Chemie und Koordinationschemie von Bismut(III)-trichloracetat und verwandten Verbindungen

Inaugural-Dissertation

zur

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

> vorgelegt von Joshy Parookkaran

Düsseldorf 2007

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

Referent:Prof. Dr. W. FrankKoreferent:Prof. Dr. C. Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 24.01.2008

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von März 2004 bis März 2007 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Leitung von Prof. Dr. W. Frank durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis		
Einleitung	1	
Zur Herstellung von Bismut(III)-trichloracetat (1)	1	
Decarboxylierung von Metall-trichloracetaten	2	
Dreikernige oxo-zentrierte Carboxylate	3	
Trifluoracetate von Elementen der 15. Gruppe	5	
Trifluoracetate von Phosphor, Arsen und Antimon	5	
Trifluoracetate von Bismut	6	
π-Aren-Komplexe	8	
Supramolekulare Aspekte der Festkörperassoziation	10	
π -Elektronen und ihre Sonderrolle	11	
Problemstellung	12	
Eigene Ergebnisse	13	
Synthese und Eigenschaften von Bi(O ₂ CCCl ₃) ₃ (1)	13	
Synthese, Eigenschaften und Kristallstruktur von	16	
$[(C_7H_8)_2Bi_3O(O_2CCCl_3)_7]_2 \cdot 2C_7H_8$ (2)		
Herstellung und Charakterisierung	16	
Kristallstruktur	17	
Synthese und Kristallstruktur von	23	
$[(C_7H_8)_2Bi_3O(O_2CCCl_3)_6(O_2CCCl_2H)]_2 \cdot C_7H_8$ (3)		
Herstellung	23	
Kristallstruktur	23	
Synthese, Eigenschaften und Kristallstruktur von	30	
$[(C_8H_{10})_2Bi_3O(O_2CCCl_3)_7]_2 \cdot 2C_8H_{10}$ (4)		
Herstellung und Charakterisierung	30	
Kristallstruktur	30	
Synthese, Eigenschaften und Kristallstruktur von	36	
$BiCl_2(O_2CCCl_3) \cdot C_8H_{10}$ (5)		
	InhaltsverzeichnisEinleitungZur Herstellung von Bismut(III)-trichloracetat (1)Decarboxylierung von Metall-trichloracetatenDreikernige oxo-zentrierte CarboxylateTrifluoracetate von Elementen der 15. GruppeTrifluoracetate von Bismut π -Aren-KomplexeSupramolekulare Aspekte der Festkörperassoziation π -Elektronen und ihre SonderrolleProblemstellungSynthese und Eigenschaften von Bi(O ₂ CCCl ₃) ₃ (1)Synthese und Eigenschaften von Bi(O ₂ CCCl ₃) ₃ (1)Synthese und Eigenschaften von Bi(O ₂ CCCl ₃) ₃ (1)Synthese und Eigenschaften von Bi(O ₂ CCCl ₃) ₃ (1)Synthese und Eigenschaften von Bi(O ₂ CCCl ₃) ₃ (1)Herstellung und CharakterisierungKristallstruktur[(C ₁ H ₃) ₂ Bi ₃ O(O ₂ CCCl ₃) ₇] ₂ · 2C ₂ H ₈ (2)HerstellungKristallstrukturSynthese, Eigenschaften und Kristallstruktur von[(C ₂ H ₁₀) ₂ Bi ₃ O(O ₂ CCCl ₃) ₇] ₂ · 2C ₈ H ₁₀ (4)HerstellungKristallstrukturSynthese, Eigenschaften und Kristallstruktur von[(C ₈ H ₁₀) ₂ Bi ₃ O(O ₂ CCCl ₃) ₇] ₂ · 2C ₈ H ₁₀ (4)HerstellungKristallstrukturSynthese, Eigenschaften und Kristallstruktur von[(C ₈ H ₁₀) ₂ Bi ₃ O(O ₂ CCCl ₃) ₇] ₂ · 2C ₈ H ₁₀ (4)Herstellung und CharakterisierungKristallstrukturSynthese, Eigenschaften und Kristallstruktur von[(C ₂ CCCl ₃) · C ₈ H ₁₀ (5)	

3.5.1	Herstellung und Charakterisierung	36
3.5.2	Kristallstruktur	36
3.6	Synthese, Eigenschaften und Kristallstruktur von	43
	$BiCl_2(O_2CCCl_3) \cdot C_7H_8$ (6)	
3.7	Zur Synthese von $(BiCl_3)_2 \cdot C_6(CH_3)_6$ (7)	45
	aus Bismut(III)-trichloracetat (1) in Gegenwart von C ₆ (CH ₃) ₆	
3.8	Vereinfachte Synthese von Bi(O ₂ CCF ₃) ₃ (17)	45
3.9	Synthese und Eigenschaften von $Bi_2(O_2CCF_3)_4$ (8)	46
3.10	Synthese, Eigenschaften und Kristallstruktur von	48
	$Bi(O_2CCF_3)_3 \cdot O(CH_2CH_3)_2 (9)$	
3.10.1	Herstellung und Charakterisierung	48
3.10.2	Kristallstruktur	48
3.11	Synthese und Kristallstruktur von	55
	Bi ₂ (O ₂ CCF ₃) ₈ (C ₈ H ₁₃ N ₂) ₂ (10)	
3.11.1	Herstellung	55
3.11.2	Kristallstruktur	55
3.12	Synthese, Eigenschaften und Kristallstruktur von	62
	$Bi_4O_2(O_2CCF_3)_8 \cdot 2CF_3COOH$ (11)	
3.12.1	Herstellung und Charakterisierung	62
3.12.2	Kristallstruktur	63
3.13	Synthese und Kristallstruktur von	70
	[(Bi ₄ O ₂) ₂ (O ₂ CCF ₃) ₁₆ H ₂ O] · 5CF ₃ COOH (12)	
3.13.1	Herstellung	71
3.13.2	Kristallstruktur	70
4	Experimenteller Teil	78
4.1	Allgemeine Arbeitstechniken und Geräte	78
4.2	Ausgangsverbindungen und Lösemittel	79
4.3	Synthesevorschriften	81
4.3.1	Herstellung von $Bi(O_2CCCl_3)_3(1)$	81
4.3.2	Herstellung von $[(C_7H_8)_2Bi_3O(O_2CCCl_3)_7]_2 \cdot 2C_7H_8$ (2)	82
4.3.3	Herstellung von $[(C_7H_8)_2Bi_3O(O_2CCCl_3)_6(O_2CCCl_2H)]_2 \cdot C_7H_8(3)$	84
4.3.4	Herstellung von $[(C_8H_{10})_2Bi_3O(O_2CCCl_3)_7]_2 \cdot 2C_8H_{10}$ (4)	84

7	Anhang	104
6	Literatur	100
5	Zusammenfassung	96
	(12)	
4.3.12	Herstellung von $[(Bi_4O_2)_2(O_2CCF_3)_{16}H_2O] \cdot 5CF_3COOH(12)$	95
4.3.11	Herstellung von Bi ₄ O ₂ (O ₂ CCF ₃) ₈ · 2CF ₃ COOH (11)	93
4.3.10	Herstellung von $Bi_2(O_2CCF_3)_8(C_8H_{13}N_2)_2$ (10)	92
4.3.9	Herstellung von Bi(O ₂ CCF ₃) ₃ · O(CH ₂ CH ₃) ₂ (9)	91
4.3.8	Herstellung von Bi ₂ (O ₂ CCF ₃) ₄ (8)	90
4.3.7	Herstellung von $(BiCl_3)_2 \cdot C_6(CH_3)_6(7)$	89
4.3.6	Herstellung von $BiCl_2(O_2CCCl_3) \cdot C_7H_8$ (6)	87
4.3.5	Herstellung von $BiCl_2(O_2CCCl_3) \cdot C_8H_{10}$ (5)	86

1. Einleitung

1.1 Zur Herstellung von Bismut(III)-trichloracetat (1)

Literaturrecherchen zufolge erfolgten die ersten Synthesen von Metalltrichloracetaten aus den Metallnitraten, soweit die gewünschten Nitrate zugänglich waren^[1-3]. Hierzu wurde Metallnitrat mit der organischen Säure in Gegenwart von Ameisensäure erwärmt, bis keine nitrosen Gase mehr entwichen. Die braune Farbe der nitrosen Gase diente als Indiz einer gezielten Umsetzung, die restliche Ameisensäure wurde destillativ entfernt. Bei der Umsetzung entsteht Wasser als Nebenprodukt, welches durch gängige Methoden entfernt wurde, um möglichst trockene Metalltrichloracetate von Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Zn zu erhalten (Schema 1, M = Metall).

$$M(NO_3)_2 + 2 CCl_3COOH \longrightarrow M(O_2CCCl_3)_2 + 2 HNO_3$$

2 HNO_3 + 3 HCOOH
$$\longrightarrow 2 NO + 3 CO_2 + 4 H_2O$$

Schema 1

Von Umsetzungen der Triaryl-Bismutverbindungen mit organischen Säuren zu Bismut(III)carboxylaten ist auch berichtet worden^[4]. Bei einer weiteren Methode, bestimmte Bismut(III)carboxylate herzustellen, wird Bismut(III)-acetat mit der entsprechenden organischen Säure umgesetzt, wobei die Edukte in Toluol oder Benzol unter Rückfluss erwärmt werden^[5]. Das gewünschte Bismut(III)-carboxylat wird gewonnen, indem die als Nebenprodukt entstehende Essigsäure durch azeotrope Destillation entfernt wird.

a)
$$2 \operatorname{Bi}(\operatorname{NO}_3)_3 + 6 \operatorname{CCl}_3\operatorname{COOH} \xrightarrow{\Delta} 2 \operatorname{Bi}(\operatorname{O}_2\operatorname{CCCl}_3)_3 + 6 \operatorname{HNO}_3$$

 $6 \operatorname{HNO}_3 + 9 \operatorname{HCOOH} \xrightarrow{} 6 \operatorname{NO} \uparrow + 9 \operatorname{CO}_2 \uparrow + 12 \operatorname{H}_2\operatorname{O}$
b) $\operatorname{Bi}(\operatorname{O}_2\operatorname{CCH}_3)_3 + 3 \operatorname{CCl}_3\operatorname{COOH} \xrightarrow{} \operatorname{Toluol} \operatorname{Bi}(\operatorname{O}_2\operatorname{CCCl}_3)_3 + 3 \operatorname{CH}_3\operatorname{COOH}$
 $\operatorname{Rückfluss} 2 \operatorname{Bi}(\operatorname{O}_2\operatorname{CCCl}_3)_3 + 3 \operatorname{CH}_3\operatorname{COOH}$

Schema 2

Ferner ist als Synthese-Methode für Bismut(III)-carboxylate noch die Umsetzung von Bismut(III)-oxid mit der entsprechenden organischen Säure bekannt^[6]. In Schema 2 sind die Reaktionsgleichungen zusammengestellt, die prinzipiell zur Herstellung von Bismut(III)-trichloracetat (1) in Frage kämen.

1.2 Decarboxylierung von Metall-trichloracetaten

Untersuchungen zeigten, dass Trichloressigsäure in Lösemitteln wie beispielsweise Alkoholen, Aceton, Ether, Benzol, Toluol oder Chloroform stabil ist, in einigen anderen Lösemitteln wie beispielsweise Wasser, Anilin, Pyridin, Formamid oder bei basischen Lösemitteln dagegen instabil^[7]. Eine Base kann von der Trichloressigsäure das Proton abfangen und das resultierende Trichloracetatanion zerfällt weiterhin zu CCl₃⁻ und CO₂. Rekombination des Protons mit dem Carbanion ergibt Chloroform. Im Folgenden sind die einzelnen Prozesse dargestellt^[8-11].



Schema 3

Weiteren Untersuchungen zufolge sind die obigen Prozesse auch auf Metall-trichloracetate übertragbar. In protischen Lösemitteln konnten CHCl₃ und CO₂ als Hauptprodukte gewonnen werden, wobei die Zersetzung in basischem und polarem Reaktionsmedium, in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zu 65 °C durchgeführt wurde^[7, 12]. In aprotischen Lösemitteln – bei Abwesenheit von Protonen – zersetzt sich CCl₃⁻ bei höheren Temperaturen zu Dichlorcarben und Chlorid^[11, 12]. Dichlorcarben kann bei Anwesenheit von Olefinen abgefangen werden^[13, 14].



Gleichung 1

Untersuchungen zeigten, dass durch thermische Belastung – bei höheren Temperaturen – Bildung von Dichlorcarben und Chlorid die bevorzugte Variante ist. Selbst bei Anwesenheit von protonen-liefernder Umgebung und Base wird die Chloridbildung als die bevorzugte Wahl erwiesen, in Konkurenz zu der Bildung von CHCl₃ und CO₂. Wagner postulierte einen Mechanismus, bei dem Dichlorcarben und Trichloracetat-Ion miteinander reagieren, wobei sich bevorzugt Chlorid und Kohlenmonoxid bildet^[15].

1.3 Dreikernige oxo-zentrierte Carboxylate

Zahlreiche dreikernige oxo-zentrierte Carboxylate der Übergangsmetalle – überwiegend Eisen- und Mangan-Verbindungen – sind bekannt^[16-20, 64, 65]. Diese Klasse von Verbindungen, die teilweise auch gemischte Valenzen für die Übergangsmetallatome haben, besitzen die allgemeine Zusammensetzung [M(III)₂M(II)O(O₂CR)₆L₃] (M = Metall, R = CH₃, C₆H₅, CF₃, CCl₃ usw. und L = THF, Pyridin, Wasser usw.). Im Folgenden ist ein Vertreter aus der Reihe der Mangan-Verbindungen mit Trichloracetat als Carboxylatliganden abgebildet^[17].



Abb. 1: {Mn₃O(O₂CCCl₃)₆(CH₃COOH)₃}-Einheit in der Festkörperstruktur von **18**

Die abgebildete Verbindung hat die Strukturformel $Mn_3O(O_2CCCl_3)_6(CH_3COOH)_3$ (18). Es liegen keine Metall-Metall-Bindungen vor, Metallatome sind an den Spitzen eines Dreiecks positioniert und werden durch sechs zweizähnige μ_2 -verbrückende Trichloracetatliganden zusammengehalten. Das Oxo-Zentrum ist nicht äquidistant von den Manganatomen entfernt, die Abstände unterscheiden sich signifikant hinsichtlich der gemischten Oxidationsstufen der Mn-Atome. Mn1 und Mn2 sind dreiwertig und Mn3 ist als zweiwertig charakterisiert.

Ein wesentlicher Aspekt bei der Unterscheidung der gemischten Valenzen der Mn-Atome liegt in den deutlich längeren Mn3-O-Abständen in der Koordinationsumgebung vom Mn3-Atom. Die Koordinationsumgebung jedes Manganatoms wird durch terminal-gebundene Essigsäure vervollständigt, das Proton der Säure geht dabei eine Wasserstoffbrückenbindung mit einem der Carboxylatliganden ein. Eine ähnliche H-Brückenbindung an einem der Carboxylatliganden ist auch bei einer der Verbindungen (Verbindung 10), die in dieser Arbeit strukturell dargestellt wurde, zu beobachten.

In der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Frank wurde die Existenz von dreikernigen oxoverbrückten Bismutverbindungen erforscht und einige Carboxylate strukturell untersucht. Ein Vertreter aus der Trifluoracetat-Reihe mit der Strukturformel { $[Bi_3O(O_2CCF_3)_7]_2 \cdot 4C_8H_{10}$ } (19) ist unten abgebildet^[21].



