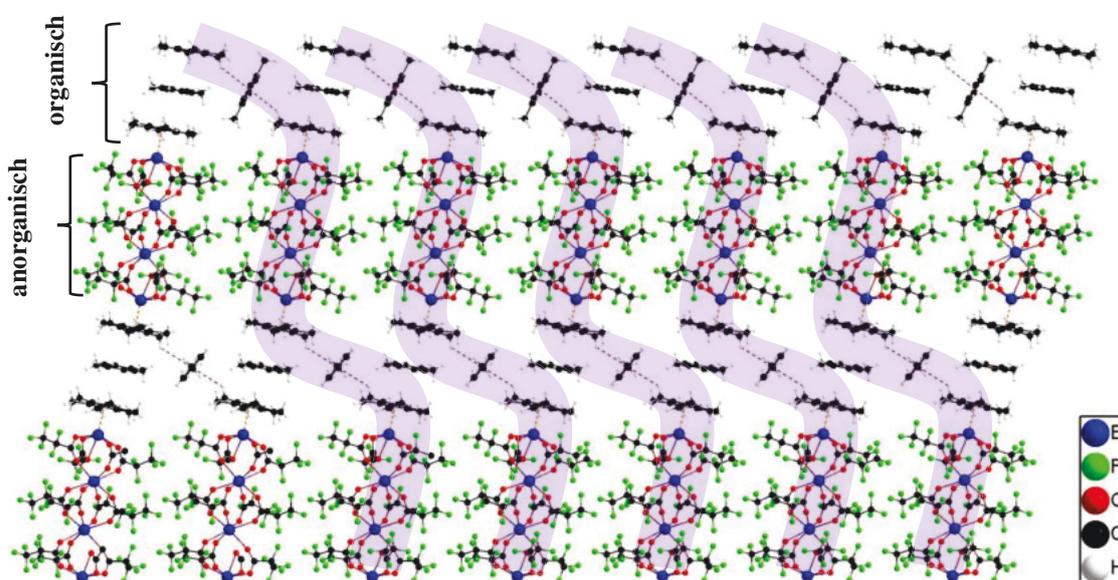


Abbildung 56: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **7**. Bildliche Darstellung der organischen und anorganischen Bereiche.

Das hier gezeigte Hexamethylbenzol-Addukt kann wie auch schon bei Verbindung **6** beschrieben zu anorganisch-organischen Hybridmaterialien gezählt werden. Diese

Bezeichnung erklärt sich hierbei durch das Vorliegen von anorganischen Bereichen, welche aus Bismut(III)-pentafluorpropionat-Tetrameren bestehen und organischen Bereichen, die aus den Hexamethylbenzol- und *p*-Xylol-Molekülen bestehen. Dabei werden die terminalen Hexamethylbenzol-Moleküle durch C–H··· π -Wechselwirkungen mit jeweils einem *p*-Xylol-Molekül miteinander verknüpft, so dass endlose Stränge entstehen. Ein ähnlicher Aufbau des Festkörpers kann bei dem Bismut(III)-trifluoracetat-Hexamethylbenzol-Addukt von G. Demir beobachtet werden.^[162] In beiden Fällen werden Tetramere aus Bismut(III)-carboxylaten gebildet, die durch Hexamethylbenzol-Liganden terminal koordiniert werden. Die im Festkörper vorliegenden endlosen Stränge entstehen durch die Verknüpfung der endständigen Hexamethylbenzol-Moleküle durch Toluol-Moleküle. Der Hauptunterschied besteht in der Ausrichtung der Methyl-Gruppen der Toluol-Moleküle, was die C–H··· π -Wechselwirkungen entlang der kristallographischen *b*-Achse erlaubt. Folglich sind die endlosen Stränge nicht wie in **7** wellenförmig aufgebaut, sondern viel mehr gerade. Die Hexamethylbenzol-Moleküle sind in beiden Fällen einer η^6 -Koordination entsprechend gebunden, wobei auch die Bindungslängen im Bereich von 2,6 Å liegen. Dies lässt auf den strukturellen Einfluss des *p*-Xylol-Moleküls schließen. Wie oben beschrieben liegen die Aromaten gestapelt vor, wobei C–H··· π -Wechselwirkungen entlang dieser Stapel, bedingt durch die ungünstige Ausrichtung der *p*-Xylol-Moleküle, nicht vorhanden sind.

Tabelle 36: Ausgewählte Winkel in 7.

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
O1–Bi1–O2	36,9(3)	O10–Bi3–O23	78,3(3)
O1–Bi1–O3	81,6(5)	O18–Bi4–O20	83,5(4)
O1–Bi1–O4	77,4(4)	O18–Bi4–O21	110,0(3)
O1–Bi1–O5	88,5(5)	O18–Bi4–O22	146,6(4)
O1–Bi1–O6	75,0(4)	O18–Bi4–O23	77,3(4)
O1–Bi1–O7	148,4(5)	O18–Bi4–O24	87,5(5)
O1–Bi1–O8	110,8(3)	O1–C1–O2	129,6(15)
O4–Bi2–O2	73,5(4)	O3–C4–O4	129,5(14)
O4–Bi2–O6	102,5(4)	O5–C7–O6	126,7(15)
O4–Bi2–O8	73,8(5)	O7–C10–O8	130,1(19)
O4–Bi2–O11	143,8(4)	O9–C13–O10	130,2(15)
O4–Bi2–O13	75,5(5)	O11–C16–O12	125,3(13)
O4–Bi2–O15	144,6(4)	O13–C19–O14	130,0(15)
O10–Bi3–O12	78,6(4)	O15–C22–O16	131,8(14)
O10–Bi3–O14	72,3(4)	O17–C25–O18	128,1(14)
O10–Bi3–O16	123,8(4)	O19–C28–O20	129,7(15)
O10–Bi3–O17	76,3(3)	O21–C31–O22	128,9(13)
O10–Bi3–O19	146,5(4)	O23–C34–O24	123,2(13)
O10–Bi3–O21	133,5(4)		

3.3 Vergleichende Betrachtungen der Bismut(III)-pentafluorpropionat-Aren-Addukte

In Kapitel 3.2 wurden fünf neue Aren-Addukte von Bismut(III)-pentafluorpropionat beschrieben. Die vorgestellten Verbindungen liegen entweder als weiße oder blass-gelbe Pulver vor. Je nach verwendetem Aren wurden dimere, tetramere, hexamere oder dreikernige oxozentrierte Bismut(III)-pentafluorpropionat-Einheiten erhalten. Die Berechnung der Bismut $\cdots\pi$ -Aren-Bindungsvalenzen erfolgt durch die Differenzbildung zwischen dem Idealwert von 3, für die ideale Bindungsordnungssumme eines Bismut(III)-Kations und der ausgehend von experimentell erhaltenen Daten berechneten Bindungsordnungssumme für das Bismut(III)-Kation. So ergeben sich für Bismut $\cdots\pi$ -Aren-Bindungsvalenzen Werte zwischen 0,07 und 0,61.

Die hier verwendeten Arene unterscheiden sich lediglich durch die Anzahl ihrer Methyl-Gruppen. Die nicht kovalente Bindung zwischen dem Aromaten und dem Bismutatome hängt maßgeblich von der Basizität der Aren-Komponente ab.^[4-5, 9, 86, 163] Eine grundlegende Überlegung besteht darin, dass die Bismut–Aren-Bindungsvalenzen mit steigender Anzahl der Methylsubstituenten an dem Aren wachsen sollten. Somit kann in erster Näherung die Stärke dieser Wechselwirkung gezielt mit der Anzahl der Methyl-Substituenten an dem Aromaten beeinflusst werden. Der Vergleich der Bismut–Aren-Bindungsvalenzen zeigt zugleich, dass diese Annahme im Allgemeinen erfüllt wird, aber auch die Schwierigkeit, dass solche Aussagen bei komplexen Systemen schwer zu belegen sind. Alle eingesetzten Arene ergeben jeweils unterschiedliche strukturelle Motive der Komplexe. Die Struktur motive der Verbindungen sind dabei nicht von dem stöchiometrischen Verhältnis der Edukte, sondern vielmehr von der Wahl des Arens abhängig. Denn die Koordination des Arens hängt auch von dessen sterischem Anspruch ab und nicht nur von seiner Basizität. Beide Faktoren haben einen direkten Einfluss auf eine Vielzahl von strukturbestimmenden Parametern, wie die *ringslippage* oder den Winkel in dem das Aren an das Bismut(III)-Kation koordiniert. Daraus resultiert direkt eine oben bereits erwähnte Veränderung des Struktur motivs. Damit lassen sich für solche Systeme nur Tendenzen in der Korrelation zwischen der Abhängigkeit der Basizität eines Arens und der Stärke seiner Wechselwirkung mit dem Bismut(III)-Kation aufstellen. Das heißt, dass die stärkste und damit die kürzeste Bindung bei Verbindung **7**, welche Hexamethylbenzol-Moleküle enthält, zu finden sein sollte, was mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt.

Der Vergleich zwischen Verbindung **3** und **4** zeigt weiterhin, dass die Koordination eines Arens an das Bismut-Kation sehr stark von der Wahl der Edukte und der resultierenden Bismut(III)-

pentafluorpropionat-Komponente abhängig ist. Bei unterschiedlichen Bismutcarboxylaten als Edukt, können sehr unterschiedliche Struktur motive entstehen, was sich entsprechend in den Bismut \cdots Aren-Bindungsvalenzen widerspiegelt. Um eine solche Tendenz qualitativ beschreiben zu können, müsste die Bismut(III)-pentafluorpropionat-Komponente immer dieselben Struktur-Muster besitzen, sodass das Aren die einzige Variable darstellen würde. Die unterschiedlichen Geometrien der Bismut \cdots Aren-Wechselwirkungen bei den beschriebenen Verbindungen lassen jedoch keine qualitativen Aussagen zu der Abhängigkeit der Strukturparameter von der Basizität des Arens zu. Vielmehr wird die Festkörperstruktur der Komplexe durch die Wahl des Aromaten und durch die Synthesebedingungen gesteuert, wodurch sich Bismut \cdots Aren-Bindungslängen ergeben, die der angesprochenen Tendenz mit der Ausnahme von Verbindung **3** und **4** nur grob folgen.

Tabelle 37: Vergleich der Bismut $\cdots\pi$ -Aren-Bindungsvalenzen der Verbindungen **3** - **7**.

Aren (Verbindung)	Bindungsvalenz Bismut–Aren	
1,4-Dimethylbenzol (3)	Bi1	0,07
	Bi2	0,21
	Bi3	0,08
1,4-Dimethylbenzol (4)	Bi2	0,42
1,3,5-Trimethylbenzol (5)	Bi1	0,35
Benzol (6)	Bi1	0,21
1,2,4,5-Tetramethylbenzol (6)	Bi3	0,44
Hexamethylbenzol (7)	Bi1	0,59
	Bi4	0,61

Weiterhin ist es von großer Bedeutung, ob durch die Koordination eines Arens, die Verbindungen isolierte Moleküle bilden oder die Aromaten verbrückende $\pi\cdots\pi$ - oder C–H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen eingehen, wodurch beispielsweise polymolekulare Stränge entstehen. Ist das der Fall, so wird die Bismut $\cdots\pi$ -Aren-Bindung geschwächt, was wiederum den direkten Vergleich der Bindungsvalenzen dieser Wechselwirkungen erschwert.

Durch einen Blick auf die Bismut $\cdots\pi$ -Aren-Bindungen in Tabelle 38 wird deutlich, dass die kürzesten und damit auch die stärksten Bindungen bei den Verbindungen zu finden sind, die die höhersubstituierten Aromaten enthalten. Dieser Sachverhalt lässt sich auch optisch

verfolgen, denn Verbindungen **6** und **7** haben eine ausgeprägte blass-gelbe Farbe. Die Farbigkeit der kristallinen Produkte kann als Folge eines signifikanten charge-transfer-Effekts gedeutet werden. Dieser Effekt ist umso stärker, je kleiner die Bindungslänge dieser Wechselwirkung ist. Es ist wichtig anzumerken, dass der Abstand zwischen dem Aren und dem Bismut(III)-Kation nicht der einzige Güte-Faktor für die Stärke dieser Bindung ist. Für eine vollständigere Charakterisierung dieser Wechselwirkung müssen die Werte für die *ring slippage*, und der Winkel α herangezogen werden. Durch den Vergleich dieser Werte kristallisiert sich auch hier ein allgemeiner Trend heraus. Erwartungsgemäß sind die kleineren Werte sowohl für die *ring slippage* als auch für den Winkel α bei Verbindungen mit höhersubstituierten Aromaten zu finden, weil hier die Koordination durch die höhere Basizität des Arens beeinflusst wird.

Tabelle 38: Vergleich der geometrischen Parameter der Bismut $\cdots\pi$ -Aren-Bindungen.

Aren (Verbindung)	d(Bi–C _{nt} ring) / Å	d(Bi–E _{ring}) / Å	ringslippage / Å	$\alpha / ^\circ$
	Bi1 3,078(6)	3,074(6)	0,157	2,92
1,4-Dimethylbenzol (3)	Bi2 2,969(6)	2,968(6)	0,077	1,49
	Bi3 3,094(7)	3,071(7)	0,377	6,99
1,4-Dimethylbenzol (4)	2,757(7)	2,739(7)	0,314	6,55
1,3,5-Trimethylbenzol (5)	2,800(3)	2,796(3)	0,150	3,06
Benzol (6)	2,919(7)	2,905(7)	0,286	5,61
1,2,4,5-Tetramethylbenzol (6)	2,774(6)	2,768(6)	0,182	3,77
	Bi1 2,599(6)	2,598(6)	0,07	1,59
Hexamethylbenzol (7)	Bi4 2,597(6)	2,596(6)	0,07	1,59

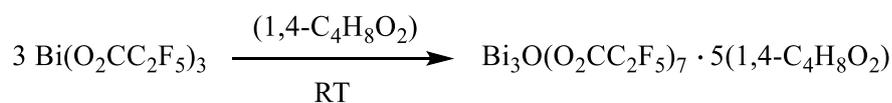
Werden Verbindungen **3-7** im Sinne des *crystal engineering* betrachtet, so stellen die Bismut(III)-pentafluorpropionat-Einheiten einen und die Aromaten den zweiten Baustein für die Kombination gemäß des Baukastenprinzips. Die Wahl des Arens hat für dieses Konzept grundlegende Wichtigkeit. So können beispielsweise durch den Einsatz von Mesitylen als Aren-Komponente quasi-molekulare Dimere erhalten werden und mit Hexamethylbenzol als Baustein in Kombination mit *p*-Xylol ergeben sich polymolekulare Strang-Motive bei Verbindung **7**.

Der Einfluss der Aromaten auf die strukturelle Beschaffenheit der Verbindungen lässt sich auch in den entsprechenden schwingungsspektroskopischen Untersuchungen beobachten. Der

Vergleich der Schwingungsspektren der reinen Arene mit den IR- und Raman-Spektren der Verbindungen **3-7** zeigt einen deutlichen Einfluss der π -Aren-Bindung auf die Lage der Banden bzw. Linien. Auffällig ist, dass alle asymmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Streckschwingungen zu höheren Wellenzahlen und alle $\text{C}_r\text{-C}_r$ -Streckschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind. Das lässt sich mit der Koordination des Arens an das Bismutatatom erklären. Die Bismut- π -Aren-Bindung kann als eine π -Donor-Bismut-Akzeptor-Wechselwirkung gedeutet werden. Durch diese Wechselwirkung wird die $\text{C}_r\text{-C}_r$ -Bindung in dem Aromaten geschwächt, was zu der genannten Verschiebung führt.

3.4 Neue σ -Komplexe von Bismut(III)- und Antimon(III)-pentafluorpropionat3.4.1 $\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_7 \cdot 5(1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (**8**)

Das 1,4-Dioxan-Addukt des oxozentrierten dreikernigen Bismut(III)-pentafluorpropionats, $\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_7 \cdot 5(1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (**8**), wird in einer Solvatisierungsreaktion synthetisiert. Aus der klaren farblosen Lösung können nach zwei Tagen kleine farblose Blöcke von **8** erhalten werden.



Reaktionsgleichung 12: Synthese von **8**.

Eine Umkristallisation für die Verbesserung der Kristallqualität ist bei der genaueren Betrachtung der Probe nicht notwendig, so dass geeignete Einkristalle von **8** direkt aus der Mutterlösung extrahiert werden können.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Das IR-Spektrum weist im Bereich zwischen 2969 cm^{-1} und 2868 cm^{-1} vier schwache Banden der $\nu(\text{C-H})$ -Valenzschwingungen des 1,4-Dioxans auf.^[117, 164-167] Weitere Hinweise für die Anwesenheit des 1,4-Dioxans sind die Banden bei 1076 cm^{-1} , 854 cm^{-1} sowie bei 614 cm^{-1} , verursacht durch die Ring-Deformations-, CH_2 -Rocking-Schwingung und eine Kombinationsschwingung aus CH_2 -Rocking- und Ringdeformationsschwingung.^[164-167] Das Vorliegen von Pentafluorpropionat-Liganden wird zum einen durch die Banden der asymmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingungen^[4, 10, 108-116] bei 1780 cm^{-1} , 1682 cm^{-1} , 1673 cm^{-1} sowie der symmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingung^[4, 10, 108-116] bei 1456 cm^{-1} und zum anderen durch die O-C-O-Deformationsschwingung^[4, 10, 108-116] bei 729 cm^{-1} belegt. Die Berechnung der Wellenzahldifferenzen zwischen der intensivsten asymmetrischen und der symmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingung ergeben einen Wert von 255 cm^{-1} , was den Pentafluorpropionat-Liganden zuerst als zweizählig verbrückend oder einzählig einstufen lassen könnte. Diese Einstufung wäre jedoch fehlerhaft, da die Bande der asymmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingung um 47 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben ist. Dies ist mit der Stärkung der C-O-Bindung in dem Pentafluorpropionat-Liganden, die durch die

Koordination der 1,4-Dioxan-Liganden an die Bismutatome und das zentrale Sauerstoffatom verursacht wird, zu erklären. Damit liefert das IR-Spektrum einen ersten Hinweis auf die zweizählig verbrückende^[10, 112, 127-130] Funktion der Pentafluorpropionat-Liganden. Die Banden der C–F-Streckschwingungen^[4, 10, 108-116] sind erwartungsgemäß bei 1322 cm^{-1} , 1215 cm^{-1} , 1154 cm^{-1} , 1109 cm^{-1} sowie 1028 cm^{-1} zu finden. Die vergleichsweise intensive Bande bei 854 cm^{-1} kann der C–O–C-Streckschwingung^[164-167] des 1,4-Dioxans zugewiesen werden. Die Bande bei 819 cm^{-1} entspricht einer C–C-Streckschwingung^[117] des 1,4-Dioxans oder des Pentafluorpropionats. Das Raman-Spektrum enthält in dem Bereich der $\nu(\text{C–H})$ -Streckschwingungen vier schwache bis mittelstarke Linien bei 2987 cm^{-1} , 2924 cm^{-1} , 2897 cm^{-1} und 2867 cm^{-1} , welche für das Vorliegen des 1,4-Dioxans sprechen. Die asymmetrischen $\nu(\text{C–O})$ -Valenzschwingungen^[4, 10, 108-116] und die symmetrische $\nu(\text{C–O})$ -Valenzschwingung^[4, 10, 108-116] sind mit Linien bei 1636 cm^{-1} , 1446 cm^{-1} und 1423 cm^{-1} vertreten. Die Linien der C–F-Streckschwingungen^[4, 10, 108-116] liegen in dem für sie typischen Wellenzahlbereich zwischen 1338 cm^{-1} und 1018 cm^{-1} . Zusammen mit der Linie der C–C-Streckschwingung^[117] bei 823 cm^{-1} kann damit auch aus dem Raman-Spektrum auf den Pentafluorpropionat-Liganden geschlossen werden. Weiterhin kann die Linie bei 849 cm^{-1} der symmetrischen C–O–C-Streckschwingung^[164-167] des 1,4-Dioxans zugeordnet werden.^[167] Die Koordination der Pentafluorpropionat- und der 1,4-Dioxan-Liganden, sowohl an die Bismutatome, als auch an das zentrale Sauerstoffatom, können durch die Linien der Bi–O- und O–Bi–O-Schwingungen^[4, 131-132, 143-146, 157] bei 459 cm^{-1} , 383 cm^{-1} , 361 cm^{-1} , 288 cm^{-1} , 225 cm^{-1} sowie 210 cm^{-1} bestätigt werden. Schließlich können die sehr starken Linien bei 168 cm^{-1} und 92 cm^{-1} den Gittermoden^[4] zugeordnet werden.

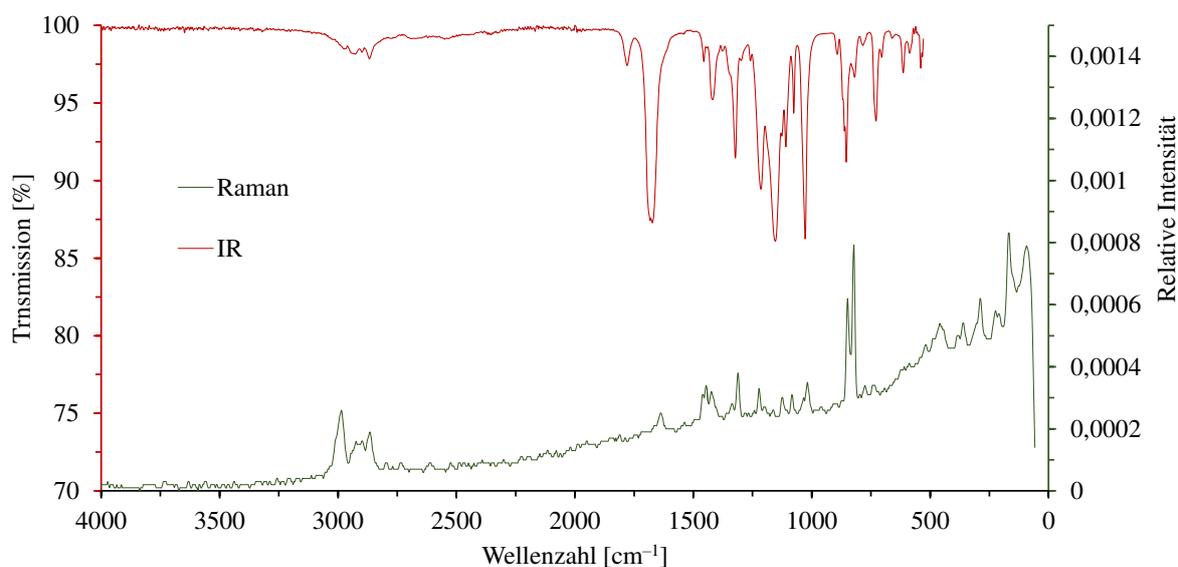


Abbildung 57: IR- und Raman-Spektrum von **8**.

Kristallstrukturbestimmung

Die Präparation der Kristalle findet unter einem Polarisationsmikroskop statt. Dafür wird die kristalline Probe auf einem Objektträger von perfluoriertem Öl überschichtet. Um den ausgewählten Einkristall nicht zu beschädigen, wird dieser bei der Vorbereitung zusätzlich in einem Stickstoffstrom gehalten. Das Röntgenstrahlbeugungsexperiment, welches bei -100 °C durchgeführt wird, liefert zufriedenstellende Daten für eine erfolgreiche Auswertung. Damit wird die Struktur mit den Direkten Methoden und anschließenden sukzessiven Differenzfouriersynthesen gelöst. Bei der Endverfeinerung werden einige der thermischen Auslenkungsparameter der Fluoratome mit dem „ISOR-restraint“ verfeinert. Für ein physikalisch sinnvolles Struktur-Modell werden zusätzlich zwei „DANG“- und vier „DFIX“-Befehle verwendet.

Verbindung **8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 14,229(3)\text{ Å}$, $b = 17,025(3)\text{ Å}$, $c = 27,017(5)\text{ Å}$, $\alpha, \gamma = 90^\circ$, $\beta = 99,46(3)^\circ$ und $Z = 4$. Weitere Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von **8** sind in Tabelle 39 zu finden.

Tabelle 39: Daten zur Strukturbestimmung von **8**.

Verbindung	$\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_7 \cdot 5(1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$
Empirische Formel	$\text{Bi}_3\text{O}_{25}\text{C}_{41}\text{F}_{35}\text{H}_{40}$
molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	2224,67
Kristallhabitus, -farbe	Plättchen, farblos
Kristallabmessungen [mm]	0,75 · 0,5 · 0,35
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterparameter	$a = 14,229(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 17,025(3) \text{ \AA}$ $\beta = 99,46(3)^\circ$ $c = 27,017(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [\AA^3]	6456(2)
Zahl der Formeleinheiten	4
berechnete Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	2,289
Messtemperatur [K]	173
Messgerät	STOE IPDS
Strahlung und Wellenlänge [\AA]	Mo- K_α , $\lambda = 0,71073$
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	8,334
Absorptionskorrektur-Methode	Semiempirisch $T_{\min} = 0,062$, $T_{\max} = 0,158$
F(000)	4200
Messbereich θ [$^\circ$]	1,525 bis 24,998
Indexgrenzen	$-16 \leq h \leq 16$ $-20 \leq k \leq 20$ $-32 \leq l \leq 32$
Gemessene Reflexe	49827
Unabhängige Reflexe	11362
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	10164
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	11362 / 106 / 974
max. <i>shift/s. u.</i>	0,001
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^{a, b}	$R_1 = 0,0555$, $wR_2 = 0,1401$
R-Werte [alle Daten] ^{a, b}	$R_1 = 0,0636$, $wR_2 = 0,1458$
Goof ^c	1,191
Wichtungsschema	$a = 0,0596$, $b = 37,9784$
Restelektronendichte (max.; min.) [e. \AA^3]	1,899; -1,573
Vollständigkeit [%]	100

$$R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$wR_2 = \frac{\{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}}{w}, w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P) \quad (P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3)$$

$$\text{Goof} = S = \frac{\{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2\}^{1/2}}{(m - n)}, m = \text{Zahl der Reflexe}, n = \text{Zahl der Parameter.}$$

Die gewählte asymmetrische Einheit des 1,4-Dioxan-Adduktes des Bismut(III)-pentafluorpropionats enthält neben der dreikernigen oxozentrierten Bi₃O-Einheit, sieben Pentafluorpropionat-Liganden und vier ganze sowie zwei halbe 1,4-Dioxan-Moleküle (Abbildung 58).

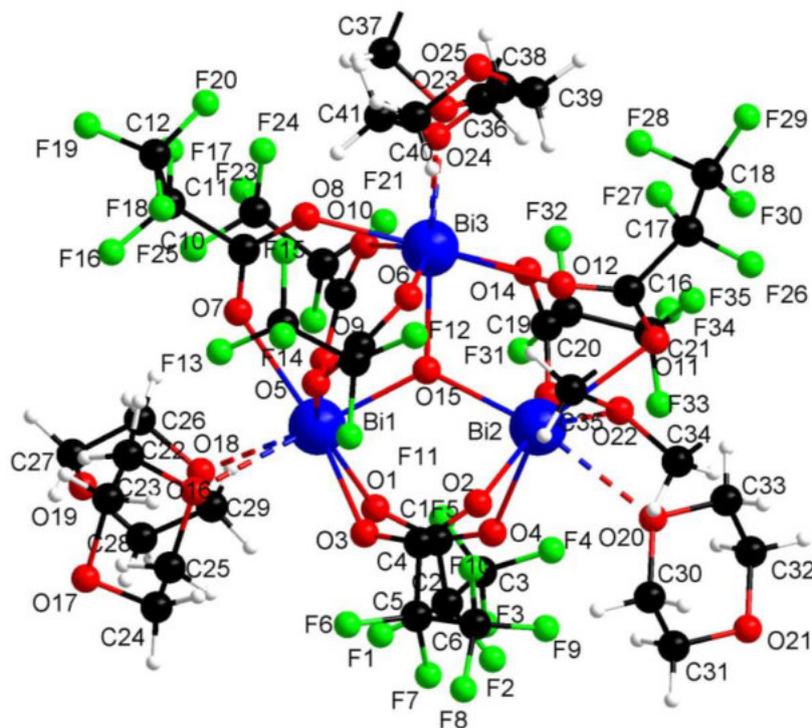


Abbildung 58: Gewählte asymmetrische Einheit von **8**.

Alle sieben Pentafluorpropionat-Liganden können als zweizählig verbrückende Liganden des *Z,Z*-Typs eingestuft werden. Im Gegensatz zu den Atompaaaren Bi1/Bi2 und Bi2/Bi3, die jeweils durch zwei Pentafluorpropionat-Liganden miteinander verbunden werden, werden die Bismutatome Bi1 und Bi3 durch drei Pentafluorpropionat-Liganden miteinander verknüpft. Das zentrale Sauerstoffatom O15 wird nahezu trigonal-planar von allen drei Bismutatomen mit Bi–O-Abständen zwischen 2,181(6) Å und 2,209(6) Å umgeben. Dabei ist das Zentrum des Sauerstoffatoms O15 weniger als 0,06 Å von der durch die drei Bismutatome aufgespannten Ebene entfernt. Die Winkel Bi1–O15–Bi2, Bi2–O15–Bi3 sowie Bi3–O15–Bi1 liegen in einem Bereich zwischen 114,7(3)° und 125,5(3)°. Alle Pentafluorpropionat-Liganden sind von der Bi₃-Ebene hinweg gerichtet. Überdies wird jedes Bismutatom von zwei 1,4-Dioxan-Molekülen mit Bi–O-Abständen zwischen 2,621(7) Å und 2,867(7) Å koordiniert, wobei zwei dieser Bi–O-Kontakte mit dem Sauerstoffatom eines halben 1,4-Dioxan-Moleküls stattfinden.

Die genaue Betrachtung der Koordinationsumgebung der drei Bismutatome lässt eine Einordnung der Bi–O-Abstände in einen kleinen, einen mittelgroßen und einen großen Bi–O-Bereich zu. Damit können die Koordinationszahlen der Bismutatome zu 6+2+2 für Bi1, 4+4+3 für Bi2 und 4+4+2 für Bi3 bestimmt werden. Mit diesen Koordinationszahlen und unter Einbeziehung aller Bi–O-Kontakte innerhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien von 3,82 Å ergeben sich Koordinationspolyeder, die jeweils einer unregelmäßigen geometrischen Figur entsprechen (Abbildung 59).

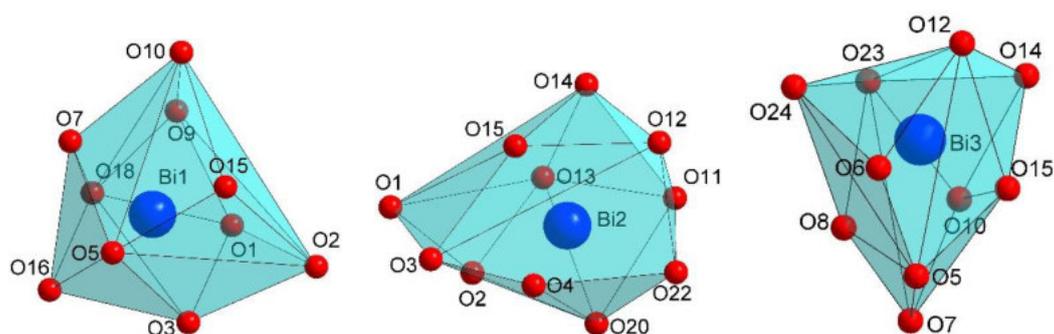


Abbildung 59: Koordinationspolyeder von Bi1, Bi2 und Bi3 in **8**.

Die Berechnung der Bindungsordnung der Bismut(III)-Ionen erfolgt mit dem *bond valence*-Modell nach Brown und Altermatt^[89], jedoch mit aktuellen r_0 - und b -Werten^[147]. Die Berechnung erfolgt unter Berücksichtigung aller Bi–O-Kontakte, die innerhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien liegen und die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 40 zusammengefasst. Die erhaltenen Bindungsordnungswerte für alle drei Bismutatome stimmen gut mit der idealen Bindungsordnungssumme eines Bismut(III)-Ions von 3 gut überein. Die geringe Abweichung von bis zu 0,11 ist mit der großen Anzahl an primären sowie sekundären Bi–O-Kontakten zu erklären.

Im Festkörper werden die einzelnen Moleküle durch zwei der fünf 1,4-Dioxan-Moleküle an den Bismutatomen Bi2 und Bi3 zu endlosen zick-zack förmigen Strängen verknüpft. Da die restlichen 1,4-Dioxan-Moleküle nur eine koordinative und keine verbrückende Funktion einnehmen, erfolgt keine Verknüpfung zu Schichten oder einem dreidimensionalen Netzwerk. Der Zusammenhalt im Festkörper ist ansonsten nur durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffatomen der 1,4-Dioxan-Moleküle und dessen Wasserstoffatomen gegeben (Abbildung 60).

Tabelle 40: Ausgewählte Bi–O-Abstände [\AA] und empirisch ermittelte Bindungsordnungen für die Bismut(III)-Ionen.

Atompaar	Abstand	Valenz ^a	Atompaar	Abstand	Valenz ^a	Atompaar	Abstand	Valenz ^a
Bi1–O1	2,363(7)	0,47	Bi2–O1	3,758(7)	0,01	Bi3–O5	3,598(8)	0,02
Bi1–O2	3,688(7)	0,02	Bi2–O2	2,342(7)	0,49	Bi3–O6	2,390(7)	0,44
Bi1–O3	2,437(8)	0,39	Bi2–O3	3,696(8)	0,02	Bi3–O7	3,585(8)	0,02
Bi1–O5	2,466(8)	0,36	Bi2–O4	2,474(7)	0,35	Bi3–O8	2,312(8)	0,53
Bi1–O7	2,468(8)	0,36	Bi2–O11	2,575(8)	0,27	Bi3–O10	2,381(7)	0,45
Bi1–O9	2,419(7)	0,41	Bi2–O12	2,732(8)	0,18	Bi3–O12	2,549(7)	0,29
Bi1–O10	3,655(7)	0,02	Bi2–O13	2,260(7)	0,61	Bi3–O14	2,630(7)	0,24
Bi1–O15	2,182(7)	0,75	Bi2–O14	3,302(7)	0,04	Bi3–O15	2,181(6)	0,75
Bi1–O16	2,750(8)	0,17	Bi2–O15	2,209(6)	0,70	Bi3–O23	2,720(7)	0,19
Bi1–O18	2,787(8)	0,16	Bi2–O20	2,621(7)	0,24	Bi3–O24	2,706(7)	0,19
			Bi2–O22	2,867(7)	0,13			
$\emptyset = 2$		$\Sigma = 3,09$	$\emptyset = 2,803$		$\Sigma = 3,05$	$\emptyset = 2,705$		$\Sigma = 3,11$

^a Mit $r_0(\text{Bi–O}) = 2,068(9) \text{ \AA}$ und $b = 0,389$,^[147] Symmetrie-Codierung: (i) 0,5–x, 0,5+y, 0,5–z.

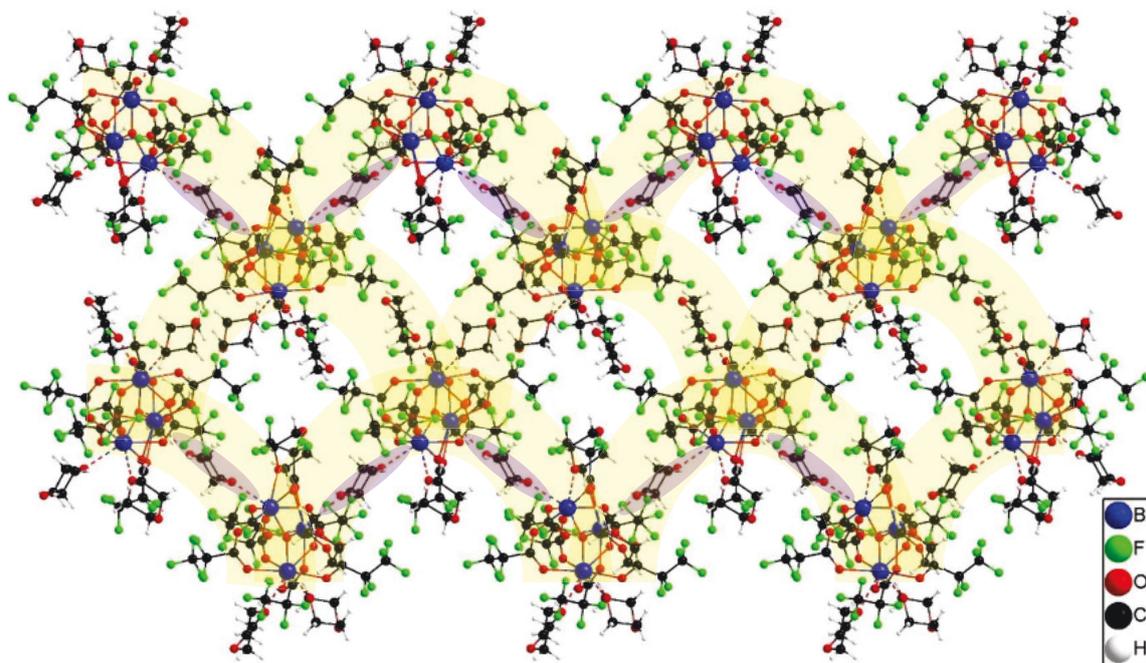
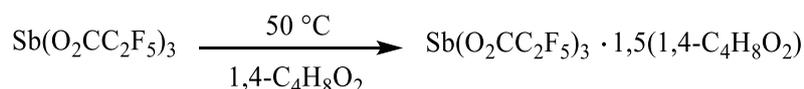
Abbildung 60: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **8**.

Tabelle 41: Ausgewählte Winkel in **8**.

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
O15–Bi1–O1	88,6(3)	O15–Bi3–O8	104,0(3)
O15–Bi1–O3	89,7(3)	O15–Bi3–O10	83,7(2)
O15–Bi1–O5	76,0(3)	O15–Bi3–O12	79,4(3)
O15–Bi1–O7	96,5(3)	O15–Bi3–O14	76,2(2)
O15–Bi1–O9	80,5(2)	O15–Bi3–O23	147,4(2)
O15–Bi1–O16	146,2(3)	O15–Bi3–O24	144,9(2)
O15–Bi1–O18	148,1(2)	O1–C1–O2	132,5(10)
O15–Bi2–O2	91,5(2)	O3–C4–O4	128,5(11)
O15–Bi2–O4	85,4(3)	O5–C7–O6	129,1(10)
O15–Bi2–O11	115,8(2)	O7–C10–O8	127,5(9)
O15–Bi2–O12	75,0(2)	O9–C13–O10	130,7(10)
O15–Bi2–O13	84,0(2)	O11–C16–O12	126,7(11)
O15–Bi2–O14	61,9(2)	O13–C19–O14	127,7(9)
O15–Bi2–O20	162,6(2)	O16–Bi1–O18	65,5(3)
O15–Bi2–O22	117,3(2)	O20–Bi2–O22	79,3(2)
O15–Bi3–O6	76,3(2)	O23–Bi3–O24	67,3(2)

3.4.2 $\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3 \cdot 1,5(1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (**9**)

Das Antimon(III)-pentafluorpropionat-1,4-Dioxan-Addukt, $\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3 \cdot 1,5(1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (**9**), kann in einer Solvatisierungsreaktion erhalten werden. Aus der klaren farblosen Lösung wachsen nach drei Tagen bei Raumtemperatur kleine farblose, rauten-förmige Plättchen von **9**.



Reaktionsgleichung 13: Synthese von **9**.

Einkristalle für das Röntgenstrahlbeugungsexperiment können direkt aus der Lösung erhalten werden, sodass eine Umkristallisation nicht notwendig ist.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die Identifizierung von Verbindung **9** als ein 1,4-Dioxan-Addukt ist bereits anhand der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen möglich. Das IR-Spektrum weist drei Banden bei 2979 cm^{-1} , 2936 cm^{-1} und 2870 cm^{-1} auf, die eindeutig als $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungen des 1,4-Dioxans eingeordnet werden können. Die schwachen bis starken Banden bei 1723 cm^{-1} , 1444 cm^{-1} , 1378 cm^{-1} und 733 cm^{-1} können der asymmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingung^[4, 10, 108-116] und der symmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingungen^[4, 10, 108-116] sowie der O-C-O-Deformationsschwingung^[4, 10, 108-116] des Pentafluorpropionat-Liganden zugeordnet werden. Die Wellenzahldifferenzen zwischen den asymmetrischen und den symmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingungen liegen zwischen 279 cm^{-1} und 398 cm^{-1} , was auch unter Berücksichtigung der Verschiebung der Banden dieser $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingungen im Vergleich zu dem Spektrum des reinen Bismut(III)-pentafluorpropionats einen eindeutigen Hinweis auf eine einzählige^[10, 112, 127-130] Funktion der Pentafluorpropionat-Liganden in **9** ergibt. Weiterhin ist der Pentafluorpropionat-Ligand mit den charakteristischen Banden der C-F-Valenzschwingungen^[4, 10, 108-116] bei 1318 cm^{-1} , 1210 cm^{-1} , 1180 cm^{-1} , 1147 cm^{-1} , 1122 cm^{-1} und 1026 cm^{-1} vertreten. Die Anwesenheit des 1,4-Dioxans kann durch die Banden der Ring-Deformations- und CH_2 -Rocking-Schwingung, eine C-O-C-Streckschwingung sowie eine Kombinationsschwingung aus CH_2 -Rocking und Ringdeformationsschwingung^[164-167] bei 1074 cm^{-1} , 853 cm^{-1} , 822 cm^{-1} und 613 cm^{-1} nachgewiesen werden. Das Raman-Spektrum verdeutlicht mit den vier Linien der $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungen^[117] unterhalb von

3000 cm^{-1} nochmals das Vorliegen eines 1,4-Dioxan-Liganden. Überdies sind in dem Raman-Spektrum die Linien der asymmetrischen $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingungen^[4, 10, 108-116] und der symmetrischen $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingung^[4, 10, 108-116] bei 1747 cm^{-1} , 1725 cm^{-1} und 1448 cm^{-1} sowie der C-F-Valenzschwingungen^[4, 10, 108-116] zwischen 1311 cm^{-1} und 1014 cm^{-1} vorhanden. Die stärkste Linie des Raman-Spektrums bei 823 cm^{-1} kann eindeutig der Raman-aktiven symmetrischen C–O–C-Streckschwingung^[164-167] des 1,4-Dioxans zugeordnet werden, was dessen Vorliegen in Verbindung **9** nachweist. Die Koordination sowohl der 1,4-Dioxan-, als auch der Pentafluorpropionat-Liganden an das Antimonatom kann mit den relativ starken Linien im Wellenzahlbereich unter 570 cm^{-1} belegt werden. In diesem Bereich liegen die Sb–O-Streck-, Rocking- und Wagging-Schwingungen sowie Gittermoden.^[11, 118-123]

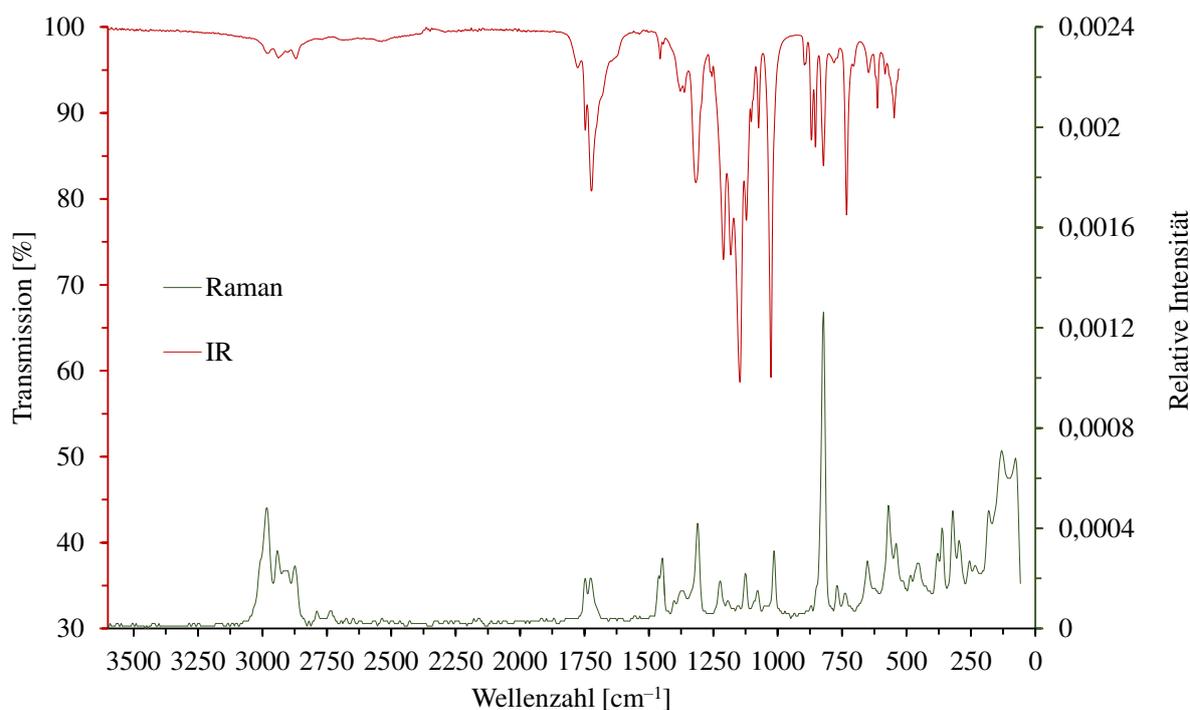


Abbildung 61: IR- und Raman-Spektrum von **9**.