Abb. 2: Molekülstruktur von { $[Bi_3O(O_2CCF_3)_7]_2 \cdot 4C_8H_{10}$ } (19)

Die Verbindung **19** liegt in dimerisierter Form vor, wobei die beiden dreikernigen oxoverbrückten Bi₃O-Einheiten durch intramolekular-verbrückende Trifluoracetatliganden zusammengehalten werden. Anders als in der obendargestellten Manganverbindung liegt bei **19** eine einheitliche Oxidationszahl der Metallatome vor. Jedes der Bi-Atome weist die Oxidationsstufe +III auf.

1.4 Trifluoracetate von Elementen der 15. Gruppe

1.4.1 Trifluoracetate von Phosphor, Arsen und Antimon

Antimon(III)-trifluoracetat wurde in der Literatur erstmals 1957 erwähnt^[22], wobei die Darstellung dieses Acetats durch Umsetzung von Antimon(III)-oxid bzw. entsprechendem Carbonat mit Trifluoressigsäure in Gegenwart von Trifluoressigsäureanhydrid erfolgte. Zusatz von Anhydrid ist eine clevere Methode, die häufig bei derartigen Umsetzungen angewendet wird, um das entstehende Reaktionswasser zu eliminieren bzw. dem Reaktionssystem die Säure zu liefern.

Die Kristallstruktur von Sb(O₂CCF₃)₃ (**13**) wurde von D. P. Bullivant *et al.* untersucht^[23]. **13** kristallisiert in Form farbloser Kristalle in der chiralen kubischen Raumgruppe $P4_332$ bzw. $P4_132$. Das Sb-Atom ist in der primären Koordinationssphäre dreifach koordiniert, wobei die Trifluoracetatliganden als einzähnige Liganden fungieren und eine pyramidale Koordinationsfigur resultiert. Diese sind propellerförmig um eine dreizählige Achse angeordnet, auf der das Sb-Atom und dessen einsames Elektronenpaar liegen (Abb. 3). Die chiralen Moleküle sind im Festkörper zum enantiotropen Raumnetzverband verknüpft.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Phosphor(III)-, Arsen(III)- und Antimon(III)trifluoracetaten ist die Umsetzung der entsprechenden dreiwertigen Metallchloride mit Silbertrifluoracetat in Methylenchlorid als Reaktionsmedium. Mit dieser Methode erhält man $P(O_2CCF_3)_3$ in Form einer farblosen, flüchtigen Flüssigkeit. Die analoge Arsenverbindung, As $(O_2CCF_3)_3$, ist ein farbloser, kristalliner Feststoff, der extrem hygroskopisch ist.



Abb. 3: Das Sb(O₂CCF₃)₃-Molekül in der Festkörperstruktur von 13

1.4.2 Trifluoracetate von Bismut

In der Literatur wurde die Verbindung Bi $(O_2CCF_3)_3$ (17) erstmals im Jahre 1956 von G. S. Fujioka *et al.* erwähnt, die sie durch Umsetzung von Bismut(III)-oxid und Trifluoressigsäure in Gegenwart von Trifluoressigsäureanhydrid erhielten^[22]. Fast zwei Jahrzehnte später berichteten P. V. Radheshwar *et al.* von der Synthese der Verbindungen Na $[Bi(O_2CCF_3)_4]$ und Bi $(O_2CCF_3)_3$ (17) durch folgende Reaktionen (Schema 4), wobei Trifluoressigsäureanhydrid in beiden Fällen im Überschuss eingesetzt wurde^[24].

$$2 \operatorname{NaBiO_3} + 4 \operatorname{O}(\operatorname{O_2CCF_3})_2 \xrightarrow{\Delta} 2 \operatorname{NaBi}(\operatorname{O_2CCF_3})_4 + \operatorname{O_2}^{\bigstar}$$

Bi₂O₃ + 3 O(O₂CCF₃)₂ $\xrightarrow{\Delta} 2 \operatorname{BiO_2CCF_3}$

Schema 4

Im Fall von Natriumbismutat (obige Gleichung, Schema 4) muss eine Reduktion von Bi^{V} zu Bi^{III} stattgefunden haben, deren Verlauf nicht exakt geklärt ist. Spätere Untersuchungen in unserer Arbeitsgruppe haben gezeigt, dass die untere Gleichung im Schema 4 zwar einen Weg zum Bi(O₂CCF₃)₃ (17) aufzeigt, allerdings bei großem Anhydrid-Überschuss auch noch das Anhydridaddukt von Bi(O₂CCF₃)₃ (17) gebildet wird^[25]. Im Zusammenhang mit den analogen

Verbindungen von Phosphor, Arsen und Antimon besteht eine weitere Synthesemöglichkeit für die Verbindung **17**, die der folgenden Reaktionsgleichung entspricht^[26a-b].

BiCl₃ + 3 Ag(O₂CCF₃)
$$\xrightarrow{\text{RT, CH}_2\text{Cl}_2}$$
 Bi(O₂CCF₃)₃

Gleichung 2

Auf diese Art und Weise erhält man 17 in Form eines farblosen Feststoffs, der sehr feuchtigkeitsempfindlich und nicht frei von Nebenprodukten ist^[25].

Das erste strukturell aufgeklärte Trifluoraceat des Bismuts ist das Trifluoressigsäureaddukt $Bi(O_2CCF_3)_3$ ·HOOCCF₃ (14), das anstelle des reinen $Bi(O_2CCF_3)_3$ (17) nach der von G. S. Fujioka *et al.* beschriebenen Methode erhalten wurde^[27]. Die Verbindung 14 kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$, wobei das Bi-Atom von neun O-Atomen umgeben ist, die ein äußerst unsymmetrisches Koordinationspolyeder ergeben. Durch die Verknüpfung mit kristallographisch abhängigen benachbarten Polyedern wird eine Kettenstruktur entlang der kristallographischen b-Achse aufgebaut (Abb. 4).



Abb. 4: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von 14

Vor einiger Zeit wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Frank das Bismut(II)-trifluoracetat, Bi₂(O₂CCF₃)₄ (**8**), dargestellt und strukturell untersucht^[21]. Bismut(III)-trifluoracetat wurde dabei mit elementarem Bismut reduziert. Im Festkörper liegen Moleküle der Zusammensetzung Bi₂(O₂CCF₃)₄ vor, deren vier Trifluoracetatliganden als zweizähnige, verbrückende Liganden eine Bi₂-Hantel überspannen (Abb.5). Diese Verbindung stellt das erste solvatfreie reduzierte Hauptgruppenelement-Carboxylat dar, das kristallstrukturanalytisch charakterisiert werden konnte. Im Folgenden ist ein Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **8** abgebildet, wobei eine Dreiergruppe der Moleküle von **8** ersichtlich ist, welche für die Festkörperstruktur von **8** typisch ist. Eine solche Dreiergruppe der Moleküle wird intermolekular durch lockere Bi-O- und Bi-F-Kontakte zusammengehalten.



Abb. 5: Anordnung der Bi₂(O₂CCF₃)₄-Einheiten in der Festkörperstruktur von 8

1.5 π -Aren-Komplexe

Unter dem Begriff π -Aren-Komplexe werden im allgemeinen Koordinationsverbindungen zwischen Metallen bzw. Metallfragmenten und aromatischen Kohlenwasserstoffen zusammengefasst, in denen die Zentralatom-Ligand-Bindung durch Wechselwirkung zwischen den Orbitalen des Metallzentrums und den π -Orbitalen des Aromatringes zustande

kommt^[28]. Der Schwerpunkt der Forschung auf dem Gebiet der π -Aren-Komplexe lag lange Zeit bei den Übergangsmetallen^[28, 29a-g].

Hauptgruppenelemente – Metalle und Nichtmetalle – bilden auch π -Aren-Komplexe, wobei das Metall als lewis-acides Zentrum und der Aromat als Base fungieren^[62, 63, 70]. Weiterhin werden diese Komplexe als Donor-Akzeptor- bzw. Charge-Transfer-Komplexe bezeichnet, da ein, wenn auch partieller *Charge-Transfer* zu beobachten ist, wobei Elektronen reversibel vom Donor (Aromat) zum Akzeptor (Metallzentrum) übertragen werden^[71-73]. Dieser Vorgang ist meist mit einer Farbänderung verbunden, die die Addukte deutlich von den Edukten unterscheidet.

Klassische Beispiele von solchen Komplexen sind die sogenannten "Menschutkin-Komplexe", wobei ElX₃ (El = As, Sb und X = Cl, Br) mit aromatischen Kohlenwasserstoffen Addukte bilden^[30a-b, 31-34]. Im Folgenden werden exemplarisch zwei Verbindungen vorgestellt, in denen Bismut als lewis-acides Metallzentrum eine π -Arenkomplexierung erfährt (Abb. 6 und Abb. 7).



Abb. 6: Struktur der dimeren Einheit im Festkörper von 15

jüngster Zeit gelang Arbeitsgruppe die In in unserer Herstellung von $[Bi_2(O_2CCF_3)_4]$ ·C₆(CH₃)₆ (16)^[25, 36]. Im Kristall von 16 sind entlang der kristallographischen b-Achse alternierend Bi₂(O₂CCF₃)₄- und C₆(CH₃)₆-Moleküle zu einer supramolekularen Kette verbunden, wobei dem reduzierten Carboxylat und dem Hexamethylbenzol als beidseitig η^6 verbrücktem Baustein jeweils kristallographische 2/m-Symmetrie aufgeprägt ist. Die Stränge dieser Verbindung weisen wesentliche Merkmale eines supramolekularen Kabels auf. Ein partieller Elektronentransfer zwischen Aromaten und Metallatomen wird durch Charge-Transfer-Banden im Absorptionsspektrum der dunkelroten Substanz belegt.



Abb. 7: Ausschnitt aus dem eindimensional unendlichen Verbund von Bismut(II)-trifluoracetat- und Hexamethylbenzol-Molekülen im Festkörper von 16

1.6 Supramolekulare Aspekte der Festkörperassoziation

Die supramolekulare Chemie ist Teilgebiet der Chemie, das sich mit der Assoziation von Molekülen zu übergeordneten "Suprastrukturen" beschäftigt. Sie wird auch als "Chemie der nicht-kovalenten Wechselwirkungen" bezeichnet, denn es gibt über die starken kovalenten Bindungen in Molekülen hinaus Kräfte zwischen den Molekülen, die energetisch betrachtet zwar schwächer sind, aber kollektiv wirken können und Stoffeigenschaften maßgeblich bestimmen^[37-39]. Diese Wechselwirkungen und die daraus resultierenden Anordnungen von Molekülen bestimmen die für Anwendungen relevanten makroskopischen Materialeigenschaften.

Als grundlegende Kräfte für die Selbstorganisation supramolekularer Systeme, die auch im Zusammenhang mit der Festkörperassoziation von Trichloracetaten, Trifluoracetaten und deren π -Aren-Komplexen relevant sein können, sind folgende Arten von Wechselwirkungen zu nennen. Es sind Coulombwechselwirkungen (ungerichtet, stark), Wasserstoffbrücken (gerichtet), σ - oder π -Ladungstransfer und van-der-Waals-Wechselwirkungen (ungerichtet, schwach)^[40, 41].

1.6.1 π -Elektronen und ihre Sonderrolle

Bei der Aussage, dass Moleküle durch kovalente Bindungen innerlich zusammengehalten werden, unterscheidet man hier zwischen "zwei Sorten von Elektronen". Solche Elektronen, die hauptsächlich für die Bindung zwischen zwei Atomen verantwortlich sind, die also der Anziehung durch die Atomkerne stark ausgesetzt sind und sich mehr oder weniger im Zwischenraum zwischen den Atomen aufhalten; und solche Elektronen, die zwar auch zur Bindung zwischen Atomen beitragen, aber von den Kernen weiter entfernt und dadurch gegen die Kernanziehung abgeschirmt sind.

Diese letztere Sorte von Elektronen, die π -Elektronen, sind z.B. unter dem Einfluss elektrischer Felder leichter verschiebbar. Bei der Wechselwirkung mit sichtbarem Licht gehen diese Elektronen in neue Energiezustände über, und durch die Lichtabsorption entsteht Farbe. Schon ein relativ kleines Molekül kann Träger von Farbe werden, wenn es solche beweglichen π -Elektronen besitzt^[42]. Außerdem können diese Elektronen leicht zwischen Molekülen ausgetauscht werden. π -Ladungstransfer ist als ein wichtiger Aspekt bei der Selbstorganisation mancher supramolekularer Systeme, wie beispielsweise bei [Bi₂(O₂CCF₃)₄]·C₆(CH₃)₆ (**16**), zu nennen.

2. Problemstellung

Mit dem Ziel der methodischen Einarbeitung in die Chemie der Bismuttrihalogenacetate sollten im Rahmen der vorliegenden Arbeit zunächst ausgewählte Beispiele zur Adduktbildung von Bismut(II)- und Bismut(III)-trifluoracetat mit zuvor nicht verwandten π - und σ -Donoren untersucht werden. Darauf aufbauend war das Hauptziel der Arbeit, die bislang auf spärliche unzusammenhängende Einzelbeobachtungen beschränkte Chemie der Bismuttrichloracetate zu erforschen. Dabei sollte primär das Bismut(III)-trichloracetat hergestellt, sein Hydrolyse- und Thermolyseverhalten untersucht und die Fähigkeit zur Arenkomplexierung geprüft werden. Im Mittelpunkt stehen dabei stets strukturelle Betrachtungen unter besonderer Berücksichtigung des supramolekularen Aspekts.

3. Eigene Ergebnisse

3.1 Synthese und Eigenschaften von Bi(O₂CCCl₃)₃ (1)

Eine Synthesevorschrift für Bismut(III)-trichloracetat (1) ist in der Literatur^[5] von Timothy R. Koch und Peter P. Wickham angegeben worden. Danach wurde Bismut(III)-acetat mit Trichloressigsäure in Toluol unter Rückfluss gemäß folgender Reaktionsgleichung umgesetzt:



Gleichung 3

Bei der Synthese entsteht Essigsäure als Nebenprodukt, die eine azeotrope Mischung mit Toluol bildet und destillativ abgetrennt wurde. Zu der Elementaranalyse des vermeintlichen Bi $(O_2CCCl_3)_3$ (1) ist eine 12.6 %-ige Abweichung bei der Chlorbestimmung dokumentiert. Somit ist es sehr fraglich, ob es sich bei der synthetisierten Verbindung tatsächlich um Bi $(O_2CCCl_3)_3$ (1) handelt. Die Kristallstruktur der Verbindung ist nicht bekannt. Die Reaktion wurde in Toluol durchgeführt, wobei es im Allgemeinen in der Literatur inzwischen zahlreiche Beispiele dafür gibt, dass Bismut(III)-acetate mit aromatischen Lösemitteln Addukte bilden^[21, 25].

In Analogie zur Herstellung von Bismut(III)-trifluoracetat (17)^[21, 25] wurde von mir versucht, Bismut(III)-oxid direkt mit Trichloressigsäureanhydrid umzusetzen. Weder nach tagelangem Rühren, noch nach Erhitzen gab es Anzeichen einer Umsetzung. In einer geschlossenen Glasampulle bei etwa 150 °C erfolgte schließlich eine Umsetzung. Die Bestimmung der Gitterkonstanten durch Röntgenbeugung am Einkristall und das Ramanspektrum zeigten eindeutig, dass es sich bei der entstandenen festen Verbindung um Bismuttrichlorid handelte.

Die Synthese von 1 erfolgte schließlich in Anlehnung an die von Daniela Beili Dell'Amico *et al.* beschriebene Methode zur Herstellung von Zink(II)-trichloracetat^[43]. Hiernach wurden ein Äquivalent Bismut(III)-oxid mit drei Äquivalenten Trichloressigsäureanhydrid in Gegenwart eines Viertels eines Äquivalents Trichloressigsäure im n-Hexan als unpolarem

Reaktionsmedium angesetzt. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur durchgeführt und die Edukte setzten sich nahezu quantitativ zu Bismut(III)-trichloracetat (1) um. Der Fortschritt der Reaktion ist dadurch ersichtlich, dass die gelbe Farbe der Suspension – charakteristisch für Bismut(III)-oxid – mit der Zeit verblasst, so dass schließlich ein farbloses Pulver vorliegt.

Es ist sinnvoll, im Verhältnis zu Trichloressigsäureanhydrid, wenige Äquivalente von Trichloressigsäure anzusetzen. Das Anhydrid dient einerseits dazu, das entstehende Reaktionswasser zu eliminieren, andererseits wird dem Reaktionssystem auf diese Weise – durch rasche Umwandlung von Anhydrid zu Säure – exakt die Menge an Trichloressigsäure zugeführt, die für die Umsetzung notwendig ist. Die Reaktionsgleichung ist wie folgt zu postulieren:

$$Bi_{2}O_{3} + 3 (CCl_{3}CO)_{2}O \xrightarrow{CCl_{3}COOH} 2 Bi(O_{2}CCCl_{3})_{3}$$

Gleichung 4

Das ¹³C-NMR-Spektrum des Rohprodukts der Reaktion zeigte Signale des im Überschuss eingesetzten Anhydrids. Um das Anhydrid vollständig zu entfernen, wurde das Rohprodukt mehrmals mit dem n-Hexan ausgewaschen. Der Nachteil einer direkten Umsetzung von Bismut(III)-oxid mit Trichloressigsäure im Stoffmengenverhältnis 1:6 wäre, dass das freigesetzte Wasser das gebildete Produkt unmittelbar unter partieller Hydrolyse angreifen würde.

Die Charakterisierung von 1 erfolgte zunächst durch Bestimmung des Kohlenstoffgehalts mittels einer Elementaranalyse, die eine Abweichung von 0.1 % gegenüber dem theoretisch berechneten Wert erbrachte. Das thermische Verhalten der Substanz wurde mittels einer DSC-Messung untersucht. Die aufgenommene DSC-Kurve zeigt einen scharfen, sehr stark exothermen Effekt bei ca. 142 °C (115 mw, 471.01 J·g⁻¹) und einen endothermen Effekt bei ca. 232 °C. Der exotherme Effekt kann der Bildung des stabilen Bismuttrichlorids und der endotherme Effekt dem Schmelzvorgang des gebildeten Bismuttrichlorids zugeordnet werden.

Die Fragmente des EI-Massenspektrums sind im experimentellen Teil aufgelistet. Ein Molekülpeak ist für 1 bei dieser Methode nicht zu erwarten^[49]. Als Fragmente zu nennen sind

u.a. die Kationen Bi⁺, BiCl⁺, BiCl₂⁺ und BiCl₃⁺. Der Basispeak ist CCl₃⁺ zuzuordnen^[66]. Die Signale des ¹³C-NMR-Spektrums mit den Werten $\delta = 95.19$ (s, 3C, <u>C</u>Cl₃) und $\delta = 167.02$ (s, 3C, <u>C</u>O₂) entsprechen den Erwartungen für ein Trichloracetat. ^[44, 50, 51].

G. B. Deacon und R. J. Philips haben einen Zusammenhang zwischen den Lagen der asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingungen der Carboxylfunktionen und der Natur der Koordination der Carboxylatliganden am Zentralatom eines Carboxylatkomplexes postuliert^[45a-c]. Demgemäß könnte der große Δ -Wert (Differenz der Wellenzahlen der $\upsilon_{as}(CO_2) - \upsilon_s(CO_2) = 457 \text{ cm}^{-1}$) bei der Verbindung 1 als Folge der verbrückenden Natur des Trichloracetatliganden gedeutet werden^[46-48].

3.2 Synthese, Eigenschaften und Kristallstruktur von [(C₇H₈)₂Bi₃O(O₂CCCl₃)₇]₂ · 2C₇H₈ (2)

3.2.1 Herstellung und Charakterisierung

Bismut(III)-trichloracetat (1) bildet in Toluol bei Raumtemperatur eine Suspension, bei leichtem Erhitzen (ca. 50 °C) eine klare Lösung, deren Farbe sich von farblos zu blassgelb entwickelt. Auch aus Ansätzen, die kurzzeitig bis zu 80 °C erwärmt wurden, konnte als Produkt nur die Verbindung 2 auskristallisiert werden. Das wiederum ist ein Indiz dafür, dass die Verbindung 2 in dem genannten Temperaturbereich thermisch stabil ist. Eigene orientierende Untersuchungen zeigten, dass sich 2 und auch Bismut(III)-trichloracetat (1) bei höheren Temperaturen unter Bildung von BiCl₃ zersetzen.

Über die Herkunft des Sauerstoffatoms der zentralen Bi₃O-Einheiten in dieser Verbindung kann nur spekuliert werden. Denkbar wäre eine Reaktion mit Feuchtigkeit, aber auch eine Reaktion unter Freisetzung von Trichloressigsäureanhydrid. Die Bildung von Bi₃O-Einheiten ist auch in der Trifluoracetat-Chemie des Bismuts beobachtet worden^[21, 25], ohne dass sie abschließend geklärt werden konnte.

Neigung der Substanz zur Abgabe des ungebundenen Toluols macht sich bei der Bestimmung des Kohlenstoffgehalts mittels Elementaranalyse bemerkbar. Die Analyse liefert eine 15.6 %ige Abweichung von dem theoretisch berechneten Wert. Der gefundene Wert entspricht der Strukturformel [(C₇H₈)₂Bi₃O(O₂CCCl₃)₇]₂. Dies könnte im Sinne einer vollständigen Abgabe der nicht-arenkomplexierten Toluol-Moleküle verstanden werden.

Eine DSC-Kurve der Substanz zeigt, wie erwartet und ähnlich wie bei der Verbindung 1, einen sehr scharfen, starken exothermen Effekt bei ca. 146 °C. Auch hier liegt der Zusammenhang mit der Bildung von Bismuttrichlorid nahe. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt im Vergleich mit dem der unsolvatisierten Verbindung 1 ein identisches Signal bei $\delta = 95.19$ (s, <u>CCl₃</u>). Ein Signal bei $\delta = 167.84$ (s, <u>CO₂</u>) zeigt im Vergleich zu der unsolvatisierten Verbindung 1 eine minimale Verschiebung zu tieferem Feld. Die IR-spektroskopische Untersuchung^[67-69] liefert einen Δ -Wert von 304 cm⁻¹ (Differenz der Wellenzahlen $v_{as}(CO_2) - v_s(CO_2)$). Laut G. B. Deacon und R. J. Philips^[45a-c] sind solche großen Δ -Werte ein Indiz dafür, dass die Acetatliganden verbrückender Natur sind. Die Kristallstrukturanalyse der Verbindung 2 bestätigte diese Vermutung.

3.2.2 Kristallstruktur

Verbindung 2 kristallisiert in farblosen Tafeln in der triklinen Raumgruppe $P\overline{1}$ mit den Gitterkonstanten a = 13.692(8) Å, b = 13.704(6) Å, c = 18.548(13) Å, $\alpha = 72.91(6)^{\circ}$, $\beta = 79.33(7)^{\circ}$, $\gamma = 64.95(5)^{\circ}$ und Z = 1. Im Festkörper liegt die Substanz als Dimer eines oxozentrierten dreikernigen Komplexes vor, das ein Inversionszentrum besitzt.



Abb. 8: [(C₇H₈)₂Bi₃O(O₂CCCl₃)₇]₂-Einheit in der Festkörperstruktur von 2

Im anorganischen Grundgerüst des sechskernigen Komplexes sind die Bi₃O-Einheiten carboxylatverbrückt. Es ist anzumerken, dass der μ_3 -Oxoligand nicht äquidistant zu den kristallographisch unabhängigen Bi-Atomen positioniert ist (Tabelle 2). Die Abstände reichen von 2.0636(11) Å bis 2.236(2) Å. Das O-Atom liegt außerdem etwas abgesetzt von der Bi1-Bi2-Bi3-Ebene.

Die beiden anorganischen Bi₃O-Fragmente sind durch Trichloracetatliganden miteinander verbunden. Fünf der Trichloracetatliganden einer Bi₃O(O₂CCCl₃)₇-Einheit fungieren als

zweizähnig μ_2 -verbrückend und ein sechster fungiert als dreizähniger Ligand (chelatisierend *und* μ_2 -verbrückend) zwischen den Atomen Bi2 und Bi3. Der siebte Trichloracetatligand ist an das Bi3-Atom der Bi₃O(O₂CCCl₃)₇-Einheit chelatisierend gebunden und fungiert jeweils als "vierzähnig" μ_3 -verbrückend zum Bi3a-Atom der Nachbar-Bi₃O(O₂CCCl₃)₇-Einheit.



Abb. 9: Koordinationspolyeder der arenkomplexierten Bi-Atome in 2

Die π -arenkomplexierten Bi-Atome des Bi₃O-Grundgerüstes sind jeweils von sechs O-Atomen umgeben. Die Koordinationsfiguren weisen die Gestalt einer verzerrten pentagonalen Pyramide auf. Wenn man aber das Ringzentrum des Toluolmoleküls als weitere Koordinationsstelle betrachtet, besitzen die beiden arenkomplexierten Bi-Atome jeweils die Koordinationsfigur einer verzerrten pentagonalen Bipyramide.



Abb. 10: Koordinationspolyeder des nicht-arenkomplexierten Bi3-Atoms in 2

Die Atome O2, O3, O5, O7 und O14 in der Koordinationssphäre von Bi1 liegen fast in einer Ebene, während die entsprechenden O-Atome deutlich verzerrt um Bi2 angeordnet sind. Der

Winkel O15-Bi1-Ringzentrum beträgt 173.63(5)°, der entsprechende Winkel am Bi2-Atom 173.68(5)°. Beide Winkel weichen also leicht vom 180°-Winkel ab, der dem Idealfall darstellt. Es liegen acht O-Atome in der Koordinationssphäre um Bi3 und somit ist die Koordinationsfigur des nicht-arenkomplexierten Bi3-Atoms als verzerrtes, quadratisches Antiprisma zu beschreiben (siehe Abb. 10). Die Verzerrungen sind im Sinne der lone-pair-Aktivität zu verstehen.

Die Abstände zwischen den symmetrieunabhängigen Bi-Atomen innerhalb des anorganischen Grundgerüstes, der Bi₃O-Einheit, liegen im Bereich von 3.648(3) Å bis 3.886(2) Å. Der Abstand zwischen dem Bi3-Atom und dem Bi3-Atom der Nachbar-Bi₃O-Einheit beträgt 4.577(4) Å. Die Spektren der Bi-O-Abstände der Atome Bi1 und Bi2 sind fast identisch und reichen von 2.2057(13) Å bis 2.621(2) Å. Bi-O-Abstände von Bi3 liegen im Bereich von 2.236(2) Å bis 2.887(3) Å. Die C-O-Abstände sind im üblichen Bereich für Carboxylatliganden, kürzer als eine C-O-Einfachbindung und länger als eine C-O-Doppelbindung. Die Abstände zwischen den Bi-Atomen und den Ringzentren der Arenringe sind bei Bi1 und Bi2 fast identisch und Bi2 fast identisch und betragen 3.095(2) Å und 2.9658(16) Å.



Abb. 11: Die Elementarzelle und ihre Umgebung von 2; Die nicht-arenkomplexierten Toluolmoleküle (in der Mitte der Abbildung, H-Atome nicht dargestellt) besitzen eine Lagefehlordnung; Blickrichtung [010]

Vier der Toluol-Moleküle der quasimolekularen Einheit sind, wie oben beschrieben, an Bismut gebunden, weitere zwei sind zwischen $[(C_7H_8)_2Bi_3O(O_2CCCl_3)_7]_2$ -Einheiten als "freie" Moleküle eingelagert. Diese beiden Toluolmoleküle besitzen eine Lagefehlordnung (siehe Abb. 12). Bei den gezeichneten lagefehlgeordneten Toluolmolekülen besetzt jedes Kohlenstoffatom zwei Teillagen. Da einige Teillagen aufeinanderfallen resultiert ein Bild mit insgesamt 10 Kohlenstoffatompositionen (Abbn. 11 u. 12).



Abb. 12: Anordnung der Moleküle im Festkörper von 2; Blickrichtung [010];H-Atome der lagefehlgeordneten Toluolmoleküle nicht dargestellt.

Verbindung Nr.	2
Empirische Formel	$C_{70}H_{48}Bi_6Cl_{42}O_{30}$
Molmasse [g mol ⁻¹]	4112.03
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	Pī
Gitterkonstanten	a = 13.692(8) Å α = 72.91(6)°
	b = 13.704(6) Å β = 79.33(7)°
	$c = 18.548(13) \text{ Å}$ $\gamma = 64.95(5)^{\circ}$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3006(3)
Zahl der Formaleinheiten	1
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	2.271
Kristallform, Kristallfarbe	tafelig, 0.11 x 0.58 x 0.19 mm ³ , farblos
F(000)	1920
Messgerät, Strahlung and Wellenlänge	Stoe IPDS, MoKα (0.71073 Å)
Messtemperatur [K]	223
Gemessene Reflexe	37410
Messbereich [°]	$1.87 < 2\theta < 25.00$
Unabhängige Reflexe	10003
Korrekturen	LP, num. Absorption
Verfeinerte Reflexe	10003
Parameter	622
Restraints	20
$R_1(F_o^2 > 2\sigma(F_o^2))^1$	0.0548
$wR_2(all data)^2$	0.1044
GOOF	1.019
$\Delta \rho_{\text{max}} / \Delta \rho_{\text{min}} [e \text{ Å}^{-3}]$	2.243 / -2.459 (nahe Bi)

Tab. 1: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von 2

 $^{1}R_{1} = \Sigma ||F_{o}-F_{c}||/\Sigma|F_{o}|$

²wR₂ = { Σ [w(F_o²-F_c²)²]/ Σ [(wF_o²)²]}^{1/2}

³GOOF = S = { $\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/n-p$ }^{1/2}

Bi1-O2	2.372(2)	Bi3-04	2.298(2)
Bi1 – O3	2.4262(18)	Bi3 – O10	2.4038(12)
Bi1 – O5	2.3070(19)	Bi3 – O11	2.4823(15)
Bi1-07	2.3118(15)	Bi3 – O13	2.7033(15)
Bi1 – O14	2.621(2)	Bi3 – O13a	2.887(3)
Bi1-015	2.2057(13)	Bi3 – O14	2.4277(12)
Bi2-O6	2.6505(15)	Bi3 – O15	2.236(2)
Bi2-08	2.3256(19)	Bi1Ringzentrum	3.095(2)
Bi2 – O9	2.3087(15)	Bi2…Ringzentrum	2.9658(16)
Bi2 – O11	2.405(2)	Bi1…Bi2	3.886(2)
Bi2 – O12	2.651(3)	Bi2…Bi3	3.666(3)
Bi2 – O15	2.0636(11)	Bi1…Bi3	3.648(3)
Bi3-O1	2.4653(18)	Bi3…Bi3a	4.577(4)

Tab. 2: Ausgewählte Bindungslängen und nicht-bindende Abstände [Å] in der Verbindung 2

Tab. 3: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in der Verbindung 2

Bi1-O15-Bi2	131.01(6)
Bi2-O15-Bi3	116.95(5)
Bi1-O15-Bi3	110.46(4)
Bi3-O13-Bi3a	109.85(3)
O15-Bi3-O13	128.07(4)
O15-Bi3-O13a	161.33(4)

3.3 Synthese und Kristallstruktur von [(C₇H₈)₂Bi₃O(O₂CCCl₃)₆(O₂CCCl₂H)]₂ · C₇H₈ (3)

3.3.1 Herstellung

Verbindung **3** ist als Thermolyse-Produkt von $[(C_7H_8)_2Bi_3O(O_2CCCl_3)_7]_2 \cdot 2C_7H_8$ (**2**) zu verstehen. Die Synthese erfolgte durch Erhitzen einer Suspension von Bi $(O_2CCCl_3)_3$ (**1**) und feingemahlenem Bismutpulver in Toluol. Unter stärkerem Rückfluss wird eine rötliche Verfärbung der Suspension ersichtlich, welche sich innerhalb von ca. 5 Minuten merklich intensiviert, so dass der Ansatz dann intensivrot ist. Das Erhitzen wurde an dieser Stelle abgebrochen, im Laufe von ein bis zwei Tagen wurden bei Raumtemperatur tafelförmige, farblose Kristalle von **3** gewonnen, die mit rotem, mikrokristallinem Material bedeckt waren. Wiederholte Versuche, in dem roten mikrokristallinen Material einen für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten "roten" Kristall zu finden, sind fehlgeschlagen.