Kristallstrukturbestimmung

Die Einkristalle für die kristallographische Untersuchung wurden auf einem Polarisationsmikroskop ausgewählt. Dazu wurden die Kristalle direkt aus der Mutterlauge in ein perfluoriertes Öl auf dem Objektträger platziert. Das Röntgenstrahlbeugungsexperiment wurde bei -100 °C durchgeführt. Die Struktur konnte aus den erhaltenen Daten mittels Direkter

Methoden und einer Reihe an Differenzfouriersynthesen gelöst werden. Verbindung **9** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit $a = 28,359(6) \text{ \AA}$, $b = 11,160(2) \text{ \AA}$, $c = 18,498(4) \text{ \AA}$, $\beta = 125,39(3)^\circ$ und $Z = 8$ (Tabelle 42).

Die gewählte asymmetrische Einheit enthält ein Antimon(III)-pentafluorpropionat-Molekül und eineinhalb 1,4-Dioxan-Moleküle, die an das Antimonatom koordinieren (Abbildung 62).

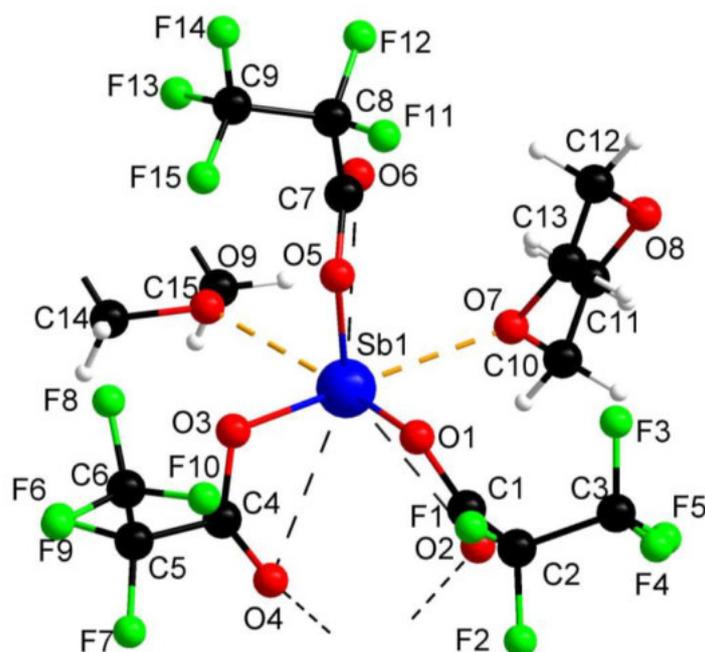


Abbildung 62: Gewählte asymmetrische Einheit von **9**.

Während zwei der drei Pentafluorpropionat-Liganden eine zweizählig verbrückende Funktion des Z,Z -Typs erfüllen, ist der dritte Pentafluorpropionat-Ligand einzählig. Die Sb–O-Atomabstände zu den Pentafluorpropionat-Liganden liegen im Bereich zwischen $2,022(2) \text{ \AA}$ und $3,420(2) \text{ \AA}$ und zu den 1,4-Dioxan-Molekülen zwischen $2,534(2) \text{ \AA}$ und $2,566(2) \text{ \AA}$. Die Sb–O-Atomabstände können in einen kleinen, einen mittelgroßen und einen großen Bereich eingeteilt werden. Die primären Sb–O-Kontakte, zu den Pentafluorpropionat-Liganden gehören, mit Sb–O-Atomabständen von $2,022(2) \text{ \AA}$ bis $2,089(2) \text{ \AA}$ gehören in den kleinen Bereich, die Sb–O-Kontakte zu den 1,4-Dioxan-Molekülen in den mittelgroßen Bereich und die restlichen Sb–O-Kontakte zu den Pentafluorpropionat-Liganden in den großen Bereich.

Tabelle 42: Daten zur Strukturbestimmung von **9**.

Verbindung	Sb(O ₂ CC ₂ F ₅) ₃ · 1,5(1,4-C ₄ H ₈ O ₂)
Empirische Formel	SbO ₉ C ₁₅ F ₁₅ H ₁₂
molare Masse [g·mol ⁻¹]	743,00
Kristallhabitus, -farbe	Plättchen, farblos
Kristallabmessungen [mm]	1,0 · 0,8 · 0,7
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
Gitterparameter	$a = 28,359(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 11,160(2) \text{ \AA}$ $\beta = 125,39(3)^\circ$ $c = 18,498(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle [\AA^3]	4773(2)
Zahl der Formeleinheiten	8
berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	2,058
Messtemperatur [K]	173
Messgerät	STOE IPDS
Strahlung und Wellenlänge [\AA]	Mo-K α , $\lambda = 0,71073$
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1,318
Absorptionskorrektur-Methode	Semiempirisch $T_{\min} = 0,352$, $T_{\max} = 0,459$
F(000)	2880
Messbereich θ [°]	1,762 bis 24,999
Indexgrenzen	$-28 \leq h \leq 33$ $-13 \leq k \leq 13$ $-21 \leq l \leq 21$
Gemessene Reflexe	17713
Unabhängige Reflexe	4197
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4133
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	4197 / 0 / 361
max. <i>shift/s. u.</i>	0,003
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^{a, b}	$R_1 = 0,0308$, $wR_2 = 0,0899$
R-Werte [alle Daten] ^{a, b}	$R_1 = 0,0315$, $wR_2 = 0,0903$
GooF ^c	1,335
Wichtungsschema	$a = 0,0389$, $b = 7,0653$
Restelektronendichte (max.; min.) [e. \AA^3]	0,608; -0,468
Vollständigkeit [%]	99,9

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR_2 = \frac{\{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}}{w}, w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P) \quad (P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3)$$

$$\text{GooF} = S = \frac{\{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2\}^{1/2}}{(m - n)}, m = \text{Zahl der Reflexe}, n = \text{Zahl der Parameter.}$$

Unter Einbeziehung aller genannten Sb–O-Kontakte ergibt sich für das Koordinationspolyeder eine unregelmäßige geometrische Figur (Abbildung 63), wobei die Koordinationsumgebung des Antimon(III)-Ions mit 3+2+5 beschrieben werden kann.

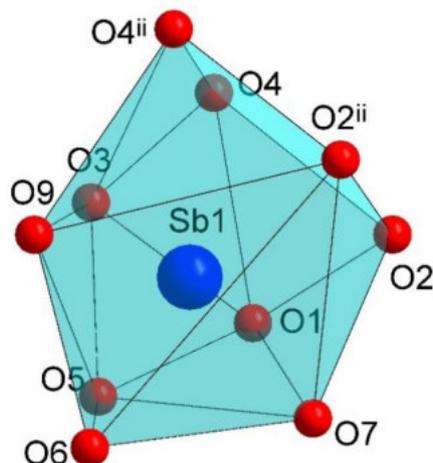


Abbildung 63: Koordinationspolyeder von Sb1 in **9**. Symmetrie-Codierung: (ii) 1–x, y, 1,5–z.

Für eine weitergehende Beschreibung der Bindungssituation in **9** kann die Bindungsordnung herangezogen werden. Hierfür werden zuerst die Teilvalenzen der Sb–O-Bindungen sowohl mit den bewerten r_0 - und b -Werten von Brown und Altermatt^[89], als auch mit den Werten aus aktuelleren Arbeiten^[90], berechnet. Als Bindungsordnungssumme für das Antimon(III)-Ion ergeben sich die Werte 3,00 und 2,86. Die Bindungsordnung von 3,00 für das Antimon(III)-Ion stimmt perfekt mit der idealen Bindungsordnung von 3 überein. Mit diesem Ergebnis wird deutlich, dass sich die bewehrten Werte für die Berechnung der Bindungsordnungssumme nach Brown und Altermatt für einfachere Systeme sehr gut eignen (Tabelle 43).

Für eine ausführliche Erläuterung des Festkörperaufbaus müssen einige Bindungen gesondert aufgezählt werden. Zuerst sollen die zweizählig, verbrückenden Pentafluorpropionat-Liganden genannt werden. Mit einem Sb1–O-Abstand von 3,361(3) Å und 3,420(2) Å wird das Antimonatom Sb1 mit dem symmetrieäquivalenten Antimonatom Sb1ⁱⁱ, mit insgesamt vier Pentafluorpropionat-Liganden verbrückt. Aufgrund der großen Sb1–O-Abstände soll dieses Motiv als ein Quasidimer aus Antimon(III)-pentafluorpropionat und 1,4-Dioxan bezeichnet werden (Abbildung 64).

Tabelle 43: Ausgewählte Sb–O-Abstände [Å] und empirisch ermittelte Bindungsordnungen für die Antimon(III)-Ionen.

Atompaar	Abstand	Valenz ^a	Valenz ^b
Sb1–O1	2,089(2)	0,73	0,70
Sb1–O2	2,993(3)	0,06	0,06
Sb1–O3	2,066(2)	0,78	0,74
Sb1–O4	3,098(2)	0,05	0,05
Sb1–O5	2,022(2)	0,88	0,83
Sb1–O6	3,142(2)	0,04	0,04
Sb1–O7	2,566(2)	0,20	0,19
Sb1–O9	2,534(2)	0,22	0,21
Sb–O2 ⁱⁱ	3,361(3)	0,02	0,02
Sb–O4 ⁱⁱ	3,420(2)	0,02	0,02
	$\bar{\sigma} = 2,729$	$\Sigma = 3,00$	$\Sigma = 2,86$

^a Mit $r_0 = 1,973(4)$ Å und $b = 0,37$.^[89] ^b Mit $r_0 = 1,955(13)$ Å und $b = 0,37$.^[90] Symmetrie-Codierung: (i) 1–x, 1–y, 2–z; (ii) 1–x, y, 1,5–z.

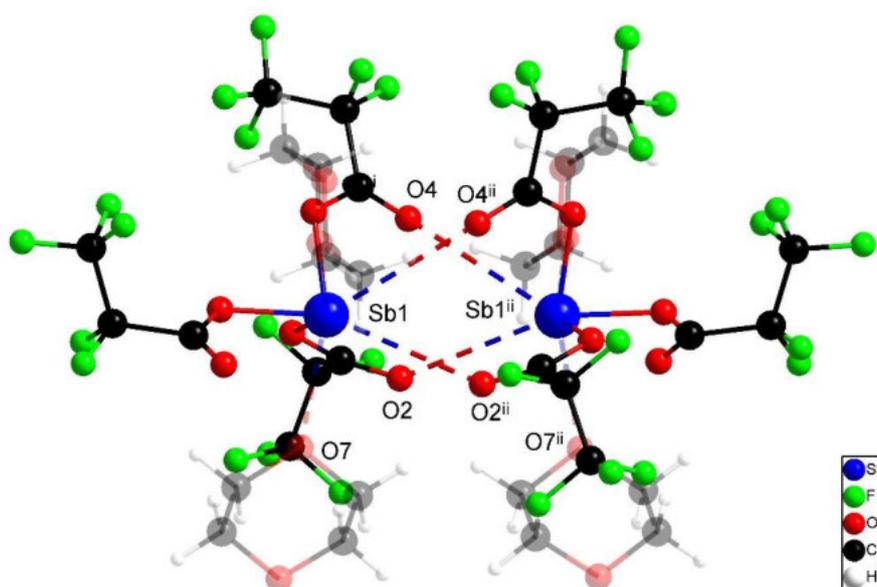


Abbildung 64: Verbrückung durch sekundäre Sb–O-Kontakte in 9. Symmetrie-Codierung: (ii) 1–x, y, 1,5–z.

Eine weitere Verbrückung des Antimonatoms Sb1 erfolgt durch ein 1,4-Dioxan-Molekül zu dem symmetrieäquivalenten Antimonatom Sb1ⁱ (Abbildung 65). Das andere 1,4-Dioxan-Molekül koordiniert nur an ein Antimonatom und wirkt nicht verbrückend.

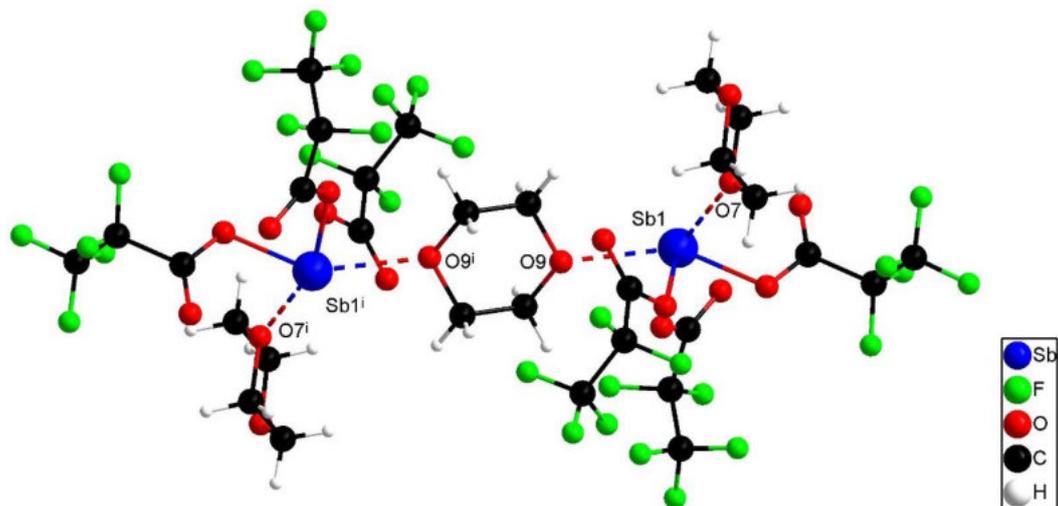


Abbildung 65: Verbrückung der Antimon-Moleküle durch 1,4-Dioxan-Moleküle in **9**. Symmetrie-Codierung: (i) 1-x, 1-y, 2-z.

Durch die verbrückenden Pentafluorpropionat-Liganden werden die Antimon(III)-pentafluorpropionat-Moleküle zu einem Quasidimer und durch die 1,4-Dioxan-Moleküle werden diese Quasidimere zu endlosen Strängen verknüpft (Abbildung 66). Eine weitere Verbrückung der Stränge liegt nicht vor, sodass der Zusammenhalt in dem Festkörper durch schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen erfolgt.

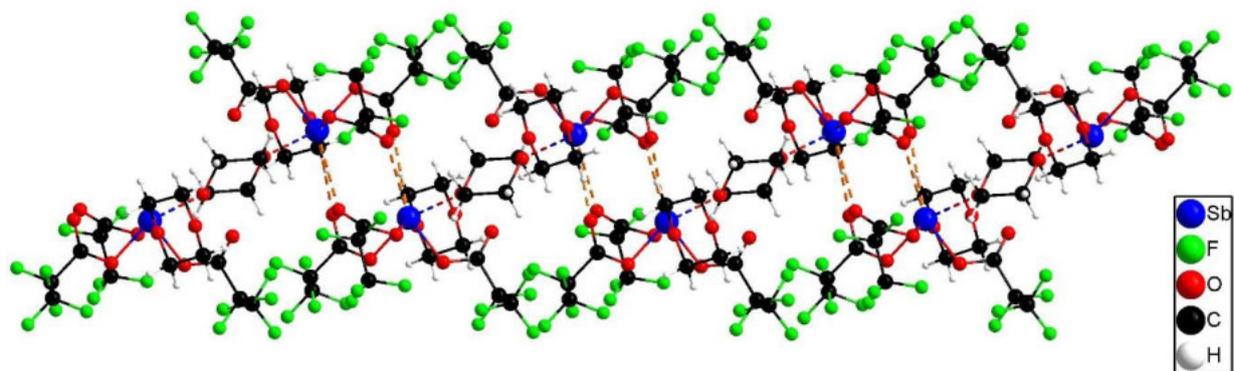


Abbildung 66: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **9**.

Tabelle 44: Ausgewählte Winkel in **9**.

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
O1–Sb1–O2	48,43(8)	O1–Sb1–O9	149,67(8)
O1–Sb1–O3	81,41(9)	O1–C1–O2	127,0(3)
O1–Sb1–O4	69,87(8)	O3–C4–O4	127,6(3)
O1–Sb1–O5	80,66(9)	O5–C7–O6	128,5(3)
O1–Sb1–O6	116,37(8)	O7–Sb1–O9	120,93(7)
O1–Sb1–O7	77,34(9)		

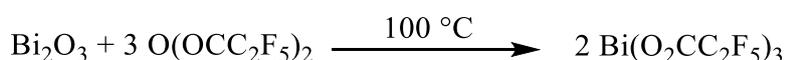
3.5 Weitere neue perfluorierte Carboxylate von Antimon und Bismut

3.5.1 $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3$ (**10**)

Bei der Erforschung der Bismut- und Antimon-perfluorcarboxylate wurden in dieser Arbeit neben Pentafluorpropionaten, zusätzlich die Heptafluorbutyrate und Nonafluorpentanoate von Bismut in der Oxidationsstufe 2 und 3 sowie von Antimon in der Oxidationsstufe 3 synthetisiert. Das Konzept, mit den genannten Carboxylaten vergleichbare Verbindungen herzustellen, erwies sich jedoch als sehr problematisch. In Anlehnung an die Synthesen von **1** und **2** wurde versucht, die Analoga mit den Heptafluorbutyraten und Nonafluorpentanoaten von Bismut und Antimon herzustellen. Die kristallographischen Untersuchungen der kristallinen Produkte zeigten jedoch, dass Aufgrund der Verzwilligung, sowie Verwachsens der Kristalle, keine zufriedenstellende Einkristallstrukturanalyse möglich ist. Aus diesem Grund wurde auf weitere Kristallisationsversuche verzichtet und die Verbindungen wurden mit Hilfe elementaranalytischer sowie IR- und Raman-spektroskopischer Untersuchungen charakterisiert.

Bei dem Bismut(III)-pentafluorpropionat, $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3$ (**10**), handelt es sich um eine literaturbekannte Verbindung, die von Dikarev et al. und Petrukhina et al. im Zusammenhang mit der Synthese von gemischt-metallischen Bismut(II)-carboxylaten mit Rhodium beschrieben wurde.^[12] Die beschriebene Verbindung konnte durch langsames Zugeben eines dreifachen Überschusses an Pentafluorpropionsäure zu einer Triphenylbismut-Lösung in Toluol erhalten werden. Nach einer exothermen Reaktion wurde der Reaktionsansatz unter Rückfluss erhitzt und die resultierende klare Lösung auf die Hälfte des Volumens eingengt, um schließlich bei 5 °C das kristalline Produkt zu erhalten. Die hergestellte Verbindung wurde lediglich ^{19}F -NMR- und IR-spektroskopisch charakterisiert.

Das Bismut(III)-pentafluorpropionat, $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3$ (**10**), kann durch Umsetzung von Bismut(III)-oxid mit Pentafluorpropionsäureanhydrid bei 100 °C in einem Schlenk-Rohr gewonnen werden.



Reaktionsgleichung 14: Synthese von **10**.

Nach der Aufreinigung des Produktes durch Sublimation im dynamischen Vakuum liegt die Verbindung als ein weißes Pulver vor. Die Charakterisierung der gewonnenen Substanz erfolgt mit spektroskopischen und elementaranalytischen Methoden, wobei zusätzlich der Schmelzpunkt bestimmt wird.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

In Abbildung 67 ist das IR- und das Raman-Spektrum von **10** abgebildet. Das IR-Spektrum weist keine Banden oberhalb von 3000 cm^{-1} auf, was für die Synthese einer säurefreien Verbindung spricht. Die Banden bei 1729 cm^{-1} , 1626 cm^{-1} und 1420 cm^{-1} können den asymmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingungen^[4, 10, 108-116] sowie der symmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingung^[4, 10, 108-116] zugeordnet werden. Die Wellenzahldifferenzen zwischen den asymmetrischen und den symmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingungen ergeben zwei Werte (206 cm^{-1} und 309 cm^{-1}), die für zweizählig verbrückende^[10, 112, 127-130] und einzählig^[10, 112, 127-130] Pentafluorpropionat-Liganden in **10** sprechen. Die vier Banden bei 1324 cm^{-1} , 1191 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} und 1029 cm^{-1} können eindeutig den C-F-Streckschwingungen zugeordnet^[4, 10, 108-116] werden. Zusammen mit der C-C-Streckschwingung^[117] bei 832 cm^{-1} sowie der starken O-C-O-Deformations-schwingung^[4, 10, 108-116] bei 732 cm^{-1} kann das Pentafluorpropionat eindeutig nachgewiesen werden. In dem Raman-Spektrum sind die asymmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingungen^[4, 10, 108-116] mit den Linien bei 1662 cm^{-1} und bei 1612 cm^{-1} vertreten. Die symmetrische $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingung^[4, 10, 108-116] wurde als eine mittelstarke Linie bei 1420 cm^{-1} detektiert. Die C-F-Valenzschwingungen^[4, 10, 108-116] sind durch die schwachen Linien zwischen 1331 cm^{-1} und 1038 cm^{-1} vertreten. Die starken Linien bei 848 cm^{-1} sowie 818 cm^{-1} gehören den C-C-Streckschwingungen^[117] des Pentafluorpropionat-Liganden an. Die erfolgreiche Koordination der Pentafluorpropionat-Liganden an die Bismutatome kann durch die Bi-O- und O-Bi-O-Schwingungen^[4, 131-132, 143-146, 157] bei 451 cm^{-1} , 389 cm^{-1} , 361 cm^{-1} sowie 291 cm^{-1} nachgewiesen werden. Schließlich stammen die zwei stärksten Linien des Raman-Spektrums bei 136 cm^{-1} und 80 cm^{-1} von den Gittermoden^[4].

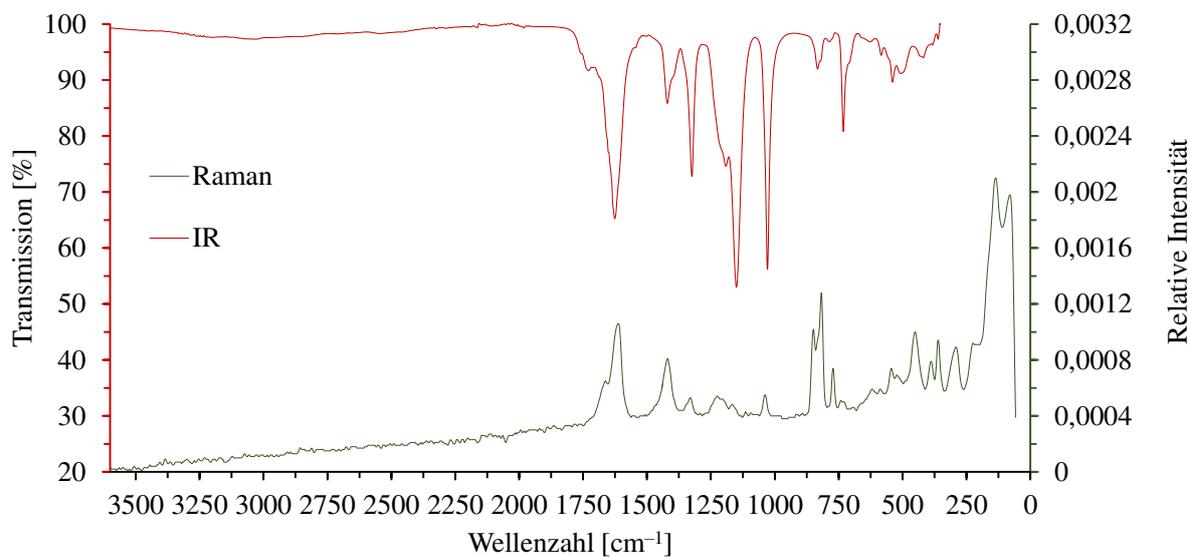
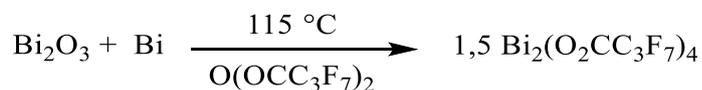


Abbildung 67: IR- und Raman-Spektrum von **10**.

Mit den Ergebnissen aus den IR- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen kann unter Berücksichtigung der eindeutigen elementaranalytischen Ergebnisse ein Säure- oder Anhydrid-Addukt des Bismut(III)-pentafluorpropionats ausgeschlossen werden. Damit kann auf eine erfolgreiche Synthese der angegebenen Verbindung geschlossen werden.

3.5.2 Bismut(II)-heptafluorbutyrat (**11**)

Das Bismut(II)-heptafluorbutyrat, $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CC}_3\text{F}_7)_4$ (**11**), kann analog zu **2** aus Dibismuttrioxid und elementarem Bismut in Heptafluorbuttersäureanhydrid hergestellt werden.



Reaktionsgleichung 15: Synthese von **11**.

Nach der Reinigung der erhaltenen Substanz durch Sublimation kann das Produkt als oranger Feststoff isoliert werden. Die Charakterisierung der Verbindung erfolgt mittels IR- und Raman-Spektroskopie sowie elementaranalytisch. Für einen Vergleich der Bismut(II)-carboxylate wird zusätzlich ein FIR-Spektrum aufgenommen.

Das IR-Spektrum enthält keine Banden oberhalb von 3000 cm^{-1} , wodurch die Verbindung als sauber, das heißt ohne Verunreinigungen durch Luft oder Feuchtigkeit, eingestuft werden kann. Die Banden der asymmetrischen und der symmetrischen $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingung^[4, 10, 108-116] sind in dem IR-Spektrum mit einer starken und einer sehr starken Bande bei 1628 cm^{-1} sowie 1413 cm^{-1} vertreten.

Da für diese Verbindung ein ähnlicher Festkörperaufbau, also das Schaufelstruktur-Motiv, wie bei **2** angenommen werden kann, sollten hier nur zweizählig verbrückende^[10, 112, 127-130] Pentafluorpropionat-Liganden zu finden sein. Diese Annahme kann durch den Wert von 215 cm^{-1} für die Wellenzahldifferenz zwischen der asymmetrischen und der symmetrischen $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingung eindeutig belegt werden. Sieben Banden der C-F-Valenzschwingungen^[4, 10, 108-116] liegen im Bereich zwischen 1337 cm^{-1} und 1085 cm^{-1} . Im Vergleich zu den Komplexen mit Pentafluorpropionat-Liganden erhalten die Heptafluorbutyrat-Liganden eine weitere CF_2 -Einheit, wodurch die Anzahl der C-C-Schwingungen steigt. Die Banden bei 969 cm^{-1} , 935 cm^{-1} und 815 cm^{-1} können somit durch einen Vergleich mit dem Spektrum der Buttersäure als C-C-Schwingungen^[117] eingeordnet werden. Schließlich gibt die starke Bande der O-C-O-Deformationsschwingung^[4, 10, 108-116] bei 717 cm^{-1} einen weiteren Hinweis auf das Vorliegen des Heptafluorbutyrat-Liganden.

Der Anstieg der Basislinie im Raman-Spektrum im Wellenzahlbereich von 3300 cm^{-1} ist auf die Fluoreszenz die durch das elementare Bismut verursacht wird, welches bei der Messung durch Disproportionierung entsteht, zurückzuführen. Die Linie bei 1414 cm^{-1} kann der symmetrischen $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingung^[4, 10, 108-116] zugeordnet werden. Die C-C-

Valenzschwingungen^[117] machen sich durch die schwache Linie bei 937 cm^{-1} und die mittelstarke Linie bei 822 cm^{-1} bemerkbar. Die Koordination der Heptafluorbutyrat-Liganden an die Bismutatome kann mit den Linien der Bi–O- sowie O–Bi–O-Schwingung^[4, 131-132, 143-146, 157] bei 446 cm^{-1} und 218 cm^{-1} nachgewiesen werden. Eine weitere Bestätigung für das bekannte Struktur-Motiv der Verbindung liefert die Linie der Bi–Bi-Schwingung^[4, 9, 131, 133-137] bei 150 cm^{-1} . Schließlich sind noch die beiden sehr starken Linien bei 101 cm^{-1} und 75 cm^{-1} zu nennen, die den Gittermoden^[4] zugeordnet werden.

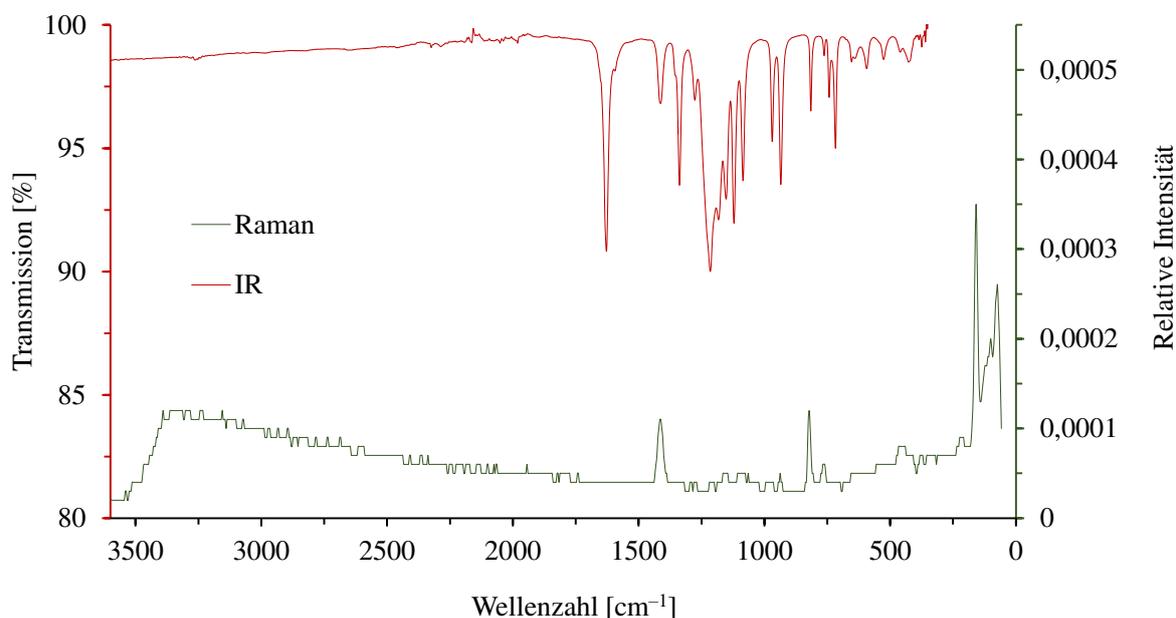
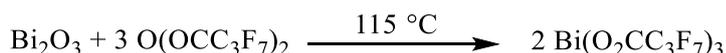


Abbildung 68: IR- und Raman-Spektrum von **11**.

Das FIR-Spektrum von **11** ist in Kapitel 3.6 zu finden. Zusätzlich bestätigen die sehr guten elementaranalytischen Ergebnisse die erfolgreiche Synthese der Verbindung.

3.5.3 Bismut(III)-heptafluorbutyrat (**12**)

Das Bismut(III)-heptafluorbutyrat, $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{F}_7)_3$ (**12**), wird durch eine Umsetzung von Bismut(III)-oxid mit Heptafluorbuttersäureanhydrid hergestellt. Bei der Reaktion wird ein luft- und sauerstoffempfindliches Pulver erhalten, welches IR- und Raman-spektroskopischen sowie elementaranalytischen Untersuchungen unterzogen wird.



Reaktionsgleichung 16: Synthese von **12**.

Bismut(III)-heptafluorbutyrat weist in den Infrarot- und Raman-Spektren die zu erwartenden charakteristischen Banden bzw. Linien auf. Die asymmetrischen $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingungen^[4, 10, 108-116] und diesymmetrischen $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingung^[4, 10, 108-116] von **12** sind in dem IR-Spektrum mit den Banden bei 1752 cm^{-1} , 1639 cm^{-1} , 1603 cm^{-1} und 1416 cm^{-1} vertreten. Die Differenzbildung zwischen den Wellenzahlen der asymmetrischen und der symmetrischen $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingungen ergeben drei Werte (336 cm^{-1} , 223 cm^{-1} und 187 cm^{-1}), die für einzähnige^[4, 131-132, 143-146, 157] sowie zweizähnig verbrückende^[4, 131-132, 143-146, 157] Funktion der Heptafluor-butyrat-Liganden sprechen. Die C–F-Streckschwingungen^[4, 10, 108-116] sind im Bereich zwischen 1334 cm^{-1} und 1087 cm^{-1} in Form von sieben schwachen bis sehr starken Banden zu finden. Ähnlich wie bei Verbindung **11** können die Banden bei 969 cm^{-1} und 934 cm^{-1} sowie 826 cm^{-1} und 814 cm^{-1} den C–C-Streckschwingungen^[117] der Heptafluorbutyrat-Liganden zugeordnet werden. Die O–C–O-Deformationsschwingung^[4, 10, 108-116] des Carboxylat-Liganden liegt bei 719 cm^{-1} . Das Raman-Spektrum liefert weitere Hinweise auf das Vorliegen eines Bismut(III)-heptafluorbutyrats. So können hier ebenfalls die asymmetrische und die symmetrische $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingung^[4, 10, 108-116] sowie O–C–O-Deformationsschwingung^[4, 10, 108-116] als Linien bei 1616 cm^{-1} , 1426 cm^{-1} und 763 cm^{-1} detektiert werden. Die Anwesenheit der perfluorierten Carboxylat-Liganden wird zusätzlich durch die schwachen Linien der C–F-Streckschwingungen^[4, 10, 108-116] zwischen 1355 cm^{-1} und 1061 cm^{-1} sowie durch die C–C-Streckschwingungen^[117] bei 944 cm^{-1} , 840 cm^{-1} und 816 cm^{-1} bestätigt. Die erfolgreiche Komplexierung von Bismut durch die Heptafluorbutyrat-Liganden kann durch die Linien der Bi–O- und O–Bi–O-Schwingungen^[4, 131-132, 143-146, 157] bei 475 cm^{-1} , 441 cm^{-1} , 377 cm^{-1} , 341 cm^{-1} , 292 cm^{-1} und 227 cm^{-1} nachgewiesen werden. Die stärksten Linien bei 110 cm^{-1} und 79 cm^{-1} können wie üblich den Gittermoden^[4] zugeordnet werden.

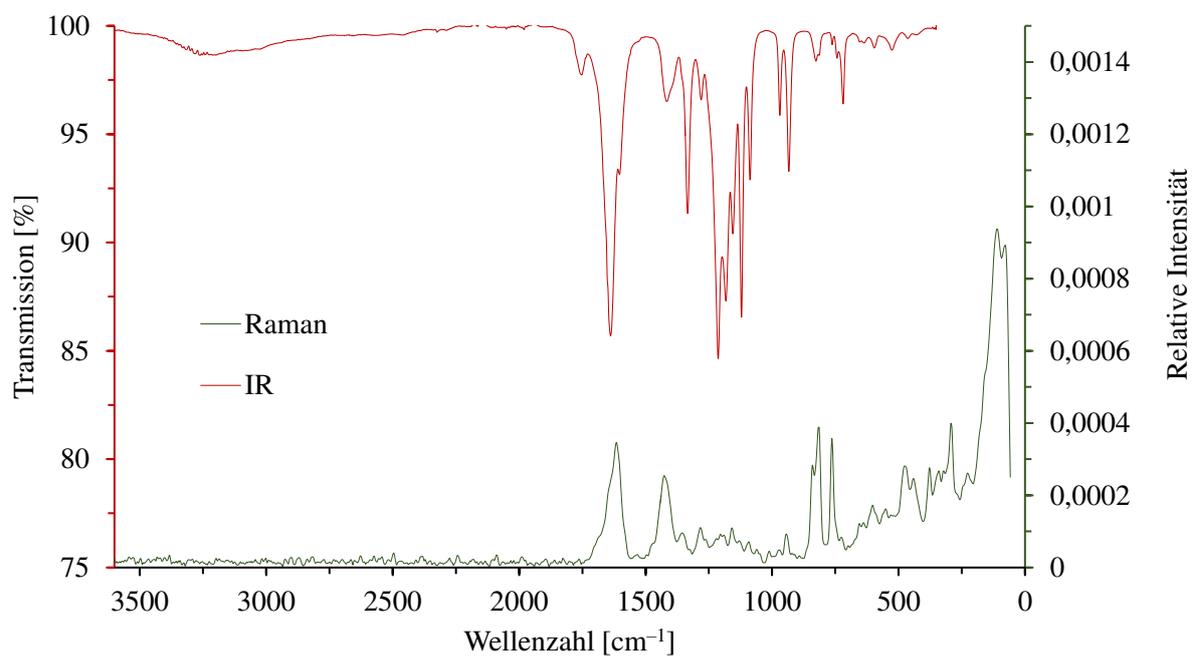
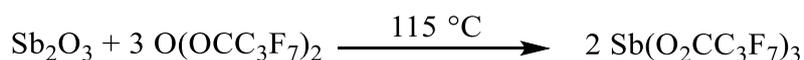


Abbildung 69: IR- und Raman-Spektrum von **12**.

Die Befunde aus den IR- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen und die eindeutigen elementaranalytischen Ergebnisse bestätigen eine erfolgreiche Synthese von **12**.

3.5.4 Antimon(III)-heptafluorbutyrat (**13**)

Die Reaktion zwischen Diantimontrioxid und einem Überschuss an Heptafluorbuttersäureanhydrid gemäß Reaktionsgleichung 17, resultiert in der Bildung von Antimon(III)-heptafluorbutyrat, $\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{F}_7)_3$ (**13**).



Reaktionsgleichung 17: Synthese von **13**.

Das reine Produkt liegt als ein weißes Pulver vor und muss stets in einer Schutzgasatmosphäre gelagert werden, um eine Zersetzung zu verhindern.

Abbildung 70 zeigt das IR- und Raman-Spektrum von Verbindung **13**, die erste Hinweise auf die Existenz des gewünschten Produkts liefern. Das IR-Spektrum weist fünf mittelstarke Banden der asymmetrischen und der symmetrischen $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingungen^[4, 10, 108-116] zwischen 1754 cm^{-1} und 1404 cm^{-1} auf. Die Wellenzahldifferenzen zwischen den asymmetrischen und den symmetrischen $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingungen liegen zwischen 206 cm^{-1} und 350 cm^{-1} . Diese deutlich auseinander liegenden Werte sprechen sowohl für eine zweizählig verbrückende^[10, 112, 127-130], als auch eine einzählig^[10, 112, 127-130] Funktion der Heptafluorbutyrat-Liganden.

Die Banden bei 1334 cm^{-1} , 1277 cm^{-1} , 1212 cm^{-1} , 1183 cm^{-1} , 1152 cm^{-1} , 1121 cm^{-1} und 1087 cm^{-1} können eindeutig den C–F-Streckschwingungen^[4, 10, 108-116] zugeordnet werden. Wie bereits bei Bismut(II)-heptafluorbutyrat und Bismut(III)-heptafluorbutyrat beschrieben, sind auch hier in dem Fingerprint-Bereich die Banden, die für die C–C-Streckschwingungen^[117] charakteristisch sind, bei 969 cm^{-1} , 934 cm^{-1} und 821 cm^{-1} zu finden. Zusammen mit der Bande bei 720 cm^{-1} , welche der O–C–O-Deformationsschwingung^[4, 10, 108-116] angehört, kann auf die Präsenz der Heptafluorbutyrat-Liganden geschlossen werden. Mit Hilfe des Raman-Spektrums können die bereits gemachten Aussagen unterstützt und ergänzt werden. So bestätigen die Linie der asymmetrischen $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingung^[4, 10, 108-116] bei 1697 cm^{-1} , der symmetrischen $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingung^[4, 10, 108-116] bei 1386 cm^{-1} sowie der O–C–O-Deformationsschwingung^[4, 10, 108-116] bei 763 cm^{-1} das Vorhandensein eines Carboxylat-Restes. Die Linien der C–F-Streckschwingungen^[4, 10, 108-116] können in dem Wellenzahlbereich zwischen 1280 cm^{-1} und 1067 cm^{-1} gefunden werden. Die C–C-Streckschwingungen sind mit den Linien

bei 943 cm^{-1} und 826 cm^{-1} vertreten. Die erfolgreiche Komplexierung des Antimon(III)-Kations durch die Heptafluorbutyrat-Liganden kann durch die Linien der Sb–O- und O–Sb–O-Schwingungen^[118-123] bei 503 cm^{-1} , 432 cm^{-1} , 376 cm^{-1} , 354 cm^{-1} , 310 cm^{-1} , 294 cm^{-1} und 234 cm^{-1} nachgewiesen werden.

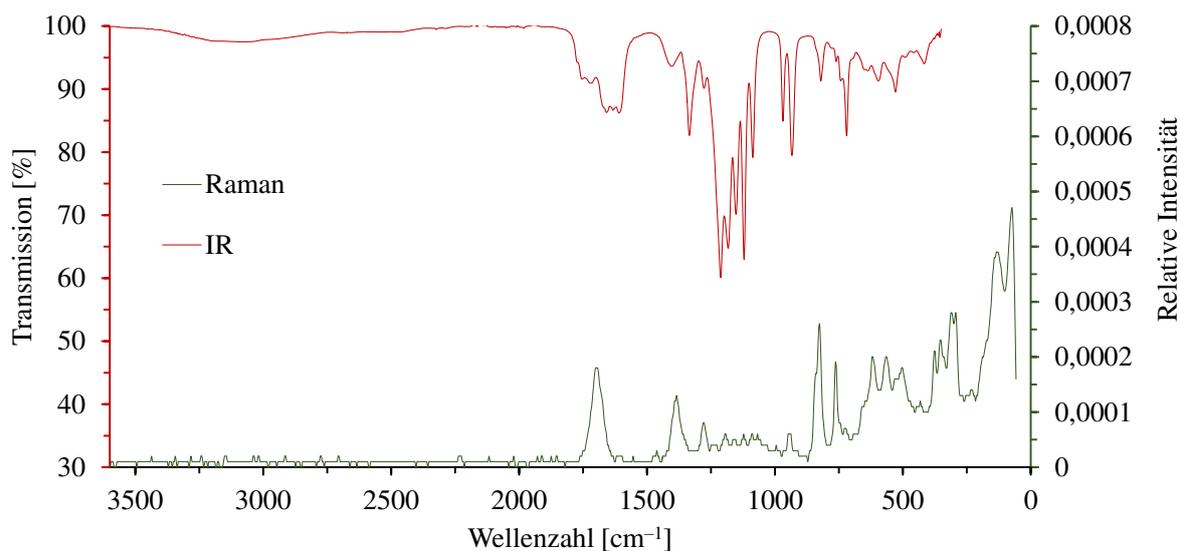
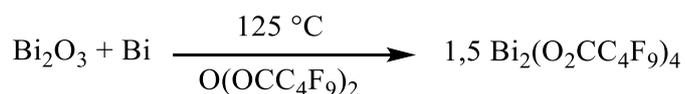


Abbildung 70: IR- und Raman-Spektrum von **13**.

Ergänzend zu den Befunden aus den IR- und Raman-spektroskopischen Ergebnissen von Verbindung **13**, wurde eine Elementaranalyse durchgeführt, deren Ergebnisse für das Vorliegen der genannten Substanz sprechen. Folglich wurde das Antimon(III)-heptafluorbutyrat erfolgreich hergestellt.

3.5.5 Bismut(II)-nonafluorpentanoat (**14**)

Durch eine Komproportionierungsreaktion kann aus Dibismuttrioxid und elementarem Bismut in einem Überschuss an Nonafluorpentansäureanhydrid das Bismut(II)-nonafluorpentanoat, $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CC}_4\text{F}_9)_4$ (**14**), erhalten werden.



Reaktionsgleichung 18: Synthese von **14**.

Obwohl die Verbindung unter Argon-Schutzgas gelagert wird, ändert sich die Farbe des Feststoffs langsam von orange zu dunkel-orange, was für eine Zersetzung in die Ausgangsbestandteile spricht. Aus diesem Grund wurden alle analytischen Untersuchungen mit der frisch hergestellten Verbindung durchgeführt. Für die Charakterisierung von **14** wurden FIR-, IR-, Raman-spektroskopische und elementanalytische Untersuchungen durchgeführt, sowie der Schmelzpunkt bestimmt.

Das IR-Spektrum von **14** weist eine sehr starke und scharfe Bande der asymmetrischen $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingung bei 1624 cm^{-1} und eine mittelstarke Bande der symmetrischen $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingung bei 1410 cm^{-1} auf. Analog zu Verbindung **2** und **11** wird auch für das Bismut(II)-nonafluorpentanoat ein Schaufelrad-Motiv für das Molekül angenommen. Damit sollten alle Nonafluorpentanoat-Liganden in **14** zweizählig verbrückend sein. Durch die Wellenzahldifferenz zwischen der asymmetrischen und der symmetrischen $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingung von 214 cm^{-1} kann die angenommene verbrückende^[10, 112, 127-130] Funktion der Nonafluorpentanoat-Liganden bestätigt werden. Die Banden zwischen 1346 cm^{-1} und 1129 cm^{-1} können den C–F-Streckschwingungen^[4, 10, 108-116] zugeordnet werden. Unterhalb von 1000 cm^{-1} weisen die Spektren der Nonafluorpentanoate von Bismut und Antimon keine wesentlichen Unterschiede auf. Im Vergleich zu den Heptafluorbutyrat-Komplexen kann hier aufgrund einer weiteren CF_2 -Einheit in den Nonafluorpentanoat-Liganden ein weiterer Wellenzahlbereich bei ca. 1050 cm^{-1} den C–C-Streck-schwingungen^[117] des perfluorierten Alkylrestes zugeordnet werden. Dazu gehören die schwachen Banden bei 1047 cm^{-1} , 1023 cm^{-1} , 916 cm^{-1} , 884 cm^{-1} und 871 cm^{-1} . Mit der Bande der O–C–O-Deformationsschwingung^[4, 10, 108-116] bei 743 cm^{-1} und dem Vergleich der Fingerprint-Bereiche des Spektrums von **14** und von Nonafluorpentansäureanhydrid lässt sich mit großer Sicherheit sagen, dass die Verbindung Nonafluorpentanoat-Liganden enthält. Diese Aussage kann mit

dem Raman-Spektrum unterstützt werden. Der leichte Anstieg der Basislinie wird durch die Fluoreszenz des bei der Zersetzung entstandenen elementaren Bismuts verursacht. Die Carboxylat-Komponente des Nonafluorpentanoat-Liganden kann mit den Linien der symmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingung^[4, 10, 108-116] bei 1412 cm^{-1} und der O–C–O-Deformationsschwingung^[4, 10, 108-116] bei 757 cm^{-1} belegt werden. Die C–F-Streckschwingungen^[4, 10, 108-116] sind mit sehr schwachen Linien zwischen 1353 cm^{-1} und 1151 cm^{-1} vertreten. Die schwachen Linien der Bi–O- und O–Bi–O-Schwingungen^[4, 131-132, 143-146, 157] bei 451 cm^{-1} , 381 cm^{-1} , 325 cm^{-1} , 290 cm^{-1} und 214 cm^{-1} sprechen für eine erfolgreiche Koordination der Nonafluorpropionat-Liganden an die Bismutatome. Mit der intensivsten und gleichzeitig der bedeutendsten Linie des Spektrums bei 159 cm^{-1} kann die intermetallische Bi–Bi-Bindung^[4, 9, 131, 133-137] nachgewiesen werden.