Welche Rolle das eingesetzte feine Bismutpulver bei der Umsetzung spielt, ist ungeklärt. Intensiver Beobachtung des Ansatzes zufolge konnte keine Umsetzung des eingesetzten Bismutpulvers festgestellt werden. Das Erhitzen von $Bi(O_2CCCl_3)_3$ (1) in Toluol ohne Bismutpulver unter Rückfluss bei einem weiteren Ansatz lieferte nach ca. zwei Stunden ein bräunliches uneinheitliches Produkt. Die oben erwähnte intensive Rotfärbung blieb hierbei aus.

3.3.2 Kristallstruktur

Verbindung **3** kristallisiert in farblosen Tafeln in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterkonstanten a = 20.0879 (19) Å, b = 13.7776(9) Å, c = 20.5886(19) Å, $\beta = 92.491(12)^{\circ}$ und Z = 2. Im Festkörper liegt die Substanz als Dimer eines dreikernigen Bismutkomplexes vor und besitzt ein Inversionszentrum. Die Kristallstruktur hat weitgehende Ähnlichkeit zu der bereits besprochenen Verbindung **2**.

Das anorganische Grundgerüst der Verbindung besteht auch hier, wie bei 2, aus zwei oxozentrierten Bi₃-Einheiten (siehe Abb. 13). Die Abstände zwischen dem zentralen O-Atom und den kristallographisch unabhängigen Bi-Atomen reichen von 2.1211(3) Å bis 2.2003(4) Å. Ähnlich wie bei 2, liegt der μ_3 -oxo-Ligand auch hier nicht genau im Zentrum der drei Bi-Atome und etwas außerhalb der Bi1-Bi2-Bi3-Ebene.



Abb. 13: [(C₇H₈)₂Bi₃O(O₂CCCl₃)₆(O₂CCCl₂H)]₂-Einheit im Festkörper von **3**; H-Atome der Toluolliganden nicht dargestellt

Die Verbrückung der Bi₃O-Grundgerüste geschieht bei dieser Verbindung über einen Dichloroacetatliganden, anstatt eines Trichloracetatliganden wie bei der Verbindung **2**. Fünf der Trichloracetatliganden der Bi₃O(O₂CCCl₃)₆(O₂CCCl₂H)-Einheit fungieren als zweizähnig μ_2 -verbrückende Liganden. Der sechste, am Bi3-Atom chelatisierend gebundene Acetatligand, fungiert als sogenannter dreizähnig- μ_2 -verbrückender Ligand^[21, 25, 27]. Der siebte Dichloroacetatligand ist chelatisierend am Bi1-Atom und fungiert als ein sogenannter vierzähnig- μ_3 -verbrückender Ligand zwischen den Bi₃O-Baueinheiten und ist für die Dimerenbildung verantwortlich.

Die π -arenkomplexierten Bi-Atome des Bi₃O-Grundgerüstes sind jeweils von sechs O-Atomen (siehe Abb. 14) umgeben und bilden verzerrte, pentagonale Pyramiden mit den zentralen Bi-Atomen in den Basisflächen. Wenn man das Ringzentrum des Toluolmoleküls als weitere Koordinationsstelle betrachtet, bilden beide arenkomplexierten Bi-Atome verzerrt pentagonale Bipyramiden. Die O-Atome in der pentagonalen Ebene der Koordinationssphäre um Bi2 sind ohne merkliche Verzerrung des Musters nahezu ideal um Bi2 angeordnet, während die entsprechenden O-Atome um Bi3 in deformierter Anordnung vorliegen. Der Winkel O1-Bi2-Ringzentrum beträgt 177.637(9)° und der entsprechende Winkel am Bi3-Atom beträgt 176.206(9)°. Beide Winkel weichen damit nur leicht von idealen 180°-Winkel ab.



Abb. 14: Koordinationspolyeder der arenkomplexierten Bi-Atome; H-Atome der Toluolliganden jeweils nicht dargestellt



Abb. 15: Die Elementarzelle und ihre Umgebung von 3; Das nicht-arenkomplexierte Toluolmolekül zeigt eine Lagefehlordnung; H-Atome der Aromaten nicht dargestellt; Blickrichtung [100]

Die Koordinationssphäre des nicht-arenkomplexierten Bi1-Atoms ist auch hier, ähnlich wie bei 2, als verzerrtes, quadratisches Antiprisma zu beschreiben. Die Verzerrungen sind im Sinne der lone-pair-Aktivität und als Folge der zusätzlichen Aren-Koordinationen an den Atomen Bi2 und Bi3 zu verstehen.

Die Abstände der nicht-bindenden, symmetrieunabhängigen Bi-Atome innerhalb des anorganischen Grundgerüstes, der Bi₃O-Einheit, sind vergleichbar mit den entsprechenden Abständen bei Verbindung **2** und liegen im Bereich von 3.6772(6) Å bis 3.8495(7) Å. Der Abstand zwischen Bi1-Atom und Bi1-Atom der Nachbar-Bi₃O-Einheit beträgt 4.4000(7) Å. Die Bi-O-Abstände um die π -arenkomplexierten Bi-Atome sind, anders als bei der Verbindung **2**, nicht ausgeglichen, sondern variieren leicht. Die Bi2-O-Abstände liegen im Bereich von 2.1211(3) Å bis 2.5944(5) Å und die Bi3-O-Abstände erstrecken sich über einen weiten Bereich von 2.2003(4) Å bis 2.8851(7) Å. Die Abstände zwischen Bi-Atom und Zentrum des gebundenen Aromaten sind fast identisch bei Bi2 und Bi3 und betragen 2.9679(5) Å bzw. 2.9528(5) Å.



Abb. 16: Anordnung der Moleküle im Festkörper von 3; Blickrichtung [010];
 Das nicht an Bismut gebundene Toluolmolekül besitzt eine Lagefehlordnung;
 H-Atome der Arenmoleküle nicht dargestellt

Vier der insgesamt fünf Toluolmoleküle der Formeleinheit, $[(C_7H_8)_2Bi_3O(O_2CCCl_3)_6(O_2CCCl_2H)]_2 \cdot C_7H_8$ (3), sind wie bei 2, π -arenkomplexiert. Das fünfte Arenmolekül ist im Festkörperverband als "frei" eingelagertes Molekül zwischen den $[(C_7H_8)_2Bi_3O(O_2CCCl_3)_6(O_2CCCl_2H)]_2$ -Einheiten zu finden. Dieses frei eingelagerte Toluolmolekül besitzt eine Lagefehlordnung. Da einige Teillagen aufeinanderfallen resultiert ein Bild mit insgesamt 8 Kohlenstoffpositionen. Der Vollständigkeit halber muss erwähnt werden, dass die Lagefehlordnung des erwähnten Toluolmoleküls mit ihren Teillagen in diesem speziellen Fall die Anwesenheit eines p-Xylolmoleküls suggeriert (siehe Abb. 16).

Verbindung Nr.	3
Empirische Formel	$C_{63}H_{42}Bi_6Cl_{40}O_{30}$
Molmasse [g mol ⁻¹]	3949.84
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/n
Gitterkonstanten	$a = 20.0879(19) \text{ Å} \qquad \alpha = 90^{\circ}$
	b = 13.7776(9) Å β = 92.491(12)°
	$c = 20.5886(19) \text{ Å} \qquad \gamma = 90^{\circ}$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	5692.8(8)
Zahl der Formaleinheiten	2
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	2.304
Kristallform, Kristallfarbe	tafelig, 0.06 x 0.05 x 0.17 mm ³ , farblos
F(000)	3674
Messgerät, Strahlung and Wellenlänge	Stoe IPDS, MoKα (0.71073 Å)
Messtemperatur [K]	223
Gemessene Reflexe	80481
Messbereich [°]	1.98 < 20 < 26.14
Unabhängige Reflexe	11191
Korrekturen	LP, num. Absorption
Verfeinerte Reflexe	11191
Parameter	607
Restraints	398
$R_1(F_o^2 > 2\sigma(F_o^2))^1$	0.1046
$wR_2(all data)^2$	0.2061
GOOF	1.115
$\Delta \rho_{\text{max}} / \Delta \rho_{\text{min}} [e \text{ Å}^{-3}]$	3.880 / -1.224

Tab. 4: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von 3

 $\mathbf{L}_{1} = \Sigma ||\mathbf{F}_{0} - \mathbf{F}_{c}|| / \Sigma |\mathbf{F}_{0}|$

 ${}^{2}wR_{2} = \{\Sigma[w(F_{o}{}^{2}-F_{c}{}^{2})^{2}]/\Sigma[(wF_{o}{}^{2})^{2}]\}^{1/2}$

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

Bi1-01	2.1593(4)	Bi2 – O18	2.3671(5)
Bi1 – O3	2.3959(6)	Bi2…Ringzentrum	2.9679(5)
Bi1 – O8	2.3286(4)	Bi3 – O1	2.2003(4)
Bi1 – O9	2.5586(4)	Bi3 – O11	2.8851(7)
Bil – O9a	2.7053(6)	Bi3 – O12	2.4380(6)
Bi1 – O10	2.5167(4)	Bi3 – O14	2.3810(7)
Bi1-011	2.4386(4)	Bi3 – O15	2.3296(5)
Bi1-013	2.4556(4)	Bi3 – O17	2.3324(7)
Bi2-O1	2.1211(3)	Bi3…Ringzentrum	2.9528(5)
Bi2 – O2	2.4166(5)	Bi1…Bi1a	4.4000(7)
Bi2 – O7	2.3283(6)	Bi1…Bi2	3.6772(6)
Bi2-O10	2.5944(5)	Bi2···Bi3	3.6893(6)
Bi2-016	2.3133(6)	Bi1Bi3	3.8495(7)

Tab. 5: Ausgewählte Bindungslängen und nicht-bindende Abstände [Å] in der Verbindung 3

Tab. 6: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in der Verbindung 3

Bi1-O1-Bi2	118.422(10)
Bi1-O1-Bi3	115.609(10)
Bi2-O1-Bi3	125.938(11)
O1-Bi1-O9	123.824(9)
O1-Bi1-O9a	157.934(10)
Bi1-O9-Bi1a	113.388(8)
O1-Bi2…Ringzentrum	177.637(10)
O1-Bi3…Ringzentrum	176.206(10)

3.4 Synthese, Eigenschaften und Kristallstruktur von [(C₈H₁₀)₂Bi₃O(O₂CCCl₃)₇]₂ · 2C₈H₁₀ (4)

3.4.1 Herstellung und Charakterisierung

Auch mit p-Xylol gibt Bismut(III)-trichloracetat (1) zunächst eine trübe Reaktionsmischung, die erst bei leichter Erwärmung aufklart. Die Farbänderung von farblos zu leichtem Gelb, die hierbei erfolgt, ist ein Indiz dafür, dass die π -Arenkomplexierung stattfindet. Auch 4 ist ein dreikerniges oxo-zentriertes Carboxylat und die Herkunft des Sauerstoffs der Bi₃O-Einheit dürfte die gleiche sein, wie bei der Bildungsreaktion von 2.

Die Tendenz, den eingeschlossenen Aromaten abzugeben, macht sich auch bei 4, ähnlich wie bei 2, bei der Bestimmung des Kohlenstoffgehalts mittels einer Elementaranalyse bemerkbar. Die Elementaranalyse liefert eine 15.5 %-ige Abweichung von dem theoretisch berechneten Wert. Der gefundene Wert entspricht der strukturierten Summenformel $[(C_8H_{10})_2Bi_3O(O_2CCCl_3)_7]_2$. Dies ist wie bei 2 wahrscheinlich Folge der leichteren Abgabe der nicht Bi-komplexierten Xylol-Moleküle.

Die DSC-Untersuchung erbringt ähnlich wie bei **1** und **2** einen großen exothermen Effekt bei ca. 143 °C; auch hier wird die Bildung von Bismuttrichlorid vermutet. Bei der EI-massenspektrometrischen Untersuchung werden u. a. kationische Fragmente wie Bi⁺, BiCl⁺, BiCl₂⁺ und BiCl₃⁺ detektiert. Der Basispeak ist CCl₃⁺ zuzuordnen. Das IR-Spektrum der Substanz zeigt Banden der asymmetrischen Streckschwingungen der Carboxylfunktionen bei 1649 und 1625 cm⁻¹ und der symmetrischen Streckschwingungen der Carboxylfunktionen in Summe eine Bande sehr großer relativer Intensität bei 1342 cm⁻¹.

3.4.2 Kristallstruktur

Verbindung **4** kristallisiert in Form farbloser Tafeln in der triklinen Raumgruppe $P\overline{1}$ mit a = 13.4428(9) Å, b = 13.6319(9) Å, c = 19.6639(13) Å, $\alpha = 76.151(8)^{\circ}$, $\beta = 75.041(8)^{\circ}$, $\gamma = 68.510(7)^{\circ}$ und Z = 1. Im Festkörper liegt auch **4** als Dimer eines dreikernigen oxozentrierten Komplexes vor und besitzt ein Inversionszentrum. Die Struktur ist den anderen, in dieser Arbeit beschriebenen dreikernigen oxo-zentrierten Verbindungen **2** und **3** sehr ähnlich.


Abb. 17: Koordinationspolyeder der arenkomplexierten Bi-Atome in 4

Es befinden jeweils sechs O-Atome in der Koordinationssphäre der π -arenkomplexierten Bi-Atome Bi1 und Bi2. Die Koordinationsfigur dieser beiden Bi-Atome wäre damit eine pentagonale Pyramide. Wenn man aber das Ringzentrum der Xylolmoleküle als weitere Koordinationsstelle betrachtet, bilden auch in diesem Fall beide arenkomplexierten Bi-Atome als Koordinationsfiguren verzerrte pentagonale Bipyramiden. Der Abstand Bi1-Ringzentrum beträgt 3.0477(3) Å und der entsprechende Abstand an Bi2 beträgt 2.9146(2) Å.

Die O-Atome, O2, O3, O5, O7 und O14 bilden in guter Näherung eine pentagonale Fläche in der Koordinationsfigur des Bi1, wobei die entsprechenden O-Atome in der Koordinationssphäre um Bi2 deutlich schlechter geordnet sind. Die Bi1-O-Abstände liegen im Bereich von 2.1417(2) Å bis 2.7063(3) Å und die Bi2-O-Abstände erstrecken sich von 2.1771(2) Å bis 2.7075(3) Å. Der Winkel O15-Bi1-Ringzentrum beträgt 174.806(5)° und der entsprechende Winkel an Bi2 beträgt 175.310(6)°. Beide weichen also nur leicht von idealen 180°-Winkel ab. Die Bi3-O-Abstände liegen im Bereich von 2.1891(2) Å bis 2.8929(3) Å.



Abb. 18: Koordinationspolyeder des nicht-arenkomplexierten Bi3-Atoms in 4

Insgesamt liegen acht O-Atome in der Koordinationssphäre um Bi3 und somit ist die Koordinationsfigur des nicht-arenkomplexierten Bi3-Atoms als verzerrtes, überkapptes trigonales Prisma zu beschreiben. Die Verzerrungen sind im Sinne der lone-pair-Aktivität zu verstehen.



Abb. 19: [(C₈H₁₀)₂Bi₃O(O₂CCCl₃)₇]₂-Einheit im Festkörper von 4

Das anorganische Grundgerüst dieser Verbindung besteht auch hier, wie es bei **2** und **3** der Fall ist, aus zwei oxo-zentrierten Bi₃-Einheiten. Die Abstände zwischen den μ_3 -O-Atomen und den kristallographisch unabhängigen Bi-Atomen reichen von 2.1417(2) bis 2.1891(2) Å. Das Oxozentrum liegt etwas außerhalb der Bi1-Bi2-Bi3-Ebene. Die Abstände zwischen den symmetrieunabhängigen Bi-Atomen innerhalb des anorganischen Grundgerüstes, der Bi₃O-Einheit, liegen im Bereich von 3.6573(4) Å bis 3.8670 Å.

Fünf der Trichloracetatliganden einer Bi₃O(O₂CCCl₃)₇-Einheit fungieren als zweizähnig μ_2 -verbrückend und ein sechster fungiert als dreizähniger Ligand (chelatisierend *und* μ_2 -verbrückend) zwischen den Bi-Atomen. Der siebte Trichloracetatligand fungiert als vierzähnig μ_3 -verbrückender Ligand zum Bi3-Atom der Nachbar-Bi₃O(O₂CCCl₃)₇-Einheit.



Abb. 20: Elementarzelle und ihre Umgebung von 4; Blickrichtung [100]

Vier der Xylol-Moleküle der dimeren Formeleinheit von 4 sind, wie es auch bei 2 der Fall ist, an Bi-Atome gebunden. Weitere zwei sind zwischen $[(C_8H_{10})_2Bi_3O(O_2CCCl_3)_7]_2$ -Einheiten als "freie" Moleküle eingelagert (siehe Abb. 21).



Abb. 21: Anordnung der Moleküle im Festkörper von 4; Blickrichtung [100]

Verbindung Nr.	4
Empirische Formel	C ₇₆ H ₆₀ Bi ₆ Cl ₄₂ O ₃₀
Molmasse [g mol ⁻¹]	4196.19
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	Pī
Gitterkonstanten	$a = 13.4428(9) \text{ Å}$ $\alpha = 76.151(8)^{\circ}$
	b = 13.6319(9) Å β = 75.041(8)°
	$c = 19.6639(13) \text{ Å}$ $\gamma = 68.510(7)^{\circ}$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3197.0(4)
Zahl der Formaleinheiten	1
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	2.179
Kristallform, Kristallfarbe	tafelig, 0.71 x 0.70 x 0.69 mm ³ , farblos
F(000)	1968
Messgerät, Strahlung and Wellenlänge	Stoe IPDS, MoKα (0.71073 Å)
Messtemperatur [K]	223
Gemessene Reflexe	42050
Messbereich [°]	1.89 < 20 < 25.00
Unabhängige Reflexe	10616
Korrekturen	LP, num. Absorption
Verfeinerte Reflexe	10616
Parameter	700
Restraints	0
$R_1(F_o^2 > 2\sigma(F_o^2))^1$	0.0417
$wR_2(all data)^2$	0.0960
GOOF	0.984
$\Delta \rho_{\text{max}} / \Delta \rho_{\text{min}} [e \text{ Å}^{-3}]$	1.779 / -2.058

Tab. 7: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von 4

 ${}^{1}R_{1} = \Sigma ||F_{o}-F_{c}||/\Sigma|F_{o}|$

²wR₂ = { Σ [w(F_o²-F_c²)²]/ Σ [(wF_o²)²]}^{1/2}

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

Bi1 – O2	2.4098(2)	Bi3 – O1	2.3047(3)
Bi1 – O3	2.3735(2)	Bi3 – O4	2.4407(2)
Bi1 – O5	2.3073(1)	Bi3 – O10	2.5327(2)
Bi1-07	2.3061(2)	Bi3 – O11	2.4090(2)
Bi1-014	2.7063(3)	Bi3 – O13	2.7554(2)
Bi1-015	2.1417(2)	Bi3 – O13a	2.8929(3)
Bi1Ringzentrum	3.0477(3)	Bi3 – O14	2.3978(2)
Bi2-O6	2.3381(2)	Bi3 – O15	2.1891(2)
Bi2 – O8	2.3656(2)	Bi1…Bi2	3.8670(3)
Bi2-O10	2.4305(2)	Bi2···Bi3	3.6838(4)
Bi2-012	2.3056(2)	Bi1…Bi3	3.6573(4)
Bi2-015	2.1771(2)	Bi3···Bi3	4.6511(5)
Bi2…Ringzentrum	2.9146(2)		

Tab. 8: Ausgewählte Bindungslängen und nicht-bindende Abstände [Å] in der Verbindung 4

Tab. 9: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in der Verbindung 4

Bi1-O15-Bi3	115.229(4)
Bi1-O15-Bi2	127.118(7)
Bi2-O15-Bi3	115.066(5)
Bi3-O13-Bi3	110.840(3)
Bi3-O13a-Bi3	110.840(3)
O15-Bi3-O13	129.285(4)
O15-Bi3-O13a	160.063(4)

3.5 Synthese, Eigenschaften und Kristallstruktur von BiCl₂(O₂CCCl₃) · C₈H₁₀ (5)

3.5.1. Herstellung und Charakterisierung

Verbindung **5** ist ein Thermolyseprodukt von Bi(O₂CCCl₃)₃ (1), wobei die BiCl₂(O₂CCCl₃)-Einheit mit p-Xylol eine π -Arenkomplexierung eingeht. Bei der Synthese wurde eine Suspension von Bi(O₂CCCl₃)₃ (1) in p-Xylol langsam von Raumtemperatur bis zum Rückfluss erhitzt, wobei das Acetat im Aromat vollständig aufgelöst wurde. Das Auflösen bzw. eine π -Arenkomplexierung ist dadurch ersichtlich, dass bei höheren Temperaturen eine klare, für die π -Arenkomplexe typische, schwachgelbe Lösung resultiert. Ihre Farbe veränderte sich zu bräunlich, sobald die Lösung unter starkem Rückfluss siedete.

Nach Einengen der Lösung konnten im Laufe von ein bis zwei Tagen oberflächlich braune, nadelförmige Kristalle von **5** gewonnen werden. Verbindung **5** ist luftempfindlich und daher stets unter Schutzgas aufzubewahren. Die C, H-Analyse zeigt minimale Abweichungen der gefundenen Werte von den theoretischberechneten Werten. Die Tendenz der Substanz den eingeschlossenen Aromaten abzugeben, macht das Handhaben dieser Verbindung schwierig. Bei der EI-massenspektrometrischen Untersuchung sind u.a. kationische Fragmente wie Bi⁺, BiCl⁺, BiCl⁺, BiCl⁺, BiCl⁺, und CO₂CCl⁺ zu finden. Der Basispeak stammt von BiCl⁺. Das IR-Spektrum der Substanz zeigt eine Bande mittlerer Intensität der asymmetrischen Streckschwingung der Carboxylfunktion bei 1629 cm⁻¹ und eine Bande sehr großer relativer Intensität bei 1352 cm⁻¹, die der symmetrischen Streckschwingung der Carboxylfunktion zuzuordnen ist.

3.5.2 Kristallstruktur

Verbindung 5 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit a = 9.7134(5) Å, b = 9.8413(7) Å, c = 16.8343(12) Å und Z = 4. Es befinden sich drei O-Atome und zwei Cl-Atome in der Koordinationssphäre des Bi-Atoms. Die Koordinationsfigur mit diesen Atomen ist angenähert tetragonal-pyramidal (siehe Abb. 22). Wenn man aber das Ringzentrum des Arenmoleküls als weitere Koordinationsstelle betrachtet, ergibt sich damit die vollständige Koordinationsfigur des Bi-Atoms als verzerrte tetragonale Bipyramide.



Abb. 22: Koordinationssphäre des Bi1-Atoms; ohne Arenkomplexierung (links); mit Arenkomplexierung (rechts)

Die Verzerrung wird besonders durch die Größe der Winkel O1-Bi1-O1 (150.92(3)°), O1-Bi1-O2 (47.53(2)°), Cl1-Bi1-O2 (82.08(2)°), und Cl1-Bi1-O1 (76.02(2)°) verdeutlicht. Der Winkel Cl2-Bi-Arenzentrum beträgt 163.46(2)° und besitzt damit eine deutliche Abweichung von den 180° der idealen tetragonal-bipyramidalen Koordination. Die Atome O1, O1a, O2 und Cl1 liegen fast in einer Ebene. Der lone-pair-Effekt des Bi-Atoms und der enorme Platzbedarf des Arens könnten für die Schiefe der erwähnten Winkel und für die fast planare Anordnung der Atome O1, O1a, O2 und Cl1 verantwortlich gemacht werden.

Die Abstände zwischen dem Bi1-Atom und den C-Atomen des Aromatringes liegen im Bereich von 3.1665(1) Å bis 3.5115(2) Å. Diese doch sehr unterschiedlichen Abstände legen dar, dass es sich hierbei nicht um eine η^6 -Koordination des Arenliganden handelt. Die kürzesten Abstände 3.1665(1) Å und 3.1774(2) Å und die Paarbildung der weiteren Bi-C-Abstände könnten auch im Sinne einer η^2 -Koordination betrachtet werden.



Abb. 23: Quasimolekulare BiCl₂(O₂CCCl₃) · C₈H₁₀-Einheit (Kugel-Stab-Darstellung) in der "unendlichen" Kette von 5 entlang [010]

Ein monomeres Fragment der Verbindung **5** besteht aus ein Bi-Atom, zwei Cl-Atomen, einem Trichloracetatliganden und einem p-Xylolmolekül. Die Bi-Cl-Bindungslängen sind fast gleich, sie betragen 2.4549(1) Å (Bi1-Cl1) bzw. 2.4485(1) Å (Bi1-Cl2). Der Trichloracetatligand fungiert als µ₂-verbrückender Ligand zwischen den symmetrieabhängigen Bi-Atomen, so dass eine supramolekulare Kette resultiert. Der Trichloracetatligand ist mit einem schwachen sekundären Bi-O-Kontakt 2.9625(2) Å (Bi1-O1) in gewissem Maß chelatisierend und auf diese Weise in gewissem Maß dreizähnig verbrückend. Die kürzeren Bi-O-Abstände betragen 2.2866(1) Å (Bi1-O2) und 2.6174(1) Å (Bi1-O1; primäre Bi-O-Kontakte). Die C-O-Abstände sind im üblichen Bereich für Carboxylatliganden, kürzer als eine C-O-Einfach-bindung und länger als eine C-O-Doppelbindung.



Abb. 24: Ausschnitt aus der unendlichen Kette von 5 entlang [010], Blickrichtung [100]

Im Kristall von **5** sind die Ketten entlang der kristallographischen b-Achse angeordnet. Als asymmetrische Einheit der Kristallstruktur ist sinnvollerweise eine quasimolekulare $[BiCl_2(O_2CCCl_3) \cdot C_8H_{10}]$ -Einheit zu wählen. Eine Kette resultiert dann aus der Schraubenachse entlang [010]. Die Bi-Atome sich dabei in einem Zick-Zack-Muster entlang der Kette angeordnet. Der Abstand der symmetrieabhängigen Nachbar-Bi-Atome in der Kette beträgt 5.0536(3) Å.

Die Ketten werden durch van-der-Waals-Wechselwirkungen der CCl₃-Gruppen und der CH₃-Gruppen der Arenmoleküle locker zusammengehalten, wodurch sich eine Schicht in Blickrichtung [010] bildet. Die Besonderheit der Schicht ist die Vielfalt von Zick-Zack-Mustern. Die einzelnen Ketten, damit die Bi-Atome und die an Bi-Atomen π -arenkomplexierten Xylolmoleküle, ordnen sich alle zick-zack-artig auf der Schicht. Es ist zu erkennen, dass die Aromaten sich an gegenüberliegenden Seiten der Kette platzieren und dadurch einen "Dreier-Block" erzeugen (siehe Abb. 26). Die Schicht kann auch als Zick-Zack-Anordnung solcher Blöcke verstanden werden.



Abb. 25: Elementarzelle und ihre Umgebung von 5; Blickrichtung [100]



Abb. 26: Packung der Ketten im Festkörper von 5; Blickrichtung und Kettenaufbaurichtung entlang [010]

Eine ähnliche Verbrückung eines Dichlorometallfragments durch Carboxylatliganden wie bei der Verbindung **5** ist in der Literatur bisher nicht dokumentiert. Bei der Verbindung $[{Hg_2(C_5H_5NCH_2CO_2)_2Cl_4HgCl_2}_n]$ sind jeweils zwei, terminale Cl-Atome tragende, Hg-Atome über zwei chelatisierende, dreizähnig verbrückenden Carboxylatliganden (z.Vgl: nur ein Brückenligand bei Verbindung **5**) miteinander verbunden ^[52].

5 kann als ein Derivat einiger π -arenkomplexierten Bismuttrichloride verstanden werden^[35, 53]. Zum Vergleichszweck dienen die Verbindungen [CH₃C₆H₅BiCl₂][AlCl₄] und [(CH₃)₆C₆BiCl₂][AlCl₄]^[35]. Die Verbindung **5** könnte formal als ein Austauschprodukt der oben erwähnten Verbindungen interpretiert werden, wobei d ie Aromatkomponente durch p-Xylol und das AlCl₄⁻⁻Anion durch (O₂CCCl₃⁻)-Ligand ersetzt wird. Formal würde auch der Austausch eines Chloroliganden bei der strukturell charakterisierten Verbindung^[53] (1,4-(CH₃)₂C₆H₄BiCl₃) durch einen Trichloracetatligand die Verbindung **5** ergeben. Bei der erwähnten Verbindung, (1,4-(CH₃)₂C₆H₄BiCl₃), findet man quasidimere Einheiten arenkoordinierter BiCl₃-Fragmente, die über verbrückende, sekundäre Bi-Cl-Kontakte zu eindimensionalen polymeren Ketten assoziiert sind. Bei der Titelverbindung (**5**) übernimmt ein (O₂CCCl₃⁻)-Ligand die verbrückende Funktion zwischen den Metallatomen, so dass sich die Cl-Atome terminal anordnen und auch hier eine eindimensionale polymere Kette gebildet werden kann.