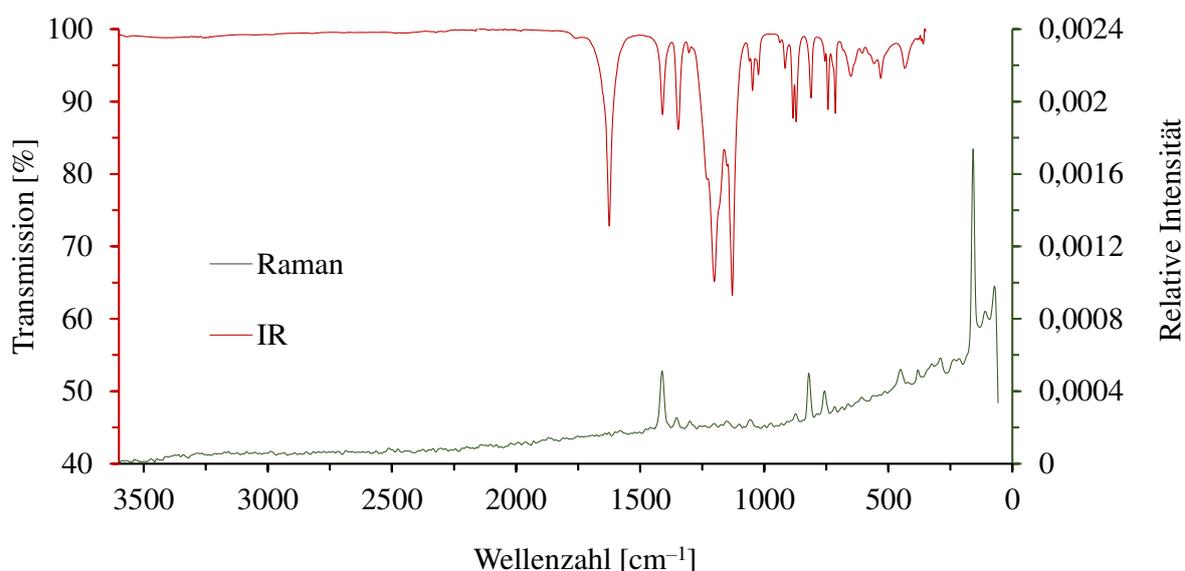
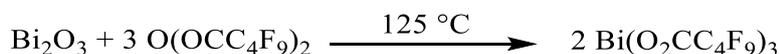


Abbildung 71: IR- und Raman-Spektrum von **14**.

Die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen zeigen, dass die gefundenen Werte des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts in **14** sehr gut mit den berechneten übereinstimmen. Demzufolge wurde Verbindung **14** erfolgreich synthetisiert.

3.5.6 Bismut(III)-nonafluorpentanoat (**15**)

Durch eine Umsetzung von Dibismuttrioxid mit einem Überschuss an Nonafluorpentansäureanhydrid kann das Bismut(III)-nonafluorpentanoat, $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_4\text{F}_9)_3$ (**15**), gewonnen werden.



Reaktionsgleichung 19: Synthese von **15**.

Die Reaktion liefert zuerst eine klare und schwach bräunliche Lösung, aus der nach mehreren Stunden bei Raumtemperatur ein kristalliner Feststoff erhalten wird. Nach Sublimation des Reaktionsproduktes im dynamischen Vakuum ändert sich die Farbe des Feststoffs von blass braun zu weiß.

Die Verbindung wurde mittels IR- und Raman-Spektroskopie sowie elementaranalytisch charakterisiert. Die in Abbildung 72 abgebildeten Spektren weisen alle zur Identifikation benötigten Banden und Linien auf. Das IR-Spektrum liefert die ersten Hinweise auf das Vorliegen eines Nonafluorpentanoat-Liganden. Die asymmetrischen $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingungen^[4, 10, 108-116] und die symmetrische $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingung^[4, 10, 108-116], vertreten durch die Banden bei 1742 cm^{-1} , 1639 cm^{-1} und 1415 cm^{-1} sowie die Bande der $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ -Deformationsschwingung^[4, 10, 108-116] bei 714 cm^{-1} können auf den Carboxylat-Rest zurückgeführt werden. Die Bildung der Wellenzahldifferenz zwischen den asymmetrischen und der symmetrischen $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingungen ergeben die Werte 224 cm^{-1} und 327 cm^{-1} , die für zweizählig verbrückende^[10, 112, 127-130] und einzählige^[10, 112, 127-130] Funktionen der Nonafluorpentanoat-Liganden sprechen. Die charakteristischen $\text{C}-\text{F}$ -Streckschwingungen^[4, 10, 108-116] sind mit vier starken bis sehr starken Banden im Bereich zwischen 1347 cm^{-1} und 1130 cm^{-1} vertreten. Die drei schwachen Banden bei 1060 cm^{-1} , 1046 cm^{-1} und 1023 cm^{-1} können den $\text{C}-\text{C}$ -Streckschwingungen^[117] zugeordnet werden. Sie treten bei allen in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen, die Nonafluorpropionat-Liganden enthalten, sowie in dem Spektrum des Nonafluorpentansäureanhydrids auf. Weitere Hinweise auf die Nonafluorpentanoat-Liganden in der Verbindung sind in dem Raman-Spektrum zu finden. Der Carboxylat-Rest des Liganden ist mit den Linien der asymmetrischen und der symmetrischen $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingung^[4, 10, 108-116] bei 1618 cm^{-1} und 1420 cm^{-1} und der Linie der $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ -Deformationsschwingung^[4, 10, 108-116] bei 756 cm^{-1} vertreten. Die $\text{C}-\text{F}$ -Streckschwingungen^[4, 10, 108-116] sind erwartungsgemäß zwischen von 1353 cm^{-1} und 1154 cm^{-1} zu

sehen. Die C–C-Streckschwingungen^[117] sind mit schwachen bis mittelstarken Linien bei 1062 cm^{-1} , 888 cm^{-1} sowie 814 cm^{-1} vertreten. Die erfolgreiche Koordination des Liganden an die Bismutatome kann mit den Linien der Bi–O- und der O–Bi–O-Schwingungen^[4, 131-132, 143-146, 157] bei 451 cm^{-1} , 381 cm^{-1} , 328 cm^{-1} , 294 cm^{-1} , 240 cm^{-1} und 217 cm^{-1} nachgewiesen werden. Die stärksten Linien des Raman-Spektrums bei 83 cm^{-1} und die Schulter bei 147 cm^{-1} können den Gittermoden^[4] zugeordnet werden.

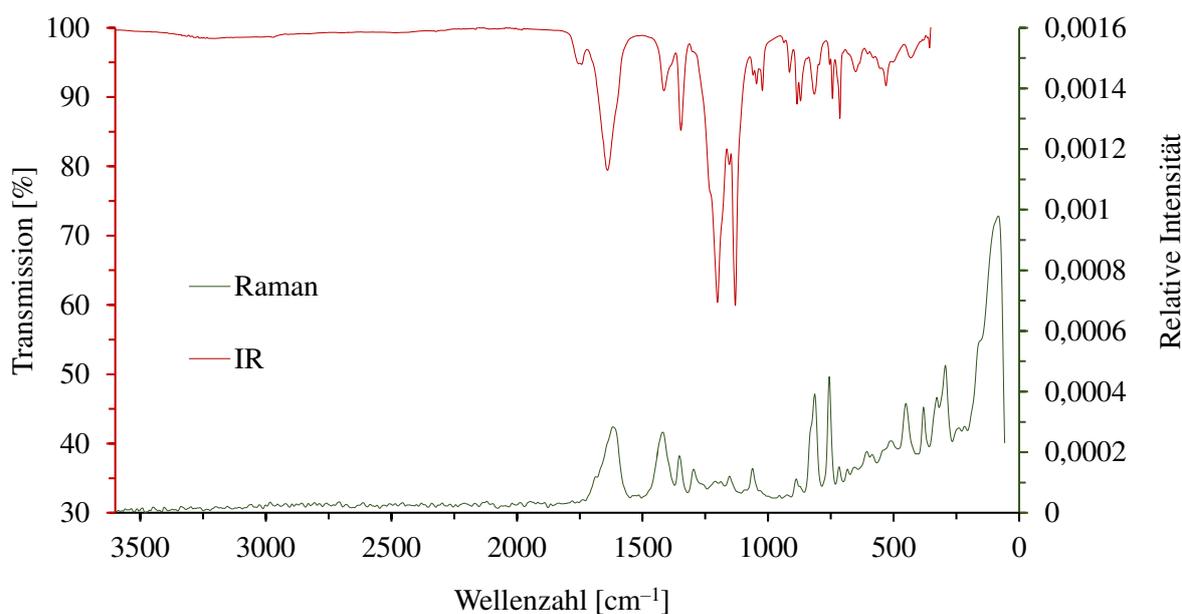
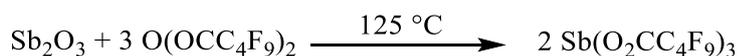


Abbildung 72: IR- und Raman-Spektrum von **15**.

Beim Heranziehen der Ergebnisse aus den elementaranalytischen Untersuchungen, welche sehr gute Übereinstimmungen der berechneten und der gemessenen Werte aufweisen, kann Verbindung **15** eindeutig als das Bismut(III)-nonafluorpentanoat identifiziert werden.

3.5.7 Antimon(III)-nonafluorpentanoat (**16**)

In einer Eintopfsynthese kann aus Antimon(III)-oxid und einem Überschuss an Nonafluor-pentansäureanhydrid das Antimon(III)-nonafluorpentanoat, $\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_4\text{F}_9)_3$ (**16**), hergestellt werden.



Reaktionsgleichung 20: Synthese von **16**.

Das Produkt dieser Reaktion liegt nach der Reinigung durch Sublimation als ein weißer luft- und sauerstoffempfindlicher Feststoff vor und muss stets unter Argon gelagert werden, um eine Zersetzung zu verhindern.

Verbindung **16** wird mit Hilfe von FIR-, IR-, Raman-spektroskopischen und elementaranalytischen Verfahren untersucht. In Abbildung 73 ist das erhaltene IR- und Raman-Spektrum gegenübergestellt. Das IR-Spektrum beinhaltet alle für die Nonafluorpentanoat-Liganden charakteristischen Banden. Die asymmetrischen $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingungen^[4, 10, 108-116] und die symmetrische $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingung^[4, 10, 108-116] können den vier Banden im Wellenzahlbereich zwischen 1712 cm^{-1} und 1400 cm^{-1} zugeordnet werden. Die Wellenzahldifferenzen zwischen den asymmetrischen und den symmetrischen $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingungen liegen im Bereich zwischen 209 cm^{-1} und 312 cm^{-1} . Damit können die Nonafluorpentanoat-Liganden in **16** als zweizählig verbrückend^[10, 112, 127-130] und einzählig^[10, 112, 127-130] eingestuft werden. Die C–F-Streckschwingungen^[4, 10, 108-116] sind durch die Banden bei 1347 cm^{-1} , 1201 cm^{-1} , 1151 cm^{-1} sowie 1131 cm^{-1} vertreten. Durch einen Vergleich mit dem Spektrum des Nonafluor-pentansäureanhydrids können die für die Nonafluorpentanoat-Liganden typische Banden bei 1059 cm^{-1} , 1046 cm^{-1} , 1023 cm^{-1} , 915 cm^{-1} , 885 cm^{-1} , 874 cm^{-1} und 816 cm^{-1} den C–C-Streckschwingungen^[117] zugeordnet werden. Ergänzend befindet sich die Bande der O–C–O-Deformationsschwingung^[4, 10, 108-116] bei 715 cm^{-1} , was insgesamt auf die Anwesenheit des Nonafluorpentanoat-Liganden schließen lässt. Auch in dem Raman-Spektrum lassen sich die asymmetrische und die symmetrische $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingung^[4, 10, 108-116] in Form einer Linie bei 1696 cm^{-1} bzw. 1381 cm^{-1} finden. Die Carboxylat-Komponente kann außerdem durch die Linie der O–C–O-Deformationsschwingung^[4, 10, 108-116] bei 756 cm^{-1} nachgewiesen werden. In dem Bereich zwischen 1339 cm^{-1} und 1096 cm^{-1} befinden sich die Linien der C–F-Streckschwingungen^{[4, 10,}

^{108-116]}. Das Vorliegen des Nonafluorpentanoat-Liganden kann zusätzlich durch die Linien der C–C-Streckschwingungen^[117] bei 1063 cm^{-1} , 890 cm^{-1} , 833 cm^{-1} und 819 cm^{-1} bestätigt werden. Die erfolgreiche Komplexierung der Antimonatome durch die Nonafluorpentanoat-Liganden kann mit den Linien der Sb–O- und O–Sb–O-Schwingungen^[118-123] bei 477 cm^{-1} , 381 cm^{-1} , 346 cm^{-1} , 313 cm^{-1} , 298 cm^{-1} , 251 cm^{-1} und 227 cm^{-1} nachgewiesen werden. Die drei intensivsten Linien des Raman-Spektrums bei 132 cm^{-1} , 105 cm^{-1} sowie 80 cm^{-1} können den Gittermoden^[4] zugeordnet werden.

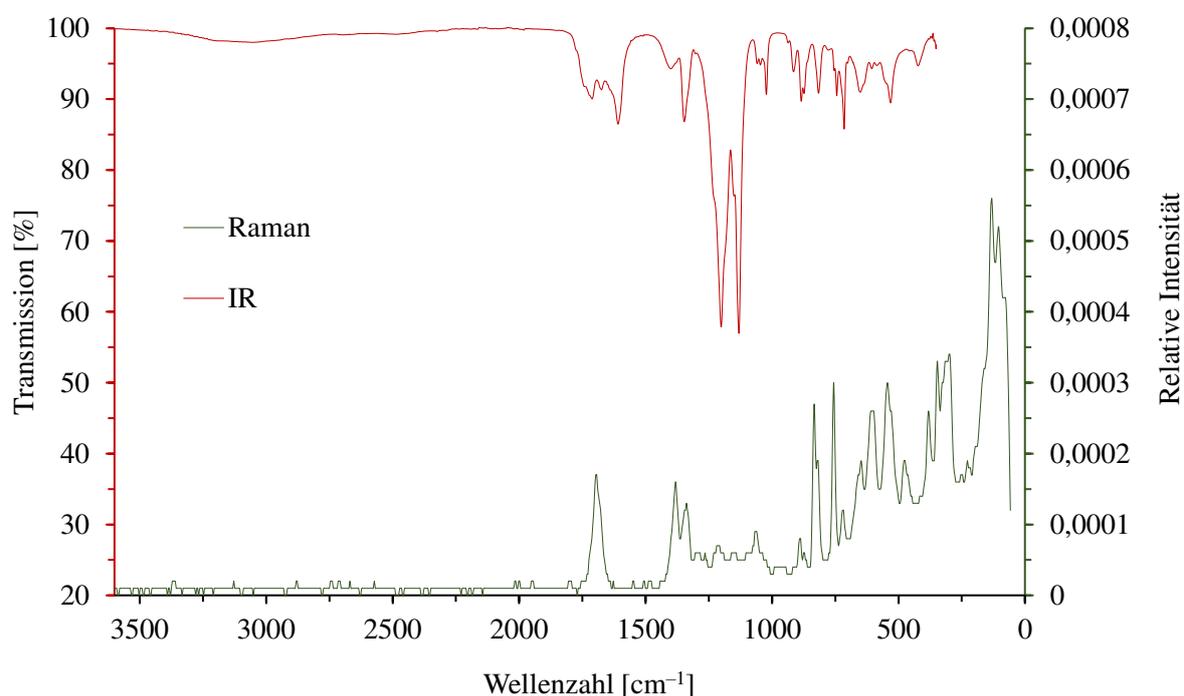


Abbildung 73: IR- und Raman-Spektrum von **16**.

Insgesamt können dem IR- und Raman-Spektrum eindeutige Hinweise auf eine erfolgreiche Synthese von Verbindung **16** entnommen werden. Diese Annahme wird zusätzlich durch die sehr guten Übereinstimmungen der berechneten mit den gefunden Kohlen-, und Wasserstoff-Anteile bei den elementaranalytischen Untersuchungen bestätigt.

3.6 Vergleichende Betrachtungen der Bismut(II)-perfluorcarboxylate

Die Untersuchungen der perfluorierten Carboxylate von Bismut haben gezeigt, dass die Verbindungen mit steigender Kettenlänge der perfluorierten Carboxylate nur bedingt für kristallographische Untersuchungen geeignet sind. Die ausführliche Charakterisierung des Bismut(II)-pentafluorpropionats ermöglicht jedoch eine gute Identifizierung der länger-kettigen perfluorierten Bismut(II)-carboxylate. Die Kristallstruktur des Bismut(II)-pentafluorpropionats wurde mit Hilfe eines Röntgenstrahlbeugungsexperiments an einem Einkristall aufgeklärt. Die Kristallstrukturen von dem Bismut(II)-heptafluorbutyrat und -nonafluorpentanoat konnten jedoch nicht erhalten werden, so dass die Verbindungen mittels IR- und Raman-Spektroskopie untersucht wurden. Aus diesem Grund bietet sich an dieser Stelle ein Vergleich der spektroskopischen Ergebnisse der in dieser Arbeit untersuchten Bismut(II)-perfluorcarboxylate an. In Abbildung 74 sind die relevanten IR-Spektren gegenübergestellt.

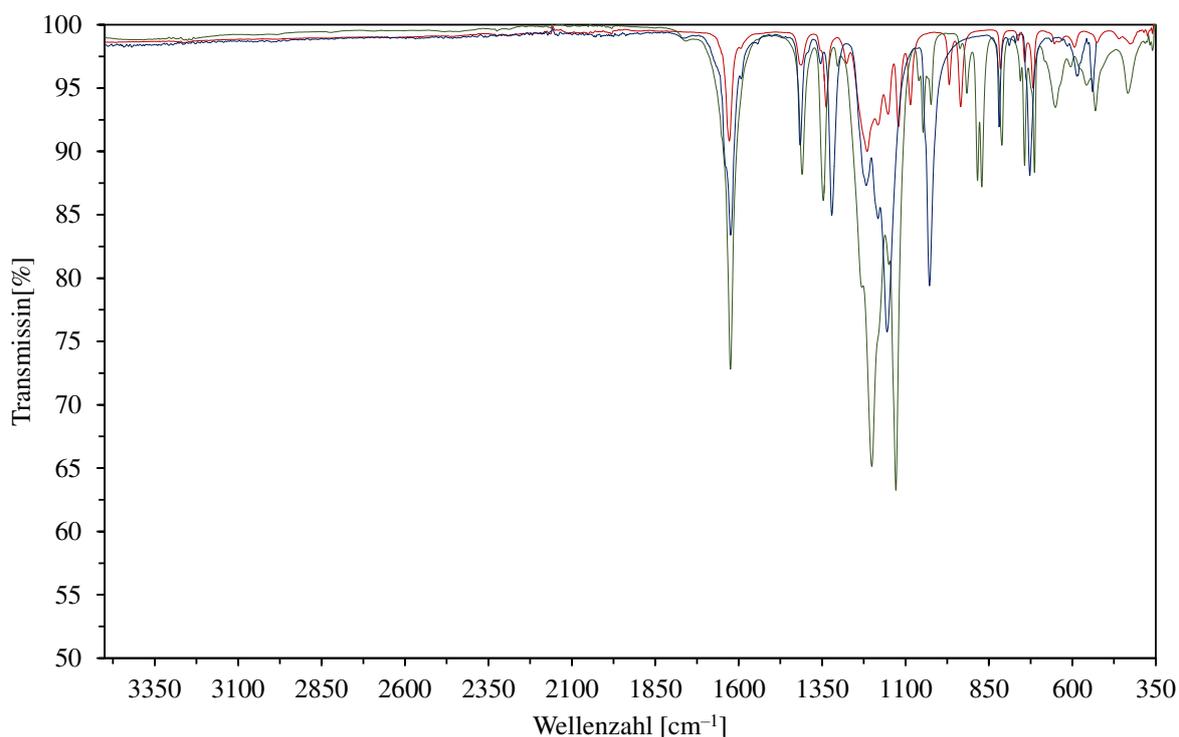


Abbildung 74: IR-Spektren von Bi₂(O₂CC₂F₅)₄ (blau), Bi₂(O₂CC₃F₇)₄ (rot) und Bi₂(O₂CC₄F₉)₄ (grün).

Der direkte Vergleich zeigt eine nahezu perfekte Überlagerung von einigen Banden. Dazu zählen die Banden der asymmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingungen^[4, 10, 108-116] des Carboxylat-Restes bei ca. 1625 cm^{-1} und die der symmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingungen^[4, 10, 108-116] bei ca. 1410 cm^{-1} . Die Banden der C-F-Streckschwingungen^[4, 10, 108-116] befinden sich im Bereich von ca. 1350 cm^{-1} bis 1100 cm^{-1} und zeigen erwartungsgemäß kleinere Verschiebungen der Wellenzahlen sowie leichte Unterschiede ihrer Form. Eine weitere Regelmäßigkeit, die sich auch in den anderen untersuchten Perfluorcarboxylaten von Antimon und Bismut beobachten lässt, ist die Tatsache, dass die Anzahl der Banden der C-C-Streckschwingungen^[117] im Wellenzahlbereich von ca. 1050 cm^{-1} bis 850 cm^{-1} bei dem Bismut(II)-pentafluorpropionat mit einer Bande, bis hin zu drei Banden bei dem Bismut(II)-nonafluorpentanoat, wächst. Aber nicht nur die Aufspaltung der Banden ist zu beobachten, sondern auch die Anzahl der Banden in diesem Bereich. Das heißt, dass während bei dem Bismut(II)-pentafluorpropionat in diesem Bereich nur eine Bande der C-C-Streckschwingung bei ca. 820 cm^{-1} gefunden werden konnte, kommt bei den Heptafluorbutyrat-Komplexen eine weitere Doppelbande und bei den Nonafluorpentanoat-Komplexen zwei Trippel-Banden hinzu. Die O-C-O-Deformationsschwingungen^[4, 10, 108-116] bei etwa 750 cm^{-1} zeigen keine großen Unterschiede.

Bei der Betrachtung der Raman-Spektren fällt sofort auf, dass die charakteristischen Linien bei allen drei Spektren keine Verschiebungen aufweisen (Abbildung 75). Zudem ist die Anzahl der charakteristischen Linien identisch. In allen drei Spektren ist die Linie der symmetrischen $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingung^[4, 10, 108-116] bei ca. 1410 cm^{-1} zu finden. Die Linien der C-C-Streckschwingungen^[117] und die Linie der O-C-O-Deformationsschwingung^[4, 10, 108-116] sind bei ca. 820 cm^{-1} und 750 cm^{-1} zu finden. Die Bi-Bi-Bindung^[4, 9, 131, 133-137] kann in allen drei Spektren mit der Linie dieser Valenzschwingung bei ca. 160 cm^{-1} nachgewiesen werden.

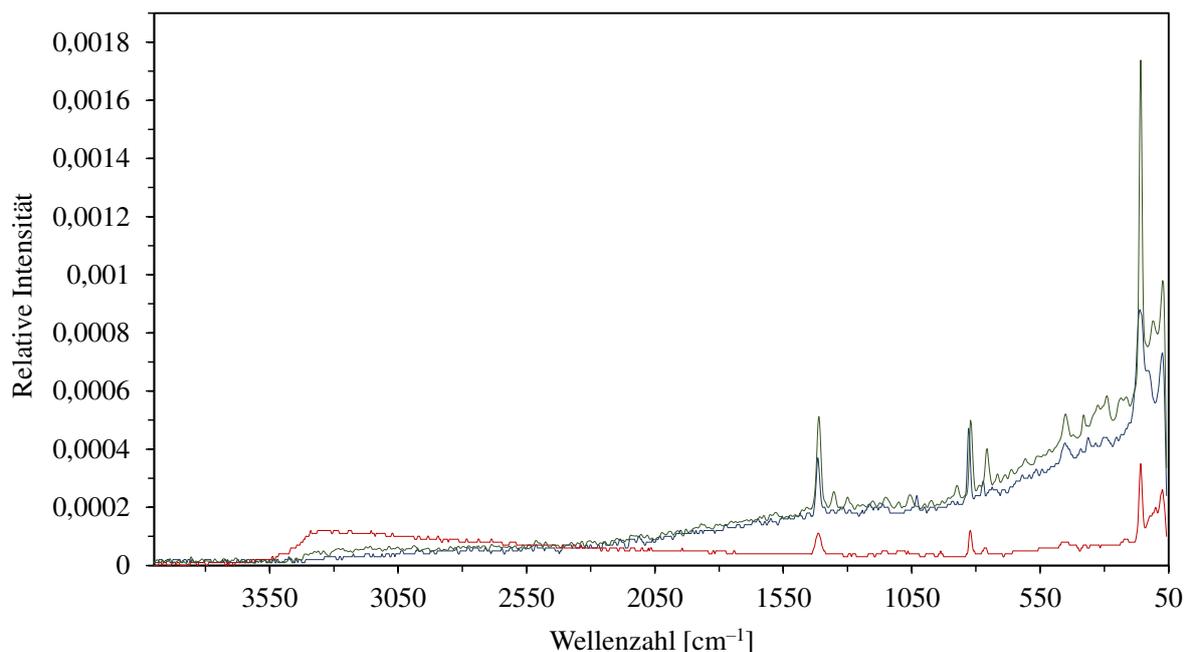


Abbildung 75: Raman-Spektren von $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4$ (blau), $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CC}_3\text{F}_7)_4$ (rot) und $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CC}_4\text{F}_9)_4$ (grün).

Als eine ergänzende Analyse-Methode wurde die FIR-Spektroskopie von den Bismut(II)-perfluorocarboxylaten durchgeführt (Abbildung 76). Erwartungsgemäß weisen alle drei FIR-Spektren im Wellenzahlbereich von 700 cm^{-1} bis 525 cm^{-1} dieselben Banden wie in den IR-Spektren auf. Weitere Informationen können in der Region unterhalb von 525 cm^{-1} gefunden werden. Bindungen, die Schweratome beinhalten, sind in dem Bereich kleinerer Wellenzahlen, also geringer Energie zu finden. In Anlehnung an die Zuordnungen in den Raman-Spektren von den Verbindungen **2**, **11** und **14**, können die Linien im Bereich von 540 cm^{-1} , 425 cm^{-1} , 300 cm^{-1} , 280 cm^{-1} und 200 cm^{-1} den Bi–O- und O–Bi–O-Schwingungen^[4, 131-132, 143-146, 157] zugeordnet werden. Die Schwingung der intermetallischen Bi–Bi-Bindung^[4, 9, 131, 133-137] ist jeweils als Schulter bei ca. 160 cm^{-1} zu erkennen.

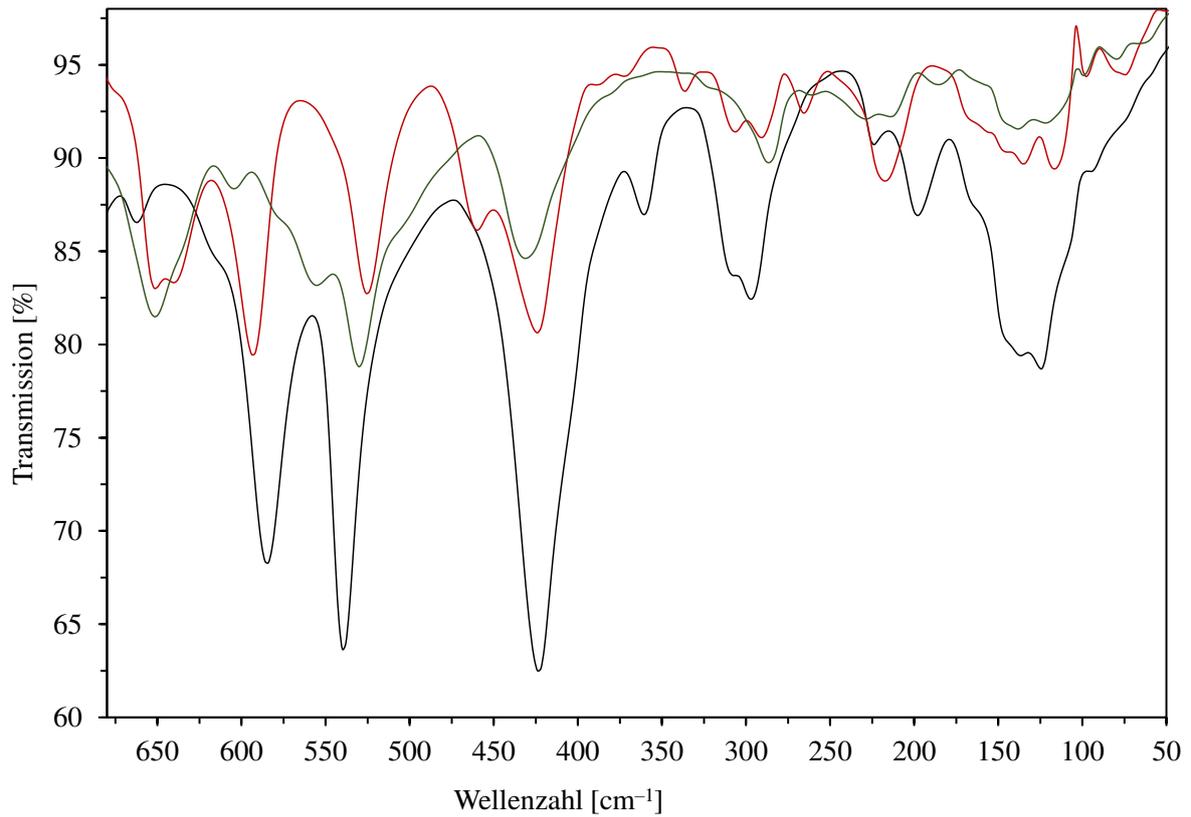


Abbildung 76: FIR-Spektren von Bi₂(O₂CC₂F₅)₄ (blau), Bi₂(O₂CC₃F₇)₄ (rot) und Bi₂(O₂CC₄F₉)₄ (grün).

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Sofern nicht anders beschrieben wurden alle Synthesen unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit an einer modifizierten Stock'schen Vakuumapparatur^[168] durchgeführt. Als Schutzgas wurde Argon (Firma: Alphagaz; Qualität: 99,999 %) verwendet. Alle Glasgeräte wurden vor Benutzung mit destilliertem Wasser und mit Aceton gespült und anschließend mindestens 24 Stunden bei 100 °C getrocknet. Der Versuchsaufbau wurde mehrmals sekuriert. Für alle Synthesen wurde Schlenk-Technik mit PTFE-Ventilhähnen verwendet. Für die spektroskopischen sowie elementaranalytischen Untersuchungen wurden die Substanzen von Lösungsmitteln befreit und anschließend in der Inertgas-Box entsprechend präpariert. Die Präparierung der Einkristalle zur Überprüfung der Kristallqualität erfolgte unter einem Schutzfilm aus perfluoriertem Öl in einem Stickstoffstrom.

4.2 Ausgangsverbindungen

Die zur Synthese verwendeten Chemikalien wurden von den gängigen Anbietern (Alfa Aesar GmbH & Co. KG, AppliChem GmbH, Sigma Aldrich Co. LLC) mit einer Reinheit von mindestens 95 % bezogen. Die Lösungen wurden vor der Benutzung unter inerten Bedingungen über Calciumhydrid getrocknet, destilliert und anschließend in Schlenk-Gefäßen über einem Molsieb (4 Å) gelagert. Bis auf Bismut, Dibismuttrioxid sowie Diantimontrioxid wurden alle Feststoffe vor der erstmaligen Verwendung sublimiert. Die für die Synthesen verwendeten aromatischen Lösungen Benzol, Toluol, *p*-Xylol und Mesitylen wurden zusätzlich desensibilisiert. Das 1,4-Dioxan wurde vor dem Einsatz zusätzlich auf das Vorhandensein von Peroxiden geprüft.

Tabelle 45: Liste der verwendeten Chemikalien mit Reinheit und Anbietern.

Substanz	Reinheit	Anbieter
Pentafluorpropionsäureanhydrid	98 %	Fluorochem
Heptafluorbuttersäureanhydrid	mind. 98 %	Acros Organics
Nonafluorpentansäureanhydrid	97 %	Fluorochem
Bismut(III)-Oxid	99,9 %	Aldrich
Antimon(III)-Oxid	mind. 99 %	Riedel-de Haën
Bismut	99,999 %	Alfa Aesar
Benzol	99,5 %	AppliChem
Toluol	99,95 %	Fisher Chemical
<i>p</i> -Xylol	99 %	Sigma-Aldrich
Mesitylen	95 %	Acros Organics
Durol	mind. 99 %	Fluka
Pentamethylbenzol	99 %	Aldrich
Hexamethylbenzol	mind. 99 %	Alfa Aesar
1,4-Dioxan	mind. 99,5 %	Sigma-Aldrich
<i>n</i> -Pentan	mind. 99 %	Carl Roth

4.3 Analytische Untersuchungen

4.3.1 Elementaranalyse

Die CHNS-Analysen wurden mit dem vario MICRO cube der Firma Elementar Analysensystem GmbH durchgeführt.^[169] Die Tiegel werden in einer Glovebox abgefüllt und versiegelt. Die Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes erfolgte mittels Oxidation der Probe in einem Tiegel aus Zinn bzw. Silber unter Sauerstoff, bei einer Ofentemperatur von 1150 °C. Die Reaktionsgase werden im Heliumstrom über einen Reduktionskatalysator geleitet und in N₂, CO₂, H₂O und SO₂ überführt. Das Gasgemisch wird nach dem Prinzip der thermisch programmierten Desorption aufgetrennt.

4.3.2 Infrarot- und Raman-Spektroskopie

Die Infrarot- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen werden bei Raumtemperatur mit einem Excalibur FTS 3500 FT-IR-Spektrometer der Firma Bio-Rad aufgenommen, welches mit ATR-Zubehör ausgerüstet ist. Die Infrarotspektren werden im Wellenzahlbereich von 4000 cm⁻¹ bis 525 cm⁻¹, unter Verwendung der ATR-Technik und einer Auflösung von 4 cm⁻¹ gemessen. Die Raman-spektroskopischen Messungen werden mit einem Gerät des Typs Multi Ram der Firma Bruker, ausgestattet mit einem Nd-YAG-Laser und RT-InGaAS-Detektor, aufgenommen. Zur Beschreibung der Banden und Linien der IR- und Raman-Spektren werden folgende Abkürzungen verwendet:

vw (very weak) = sehr schwach

w (weak) = schwach

m (middle) = mittelstark

s (strong) = stark

vs (very strong) = sehr stark

4.3.3 Kristallstrukturbestimmung

Die Auswahl geeigneter Einkristalle für ein Röntgenstrahlbeugungsexperiment erfolgt unter einem Polarisationsmikroskop. Die Kristalle werden anschließend auf einem einkreisigen STOE IPDS 1 Diffraktometer der Firma Stoe & Cie GmbH bei einer Temperatur von -100 °C untersucht.

Zur Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen wird das Programmpaket SHELX-97 mit einer aktuellen Shelxle-Oberfläche verwendet.^[170] Für die Strukturlösungen werden dabei direkte Methoden verwendet. Die Verfeinerung verläuft unter Minimierung der Fehlerquadratsumme über mehrere Zyklen. Bei einigen Datensätzen erweist es sich als unabdingbar, unter Verwendung starrer Gruppen, *constraints* oder geometrischer Einschränkungen, *restraints*, zu verfeinern. Die Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen werden in allen Fällen ideal-geometrisch generiert. Die in dieser Arbeit verwendeten Abbildungen von Kristallstrukturen werden unter Verwendung des Grafikhilfsprogramms Diamond 3.2i^[171] erstellt.

4.4 Synthesevorschriften

4.4.1 $\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3$ (1)

Eine Suspension aus 1,00 g (3,43 mmol) Antimon(III)-oxid in 3 ml Pentafluorpropionsäureanhydrid wird in einem Schlenk-Kolben mit einem PTFE-Hahn vorgelegt. Die Suspension wird im flüssigen Stickstoff ausgefroren und der Schlenk-Kolben sekuriert. Die Umsetzung ist nach drei Tagen bei 120 °C abgeschlossen und es liegt eine klare Flüssigkeit vor. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur bilden sich farblose Kristalle. Der Feststoff wird von dem Lösemittel befreit und anschließend im dynamischen Vakuum bei 80 °C sublimiert. Das Produkt liegt als weißes Pulver vor. Die Lagerung erfolgt unter Ausschluss von Luft und Sauerstoff.

Chemische Formel: $\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3$

Summenformel: $\text{SbO}_6\text{C}_9\text{F}_{15}$

Molare Masse: $610,83 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 91 %.

Elementaranalyse (%): berechnet: C: 17,70, H: 0,00; gefunden: C:17,48, H: 0,09.

IR (cm^{-1}): 1750, 1712 (m), 1652 (s), 1381 (w), 1324 (s), 1212 (s), 1192 (s), 1147 (vs), 1027 (vs), 831 (w), 774 (vw), 732 (m), 668 (vw), 584 (vww), 544 (w), 418 (vw).

Raman (cm^{-1}): 1717 (s), 1684 (s), 1398 (m), 1375 (m), 1331 (m), 1235 (vw), 1176 (vw), 1069 (vw), 1039 (vw), 974 (vw), 846 (vs), 770 (w), 749 (w), 635 (m), 573 (s), 534 (s), 468 (w), 382 (m), 361 (m), 331 (m), 299 (m), 241 (w), 135 (vs), 77 (s).

Schmelzpunkt: 66-71 °C.

4.4.2 $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4$ (2)

Eine Suspension aus 1,00 g (2,15 mmol) Bismut(III)-oxid und 0,45 g (2,15 mmol) elementarem Bismut in 5 ml Pentafluorpropionsäureanhydrid wird in einem Schlenk-Kolben mit einem PTFE-Hahn vorgelegt. Nachdem die Suspension durch das Eintauchen des Kolbens in flüssigen Stickstoff eingefroren wurde, wird der Schlenk-Kolben sekuriert. Die Umsetzung ist nach sieben Tagen bei 105 °C abgeschlossen. Die unlöslichen Rückstände werden abfiltriert und die überschüssige Lösung abgetrennt. Zuletzt wird das erhaltene Produkt im dynamischen Vakuum bei 100 °C sublimiert. Liegt das Produkt als grobes Pulver vor, so hat es einen orangen Farbeindruck, wird es zum feinen Pulver homogenisiert, so liegt es als gelbes Pulver vor. Die Lagerung erfolgt unter Ausschluss von Luft und Sauerstoff.

Chemische Formel: $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4$

Summenformel: $\text{Bi}_2\text{O}_8\text{C}_{12}\text{F}_{20}$

Molare Masse: $1070,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 89 %.

Elementaranalyse (%): berechnet: C: 13,47, H: 0,00; gefunden: C:13,34, H: 0,09.

IR (cm^{-1}): 1764 (vw), 1624 (s), 1593 (sh, w), 1543 (vw), 1416 (m), 1354 (w), 1319 (s), 1218 (s), 1182 (s), 1155 (s), 1028 (s), 819 (m), 789 (vw), 771 (vw), 727 (m), 586 (w), 538 (w).

Raman (cm^{-1}): 1415 (m), 1319 (vw), 1213 (vw), 1162 (vw), 1031 (w), 828 (m), 773 (w), 453 (w), 362 (w), 301 (w), 161 (s), 129 (m), 74 (s).

FIR (cm^{-1}): 662 (2), 585 (s), 539 (s), 423 (s), 361 (w), 297 (m), 224 (vw), 198 (w).

Schmelzpunkt: 146 °C.

4.4.3 $\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_7 \cdot 3(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)$ (**3**)

In einem Schlenk-Kolben mit einem PTFE-Young-Hahn wird 0,4 g (0,374 mmol) $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4$ vorgelegt. Im Argon-Gegenstrom wird 4 ml (Überschuss) *p*-Xylol zugegeben, wobei der Feststoff sich sofort löst und eine klare rote Lösung entsteht. Nun wird mit Hilfe einer Spritze ca. 0,5 ml Luft in den Schlenk-Kolben zugeführt. Der Ansatz wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei schon nach einigen Minuten durch Disproportionierung erste Schlieren von elementarem Bismut zu sehen sind. Zur Trennung des elementaren Bismuts wird die Lösung nach 24 Stunden via Spritze mit einem PTFE-Filter abgenommen und in einen neuen Schlenk-Kolben überführt. Nach 48 Stunden bei 5 °C können farblose Kristalle von **3** erhalten werden. Das überschüssige Lösungsmittel wird im dynamischen Vakuum bei Raumtemperatur entfernt und die Kristalle anschließend gemörsert. Das Produkt liegt als weißes Pulver vor.

Chemische Formel: $\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_7 \cdot 3(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)$

Summenformel: $\text{Bi}_3\text{O}_{15}\text{C}_{45}\text{F}_{35}\text{H}_{30}$

Molare Masse: 2102,63 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 12 %.

Elementaranalyse (%): berechnet: C: 25,71, H: 1,44; gefunden: C: 25,96, H: 1,40.

IR (cm^{-1}): 3032 (w), 2930 (w), 2877 (vw), 1686 (vs), 1663 (vs), 1613 (m), 1515 (m), 1423 (s), 1383 (w), 1323 (vs), 1215 (vs), 1185 (s), 1159 (vs), 1029 (vs), 1029 (vs), 857 (vw), 831 (w), 813 (m), 772 (vw), 729 (s), 585 (w), 540 (w), 488 (m), 467 (w), 425 (w).

Raman (cm^{-1}): 3069 (m), 3014 (vw), 2934 (m), 2877 (w), 2748 (vw), 1689 (w), 1669 (w), 1612 (w), 1515 (vw), 1386 (m), 1331 (w), 1035 (vw), 827 (s), 773 (w), 643 (w), 542 (w), 458 (m), 442 (m), 400 (w), 360 (w), 324 (w), 162 (s), 79 (vs).

4.4.4{[Bi(O₂CC₂F₅)₃]₂ · (1,4-(CH₃)₂C₆H₄)} · 0,5(1,4-(CH₃)₂C₆H₄) (**4**)

In einem Schlenk-Kolben mit einem PTFE-Young-Hahn wird 0,1 g (0,143 mmol) Bi(O₂CC₂F₅)₃ in 1,5 ml *p*-Xylol gelöst. Durch das Eintauchen des Kolbens in flüssigen Stickstoff wird die klare farblose Lösung ausgefroren und der Kolben anschließend sekuriert. Nach dem Auftauen der Lösung auf Raumtemperatur wird der Ansatz bei RT gelagert. Nach 72 Stunden haben sich kleine farblose Kristalle von **4** gebildet. Die überschüssige Lösung wird mit Hilfe einer Spritze entfernt. Die vollständige Trocknung der Kristalle erfolgt in der Schutzgasbox auf einem Papiertuch. Das Produkt liegt als ein weißer Feststoff vor.

Chemische Formel: {[Bi(O₂CC₂F₅)₃]₂ · (1,4-C₈H₁₀)} · 0,5(1,4-C₈H₁₀)

Summenformel: Bi₂O₁₂C₃₀F₃₀H₁₅

Molare Masse: 1555,3457 g·mol⁻¹

Ausbeute: 46 %.

Elementaranalyse (%): berechnet: C: 23,17, H: 0,97; gefunden: C: 23,13, H: 0,96.

IR (cm⁻¹): 2935 (vw), 1754(w), 1681 (s), 1664 (vs), 1614 (w), 1515 (vw), 1425 (m), 1387 (vw), 1324 (s), 1214 (s), 1189 (m), 1157 (vs), 1030 (vs), 847 (vw), 836 (vw), 815 (w), 730 (m), 703 (vw), 660 (vw), 585 (vw), 541 (w), 490 (w), 425 (w).

Raman (cm⁻¹): 3313 (vw), 3062 (m), 3007 (w), 2938 /m), 2880 (w), 2752 (vw), 1676 (vw), 1618 (m), 1565 (vw), 1509 (vw), 1432 (m), 1388 (m), 1334 (w), 1199 (m), 1039 (w), 852 (s), 825 (s), 773 (w), 743 (vw), 641 (w), 618 (vw), 585 (vw), 542 (vw), 521 (vw), 455 (s), 384 (w), 362 (w), 307 (w), 289 (m), 227 (w), 202 (w), 136 (vs), 87 (vs).

4.4.12 $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3 \cdot (1,3,5\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)$ (**5**)

In einem Schlenk-Kolben wird 0,1 g (0,143 mmol) $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3$ in 1 ml 1,3,5-Trimethylbenzol (Überschuss) bei Raumtemperatur gelöst. Der Ansatz wird bei Raumtemperatur gelagert, sodass nach 4 Tagen kleine blockförmige, farblose Kristalle von **5** erhalten werden konnten. Das überschüssige Mesitylen wird im dynamischen Vakuum entfernt und das Produkt liegt als weißes Pulver vor.

Chemische Formel: $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3 \cdot (1,3,5\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)$

Summenformel: $\text{BiO}_6\text{C}_{18}\text{F}_{15}\text{H}_{12}$

Molare Masse: $818,24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 45 %.

Elementaranalyse (%): berechnet: C: 26,42, H: 1,48; gefunden: C: 26,45, H: 1,55.

IR (cm^{-1}): 3019 (w), 2928 (w), 2868 (vw), 1689 (vs), 1663 (vs), 1602 (m), 1469 (w), 1419 (s), 1383 (w), 1325 (s), 1303 (w), 1213 (vs), 1159 (vs), 1029 (vs), 855 (m), 849 (m), 838 (m), 821 (m), 778 (w), 733 (s), 688 (m), 661 (w), 585 (w), 542 (w), 498 (w), 460 (w), 428 (w).

Raman (cm^{-1}): 3034 (w), 2936 (s), 2871 (w), 2748 (w), 1671 (w), 1599 (w), 1416 (w), 1385 (m), 1342 (w), 1302 (m), 1217 (w), 1183 (w), 1038 (w), 998 (s), 850 (s), 822 (w), 781 (w), 743 (w), 643 (vw), 576 (s), 511 (s), 452 (m), 383 (w), 358 (w), 311 (w), 280 (m), 235 (m), 158 (s), 90 (vs).

4.4.6 $\{[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3]_3 \cdot (1,2,4,5\text{-(CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2) \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)\} \cdot 0,5(\text{C}_6\text{H}_6)$ (**6**)

In einem Schlenk-Kolben werden 0,1 g (0,143 mmol) $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3$ und 0,01 g (0,0715 mmol) 1,2,4,5-Tetramethylbenzol vorgelegt und anschließend mit 2,5 ml Benzol versetzt. Die Suspension wird eine Stunde lang bei 60 °C gerührt bis eine klare blassgelbe Flüssigkeit entsteht. Nach zwei Tagen bei 5 °C können kleine blassgelbe Kristalle von **6** erhalten werden. Das überschüssige Benzol wird im dynamischen Vakuum entfernt und das Produkt liegt als ein blassgelbes Pulver vor.

Chemische Formel: $\{[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3]_3 \cdot (1,2,4,5\text{-(CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2) \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)\} \cdot 0,5(\text{C}_6\text{H}_6)$

Summenformel: $\text{Bi}_3\text{O}_{18}\text{C}_{46}\text{F}_{45}\text{H}_{23}$

Molare Masse: 2345,58 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 90 %.

Elementaranalyse (%): berechnet für das lösemittelfreie Molekül
 $[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3 \cdot (1,2,4,5\text{-(CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2) \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)] \cdot 0,5(\text{C}_6\text{H}_6)$:

C: 22,39, H: 0,87; gefunden: C: 22,14, H: 0,86.

IR (cm^{-1}): 3022 (vw), 2932 (vw), 2872 (vw), 1756 (w), 1652 (s), 1620 (s), 1500 (w), 1421 (m), 1392 (m), 1323 (s), 1214 (s), 1153 (vs), 1028 (vs), 887 (w), 844 (w), 818 (w), 778 (vw), 729 (s), 702 (vw), 629 (vw), 585 (w), 541 (w), 441 (w), 427 (w).

Raman (cm^{-1}): 3041 (w), 2934 (s), 2885 (w), 1706 (w), 1617 (s), 1417 (m), 1392 (m), 1336 (w), 1261 (s), 1197 (w), 850 (m), 823 (s), 773 (m), 731 (s), 506 (s), 443 (s), 359 (m), 289 (m), 145 (vs), 92 (vs).

4.4.7 {[Bi(O₂CC₂F₅)₃]₄ · 2(CH₃)₆C₆} · 2(1,4-(CH₃)₂C₆H₄) (7)

In einem Schlenk-Kolben werden 0,1 g (0,143 mmol) Bi(O₂CC₂F₅)₃ und 0,023 g (0,142 mmol) Hexamethylbenzol vorgelegt. Im Argon-Gegenstrom wird 1,5 ml *p*-Xylol hinzugegeben. Die Suspension wird für zehn Minuten bei 50 °C gerührt, bis sich der Feststoff komplett auflöst. Die so erhaltene klare gelbe Lösung wird bei 5 °C gelagert. Die ersten Kristalle bilden sich bereits nach einigen Stunden. Nach 24 Stunden wird die überschüssige Lösung entfernt und der Feststoff getrocknet. Das Produkt liegt als blassgelbes Pulver vor.

Chemische Formel: {[Bi(O₂CC₂F₅)₃]₄ · 2(CH₃)₆C₆} · 2(1,4-(CH₃)₂C₆H₄)

Summenformel: Bi₄O₂₄C₇₆F₆₀H₅₆

Molare Masse: 3329,07 g·mol⁻¹

Ausbeute: 27 %.

Elementaranalyse (%): berechnet: C: 27,42, H: 1,70; gefunden: C: 27,19, H: 1,65.

IR (cm⁻¹): 3315 (vw), 3023 (w), 2935 (w), 1760 (m), 1651 (vs), 1622 (s), 1516 (vw), 1421 (m), 1390 (w), 1324 (s), 1294 (vw), 1213 (s), 1155 (vs), 1028 (vs), 834 (w), 823 (w), 795 (vw), 730 (m), 702 (w), 659 (vw), 570 (w), 541 (w), 488 (vw), 456 (vw), 418 (w), 395 (vw).

Raman (cm⁻¹): 3016 (vw), 2932 (m), 1705 (w), 1620 (w), 1554 (vw), 1422 (vw), 1395 (w), 1333 (vw), 1288 (m), 1027 (w), 1083 (vw), 1034 (vw), 982 (vw), 850 (w), 852 (s), 772 (w), 736 (vw), 644 (vw), 621 (vw), 550 (s), 446 (s), 386 (w), 360 (w), 309 (w), 223 (vw), 143 (s), 83 (vs).

4.4.8 $\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_7 \cdot 5(1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (**8**)

In einem Schlenk-Kolben wird 0,1 g (0,143 mmol) $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3$ in 2 ml 1,4-Dioxan gelöst. Die Lagerung der so erhaltenen klaren farblosen Lösung erfolgt bei Raumtemperatur. Nach zweitägiger Lagerung bei Raumtemperatur können kleine block-förmige, farblose Kristalle von **8** erhalten werden. Das überschüssige 1,4-Dioxan wird entfernt und die Kristalle in einer Schutzgasbox auf Papier getrocknet. Das erhaltene Produkt liegt als weißes Pulver vor und wird unter Argon-Schutzgas gelagert.

Chemische Formel: $\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_7 \cdot 5(1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$

Summenformel: $\text{Bi}_3\text{O}_{25}\text{C}_{41}\text{F}_{35}\text{H}_{40}$

Molare Masse: $2224,63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 50 %.

Elementaranalyse (%): berechnet: C: 22,14, H: 1,81; gefunden: C: 22,80, H: 1,80.

IR (cm^{-1}): 2969 (w), 2926 (w), 2900 (w), 2868 (w), 2550 (vw), 1780 (m), 1682 (vs), 1673 (vs), 1456 (w), 1418 (s), 1322 (vs), 1298 (w), 1259 (w), 1215 (vs), 1154 (vs), 1126 (s), 1109 (s), 1076 (s), 892 (w), 854 (vs), 819 (m), 784 (w), 729 (s), 705 (w), 661 (vw), 614 (m), 587 (w), 540 (m).

Raman (cm^{-1}): 2987 (m), 2924 (w), 2897 (w), 2867 (w), 2796 (vw), 2732 (vw), 2611 (vw), 1336 (w), 1460 (w), 1446 (w), 1423 (w), 1338 (vw), 1311 (w), 1222 (w), 1200 (vw), 1124 (w), 1084 (w), 1018 (w), 849 (s), 823 (vs), 775 (vw), 741 (vw), 587 (vw), 518 (vw), 459 (w), 383 (vw), 361 (w), 288 (m), 225 (w), 210 (w), 168 (vs), 92 (vs).

4.4.9 $\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3 \cdot 1,5(1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (**9**)

In einem Schlenk-Kolben wird 0,1 g (0,164 mmol) $\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3$ vorgelegt. Im Schutzgas-Gegenstrom wird 2 ml 1,4-Dioxan hinzugegeben. Durch das Rühren bei 50 °C löst sich der Feststoff nach ca. 1 Minute vollständig auf. Nach drei Tagen bei Raumtemperatur wird **9** in Form kleiner farbloser, plättchen-förmiger Kristalle erhalten. Nach dem Entfernen des überschüssigen Lösungsmittels im dynamischen Vakuum, liegt das Produkt als weißes Pulver vor.

Chemische Formel: $\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3 \cdot 1,5(1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$

Summenformel: $\text{SbO}_9\text{C}_{15}\text{F}_{15}\text{H}_{12}$

Molare Masse: $743,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 26 %.

Elementaranalyse (%): berechnet: C: 24,25, H: 1,63; gefunden: C: 24,37, H: 1,57.

IR (cm^{-1}): 2979 (w), 2936 (w), 2091 (vw), 2870 (w), 2770 (vw), 2684 (vw), 2537 (vw), 1776 (w), 1747 (m), 1723 (s), 1537 (vw), 1456 (w), 1444 (vw), 1378 (m), 1362 (m), 1318 (s), 1261 (vw), 1255 (w), 1210 (s), 1180 (s), 1147 (vs), 1122 (s), 1103 (w), 1074 (m), 1026 (vs), 896 (w), 870 (m), 853 (m), 822 (s), 871 (vw), 733 (s), 706 (vw), 646 (w), 613 (w), 583 (w), 548 (m).

Raman (cm^{-1}): 2983 (s), 2942 (m), 2911 (w), 2874 (w), 2789 (vw), 2735 (vw), 1747 (w), 1725 (w), 1448 (m), 1368 (w), 1311 (m), 1224 (w), 1125 (w), 1078 (w), 1014 (m), 823 (vs), 769 (w), 738 (w), 651 (w), 570 (s), 485 (vw), 454 (w), 380 (w), 361 (m), 320 (s), 295 (w), 256 (vw), 234 (vw), 181 (m), 130 (s), 77 (s).

4.4.10 $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3$ (**10**)

Eine Suspension aus 1,00 g (2,15 mmol) Bismut(III)-oxid in 3 ml Pentafluorpropionsäureanhydrid wird in einem Schlenk-Kolben mit einem PTFE-Hahn vorgelegt. Die Suspension wird im flüssigen Stickstoff ausgefroren und der Schlenk-Kolben sekuriert. Die Umsetzung ist nach vier Tagen bei 105 °C abgeschlossen und es liegt eine klare Flüssigkeit vor. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur bilden sich farblose Kristalle. Der Feststoff wird vom Lösemittel befreit und anschließend im dynamischen Vakuum bei 150 °C sublimiert. Das Produkt liegt als weißes Pulver vor. Die Lagerung unter Ausschluss von Luft und Sauerstoff.

Chemische Formel: $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3$

Summenformel: $\text{BiO}_6\text{C}_9\text{F}_{15}$

Molare Masse: 698,05 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 93 %.

Elementaranalyse (%): berechnet: C: 15,49, H: 0,00; gefunden: C:15,75, H: 0,07.

IR (cm^{-1}): 1757 (w), 1729 (w), 1626 (s), 1545 (vw), 1420 (m), 1324 (s), 1191 (s), 1150 (vs), 1029 (vs), 832 (w), 821 (w), 786 (vw), 732 (m), 710 (sh, w), 584 (vw), 540 (w), 508 (w), 419 (w), 383 (vw), 360 (vw), 352 v(vw).

Raman (cm^{-1}): 1662 (w), 1612 (s), 1420 (m), 1331 (vw), 1224 (vw), 1167 (vw), 1038 (vw), 849 (m), 818 (s), 772 (w), 741 (vw), 620 (vw), 587 (vw), 544 (vw), 521 (vw), 451 (m), 389 (w), 361 (m), 291 (m), 136 (vs), 80 (vs).

Schmelzpunkt: 207-223 °C.

4.4.11 Bi₂(O₂CC₃F₇)₄ (**11**)

Eine Suspension aus 1,00 g (2,15 mmol) Bismut(III)-oxid und 0,45 g (2,15 mmol) elementarem Bismut in 4 ml Heptafluorbuttersäureanhydrid wird in einem Schlenk-Kolben mit einem PTFE-Hahn vorgelegt. Die Suspension wird im flüssigen Stickstoff ausgefroren und der Schlenk-Kolben sekuriert. Die Umsetzung ist nach sieben Tagen bei 115 °C abgeschlossen und es liegt eine orange Flüssigkeit vor. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur bildet sich ein oranger Feststoff. Der Feststoff wird vom Lösemittel und ungelösten Bestandteilen getrennt und anschließend im dynamischen Vakuum bei 100 °C sublimiert. Das Produkt liegt als oranges Pulver vor. Die Lagerung erfolgt sauerstoff- und feuchtigkeitsfrei unter Argon-Schutzgas, sodass auch nach einigen Monaten keine Zersetzung der Substanz festgestellt werden kann.

Chemische Formel: Bi₂(O₂CC₃F₇)₄

Summenformel: Bi₂O₈C₁₆F₂₈

Molare Masse: 1270,08 g·mol⁻¹

Ausbeute: 82 %.

Elementaranalyse (%): berechnet: C: 15,13, H: 0,00; gefunden: C:15,38, H: 0,04.

IR (cm⁻¹): 1628 (vs), 1597 (w), 1413 (m), 1337 (s), 1276 (m), 1215 (vs), 1182 (vs), 1152 (s), 1121 (vs), 1085 (s), 969 (m), 935 (s), 815 (m), 762 (w), 743 (w), 717 (m), 654 (w), 640 (vw), 593 (w), 526 (w), 460 (w), 427 (w), 375 (w).

Raman (cm⁻¹): 1414 (m), 1207 (vw), 1160 (vw), 1091 (vw), 937 (vw), 822 (m), 764 (w), 446 (w), 218 (w), 159 (vs), 101 (m), 75 (s).

FIR (cm⁻¹): 651 (m), 640 (m), 593 (s), 525 (s), 460 (s), 424 (s), 337 (w), 291 (w), 265 (w), 221 (m).

Schmelzpunkt: 173-178 °C.

4.4.12 $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{F}_7)_3$ (**12**)

Eine Suspension aus 1,00 g (2,15 mmol) Bismut(III)-oxid in 4 ml Heptafluorbuttersäureanhydrid wird in einem Schlenk-Kolben mit einem PTFE-Hahn vorgelegt. Die Suspension wird im flüssigen Stickstoff ausgefroren und der Schlenk-Kolben sekuriert. Die Umsetzung ist nach sieben Tagen bei 115 °C abgeschlossen und es liegt eine klare Flüssigkeit vor. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur bildet sich ein leicht bräunlicher, kristalliner Feststoff. Der Feststoff wird vom Lösemittel befreit und anschließend im dynamischen Vakuum bei 150 °C sublimiert. Um eine Zersetzung des Produktes zu verhindern, wird das weiße Pulver in einer Glovebox unter Argon-Schutzgas gelagert.

Chemische Formel: $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{F}_7)_3$

Summenformel: $\text{BiO}_6\text{C}_{12}\text{F}_{21}$

Molare Masse: $848,07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 85 %.

Elementaranalyse (%): berechnet: C: 16,99, H: 0,00; gefunden: C:16,96, H: 0,08.

IR (cm^{-1}): 1752 (w), 1639 (s), 1603 (m), 1416 (w), 1334 (s), 1280 (w), 1213 (vs), 1183 (vs), 1155 (s), 1121 (vs), 1087 (s), 969 (m), 934 (s), 826 (w), 814 (w), 762 (vw), 743 (w), 719 (m), 653 (vw), 636 (vw), 596 (w), 526 (w), 463 (vw), 430 (vw).

Raman (cm^{-1}): 1616 (s), 1426 (m), 1355 (vw), 1283 (w), 1204 (vw), 1159 (vw), 1092 (vw), 1061 (vw), 1012 (vw), 972 (vw), 944 (w), 840 (m), 816 (s), 763 (s), 727 (vw), 655 (vw), 603 (w), 551 (vw), 475 (m), 441 (w), 377 (w), 341 (vw), 322 (vw), 292 (s), 227 (w), 110 (vs), 79 (vs).

Schmelzpunkt: 185-211 °C.

4.4.13 $\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{F}_7)_3$ (**13**)

Eine Suspension aus 1,00 g (2,15 mmol) Antimon(III)-oxid in 4 ml Heptafluorbuttersäureanhydrid wird in einem Schlenk-Kolben mit einem PTFE-Hahn vorgelegt. Die Suspension wird im flüssigen Stickstoff ausgefroren und der Schlenk-Kolben sekuriert. Die Umsetzung ist nach sieben Tagen bei 115 °C abgeschlossen und es liegt eine klare Flüssigkeit vor. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur bildet sich ein weißer bis brauner, kristalliner Feststoff. Der Feststoff wird vom Lösemittel befreit und anschließend im dynamischen Vakuum bei 90 °C sublimiert. Das Produkt liegt als weißes Pulver vor. Die Lagerung erfolgt unter Ausschluss von Luft und Sauerstoff.

Chemische Formel: $\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{F}_7)_3$

Summenformel: $\text{SbO}_6\text{C}_{12}\text{F}_{21}$

Molare Masse: $760,85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 79 %.

Elementaranalyse (%): berechnet: C: 18,94, H: 0,00; gefunden: C:19,29, H: 0,08.

IR (cm^{-1}): 3072 (vw), 1754 (w), 1719 (w), 1658 (m), 1643 (m), 1610 (m), 1404 (w), 1334 (s), 1277 (w), 1212 (vs), 1183 (vs), 1152 (vs), 1121 (vs), 1087 (s), 969 (m), 934 (s), 821 (w), 761 (vw), 743 (w), 720 (s), 637 (vw), 596 (w), 529 (w), 491 (vw), 458 (vw), 417 (w).

Raman (cm^{-1}): 1697 (s), 1460 (vw), 1386 (m), 1280 (w), 1239 (vw), 1192 (vw), 1154 (vw), 1123 (vw), 1090 (vw), 1067 (vw), 995 (vw), 943 (w), 826 (s), 763 (s), 727 (vw), 618 (s), 565 (s), 530 (m), 503 (s), 432 (w), 376 (m), 354 (s), 310 (s), 294 (s), 234 (m), 129 (vs), 74 (vs).

Schmelzpunkt: 68-82 °C.

4.4.14 $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CC}_4\text{F}_9)_4$ (**14**)

Eine Suspension aus 1,00 g (2,15 mmol) Bismut(III)-oxid und 0,45 g (2,15 mmol) elementarem Bismut in 4 ml Nonafluorpentansäureanhydrid wird in einem Schlenk-Kolben mit einem PTFE-Hahn vorgelegt. Die Suspension wird im flüssigen Stickstoff ausgefroren und der Schlenk-Kolben anschließend sekuriert. Die Umsetzung ist nach 21 Tagen bei 125 °C abgeschlossen und es liegt eine orange Flüssigkeit vor. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur bildet sich ein oranger Feststoff. Der Feststoff wird vom Lösemittel und ungelösten Bestandteilen getrennt und anschließend im dynamischen Vakuum bei 100 °C sublimiert. Das Produkt liegt als orangenes Pulver vor. Die Lagerung erfolgt in einer Glovebox unter Argon-Schutzgas.

Chemische Formel: $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CC}_4\text{F}_9)_4$

Summenformel: $\text{Bi}_2\text{O}_8\text{C}_{20}\text{F}_{36}$

Molare Masse: 1470,11 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 56 %.

Elementaranalyse (%): berechnet: C: 16,34, H: 0,00; gefunden: C: 16,46, H: 0,08.

IR (cm^{-1}): 1624 (s), 1410 (m), 1346 (m), 1303 (vw), 1231 (sh, m), 1201 (vs), 1150 (sh, m), 1129 (vs), 1060 (w), 1047 (w), 1023 (w), 937 (vw), 916 (w), 884 (m), 871 (m), 811 (m), 755 (vw), 743 (m), 713 (m), 651 (w), 605 (vw), 558 (vw), 531 (w), 443 (w), 368 (vw), 360 vw).

Raman (cm^{-1}): 1412 (s), 1353 (w), 1300 (w), 1151 (vw), 1057 (w), 874 (w), 820 (s), 757 (m), 716 (vw), 608 (vw), 451 (m), 381 (w), 325 (w), 290 (w), 325 (w), 214 (w), 159 (vs), 110 (s), 72 (s).

FIR (cm^{-1}): 651 (s), 604 (w), 555 (m), 530 (s), 431 (s), 287 (m), 261 (vw), 229 (vw), 214 (vw), 186 (vw).

Schmelzpunkt: 98-102 °C.

4.4.15 $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_4\text{F}_9)_3$ (**15**)

Eine Suspension aus 1,00 g (2,15 mmol) Bismut(III)-oxid in 4 ml Nonafluorpentansäureanhydrid wird in einem Schlenk-Kolben mit einem PTFE-Hahn vorgelegt. Die Suspension wird im flüssigen Stickstoff ausgefroren und der Schlenk-Kolben sekuriert. Die Umsetzung ist nach 14 Tagen bei 125 °C abgeschlossen und es liegt eine bräunliche Flüssigkeit vor. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur bildet sich ein weißer bis brauner Feststoff. Der Feststoff wird vom Lösemittel befreit und anschließend im dynamischen Vakuum bei 150 °C sublimiert. Das Produkt liegt als weißes Pulver vor. Die Verbindung wird unter Ausschluss von Luft und Sauerstoff gelagert.

Chemische Formel: $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_4\text{F}_9)_3$

Summenformel: $\text{BiO}_6\text{C}_{15}\text{F}_{27}$

Molare Masse: 998,09 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 75 %.

Elementaranalyse (%): berechnet: C: 18,05, H: 0,00; gefunden: C: 18,28, H: 0,09.

IR (cm^{-1}): 1742 (m), 1639 (s), 1415 (m), 1347 (m), 1201 (vs), 1154 (s), 1130 (vs), 1060 (w), 1046 (w), 1023 (m), 937 (vw), 915 (w), 885 (m), 871 (m), 816 (m), 755 (vw), 744 (w), 714 (m), 651 (w), 603 (vw), 582 (vw), 554 (vw), 531 (w), 504 (vw), 431 (w), 357 (vw).

Raman (cm^{-1}): 1618 (s), 1420 (s), 1353 (m), 1297 (w), 1211 (vw), 1188 (vw), 1154 (w), 1062 (w), 955 (vw), 924 (vw), 888 (w), 814 (s), 756 (s), 717 (w), 684 (vw), 656 (vw), 607 (vw), 586 (vw), 512 (vw), 451 (m), 381 (m), 323 (m), 294 (s), 240 (vw), 217 (vw), 83 (vs).

Schmelzbereich: 80-145 °C.

4.4.16 $\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_4\text{F}_9)_3$ (**16**)

Eine Suspension aus 1,00 g (2,15 mmol) Antimon(III)-oxid in 4 ml Nonafluorpentansäureanhydrid wird in einem Schlenk-Kolben mit einem PTFE-Hahn vorgelegt. Die Suspension wird im flüssigen Stickstoff ausgefroren und der Schlenk-Kolben anschließend sekuriert. Die Umsetzung ist nach 14 Tagen bei 125 °C abgeschlossen und es liegt eine bräunliche Flüssigkeit vor. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur bildet sich ein weißer bis brauner Feststoff. Der Feststoff wird vom Lösemittel befreit und anschließend im dynamischen Vakuum bei 150 °C sublimiert. Das weiße pulverförmige Produkt wird unter Ausschluss von Luft und Sauerstoff gelagert.

Chemische Formel: $\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_4\text{F}_9)_3$

Summenformel: $\text{BiO}_6\text{C}_{15}\text{F}_{27}$

Molare Masse: $910,87 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 64 %.

Elementaranalyse (%): berechnet: C: 19,78, H: 0,0; gefunden: C: 19,87, H: 0,04.

IR (cm^{-1}): 1774 (vw), 1742 (vw), 1712 (w), 1674 (w), 1609 (w), 1400 (w), 1348 (m), 1202 (vs), 1131 (vs), 1059 (vw), 1023 (w), 937 (vw), 915 (w), 884 (m), 875 (w), 859 (vw), 817 (w), 754 (vw), 744 (w), 715 (m), 702 (vw), 652 (w), 606 (vw), 587 (vw), 532 (w), 423 (w).

Raman (cm^{-1}): 1696 (m), 1381 (m), 1339 (m), 1293 (vw), 1264 (vw), 1213 (vw), 1156 (vw), 1096 (vw), 1063 (w), 965 (vw), 890 (w), 833 (s), 819 (m), 756 (s), 719 (w), 648 (m), 602 (s), 545 (s), 477 (m), 381 (s), 346 (s), 313 (s), 298 (s), 251 (w), 227 (w), 132 (vs), 105 (vs), 80 (vs).

Schmelzpunkt: 40-54 °C.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue, aber auch teilweise bekannte perfluorierte Carboxylate von Antimon sowie Bismut hergestellt und charakterisiert. Insgesamt lassen sich die Ergebnisse dieser Arbeit in drei Bereiche unterteilen.

- Synthese und Charakterisierung von Bismut(II)-pentafluorpropionat mit einem anschließenden Vergleich mit Bismut(II)-trifluoracetat
- Synthese und Charakterisierung neuer π - und σ -Komplexe von Bismut(III)- und Antimon(III)-pentafluorpropionat
- Synthese und Charakterisierung von acht Pentafluorpropionat, Heptafluorbutyrat und Nonafluorpentanoat-Komplexen von Antimon und Bismut

Die Synthese des Bismut(II)-pentafluorpropionats (**2**) erfolgt hier in einer Komproportionierungs-Reaktion aus elementarem Bismut und Bismut(III)-oxid in Pentafluorpropionsäureanhydrid. Die einfache Eintopf-Synthese liefert das orange Produkt mit einer hohen Ausbeute von 89 %. Die Reinheit von Verbindung **2** wurde mit Hilfe von IR- und Raman-Spektroskopie sowie elementaranalytisch bestätigt. Neben der vollständigen Charakterisierung der Verbindung wurde erstmals eine Strukturaufklärung mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Aufgrund von vielen strukturellen Gemeinsamkeiten mit dem Bismut(II)-trifluoracetat wurden die beiden Verbindungen verglichen. Erwartungsgemäß konnte bei der Festkörperstruktur von Bismut(II)-pentafluorpropionat das Schaufelrad-Struktur-Motiv gefunden werden. In Anlehnung an die farblichen Einstufungen des Bismut(II)-trifluoracetats von V. Verheyen wurde das Bismut(II)-pentafluorpropionat als gelb eingestuft. Der Zusammenhang zwischen dem Festkörperaufbau und der farblichen Erscheinung der Verbindung konnte durch UV/VIS-Messungen sowie theoretische Rechnungen bestätigt werden. Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen liefern u. a. die Molekülorbitale sowie die Bindungswinkel und -längen, die sehr gut mit den experimentellen Werten übereinstimmen.

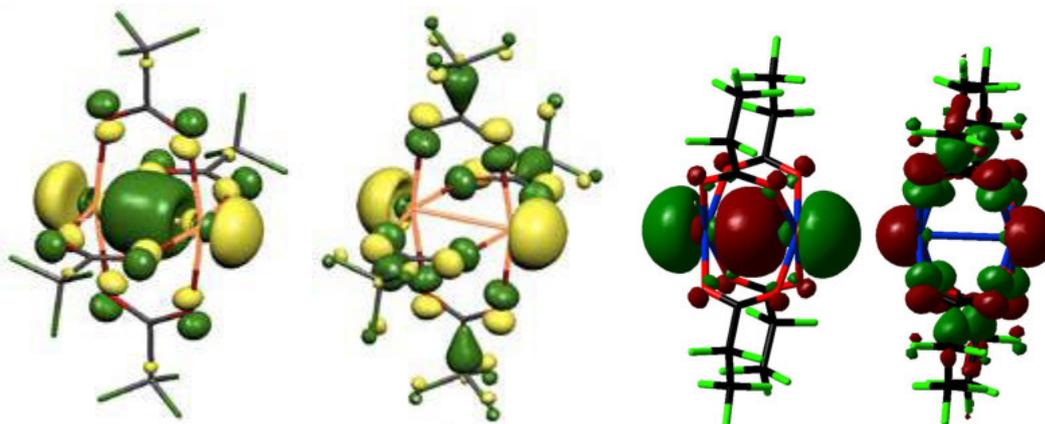


Abbildung 77: Gegenüberstellung der HOMO- und HOMO-1-Orbitale von Bismut(II)-trifluoracetat^[139] und Verbindung **2**.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und der vollständigen Charakterisierung von neuen π - und σ -Komplexen des Bismut(III)-pentafluorpropionats. Als π -Donoren wurden die unterschiedlich substituierten Arene und als σ -Donoren wurde das 1,4-Dioxan verwendet. Insgesamt konnten sieben neue Komplexe hergestellt und deren Kristallstruktur aufgeklärt werden (Tabelle 46). Verbindungen **3** - **7** weisen unterschiedlichste Strukturmerkmale auf. Mit Verbindung **3** konnte erstmals ein oxozentrierter dreikerniger Bismut(III)-pentafluorpropionat-Komplex mit drei gleichen Aren-Liganden synthetisiert werden. Die Selbstassoziation zu Schichten des quasi-molekularen Komplexes erfolgt durch C–H \cdots π -Wechselwirkungen. Durch die Variation der Edukte konnte ein weiteres *p*-Xylol-Addukt hergestellt werden, welches im Festkörper tetramere Einheiten bildet. Diese sind durch die C–H \cdots π -Wechselwirkungen zu unendlichen zick-zack Ketten verknüpft. Ein weiteres Struktur-Motiv ist bei Verbindung **5** zu finden. Die Selbstorganisation der dimeren Einheiten des Mesitylen-Adduktes findet hier nur durch Van-der-Waals-Kräfte statt. Der Einsatz von Durol als Aren-Komponente ermöglicht die Synthese von Verbindung **6**. Als Besonderheit dieser Verbindung kann die Bildung von den unbekanntem hexameren Einheiten aus Bismut(III)-pentafluorpropionat genannt werden. Dieser lange „Sandwich“-Komplex wird in der Mitte von Benzol-Molekülen koordiniert und zusätzlich durch C–H \cdots π -Wechselwirkungen zwischen den terminalen Durol-Molekülen zu endlosen Strängen verknüpft. Das letzte Aren-Addukt enthält Hexamethylbenzol-Moleküle, die die tetrameren Einheiten terminal koordinieren. Auch hier können C–H \cdots π -Wechselwirkungen gefunden werden, die die Tetramere zu wellenförmigen Strängen verknüpfen. Alle in dieser Arbeit vorgestellten Aren-Addukte weisen π -Wechselwirkungen auf, die gesondert beschrieben wurden. Dazu wurde die *ring slippage* und der Winkels α berechnet. Zusätzlich wurden die Teilvalenzen für diese nicht

kovalenten Bindungen nach dem *bond valence*-Konzept nach Brown und Altermatt berechnet. Insgesamt konnte eine allgemeine Tendenz der Korrelation zwischen der Basizität des Arens und der Stärke der Bismut $\cdots\pi$ -Aren-Wechselwirkungen gezeigt werden.

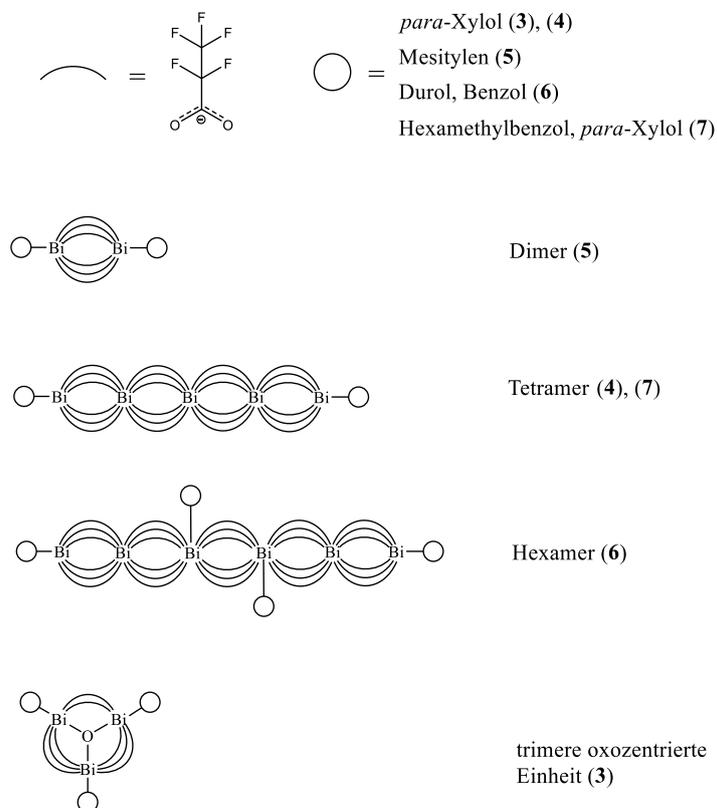


Abbildung 78: Schematische Darstellung der Fragmente bestehend aus Bismut(III)-pentafluoropropionat und gewählten den Arenen.

Die in dieser Arbeit hergestellten σ -Komplexe beschränken sich auf die Verbindungen **8** und **9** (Tabelle 46). Der Einsatz von 1,4-Dioxan ermöglichte die Synthese eines oxozentrierten dreikernigen Bismut(III)-pentafluoropropionat-1,4-Dioxan-Adduktes. Die Individualität der Verbindung liegt hierbei darin, dass jedes der drei Bismutatome durch jeweils zwei 1,4-Dioxan-Liganden koordiniert wird. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen konnte ein oxofreier Antimon(III)-pentafluoropropionat-Komplex hergestellt werden. Im Festkörper besteht Verbindung **9** aus Quasidimeren, die durch 1,4-Dioxan-Moleküle zu endlosen Strängen verknüpft werden.

Tabelle 46: Übersicht der neuen π - und σ -Komplexe.

$\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_7 \cdot 3(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)$	(3)
$\{[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3]_2 \cdot (1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)\} \cdot 0,5(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)$	(4)
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3 \cdot (1,3,5\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)$	(5)
$\{[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3]_3 \cdot (1,2,4,5\text{-(CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2) \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)\} \cdot 0,5(\text{C}_6\text{H}_6)$	(6)
$\{[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3]_4 \cdot 2(1,2,3,4,5,6\text{-(CH}_3)_6\text{C}_6)\} \cdot 2(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)$	(7)
$\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_7 \cdot 5(1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	(8)
$\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3 \cdot 1,5(1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	(9)

Der letzte Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von acht Pentafluorpropionaten, Heptafluorbutyraten und Nonafluorpentanoaten von Antimon und Bismut. Insgesamt konnten acht neue solvatfreie Verbindungen hergestellt werden (Tabelle 47).

Tabelle 47: Neue Perfluorcarboxylate von Antimon und Bismut.

$\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3$	(1)
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3$	(10)
$\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CC}_3\text{F}_7)_4$	(11)
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{F}_7)_3$	(12)
$\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{F}_7)_3$	(13)
$\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CC}_4\text{F}_9)_4$	(14)
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_4\text{F}_9)_3$	(15)
$\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_4\text{F}_9)_3$	(16)

Mit Ausnahme von Verbindung **1** wurden die neuen Verbindungen mittels IR- und Raman-Spektroskopie sowie elementaranalytisch charakterisiert. Bei dem Vergleich der perfluorierten Bismut(II)-carboxylate konnte eine gute Übereinstimmung der charakteristischen Banden und Linien gefunden werden, die die Annahme eines ähnlich strukturellen Grundrisses erlaubt. Die Ähnlichkeiten konnten in den FIR-Spektren ebenfalls nachverfolgt werden.

6 Summary

As part of this work, new as well as partial known perfluoro carboxylates with antimony and bismuth were synthesised and fully characterised. Overall the results of this work can be split into three parts

- synthesis and characterisation of bismuth(II)-pentafluoropropionate combined with following comparison to bismuth(II)-trifluoroacetate
- synthesis and characterisation of new π - and σ -complexes of bismuth(II)-pentafluoropropionates and antimony(III)-pentafluoropropionates
- synthesis and characterisation of nine new pentafluoropropionates, heptafluorobutyrate and nonafluoropentanoates of antimony and bismuth

The synthesis of bismuth(II)-pentafluoropropionate (**2**) is carried out in a comproportionation reaction from elemental bismuth and bismuth(III)-oxide in pentafluoropropionic anhydride. The simple one-pot synthesis yields the orange colored product with a high yield of 89 %. The purity of compound **2** was confirmed by IR- and Raman-spectroscopy as well as elemental analysis. Alongside a complete characterisation of the compound, a structure determination via X-ray diffraction was made for the first time. Due to many structural similarities with bismuth(II)-trifluoroacetate, both compounds were compared with each other. As expected, the structural paddle-wheel motive was found in the solid state structure of bismuth(II)-pentafluoropropionate. On the basis of the color classification of bismuth(II)-trifluoroacetate by V. Verheyen, bismuth(II)-pentafluoropropionate was classified as yellow. The correlation between the solid state structure and the color appearance of the compound was confirmed by UV/VIS measurements as well as theoretical calculations. Theoretical calculations among other things gave molecule orbitals as well as bond angles and bond lengths, which well matched the experimental values.

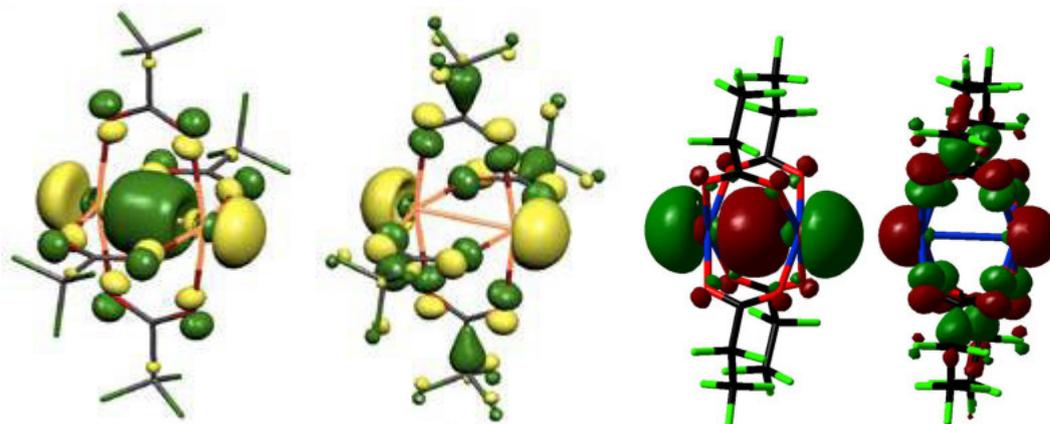


Figure 79: Comparison of the HOMO and HOMO-1 orbitals of bismuth(II)-trifluoroacetate^[139] and compound **2**.

The second part of this work deals with the synthesis and the complete characterisation of nine new π - and σ -complexes of bismuth(III)-pentafluoropropionates. Different substituted arenes were used as π -donors while 1,4-dioxane served as σ -donors. Overall, seven new complexes were synthesised and their solid state structure were investigated. Compounds **3** - **7** show different structural features. With compound **3**, an oxo-centered trinuclear bismuth(II)-pentafluoropropionate complex with three equal arene ligands was synthesized for the first time. The self association to layers, consisting of quasi molecular complexes, is done by C–H $\cdots\pi$ -interactions. Through variation of the educts, another adduct with *p*-xylene was produced, which consists of tetrameric units that are linked to endless zig zag chains via C–H $\cdots\pi$ -interactions. Another structural motive can be found in compound **5**. The self organization of dimeric units of the mesitylene adduct takes place via Van-der-Waals-interactions. Applying on durene as an arene component allows the synthesis of compound **6**. As an uniqueness of this compound, the formation of a previously unknown hexameric unit, consisting of bismuth(II)-pentafluoropropionate, can be named. This long “sandwich“-complex is coordinated by benzene molecules in the middle and is additionally linked into endless strains via C–H $\cdots\pi$ -interactions between terminal durene molecules. The last arene adduct contains hexamethylbenzene molecules, which coordinate the terminal tetrameric units. C–H $\cdots\pi$ -interactions, which link the tetrameres up to waved strains, can also be found in here. In each arene aduct from this work π -interactions are present, which are described as well. For this purpose the *ring slippage* and the angle α are calculated. In addition, part valences for these noncovalent bonds were calculated according to Brown and Altermatt. In total, it was possible to show the general tendency of the correlation between basicity of the arene and the strength of the bismuth $\cdots\pi$ -arene-interaction.

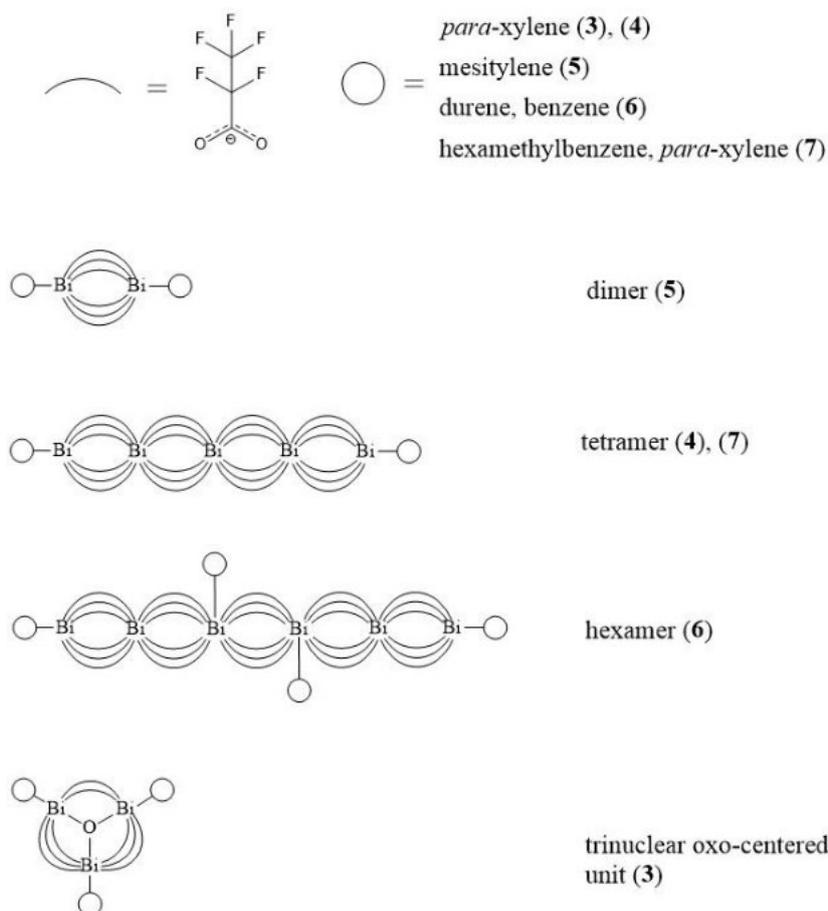


Figure 80: Schematic presentation of the fragments consisting of bismuth(III)-pentafluoropropionate and selected arenes.

The σ -complexes, which were synthesised in this work, are limited to compound **8** and **9**. The application of 1,4-dioxane enables the synthesis of an oxo-centered trinuclear bismuth(III)-pentafluoropropionate-1,4-dioxane adduct. The particular feature of this compound is the fact that all three bismuth atoms are coordinated via two 1,4-dioxane ligands at the same time. Under similar reaction conditions, an oxo-free antimony(III)-pentafluoropropionate complex was successfully synthesised. In the solid state, compound **9** consists of quasi dimers, which are linked to endless strains via 1,4-dioxane molecules.

Table 48: List of new π - and σ -complexes.

$\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_7 \cdot 3(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)$	(3)
$\{[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3]_2 \cdot (1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)\} \cdot 0,5(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)$	(4)
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3 \cdot (1,3,5\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)$	(5)
$\{[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3]_3 \cdot (1,2,4,5\text{-(CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2) \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)\} \cdot 0,5(\text{C}_6\text{H}_6)$	(6)
$\{[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3]_4 \cdot 2(1,2,3,4,5,6\text{-(CH}_3)_6\text{C}_6)\} \cdot 2(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)$	(7)
$\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_7 \cdot 5(1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	(8)
$\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3 \cdot 1,5(1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	(9)

The last part of this work deals with the synthesis and characterisation of eight new pentafluoropropionates, heptafluorobutyrate and nonafluoropentanoates of antimony and bismuth. Eight new and solvate free compounds were synthesised successfully.

Table 49: New perfluorocarboxylates of antimony and bismuth.

$\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3$	(1)
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3$	(10)
$\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CC}_3\text{F}_7)_4$	(11)
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{F}_7)_3$	(12)
$\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{F}_7)_3$	(13)
$\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CC}_4\text{F}_9)_4$	(14)
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_4\text{F}_9)_3$	(15)
$\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_4\text{F}_9)_3$	(16)

With the exception of compound **1**, whose solid state structure was elucidated, the new compounds were characterised via IR and Raman spectroscopy as well as elemental analysis. Through the comparison of bismuth(II)-carboxylates, a good match of characteristic bands and lines were found, allowing an assumption of similar structural motives. These were confirmed via FIR spectroscopy.