Verbindung Nr.	5
Empirische Formel	$C_{10}H_{10}BiCl_5O_2$
Molmasse [g mol ⁻¹]	548.41
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Gitterkonstanten	$a = 9.7134(5) \text{ Å} \qquad \alpha = 90^{\circ}$
	$b = 9.8413(7) \text{ Å} \qquad \beta = 90^{\circ}$
	$c = 16.8343(12) \text{ Å} \qquad \gamma = 90^{\circ}$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1609.23(18)
Zahl der Formaleinheiten	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	2.264
Kristallform, Kristallfarbe	nadelförmig, 0.15 x 0.22 x 0.22 mm ³ , braun
F(000)	1016
Messgerät, Strahlung and Wellenlänge	Stoe IPDS, MoKα (0.71073 Å)
Messtemperatur [K]	223
Gemessene Reflexe	9757
Messbereich [°]	$2.40 < 2\theta < 26.00$
Unabhängige Reflexe	3117
Korrekturen	LP, num. Absorption
Verfeinerte Reflexe	3117
Parameter	165
Restraints	0
$R_1(F_o^2 > 2\sigma(F_o^2))^1$	0.0356
$wR_2(all data)^2$	0.0572
GOOF	1.012
$\Delta \rho_{\text{max}} / \Delta \rho_{\text{min}} [e \text{ Å}^{-3}]$	2.074 / -0.824

Tab. 10: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von 5

 ${}^{1}R_{1} = \Sigma ||F_{o}-F_{c}||/\Sigma|F_{o}|$

²wR₂ = { $\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[(wF_o^2)^2]$ }^{1/2}

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

Bi1 – O1	2.6174(1)
Bil – Ola	2.9625(2)
Bi1 – O2	2.2866(1)
Bi1 – Cl1	2.4549(1)
Bi1 – Cl2	2.4485(1)
Bi1Ringzentrum	3.0366(1)
Bi1Bi1	5.0536(3)

Tab. 1	11: Ausgewählte	Bindungslängen	und nicht-bindende	Abstände [Å] in der	r Verbindung 5
--------	-----------------	----------------	--------------------	---------------------	----------------

 Tab. 12: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in der Verbindung 5

O2-Bi1-Cl2	88.8(2)
O2-Bi1-Cl1	82.08(19)
Cl2-Bi1-Cl1	92.81(12)
O2-Bi1-O1	156.9(2)
Cl2-Bi1-O1	84.97(19)
Cl1-Bi1-O1	76.02(17)
Cl2-Bi1…Ringzentrum	163.462(2)
Cl1-Bi1…Ringzentrum	103.683(2)
O2-Bi1…Ringzentrum	94.589(1)
O1-Bi1…Ringzentrum	97.749(2)
Bi1-O1-Bi1	129.726(2)
Bi1-O1-Bi1a	129.726(3)

3.6 Synthese, Eigenschaften und Kristallstruktur von BiCl₂(O₂CCCl₃) · C₇H₈ (6)

Verbindung 6 wird – wie die analoge Verbindung 5 – als Thermolyseprodukt von $Bi(O_2CCCl_3)_3$ (1) in Toluol erhalten, das einmal bei Anwesenheit von feingemahlenem, elementaren Bismut und bei einem weiteren Ansatz ohne Bismut thermisch belastet wurde. 6 ist über beide Reaktionswege zugänglich, beide Reaktionssysteme unterscheiden sich aber deutlich voneinander. Bei Anwesenheit von elementarem Bismut ergibt sich unter Rückfluss zunächst eine tief-rote Lösung, deren Farbe mit zunehmender Zeit merklich in Richtung braun abschwächt. Bei Abwesenheit von Bismut blieb die rötliche Verfärbung aus, eine bräunliche Verfärbung war erst nach zwei Stunden ersichtlich.

6 ist auch zugänglich, wenn anstatt Bismut elementares Kupfer eingesetzt und zusammen mit $Bi(O_2CCCl_3)_3$ (1) in Toluol thermisch belastet wird. Die Geschwindigkeit der Produktbildung ist vergleichbar mit der beim Reaktionsweg, bei dem Bismut eingesetzt wurde. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass **6** im Zuge der schrittweise erfolgenden Decarboxylierung als Thermolyseprodukt gebildet wird. Die Rolle von elementarem Bismut oder Kupfer ist offensichtlich katalytischer Natur.

Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes über Verbrennungsanalyse lieferte kein zufriedenstellendes Ergebnis. Auch hier könnte die Tendenz zur leichten Abgabe des Aromaten für die Abweichung verantwortlich gemacht werden. Bei der EI-massenspektrometrischen Untersuchung sind u. a. kationische Fragmente wie Bi⁺, BiCl⁺, BiCl²⁺ und BiCl³⁺ detektiert worden. Der Basispeak ist BiCl²⁺ zuzuordnen. Das IR-Spektrum zeigt Banden der asymmetrischen Streckschwingungen der Carboxylfunktionen bei 1625 bzw. 1600 cm⁻¹ und die symmetrischen Streckschwingungen der Carboxylfunktionen liefern eine Bande bei 1352 cm⁻¹. **6** ist sehr hydrolyseempfindlich. Mittels Pulverdiffraktometrie wurde festgestellt, dass es sich bei der Hauptkomponente der Verbindungen, die bei der Zersetzung von **6** durch Einwirkung von Luftfeuchtigkeit entstehen, um BiOCl handelt.

Verbindung 6 kristallisiert in braunen Nadeln in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit den Gitterkonstanten a = 10.020(2) Å, b = 28.590(6) Å, c = 11.560(2) Å und $\beta = 115.68(3)^{\circ}$. Das Elementarzellen-Volumen beträgt 2984.52 Å³. Das Ergebnis einer rudimentären Kristallstrukturanalyse bestätigt die Zusammensetzung und zeigt den grundsätzlichen Aufbau der

Verbindung 6. Aufgrund kristallographischer Probleme konnte die Strukturanalyse nicht zu einem zufriedenstellenden Ergebnis gebracht werden.



Abb. 27: Verbrückungssituation der BiCl₂(O₂CCCl₃)-Einheiten entlang [100] in der unendlichen Kette von **6**.

Der strukturelle Aufbau dieser Verbindung ist offensichtlich vergleichbar zu dem analogen p-Xylol-Addukt, $BiCl_2(O_2CCCl_3) \cdot C_8H_{10}$ (5). Bi-Cl- und Bi-O-Abstände sind ähnlich wie bei 5 und auch die Toluolmoleküle ordnen sich wie bei 5 abwechselnd auf beiden Seiten der Kette an.



Abb. 28: Ausschnitt aus der unendlichen Kette von 6 entlang [100];

H-Atome des Arens sind nicht dargestellt

3.7 Zur Synthese von (BiCl₃)₂ · C₆(CH₃)₆ (7) aus Bismut(III)-trichloracetat (1) in Gegenwart von C₆(CH₃)₆

7 ist bereits im Jahre 1987 von Hubert Schmidbaur *et al.* dargestellt und strukturell charakterisiert worden^[54]. Mit der in der Literatur beschriebenen Methode wurde 7 auf direktem Wege aus den Edukten Bismuttrichlorid und Hexamethylbenzol gewonnen. Hierzu wurden Bismuttrichlorid und Hexamethylbenzol im Molverhältnis 2:1 in Toluol zum Sieden erhitzt, beim anschließenden Abkühlen und Einengen konnte 7 gewonnen werden.

Bei der eigenen Synthese wurden Bismut(III)-trichloracetat (1) und Hexamethylbenzol in Toluol unter starkem Rückfluss thermisch belastet. Offensichtlich werden hierbei alle Trichloracetatliganden – als Folge der zu erwartenden Decarboxylierung – thermisch abgebaut, wobei sich Bismuttrichlorid bildet und 7 als π -Arenaddukt des Bismuttrichlorids entsteht. Die massenspektrometrische Untersuchung mittels der EI-Methode liefert als Peaks u.a. solche für kationische Fragmente wie Bi⁺, BiCl⁺, BiCl⁺, BiCl⁺, C₁₁H₁₅⁺ und C₁₂H₁₈⁺. Der Basispeak ist C₁₁H₁₅⁺ zuzuordnen. Die C-,H-Elementaranalyse liefert eine nahezu ideale Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den theoretisch berechneten Werten. Ferner erfolgte die Charakterisierung von 7 durch Vergleich der am Einkristall gewonnenen Gitter-konstanten mit den Literaturwerten^[54].

3.8 Vereinfachte Synthese von Bi(O₂CCF₃)₃ (17)

Die Verbindung 17 wurde bereits im Arbeitskreis von Prof. Dr. Frank synthetisiert und röntgenstrukturanalytisch untersucht^[21]. Dazu wurden ein Äquivalent Bismut(III)-oxid mit drei Äquivalenten Trifluoressigsäureanhydrid in einer modifizierten Stock`schen Vakuumapparatur bei ca. 45 °C umgesetzt. Die Reaktionszeit betrug etwa zwei Wochen. Eigenen orientierenden Untersuchungen zufolge konnte die Verbindung 17 in einem geschlossenen System (Duranglas-Ampulle) in wesentlich kürzerer Zeit, 24 Stunden, nahezu quantitativ hergestellt werden. Hierzu wurden Bismut(III)-oxid und das Anhydrid ohne einen Überschuss des Anhydrids bei 60 °C nach der folgenden Reaktionsgleichung umgesetzt (Gleichung 5).

$$Bi_2O_3 + 3 (CF_3CO)_2O \xrightarrow{60 \circ C} 2 Bi(O_2CCF_3)_3$$

Gleichung 5

Frühere Untersuchungen im Arbeitskreis von Prof. Dr. Frank zeigten, dass die Verbindung **17** stets im Gleichgewicht mit dem basischen Carboxylat $Bi_3O(O_2CCF_3)_7$ und dem Addukt $Bi(O_2CCF_3)_3 \cdot O(OCCF_3)_2$ steht. Da der Ansatz im geschlossenen System ohne Überschuss an Trifluoressigsäureanhydrid durchgeführt wurde, wurde das "Rohprodukt" ohne weitere Aufarbeitung in den folgenden Umsetzungen als Edukt eingesetzt.

3.9 Synthese und Eigenschaften von Bi₂(O₂CCF₃)₄ (8)

$$Bi_2O_3 + 3 (CF_3CO)_2O + Bi \xrightarrow{80 \circ C} 1.5 Bi_2(O_2CCF_3)_4$$

Gleichung 6

Vor einiger Zeit konnte gezeigt werden, dass durch eine im Arbeitskreis von Prof. Dr. Frank entwickelte Methode das Bismut(II)-trifluoracetat (8) zugänglich ist^[21]. Dabei wurde $Bi(O_2CCF_3)_3$ (17) mit elementarem Bismut bei 120 °C im geschlossenen Rohr zu $Bi_2(O_2CCF_3)_4$ (8) reduziert.

Eigene Versuche zeigten, dass Verbindung **8** auf elegantem Weg direkt aus Bismut(III)-oxid und feinem Bismutpulver und drei Äquivalenten Trifluoressigsäureanhydrid in einem geschlossenen System bei 80 °C erhalten werden kann. Die Substanz fällt dabei als gelblichoranges kristallines Material an. **8** ist extrem hydrolyseempfindlich und deshalb stets unter Schutzgas zu handhaben.

Entsprechende Ansätze wurden bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich 60 °C - 90 °C durchgeführt um die verfahrensweise zu optimieren. **8** bildete sich in allen Fällen nahezu quantitativ mit hinreichender Geschwindigkeit. Für eine nahezu quantitative Umsetzung ist erforderlich, dass die Ampulle gelegentlich umgeschwenkt wird, um eine bessere

Durchmischung der Reaktanden zu ermöglichen. Ein weiterer Ansatz wurde bei Raumtemperatur aufbewahrt, die gelblich-orange Verfärbung nach einigen Wochen muss als Indiz dafür angesehen werden, dass die Verbindung **8** sogar bei Raumtemperatur langsam gebildet wird.

Weiterhin wurde versucht, das als Reduktionsmittel eingesetzte elementare Bismut durch elementares Zink und Nickel zu ersetzen bzw. zu untersuchen, ob diese Metalle stattdessen möglicherweise in eine Bismutverbindung eingebaut werden. Hierzu wurden die Edukte wie oben beschrieben in ähnlichen Stoffmengenverhältnissen eingesetzt. In beiden Fällen wurde nur Bismut(II)-trifluoracetat (8) als gelblich-orange kristallines Material erhalten. Die Reduktion mit Zink verlief genauso schnell – wenn nicht schneller – als die mit elementarem Bismut. Die Bildung eines zinkhaltigen Acetats bei der Umsetzung konnte nicht festgestellt werden. Die Reduktion mit Nickel verläuft langsamer als mit Bismut oder Zink. Eine grüne Verfärbung des Produktgemisches ist ein starkes Indiz dafür, dass hierbei auch eine nickelhaltige Verbindung gebildet wird. Die grünen Kristalle waren sehr klein; sie erwiesen sich als ungeeignet für eine weitere Charakterisierung.

Die Charakterisierung der auf den drei beschriebenen Wegen hergestellten Verbindung **8** erfolgte jeweils durch Vergleich der Linienlagen von Ramanspektren mit Literaturdaten. Die Werte stimmten jeweils sehr gut überein. Da sich **8** beim verminderten Druck bei ca. 120 °C ausgezeichnet sublimieren lässt, konnte stets reines Produkt isoliert werden. Bei der Sublimation wurden gelb-orange Stäbchen erhalten. Da die Kristallstruktur dieser Verbindung bekannt ist, wurde keine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

3.10 Synthese, Eigenschaften und Kristallstruktur von Bi(O₂CCF₃)₃ · O(CH₂CH₃)₂ (9)

3.10.1 Herstellung und Charakterisierung

Verbindung **9** wurde erstmals aus einem Ansatz für die Umsetzung von $Bi(O_2CCF_3)_3$ (**17**) mit Cyanurchlorid ($C_3Cl_3N_3$) in Diethylether als Reaktionsmedium gewonnen, wobei eine Suspension der genannten Edukte ca. eine Stunde bei 50 °C gerührt wurde. Die resultierende klare, farblose Lösung wurde auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens eingeengt. Dabei konnten im Laufe von ein bis zwei Tagen farblose Nadeln von **9** gewonnen werden. Das nichtumgesetzte Cyanurchlorid ist – wegen seiner sehr guten Löslichkeit in Diethylether – in Lösung geblieben, ohne mit dem Etheraddukt auszukristallisieren.

Später konnte die Verbindung **9** auch ohne Zusatz von Cyanurchlorid in der oben beschriebenen Weise gewonnen und elementaranalytisch bestätigt werden. Das IR-Spektrum zeigt Banden der asymmetrischen Streckschwingungen der Carboxylfunktionen im Bereich von 1707 bis 1611 cm⁻¹ und der symmetrischen Streckschwingungen der Carboxylfunktionen im Bereich von 1208 bis 1152 cm⁻¹.



Abb. 29: Koordinationssphäre des Bil-Atoms in 9; Kugel-Stab-Darstellung (links); Darstellung als Polyeder (rechts)

3.10.2 Kristallstruktur

Die Verbindung 9 kristallisiert in Form farbloser Nadeln in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit a = 8.3800(17) Å, b = 17.580(4) Å, c = 11.460(2) Å, $\beta = 98.74(3)^\circ$ und Z = 4. Jedes

Bi-Atom ist von acht O-Atomen umgeben. Die Koordinationsfigur des Bi-Atoms ist ein zweifach überkapptes trigonales Antiprisma. Damit ist eine Koordinationslücke im Sinne einer lone-pair-Aktivität des Bi-Atoms festzustellen.