7 Literaturverzeichnis

- [1] G. S. Fujioka, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2451-2454.
- [2] P. V. Radheshwar, G. H. Cady, R. Dev, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, 34, 3913-+.
- [3] J. Reiß Guido, W. Frank, J. Schneider, in *Main Group Met. Chem., Vol. 18*, **1995**, p. 287.
- [4] B. Kugel, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2004**.
- [5] V. Reiland, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2000**.
- [6] W. Frank, V. Reiland, G. J. Reiß, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2983-2985; W. Frank, V. Reiland, G. J. Reiß, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3153-3155.
- [7] E. V. Dikarev, B. Li, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3461-3466.
- [8] J. Parookkaran, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2007**.
- [9] V. Verheyen, *Polymorphie und supramolekulare Assoziation von Bismut(II)-trifluoracetat*, Shaker Verlag, **2013**.
- [10] C. D. Garner, B. Hughes, in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Vol. 17*, Academic Press, **1975**, pp. 1-47.
- [11] D. P. Bullivant, M. F. A. Dove, M. J. Haley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 105-108.
- [12] A. S. Filatov, M. Napier, V. D. Vreshch, N. J. Sumner, E. V. Dikarev, M. A. Petrukhina, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 566-571.
- [13] Pisanevskii, *Russ. J. Coord. Chem.* **1994**, 20, 192-194.
- [14] C. J. Pedersen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1021-1027; C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1053-1059.
- [15] D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1009-1020; D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1041-1052.
- [16] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89-112; J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91-116.
- [17] I. M. Atkinson, L. F. Lindoy, *Self-assembly in Supramolecular Systems*, **2000**.
- [18] P. D. Beer, P. A. Gale, D. K. Smith, *Supramolecular chemistry*, Oxford University Press, **1999**.
- [19] J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 4763-4768.
- [20] J.-M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 151-160.
- [21] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304-1319; J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347-1362.

- [22] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, 2 ed., John Wiley & Sons, Ltd, **2009**.
- [23] D. V. Soldatov, I. S. Terekhova, *J. Struct. Chem.* **2005**, *46*, S1-S8.
- [24] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154-1196; D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242-1286.
- [25] K. Müller-Dethlefs, P. Hobza, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 143-168.
- [26] E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6498-6506.
- [27] A. Otero-de-la-Roza, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 054103.
- [28] P. Hobza, K. Muller-Dethlefs, *Non-Covalent Interactions: Theory and Experiment*, **2009**.
- [29] C. B. Aakeroy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 397-407.
- [30] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48-76; T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50-80.
- [31] L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2382-2426; L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2446-2492.
- [32] H. J. Schneider, T. Schiestel, P. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7698-7703.
- [33] R. H. S. Winterton, *Contemp. Phys.* **1970**, *11*, 559-574.
- [34] A. Dalgarno, A. E. Kingston, *Proc. Phys. Soc.* **1959**, *73*, 455.
- [35] A. D. Buckingham, P. W. Fowler, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 6426-6428.
- [36] Z. Adamczyk, in *Encyclopedia of Colloid and Interface Science* (Ed.: T. Tadros), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**, pp. 362-362.
- [37] A. Tekin, G. Jansen, *PCCP* **2007**, *9*, 1680-1687.
- [38] S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3430-3434; S. Grimme, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3478-3483.
- [39] B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022-2043; B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2076-2097.
- [40] C. A. Schalley, *Analytical Methods in Supramolecular Chemistry, Vol. 1*, 2 ed., Wiley-VCH Verlag, Berlin, **2012**.
- [41] J. Brnjac-Kraljevic, G. Pifat-Mrzljak, *Supramolecular Structure and Function 10, Vol. 1*, Springer, **2011**.
- [42] A. Harada, *Supramolecular Polymer Chemistry, Vol. 1*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [43] I. V. Kolesnichenko, E. V. Anslyn, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 2385-2390.

- [44] J.-M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 2378-2379.
- [45] G. R. Desiraju, *IUCrJ* **2014**, *1*, 380-381.
- [46] D. Braga, F. Grepioni, L. Maini, S. d'Agostino, *IUCrJ* **2017**, *4*, 369-379.
- [47] D. Braga, *Chem. Commun.* **2003**, 2751-2754.
- [48] J. H. Williams, in *How molecules build solids*, Morgan & Claypool Publishers, **2017**.
- [49] E. R. T. Tiekink, J. Vittal, M. Zaworotko, *Organic Crystal Engineering: Frontiers in Crystal Engineering*, Wiley, **2010**.
- [50] G. R. Desiraju, J. J. Vittal, A. Ramanan, *Crystal Engineering: A Textbook*, World Scientific Publishing Company, **2011**.
- [51] G. Desiraju, *IUCrJ* **2016**, *3*, 1-2.
- [52] M. D. Hollingsworth, *Science* **2002**, *295*, 2410-2413.
- [53] G. Desiraju, *IUCrJ* **2014**, *1*, 380-381.
- [54] G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9952-9967.
- [55] C. A. Hunter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1584-1586; C. A. Hunter, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1653-1655.
- [56] S. M. Mathew, J. T. Engle, C. J. Ziegler, C. S. Hartley, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6714-6722.
- [57] K. Molcanov, J. Stare, B. Kojic-Prodic, C. Lecomte, S. Dahaoui, C. Jelsch, E. Wenger, A. Santic, B. Zarychta, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 8645-8656.
- [58] J.-I. Seo, I. Kim, Y. S. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *474*, 101-106.
- [59] A. J. Neel, M. J. Hilton, M. S. Sigman, F. D. Toste, *Nature* **2017**, *543*, 637.
- [60] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525-5534.
- [61] C. A. Hunter, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 101-109.
- [62] C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, C. J. Urch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2001**, 651-669.
- [63] C. R. Martinez, B. L. Iverson, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191-2201.
- [64] J. W. G. Bloom, S. E. Wheeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7847-7849; J. W. G. Bloom, S. E. Wheeler, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7993-7995.
- [65] J. Hwang, P. Li, W. R. Carroll, M. D. Smith, P. J. Pellechia, K. D. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14060-14067.
- [66] R. Zhao, R.-Q. Zhang, *PCCP* **2016**, *18*, 25452-25457.
- [67] S. E. Wheeler, in *Noncovalent Forces*, Springer International Publishing, Cham, **2015**, pp. 421-442.

- [68] L.-J. Riwar, N. Trapp, B. Kuhn, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11252-11257; L.-J. Riwar, N. Trapp, B. Kuhn, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 11405-11410.
- [69] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885-3896.
- [70] H. Schmidbaur, A. Schier, *Organometallics* **2008**, *27*, 2361-2395.
- [71] R. Hulme, J. T. Szymanski, *Acta Crystallogr.* **1969**, *B 25*, 753-761.
- [72] S. S. Raskin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1958**, 645.
- [73] G. Peyronel, S. Buffagni, M. Vezzosi, *Gazz. Chim. Ital.* **1968**, *98*, 147.
- [74] G. Peyronel, I. M. Vezzosi, S. Buffagni, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, *4*, 605-609.
- [75] A. Schier, J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 757-759; A. Schier, J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 742-744.
- [76] S. Müller-Becker, W. Frank, J. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1073-1082.
- [77] W. Frank, J. Schneider, S. Müller-Becker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 799-800.
- [78] I. M. Vezzosi, A. F. Zanolli, L. P. Battaglia, A. B. Corradi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 191-193.
- [79] W. Clegg, 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**, 1967-1974.
- [80] W. Frank, J. Weber, E. Fuchs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 74-75; W. Frank, J. Weber, E. Fuchs, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 68-69.
- [81] M. Mehring, M. Schürmann, *Chem. Commun.* **2001**, 2354-2355.
- [82] L. E. Turner, M. G. Davidson, M. D. Jones, H. Ott, V. S. Schulz, P. J. Wilson, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6123-6125.
- [83] D. Mansfeld, M. Mehring, M. Schürmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1795-1797.
- [84] C. M. Jones, M. D. Burkart, K. H. Whitmire, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 451-452; C. M. Jones, M. D. Burkart, K. H. Whitmire, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 466-467.
- [85] G. Becker, J. Egner, M. Meiser, O. Mundt, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 941-956.
- [86] Stefan Konietzny, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **2003**.
- [87] A. A. Auer, D. Mansfeld, C. Nolde, W. Schneider, M. Schürmann, M. Mehring, *Organometallics* **2009**, *28*, 5405-5411.

- [88] J. Fanfrlik, R. Sedlak, A. Pecina, L. Rulisek, L. Dostal, J. Moncol, A. Ruzicka, P. Hobza, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 462-465.
- [89] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr.* **1985**, *B 41*, 244-247.
- [90] I. D. Brown, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6858-6919.
- [91] X. Wang, F. Liebau, *Acta Crystallogr.* **2007**, *B 63*, 216-228.
- [92] I. Kumar, P. Andrews, K. H. Whitmire, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 605-608.
- [93] J. A. Johnson, A. Ashokan, A. K. Chalana, A. P. Andrews, A. Venugopal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 607-611.
- [94] T. L. Sunderland, J. F. Berry, *J. Coord. Chem.* **2016**, *69*, 1949-1956.
- [95] A. E. Schneider, G. Manolikakes, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 6193-6212.
- [96] Y. Yang, R. Ouyang, L. Xu, N. Guo, W. Li, K. Feng, L. Ouyang, Z. Yang, S. Zhou, Y. Miao, *J. Coord. Chem.* **2015**, *68*, 379-397.
- [97] D. Keogan, D. Griffith, *Molecules* **2014**, *19*, 15258.
- [98] K. Mateusz, M. Joanna, B. Barbara, *Curr. Med. Chem.* **2017**, *24*, 1-31.
- [99] I. I. Ozturk, S. Yarar, C. N. Banti, N. Kourkoumelis, M. P. Chrysouli, M. Manoli, A. J. Tasiopoulos, S. K. Hadjikakou, *Polyhedron* **2017**, *123*, 152-161.
- [100] P. C. Andrews, G. B. Deacon, R. L. Ferrero, P. C. Junk, A. Karrar, I. Kumar, J. G. MacLellan, *Dalton Trans.* **2009**, 6377-6384.
- [101] P. C. Andrews, R. L. Ferrero, P. C. Junk, I. Kumar, Q. Luu, K. Nguyen, J. W. Taylor, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2861-2868.
- [102] P. C. Andrews, R. Frank, P. C. Junk, L. Kedzierski, I. Kumar, J. G. MacLellan, *J. Inorg. Biochem.* **2011**, *105*, 454-461.
- [103] A. Pathak, V. L. Blair, R. L. Ferrero, L. Kedzierski, P. C. Andrews, *J. Inorg. Biochem.* **2017**, 266-275.
- [104] A. Loh, Y. C. Ong, V. L. Blair, L. Kedzierski, P. C. Andrews, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2015**, *20*, 1193-1203.
- [105] C. Li, J. Jiang, X. Li, S. Xiao, D. Wei, C. Jiang, J. Xie, M. Peng, H. Gu, Q. Li, *Chem. Res. Chin. Univ.* **2016**, *32*, 207-211.
- [106] I. P. Ferreira, E. D. L. Piló, A. A. Recio-Despaigne, J. G. Da Silva, J. P. Ramos, L. B. Marques, P. H. D. M. Prazeres, J. A. Takahashi, E. M. Souza-Fagundes, W. Rocha, H. Beraldo, *Biorg. Med. Chem.* **2016**, *24*, 2988-2998.
- [107] S. Carneado, J. F. Lopez-Sanchez, A. Sahuquillo, E. Klontzas, G. E. Froudakis, S. A. Pergantis, *J. Anal. At. Spectrom.* **2017**, *32*, 1109-1118.
- [108] G. A. Crowder, *J. Fluorine Chem.* **1971**, *1*, 219-225.

- [109] G. A. Crowder, *Spectrochim. Acta*, **1972**, A 28, 1625-1629.
- [110] G. A. Crowder, *J. Fluorine Chem.* **1972**, 1, 385-389.
- [111] G. A. Crowder, D. Jackson, *Spectrochim. Acta*, **1971**, A 27, 1873-1877.
- [112] A. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Vol. 6, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, **2009**.
- [113] R. L. Redington, K. C. Lin, *Spectrochim. Acta*, **1971**, A 27, 2445-2460.
- [114] Z. H. Sun, W. M. Sun, C. T. Chen, G. H. Zhang, X. Q. Wang, D. Xu, *Spectrochim. Acta* **2011**, A 83, 39-45.
- [115] Z. H. Sun, L. Zhang, D. Xu, X. Q. Wang, X. J. Liu, G. H. Zhang, *Spectrochim. Acta* **2008**, A 71, 663-668.
- [116] Y. Takeda, H. Suzuki, K. Notsu, W. Sugimoto, Y. Sugahara, *Mater. Res. Bull.* **2006**, 41, 834-841.
- [117] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* Vol. 7, Georg Thieme Verlag KG Stuttgart, **2005**.
- [118] S. J. Gilliam, J. O. Jensen, A. Banerjee, D. Zeroka, S. J. Kirkby, C. N. Merrow, *Spectrochim. Acta* **2004**, A 60, 425-434.
- [119] I. R. Beattie, K. M. S. Livingston, G. A. Ozin, D. J. Reynolds, *J. Chem. Soc.* **1970**, 449-451.
- [120] C. A. Cody, L. DiCarlo, R. K. Darlington, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1572-1576.
- [121] G. Mestl, P. Ruiz, B. Delmon, H. Knozinger, *J. Phys. Chem.* **1994**, A 98, 11283-11292.
- [122] R. J. M. Konings, A. S. Booij, E. H. P. Cordfunke, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 210, 380-383.
- [123] R. G. Goel, E. Maslowsky, C. V. Senoff, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 2572-2577.
- [124] M. M. Rahman, S. B. Khan, A. M. Asiri, *PLOS ONE* **2014**, 9, e85036.
- [125] A. Ouchi, Y. Suzuki, Y. Ohki, Y. Koizumi, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 92, 29-43.
- [126] R. C. Palenik, K. A. Abboud, G. J. Palenik, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 1034-1040.
- [127] G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, 33, 227-250.
- [128] S. K. Papageorgiou, E. P. Kouvelos, E. P. Favvas, A. A. Sapalidis, G. E. Romanos, F. K. Katsaros, *Carbohydr. Res.* **2010**, 345, 469-473.
- [129] J. E. Tackett, *Appl. Spectrosc.* **1989**, 43, 483-489.
- [130] G. B. Deacon, F. Huber, R. J. Phillips, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 104, 41-45.
- [131] V. A. Maroni, T. G. Spiro, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 183-188.
- [132] F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, *J. Solid State Chem.* **1992**, 97, 319-331.
- [133] N. Tokitoh, Y. Arai, R. Okazaki, S. Nagase, *Science* **1997**, 277, 78-80.

- [134] S. N. Narang, N. D. Patel, V. B. Kartha, *J. Mol. Struct.* **1994**, 327, 221-235.
- [135] S. Nagase, S. Suzuki, T. Kurakake, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1724-1726.
- [136] V. E. Bondybey, J. H. English, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 42-48.
- [137] H. Suzuki, T. Ogawa, N. Komatsu, Y. Matano, T. Murafuji, T. Ikegami, *Organobismuth chemistry*, Elsevier Science, Amsterdam, **2001**.
- [138] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.* **1991**, B 47, 192-197.
- [139] J. C. Durivage, N. E. Gruhn, B. Li, E. V. Dikarev, D. L. Lichtenberger, *J. Cluster Sci.* **2008**, 19, 275-294.
- [140] F. Weigend, R. Ahlrichs, *PCCP* **2005**, 7, 3297-3305.
- [141] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 2563-2569.
- [142] J. H. S. Green, *Spectrochim. Acta*, **1970**, A 26, 1503-1513.
- [143] O. Rico-Fuentes, E. Sánchez-Aguilera, C. Velasquez, R. Ortega-Alvarado, J. C. Alonso, A. Ortiz, *Thin Solid Films* **2005**, 478, 96-102.
- [144] A. Chahine, M. Et-tabirou, J. L. Pascal, *Mater. Lett.* **2004**, 58, 2776-2780.
- [145] S. Hazra, S. Mandal, A. Ghosh, *Phys. Rev.* **1997**, B 56, 8021-8025.
- [146] R. G. Goel, H. S. Prasad, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 36, 323-332.
- [147] O. C. Gagne, F. C. Hawthorne, *Acta Crystallogr.* **2015**, B 71, 562-578.
- [148] M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10887-10893.
- [149] P. Hobza, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *J. Phys. Chem. A* **1996**, 100, 18790-18794.
- [150] M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem.* **2006**, A 110, 10656-10668.
- [151] T. F. Headen, C. A. Howard, N. T. Skipper, M. A. Wilkinson, D. T. Bowron, A. K. Soper, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5735-5742.
- [152] T. Janowski, P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 447, 27-32.
- [153] T. Smith, L. V. Slipchenko, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.* **2008**, A 112, 5286-5294.
- [154] A. T. Macias, A. D. MacKerell, *J. Comput. Chem.* **2005**, 26, 1452-1463.
- [155] M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7690-7697.
- [156] M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 10200-10207.
- [157] V. Vivier, A. Régis, G. Sagon, J. Y. Nedelec, L. T. Yu, C. Cachet-Vivier, *Electrochim. Acta* **2001**, 46, 907-914.
- [158] B. V. Lokshin, V. T. Aleksanyan, M. G. Ezernitskaya, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1982**, 31, 1995-1999.
- [159] A. Davydov, W. Frank, *unveröffentlicht*.
- [160] F. Ortmann, K. Hannewald, F. Bechstedt, *Phys. Rev.* **2007**, B 75, 195219.

- [161] D. Bougeard, P. Bleckmann, B. Schrader, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem* **1973**, 77, 1059-1070.
- [162] G. Demir, *Bachelor-Arbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2012**.
- [163] W. Frank, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 585, 121-141.
- [164] O. H. Ellestad, P. Klaboe, G. Hagen, *Spectrochim. Acta*, **1971**, A 27, 1025-1048.
- [165] A. P. Kilimov, M. A. Svechnikova, V. I. Shevchenko, V. V. Smirnov, S. B. Zotov, F. V. Kvasnyuk-Mudryi, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1969**, 5, 156-159.
- [166] F. E. Malherbe, H. J. Bernstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 4408-4410.
- [167] P. Borowski, W. Gac, P. Pulay, K. Wolinski, *New J. Chem.* **2016**, 40, 7663-7670.
- [168] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, 47, 154-156.
- [169] *vario MICRO cube*, Elementar Analysensystem GmbH.
- [170] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A 64, 112-122.
- [171] K. Brandenburg, *DIOMOND*, Crystal Impact GbR, Bonn, Deutschland, **2010**.

8 Anhang

8.1 Anhang zu Sb(O₂CC₂F₅)₃ (**1**)Tabelle 50: Atomortskoordinaten und isotrope oder äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **1**.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}^a/U_{\text{iso}}^b$
Sb1	0,3782(1)	0,4768(1)	0,2881(1)	0,0330(1)
F1	0,3910(3)	0,3124(4)	−0,0533(5)	0,0740(2)
O1	0,3980(2)	0,3783(3)	0,1721(4)	0,0390(1)
C1	0,4516(3)	0,3817(5)	0,1071(6)	0,0380(2)
F2	0,4954(3)	0,3387(4)	−0,0831(4)	0,0680(1)
O2	0,4971(2)	0,4305(3)	0,1180(4)	0,0450(1)
C2	0,4509(4)	0,3149(6)	0,0036(8)	0,0540(2)
F3	0,4791(4)	0,1734(4)	−0,0490(8)	0,1250(3)
O3	0,2841(3)	0,4596(4)	0,2283(5)	0,0490(1)
C3	0,4688(5)	0,2242(6)	0,0479(10)	0,0700(3)
F4	0,4210(3)	0,1942(4)	0,1135(7)	0,0950(2)
O4	0,2648(3)	0,5269(4)	0,4010(6)	0,0640(2)
C4	0,2450(4)	0,4926(7)	0,3099(8)	0,0570(2)
F5	0,5239(3)	0,2302(4)	0,1102(7)	0,0890(2)
O5	0,3574(2)	0,3754(3)	0,4045(4)	0,0400(1)
C5	0,1710(6)	0,4754(13)	0,2801(11)	0,1040(6)
F6	0,1623(4)	0,4821(8)	0,1577(9)	0,1450(3)
C6	0,1252(9)	0,5340(16)	0,3450(30)	0,1390(7)
O6	0,3759(2)	0,4556(4)	0,5694(5)	0,0410(1)
F7	0,1535(4)	0,3886(8)	0,3087(12)	0,1630(5)
C7	0,3581(3)	0,3894(5)	0,5187(6)	0,0360(1)
F8	0,1240(7)	0,5028(12)	0,4488(16)	0,2060(7)
C8	0,3329(4)	0,3103(5)	0,5929(7)	0,0500(2)
F9	0,0633(4)	0,5055(11)	0,2928(10)	0,1690(5)
C9	0,2645(5)	0,2792(7)	0,5585(11)	0,0750(3)
F10	0,1459(6)	0,6086(9)	0,3076(13)	0,1740(5)

8 Anhang

F11	0,3740(3)	0,2446(4)	0,5807(8)	0,0940(2)
F12	0,3294(4)	0,3341(5)	0,7088(4)	0,1010(3)
F13	0,2643(5)	0,2432(6)	0,4513(8)	0,1280(3)
F14	0,2419(3)	0,2239(5)	0,6376(8)	0,1070(3)
F15	0,2252(3)	0,3454(6)	0,5492(9)	0,1210(3)

^a Äquivalente isotrope U -Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

^b Betreffend Wasserstoff-Atome.

Tabelle 51: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von **1**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Sb1	0,0270(1)	0,0400(1)	0,0310(1)	-0,0030(1)	0,0010(1)	-0,0020(1)
F1	0,0510(3)	0,1050(4)	0,0660(3)	-0,0230(3)	-0,0190(2)	0,0030(3)
O1	0,0360(2)	0,0430(3)	0,0380(2)	-0,0040(2)	0,0060(2)	-0,0040(2)
C1	0,0360(3)	0,0460(4)	0,0330(3)	-0,0010(3)	-0,0030(3)	0,0040(3)
F2	0,0710(3)	0,0800(3)	0,0520(3)	-0,0060(2)	0,0180(3)	0,0020(3)
O2	0,0380(3)	0,0540(3)	0,0440(3)	-0,0070(2)	-0,0020(2)	-0,0080(2)
C2	0,0410(4)	0,0630(5)	0,0570(5)	-0,0090(4)	0,0030(4)	-0,0050(4)
F3	0,1280(6)	0,0740(4)	0,1720(8)	-0,0740(5)	0,0320(5)	-0,0040(4)
O3	0,0290(3)	0,0780(4)	0,0420(3)	-0,0050(3)	-0,0010(2)	-0,0050(2)
C3	0,0560(5)	0,0640(5)	0,0910(7)	-0,0110(5)	0,0100(5)	-0,0040(4)
F4	0,0940(5)	0,0680(4)	0,1220(5)	0,0130(4)	0,0280(4)	-0,0140(3)
O4	0,0500(3)	0,0840(5)	0,0580(4)	-0,0030(3)	0,0060(3)	0,0190(3)
C4	0,0390(4)	0,0880(6)	0,0420(4)	-0,0010(4)	0,0010(4)	0,0100(4)
F5	0,0750(4)	0,0750(4)	0,1180(5)	-0,0020(4)	-0,0230(4)	0,0230(3)
O5	0,0420(3)	0,0430(3)	0,0360(2)	-0,0030(2)	0,0050(2)	-0,0080(2)
C5	0,0460(6)	0,1940(19)	0,0730(8)	0,0130(8)	0,0070(5)	0,0050(8)
F6	0,0830(5)	0,2450(8)	0,1060(5)	-0,0010(5)	-0,0160(4)	0,0020(5)
C6	0,1060(9)	0,1590(11)	0,1520(10)	0,0340(9)	0,0020(8)	0,0220(8)
O6	0,0370(3)	0,0490(3)	0,0370(3)	0,0020(2)	-0,0010(2)	-0,0040(2)
F7	0,0670(5)	0,1520(9)	0,2680(14)	0,0300(9)	-0,0080(6)	-0,0460(5)
C7	0,0290(3)	0,0430(4)	0,0370(3)	0,0020(3)	-0,0020(3)	-0,0060(3)
F8	0,1720(10)	0,2740(11)	0,1710(11)	0,0060(9)	0,0160(7)	-0,0010(7)

8 Anhang

C8	0,0490(4)	0,0600(5)	0,0420(4)	0,0130(4)	0,0030(3)	-0,0080(4)
F9	0,0470(4)	0,2870(12)	0,1750(10)	0,0260(8)	-0,0240(5)	0,0060(6)
C9	0,0650(6)	0,0650(6)	0,0940(8)	0,0200(6)	0,0080(5)	-0,0290(5)
F10	0,1380(7)	0,1610(8)	0,2220(9)	0,0150(7)	-0,0340(7)	0,0260(7)
F11	0,0660(4)	0,0700(4)	0,1470(6)	0,0560(4)	0,0190(3)	0,0120(3)
F12	0,1590(7)	0,1020(5)	0,0420(3)	0,0150(3)	0,0030(3)	-0,0630(5)
F13	0,1410(6)	0,1380(6)	0,1060(6)	-0,0070(5)	-0,0180(4)	-0,0850(5)
F14	0,0800(4)	0,1120(5)	0,1300(6)	0,0540(5)	0,0060(4)	-0,0470(4)
F15	0,0700(4)	0,1270(5)	0,1670(6)	0,0490(5)	0,0070(4)	0,0010(4)

8.2 Anhang zu $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4$ (**2**)Tabelle 52: Atomortskoordinaten und isotrope oder äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **2**.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a/U_{\text{iso}}^b$
Bi1	0,4400(1)	0,4202(1)	-0,0441(1)	0,0380(1)
Bi2	0,3702(1)	0,5433(1)	0,5757(1)	0,0410(1)
F1	0,0529(15)	0,5979(13)	0,2809(10)	0,0720(4)
F2	-0,0495(14)	0,5077(12)	0,1934(11)	0,0710(4)
F3	-0,0045(17)	0,7977(15)	0,0930(17)	0,0990(5)
F4	-0,2058(16)	0,7332(18)	0,1738(16)	0,1080(6)
F5	-0,1068(17)	0,7035(15)	0,0154(13)	0,0870(4)
F6	0,7433(16)	0,2109(11)	0,3757(9)	0,0670(3)
F7	0,6344(19)	0,0998(12)	0,3169(13)	0,0800(4)
F8	0,8670(20)	0,0910(20)	0,1479(17)	0,1230(6)
F9	0,9539(17)	0,0332(14)	0,3154(13)	0,0930(5)
F10	0,9640(20)	0,2089(18)	0,1980(16)	0,1110(6)
F11	0,5916(16)	0,1734(11)	0,8869(10)	0,0640(3)
F12	0,8167(14)	0,1343(12)	0,7877(11)	0,0680(3)
F13	0,4485(17)	0,0936(15)	0,7491(18)	0,0990(5)
F14	0,6780(20)	0,0410(15)	0,6667(13)	0,0940(5)
F15	0,6450(30)	-0,0382(13)	0,8443(16)	0,1180(6)
F16	0,2170(17)	0,2956(15)	0,3165(10)	0,0780(4)
F17	0,0185(15)	0,3554(14)	0,4459(16)	0,0950(5)
F18	0,0930(20)	0,1301(18)	0,4726(17)	0,1160(6)
F19	0,3588(18)	0,1264(14)	0,4862(16)	0,0990(5)
F20	0,1530(20)	0,1889(17)	0,6084(14)	0,1030(5)
O1	0,2007(14)	0,4876(13)	0,0565(11)	0,0510(3)
O2	0,2958(14)	0,6038(13)	0,1334(12)	0,0550(3)
O3	0,5479(17)	0,2782(13)	0,1259(11)	0,0560(3)
O4	0,6491(15)	0,3970(11)	0,1904(10)	0,0460(3)
O5	0,4898(15)	0,3663(11)	0,7133(10)	0,0460(3)
O6	0,6918(16)	0,2959(14)	0,6000(12)	0,0630(4)

O7	0,2458(16)	0,4215(13)	0,5229(11)	0,0560(3)
O8	0,4284(16)	0,3673(13)	0,3934(12)	0,0570(3)
C1	0,1970(20)	0,5569(14)	0,1163(14)	0,0390(3)
C2	0,0320(20)	0,5910(20)	0,1760(20)	0,0650(7)
C3	-0,0760(20)	0,7110(20)	0,1103(19)	0,0580(5)
C4	0,6260(20)	0,3012(17)	0,1886(14)	0,0470(4)
C5	0,7150(20)	0,1828(16)	0,2796(13)	0,0450(4)
C6	0,8740(30)	0,1280(20)	0,2345(19)	0,0790(8)
C7	0,6060(20)	0,2876(18)	0,6907(15)	0,0480(4)
C8	0,6550(20)	0,1665(16)	0,7819(15)	0,0480(4)
C9	0,6050(20)	0,0641(18)	0,7593(19)	0,0580(5)
C10	0,3020(30)	0,3690(20)	0,4493(18)	0,0660(6)
C11	0,1980(30)	0,2970(30)	0,4230(20)	0,0870(9)
C12	0,2030(50)	0,1860(40)	0,4980(30)	0,1400(15)

^a Äquivalente isotrope U -Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

^b Betreffend Wasserstoff-Atome.

Tabelle 53: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von **2**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Bi1	0,0410(1)	0,0450(1)	0,0420(1)	-0,0260(1)	0,0010(1)	-0,0180(1)
Bi2	0,0410(1)	0,0480(1)	0,0430(1)	-0,0270(1)	0,0060(1)	-0,0140(1)
F1	0,0730(8)	0,1080(11)	0,0500(6)	-0,0500(7)	0,0220(5)	-0,0300(7)
F2	0,0600(7)	0,0880(9)	0,0900(9)	-0,0510(7)	0,0340(6)	-0,0480(6)
F3	0,0680(9)	0,0890(11)	0,1630(16)	-0,0620(11)	-0,0220(9)	-0,0190(8)
F4	0,0520(8)	0,1560(17)	0,1350(14)	-0,0880(13)	0,0280(8)	-0,0180(9)
F5	0,0740(9)	0,1070(12)	0,0980(10)	-0,0390(9)	-0,0170(8)	-0,0370(8)
F6	0,1020(9)	0,0560(7)	0,0470(6)	-0,0290(5)	-0,0140(6)	-0,0020(6)
F7	0,0960(10)	0,0480(7)	0,0950(10)	-0,0030(7)	-0,0170(8)	-0,0310(7)
F8	0,1300(10)	0,1310(10)	0,1050(9)	-0,0610(8)	-0,0030(7)	0,0040(8)
F9	0,0830(10)	0,0750(10)	0,0960(11)	-0,0260(8)	-0,0110(8)	0,0210(8)
F10	0,0900(8)	0,1060(9)	0,1140(9)	-0,0090(7)	0,0090(7)	-0,0200(7)
F11	0,0850(8)	0,0590(7)	0,0570(6)	-0,0280(6)	-0,0080(6)	-0,0140(6)

8 Anhang

F12	0,0560(7)	0,0700(8)	0,0800(8)	-0,0280(7)	-0,0230(6)	-0,0030(6)
F13	0,0640(8)	0,0840(11)	0,1720(17)	-0,0680(11)	-0,0100(9)	-0,0170(7)
F14	0,1330(13)	0,0890(11)	0,0870(10)	-0,0570(9)	-0,0230(9)	-0,0230(9)
F15	0,1890(19)	0,0440(9)	0,1230(14)	-0,0230(9)	-0,0140(13)	-0,0330(10)
F16	0,0900(9)	0,1230(12)	0,0570(7)	-0,0390(7)	0,0040(6)	-0,0710(9)
F17	0,0540(7)	0,0870(10)	0,1590(15)	-0,0570(10)	-0,0480(8)	0,0040(7)
F18	0,1440(10)	0,1120(9)	0,1220(9)	-0,0390(7)	-0,0180(7)	-0,0730(8)
F19	0,0720(9)	0,0720(10)	0,1420(15)	-0,0380(10)	0,0020(9)	0,0030(7)
F20	0,1320(9)	0,1060(9)	0,0930(8)	-0,0340(7)	-0,0150(7)	-0,0550(7)
O1	0,0490(7)	0,0770(9)	0,0520(7)	-0,0490(7)	0,0130(5)	-0,0260(6)
O2	0,0440(6)	0,0770(10)	0,0700(8)	-0,0440(7)	0,0140(6)	-0,0380(6)
O3	0,0680(8)	0,0580(8)	0,0610(8)	-0,0270(7)	-0,0060(7)	-0,0320(7)
O4	0,0580(7)	0,0360(7)	0,0470(6)	-0,0120(5)	-0,0090(5)	-0,0160(5)
O5	0,0550(7)	0,0380(6)	0,0480(6)	-0,0180(5)	0,0060(5)	-0,0130(5)
O6	0,0560(8)	0,0700(10)	0,0640(8)	-0,0380(7)	0,0120(6)	-0,0010(7)
O7	0,0720(8)	0,0780(10)	0,0480(7)	-0,0380(7)	0,0130(6)	-0,0520(7)
O8	0,0690(8)	0,0640(9)	0,0710(8)	-0,0440(7)	0,0100(7)	-0,0480(7)
C1	0,0560(10)	0,0240(8)	0,0420(8)	-0,0120(7)	0,0030(7)	-0,0170(7)
C2	0,0390(9)	0,0930(16)	0,1050(16)	-0,0790(14)	0,0390(10)	-0,0440(10)
C3	0,0380(9)	0,0710(14)	0,0830(14)	-0,0350(11)	0,0070(9)	-0,0310(9)
C4	0,0550(10)	0,0490(11)	0,0420(9)	-0,0160(8)	-0,0010(7)	-0,0180(8)
C5	0,0650(11)	0,0460(10)	0,0330(8)	-0,0160(7)	-0,0010(7)	-0,0220(8)
C6	0,1020(18)	0,0630(15)	0,0520(12)	-0,0220(11)	-0,0250(12)	0,0310(14)
C7	0,0470(9)	0,0640(12)	0,0510(10)	-0,0340(9)	0,0110(8)	-0,0290(9)
C8	0,0620(11)	0,0440(10)	0,0450(9)	-0,0230(8)	-0,0050(8)	-0,0140(8)
C9	0,0570(11)	0,0470(11)	0,0770(14)	-0,0370(11)	-0,0100(10)	0,0010(9)
C10	0,0780(14)	0,0970(17)	0,0540(11)	-0,0500(12)	0,0210(10)	-0,0500(13)
C11	0,1100(19)	0,1400(30)	0,0570(13)	-0,0730(16)	0,0480(13)	-0,0750(18)
C12	0,2100(40)	0,1700(30)	0,0900(20)	-0,0500(20)	-0,0200(20)	-0,100(3)

8.3 Anhang zu $\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_7 \cdot 3(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)$ (**3**)Tabelle 54: Atomortskoordinaten und isotrope oder äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **3**.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}^a/U_{\text{iso}}^b$
Bi1	0,4261(1)	0,4525(1)	0,6307(1)	0,0450(1)
F1	0,4024(6)	0,2126(9)	0,7255(3)	0,1120(4)
O1	0,4062(4)	0,3216(9)	0,6701(3)	0,0660(3)
C1	0,3675(8)	0,2626(13)	0,6723(5)	0,0800(5)
Bi2	0,2775(1)	0,3490(1)	0,6159(1)	0,0420(1)
F2	0,3234(6)	0,1449(13)	0,7079(4)	0,1470(7)
O2	0,3275(8)	0,2544(15)	0,6536(5)	0,1280(6)
C2	0,3732(10)	0,1767(17)	0,6991(5)	0,0940(6)
Bi3	0,3025(1)	0,6295(1)	0,6265(1)	0,0440(1)
F3	0,4567(6)	0,1122(11)	0,6782(5)	0,1360(6)
O3	0,4149(8)	0,3004(12)	0,5988(4)	0,1130(5)
C3	0,4075(14)	0,0866(15)	0,6867(7)	0,1170(9)
F4	0,4065(8)	0,0138(10)	0,7077(4)	0,1540(7)
O4	0,3353(7)	0,2984(13)	0,5719(4)	0,1130(5)
C4	0,3815(8)	0,2805(17)	0,5766(7)	0,1050(8)
F5	0,3809(6)	0,0563(12)	0,6579(4)	0,1240(4)
O5	0,2343(9)	0,3983(16)	0,6652(5)	0,1380(6)
C5	0,4146(11)	0,2260(20)	0,5485(6)	0,1100(7)
F6	0,4613(8)	0,2730(20)	0,5414(6)	0,2180(12)
O6	0,2214(9)	0,5435(19)	0,6491(6)	0,1570(7)
C6	0,4303(15)	0,1210(20)	0,5598(8)	0,1350(10)
F7	0,3831(11)	0,2090(20)	0,5227(7)	0,2160(9)
O7	0,2354(8)	0,4390(13)	0,5716(4)	0,1160(5)
C7	0,2190(11)	0,4770(20)	0,6697(7)	0,1060(7)
F8	0,4636(10)	0,1213(18)	0,5834(6)	0,1870(8)
O8	0,2409(6)	0,6022(11)	0,5800(4)	0,0970(4)
C8	0,1819(14)	0,5020(30)	0,6987(8)	0,1660(13)
F9	0,4538(9)	0,0740(20)	0,5332(6)	0,2060(9)

8 Anhang

O9	0,3220(5)	0,5987(9)	0,6831(3)	0,0740(3)
C9	0,1209(15)	0,5030(40)	0,6880(11)	0,1640(13)
F10	0,3839(11)	0,076(2)	0,5670(6)	0,2060(8)
O10	0,4082(5)	0,5305(9)	0,6818(3)	0,0720(3)
C10	0,2231(8)	0,5246(13)	0,5668(5)	0,0740(5)
F11	0,1922(11)	0,455(2)	0,7243(7)	0,2150(9)
O11	0,3882(4)	0,7174(8)	0,6425(3)	0,0750(3)
C11	0,1820(9)	0,5462(14)	0,5380(5)	0,0850(5)
F12	0,1931(14)	0,596(3)	0,7070(8)	0,2740(13)
O12	0,4594(4)	0,6236(8)	0,6262(4)	0,0830(4)
C12	0,1214(11)	0,552(2)	0,5490(7)	0,1120(7)
F13	0,1125(9)	0,412(2)	0,6800(5)	0,1830(7)
O13	0,3576(6)	0,6324(10)	0,5790(3)	0,0900(4)
C13	0,3682(7)	0,5718(12)	0,6952(3)	0,0620(4)
F14	0,0945(12)	0,520(2)	0,7183(8)	0,2300(10)
O14	0,4147(5)	0,5016(9)	0,5746(3)	0,0720(3)
C14	0,3774(8)	0,591(2)	0,7321(5)	0,0940(7)
F15	0,1086(10)	0,562(2)	0,6667(6)	0,2000(9)
O15	0,3350(3)	0,4750(6)	0,6249(2)	0,0400(2)
C15	0,4071(12)	0,694(2)	0,7389(6)	0,1100(7)
F16	0,1875(6)	0,4773(12)	0,5146(4)	0,1270(5)
C16	0,4377(6)	0,7025(12)	0,6348(5)	0,0720(5)
F17	0,1964(7)	0,6322(12)	0,5225(4)	0,1380(6)
C17	0,4788(8)	0,7937(14)	0,6404(5)	0,0810(5)
F18	0,1066(8)	0,4661(16)	0,5585(5)	0,1600(6)
C18	0,4930(11)	0,8390(20)	0,6091(9)	0,1300(11)
F19	0,1150(9)	0,6258(17)	0,5678(5)	0,1650(7)
C19	0,3856(7)	0,5715(13)	0,5638(4)	0,0690(4)
F20	0,0888(8)	0,5728(15)	0,5225(5)	0,1510(6)
C20	0,3893(11)	0,5890(20)	0,5264(6)	0,1070(7)
F21	0,3299(8)	0,6010(14)	0,7474(4)	0,1460(5)
C21	0,4251(19)	0,681(3)	0,5185(11)	0,1780(15)
F22	0,4126(11)	0,5303(16)	0,7457(4)	0,1890(8)
C22	0,5446(6)	0,3639(13)	0,6716(4)	0,0660(4)

8 Anhang

F23	0,4506(8)	0,7068(16)	0,7217(5)	0,1600(6)
C23	0,5563(7)	0,4635(14)	0,6682(4)	0,0690(4)
F24	0,3742(13)	0,7678(18)	0,7274(6)	0,2270(12)
C24	0,5653(5)	0,5059(11)	0,6372(4)	0,0610(4)
F25	0,4181(6)	0,7064(16)	0,7701(3)	0,1570(7)
C25	0,5609(6)	0,4504(13)	0,6087(4)	0,0620(4)
F26	0,4542(6)	0,8631(9)	0,6603(4)	0,1250(5)
C26	0,5484(6)	0,3500(14)	0,6124(4)	0,0690(4)
F27	0,5265(4)	0,7633(9)	0,6549(3)	0,1000(4)
C27	0,5403(6)	0,3065(13)	0,6426(5)	0,0750(5)
F28	0,5250(7)	0,9248(13)	0,6148(5)	0,1720(8)
C28	0,5367(10)	0,320(2)	0,7053(5)	0,1120(8)
F29	0,5206(6)	0,7781(13)	0,5905(4)	0,1330(6)
C29	0,5728(9)	0,4953(19)	0,5773(5)	0,0990(7)
F30	0,4444(7)	0,8702(12)	0,5924(4)	0,1260(5)
C30	0,2047(8)	0,1838(14)	0,5706(5)	0,0790(5)
F31	0,4071(8)	0,5021(15)	0,5107(5)	0,1530(6)
C31	0,2403(8)	0,1221(12)	0,5912(5)	0,0750(5)
F32	0,3332(9)	0,6069(17)	0,5127(5)	0,1780(7)
C32	0,2331(7)	0,1170(12)	0,6241(5)	0,0710(5)
F33	0,4025(9)	0,7576(19)	0,5302(5)	0,1770(7)
C33	0,1919(7)	0,1719(12)	0,6397(4)	0,0670(4)
F34	0,4725(12)	0,660(2)	0,5270(7)	0,2240(10)
C34	0,1589(7)	0,2306(13)	0,6190(5)	0,0750(5)
F35	0,4195(9)	0,6844(17)	0,4834(5)	0,1710(7)
C35	0,1646(6)	0,2372(13)	0,5864(5)	0,0740(5)
C36	0,1844(12)	0,1610(18)	0,6758(5)	0,1170(9)
C37	0,2116(12)	0,187(2)	0,5342(6)	0,1240(8)
C38	0,2411(8)	0,8370(14)	0,6633(5)	0,0790(5)
C39	0,1966(8)	0,8118(14)	0,6408(6)	0,0850(6)
C40	0,2063(8)	0,8160(14)	0,6080(5)	0,0800(5)
C41	0,2562(8)	0,8486(11)	0,5957(5)	0,0700(4)
C42	0,2991(7)	0,8713(12)	0,6184(6)	0,0820(6)
C43	0,2901(7)	0,8653(12)	0,6514(5)	0,0690(4)

8 Anhang

C44	0,2308(13)	0,834(2)	0,6998(6)	0,1250(10)
C45	0,2650(12)	0,8525(19)	0,5594(6)	0,1150(8)
H23	0,5583	0,5049	0,6868	0,0820
H24	0,5747	0,5748	0,6359	0,0730
H26	0,5453	0,3093	0,5936	0,0830
H27	0,5317	0,2373	0,6439	0,0900
H28A	0,5356	0,2468	0,7038	0,1680
H28B	0,5015	0,3442	0,7140	0,1680
H28C	0,5678	0,3403	0,7196	0,1680
H29A	0,6119	0,4834	0,5721	0,1480
H29B	0,5658	0,5674	0,5782	0,1480
H29C	0,5485	0,4652	0,5605	0,1480
H31	0,2693	0,0843	0,5818	0,0900
H32	0,2570	0,0748	0,6366	0,0850
H34	0,1301	0,2690	0,6284	0,0900
H35	0,1404	0,2799	0,5743	0,0890
H36A	0,1459	0,1780	0,6812	0,1750
H36B	0,2102	0,2060	0,6874	0,1750
H36C	0,1922	0,0918	0,6823	0,1750
H37A	0,1804	0,1520	0,5235	0,1860
H37B	0,2467	0,1543	0,5286	0,1860
H37C	0,2122	0,2567	0,5269	0,1860
H39	0,1611	0,7926	0,6484	0,1020
H40	0,1775	0,7956	0,5932	0,0950
H42	0,3346	0,8911	0,6109	0,0980
H43	0,3198	0,8819	0,6661	0,0820
H44A	0,2077	0,8917	0,7058	0,1870
H44B	0,2666	0,8375	0,7116	0,1870
H44C	0,2115	0,7723	0,7053	0,1870
H45A	0,2291	0,8442	0,5479	0,1720
H45B	0,2904	0,7987	0,5532	0,1720
H45C	0,2813	0,9172	0,5536	0,1720

^a Äquivalente isotrope U -Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

^b Betreffend Wasserstoff-Atome.