Abb. 30: Quasimolekulare Bi(O₂CCF₃)₃ · O(CH₂CH₃)₂-Einheit (Kugel-Stab-Darstellung) in der unendlichen Kette von **9**

Die Koordinationszahl des Bi-Atoms in der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur ist mit 2+2+3+1 anzugeben. Zwei der O-Atome gehören den μ_2 -verbrückenden Trifluoracetatliganden an, die eine primäre Bindung mit Bismut eingehen. Von den insgesamt drei sekundären Kontakten der O-Atome zu Bismut gehören wiederum zwei zu den μ_2 -verbrückenden Trifluoracetatliganden. Der dritte sekundäre Kontakt wird von dem am benachbarten Bi-Atom chelatisierend gebundenen, μ_3 -verbrückenden Carboxylatliganden zur Verfügung gestellt. Jedes Bi-Atom der unendlichen Kette ist darüber hinaus jeweils von einem Ethermolekül koordiniert. Die übrigen zwei O-Atome gehören zu dem chelatisierenden Carboxylatliganden, welcher wiederum μ_3 -verbrückend mit dem benachbarten Bi-Atom über sekundären Kontakt verbunden ist.

Im Festkörper liegt Bi $(O_2CCF_3)_3$ · $O(H_2CCH_3)_2$ (9) wie bereits erwähnt in Form von $[Bi(O_2CCF_3)_3]_{\infty}$ -Ketten vor (siehe Abb. 31). Die Kettenaufbaurichtung ist [100]. Zwei der drei Trifluoracetatgruppen fungieren als μ_2 - verbrückende Liganden zwischen den benachbarten Bi-Atomen. Die dritte ist (chelatisierend *und* verbrückend) zwischen zwei Bi-Atomen angeordnet, so dass ein eindimensionaler, supramolekularer Verband resultiert.



Abb. 31: Ausschnitt aus der unendlichen Kette von 9 entlang [100]

Die Abstände der symmetrieabhängigen Bi-Atome liegen mit 4.8060(8) bzw. 4.5414(8) Å im Bereich für kettenförmige Bi-Verbindungen; so wird z.B bei Bi $(O_2CCF_3)_3$ · HOOCCF₃ (14) 4.561(1) Å bzw. 4.900(1) Å gefunden^[27] und bei Bi $(O_2CCF_3)_3$ (17) liegt der Abstand zwischen den symmetrieabhängigen Bi-Atomen bei 4.4529(3) Å^[21]. Die Bi-Atome in der Kette sind zick-zack-förmig angeordnet. Der Bi···Bi··Bi-Winkel beträgt hier 127.381(4)°, im Vergleich zu 148.242(9)° bei 17.



Abb. 32: Verbrückungssituation der symmetrieabhängigen Bi-Atome in der unendlichen Kette von 9

Das Aufbauprinzip des Kettenpolymers unterscheidet sich trotz der beschriebenen Ähnlichkeit der Anordnung der Bi-Atome in der Kette, deutlich von den Aufbauprinzipien der bereits erwähnten, in der Literatur beschriebenen Verbindungen. Die Verbrückung der Bi-Atome durch Trifluoracetatliganden in der Kette (siehe Abb. 32) ist bei der Verbindung $Bi(O_2CCF_3)_3$ (17) als 3:3 (Zahl der Carboxylatliganden auf beiden Seiten der Bi-Atome in der Kette) zu beschreiben. Das zusätzlich koordinierte Ethermolekül könnte bei dem Etheraddukt (9) dafür verantwortlich gemacht werden, dass sich hierbei ein Verhältnis der Acetatliganden von 2:4 bei der Verbrückung zeigt.

Die Kettenstruktur in dieser Verbindung könnte auch als Ergebnis der Translation des Grundbausteins Bi₂(O₂CCF₃)₆[O(H₂CCH₃)₂]₂ interpretiert werden. Diese quasidimere Einheit weist ein Inversionszentrum auf. Bei genauer Betrachtung der oben erwähnten 4:2-Verbrückung der Bi-Atome durch Trifluoracetatliganden zeigt sich, dass zwei in der Literatur beschriebene Verknüpfungsmuster vereint sind^[27, 21, 36]. Beispielsweise ist das durch zwei chelatisierende, aber dreizähnig verbrückende, Carboxylatliganden gegebene Muster bei der Verbindung Bi(O₂CCF₃)₃ · HOOCCF₃ (**14**) wiederzufinden^[27]. Das andere Verknüpfungsmuster mit vier μ_2 -verknüpfenden Carboxylatliganden und zwei Bi-Atomen erinnert an die sogenannte "Schaufelradgeometrie" in der Verbindung Bi₂(O₂CCF₃)₄ (**8**)^[21].

Der nicht-bindende Bi-Bi-Abstand bei dem "Schaufelradmotiv" von **9** ist dabei mit 4.5414(8) Å erwartungsgemäß deutlich großer als der Bi-Bi-Abstand bei $Bi_2(O_2CCF_3)_4$ (**8**) mit 2.9382(5) Å. Bei letzterem liegt eine Metall-Metall-Bindung vor. Die O-Bi-O-Winkel im Schaufelradmotiv von **9** sind deutlich kleiner als die O-Bi-O-Winkel der zweiwertigen Bismutverbindung $Bi_2(O_2CCF_3)_4$ (**8**). Diese Verkleinerung der Winkel ist direkte Folge des deutlich längeren Bi···Bi-Abstands bei **9**.



Abb. 33: Elementarzelle und ihre Umgebung von 9; Blickrichtung [010]



Abb. 34: Packung der unendlichen Ketten im Festkörper von 9; Blickrichtung und Kettenaufbaurichtung entlang [100]

Die unendlichen Ketten entlang der a-Achse werden durch van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den CF₃-Gruppen und den Alkylgruppen des Ethermoleküls zusammengehalten.

Verbindung Nr.	9
Empirische Formel	$C_{10}H_{10}BiF_9O_7$
Molmasse [g mol ⁻¹]	622.15
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ /c
Gitterkonstanten	$a = 8.3800(17) \text{ Å} \qquad \alpha = 90^{\circ}$
	b = 17.580(4) Å β = 98.74(3)°
	$c = 11.460(2) \text{ Å} \qquad \gamma = 90^{\circ}$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1668.7(6)
Zahl der Formaleinheiten	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	2.476
Kristallform, Kristallfarbe	nadelförmig, 0.07 x 0.12 x 0.57 mm ³ , farblos
F(000)	1160
Messgerät, Strahlung and Wellenlänge	Stoe IPDS, MoKα (0.71073 Å)
Messtemperatur [K]	173
Gemessene Reflexe	12627
Messbereich [°]	2.14 < 20 < 25.99
Unabhängige Reflexe	3259
Korrekturen	LP, num. Absorption
Verfeinerte Reflexe	3259
Parameter	246
Restraints	0
$R_1(F_o^2 > 2\sigma(F_o^2))^1$	0.0291
$wR_2(all data)^2$	0.0650
GOOF	0.996
$\Delta \rho_{\text{max}} / \Delta \rho_{\text{min}} [e \text{ Å}^{-3}]$	2.805 /-1.195

Tab. 13: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von 9

 ${}^{1}R_{1} = \Sigma ||F_{o}-F_{c}||/\Sigma|F_{o}|$

²wR₂ = { $\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[(wF_o^2)^2]$ }^{1/2}

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

Bi1 – O1	2.2869(6)
Bi1 – O2	2.8046(7)
Bi1 – O2a	2.8400(6)
Bi1 – O3	2.3111(4)
Bi1 – O4	2.4456(8)
Bi1 – O5	2.1942(3)
Bi1 – O6	2.6764(5)
Bi1 – O7	2.3855(4)
Bi1…Bi1a	4.5414(8)
Bila…Bil	4.8060(8)

Tab. 14: Ausgewählte Bindungslängen und nicht-bindende Abstände [Å] in der Verbindung 9

Tab. 15: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in der Verbindung 9

Bi1…Bi1-O7	89.489(4)
Bi1…Bi1-O7	132.111(5)
Bi1-O2-Bi1	116.736(5)
O5-Bi1-O1	77.40(14)
O5-Bi1-O3	80.79(15)
O1-Bi1-O3	73.39(14)
O5-Bi1-O7	77.25(14)
O1-Bi1-O7	79.62(13)
O3-Bi1-O7	148.27(14)

3.11 Synthese und Kristallstruktur von Bi₂(O₂CCF₃)₈(C₈H₁₃N₂)₂ (10)

3.11.1 Herstellung

Bei der Synthese der Verbindung **10** wurde zwar unter Schutzgas frisch sublimiertes Tetramethylpyrazin als Edukt eingesetzt, eine kristallstrukturanalytische Charakterisierung von **10** legt aber dar, dass das eingesetzte Edukt aus dem Reaktionssystem ein Proton abstrahiert haben muss. Da das Tetramethylpyrazin nicht mehrfach sublimiert wurde, besteht durchaus die Möglichkeit, dass Spuren von Wasser in das Reaktionssystem hineingeführt wurden. Eine partielle Hydrolyse des eingesetzten Bismut(III)-trifluoracetats (**17**) unter Einwirkung der Feuchtigkeit muss das basische Carboxylat Bi₃O(O₂CCF₃)₇ und die Trifluoressigsäure geliefert haben^[21], die wiederum ein Proton an das nukleophile N-Atom des Tetramethylpyrazin abgibt. Demgemäß könnte die Reaktionsgleichung bei der Synthese von **10** wie folgt lauten:

	Diethylether	
$2 \operatorname{Bi}(O_2 \operatorname{CCF}_3)_3 + 2 \operatorname{CF}_3 \operatorname{COOH} + 2 \operatorname{C}_8 \operatorname{H}_{12} \operatorname{N}_2$	Rückfluss, 1 h	Bi ₂ (O ₂ CCF ₃) ₈ (C ₈ H ₁₃ N ₂) ₂

Gleichung 7

Die Synthese der Verbindung **10** erfolgte durch Rühren einer Suspension von Bismut(III)trifluoracetat (**17**) und Tetramethylpyrazin in Diethylether unter Rückfluss. Das IR-Spektrum zeigt Banden der asymmetrischen Streckschwingungen der Carboxylfunktionen im Bereich von 1634 bis 1702 cm⁻¹ und die der symmetrischen Streckschwingungen der Carboxylfunktionen im Bereich von 1152 bis 1187 cm⁻¹.

3.11.2 Kristallstruktur

Die Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen der Verbindung **10** ergab die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten a = 12.1391(8) Å, b = 12.1968(5) Å, c = 16.6241(9) Å, $\beta = 91.994(7)$ ° und Z = 2. Im Festkörper liegt **10** als centrosymmetrisches Dimer der halben Formeleinheit vor (Abb. 36), wobei das Bi-Atom der asymmetrischen Einheit der Struktur von 9 O-Atomen umgeben ist (Abb. 35). Die Koordinationsfigur ist ein verzerrtes, dreifach überkapptes, trigonales Prisma. Feinheiten der Geometrie ergeben sich in Form einer Deformation im Sinne einer lone-pair-Aktivität des Bi-Atoms und durch den Platzbedarf der Wasserstoffbrückenbindung mit dem Pyraziniumion. Die beiden Bi-O-Polyeder in der dimeren Einheit sind über eine gemeinsame Kante miteinander verknüpft.



Abb. 35: Koordinationssphäre des Bi1-Atoms in 10; Kugel-Stab-Darstellung (links); Darstellung als Polyeder (rechts)



Abb. 36: Molekülstruktur von $Bi_2(O_2CCF_3)_8(C_8H_{13}N_2)_2$ (10)

Der Abstand zwischen den zwei symmetrieabhängigen Bi-Atomen in diesem Dimer beträgt 4.1151(2) Å und liegt damit im charakteristischen Bereich von Bismutverbindungen, in denen keine Metall-Metall-Bindung vorliegt^[21, 27]. Bei der Verbindung Bi $(O_2CCF_3)_3$ (17) liegt der Abstand zwischen den symmetrieabhängigen Bi-Atomen beispielsweise bei 4.4529(3) Å.

Bei genauer Betrachtung der Koordinationssphäre der Bi-Atome ergibt sich die Koordinationszahl zu 4 + 3 + 2 (siehe Abb. 37). Vier der O-Atome gehören zu den Oxofunktionen der zwei zweizähnigen, chelatisierenden Carboxylatliganden. Drei O-Atome sind über primäre Bindungen an das Bi-Atom koordiniert und die letzteren zwei O-Atome über sekundäre Bindungen an das Bi-Atom geknüpft.



Abb. 37: Monomeres Bi(O₂CCF₃)₄(C₈H₁₃N₂)-Fragment (Kugel-Stab-Darstellung) in 10

Vier der insgesamt acht Trifluoracetatliganden sind verbrückend zwischen den symmetrieabhängigen Bi-Atomen angeordnet, zwei als zweizähnig verbrückende und die übrigen zwei als dreizähnig verbrückende (chelatisierende *und* verbrückende) Liganden. Der chelatisierend koordinierende Carboxylatligand ist über eine primäre Bindung mit dem Nachbar-Bi-Atom verbunden. Dies widerspricht der Verbrückungssituation bei den bisher untersuchten Bismutverbindungen, bei denen die chelatisierenden Trifluoracetatliganden stets über sekundäre Kontakte mit den Bi-Nachbarn verknüpft sind. Die restlichen vier Trifluoracetatliganden sind zweizähnig an die Bi-Atome gebunden. Jedes Bi-Atom ist mit jeweils zwei solchen zweizähnig chelatisierenden Carboxylatliganden koordiniert, wobei ein Carboxylatligand davon wiederum mit dem Tetramethylpyrazinium-Kation über eine Wasserstoffbrückenbindung verknüpft ist. Ein ähnliches Verbrückungsmuster von Bi-Atomen durch Carboxylatliganden wie bei 10 ist in der Literatur bisher nicht dokumentiert. Allerdings ist ein ähnliches Muster der der Metallatome durch Verbrückungssituation Carboxylatliganden bei einigen Seltenerdmetallverbindungen zu beobachten ^[55, 56]. Bei der Samariumverbindung $Sm_2(NO_3)_2(C_5H_3O_3)_4(C_{10}H_8N_2)_2$ (20) sind die zentralen Sm-Atome über Furancarboxylato-Liganden miteinander verknüpft^[55]. Die Verbrückung verläuft ebenso wie bei der Verbindung 10 über zwei zweizähnige und zwei dreizähnige (chelatisierende) verbrückende Liganden. Der Sm…Sm-Abstand 4.00(2) Å bei 20 ist vergleichbar mit dem Bi…Bi-Abstand 4.1151(2) Å bei der Titelverbindung. Auch die Samariumverbindung liegt im Festkörper als Dimer vor, bei dem die Sm-Atome wie die Bi-Atome von 10 mit neun Ligandenatomen umgeben sind. Die zwei zweizähnigen Trifluoracetatliganden an jedem der beiden Metallatome in 10 sind bei der Samariumverbindung durch (NO₃)- und Bipyridin-Liganden ersetzt. Die Anzahl der chelatisierenden Liganden an jedem Zentralatom der Verbindungen 20 und 10 ist identisch.