Tabelle 55: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von **3**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Bi1	0,0430(1)	0,0390(1)	0,0540(1)	-0,0020(1)	-0,0020(1)	0,0010(1)
F1	0,1770(13)	0,0890(8)	0,0680(7)	0,0070(6)	-0,0360(7)	-0,0020(8)
O1	0,0560(6)	0,0670(7)	0,0760(7)	0,0160(6)	-0,0080(5)	-0,0070(5)
C1	0,0790(11)	0,0570(9)	0,1030(13)	0,0210(9)	-0,0460(10)	-0,0140(9)
Bi2	0,0370(1)	0,0350(1)	0,0520(1)	0,0020(1)	-0,0010(1)	-0,0030(1)
F2	0,1120(10)	0,1690(15)	0,1600(14)	0,1090(12)	0,0100(9)	-0,0130(10)
O2	0,1280(6)	0,1280(6)	0,1280(6)	0,0010(1)	0,0020(1)	-0,0010(1)
C2	0,1020(15)	0,0840(14)	0,0960(14)	0,0340(12)	-0,0300(12)	-0,0140(12)
Bi3	0,0400(1)	0,0400(1)	0,0520(1)	-0,0020(1)	0,0000(1)	0,0000(1)
F3	0,1020(10)	0,0770(8)	0,2280(19)	0,0090(10)	0,0010(11)	0,0010(8)
O3	0,1440(9)	0,0870(8)	0,1070(8)	-0,0200(7)	-0,0100(7)	-0,0010(7)
C3	0,1600(30)	0,0490(11)	0,1400(20)	0,0250(12)	-0,0580(19)	-0,0120(14)
F4	0,2340(19)	0,0780(8)	0,1470(13)	0,0610(9)	-0,0380(12)	0,0090(10)
O4	0,0990(8)	0,1100(8)	0,1320(9)	-0,0420(7)	0,0250(7)	-0,0190(7)
C4	0,0410(9)	0,0860(14)	0,190(2)	-0,0290(15)	0,0150(12)	-0,0270(9)
F5	0,1250(5)	0,1240(5)	0,1240(5)	0,0000(1)	0,0020(1)	0,0000(1)
O5	0,1390(9)	0,1180(9)	0,1610(10)	-0,0170(8)	0,0660(8)	-0,0210(8)
C5	0,1010(10)	0,1260(11)	0,1010(10)	-0,0130(8)	-0,0140(8)	0,0110(9)
F6	0,1300(14)	0,300(3)	0,230(2)	0,110(2)	0,1040(15)	0,0160(16)
O6	0,1390(10)	0,1780(11)	0,1530(10)	0,0330(9)	0,0050(8)	-0,0130(9)
C6	0,1350(12)	0,1340(13)	0,1380(13)	-0,0220(9)	0,0070(9)	-0,0030(9)
F7	0,2160(9)	0,2170(9)	0,2160(9)	-0,0010(1)	0,0040(1)	0,0010(1)
O7	0,1310(9)	0,0940(8)	0,1210(8)	0,0100(7)	-0,0490(7)	-0,0080(7)
C7	0,1040(10)	0,1020(10)	0,1140(10)	0,0010(9)	0,0230(8)	-0,0210(8)
F8	0,1870(8)	0,1870(8)	0,1870(8)	0,0000(1)	0,0040(1)	0,0000(1)
O8	0,0970(7)	0,0880(7)	0,1030(7)	0,0000(6)	-0,0330(6)	0,0080(6)
C8	0,1700(15)	0,1580(15)	0,1690(15)	-0,0050(10)	0,0080(10)	0,0070(10)
F9	0,1650(13)	0,2330(17)	0,2220(16)	-0,0910(14)	0,0350(12)	0,0530(13)
O9	0,0860(8)	0,0770(8)	0,0580(6)	-0,0140(6)	-0,0020(6)	0,0180(6)
C9	0,1630(15)	0,1640(15)	0,1650(15)	-0,0020(10)	0,0210(10)	-0,0020(10)
F10	0,2060(8)	0,2060(8)	0,2060(8)	0,0000(1)	0,0040(1)	0,0000(1)

8 Anhang

O10	0,0830(7)	0,0780(7)	0,0550(6)	-0,0190(5)	-0,0090(5)	0,0140(6)
C10	0,0790(11)	0,0540(9)	0,0870(12)	-0,0040(9)	-0,0270(9)	-0,0080(8)
F11	0,2150(10)	0,2150(10)	0,2150(10)	0,0000(1)	0,0050(1)	0,0000(1)
O11	0,0420(6)	0,0520(6)	0,1320(10)	-0,0060(6)	0,0040(6)	-0,0040(5)
C11	0,1030(14)	0,0580(10)	0,0930(13)	-0,0170(9)	-0,0150(11)	0,0090(10)
F12	0,2740(13)	0,2740(13)	0,2740(13)	0,0000(1)	0,0060(1)	0,0000(1)
O12	0,0480(6)	0,0390(6)	0,1630(13)	-0,0110(7)	0,0060(7)	-0,0060(5)
C12	0,1050(10)	0,1100(11)	0,1190(11)	0,0050(9)	-0,0260(8)	0,0010(8)
F13	0,1830(7)	0,1830(7)	0,1830(7)	0,0000(1)	0,0040(1)	0,0000(1)
O13	0,1130(10)	0,0880(9)	0,0710(7)	0,0360(6)	0,0440(7)	0,0460(8)
C13	0,0810(11)	0,0600(9)	0,0440(7)	-0,0100(7)	-0,0050(7)	0,0040(8)
F14	0,2300(10)	0,2300(10)	0,2300(10)	0,0000(1)	0,0050(1)	0,0000(1)
O14	0,0690(7)	0,0770(8)	0,0720(7)	0,0110(6)	0,0200(5)	0,0100(6)
C14	0,0700(11)	0,140(2)	0,0730(12)	-0,0340(12)	-0,0140(9)	0,0250(12)
F15	0,2000(9)	0,2000(9)	0,2000(9)	0,0000(1)	0,0040(1)	0,0000(1)
O15	0,0300(4)	0,0370(4)	0,0520(5)	-0,0030(4)	0,0010(3)	-0,0080(3)
C15	0,1050(10)	0,1220(11)	0,1010(10)	-0,0240(9)	-0,0050(8)	-0,0010(9)
F16	0,1270(5)	0,1270(5)	0,1260(5)	0,0000(1)	0,0020(1)	0,0000(1)
C16	0,0350(7)	0,0490(9)	0,1300(15)	-0,0090(9)	0,0070(8)	-0,0110(6)
F17	0,1450(12)	0,1270(12)	0,1420(12)	0,0730(10)	-0,0210(10)	-0,0130(9)
C17	0,0770(12)	0,0530(10)	0,1120(15)	-0,0080(10)	0,0090(10)	-0,0010(8)
F18	0,1600(6)	0,1600(6)	0,1600(6)	0,0000(1)	0,0030(1)	0,0000(1)
C18	0,0810(16)	0,130(2)	0,180(3)	0,060(2)	-0,0130(17)	-0,0320(15)
F19	0,1650(7)	0,1650(7)	0,1650(7)	-0,0010(1)	0,0030(1)	0,0000(1)
C19	0,0770(10)	0,0650(10)	0,0650(9)	0,0240(8)	0,0240(8)	0,0170(9)
F20	0,1510(6)	0,1510(6)	0,1510(6)	0,0000(1)	0,0020(1)	0,0000(1)
C20	0,1100(10)	0,1100(10)	0,1010(10)	0,0030(8)	0,0080(8)	0,0180(8)
F21	0,1460(5)	0,1460(5)	0,1450(5)	0,0000(1)	0,0030(1)	0,0000(1)
C21	0,1830(17)	0,1830(17)	0,1690(17)	0,0140(10)	0,0090(10)	0,0050(10)
F22	0,2680(17)	0,2030(15)	0,0930(9)	0,0110(10)	-0,0590(11)	0,0660(13)
C22	0,0430(8)	0,0720(11)	0,0830(11)	0,0100(9)	-0,0120(7)	-0,0120(7)
F23	0,1600(6)	0,1600(6)	0,1600(6)	0,0000(1)	0,0030(1)	-0,0010(1)
C23	0,0570(9)	0,0870(12)	0,0620(9)	-0,0200(9)	-0,0090(7)	0,0040(8)
F24	0,320(3)	0,1570(18)	0,2000(2)	-0,0920(16)	-0,100(2)	0,040(2)

8 Anhang

C24	0,0370(7)	0,0460(8)	0,1000(12)	-0,0020(8)	0,0050(7)	-0,0110(6)
F25	0,1310(11)	0,250(2)	0,0890(9)	-0,0800(11)	-0,0260(8)	-0,0210(12)
C25	0,0390(7)	0,0780(11)	0,0700(10)	-0,0060(8)	0,0040(6)	-0,0010(7)
F26	0,1110(9)	0,0820(8)	0,1850(14)	-0,0600(9)	0,0360(9)	-0,0360(7)
C26	0,0520(8)	0,0850(12)	0,0690(10)	-0,0220(9)	-0,0030(7)	0,0130(8)
F27	0,0560(6)	0,0950(8)	0,1490(11)	0,0010(7)	-0,0230(6)	-0,0230(5)
C27	0,0490(8)	0,0570(9)	0,1180(15)	-0,0040(10)	-0,0180(9)	0,0060(7)
F28	0,1320(12)	0,1070(11)	0,280(2)	0,0150(13)	0,0240(13)	-0,0750(10)
C28	0,1030(16)	0,140(2)	0,0910(14)	0,0190(14)	-0,0440(12)	-0,0310(15)
F29	0,1000(10)	0,1360(13)	0,1650(14)	0,0090(11)	0,0620(10)	-0,0250(9)
C29	0,0810(12)	0,1260(19)	0,0900(14)	0,0100(13)	0,0230(10)	-0,0140(13)
F30	0,1260(5)	0,1260(5)	0,1260(5)	0,0010(1)	0,0030(1)	0,0000(1)
C30	0,0790(12)	0,0710(11)	0,0880(12)	0,0110(10)	-0,0160(10)	-0,0430(10)
F31	0,1540(6)	0,1530(6)	0,1530(6)	0,0000(1)	0,0040(1)	0,0000(1)
C31	0,0840(12)	0,0410(8)	0,1000(14)	-0,0110(8)	0,0040(10)	-0,0140(8)
F32	0,1780(7)	0,1780(7)	0,1780(7)	0,0000(1)	0,0040(1)	0,0000(1)
C32	0,0660(10)	0,0530(9)	0,0930(13)	0,0210(9)	-0,0160(9)	-0,0130(8)
F33	0,1770(7)	0,1770(7)	0,1770(7)	0,0000(1)	0,0040(1)	0,0000(1)
C33	0,0710(10)	0,0520(9)	0,0790(11)	0,0040(8)	0,0110(8)	-0,0260(8)
F34	0,1870(16)	0,2750(19)	0,2120(16)	0,0790(14)	0,0420(14)	-0,0210(14)
C34	0,0480(8)	0,0580(10)	0,1190(16)	0,0050(10)	0,0080(9)	-0,0110(7)
F35	0,1710(7)	0,1710(7)	0,1710(7)	0,0000(1)	0,0040(1)	0,0000(1)
C35	0,0370(8)	0,0700(11)	0,1130(15)	0,0220(10)	-0,0170(8)	-0,0200(7)
C36	0,160(2)	0,1020(17)	0,0900(15)	-0,0040(12)	0,0350(15)	-0,0660(16)
C37	0,1290(11)	0,1260(12)	0,1180(11)	0,0050(9)	0,0010(9)	-0,0130(9)
C38	0,0690(11)	0,0690(11)	0,0980(13)	-0,0140(10)	0,0040(9)	0,0240(9)
C39	0,0560(10)	0,0620(11)	0,1370(18)	0,0010(11)	0,0140(11)	0,0070(8)
C40	0,0670(11)	0,0670(11)	0,1040(14)	-0,0030(10)	-0,0240(10)	0,0040(9)
C41	0,0810(12)	0,0430(8)	0,0860(12)	0,0000(7)	-0,0030(9)	0,0220(8)
C42	0,0460(8)	0,0440(8)	0,1600(20)	0,0140(10)	0,0100(10)	0,0090(7)
C43	0,0650(10)	0,0550(9)	0,0850(12)	-0,0100(8)	-0,0110(9)	0,0170(8)
C44	0,170(3)	0,120(2)	0,0880(15)	0,0000(14)	0,0330(16)	0,0430(18)
C45	0,1280(11)	0,1050(11)	0,1120(11)	-0,0020(8)	0,0040(9)	0,0050(9)

8.4 Anhang zu $\{[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3]_2 \cdot (1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)\} \cdot 0,5(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)$ (**4**)Tabelle 56: Atomortskoordinaten und isotrope oder äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **4**.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}^a/U_{\text{iso}}^b$
Bi1	0,4358(1)	0,5877(1)	0,4532(1)	0,0530(1)
F1	0,8088(10)	0,6109(6)	0,5863(8)	0,1090(4)
O1	0,6076(9)	0,6094(5)	0,5070(6)	0,0680(3)
C1	0,6601(13)	0,5642(7)	0,5125(9)	0,0610(4)
Bi2	0,2880(1)	0,6354(1)	0,2030(1)	0,0520(1)
F2	0,8165(9)	0,5202(6)	0,5791(8)	0,1090(4)
O2	0,6165(10)	0,5179(5)	0,4975(7)	0,0730(3)
C2	0,7874(15)	0,5670(8)	0,5363(10)	0,0740(4)
F3	0,8367(12)	0,6190(6)	0,4243(8)	0,1180(4)
O3	0,3978(11)	0,5966(6)	0,5863(7)	0,0810(3)
C3	0,8595(14)	0,5723(8)	0,4672(12)	0,0760(5)
F4	0,9687(10)	0,5738(8)	0,4859(9)	0,1390(6)
O4	0,2425(11)	0,6071(7)	0,5105(9)	0,0920(4)
C4	0,2920(18)	0,6056(9)	0,5759(13)	0,0880(5)
F5	0,8414(13)	0,5298(7)	0,4161(9)	0,1340(5)
O5	0,4347(11)	0,6823(5)	0,4641(7)	0,0840(4)
C5	0,2160(40)	0,5997(14)	0,6510(20)	0,1940(11)
F6	0,0999(17)	0,5846(9)	0,6358(12)	0,1700(7)
O6	0,3246(11)	0,6720(5)	0,3528(7)	0,0840(4)
C6	0,1910(20)	0,6603(13)	0,6753(15)	0,2150(9)
F7	0,2575(19)	0,5716(10)	0,7103(12)	0,1770(7)
O7	0,5545(9)	0,6108(5)	0,3302(7)	0,0740(3)
C7	0,3766(17)	0,7025(7)	0,4026(12)	0,0810(5)
F8	0,1380(20)	0,6875(10)	0,6167(11)	0,2280(9)
O8	0,4742(9)	0,6313(5)	0,2093(7)	0,0710(3)
C8	0,3820(30)	0,7664(10)	0,3780(20)	0,1810(10)
F9	0,2930(17)	0,6804(12)	0,6904(12)	0,2330(9)
O9	0,3310(9)	0,5462(4)	0,3025(6)	0,0620(2)

8 Anhang

C9	0,2990(20)	0,7918(10)	0,4359(17)	0,1910(8)
F10	0,1302(18)	0,6595(12)	0,7397(11)	0,2310(9)
O10	0,3061(9)	0,5423(4)	0,1697(6)	0,0640(3)
C10	0,5539(13)	0,6213(7)	0,2592(9)	0,0600(4)
F11	0,4855(18)	0,7904(8)	0,3937(13)	0,1720(7)
O11	0,3514(10)	0,7245(5)	0,1295(7)	0,0740(3)
C11	0,6712(14)	0,6231(9)	0,2192(10)	0,0780(5)
F12	0,3390(20)	0,7821(9)	0,3032(14)	0,1850(7)
O12	0,3274(10)	0,6408(5)	0,0704(6)	0,0660(3)
C12	0,6760(20)	0,6256(13)	0,1330(18)	0,1200(8)
F13	0,2830(20)	0,8473(8)	0,4270(14)	0,2090(8)
C13	0,3262(13)	0,5190(6)	0,2374(9)	0,0600(3)
F14	0,3533(19)	0,7842(7)	0,5047(13)	0,1960(7)
C14	0,3500(14)	0,4551(7)	0,2364(11)	0,0720(4)
F15	0,2040(16)	0,7671(7)	0,4317(14)	0,1920(7)
C15	0,4390(20)	0,4377(10)	0,1817(14)	0,0960(6)
F16	0,7298(15)	0,5752(8)	0,2418(11)	0,1510(6)
C16	0,3567(14)	0,6941(7)	0,0698(10)	0,0680(4)
F17	0,7362(16)	0,6616(9)	0,2575(12)	0,1690(7)
C17	0,3971(19)	0,7151(9)	-0,0133(11)	0,0860(5)
F18	0,6383(16)	0,6802(8)	0,1147(12)	0,1590(6)
C18	0,2970(30)	0,7251(12)	-0,0740(13)	0,1170(9)
F19	0,7874(19)	0,6258(10)	0,1146(14)	0,1850(8)
C19	0,0450(14)	0,5982(8)	0,2289(11)	0,0730(4)
F20	0,6240(20)	0,5866(10)	0,1053(15)	0,1910(8)
C20	0,0508(14)	0,6426(9)	0,2852(9)	0,0750(5)
F21	0,3815(12)	0,4378(5)	0,3102(6)	0,1000(4)
C21	0,0631(16)	0,6976(9)	0,2609(13)	0,0900(6)
F22	0,2555(13)	0,4277(5)	0,2135(11)	0,1330(5)
C22	0,0697(16)	0,7130(8)	0,1797(12)	0,0790(5)
F23	0,5322(13)	0,4697(7)	0,1955(12)	0,1510(7)
C23	0,0667(13)	0,6672(8)	0,1237(10)	0,0740(5)
F24	0,4103(14)	0,4448(6)	0,1053(8)	0,1270(4)
C24	0,0532(13)	0,6124(8)	0,1499(9)	0,0670(4)

8 Anhang

F25	0,4728(16)	0,3857(6)	0,1925(9)	0,1420(6)
C25	0,0274(16)	0,5356(8)	0,2547(13)	0,0880(5)
F26	0,4514(12)	0,7639(6)	-0,0035(8)	0,1180(4)
C26	0,0820(20)	0,7744(8)	0,1542(15)	0,1050(7)
F27	0,4656(14)	0,6771(8)	-0,0466(8)	0,1430(6)
C27	0,0050(30)	0,5419(8)	-0,0539(12)	0,1020(8)
F28	0,2292(14)	0,7636(8)	-0,0403(10)	0,1420(6)
C28	0,1040(20)	0,5177(10)	-0,0322(15)	0,1040(7)
F29	0,3396(16)	0,7493(7)	-0,1413(8)	0,1480(6)
C29	0,0990(20)	0,4729(11)	0,0222(14)	0,1050(8)
F30	0,2456(15)	0,6804(7)	-0,0923(9)	0,1370(5)
C30	0,2180(30)	0,5343(13)	-0,0683(18)	0,1400(10)
H20	0,0462	0,6344	0,3408	0,09
H21	0,0672	0,7261	0,3006	0,108
H23	0,0741	0,6745	0,0681	0,088
H24	0,0494	0,5834	0,1109	0,081
H25A	-0,0528	0,5268	0,2528	0,132
H25B	0,058	0,5301	0,3096	0,132
H25C	0,0661	0,5107	0,218	0,132
H26A	0,0544	0,7789	0,0984	0,157
H26B	0,1612	0,7853	0,1585	0,157
H26C	0,0385	0,7984	0,1892	0,157
H27	0,0049	0,5708	-0,0931	0,122
H29	0,1647	0,4528	0,0375	0,126
H30A	0,264	0,5006	-0,075	0,211
H30B	0,2582	0,5604	-0,0318	0,211
H30C	0,2047	0,5524	-0,1206	0,211

^a Äquivalente isotrope U -Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

^b Betreffend Wasserstoff-Atome.

Tabelle 57: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von **4**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Bi1	0,0560(1)	0,0530(1)	0,0480(1)	0,0020(1)	-0,0090(1)	0,0040(1)
F1	0,0760(7)	0,1460(11)	0,1030(9)	-0,0220(8)	-0,0150(6)	-0,0290(7)
O1	0,0680(7)	0,0720(7)	0,0630(6)	-0,0020(5)	-0,0170(5)	0,0100(6)
C1	0,0520(8)	0,0730(10)	0,0580(8)	0,0060(7)	-0,0150(6)	-0,0030(8)
Bi2	0,0530(1)	0,0580(1)	0,0440(1)	-0,0020(1)	-0,0080(1)	0,0070(1)
F2	0,0770(7)	0,1380(10)	0,1120(9)	0,0630(8)	-0,0150(6)	0,0140(7)
O2	0,0740(7)	0,0700(7)	0,0760(7)	0,0100(6)	-0,0030(6)	-0,0120(6)
C2	0,0630(10)	0,0930(12)	0,0660(10)	0,0060(9)	-0,0080(8)	-0,0130(9)
F3	0,1130(10)	0,1170(10)	0,1270(10)	0,0590(8)	0,0260(8)	-0,0150(8)
O3	0,0860(9)	0,0980(9)	0,0590(7)	-0,0030(6)	0,0040(6)	0,0090(7)
C3	0,0560(9)	0,0870(12)	0,0830(12)	0,0140(10)	-0,0040(8)	-0,0110(8)
F4	0,0500(6)	0,2380(18)	0,1280(11)	0,0430(11)	-0,0020(6)	0,0130(8)
O4	0,0600(7)	0,1240(11)	0,0910(9)	0,0070(8)	-0,0080(7)	0,0100(7)
C4	0,0750(13)	0,0970(14)	0,0930(14)	-0,0160(11)	0,0080(11)	0,0200(10)
F5	0,1350(12)	0,1440(12)	0,1270(11)	-0,0360(10)	0,0510(9)	-0,0260(10)
O5	0,0970(9)	0,0710(7)	0,0800(8)	-0,0090(6)	-0,0470(7)	0,0160(6)
C5	0,1870(14)	0,2240(12)	0,1720(13)	-0,0320(8)	0,0230(9)	0,0250(9)
F6	0,1380(15)	0,2300(20)	0,1480(15)	-0,0130(13)	0,0450(12)	-0,0180(13)
O6	0,1050(9)	0,0750(7)	0,0690(7)	-0,0160(6)	-0,0370(6)	0,0220(7)
C6	0,2260(17)	0,2470(16)	0,1730(15)	-0,0490(11)	0,0460(12)	0,0330(12)
F7	0,1810(11)	0,2110(11)	0,1420(10)	0,0220(8)	0,0310(8)	0,0180(9)
O7	0,0630(7)	0,0970(8)	0,0600(7)	0,0090(6)	-0,0020(5)	0,0020(6)
C7	0,0930(13)	0,0510(8)	0,0950(13)	-0,0130(8)	-0,0330(10)	0,0220(8)
F8	0,2800(20)	0,2370(16)	0,1660(13)	-0,0730(11)	0,0350(12)	0,0690(14)
O8	0,0470(6)	0,1010(9)	0,0660(7)	0,0120(6)	-0,0090(5)	0,0030(5)
C8	0,1760(12)	0,1690(13)	0,1950(12)	-0,0180(8)	-0,0360(8)	0,0060(8)
F9	0,2260(16)	0,3020(18)	0,1750(15)	-0,1100(13)	0,0640(11)	0,0130(12)
O9	0,0750(7)	0,0580(6)	0,0530(6)	-0,0030(4)	-0,0010(5)	-0,0080(5)
C9	0,1960(13)	0,1670(12)	0,2080(14)	-0,0070(9)	-0,0280(10)	0,0120(9)
F10	0,2080(17)	0,3300(20)	0,1590(13)	-0,0570(13)	0,0430(12)	0,0500(15)
O10	0,0730(7)	0,0670(6)	0,0520(6)	-0,0050(5)	-0,0050(5)	0,0080(5)

8 Anhang

C10	0,0540(8)	0,0740(10)	0,0520(8)	0,0080(7)	-0,0060(6)	0,0050(7)
F11	0,1730(10)	0,1400(9)	0,2020(11)	0,0180(8)	-0,0040(8)	-0,0200(8)
O11	0,0870(8)	0,0730(7)	0,0620(7)	-0,0030(6)	-0,0070(6)	-0,0060(6)
C11	0,0560(9)	0,1160(15)	0,0600(10)	0,0040(9)	-0,0250(7)	0,0140(9)
F12	0,2150(11)	0,1540(10)	0,1860(11)	0,0270(8)	-0,0020(9)	0,0110(8)
O12	0,0790(7)	0,0770(7)	0,0430(5)	0,0000(5)	-0,0010(5)	0,0060(6)
C12	0,1070(11)	0,1270(11)	0,1270(11)	-0,0130(9)	0,0280(9)	-0,0050(9)
F13	0,2270(11)	0,1740(9)	0,2250(11)	-0,0040(7)	-0,0200(8)	0,0200(7)
C13	0,0650(9)	0,0630(9)	0,0520(8)	0,0000(7)	0,0000(7)	0,0090(7)
F14	0,2480(17)	0,1190(11)	0,2170(12)	-0,0200(9)	-0,0510(11)	0,0230(11)
C14	0,0670(10)	0,0710(10)	0,0750(10)	0,0010(8)	-0,0220(8)	-0,0030(8)
F15	0,1820(12)	0,1340(11)	0,2600(18)	-0,0550(11)	-0,0120(10)	0,0350(8)
C15	0,1080(10)	0,0910(9)	0,0890(9)	-0,0010(8)	0,0040(8)	0,0240(8)
F16	0,1310(9)	0,1680(9)	0,1540(9)	0,0400(8)	0,0150(7)	0,0380(7)
C16	0,0710(10)	0,0660(10)	0,0660(10)	0,0070(8)	-0,0090(8)	0,0080(8)
F17	0,1400(9)	0,1940(10)	0,1720(10)	-0,0340(8)	0,0000(8)	-0,0460(8)
C17	0,1040(15)	0,0830(12)	0,0710(11)	-0,0040(9)	0,0190(10)	0,0000(11)
F18	0,1430(9)	0,1650(9)	0,1700(10)	0,0520(8)	0,0230(8)	-0,0060(8)
C18	0,1800(30)	0,1010(17)	0,0690(13)	0,0120(12)	-0,0330(15)	-0,0230(18)
F19	0,1630(11)	0,2090(11)	0,1860(11)	0,0190(9)	0,0360(9)	0,0030(9)
C19	0,0520(9)	0,0960(13)	0,0700(10)	-0,0100(9)	-0,0050(7)	0,0000(8)
F20	0,1880(9)	0,1920(9)	0,1920(9)	-0,0100(5)	0,0130(5)	0,0010(5)
C20	0,0600(9)	0,1210(16)	0,0450(8)	-0,0160(9)	0,0080(7)	-0,0030(9)
F21	0,1450(11)	0,0900(7)	0,0670(6)	0,0210(5)	0,0090(6)	0,0350(7)
C21	0,0730(12)	0,0930(14)	0,1030(15)	-0,0450(12)	-0,0060(10)	0,0070(10)
F22	0,1200(11)	0,0700(7)	0,2050(16)	-0,0130(8)	-0,0350(10)	-0,0100(7)
C22	0,0770(11)	0,0750(11)	0,0850(12)	-0,0010(9)	-0,0170(9)	0,0200(9)
F23	0,1020(10)	0,1390(13)	0,2170(18)	0,0470(12)	0,0560(11)	0,0550(10)
C23	0,0530(9)	0,1070(14)	0,0580(9)	-0,0030(9)	-0,0260(7)	0,0180(9)
F24	0,1590(9)	0,1220(8)	0,0990(7)	-0,0050(6)	0,0030(7)	0,0420(7)
C24	0,0630(9)	0,0830(11)	0,0550(9)	0,0000(8)	-0,0160(7)	0,0030(8)
F25	0,2090(17)	0,0870(8)	0,1310(11)	0,0070(8)	0,0220(11)	0,0690(10)
C25	0,0750(12)	0,0920(13)	0,0960(14)	0,0180(11)	0,0080(10)	-0,0150(10)
F26	0,1210(10)	0,1290(11)	0,1040(9)	0,0290(8)	-0,0020(7)	-0,0440(8)

8 Anhang

C26	0,1240(18)	0,0610(11)	0,1280(18)	0,0040(11)	-0,0120(14)	0,0370(11)
F27	0,1480(13)	0,1760(15)	0,1090(10)	0,0390(9)	0,0650(9)	0,0640(11)
C27	0,1900(30)	0,0490(10)	0,0680(11)	0,0000(8)	-0,0110(14)	0,0200(14)
F28	0,1340(13)	0,1660(15)	0,1260(12)	0,0360(11)	0,0020(9)	0,0410(11)
C28	0,1400(20)	0,0810(14)	0,0930(15)	-0,0310(12)	-0,0020(14)	-0,0230(14)
F29	0,1860(16)	0,1740(14)	0,0850(8)	0,0600(9)	0,0030(9)	-0,0240(12)
C29	0,1250(19)	0,1060(17)	0,0800(13)	-0,0300(12)	-0,0490(13)	0,0270(15)
F30	0,1520(9)	0,1370(8)	0,1180(8)	0,0160(7)	-0,0280(7)	-0,0250(7)
C30	0,1440(13)	0,1410(13)	0,1370(12)	-0,0220(9)	0,0120(9)	-0,0100(9)

8.5 Anhang zu $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3 \cdot (1,3,5\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)$ (**5**)Tabelle 58: Atomortskoordinaten und isotrope oder äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **5**.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}^a/U_{\text{iso}}^b$
Bi1	0,4165(1)	0,2766(1)	0,1301(1)	0,0310(1)
F1	0,3188(3)	-0,0624(6)	0,1917(3)	0,0770(2)
O1	0,3509(2)	0,1783(6)	0,1554(3)	0,0490(1)
C1	0,3851(4)	0,1109(8)	0,2115(4)	0,0430(2)
F2	0,3959(2)	-0,0608(6)	0,2970(3)	0,0700(2)
O2	0,4369(2)	0,1122(6)	0,2390(3)	0,0510(1)
C2	0,3557(4)	0,0186(10)	0,2427(5)	0,0570(2)
F3	0,3635(3)	0,1798(8)	0,3259(4)	0,0920(2)
O3	0,4144(3)	0,4313(6)	0,2031(3)	0,0540(2)
C3	0,3272(5)	0,0967(13)	0,2788(7)	0,0730(3)
F4	0,2831(3)	0,1622(8)	0,2290(4)	0,0950(2)
O4	0,4803(2)	0,3701(6)	0,3144(3)	0,0560(2)
C4	0,4413(3)	0,4382(8)	0,2718(4)	0,0380(2)
F5	0,3073(3)	0,0115(9)	0,3101(5)	0,1160(3)
O5	0,4065(3)	0,5007(6)	0,0635(4)	0,0580(2)
C5	0,4179(4)	0,5526(9)	0,2995(5)	0,0520(2)
F6	0,4442(3)	0,6635(7)	0,3001(5)	0,1050(2)
O6	0,3349(2)	0,3873(6)	0,0586(3)	0,0440(1)
C6	0,3548(4)	0,5756(9)	0,2597(5)	0,0500(2)
F7	0,4309(3)	0,5242(8)	0,3689(3)	0,1030(2)
C7	0,3548(3)	0,4862(9)	0,0437(4)	0,0430(2)
F8	0,3385(3)	0,6245(7)	0,1955(3)	0,0860(2)
C8	0,3123(4)	0,5986(10)	-0,0007(5)	0,0540(2)
F9	0,3397(3)	0,6617(6)	0,2957(3)	0,0740(2)
C9	0,3210(4)	0,6500(11)	-0,0615(6)	0,0660(3)
F10	0,3274(3)	0,4632(7)	0,2526(4)	0,0900(2)
C10	0,3735(3)	0,0240(8)	0,0368(4)	0,0380(2)
F11	0,3191(3)	0,7016(5)	0,0437(3)	0,0690(2)

C11	0,4307(3)	-0,0112(8)	0,0796(4)	0,0380(2)
F12	0,2581(2)	0,5567(6)	-0,0299(3)	0,0710(2)
C12	0,4717(3)	0,0618(8)	0,0704(4)	0,0380(2)
F13	0,3193(3)	0,5477(7)	-0,1031(3)	0,0860(2)
C13	0,4564(3)	0,1657(9)	0,0193(4)	0,0400(2)
F14	0,3709(2)	0,7116(7)	-0,0363(3)	0,0790(2)
C14	0,3987(3)	0,1961(8)	-0,0218(4)	0,0420(2)
F15	0,2792(3)	0,7372(6)	-0,1009(4)	0,0830(2)
C15	0,3563(3)	0,1257(8)	-0,0148(4)	0,0420(2)
C16	0,4494(4)	-0,1241(9)	0,1335(5)	0,0510(2)
C17	0,5013(4)	0,2447(10)	0,0130(5)	0,0580(2)
C18	0,2932(3)	0,1539(10)	-0,0619(5)	0,0550(2)
H10	0,3453	-0,0229	0,0431	0,0460
H12	0,5109	0,0404	0,0996	0,0460
H14	0,3877	0,2672	-0,0558	0,0510
H16A	0,4885	-0,1081	0,1719	0,0770
H16B	0,4479	-0,2083	0,1088	0,0770
H16C	0,4239	-0,1295	0,1547	0,0770
H17A	0,4872	0,2707	-0,0377	0,0880
H17B	0,5357	0,1902	0,0294	0,0880
H17C	0,5102	0,3249	0,0433	0,0880
H18A	0,2877	0,2136	-0,1017	0,0830
H18B	0,2782	0,1964	-0,0326	0,0830
H18C	0,2729	0,0699	-0,0819	0,0830

^a Äquivalente isotrope U -Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

^b Betreffend Wasserstoff-Atome.

Tabelle 59: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von **5**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Bi1	0,0280(1)	0,0330(1)	0,0300(1)	-0,0010(1)	0,0120(1)	0,0020(1)
F1	0,0740(4)	0,0680(4)	0,0700(4)	-0,0070(3)	0,0190(3)	-0,0380(3)
O1	0,0400(3)	0,0620(4)	0,0530(3)	0,0130(3)	0,0280(3)	0,0090(3)

8 Anhang

C1	0,0500(5)	0,0410(5)	0,0380(4)	-0,0070(4)	0,0220(4)	-0,0130(4)
F2	0,0630(3)	0,0580(3)	0,0790(4)	0,0260(3)	0,0250(3)	0,0040(3)
O2	0,0440(3)	0,0610(4)	0,0440(3)	0,0020(3)	0,0170(3)	-0,0070(3)
C2	0,0500(5)	0,0570(6)	0,0490(5)	0,0030(4)	0,0130(4)	-0,0110(4)
F3	0,0990(5)	0,1200(6)	0,0720(4)	-0,0320(4)	0,0530(4)	-0,0170(5)
O3	0,0600(4)	0,0490(4)	0,0410(3)	-0,0090(3)	0,0150(3)	0,0210(3)
C3	0,0550(6)	0,0940(9)	0,0830(8)	0,0290(7)	0,0430(6)	0,0050(6)
F4	0,0670(4)	0,1240(6)	0,1130(5)	0,0430(5)	0,0590(4)	0,0320(4)
O4	0,0430(3)	0,0670(4)	0,0460(3)	0,0010(3)	0,0120(3)	0,0240(3)
C4	0,0300(4)	0,0400(4)	0,0420(4)	-0,0090(3)	0,0150(3)	-0,0020(3)
F5	0,1000(5)	0,1520(7)	0,1300(6)	0,0640(6)	0,0830(5)	0,0070(5)
O5	0,0600(4)	0,0420(3)	0,0670(4)	0,0120(3)	0,0270(3)	0,0040(3)
C5	0,0560(5)	0,0410(5)	0,0470(5)	-0,0110(4)	0,0150(4)	0,0010(4)
F6	0,0790(4)	0,0640(4)	0,1730(6)	-0,0480(4)	0,0620(4)	-0,0200(3)
O6	0,0410(3)	0,0430(3)	0,0360(3)	0,0010(2)	0,0100(2)	0,0060(3)
C6	0,0550(5)	0,0460(5)	0,0590(6)	-0,0060(4)	0,0340(5)	0,0050(4)
F7	0,1140(5)	0,1220(5)	0,0520(3)	-0,0170(3)	0,0250(3)	0,0490(4)
C7	0,0320(4)	0,0470(5)	0,0400(4)	0,0080(4)	0,0090(3)	0,0050(4)
F8	0,0890(4)	0,1010(5)	0,0590(4)	0,0210(3)	0,0290(3)	0,0560(4)
C8	0,0460(5)	0,0540(6)	0,0580(5)	-0,0020(4)	0,0230(4)	-0,0050(4)
F9	0,0770(4)	0,0700(4)	0,0880(4)	-0,0110(3)	0,0500(3)	0,0180(3)
C9	0,0530(6)	0,0660(7)	0,0710(6)	0,0100(6)	0,0240(5)	-0,0050(5)
F10	0,0790(4)	0,0670(4)	0,1440(6)	-0,0290(4)	0,0700(5)	-0,0200(3)
C10	0,0380(4)	0,0370(4)	0,0400(4)	-0,0150(3)	0,0180(3)	-0,0050(3)
F11	0,0910(4)	0,0500(3)	0,0660(3)	0,0010(3)	0,0380(3)	0,0200(3)
C11	0,0370(4)	0,0300(4)	0,0420(4)	-0,0090(3)	0,0160(3)	0,0020(3)
F12	0,0350(3)	0,0770(4)	0,0960(4)	0,0390(3)	0,0270(3)	0,0060(3)
C12	0,0250(3)	0,0500(5)	0,0350(4)	-0,0080(3)	0,0110(3)	0,0040(3)
F13	0,0970(5)	0,1050(5)	0,0540(3)	-0,0100(3)	0,0340(3)	0,0170(4)
C13	0,0420(4)	0,0490(5)	0,0360(4)	-0,0070(4)	0,0240(3)	-0,0050(4)
F14	0,0480(3)	0,1000(5)	0,0820(4)	0,0340(4)	0,0270(3)	-0,0130(3)
C14	0,0450(4)	0,0480(5)	0,0350(4)	-0,0010(3)	0,0200(3)	0,0050(4)
F15	0,0570(3)	0,0770(4)	0,0880(4)	0,0470(3)	0,0150(3)	0,0110(3)
C15	0,0380(4)	0,0490(5)	0,0350(4)	-0,0100(4)	0,0150(3)	0,0040(4)

8 Anhang

C16	0,0570(5)	0,0400(5)	0,0480(5)	-0,0020(4)	0,0180(4)	0,0060(4)
C17	0,0560(5)	0,0720(7)	0,0600(6)	0,0000(5)	0,0380(5)	-0,0060(5)
C18	0,0310(4)	0,0640(6)	0,0460(5)	-0,0090(4)	-0,0010(4)	0,0080(4)

8.6 Anhang zu $\{[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3]_3 \cdot (1,2,4,5\text{-(CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2) \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)\} \cdot 0,5(\text{C}_6\text{H}_6)$ (**6**)Tabelle 60: Atomortskoordinaten und isotrope oder äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **6**.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}^a/U_{\text{iso}}^b$
Bi1	1,0092(1)	0,1796(1)	0,4244(1)	0,0440(1)
F1	1,115(3)	-0,037(2)	0,3244(9)	0,2610(18)
O1	1,0748(8)	0,0013(7)	0,4363(5)	0,0590(2)
C1	1,0420(15)	-0,0693(11)	0,4289(7)	0,0620(4)
Bi2	0,7724(1)	0,4015(1)	0,2443(1)	0,0460(1)
F2	0,913(2)	-0,033(4)	0,3297(14)	0,320(2)
O2	1,0070(9)	-0,1313(7)	0,4688(5)	0,0570(2)
C2	1,019(2)	-0,050(3)	0,3546(10)	0,2910(16)
Bi3	0,5906(1)	0,7039(1)	0,1754(1)	0,0490(1)
F3	1,143(3)	-0,187(2)	0,3674(11)	0,3190(15)
O3	0,9964(9)	0,2041(9)	0,3038(5)	0,0650(3)
C3	1,043(3)	-0,148(3)	0,3369(11)	0,3090(15)
F4	0,964(3)	-0,187(3)	0,3643(12)	0,3420(16)
O4	0,9531(9)	0,3354(8)	0,2201(5)	0,0630(3)
C4	1,0157(12)	0,2530(11)	0,2517(7)	0,0540(3)
F5	1,044(3)	-0,135(2)	0,2756(8)	0,2980(15)
O5	0,8887(11)	0,3184(9)	0,4481(6)	0,0750(3)
C5	1,1267(14)	0,2121(14)	0,2168(9)	0,0750(5)
F6	1,1991(9)	0,1324(9)	0,2550(6)	0,0980(4)
O6	0,8948(11)	0,3990(11)	0,3475(6)	0,0810(3)
C6	1,104(2)	0,1850(20)	0,1591(11)	0,1150(9)
F7	1,1820(10)	0,2843(10)	0,1978(8)	0,1090(4)
O7	0,8508(7)	0,1391(7)	0,4195(5)	0,0530(2)
C7	0,8659(16)	0,3913(14)	0,4028(10)	0,0740(5)
F8	1,0473(19)	0,2619(14)	0,1122(7)	0,1600(8)
O8	0,7398(9)	0,2783(8)	0,3508(5)	0,0650(3)
C8	0,803(3)	0,495(2)	0,4146(14)	0,1520(8)

8 Anhang

F9	1,1997(17)	0,1415(15)	0,1334(8)	0,1650(8)
O9	0,7628(9)	0,2590(7)	0,2196(5)	0,0610(2)
C9	0,730(2)	0,4936(15)	0,4724(13)	0,1720(8)
F10	1,0440(15)	0,1154(14)	0,1779(8)	0,1310(6)
O10	0,5929(9)	0,3718(8)	0,2060(6)	0,0660(3)
C10	0,7568(12)	0,1960(11)	0,3883(7)	0,0530(3)
F11	0,710(3)	0,5418(17)	0,3718(9)	0,2630(19)
O11	0,7729(10)	0,4453(8)	0,1373(5)	0,0700(3)
C11	0,6556(13)	0,1530(13)	0,4081(8)	0,0650(4)
F12	0,866(2)	0,543(2)	0,4254(19)	0,2520(17)
O12	0,6247(11)	0,5871(8)	0,1058(5)	0,0730(3)
C12	0,6010(15)	0,1770(19)	0,4683(8)	0,0880(6)
F13	0,6688(16)	0,5816(10)	0,4760(8)	0,1610(7)
O13	0,5810(7)	0,5591(6)	0,2493(4)	0,0450(2)
C13	0,6582(14)	0,2895(11)	0,2037(7)	0,0570(3)
F14	0,8228(18)	0,4608(15)	0,5137(12)	0,2050(8)
O14	0,4125(8)	0,6301(8)	0,1950(5)	0,0640(3)
C14	0,6079(18)	0,2152(14)	0,1806(9)	0,0770(5)
F15	0,6719(16)	0,4288(12)	0,4850(12)	0,1870(7)
O15	0,6561(10)	0,7504(8)	0,2585(5)	0,0660(3)
C15	0,4782(18)	0,2383(13)	0,1830(9)	0,0760(5)
F16	0,6916(10)	0,0532(9)	0,4195(6)	0,0910(3)
O16	0,4736(10)	0,7607(8)	0,2673(5)	0,0640(3)
C16	0,7069(16)	0,5141(12)	0,0959(7)	0,0700(4)
F17	0,5716(8)	0,1894(9)	0,3593(5)	0,0880(3)
O17	0,7988(13)	0,7259(12)	0,1445(8)	0,1050(5)
C17	0,783(3)	0,520(2)	0,0337(13)	0,2990(16)
F18	0,5522(17)	0,2762(15)	0,4562(8)	0,1590(8)
O18	0,7836(11)	0,5883(10)	0,2073(7)	0,0800(3)
C18	0,703(3)	0,491(2)	-0,0045(13)	0,3180(15)
F19	0,5177(11)	0,1327(16)	0,4859(7)	0,1530(8)
C19	0,4742(12)	0,5668(10)	0,2389(7)	0,0530(3)
F20	0,6730(8)	0,1444(12)	0,5164(5)	0,1100(5)
C20	0,4207(14)	0,4993(12)	0,2882(8)	0,0620(4)

8 Anhang

F21	0,6425(18)	0,2152(15)	0,1220(8)	0,1580(8)
C21	0,353(2)	0,5477(18)	0,3386(13)	0,1000(7)
F22	0,6534(11)	0,1231(8)	0,2179(8)	0,1070(4)
C22	0,5619(14)	0,7724(11)	0,2861(8)	0,0620(4)
F23	0,4247(12)	0,3241(10)	0,1426(7)	0,1150(5)
C23	0,5559(18)	0,8171(13)	0,3425(9)	0,0770(5)
F24	0,4475(10)	0,1670(9)	0,1629(7)	0,0990(4)
C24	0,517(2)	0,9231(14)	0,3312(9)	0,0840(6)
F25	0,4417(10)	0,2355(11)	0,2398(6)	0,0950(3)
C25	0,8459(14)	0,6397(14)	0,1819(10)	0,0720(4)
F26	0,794(5)	0,605(2)	-0,0033(16)	0,340(3)
C26	0,974(2)	0,615(2)	0,164(2)	0,390(2)
F27	0,891(2)	0,470(3)	0,0189(11)	0,2410(15)
C27	1,046(3)	0,636(3)	0,2125(19)	0,400(2)
F28	0,606(3)	0,5603(17)	-0,0085(9)	0,2970(14)
C28	1,2733(17)	0,194(2)	0,3815(11)	0,0920(6)
F29	0,747(3)	0,489(2)	-0,0620(11)	0,3510(16)
C29	1,2833(16)	0,1321(18)	0,4444(11)	0,0870(6)
F30	0,695(3)	0,4048(15)	0,0265(9)	0,3140(15)
C30	1,2328(16)	0,1766(18)	0,4917(10)	0,0840(5)
F31	0,5032(9)	0,4178(7)	0,3238(5)	0,0800(3)
C31	1,1738(18)	0,2738(16)	0,4815(10)	0,0840(6)
F32	0,3524(9)	0,4625(8)	0,2590(6)	0,0890(3)
C32	1,160(2)	0,3331(17)	0,4156(15)	0,1030(8)
F33	0,2634(15)	0,6254(14)	0,3063(11)	0,1580(7)
C33	1,2100(19)	0,2936(19)	0,3675(12)	0,0930(6)
F34	0,3077(17)	0,4876(12)	0,3800(9)	0,1500(7)
C34	0,3768(14)	0,8757(11)	0,1161(7)	0,0630(4)
F35	0,4154(15)	0,5840(11)	0,3677(7)	0,1190(5)
C35	0,3982(14)	0,8276(11)	0,0676(8)	0,0640(4)
F36	0,4909(18)	0,7794(13)	0,3882(7)	0,1420(7)
C36	0,4975(17)	0,8237(12)	0,0331(7)	0,0680(4)
F37	0,6614(13)	0,7916(13)	0,3717(7)	0,1400(7)
C37	0,5770(14)	0,8710(11)	0,0447(7)	0,0620(4)

8 Anhang

F38	0,5124(13)	0,9631(9)	0,3786(6)	0,1030(4)
C38	0,5582(14)	0,9180(10)	0,0952(8)	0,0610(4)
F39	0,420(2)	0,9600(16)	0,3011(14)	0,2300(16)
C39	0,4581(13)	0,9222(10)	0,1276(7)	0,0590(4)
F40	0,577(3)	0,9628(14)	0,2852(9)	0,1980(12)
C40	0,314(2)	0,7785(17)	0,0499(11)	0,0990(7)
F41	1,018(2)	0,5173(17)	0,168(3)	0,400(3)
C41	0,6831(18)	0,8687(14)	0,0054(9)	0,0840(6)
F42	1,023(2)	0,651(3)	0,1087(14)	0,2430(15)
C42	0,6448(17)	0,9687(13)	0,1114(10)	0,0790(5)
F43	0,999(3)	0,733(3)	0,202(3)	0,430(2)
C43	0,2682(15)	0,8847(16)	0,1545(11)	0,0840(5)
F44	1,148(2)	0,602(3)	0,188(2)	0,410(2)
C44	0,045(3)	0,974(8)	-0,058(3)	0,190(2)
F45	0,997(2)	0,584(4)	0,258(2)	0,420(2)
C45	0,001(4)	0,918(5)	-0,008(5)	0,180(2)
C46	-0,036(5)	0,930(5)	0,044(4)	0,170(2)
H28	1,3111	0,1670	0,3477	0,1100
H29	1,3232	0,0628	0,4536	0,1050
H30	1,2401	0,1360	0,5347	0,1010
H31	1,1425	0,3020	0,5161	0,1010
H32	1,1156	0,4013	0,4060	0,1240
H33	1,2015	0,3338	0,3243	0,1120
H36	0,5121	0,7881	0,0006	0,0820
H39	0,4425	0,9584	0,1597	0,0710
H40A	0,2398	0,8290	0,0352	0,1490
H40B	0,3025	0,7278	0,0877	0,1490
H40C	0,3454	0,7466	0,0152	0,1490
H41A	0,6809	0,8352	-0,0287	0,1260
H41B	0,7524	0,8321	0,0333	0,1260
H41C	0,6852	0,9372	-0,0142	0,1260
H42A	0,6504	1,0227	0,0741	0,1180
H42B	0,7211	0,9194	0,1221	0,1180
H42C	0,6181	0,9964	0,1484	0,1180

8 Anhang

H43A	0,2003	0,9071	0,1249	0,1260
H43B	0,2624	0,9332	0,1798	0,1260
H43C	0,2714	0,8194	0,1836	0,1260
H44	0,0753	0,9549	-0,0958	0,2260
H45	-0,0005	0,8557	-0,0147	0,2190
H46	-0,0595	0,8791	0,0740	0,2040

^a Äquivalente isotrope U -Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

^b Betreffend Wasserstoff-Atome.

Tabelle 61: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von **6**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Bi1	0,0440(1)	0,0430(1)	0,0460(1)	-0,0120(1)	-0,0020(1)	-0,0130(1)
F1	0,510(5)	0,330(3)	0,0900(11)	-0,0840(16)	0,120(2)	-0,340(4)
O1	0,0490(5)	0,0500(5)	0,0810(7)	-0,0280(5)	0,0050(5)	-0,0120(4)
C1	0,0820(10)	0,0530(8)	0,0570(8)	-0,0210(7)	0,0020(7)	-0,0240(7)
Bi2	0,0450(1)	0,0380(1)	0,0520(1)	-0,0120(1)	-0,0010(1)	-0,0060(1)
F2	0,160(2)	0,590(6)	0,200(2)	-0,240(3)	-0,0930(18)	0,040(3)
O2	0,0790(6)	0,0540(6)	0,0470(5)	-0,0130(4)	-0,0010(4)	-0,0310(5)
C2	0,480(4)	0,470(3)	0,1450(19)	-0,220(2)	0,160(2)	-0,370(3)
Bi3	0,0570(1)	0,0380(1)	0,0480(1)	-0,0140(1)	0,0030(1)	-0,0090(1)
F3	0,510(4)	0,490(3)	0,1690(16)	-0,220(2)	0,1500(18)	-0,360(3)
O3	0,0660(6)	0,0880(8)	0,0550(6)	-0,0320(5)	0,0130(5)	-0,0320(6)
C3	0,520(4)	0,470(3)	0,1630(15)	-0,2190(19)	0,1530(18)	-0,370(3)
F4	0,530(4)	0,520(4)	0,1860(19)	-0,200(2)	0,140(2)	-0,400(3)
O4	0,0540(5)	0,0540(6)	0,0700(6)	-0,0140(5)	0,0050(5)	-0,0030(4)
C4	0,0570(8)	0,0620(9)	0,0460(7)	-0,0200(6)	0,0050(6)	-0,0160(6)
F5	0,520(4)	0,430(3)	0,1540(13)	-0,2090(18)	0,1530(17)	-0,360(3)
O5	0,0860(8)	0,0590(7)	0,0750(7)	-0,0330(6)	-0,0100(6)	0,0010(6)
C5	0,0560(9)	0,0690(10)	0,0810(11)	-0,0010(8)	0,0160(8)	-0,0050(7)
F6	0,0610(6)	0,0930(8)	0,1020(8)	0,0000(6)	-0,0090(5)	0,0130(5)
O6	0,0770(7)	0,1080(10)	0,0810(8)	-0,0440(7)	0,0070(6)	-0,0440(7)
C6	0,0980(16)	0,140(2)	0,0700(13)	-0,0250(13)	0,0240(12)	0,0140(15)

8 Anhang

F7	0,0710(7)	0,0930(8)	0,1570(12)	-0,0270(8)	0,0430(7)	-0,0230(6)
O7	0,0420(4)	0,0590(6)	0,0560(5)	-0,0130(4)	-0,0060(4)	-0,0120(4)
C7	0,0780(11)	0,0660(11)	0,0790(12)	-0,0320(9)	-0,0080(9)	-0,0090(8)
F8	0,220(2)	0,1490(14)	0,0680(8)	-0,0400(8)	-0,0140(10)	0,0190(13)
O8	0,0570(6)	0,0650(7)	0,0660(6)	-0,0100(5)	0,0010(5)	-0,0150(5)
C8	0,1500(16)	0,1160(15)	0,1720(15)	-0,0840(12)	-0,0240(12)	0,0360(13)
F9	0,1680(15)	0,1680(16)	0,1260(12)	-0,0580(11)	0,0800(12)	0,0070(12)
O9	0,0670(6)	0,0380(5)	0,0810(7)	-0,0220(5)	-0,0080(5)	-0,0100(4)
C9	0,1920(14)	0,1150(11)	0,1810(15)	-0,0790(11)	-0,0050(11)	0,0320(9)
F10	0,1420(13)	0,1640(15)	0,1300(12)	-0,0970(12)	0,0520(10)	-0,0610(11)
O10	0,0580(6)	0,0510(6)	0,0920(8)	-0,0310(5)	-0,0100(5)	-0,0100(5)
C10	0,0530(7)	0,0590(8)	0,0510(7)	-0,0250(6)	0,0010(6)	-0,0140(6)
F11	0,370(4)	0,1620(18)	0,1270(14)	-0,0630(13)	-0,1040(19)	0,150(2)
O11	0,0790(7)	0,0550(6)	0,0650(6)	-0,0140(5)	-0,0040(5)	-0,0030(5)
C11	0,0550(8)	0,0750(10)	0,0610(9)	0,0000(7)	-0,0150(7)	-0,0260(7)
F12	0,200(2)	0,210(2)	0,480(5)	-0,270(3)	0,120(3)	-0,1210(19)
O12	0,0930(8)	0,0600(6)	0,0580(6)	-0,0290(5)	-0,0290(6)	0,0080(5)
C12	0,0530(9)	0,1360(19)	0,0570(9)	-0,0020(10)	0,0080(7)	-0,0190(10)
F13	0,2040(14)	0,1060(9)	0,1320(11)	-0,0570(8)	0,0090(10)	0,0400(8)
O13	0,0410(4)	0,0460(5)	0,0460(4)	-0,0130(4)	-0,0040(3)	-0,0070(3)
C13	0,0710(9)	0,0550(8)	0,0490(7)	-0,0200(6)	0,0010(6)	-0,0190(7)
F14	0,2310(15)	0,1460(14)	0,2060(15)	-0,0880(12)	-0,0430(11)	0,0360(11)
O14	0,0510(5)	0,0580(6)	0,0770(7)	-0,0130(5)	-0,0230(5)	-0,0070(4)
C14	0,1040(14)	0,0680(11)	0,0760(11)	-0,0320(9)	0,0100(10)	-0,0390(10)
F15	0,1870(14)	0,1250(11)	0,2350(18)	-0,1000(11)	0,0230(12)	0,0210(9)
O15	0,0720(7)	0,0650(6)	0,0630(6)	-0,0280(5)	-0,0030(5)	-0,0140(5)
C15	0,0950(13)	0,0570(9)	0,0790(11)	-0,0120(8)	-0,0170(10)	-0,0260(9)
F16	0,0920(7)	0,0850(7)	0,1020(8)	-0,0060(6)	-0,0210(6)	-0,0480(6)
O16	0,0850(7)	0,0580(6)	0,0640(6)	-0,0320(5)	0,0140(5)	-0,0300(5)
C16	0,0980(12)	0,0580(9)	0,0450(7)	-0,0180(6)	-0,0020(8)	-0,0020(8)
F17	0,0640(6)	0,1310(9)	0,0710(6)	-0,0020(6)	-0,0250(5)	-0,0470(6)
O17	0,0860(9)	0,0930(10)	0,0970(10)	-0,0040(8)	-0,0050(8)	0,0140(8)
C17	0,560(4)	0,0940(18)	0,140(2)	-0,0400(16)	-0,030(2)	0,070(2)
F18	0,1610(15)	0,1470(15)	0,1130(11)	-0,0230(10)	0,0540(11)	0,0230(12)

8 Anhang

O18	0,0730(7)	0,0820(8)	0,1000(9)	-0,0350(7)	0,0250(7)	-0,0360(6)
C18	0,570(4)	0,1650(18)	0,1410(15)	-0,0670(13)	-0,0080(17)	0,0340(19)
F19	0,0760(8)	0,2700(20)	0,1130(10)	0,0140(11)	0,0110(7)	-0,1020(11)
C19	0,0500(7)	0,0520(7)	0,0560(8)	-0,0240(6)	0,0060(6)	-0,0060(6)
F20	0,0510(5)	0,2110(15)	0,0560(6)	-0,0170(7)	0,0040(4)	-0,0370(7)
C20	0,0650(9)	0,0550(8)	0,0760(10)	-0,0230(7)	0,0110(7)	-0,0260(7)
F21	0,2410(19)	0,2150(18)	0,1250(11)	-0,1270(13)	0,1020(12)	-0,1710(16)
C21	0,0990(15)	0,0920(15)	0,1270(18)	-0,0470(14)	0,0610(14)	-0,0470(13)
F22	0,1030(8)	0,0460(5)	0,1700(12)	-0,0230(6)	-0,0290(8)	-0,0180(5)
C22	0,0670(9)	0,0530(8)	0,0610(8)	-0,0150(7)	-0,0130(7)	-0,0070(7)
F23	0,1200(10)	0,1020(9)	0,1170(10)	-0,0170(7)	-0,0600(8)	-0,0260(7)
C23	0,1060(14)	0,0530(9)	0,0720(10)	-0,0170(8)	-0,0140(10)	-0,0180(9)
F24	0,0970(8)	0,0960(8)	0,1330(10)	-0,0510(7)	-0,0220(7)	-0,0470(6)
C24	0,1250(16)	0,0680(11)	0,0570(9)	-0,0280(8)	-0,0160(10)	-0,0150(11)
F25	0,0820(7)	0,1390(11)	0,0900(8)	-0,0500(7)	0,0140(6)	-0,0530(7)
C25	0,0590(9)	0,0780(11)	0,0920(12)	-0,0420(10)	0,0180(8)	-0,0230(8)
F26	0,620(8)	0,180(3)	0,200(3)	-0,020(2)	0,190(4)	-0,150(4)
C26	0,0770(17)	0,500(5)	0,560(5)	-0,030(4)	-0,050(2)	-0,090(3)
F27	0,190(2)	0,370(4)	0,1250(16)	-0,060(2)	0,0800(16)	-0,040(2)
C27	0,0880(15)	0,530(5)	0,560(5)	-0,040(4)	-0,060(2)	-0,100(2)
F28	0,560(4)	0,1710(17)	0,0840(10)	-0,0630(11)	-0,0080(16)	0,0310(18)
C28	0,0700(11)	0,1270(19)	0,0870(13)	-0,0350(13)	0,0130(10)	-0,0380(12)
F29	0,590(4)	0,240(2)	0,1260(13)	-0,0740(14)	-0,0060(17)	0,050(2)
C29	0,0580(10)	0,1100(16)	0,1000(15)	-0,0300(12)	-0,0120(9)	-0,0300(10)
F30	0,620(4)	0,1610(15)	0,1040(12)	-0,0780(11)	-0,0310(17)	0,0060(19)
C30	0,0690(10)	0,1190(17)	0,0720(11)	-0,0240(11)	-0,0110(9)	-0,0400(11)
F31	0,0910(7)	0,0610(6)	0,0820(6)	-0,0020(5)	0,0060(5)	-0,0300(5)
C31	0,1020(14)	0,0950(14)	0,0910(13)	-0,0490(11)	-0,0110(11)	-0,0570(12)
F32	0,0720(6)	0,0840(7)	0,1300(9)	-0,0370(7)	0,0110(6)	-0,0430(5)
C32	0,1010(15)	0,0690(12)	0,150(2)	-0,0120(14)	-0,0060(15)	-0,0560(12)
F33	0,1250(12)	0,1430(14)	0,2120(19)	-0,0900(14)	0,0930(13)	-0,0220(11)
C33	0,0820(13)	0,1070(17)	0,0930(14)	0,0020(12)	-0,0110(11)	-0,0520(12)
F34	0,1930(16)	0,1270(12)	0,1780(15)	-0,0690(11)	0,1170(13)	-0,1100(12)
C34	0,0670(9)	0,0480(8)	0,0570(8)	-0,0010(6)	-0,0110(7)	0,0010(7)

8 Anhang

F35	0,1780(14)	0,1210(11)	0,1060(9)	-0,0680(8)	0,0680(9)	-0,0900(10)
C35	0,0650(9)	0,0490(8)	0,0670(9)	-0,0070(7)	-0,0190(7)	-0,0020(6)
F36	0,250(2)	0,1470(13)	0,0810(8)	-0,0640(9)	0,0650(11)	-0,1170(14)
C36	0,1010(13)	0,0520(8)	0,0470(8)	-0,0100(6)	-0,0020(8)	-0,0170(8)
F37	0,1270(11)	0,1670(14)	0,1230(11)	-0,0930(11)	-0,0620(9)	0,0210(10)
C37	0,0740(9)	0,0440(7)	0,0500(7)	0,0050(6)	-0,0080(7)	-0,0020(6)
F38	0,1510(11)	0,0790(7)	0,0960(8)	-0,0500(6)	0,0100(8)	-0,0360(7)
C38	0,0710(9)	0,0300(6)	0,0700(9)	0,0000(6)	-0,0080(7)	-0,0070(6)
F39	0,260(3)	0,1360(16)	0,270(3)	-0,1470(18)	-0,140(2)	0,0930(17)
C39	0,0650(9)	0,0420(7)	0,0600(8)	-0,0160(6)	-0,0170(7)	0,0050(6)
F40	0,430(4)	0,1160(13)	0,1050(11)	-0,0490(9)	0,0920(18)	-0,160(2)
C40	0,1050(15)	0,0930(14)	0,0960(15)	0,0060(11)	-0,0410(12)	-0,0440(12)
F41	0,1330(19)	0,0900(14)	0,900(8)	-0,070(3)	0,040(3)	0,0150(12)
C41	0,1000(14)	0,0730(11)	0,0610(10)	-0,0010(8)	0,0230(9)	-0,0150(10)
F42	0,190(2)	0,300(4)	0,250(3)	-0,160(3)	0,110(2)	-0,050(2)
C42	0,0950(12)	0,0520(9)	0,0930(12)	-0,0160(8)	-0,0130(10)	-0,0280(8)
F43	0,180(2)	0,520(5)	0,530(5)	-0,040(4)	-0,110(3)	-0,090(2)
C43	0,0570(9)	0,0830(13)	0,1040(14)	-0,0200(11)	0,0020(9)	-0,0120(8)
F44	0,0900(11)	0,530(5)	0,580(5)	-0,050(4)	-0,0530(19)	-0,1060(19)
C44	0,0790(19)	0,320(9)	0,150(4)	-0,050(5)	-0,040(2)	-0,040(3)
F45	0,0750(12)	0,530(5)	0,570(5)	-0,020(4)	-0,050(2)	-0,070(2)
C45	0,090(3)	0,260(6)	0,170(4)	-0,040(5)	-0,060(3)	-0,030(3)
C46	0,120(3)	0,210(5)	0,160(5)	0,030(4)	-0,070(3)	-0,070(3)

8.7 Anhang zu $\{[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3]_4 \cdot 2(1,2,3,4,5,6\text{-(CH}_3)_6\text{C}_6)\} \cdot 2(1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)$ (7)Tabelle 62: Atomortskoordinaten und isotrope oder äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von 7.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}^a/U_{\text{iso}}^b$
Bi1	1,2253(1)	0,6540(1)	0,3613(1)	0,0290(1)
F1	1,4656(12)	0,5027(11)	0,2403(5)	0,0920(4)
O1	1,3630(9)	0,6253(8)	0,3202(4)	0,0470(3)
C1	1,3681(13)	0,5473(13)	0,2996(5)	0,0420(4)
Bi2	1,0918(1)	0,3670(1)	0,3001(1)	0,0330(1)
F2	1,5156(12)	0,6527(11)	0,2630(5)	0,0880(4)
O2	1,3021(9)	0,4681(9)	0,2968(4)	0,0510(3)
C2	1,4796(14)	0,5639(14)	0,2745(7)	0,0590(6)
Bi3	0,9398(1)	0,1453(1)	0,1830(1)	0,0250(1)
F3	1,5449(14)	0,4740(12)	0,3196(6)	0,1030(5)
O3	1,2475(11)	0,5291(8)	0,3979(4)	0,0520(3)
C3	1,5729(15)	0,5569(14)	0,3061(8)	0,0590(5)
Bi4	0,7882(1)	-0,1470(1)	0,1296(1)	0,0250(1)
F4	1,5990(12)	0,6257(10)	0,3399(5)	0,0870(4)
O4	1,1792(11)	0,3738(8)	0,3717(4)	0,0530(3)
C4	1,2300(14)	0,4404(11)	0,3992(5)	0,0400(4)
F5	1,6616(9)	0,5652(9)	0,2832(5)	0,0740(4)
O5	1,1609(12)	0,7135(8)	0,2939(4)	0,0550(3)
C5	1,287(3)	0,415(2)	0,4406(9)	0,1060(7)
F6	1,3039(14)	0,4818(12)	0,4778(6)	0,1040(5)
O6	1,1300(8)	0,5604(7)	0,2908(4)	0,0360(2)
C6	1,393(2)	0,4034(18)	0,4332(9)	0,1560(6)
F7	1,2187(18)	0,3381(16)	0,4567(8)	0,1410(2)
O7	1,0435(12)	0,6028(11)	0,3799(6)	0,0800(5)
C7	1,1296(13)	0,6326(11)	0,2745(5)	0,0370(3)
F8	1,393(2)	0,3393(15)	0,3995(7)	0,1750(7)
O8	0,9942(13)	0,4472(10)	0,3562(4)	0,0640(4)

8 Anhang

C8	1,0859(13)	0,6226(10)	0,2230(5)	0,0340(3)
F9	1,4344(19)	0,3779(15)	0,4710(6)	0,1570(6)
O9	1,1722(11)	0,2513(8)	0,2907(4)	0,0550(3)
C9	1,1691(15)	0,6817(15)	0,1930(6)	0,0530(5)
F10	1,4658(19)	0,4839(13)	0,4247(8)	0,1630(6)
O10	1,1171(8)	0,1521(7)	0,2264(4)	0,0350(2)
C10	0,9777(16)	0,5179(15)	0,3719(8)	0,0640(6)
F11	0,9939(8)	0,6486(8)	0,2193(4)	0,0580(3)
O11	1,1148(8)	0,3487(8)	0,2151(4)	0,0370(2)
C11	0,857(3)	0,512(3)	0,3758(11)	0,1320(8)
F12	1,0557(9)	0,5302(7)	0,2041(3)	0,0550(3)
O12	1,0665(8)	0,2539(7)	0,1493(3)	0,0310(2)
C12	0,8291(19)	0,4966(19)	0,4232(10)	0,1700(8)
F13	1,2674(9)	0,6675(9)	0,2021(4)	0,0710(3)
O13	0,9701(12)	0,2545(9)	0,3339(4)	0,0610(4)
C13	1,1711(13)	0,1827(11)	0,2622(6)	0,0400(4)
F14	1,1836(11)	0,7732(7)	0,2039(4)	0,0670(3)
O14	0,9083(10)	0,1576(8)	0,2671(3)	0,0410(3)
C14	1,2474(17)	0,1292(13)	0,2798(8)	0,0610(5)
F15	1,1418(12)	0,6564(10)	0,1506(4)	0,0840(4)
O15	0,9143(8)	0,3566(8)	0,2584(4)	0,0370(2)
C15	1,3681(16)	0,1779(13)	0,2841(10)	0,0730(7)
F16	0,8196(17)	0,588(2)	0,3741(12)	0,2130(12)
O16	0,8628(8)	0,2631(7)	0,1902(4)	0,0360(2)
C16	1,1278(11)	0,3249(9)	0,1737(5)	0,0270(3)
F17	0,777(2)	0,428(2)	0,3555(9)	0,1710(3)
O17	1,0294(9)	0,0575(8)	0,1277(4)	0,0370(2)
C17	1,2308(13)	0,3843(11)	0,1537(5)	0,0370(4)
F18	0,8921(16)	0,5707(16)	0,4482(8)	0,1820(8)
O18	0,9658(9)	-0,0998(8)	0,1064(4)	0,0460(3)
C18	1,3239(13)	0,3407(12)	0,1551(5)	0,0400(4)
F19	0,7220(14)	0,4811(18)	0,4263(7)	0,1850(8)
O19	0,8500(9)	0,1372(7)	0,1123(3)	0,0370(2)
C19	0,9093(13)	0,1813(11)	0,3089(6)	0,0420(4)

8 Anhang

F20	0,8579(19)	0,4216(16)	0,4298(9)	0,1930(8)
O20	0,7700(9)	-0,0205(7)	0,0913(4)	0,0400(3)
C20	0,8236(17)	0,1141(12)	0,3354(6)	0,0530(5)
F21	1,2261(12)	0,1132(11)	0,3274(5)	0,0920(4)
O21	0,7307(8)	0,0511(8)	0,1890(4)	0,0390(3)
C21	0,7323(18)	0,1574(15)	0,3502(7)	0,0590(5)
F22	1,2215(8)	0,0434(6)	0,2607(4)	0,0570(3)
O22	0,6622(8)	-0,1089(7)	0,1746(4)	0,0330(2)
C22	0,8617(11)	0,3292(9)	0,2231(6)	0,0310(3)
F23	1,4020(13)	0,2666(12)	0,2992(6)	0,1000(2)
O23	0,8972(8)	-0,0464(7)	0,1976(4)	0,0350(2)
C23	0,7766(13)	0,3798(11)	0,2096(6)	0,0370(4)
F24	1,4290(8)	0,1310(8)	0,3003(4)	0,0650(3)
O24	0,8619(11)	-0,2025(7)	0,1946(4)	0,0510(3)
C24	0,6573(13)	0,3234(13)	0,2201(7)	0,0480(4)
F25	1,3854(15)	0,1776(13)	0,2376(7)	0,1120(5)
C25	1,0356(13)	-0,0187(11)	0,1087(5)	0,0370(4)
F26	1,2705(8)	0,4724(6)	0,1763(5)	0,0660(3)
C26	1,1390(15)	-0,0163(16)	0,0822(8)	0,0640(5)
F27	1,2088(11)	0,3937(10)	0,1105(5)	0,0830(4)
C27	1,1987(14)	-0,0797(15)	0,0965(7)	0,0850(5)
F28	1,3387(9)	0,3168(9)	0,1952(5)	0,0710(4)
C28	0,7882(13)	0,0662(11)	0,0879(5)	0,0340(3)
F29	1,4199(7)	0,4024(8)	0,1457(4)	0,0550(3)
C29	0,7172(14)	0,0878(11)	0,0485(5)	0,0410(4)
F30	1,3009(12)	0,2645(11)	0,1266(5)	0,0930(4)
C30	0,6115(17)	0,1048(15)	0,0652(7)	0,0590(5)
F31	0,8819(16)	0,0886(14)	0,3706(7)	0,1290(2)
C31	0,6640(11)	-0,0266(10)	0,1927(5)	0,0290(3)
F32	0,7685(9)	0,0334(7)	0,3109(4)	0,0630(3)
C32	0,5654(14)	-0,0291(11)	0,2219(5)	0,0400(4)
F33	0,7069(17)	0,1998(15)	0,3272(7)	0,1280(6)
C33	0,4589(14)	-0,0426(13)	0,1966(6)	0,0460(4)
F34	0,786(2)	0,2141(18)	0,3893(8)	0,1580(8)

8 Anhang

C34	0,8990(12)	-0,1187(11)	0,2154(5)	0,0340(3)
F35	0,649(2)	0,0909(16)	0,3655(9)	0,1870(11)
C35	0,9484(12)	-0,1107(12)	0,2653(6)	0,0420(4)
F36	0,8029(8)	0,4657(6)	0,2349(4)	0,0590(3)
C36	0,8629(16)	-0,1726(13)	0,2950(6)	0,0500(4)
F37	0,7774(9)	0,3931(9)	0,1650(4)	0,0600(3)
C37	1,3132(14)	0,7633(11)	0,4527(5)	0,0380(4)
F38	0,6512(10)	0,3096(13)	0,2607(4)	0,0920(5)
C38	1,4061(14)	0,7725(11)	0,4281(6)	0,0410(4)
F39	0,5893(8)	0,3717(9)	0,2102(5)	0,0730(4)
C39	1,4216(13)	0,8247(10)	0,3900(6)	0,0390(4)
F40	0,6228(11)	0,2405(10)	0,1936(5)	0,0800(4)
C40	1,3373(15)	0,8608(11)	0,3738(5)	0,0410(4)
F41	1,2071(13)	0,0698(11)	0,0830(5)	0,0960(4)
C41	1,2407(15)	0,8470(12)	0,3991(6)	0,0490(4)
F42	1,1076(11)	-0,0460(12)	0,0381(4)	0,0930(5)
C42	1,2309(15)	0,8007(12)	0,4391(6)	0,0470(4)
F43	1,2113(11)	-0,0720(13)	0,1415(5)	0,1100(5)
C43	1,4973(17)	0,7323(14)	0,4429(7)	0,0610(5)
F44	1,2984(9)	-0,0610(11)	0,0810(4)	0,0850(4)
C44	1,5263(17)	0,8431(15)	0,3641(9)	0,0770(7)
F45	1,1417(12)	-0,1706(11)	0,0833(6)	0,1230(5)
C45	1,3540(20)	0,9114(14)	0,3325(7)	0,0680(6)
F46	0,7788(10)	0,1645(8)	0,0302(4)	0,0690(3)
C46	1,153(2)	0,8863(17)	0,3808(10)	0,0880(8)
F47	0,6872(9)	0,0145(7)	0,0150(3)	0,0540(3)
C47	1,129(2)	0,7942(19)	0,4652(9)	0,0920(9)
F48	0,6342(13)	0,1774(12)	0,0955(6)	0,0990(4)
C48	1,300(2)	0,7138(16)	0,4950(7)	0,0760(7)
F49	0,5541(11)	0,1211(12)	0,0303(5)	0,0960(5)
C49	0,7700(13)	-0,3391(10)	0,0916(5)	0,0380(4)
F50	0,5507(13)	0,0276(11)	0,0815(5)	0,0960(2)
C50	0,6798(12)	-0,3530(9)	0,1215(5)	0,0300(3)
F51	0,5894(8)	0,0521(8)	0,2503(4)	0,0640(3)

8 Anhang

C51	0,5915(13)	-0,3198(10)	0,1076(5)	0,0340(3)
F52	0,5488(10)	-0,1023(9)	0,2469(4)	0,0660(3)
C52	0,5946(12)	-0,2725(10)	0,0697(5)	0,0310(3)
F53	0,4702(10)	0,0319(9)	0,1722(5)	0,0730(4)
C53	0,6854(14)	-0,2633(10)	0,0414(5)	0,0380(4)
F54	0,3768(8)	-0,0463(8)	0,2224(4)	0,0560(3)
C54	0,7711(13)	-0,2976(11)	0,0522(5)	0,0370(4)
F55	0,4268(8)	-0,1225(9)	0,1668(4)	0,0710(4)
C55	0,8678(16)	-0,3747(14)	0,1062(8)	0,0620(5)
F56	0,9744(8)	-0,0196(6)	0,2835(3)	0,0460(2)
C56	0,6782(15)	-0,4003(12)	0,1635(6)	0,0480(4)
F57	1,0388(8)	-0,1367(7)	0,2650(4)	0,0510(2)
C57	0,4923(12)	-0,3357(12)	0,1374(6)	0,0440(4)
F58	0,7641(10)	-0,1614(9)	0,2870(4)	0,0700(3)
C58	0,5032(13)	-0,2300(12)	0,0592(6)	0,0470(4)
F59	0,8939(11)	-0,1448(10)	0,3377(4)	0,0760(4)
C59	0,6859(16)	-0,2155(12)	-0,0017(5)	0,0490(4)
F60	0,8555(10)	-0,2619(8)	0,2854(4)	0,0690(3)
C60	0,8650(17)	-0,2898(15)	0,0215(6)	0,0590(5)
C61	1,446(3)	0,961(2)	0,5350(11)	0,0950(8)
C62	1,546(4)	0,9526(18)	0,5280(12)	0,1170(13)
C63	1,601(3)	0,996(2)	0,4899(13)	0,1020(10)
C64	1,620(4)	0,909(3)	0,5517(12)	0,1600(17)
C65	0,4441(14)	-0,4543(12)	-0,0282(7)	0,0480(4)
C66	0,5492(15)	-0,4656(11)	-0,0381(6)	0,0460(4)
C67	0,6007(16)	-0,5100(12)	-0,0106(6)	0,0500(4)
C68	0,3894(18)	-0,4049(14)	-0,0556(6)	0,0570(5)
C69	0,959(3)	0,987(2)	0,4559(10)	0,0910(8)
C70	0,916(2)	0,918(2)	0,4824(11)	0,0860(8)
C71	0,960(3)	0,932(2)	0,5267(10)	0,0910(9)
C72	0,826(3)	0,828(3)	0,4598(13)	0,1290(12)
C73	0,9745(14)	0,4466(14)	0,0376(7)	0,0490(4)
C74	0,9082(15)	0,4212(14)	-0,0027(7)	0,0530(5)
C75	0,9315(15)	0,4722(15)	-0,0387(7)	0,0560(5)

8 Anhang

C76	0,9480(17)	0,3888(17)	0,0767(8)	0,0690(6)
H43A	1,4762	0,6647	0,4310	0,0920
H43B	1,5068	0,7393	0,4762	0,0920
H43C	1,5674	0,7671	0,4309	0,0920
H44A	1,5073	0,8077	0,3334	0,1160
H44B	1,5813	0,8219	0,3804	0,1160
H44C	1,5574	0,9113	0,3617	0,1160
H45A	1,2845	0,9218	0,3226	0,1020
H45B	1,3756	0,8728	0,3080	0,1020
H45C	1,4128	0,9729	0,3396	0,1020
H46A	1,1029	0,8917	0,4046	0,1330
H46B	1,1097	0,8433	0,3544	0,1330
H46C	1,1889	0,9493	0,3715	0,1330
H47A	1,0617	0,7652	0,4445	0,1380
H47B	1,1313	0,8582	0,4780	0,1380
H47C	1,1277	0,7549	0,4899	0,1380
H48A	1,3023	0,7597	0,5215	0,1150
H48B	1,3604	0,6869	0,4990	0,1150
H48C	1,2283	0,6626	0,4920	0,1150
H55A	0,9351	-0,3397	0,0925	0,0920
H55B	0,8488	-0,4429	0,0959	0,0920
H55C	0,8812	-0,3639	0,1395	0,0920
H56A	0,6407	-0,3725	0,1866	0,0730
H56B	0,7548	-0,391	0,1751	0,0730
H56C	0,6383	-0,4686	0,1563	0,0730
H57A	0,4267	-0,334	0,1192	0,0660
H57B	0,5104	-0,2853	0,1633	0,0660
H57C	0,4765	-0,3978	0,1487	0,0660
H58A	0,5368	-0,1641	0,0530	0,0700
H58B	0,4583	-0,231	0,0855	0,0700
H58C	0,4557	-0,2674	0,0325	0,0700
H59A	0,7581	-0,1664	-0,0025	0,0740
H59B	0,6268	-0,1861	-0,0018	0,0740
H59C	0,6732	-0,2631	-0,0285	0,0740

H60A	0,8683	-0,2401	0,0018	0,0890
H60B	0,8520	-0,3508	0,0027	0,0890
H60C	0,9355	-0,2733	0,0402	0,0890
H61	1,4081	0,9325	0,5596	0,1140
H63	1,6722	0,9912	0,4834	0,1220
H64A	1,6967	0,9508	0,5533	0,2400
H64B	1,6138	0,8471	0,5346	0,2400
H64C	1,5969	0,8992	0,5826	0,2400
H66	0,5835	-0,4418	-0,0643	0,0550
H67	0,6699	-0,5166	-0,0185	0,0600
H68A	0,3087	-0,4359	-0,0571	0,0850
H68B	0,4146	-0,4066	-0,0865	0,0850
H68C	0,4077	-0,3385	-0,042	0,0850
H69	0,9328	0,9790	0,4248	0,1090
H71	0,9328	0,8837	0,5457	0,1100
H72A	0,8526	0,8031	0,4320	0,1940
H72B	0,7584	0,8430	0,4519	0,1940
H72C	0,8096	0,7795	0,4809	0,1940
H74	0,8442	0,3662	-0,0054	0,0630
H75	0,8823	0,4522	-0,0655	0,0670
H76A	0,9845	0,4282	0,1051	0,1030
H76B	0,9748	0,3339	0,0717	0,1030
H76C	0,8673	0,3665	0,0789	0,1030

^a Äquivalente isotrope U -Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

^b Betreffend Wasserstoff-Atome.

Tabelle 63: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von **7**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Bi1	0,0330(1)	0,0260(1)	0,0280(1)	-0,0020(1)	0,0010(1)	0,0100(1)
F1	0,0910(4)	0,0920(4)	0,0910(4)	0,0100(1)	0,0070(1)	0,0300(2)
O1	0,0330(6)	0,0420(7)	0,0610(8)	-0,0100(6)	0,0160(5)	0,0080(5)
C1	0,0310(8)	0,0490(10)	0,0370(9)	-0,0180(7)	-0,0080(7)	0,0080(8)

8 Anhang

Bi2	0,0340(1)	0,0230(1)	0,0380(1)	-0,0050(1)	-0,0080(1)	0,0080(1)
F2	0,0880(4)	0,0880(4)	0,0880(4)	0,0110(1)	0,0070(1)	0,0280(2)
O2	0,0340(6)	0,0510(8)	0,0620(8)	-0,0160(6)	-0,0050(6)	0,0130(6)
C2	0,0400(9)	0,0610(12)	0,0640(12)	-0,0470(10)	-0,0010(9)	0,0150(9)
Bi3	0,0230(1)	0,0210(1)	0,0300(1)	0,0000(1)	-0,0010(1)	0,0060(1)
F3	0,1020(5)	0,1030(5)	0,1030(5)	0,0130(1)	0,0080(1)	0,0330(2)
O3	0,0770(9)	0,0350(6)	0,0400(6)	-0,0010(5)	-0,0250(6)	0,0160(6)
C3	0,0380(10)	0,0420(10)	0,0940(16)	-0,0080(10)	-0,0050(10)	0,0140(8)
Bi4	0,0250(1)	0,0200(1)	0,0280(1)	-0,0010(1)	0,0020(1)	0,0060(1)
F4	0,0860(4)	0,0870(4)	0,0870(4)	0,0090(1)	0,0060(1)	0,0280(2)
O4	0,0690(8)	0,0350(6)	0,0460(7)	-0,0080(5)	-0,0240(6)	0,0120(6)
C4	0,0600(10)	0,0280(8)	0,0310(8)	0,0060(7)	-0,0090(7)	0,0120(7)
F5	0,0380(6)	0,0880(9)	0,0930(9)	-0,0150(7)	0,0180(6)	0,0220(6)
O5	0,1050(11)	0,0280(6)	0,0300(6)	-0,0020(5)	-0,0200(6)	0,0230(6)
C5	0,1200(8)	0,0900(10)	0,0930(10)	0,0090(8)	-0,0090(6)	0,0160(7)
F6	0,1050(5)	0,1040(5)	0,1040(5)	0,0130(1)	0,0070(1)	0,0340(2)
O6	0,0310(5)	0,0290(5)	0,0480(6)	0,0030(5)	-0,0080(5)	0,0130(4)
C6	0,1470(9)	0,1660(8)	0,1580(9)	0,0250(7)	0,0030(6)	0,0560(6)
F7	0,1410(2)	0,1410(2)	0,1410(2)	0,0170(1)	0,0110(1)	0,0450(1)
O7	0,0520(8)	0,0650(10)	0,1130(13)	-0,0230(9)	0,0330(9)	0,0090(7)
C7	0,0370(8)	0,0400(9)	0,0320(8)	-0,0010(7)	-0,0070(7)	0,0150(7)
F8	0,1750(7)	0,1750(7)	0,1750(7)	0,0210(1)	0,0130(1)	0,0570(2)
O8	0,0930(11)	0,0550(8)	0,0490(8)	-0,0070(6)	0,0190(7)	0,0340(8)
C8	0,0410(8)	0,0200(7)	0,0390(8)	-0,0090(6)	-0,0140(7)	0,0150(6)
F9	0,1570(6)	0,1570(6)	0,1570(6)	0,0190(1)	0,0110(1)	0,0510(2)
O9	0,0650(8)	0,0370(6)	0,0690(8)	-0,0170(6)	-0,0250(7)	0,0370(6)
C9	0,0480(10)	0,0670(13)	0,0380(10)	0,0040(9)	-0,0010(8)	0,0120(9)
F10	0,1630(6)	0,1630(6)	0,1630(6)	0,0200(1)	0,0120(1)	0,0520(2)
O10	0,0230(5)	0,0330(6)	0,0510(7)	-0,0060(5)	-0,0110(5)	0,0160(4)
C10	0,0470(11)	0,0550(12)	0,0730(14)	-0,0310(10)	0,0160(10)	0,0020(9)
F11	0,0520(6)	0,0600(7)	0,0620(7)	-0,0060(5)	-0,0190(5)	0,0260(5)
O11	0,0350(6)	0,0390(6)	0,0400(6)	-0,0040(5)	-0,0040(5)	0,0170(5)
C11	0,1150(17)	0,1090(17)	0,1570(13)	-0,0030(12)	0,0690(12)	0,0160(13)
F12	0,0710(7)	0,0380(5)	0,0460(6)	-0,0120(4)	-0,0080(5)	0,0100(5)

8 Anhang

O12	0,0310(5)	0,0230(5)	0,0350(5)	0,0000(4)	-0,0010(4)	0,0040(4)
C12	0,1400(13)	0,1950(17)	0,1600(13)	0,0130(11)	0,0730(11)	0,0290(12)
F13	0,0480(6)	0,0800(8)	0,0810(8)	0,0010(7)	0,0170(6)	0,0160(6)
O13	0,0720(9)	0,0440(7)	0,0530(8)	0,0120(6)	0,0010(7)	-0,0020(6)
C13	0,0320(8)	0,0330(8)	0,0570(11)	0,0050(8)	0,0030(8)	0,0140(7)
F14	0,0990(9)	0,0320(6)	0,0640(7)	0,0120(5)	0,0070(6)	0,0100(6)
O14	0,0680(8)	0,0410(6)	0,0240(5)	0,0090(5)	0,0160(5)	0,0270(6)
C14	0,0650(12)	0,0320(10)	0,0870(15)	-0,0100(9)	-0,0240(11)	0,0230(9)
F15	0,1240(11)	0,0820(9)	0,0320(6)	0,0040(6)	0,0030(6)	0,0110(8)
O15	0,0310(5)	0,0410(6)	0,0330(6)	-0,0060(5)	-0,0070(5)	0,0060(5)
C15	0,0490(11)	0,0250(9)	0,1400(20)	-0,0120(11)	-0,0400(13)	0,0200(8)
F16	0,0870(12)	0,270(3)	0,330(3)	0,090(2)	0,0230(16)	0,1140(16)
O16	0,0290(5)	0,0390(6)	0,0430(6)	0,0050(5)	0,0000(5)	0,0160(5)
C16	0,0300(7)	0,0210(7)	0,0330(8)	0,0070(6)	-0,0070(6)	0,0120(6)
F17	0,1710(3)	0,1710(3)	0,1710(3)	0,0210(1)	0,0130(1)	0,0550(1)
O17	0,0380(6)	0,0390(6)	0,0370(6)	0,0020(5)	0,0080(5)	0,0150(5)
C17	0,0380(8)	0,0360(8)	0,0340(8)	0,0240(7)	-0,0050(7)	0,0000(7)
F18	0,1520(14)	0,2120(17)	0,1530(14)	-0,0010(12)	0,0790(11)	0,0160(12)
O18	0,0360(6)	0,0440(7)	0,0500(7)	-0,0070(5)	0,0080(5)	0,0040(5)
C18	0,0430(9)	0,0410(9)	0,0350(9)	-0,0010(7)	0,0090(7)	0,0140(7)
F19	0,1320(11)	0,250(2)	0,1570(16)	0,0180(14)	0,0850(11)	0,0350(11)
O19	0,0400(6)	0,0320(6)	0,0330(6)	0,0000(5)	-0,0070(5)	0,0060(5)
C19	0,0330(8)	0,0260(8)	0,0620(11)	0,0020(8)	0,0010(8)	0,0050(7)
F20	0,1720(16)	0,2140(16)	0,1960(18)	0,0460(13)	0,0940(14)	0,0510(13)
O20	0,0510(7)	0,0280(6)	0,0450(6)	0,0010(5)	-0,0030(5)	0,0190(5)
C20	0,0790(13)	0,0330(9)	0,0350(9)	0,0110(7)	-0,0110(9)	0,0020(9)
F21	0,0920(4)	0,0920(4)	0,0920(4)	0,0120(1)	0,0070(1)	0,0300(2)
O21	0,0260(5)	0,0410(6)	0,0470(6)	0,0020(5)	0,0020(5)	0,0070(5)
C21	0,0630(9)	0,0560(8)	0,0550(8)	0,0090(7)	0,0110(7)	0,0120(7)
F22	0,0510(6)	0,0290(5)	0,0970(8)	0,0040(5)	0,0070(6)	0,0240(4)
O22	0,0250(5)	0,0310(5)	0,0420(6)	-0,0020(4)	0,0070(4)	0,0090(4)
C22	0,0220(7)	0,0130(6)	0,0570(10)	-0,0020(6)	0,0020(7)	0,0070(5)
F23	0,1000(2)	0,1000(2)	0,1000(2)	0,0120(1)	0,0080(1)	0,0320(1)
O23	0,0370(6)	0,0230(5)	0,0430(6)	0,0050(4)	0,0010(5)	0,0060(4)

8 Anhang

C23	0,0370(8)	0,0350(8)	0,0490(9)	0,0080(7)	0,0080(7)	0,0210(7)
F24	0,0420(6)	0,0620(7)	0,1030(9)	0,0210(6)	-0,0130(6)	0,0310(5)
O24	0,0890(9)	0,0210(6)	0,0380(6)	0,0040(5)	-0,0090(6)	0,0130(6)
C24	0,0300(8)	0,0490(10)	0,0620(12)	-0,0110(9)	0,0000(8)	0,0160(7)
F25	0,1120(5)	0,1120(5)	0,1120(5)	0,0140(1)	0,0090(1)	0,0360(2)
C25	0,0380(8)	0,0300(8)	0,0400(9)	-0,0040(7)	0,0060(7)	0,0070(7)
F26	0,0440(6)	0,0220(5)	0,1230(10)	0,0120(6)	0,0150(6)	-0,0030(4)
C26	0,0390(8)	0,0700(10)	0,0830(12)	0,0090(9)	0,0090(8)	0,0160(7)
F27	0,0830(4)	0,0830(4)	0,0830(4)	0,0120(1)	0,0060(1)	0,0260(2)
C27	0,0650(8)	0,1110(10)	0,1030(9)	0,0410(8)	0,0330(7)	0,0510(7)
F28	0,0440(6)	0,0860(9)	0,1010(10)	0,0540(8)	0,0120(6)	0,0310(6)
C28	0,0390(8)	0,0380(9)	0,0300(8)	0,0020(7)	0,0050(7)	0,0200(7)
F29	0,0260(5)	0,0710(7)	0,0610(6)	0,0220(5)	0,0080(4)	0,0020(4)
C29	0,0560(10)	0,0360(9)	0,0290(8)	0,0000(7)	-0,0150(7)	0,0130(7)
F30	0,0930(4)	0,0930(4)	0,0930(4)	0,0100(1)	0,0080(1)	0,0300(2)
C30	0,0630(8)	0,0550(8)	0,0700(9)	-0,0030(7)	-0,0150(7)	0,0380(7)
F31	0,1290(2)	0,1290(2)	0,1290(2)	0,0160(1)	0,0100(1)	0,0410(1)
C31	0,0270(7)	0,0340(8)	0,0290(7)	0,0080(6)	0,0030(6)	0,0130(6)
F32	0,0620(7)	0,0300(5)	0,0830(8)	0,0050(5)	0,0000(6)	-0,0050(5)
C32	0,0440(9)	0,0350(8)	0,0370(9)	-0,0060(7)	0,0130(7)	0,0090(7)
F33	0,1280(6)	0,1280(6)	0,1280(6)	0,0150(1)	0,0100(1)	0,0410(2)
C33	0,0380(9)	0,0500(10)	0,0390(9)	-0,0110(8)	0,0130(7)	0,0010(7)
F34	0,1580(8)	0,1570(8)	0,1570(8)	0,0190(1)	0,0120(1)	0,0500(3)
C34	0,0320(8)	0,0370(9)	0,0280(8)	0,0010(6)	-0,0130(6)	0,0050(6)
F35	0,200(2)	0,1400(17)	0,190(2)	0,0140(15)	0,1290(18)	-0,0090(15)
C35	0,0280(8)	0,0370(9)	0,0540(10)	0,0000(8)	-0,0100(7)	0,0060(7)
F36	0,0530(6)	0,0270(5)	0,0970(9)	-0,0090(5)	0,0070(6)	0,0190(4)
C36	0,0620(12)	0,0430(10)	0,0450(10)	0,0010(8)	-0,0080(9)	0,0190(9)
F37	0,0700(7)	0,0880(8)	0,0490(6)	0,0360(6)	0,0150(5)	0,0530(6)
C37	0,0520(10)	0,0290(8)	0,0220(7)	-0,0100(6)	-0,0060(7)	0,0010(7)
F38	0,0530(7)	0,1720(15)	0,0640(8)	0,0590(9)	0,0250(6)	0,0380(8)
C38	0,0480(9)	0,0250(8)	0,0400(9)	-0,0200(7)	-0,0180(8)	0,0090(7)
F39	0,0340(5)	0,0730(8)	0,1230(11)	0,0080(7)	-0,0030(6)	0,0330(5)
C39	0,0350(8)	0,0240(8)	0,0540(10)	-0,0120(7)	0,0010(7)	0,0080(6)

8 Anhang

F40	0,0790(4)	0,0800(4)	0,0810(4)	0,0090(1)	0,0060(1)	0,0260(2)
C40	0,0600(11)	0,0290(8)	0,0350(8)	-0,0010(7)	-0,0030(8)	0,0170(8)
F41	0,0950(4)	0,0950(4)	0,0960(4)	0,0110(1)	0,0080(1)	0,0300(2)
C41	0,0580(11)	0,0310(9)	0,0610(11)	-0,0180(8)	-0,0130(9)	0,0300(8)
F42	0,0820(9)	0,1530(14)	0,0500(7)	-0,0100(8)	0,0150(7)	0,0500(9)
C42	0,0530(10)	0,0440(10)	0,0420(9)	-0,0090(8)	0,0170(8)	0,0150(8)
F43	0,0770(8)	0,1770(13)	0,1060(8)	0,0510(8)	0,0270(6)	0,0700(9)
C43	0,0630(12)	0,0510(12)	0,0760(14)	-0,0070(10)	-0,0130(11)	0,0350(10)
F44	0,0550(6)	0,1470(11)	0,0770(8)	0,0380(7)	0,0170(5)	0,0580(6)
C44	0,0500(12)	0,0520(12)	0,1090(19)	-0,0190(12)	0,0300(12)	-0,0080(10)
F45	0,0920(8)	0,1120(8)	0,1840(13)	0,0280(8)	0,0310(8)	0,0550(7)
C45	0,1060(18)	0,0400(11)	0,0500(11)	0,0120(9)	-0,0110(11)	0,0130(11)
F46	0,0880(8)	0,0540(7)	0,0470(6)	0,0310(5)	-0,0100(6)	-0,0070(6)
C46	0,0810(16)	0,0600(14)	0,1300(20)	-0,0330(14)	-0,0270(15)	0,0460(13)
F47	0,0840(7)	0,0450(6)	0,0250(5)	-0,0080(4)	-0,0170(5)	0,0170(5)
C47	0,0830(17)	0,0940(18)	0,0880(18)	-0,0320(14)	0,0440(14)	0,0220(14)
F48	0,0990(5)	0,0990(5)	0,0990(5)	0,0110(1)	0,0070(1)	0,0330(2)
C48	0,1110(19)	0,0630(14)	0,0430(11)	0,0060(10)	0,0020(12)	0,0120(13)
F49	0,0850(9)	0,1390(13)	0,0900(10)	0,0290(9)	-0,0340(8)	0,0740(9)
C49	0,0440(9)	0,0230(7)	0,0420(9)	-0,0190(6)	0,0000(7)	0,0130(7)
F50	0,0960(2)	0,0960(2)	0,0960(2)	0,0120(1)	0,0070(1)	0,0310(1)
C50	0,0400(8)	0,0140(6)	0,0310(7)	-0,0010(5)	-0,0020(6)	0,0040(6)
F51	0,0450(6)	0,0800(8)	0,0590(7)	-0,0330(6)	0,0040(5)	0,0200(5)
C51	0,0460(9)	0,0250(7)	0,0340(8)	-0,0050(6)	0,0030(7)	0,0180(7)
F52	0,0710(7)	0,0920(9)	0,0530(6)	0,0420(6)	0,0280(6)	0,0390(6)
C52	0,0330(8)	0,0240(7)	0,0310(8)	-0,0110(6)	-0,0180(6)	0,0080(6)
F53	0,0610(7)	0,0820(8)	0,0930(9)	0,0480(7)	0,0150(6)	0,0350(6)
C53	0,0590(10)	0,0180(7)	0,0250(7)	-0,0100(6)	0,0100(7)	-0,0030(7)
F54	0,0370(5)	0,0630(7)	0,0670(7)	-0,0020(5)	0,0230(5)	0,0180(5)
C54	0,0420(9)	0,0330(8)	0,0300(8)	-0,0070(6)	0,0080(7)	0,0070(7)
F55	0,0410(6)	0,0720(8)	0,0860(8)	-0,0430(6)	-0,0140(6)	0,0170(5)
C55	0,0510(11)	0,0490(11)	0,0920(16)	-0,0040(10)	-0,0140(11)	0,0320(9)
F56	0,0450(5)	0,0350(5)	0,0510(6)	-0,0120(4)	-0,0110(4)	0,0100(4)
C56	0,0530(10)	0,0310(9)	0,0590(11)	0,0190(8)	-0,0030(9)	0,0080(8)

8 Anhang

F57	0,0430(5)	0,0490(6)	0,0620(6)	-0,0020(5)	-0,0200(5)	0,0210(5)
C57	0,0270(8)	0,0420(9)	0,0560(11)	-0,0070(8)	0,0130(7)	0,0040(7)
F58	0,0590(7)	0,0720(8)	0,0740(8)	0,0180(6)	0,0100(6)	0,0120(6)
C58	0,0340(8)	0,0440(10)	0,0620(11)	-0,0040(8)	-0,0230(8)	0,0190(7)
F59	0,0840(9)	0,0990(10)	0,0420(6)	0,0170(6)	0,0020(6)	0,0230(7)
C59	0,0660(12)	0,0390(9)	0,0330(9)	-0,0030(7)	-0,0130(8)	0,0070(8)
F60	0,0850(8)	0,0430(6)	0,0770(8)	0,0230(6)	0,0070(7)	0,0120(6)
C60	0,0700(13)	0,0690(13)	0,0470(11)	-0,0020(9)	0,0330(10)	0,0340(11)
C61	0,1010(12)	0,0880(12)	0,0870(12)	0,0020(9)	0,0160(9)	0,0200(9)
C62	0,190(4)	0,0340(13)	0,100(2)	-0,0380(14)	-0,050(2)	0,0230(18)
C63	0,110(2)	0,0510(15)	0,120(3)	-0,0340(16)	-0,010(2)	0,0100(15)
C64	0,260(5)	0,100(3)	0,110(3)	-0,070(2)	-0,030(3)	0,060(3)
C65	0,0340(8)	0,0320(9)	0,0690(12)	-0,0080(8)	-0,0030(8)	0,0050(7)
C66	0,0660(11)	0,0310(8)	0,0300(8)	-0,0030(7)	0,0090(8)	-0,0010(8)
C67	0,0500(10)	0,0390(10)	0,0470(10)	-0,0070(8)	-0,0050(8)	0,0000(8)
C68	0,0810(14)	0,0490(11)	0,0340(9)	0,0090(8)	-0,0150(9)	0,0130(10)
C69	0,110(2)	0,100(2)	0,0820(18)	0,0190(17)	0,0280(17)	0,0550(19)
C70	0,0790(17)	0,100(2)	0,090(2)	0,0170(17)	0,0230(15)	0,0420(16)
C71	0,110(2)	0,100(2)	0,090(2)	0,0410(17)	0,0440(17)	0,0510(19)
C72	0,110(3)	0,130(3)	0,150(3)	0,030(3)	0,040(2)	0,040(2)
C73	0,0400(9)	0,0580(11)	0,0600(11)	0,0080(9)	0,0060(8)	0,0310(8)
C74	0,0420(10)	0,0500(11)	0,0670(13)	0,0030(9)	0,0190(9)	0,0150(8)
C75	0,0470(10)	0,0690(13)	0,0490(11)	-0,0170(10)	0,0040(9)	0,0210(9)
C76	0,0570(12)	0,0820(15)	0,0730(14)	0,0030(12)	0,0250(11)	0,0280(11)

8.8 Anhang zu $\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_7 \cdot 5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (**8**)Tabelle 64: Atomortskoordinaten und isotrope oder äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **8**.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a/U_{\text{iso}}^b$
Bi1	0,5240(1)	0,7638(1)	0,1213(1)	0,0360(1)
F1	0,4183(6)	0,7469(6)	-0,0579(3)	0,0740(2)
O1	0,4369(6)	0,7423(5)	0,0402(3)	0,0450(2)
C1	0,3617(8)	0,7711(7)	0,0200(4)	0,0410(2)
Bi2	0,2549(1)	0,8150(1)	0,1155(1)	0,0310(1)
F2	0,2887(7)	0,8150(6)	-0,0621(3)	0,0880(3)
O2	0,3011(5)	0,8114(4)	0,0362(3)	0,0410(2)
C2	0,3384(9)	0,7541(9)	-0,0386(4)	0,0570(3)
Bi3	0,3863(1)	0,7062(1)	0,2236(1)	0,0320(1)
F3	0,2683(8)	0,6646(9)	-0,0980(4)	0,1210(4)
O3	0,4819(6)	0,8937(5)	0,0867(3)	0,0490(2)
C3	0,2821(12)	0,6799(14)	-0,0496(7)	0,0890(6)
F4	0,1975(9)	0,6911(7)	-0,0365(5)	0,1070(3)
O4	0,3505(6)	0,9362(4)	0,1145(3)	0,0500(2)
C4	0,4222(8)	0,9443(6)	0,0940(4)	0,0410(2)
F5	0,3237(12)	0,6213(7)	-0,0279(6)	0,1340(5)
O5	0,5500(6)	0,8536(5)	0,1939(3)	0,0500(2)
C5	0,4369(9)	1,0255(7)	0,0713(5)	0,0570(3)
F6	0,5283(6)	1,0466(5)	0,0821(5)	0,0950(3)
O6	0,4380(6)	0,8375(4)	0,2439(3)	0,0430(2)
C6	0,3762(11)	1,0921(7)	0,0862(5)	0,0590(3)
F7	0,4141(8)	1,0189(5)	0,0204(3)	0,0920(3)
O7	0,6211(6)	0,6954(5)	0,1925(3)	0,0540(2)
C7	0,5030(7)	0,8745(6)	0,2263(4)	0,0380(2)
F8	0,3991(7)	1,1586(5)	0,0648(4)	0,0890(3)
O8	0,5450(6)	0,6954(5)	0,2592(3)	0,0510(2)
C8	0,5260(9)	0,9545(6)	0,2500(4)	0,0470(3)
F9	0,2835(6)	1,0808(5)	0,0692(4)	0,0780(2)

8 Anhang

O9	0,4909(6)	0,6246(4)	0,1129(3)	0,0440(2)
C9	0,6210(9)	0,9555(8)	0,2884(5)	0,0540(3)
F10	0,3885(8)	1,1020(5)	0,1349(3)	0,0910(3)
O10	0,4450(5)	0,5938(4)	0,1863(3)	0,0420(2)
C10	0,6178(7)	0,6853(7)	0,2364(5)	0,0520(3)
F11	0,5366(6)	1,0073(4)	0,2139(3)	0,0700(2)
O11	0,1063(6)	0,7760(4)	0,1528(3)	0,0440(2)
C11	0,7078(9)	0,6437(8)	0,2644(6)	0,1460(8)
F12	0,4584(5)	0,9820(4)	0,2745(3)	0,0580(2)
O12	0,2333(5)	0,7868(4)	0,2125(3)	0,0450(2)
C12	0,7382(12)	0,6743(12)	0,3177(6)	0,1880(8)
F13	0,6944(6)	0,9380(6)	0,2669(3)	0,0790(2)
O13	0,2174(5)	0,6926(4)	0,0864(3)	0,0420(2)
C13	0,4673(8)	0,5801(7)	0,1442(4)	0,0420(3)
F14	0,6359(6)	1,0259(5)	0,3092(3)	0,0770(2)
O14	0,2451(5)	0,6377(4)	0,1639(3)	0,0430(2)
C14	0,4728(9)	0,4914(7)	0,1324(5)	0,0510(3)
F15	0,6148(6)	0,9039(5)	0,3237(3)	0,0780(3)
O15	0,3900(5)	0,7597(4)	0,1506(2)	0,0310(1)
C15	0,5548(11)	0,4470(8)	0,1627(6)	0,0670(4)
F16	0,7823(8)	0,6694(11)	0,2441(6)	0,1600(6)
O16	0,6911(6)	0,8441(6)	0,1198(3)	0,0600(2)
C16	0,1460(8)	0,7806(6)	0,1971(4)	0,0400(2)
F17	0,6954(10)	0,5675(7)	0,2738(6)	0,1400(5)
O17	0,8424(7)	0,9432(7)	0,1068(5)	0,0840(3)
C17	0,0773(9)	0,7793(8)	0,2364(5)	0,0510(3)
F18	0,7406(11)	0,7487(8)	0,3062(7)	0,1740(6)
O18	0,6503(6)	0,6895(5)	0,0680(3)	0,0570(2)
C18	0,0404(11)	0,6994(10)	0,2449(6)	0,0700(4)
F19	0,8191(9)	0,6365(9)	0,3329(6)	0,1550(5)
O19	0,7761(10)	0,5875(8)	0,0278(6)	0,1050(4)
C19	0,2148(7)	0,6367(6)	0,1182(4)	0,0360(2)
F20	0,6713(7)	0,6392(8)	0,3370(6)	0,1330(5)
O20	0,1099(5)	0,8621(4)	0,0495(3)	0,0460(2)

8 Anhang

C20	0,1737(10)	0,5605(7)	0,0941(5)	0,0560(3)
F21	0,3916(6)	0,4547(4)	0,1421(3)	0,0690(2)
O21	-0,0174(6)	0,8812(5)	-0,0415(3)	0,0530(2)
C21	0,0673(15)	0,5673(10)	0,0701(8)	0,0940(7)
F22	0,4768(7)	0,4798(4)	0,0843(3)	0,0740(2)
O22	0,1802(5)	0,9375(4)	0,1707(3)	0,0410(2)
F23	0,5552(8)	0,3725(5)	0,1494(4)	0,1020(3)
O23	0,3541(5)	0,5749(4)	0,2758(3)	0,0430(2)
F24	0,5517(8)	0,4502(6)	0,2114(3)	0,0910(3)
O24	0,3958(6)	0,7341(4)	0,3230(3)	0,0440(2)
F25	0,6362(6)	0,4794(6)	0,1553(5)	0,0950(3)
O25	0,3696(7)	0,8205(5)	0,4088(3)	0,0570(2)
F26	0,0043(6)	0,8266(5)	0,2224(3)	0,0690(2)
C26	0,7239(12)	0,6469(12)	0,0987(6)	0,0880(6)
F27	0,1235(6)	0,8079(5)	0,2812(3)	0,0630(2)
C27	0,8024(13)	0,6308(15)	0,0725(8)	0,1050(7)
F28	0,1190(7)	0,6498(5)	0,2564(4)	0,0850(3)
C28	0,7057(13)	0,6291(14)	-0,0027(7)	0,1000(6)
F29	-0,0048(7)	0,6978(6)	0,2841(4)	0,0910(3)
C29	0,6234(13)	0,6463(13)	0,0209(7)	0,0990(6)
F30	-0,0132(8)	0,6725(6)	0,2052(4)	0,0980(3)
C30	0,1204(10)	0,9264(7)	0,0149(5)	0,0560(3)
F31	0,2222(11)	0,5359(6)	0,0582(5)	0,1250(5)
C31	0,0791(9)	0,9016(7)	-0,0375(4)	0,0520(3)
F32	0,1792(7)	0,5030(4)	0,1279(3)	0,0910(3)
C32	-0,0276(11)	0,8181(9)	-0,0082(5)	0,0640(4)
F33	0,0578(9)	0,6124(7)	0,0316(5)	0,1150(4)
C33	0,0138(9)	0,8394(9)	0,0448(4)	0,0540(3)
F34	0,0308(8)	0,4991(6)	0,0563(4)	0,1010(3)
C34	0,1147(8)	0,9968(7)	0,1488(4)	0,0470(3)
F35	0,0247(9)	0,6000(11)	0,1044(8)	0,1750(7)
C35	0,2521(8)	0,9725(7)	0,2080(4)	0,0440(3)
C36	0,2931(9)	0,5140(6)	0,2525(4)	0,0460(3)
C37	0,4276(8)	0,5405(6)	0,3123(4)	0,0440(3)

8 Anhang

C38	0,3155(10)	0,7191(7)	0,3471(5)	0,0530(3)
C39	0,2911(11)	0,7958(8)	0,3720(6)	0,0620(3)
C40	0,4471(9)	0,8348(7)	0,3838(4)	0,0500(3)
C41	0,4760(8)	0,7620(6)	0,3575(4)	0,0450(3)
C22A	0,779(2)	0,843(2)	0,1557(12)	0,0510(9)
C23A	0,819(3)	0,929(2)	0,1609(15)	0,0620(11)
C24A	0,750(3)	0,946(3)	0,0766(17)	0,0770(14)
C25A	0,719(5)	0,863(4)	0,071(2)	0,0710(17)
C22B	0,739(4)	0,892(3)	0,1576(14)	0,1010(15)
C23B	0,841(3)	0,892(3)	0,1478(19)	0,1090(18)
C24B	0,784(2)	0,897(3)	0,0635(12)	0,0840(14)
C25B	0,689(4)	0,891(4)	0,076(3)	0,0860(19)
H26A	0,6978	0,5968	0,1091	0,1060
H26B	0,7472	0,6777	0,1294	0,1060
H27A	0,8309	0,6813	0,0644	0,1270
H27B	0,8518	0,6012	0,0951	0,1270
H28A	0,6846	0,5986	-0,0337	0,1200
H28B	0,7330	0,6792	-0,0124	0,1200
H29A	0,5919	0,5965	0,0277	0,1190
H29B	0,5772	0,6779	-0,0024	0,1190
H30A	0,1886	0,9397	0,0167	0,0670
H30B	0,0867	0,9737	0,0243	0,0670
H31A	0,0857	0,9450	-0,061	0,0620
H31B	0,1152	0,8560	-0,0472	0,0620
H32A	0,0053	0,7710	-0,0184	0,0760
H32B	-0,0959	0,8052	-0,0102	0,0760
H33A	-0,0235	0,8831	0,0560	0,0650
H33B	0,0086	0,7938	0,0669	0,0650
H34A	0,0630	0,9719	0,1249	0,0570
H34B	0,1483	1,0342	0,1297	0,0570
H35A	0,2899	1,0105	0,1917	0,0530
H35B	0,2958	0,9312	0,2239	0,0530
H36A	0,3305	0,4761	0,2358	0,0550
H36B	0,2430	0,5368	0,2267	0,0550

8 Anhang

H37A	0,4701	0,5824	0,3286	0,0530
H37B	0,4663	0,5041	0,2953	0,0530
H38A	0,3309	0,6774	0,3727	0,0640
H38B	0,2605	0,7015	0,3222	0,0640
H39A	0,2761	0,8372	0,3462	0,0740
H39B	0,2342	0,7878	0,3881	0,0740
H40A	0,5020	0,8534	0,4083	0,0600
H40B	0,4298	0,8770	0,3587	0,0600
H41A	0,5291	0,7747	0,3394	0,0540
H41B	0,4980	0,7207	0,3826	0,0540
H22A	0,8254	0,8071	0,1440	0,0610
H22B	0,7659	0,8236	0,1886	0,0610
H23A	0,7706	0,9668	0,1690	0,0750
H23B	0,8768	0,9327	0,1868	0,0750
H24A	0,7534	0,9702	0,0435	0,0930
H24B	0,7057	0,9774	0,0934	0,0930
H25A	0,6641	0,8576	0,0433	0,0850
H25B	0,7714	0,8290	0,0640	0,0850
H22A	0,7357	0,8702	0,1912	0,1210
H22B	0,7126	0,9458	0,1554	0,1210
H23A	0,8849	0,9110	0,1777	0,1310
H23B	0,8605	0,8385	0,1395	0,1310
H24A	0,7824	0,9257	0,0314	0,1010
H24B	0,8121	0,8446	0,0604	0,1010
H25A	0,6642	0,9435	0,0813	0,1040
H25B	0,6465	0,8659	0,0474	0,1040

^a Äquivalente isotrope U -Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

^b Betreffend Wasserstoff-Atome.

Tabelle 65: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von **8**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Bi1	0,0330(1)	0,0420(1)	0,0330(1)	0,0020(1)	0,0020(1)	-0,0010(1)
F1	0,0630(5)	0,1200(7)	0,0430(4)	-0,0080(4)	0,0210(4)	0,0090(5)
O1	0,0500(5)	0,0540(4)	0,0280(4)	-0,0080(3)	0,0000(3)	0,0100(4)
C1	0,0520(7)	0,0510(6)	0,0190(5)	-0,0060(4)	0,0090(5)	-0,0090(5)
Bi2	0,0340(1)	0,0310(1)	0,0260(1)	0,0010(1)	-0,0010(1)	0,0010(1)
F2	0,0910(6)	0,1380(8)	0,0320(4)	0,0160(5)	-0,0010(4)	0,0470(6)
O2	0,0430(4)	0,0490(4)	0,0290(4)	0,0020(3)	0,0030(3)	0,0010(3)
C2	0,0560(7)	0,0900(9)	0,0240(6)	-0,0110(6)	0,0030(5)	0,0100(7)
Bi3	0,0380(1)	0,0300(1)	0,0260(1)	0,0020(1)	0,0000(1)	0,0010(1)
F3	0,0950(7)	0,1950(11)	0,0700(6)	-0,0700(7)	0,0060(5)	-0,0170(7)
O3	0,0490(5)	0,0540(5)	0,0410(4)	0,0030(4)	0,0010(4)	0,0020(4)
C3	0,0650(10)	0,1420(18)	0,0590(10)	-0,0520(11)	0,0080(8)	-0,0080(11)
F4	0,1000(5)	0,1200(5)	0,1020(5)	-0,0200(4)	0,0190(4)	-0,0180(4)
O4	0,0600(5)	0,0380(4)	0,0550(5)	0,0000(4)	0,0190(4)	-0,0100(3)
C4	0,0490(6)	0,0460(6)	0,0280(5)	-0,0060(5)	0,0050(5)	-0,0030(5)
F5	0,1720(13)	0,0770(7)	0,1370(11)	-0,0370(7)	-0,0200(10)	-0,0170(8)
O5	0,0520(5)	0,0550(5)	0,0430(4)	-0,0130(4)	0,0070(4)	-0,0150(4)
C5	0,0560(8)	0,0500(7)	0,0670(9)	0,0140(6)	0,0120(6)	-0,0040(6)
F6	0,0630(5)	0,0570(5)	0,1660(10)	0,0290(5)	0,0200(6)	-0,0100(4)
O6	0,0540(5)	0,0380(4)	0,0330(4)	-0,0030(3)	-0,0030(3)	-0,0050(3)
C6	0,0790(10)	0,0470(7)	0,0540(8)	0,0170(6)	0,0220(7)	-0,0010(6)
F7	0,1540(9)	0,0800(6)	0,0520(5)	0,0210(4)	0,0420(6)	0,0350(6)
O7	0,0420(4)	0,0700(5)	0,0440(5)	0,0040(4)	-0,0060(4)	0,0060(4)
C7	0,0440(6)	0,0350(5)	0,0300(5)	0,0110(4)	-0,0040(4)	-0,0080(4)
F8	0,1150(8)	0,0430(4)	0,1160(8)	0,0240(5)	0,0470(6)	0,0040(4)
O8	0,0500(5)	0,0650(5)	0,0350(4)	0,0020(4)	-0,0070(4)	0,0110(4)
C8	0,0630(7)	0,0380(6)	0,0370(6)	0,0160(5)	-0,0040(5)	-0,0040(5)
F9	0,0550(5)	0,0790(5)	0,0990(7)	0,0080(5)	0,0100(4)	0,0110(4)
O9	0,0500(4)	0,0390(4)	0,0420(4)	0,0010(4)	0,0080(3)	0,0040(3)
C9	0,0540(7)	0,0570(7)	0,0450(7)	-0,0040(6)	-0,0070(6)	-0,0130(6)
F10	0,1510(10)	0,0610(5)	0,0610(5)	-0,0100(4)	0,0160(6)	-0,0180(5)

8 Anhang

O10	0,0520(4)	0,0350(4)	0,0390(4)	-0,0030(3)	0,0070(3)	0,0040(3)
C10	0,0370(6)	0,0650(8)	0,0490(8)	0,0040(6)	-0,0070(5)	0,0040(5)
F11	0,1050(6)	0,0420(4)	0,0540(4)	0,0100(3)	-0,0160(4)	-0,0130(4)
O11	0,0520(5)	0,0480(4)	0,0320(4)	0,0020(3)	0,0060(3)	-0,0030(3)
C11	0,1120(15)	0,1510(15)	0,1660(14)	0,0380(10)	-0,0070(11)	-0,0530(11)
F12	0,0600(4)	0,0490(4)	0,0620(4)	-0,0210(3)	0,0010(3)	-0,0050(3)
O12	0,0400(4)	0,0430(4)	0,0510(5)	-0,0010(4)	0,0040(3)	0,0030(3)
C12	0,1550(13)	0,1750(12)	0,2190(17)	-0,0030(11)	-0,0160(10)	0,0200(10)
F13	0,0530(5)	0,1020(6)	0,0770(6)	-0,0240(5)	-0,0050(4)	-0,0120(4)
O13	0,0470(4)	0,0400(4)	0,0340(4)	-0,0020(3)	-0,0070(3)	-0,0020(3)
C13	0,0390(6)	0,0460(6)	0,0370(6)	-0,0110(5)	-0,0020(5)	0,0060(5)
F14	0,0780(5)	0,0640(5)	0,0770(6)	-0,0230(4)	-0,0210(4)	-0,0220(4)
O14	0,0520(4)	0,0390(4)	0,0340(4)	0,0030(3)	-0,0040(3)	-0,0040(3)
C14	0,0650(8)	0,0440(6)	0,0510(7)	-0,0060(5)	0,0280(6)	-0,0010(5)
F15	0,0790(5)	0,0790(5)	0,0600(5)	0,0180(4)	-0,0310(4)	-0,0180(4)
O15	0,0350(3)	0,0310(3)	0,0260(3)	0,0040(3)	0,0030(3)	-0,0020(3)
C15	0,0800(10)	0,0440(7)	0,0810(11)	0,0080(7)	0,0220(8)	0,0140(7)
F16	0,1510(7)	0,1810(7)	0,1500(7)	0,0090(5)	0,0280(5)	0,0080(5)
O16	0,0510(5)	0,0740(6)	0,0540(5)	0,0090(5)	0,0110(4)	-0,0130(4)
C16	0,0420(6)	0,0330(5)	0,0470(7)	0,0050(5)	0,0150(5)	0,0010(4)
F17	0,1370(6)	0,1260(6)	0,1480(6)	-0,0030(5)	-0,0050(4)	0,0150(4)
O17	0,0590(6)	0,0920(8)	0,1020(9)	0,0360(7)	0,0100(6)	-0,0180(5)
C17	0,0470(7)	0,0640(7)	0,0420(6)	-0,0040(6)	0,0030(5)	0,0080(6)
F18	0,1320(10)	0,1470(9)	0,2080(12)	-0,0160(8)	-0,0790(9)	-0,0150(7)
O18	0,0470(5)	0,0700(6)	0,0560(5)	0,0000(4)	0,0140(4)	0,0130(4)
C18	0,0560(8)	0,0850(10)	0,0720(10)	0,0100(8)	0,0200(7)	-0,0190(7)
F19	0,1440(6)	0,1750(6)	0,1430(6)	0,0000(5)	0,0100(4)	0,0230(4)
O19	0,0950(9)	0,1180(10)	0,1080(11)	-0,0140(9)	0,0310(8)	0,0370(8)
C19	0,0440(6)	0,0280(5)	0,0360(6)	0,0040(4)	0,0010(4)	-0,0010(4)
F20	0,0730(6)	0,1560(10)	0,1620(11)	0,0580(9)	-0,0100(7)	0,0050(7)
O20	0,0450(4)	0,0490(4)	0,0400(4)	0,0060(3)	-0,0060(3)	0,0000(3)
C20	0,0790(9)	0,0370(6)	0,0440(7)	-0,0050(5)	-0,0150(6)	-0,0090(6)
F21	0,0670(5)	0,0470(4)	0,0970(6)	-0,0130(4)	0,0220(4)	-0,0120(3)
O21	0,0490(5)	0,0690(5)	0,0370(4)	-0,0010(4)	-0,0100(3)	0,0030(4)

8 Anhang

C21	0,1000(14)	0,0620(9)	0,0980(13)	0,0060(9)	-0,0470(11)	-0,0360(9)
F22	0,1180(7)	0,0540(4)	0,0500(4)	-0,0140(4)	0,0200(4)	0,0020(4)
O22	0,0500(4)	0,0290(3)	0,0390(4)	-0,0060(3)	-0,0020(3)	-0,0010(3)
F23	0,1350(9)	0,0460(5)	0,1320(9)	0,0050(5)	0,0470(7)	0,0380(5)
O23	0,0480(4)	0,0400(4)	0,0410(4)	0,0030(3)	0,0030(3)	-0,0030(3)
F24	0,1250(8)	0,0810(6)	0,0630(6)	0,0170(5)	0,0060(5)	0,0380(6)
O24	0,0560(5)	0,0420(4)	0,0320(4)	-0,0040(3)	0,0050(3)	-0,0100(3)
F25	0,0530(5)	0,0820(6)	0,1520(10)	0,0290(6)	0,0210(5)	0,0180(4)
O25	0,0680(6)	0,0600(5)	0,0420(5)	-0,0120(4)	0,0070(4)	0,0050(4)
F26	0,0600(5)	0,0730(5)	0,0750(5)	0,0090(4)	0,0100(4)	0,0300(4)
C26	0,0700(10)	0,1300(15)	0,0650(10)	0,0380(10)	0,0110(8)	0,0370(10)
F27	0,0700(5)	0,0810(5)	0,0380(4)	-0,0120(3)	0,0040(3)	0,0010(4)
C27	0,0670(11)	0,160(2)	0,0910(14)	0,0140(14)	0,0100(10)	0,0270(12)
F28	0,0950(7)	0,0590(5)	0,1030(7)	0,0250(5)	0,0250(5)	0,0130(4)
C28	0,0810(12)	0,1420(17)	0,0770(11)	-0,0330(12)	0,0150(9)	0,0430(12)
F29	0,0900(7)	0,1170(8)	0,0760(6)	0,0270(6)	0,0380(5)	-0,0110(5)
C29	0,0770(11)	0,1370(17)	0,0810(12)	-0,0480(12)	0,0060(9)	0,0220(11)
F30	0,1180(8)	0,0920(7)	0,0800(6)	-0,0020(5)	0,0050(6)	-0,0540(6)
C30	0,0580(7)	0,0550(7)	0,0470(7)	0,0040(6)	-0,0170(6)	0,0010(6)
F31	0,1910(13)	0,0690(6)	0,1260(10)	-0,0510(6)	0,0600(9)	-0,0060(7)
C31	0,0680(8)	0,0500(6)	0,0370(6)	0,0100(5)	0,0050(5)	0,0050(6)
F32	0,1210(8)	0,0450(4)	0,0860(6)	0,0150(4)	-0,0460(5)	-0,0260(4)
C32	0,0660(9)	0,0790(9)	0,0430(7)	-0,0080(7)	-0,0010(6)	-0,0140(7)
F33	0,1140(5)	0,1030(5)	0,1160(5)	0,0130(4)	-0,0200(4)	-0,0190(4)
C33	0,0510(7)	0,0740(8)	0,0350(6)	-0,0060(6)	-0,0020(5)	-0,0080(6)
F34	0,1040(5)	0,0880(4)	0,0980(5)	0,0070(4)	-0,0170(4)	-0,0260(4)
C34	0,0510(6)	0,0450(6)	0,0390(6)	-0,0020(5)	-0,0110(5)	0,0080(5)
F35	0,0730(8)	0,1990(13)	0,2460(15)	-0,0730(12)	0,0040(9)	-0,0350(8)
C35	0,0390(6)	0,0490(6)	0,0420(6)	-0,0130(5)	-0,0040(5)	0,0070(5)
C36	0,0580(7)	0,0350(5)	0,0420(6)	0,0010(5)	0,0030(5)	0,0000(5)
C37	0,0500(6)	0,0400(6)	0,0420(6)	0,0090(5)	0,0020(5)	-0,0060(5)
C38	0,0700(8)	0,0490(6)	0,0420(7)	0,0010(5)	0,0130(6)	-0,0150(6)
C39	0,0680(9)	0,0540(7)	0,0620(9)	-0,0170(6)	0,0090(7)	0,0050(6)
C40	0,0570(7)	0,0570(7)	0,0340(6)	-0,0030(5)	-0,0020(5)	-0,0040(6)

8 Anhang

C41	0,0460(6)	0,0450(6)	0,0380(6)	0,0040(5)	-0,0060(5)	0,0000(5)
C22A	0,0420(16)	0,060(2)	0,0520(17)	-0,0040(14)	-0,0010(12)	-0,0300(14)
C23A	0,080(2)	0,060(2)	0,050(2)	0,0220(17)	0,0070(16)	-0,0270(19)
C24A	0,0360(18)	0,100(3)	0,090(3)	0,060(2)	0,0010(17)	0,0030(19)
C25A	0,100(5)	0,080(3)	0,0360(17)	-0,020(2)	0,030(3)	-0,040(3)
C22B	0,130(3)	0,110(3)	0,070(2)	-0,040(2)	0,040(2)	-0,040(3)
C23B	0,080(3)	0,120(4)	0,110(3)	-0,040(3)	-0,040(2)	-0,020(3)
C24B	0,0210(14)	0,160(4)	0,0680(19)	0,040(2)	-0,0020(12)	-0,0100(19)
C25B	0,040(2)	0,130(5)	0,090(4)	0,010(3)	0,0230(18)	-0,010(2)

8.9 Anhang zu $\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_3 \cdot 1,5(1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (**9**)Tabelle 66: Atomortskoordinaten und isotrope oder äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [\AA^2] von **9**.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}^a/U_{\text{iso}}^b$
Sb1	0,4322(1)	0,3171(1)	0,7786(1)	0,0230(1)
F1	0,2930(1)	0,2858(2)	0,4732(2)	0,0520(1)
O1	0,3666(1)	0,2808(2)	0,6459(1)	0,0310(1)
C1	0,3856(1)	0,2335(3)	0,6037(2)	0,0300(1)
F2	0,3593(1)	0,2281(2)	0,4569(2)	0,0550(1)
O2	0,4352(1)	0,2051(2)	0,6342(2)	0,0400(1)
C2	0,3378(2)	0,2100(3)	0,5045(2)	0,0360(1)
F3	0,2943(1)	0,0595(2)	0,5346(2)	0,0600(1)
O3	0,4085(1)	0,4913(2)	0,7340(1)	0,0290(1)
C3	0,3148(2)	0,0822(4)	0,4872(3)	0,0510(1)
F4	0,2738(2)	0,0655(3)	0,4029(2)	0,0920(1)
O4	0,4464(1)	0,4777(2)	0,6558(2)	0,0360(1)
C4	0,4217(1)	0,5310(3)	0,6820(2)	0,0270(1)
F5	0,3571(2)	0,0055(2)	0,5116(2)	0,0800(1)
O5	0,3631(1)	0,3248(2)	0,7841(2)	0,0290(1)
C5	0,4033(2)	0,6626(3)	0,6563(2)	0,0320(1)
F6	0,4378(1)	0,7312(2)	0,7293(2)	0,0510(1)
O6	0,4094(1)	0,2362(2)	0,9185(2)	0,0350(1)
C6	0,3402(2)	0,6886(3)	0,6205(3)	0,0430(1)
F7	0,4116(1)	0,6975(2)	0,5950(2)	0,0470(1)
O7	0,4165(1)	0,0910(2)	0,7803(2)	0,0350(1)
C7	0,3683(1)	0,2832(3)	0,8546(2)	0,0280(1)
F8	0,3319(1)	0,6825(2)	0,6833(2)	0,0630(1)
O8	0,4310(2)	-0,1295(3)	0,8662(2)	0,0570(1)
C8	0,3115(2)	0,3017(4)	0,8465(3)	0,0370(1)
F9	0,3255(1)	0,7979(2)	0,5859(2)	0,0660(1)
O9	0,4716(1)	0,4435(2)	0,9162(1)	0,0270(1)
C9	0,3013(2)	0,4308(4)	0,8604(3)	0,0470(1)

F10	0,3063(1)	0,6105(2)	0,5575(2)	0,0600(1)
C10	0,4632(2)	0,0110(3)	0,8043(3)	0,0460(1)
F11	0,2657(1)	0,2666(3)	0,7661(2)	0,0600(1)
C11	0,4787(2)	-0,0630(4)	0,8829(3)	0,0600(1)
F12	0,3122(1)	0,2351(2)	0,9075(2)	0,0510(1)
C12	0,3840(2)	-0,0512(4)	0,8399(3)	0,0530(1)
F13	0,3470(1)	0,4720(2)	0,9365(2)	0,0600(1)
C13	0,3679(2)	0,0220(3)	0,7614(3)	0,0400(1)
F14	0,2564(1)	0,4399(3)	0,8644(2)	0,0710(1)
C14	0,4722(2)	0,5733(3)	0,9237(2)	0,0300(1)
F15	0,2918(2)	0,5001(3)	0,7956(2)	0,0900(1)
C15	0,5234(1)	0,3931(3)	0,9935(2)	0,0280(1)
H10A	0,4973	0,0578	0,8188	0,0550
H10B	0,4515	-0,0422	0,7537	0,0550
H11A	0,5104	-0,1186	0,8982	0,0720
H11B	0,4928	-0,0097	0,9344	0,0720
H12A	0,3948	0,0027	0,8898	0,0640
H12B	0,3501	-0,099	0,8255	0,0640
H13A	0,3546	-0,0314	0,7102	0,0480
H13B	0,3356	0,0764	0,7454	0,0480
H14A	0,4363	0,6072	0,8710	0,0350
H14B	0,5055	0,6069	0,9264	0,0350
H15A	0,5577	0,4233	0,9978	0,0330
H15B	0,5225	0,3048	0,9879	0,0330

^a Äquivalente isotrope U -Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

^b Betreffend Wasserstoff-Atome.

Tabelle 67: Atomauslenkungsparameter [\AA^2] von **9**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Sb1	0,0250(1)	0,0230(1)	0,0250(1)	-0,0020(1)	0,0160(1)	-0,0010(1)
F1	0,0480(1)	0,0570(1)	0,0360(1)	0,0060(1)	0,0150(1)	0,0100(1)
O1	0,0310(1)	0,0360(1)	0,0280(1)	-0,0060(1)	0,0190(1)	-0,0020(1)

8 Anhang

C1	0,0360(2)	0,0240(2)	0,0330(2)	-0,0030(1)	0,0220(2)	-0,0030(1)
F2	0,0760(2)	0,0630(2)	0,0440(1)	-0,0090(1)	0,0450(1)	-0,0190(1)
O2	0,0340(1)	0,0410(1)	0,0460(1)	-0,0060(1)	0,0230(1)	0,0040(1)
C2	0,0440(2)	0,0380(2)	0,0310(2)	-0,0040(2)	0,0240(2)	-0,0050(2)
F3	0,0690(2)	0,0610(2)	0,0610(1)	-0,0060(1)	0,0430(1)	-0,0260(1)
O3	0,0380(1)	0,0260(1)	0,0290(1)	0,0000(1)	0,0220(1)	0,0010(1)
C3	0,0650(3)	0,0490(2)	0,0420(2)	-0,0140(2)	0,0330(2)	-0,0200(2)
F4	0,1140(3)	0,0910(2)	0,0410(1)	-0,0310(2)	0,0280(2)	-0,0600(2)
O4	0,0420(1)	0,0340(1)	0,0400(1)	-0,0010(1)	0,0290(1)	0,0020(1)
C4	0,0280(2)	0,0280(2)	0,0230(1)	-0,0020(1)	0,0130(1)	-0,0030(1)
F5	0,1130(2)	0,0360(1)	0,1110(2)	-0,0210(2)	0,0770(2)	-0,0080(2)
O5	0,0270(1)	0,0350(1)	0,0280(1)	0,0000(1)	0,0180(1)	0,0000(1)
C5	0,0400(2)	0,0260(2)	0,0310(2)	-0,0010(1)	0,0210(2)	-0,0030(1)
F6	0,0610(1)	0,0320(1)	0,0470(1)	-0,0120(1)	0,0240(1)	-0,0100(1)
O6	0,0360(1)	0,0380(1)	0,0340(1)	0,0040(1)	0,0210(1)	0,0020(1)
C6	0,0470(2)	0,0390(2)	0,0440(2)	0,0100(2)	0,0270(2)	0,0110(2)
F7	0,0580(2)	0,0440(1)	0,0510(1)	0,0150(1)	0,0380(1)	0,0030(1)
O7	0,0370(1)	0,0260(1)	0,0500(1)	-0,0050(1)	0,0300(1)	-0,0070(1)
C7	0,0290(2)	0,0280(2)	0,0300(2)	-0,0050(1)	0,0180(1)	-0,0030(1)
F8	0,0730(2)	0,0690(2)	0,0760(2)	0,0220(1)	0,0590(2)	0,0280(1)
O8	0,0790(2)	0,0400(2)	0,0700(2)	0,0180(1)	0,0540(2)	0,0120(2)
C8	0,0290(2)	0,0540(2)	0,0340(2)	-0,0010(2)	0,0210(2)	-0,0040(2)
F9	0,0800(2)	0,0470(1)	0,0760(2)	0,0280(1)	0,0490(2)	0,0320(1)
O9	0,0300(1)	0,0230(1)	0,0230(1)	-0,0030(1)	0,0120(1)	0,0010(1)
C9	0,0400(2)	0,0630(3)	0,0460(2)	0,0100(2)	0,0300(2)	0,0170(2)
F10	0,0360(1)	0,0650(2)	0,0590(1)	0,0000(1)	0,0170(1)	0,0000(1)
C10	0,0440(2)	0,0320(2)	0,0770(3)	-0,0080(2)	0,0430(2)	-0,0060(2)
F11	0,0320(1)	0,1010(2)	0,0460(1)	-0,0180(1)	0,0210(1)	-0,0190(1)
C11	0,0500(2)	0,0540(3)	0,0610(3)	0,0050(2)	0,0240(2)	0,0130(2)
F12	0,0560(1)	0,0610(2)	0,0570(1)	0,0060(1)	0,0440(1)	-0,0090(1)
C12	0,0690(3)	0,0450(2)	0,0730(3)	0,0080(2)	0,0570(3)	-0,0010(2)
F13	0,0450(1)	0,0540(2)	0,0780(2)	-0,0200(1)	0,0340(1)	-0,0010(1)
C13	0,0340(2)	0,0360(2)	0,0520(2)	-0,0040(2)	0,0260(2)	-0,0100(2)
F14	0,0400(1)	0,1110(2)	0,0710(2)	-0,0070(2)	0,0360(1)	0,0190(1)

8 Anhang

C14	0,0380(2)	0,0210(2)	0,0290(2)	0,0000(1)	0,0200(1)	0,0010(1)
F15	0,1300(3)	0,0770(2)	0,1000(2)	0,0470(2)	0,0890(2)	0,0590(2)
C15	0,0280(2)	0,0240(2)	0,0280(2)	-0,0040(1)	0,0140(1)	0,0010(1)

Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Walter Frank für die Themenstellung, den gewährten Freiraum und für die Unterstützung während der Promotion bedanken.

Herrn Prof. Dr. Christian Ganter danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Mein Dank gilt zudem allen ehemaligen und aktuellen Kollegen im Arbeitskreis. Besonders erwähnen möchte ich meine Freunde Dennis Mo und Julian Rechmann, die mich die ganze Promotion über begleitet haben. Danke für die schönen und die zahlreichen Diskussionen und für den Spaß. Außerdem danke ich meinen Bürokollegen Dr. Thomas Trella und Dr. Martin van Megen für die hilfreichen Diskussionen und die angenehme Zeit im Büro. Ebenso danke ich Daniel Czajkowski und Johannes Merkelbach für die angenehme Atmosphäre im Büro.

Mein herzlicher Dank gilt Frau Eleonore Hammes für die Aufnahme von Schwingungsspektren und die Durchführung von Röntgenbeugungsexperimenten.

Ich danke Herrn Dr. Guido Reiß für die Durchführung von Röntgenbeugungsexperimenten und die vielen fachlichen Hilfestellungen.

Herrn Peter Roloff danke ich für die Elementaranalysen, die Diskussionen sowie die Bereitstellung der benötigten Laborausstattung.

Außerdem bedanke ich mich ganz herzlich bei allen, die mich während der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben und bei dessen Fertigstellung geholfen haben.

Zum Schluss gilt ein herzlicher Dank meiner ganzen Familie und meiner Freundin.

Ich versichere an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist.

Düsseldorf, den 22.12.2017

Artem Davydov