Bei den übrigen erwähnten Seltenerdmetallverbindungen^[56] handelt es sich um $C_{44}H_{70}O_{16}Al_2F_{18}Nd_2$, $C_{44}H_{70}O_{16}Al_2F_{18}Y_2$ und $C_{36}H_{54}O_{16}Al_2Eu_2F_{18}$. Alle drei liegen im Festkörper als Dimere vor.



Abb. 38: Elementarzelle und ihre Umgebung von 10; Blickrichtung [100]



Abb. 39: Anordnung der dimeren Moleküle im Festkörper von 10; Blickrichtung [100]

Verbindung Nr.	10
Empirische Formel	$C_{32}H_{26}Bi_2F_{24}N_4O_{16}$
Molmasse [g mol ⁻¹]	1596.50
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ /c
Gitterkonstanten	$a = 12.1391(8) \text{ Å} \qquad \alpha = 90^{\circ}$
	b = 12.1968(5) Å β = 91.994(7)°
	$c = 16.6241(9) \text{ Å} \qquad \gamma = 90^{\circ}$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2459.8(2)
Zahl der Formaleinheiten	2
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	2.156
Kristallform, Kristallfarbe	nadelförmig 0.08 x 0.43 x 0.57 mm ³ , leicht-
	gelb
F(000)	1512
Messgerät, Strahlung and Wellenlänge	Stoe IPDS, MoKα (0.71073 Å)
Messtemperatur [K]	223
Gemessene Reflexe	34659
Messbereich [°]	$2.07 < 2\theta < 26.06$
Unabhängige Reflexe	4837
Korrekturen	LP, num. Absorption
Verfeinerte Reflexe	4837
Parameter	356
Restraints	0
$R_1(F_o^2 > 2\sigma(F_o^2))^1$	0.0621
$wR_2(all data)^2$	0.1603
GOOF	1.009
$\Delta \rho_{max} / \Delta \rho_{min} [e \text{ Å}^{-3}]$	6.319 /-3.952

Tab. 16: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von 10

 ${}^{1}\mathbf{R}_{1} = \Sigma ||\mathbf{F}_{o} - \mathbf{F}_{c}|| / \Sigma |\mathbf{F}_{o}|$

 ${}^{2}wR_{2} = \{\Sigma[w(F_{o}{}^{2}-F_{c}{}^{2})^{2}]/\Sigma[(wF_{o}{}^{2})^{2}]\}^{1/2}$

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

Bi1 – O1	2.6877(1)
Bi1 – O2	2.3469(1)
Bi1 – O3	2.7685(2)
Bi1 – O4	2.2805(2)
Bi1 – O5	2.5167(2)
Bil – O6a	2.4487(1)
Bi1 – O6	2.8039(1)
Bi1 – O7	2.7626(2)
Bi1 – O8	2.2214(1)
Bi1…Bi1a	4.1151(2)
O2…H1	1.9997(5)

Tab. 17: Ausgewählte Bindungslängen und nicht-bindende Abstände [Å]

2.6877(1)
2.3469(1)
2.7685(2)
2.2805(2)
2.5167(2)
2.4487(1)
2.8039(1)
2.7626(2)
2.2214(1)
4.1151(2)
1.9997(5)

in der Verbindung 10

Tab. 18: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in der Verbindung 10

O2-H1…N1	179.347(4)
Bi1-O6-Bi1a	102.928(1)
Bi1-O6a-Bi1a	102.928(1)
Bi1-O2-H1	125.150(2)
O1-Bi1-O3	71.431(1)
O2-Bi1-O4	76.396(2)
O5-Bi1-O6	48.168(1)
O4-Bi1-O8	79.448(2)
O2-Bi1-O8	73.273(1)
O3-Bi1-O8	128.167(1)
O1-Bi1-O8	124.743(1)
O6-Bi1-O8	84.208(1)
O6-O8-Bi1	77.295(2)
O5-O8-Bi1	94.729(2)
O7-Bi1-O8	136.219(2)

3.12 Synthese, Eigenschaften und Kristallstruktur von Bi₄O₂(O₂CCF₃)₈ · 2CF₃COOH (11)

3.12.1 Herstellung und Charakterisierung

Bei der Synthese wurden Bismut(III)-oxid und Zinkpulver an der Luft innig gemörsert, eine Mischung von Trifluoressigsäure und Trifluoressigsäureanhydrid (im molaren Verhältnis von Säure zu Anhydrid; 2:1) dazugegeben und die Suspension wurde unter nicht-inerten Bedingungen 48 Stundenlang auf 70 °C erhitzt. Das feingemahlene Zinkpulver soll dabei als Reduktionsmittel dienen.

Bei Zugabe der Säure-Anhydrid-Mischung zu dem Gemenge von Bismut(III)-oxid und Zinkpulver findet zunächst eine heftige exotherme Reaktion statt. Dies entspricht den Erwartungen für eine Reaktion von Zink und Trifluoressigsäure unter Bildung von Wasserstoff und Zink(II)-trifluoracetat. Außerdem sollte Bismut(III)-oxid mit Trifluoressigsäure exotherm unter Bildung von Bismut(III)-trifluoracetat (17) und Wasser reagieren. Das gebildete Wasser reagiert exotherm mit Trifluoressigsäureanhydrid, wobei wiederum die Säure entsteht.

Im weiteren Verlauf der Umsetzung lässt sich feststellen, dass die Suspension sich rötlich verfärbt. Dies ist ein Indiz dafür, dass bei der Umsetzung eine Bismut(II)-verbindung entsteht. Fest steht auch, dass Bismut(III)-trifluoracetat (17) gebildet worden sein muss, welches dann wahrscheinlich durch Zink (siehe Kapitel 3.9) zwischenzeitlich zu Bismut(II)-trifluoracetat (8) reduziert worden sein muss. Demgemäß könnte die Reaktionsgleichung bei der Synthese von 11 formal wie folgt lauten:

 $2 \operatorname{Bi}_2(O_2\operatorname{CCF}_3)_4 + O_2 \longrightarrow \operatorname{Bi}_4O_2(O_2\operatorname{CCF}_3)_8 \cdot 2 \operatorname{CF}_3\operatorname{COOH}$

Gleichung 8

Der genaue Reaktionsverlauf der Umsetzung ist jedoch unklar. Spuren einer möglichen Bildung des oben erwähnten Zink(II)-trifluoracetats sind laut Vergleich der IR-spektroskopischen Literaturwerte nicht detektiert worden^[57]. Dies könnte daran liegen, dass Zink(II)- trifluoracetat – wegen der möglichen Bildung des Wassers beim Reaktionsverlauf – in der Form nicht existierte, da Zink(II)-trifluoracetat hydrolyseempfindlich ist.

Die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts mittels einer Elementaranalyse bestätigte die Zusammensetzung der Verbindung 11. Die Fragmente des aufgenommenen Massenspektrums durch die EI-Methode sind im experimentellen Teil aufgelistet. Die Detektion eines Molekülpeaks ist bei dieser Methode nicht zu erwarten. Als Fragmente sind u.a. die Kationen Bi^+ , $\text{Bi}(O_2\text{CCF}_3)^+$, $\text{Bi}(O_2\text{CCF}_3)_2^+$ und $\text{Bi}_2\text{O}(O_2\text{CCF}_3)^+$ zu nennen. Der Basispeak ist Bi $(O_2\text{CCF}_3)_2^+$ zuzuordnen.

Eine Verbindung der Zusammensetzung $[Bi_2O(O_2CCF_3)_4]_2 \cdot 3C_8H_{10}$ ist im Arbeitskreis von Prof. Dr. Frank strukturell charakterisiert worden^[21].

3.12.2 Kristallstruktur

11 kristallisiert in farblosen Tafeln in der triklinen Raumgruppe *P*T mit den Gitterkonstnten a = 12.575(3) Å, b = 13.364(2) Å, c = 14.496(3) Å, $\alpha = 92.18(2)^{\circ}$, $\beta = 103.04(3)^{\circ}$, $\gamma = 111.95(2)^{\circ}$ und Z = 2. Kristalle der Verbindung bestehen aus koordinationspolymeren Schichten.



Abb. 40: Quasimolekulare Bi₄O₂(O₂CCF₃)₈ · 2CF₃COOH-Einheit (Kugel-Stab-Darstellung) im Festkörper von 11

Das Bi₄O₂-Fragment definiert das anorganische Grundgerüst, wobei die vier Bi-Atome und die zwei O-Atome kristallographisch unabhängig sind. Im Vergleich zu den bereits besprochenen oxo-zentrierten dreikernigen Bismut(III)-trichloracetaten (**2**, **3** und **4**) kann das Bi₄O₂-Fragment anschaulich als Resultat einer Kantenverknüpfung zweier Bi₃O-Einheiten beschrieben werden. Das Bi₄O₂-Fragment ist fast planar und die Bi-O-Abstände innerhalb des Gerüstes bewegen sich in einem engen Bereich von 2.0917(6) bis 2.1970(6) Å. Die nichtbindenden Abstände benachbarter Bi-Atome liegen im Bereich von 3.4932(14) Å bis 3.8873(8) Å.

Die Bi₄O₂-Fragmente sind intramolekular und intermolekular durch Trifluoracetatliganden miteinander verknüpft. Vier der insgesamt acht Trifluoracetatliganden fungieren als intramolekular- μ_2 -verbrückende Liganden. Ein an Bi4 gebundener Ligand ist vierzähnig μ_3 -verbrückend zwischen Bi4, Bi2 und dem Bi4-Atom der benachbarten-Bi₄O₂-Einheit angeordnet. Zwei weitere Trifluoracetatliganden fungieren als dreizähnig intermolekular- μ_3 -verbrückende Liganden und der achte als zweizähniger intermolekular verbrückender Ligand. Die eine Trifluoressigsäure-Einheit ist terminal über die Oxo-Funktion einzähnig an das Bi2-Atom gebunden und die zweite ist als intramolekular μ_2 -verbrückender Ligand zwischen dem Bi3- und dem Bi1-Atom angeordnet, wobei die Oxo-Funktion der Säure die verbrückende Funktion übernimmt.



Abb. 41: Koordinationspolyeder des Bi1-Atoms (links) und Bi2-Atoms (rechts) in 11

Die Koordinationsfiguren der symmetrieunabhängigen vier Bi-Atome des anorganischen Grundgerüsts Bi_4O_2 unterscheiden sich deutlich voneinander. Die Koordinationsfigur des Bi1-Atoms mit sieben O-Atomen in der Koordinationssphäre ist als verzerrtes, überkapptes trigonales Antiprisma zu beschreiben. Die Bi-O-Abstände liegen im Bereich von 2.1836(6) Å

bis 2.8983(7) Å. Das Bi2-Atom ist von acht O-Atomen umgeben, die in Form eines verzerrten Dodekaeders angeordnet sind. Die Bi2-O-Abstände liegen mit 2.1270(7) Å bis 2.8908(11) Å in einem vergleichbaren Bereich. Der größte Abstand ist Bi2-O19 zuzuordnen, d.h. der Bindung der Säure-Einheit an das Bi2-Atom. In der Koordinationssphäre des Bi3-Atoms befinden sich acht O-Atome und die Koordinationsfigur ist ein verzerrtes, quadratisches Antiprisma (siehe Abb. 42). Bi3-O-Abstände liegen hier im Bereich von 2.0917(6) Å bis 3.0384(9) Å. Der größte Abstand ist dem schwachen sekundären Bi3-O10-Kontakt zuzuordnen, wobei die Bi3-Atome intermolekular durch einen μ_3 -verbrückenden Trifluoracetatliganden dreizähnig verbunden werden. Die Bi-O-Abstände um das Bi4-Atom, welches ein stark verzerrtes überkapptes trigonales Antiprisma als Koordinationsfigur bildet, liegen im Bereich von 2.1099(5) Å bis 2.8966(7) Å. Der längste Abstand ist dem sekundären Bi4-O18-Kontakt zuzuordnen, wobei zwei Bi4-Atome intermolekular über einen vierzähnig μ_3 -verbrückenden Trifluoracetatliganden miteinander verbunden werden.



Abb. 42: Koordinationspolyeder des Bi3-Atoms (links) und Bi4-Atoms (rechts) in 11

Die quasimolekularen Einheiten sind durch verbrückende Trifluoracetatliganden miteinander verknüpft und so bildet sich ein koordinationspolymeres, zweidimensionales Netzwerk (siehe Abbn. 43, 44 und 45). Außer dem Bi2-Atom sind alle weiteren Bi-Atome an der intermolekularen Verbrückungen durch die Liganden beteiligt. Bi1, Bi3 und Bi4-Atome sind jeweils mit den gleichen, symmetrieabhängigen Bi-Atomen intermolekular verbunden und es liegt ein Inversionszentrum zwischen jeder Verbrückung. Die Verbrückung der Bi1-Atome durch Trifluoracetatliganden erinnert an das intramolekulare Verbrückungsmuster bei der Verbindung **9**. Die intermolekularen Verbrückungen der Atome Bi3 und Bi4 durch vierzähnig-µ₃-verbrückende Liganden sind ungewöhnlich im Vergleich zu den bisher bekannten Bismuttrifluoracetaten.



Abb. 43: Verbrückungssituation der Bi-Atome bzw. Bi₄O₂-Motive im Festkörper von 11; Fluoratome nicht dargestellt



Abb. 44: Ausschnitt aus der koordinationspolymeren Schicht von 11; sechs Bi₄O₂-Motive bilden ein geschlossenes Gerüst; Blickrichtung [100]
In den koordinationspolymeren Schichten sind die quasimolekularen Einheiten derartig angeordnet, dass ein regelmäßiges hexagonales Muster entsteht. Sechs quasimolekulare Einheiten werden benötigt, um so die Masche eines hexagonalen Netzes zu bilden. Das Innere der Maschen wird durch CF₃-Gruppen möglichst weitgehend gefüllt. Wenn man die Schwerpunkte der Bi₄O₂-Einheiten miteinander verbinden würde, ergäbe sich eine Schicht, die an die Strukturen des Graphits bzw. Bornitrids erinnert ^[58, 59]. Da die Bi-Atome in den Schichten von **11** direkt übereinander liegen, ist die Stapelung der Schichten ähnlich wie beim Bornitrid und nicht wie in der Graphitstruktur.



Abb. 45: Die koordinationspolymere Schicht in der Festkörperstruktur von 11; Blickrichtung [100]

Die Schichten werden durch van-der-Waals Wechselwirkungen der CF₃-Gruppen zusammengehalten.

Verbindung Nr.	11	
Empirische Formel	$C_{20}H_2Bi_4F_{30}O_{22}$	
Molmasse [g mol ⁻¹]	2000.09	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	Pī	
Gitterkonstanten	$a = 12.575(3) \text{ Å}$ $\alpha = 92.18(2)^{\circ}$	
	b = 13.364(2) Å β = 103.04(3)°	
	$c = 14.496(3) \text{ Å} \qquad \gamma = 111.95(2)^{\circ}$	
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2180.9(8)	
Zahl der Formaleinheiten	2	
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	3.046	
Kristallform, Kristallfarbe	tafelig, 0.18 x 0.18 x 0.54 mm ³ , farblos	
F(000)	1800	
Messgerät, Strahlung and Wellenlänge	Stoe IPDS, MoKα (0.71073 Å)	
Messtemperatur [K]	223	
Gemessene Reflexe	10143	
Messbereich [°]	$1.91 < 2\theta < 25.00$	
Unabhängige Reflexe	6807	
Korrekturen	LP, num. Absorption	
Verfeinerte Reflexe	6807	
Parameter	685	
Restraints	0	
$R_1(F_o^2 > 2\sigma(F_o^2))^1$	0.0615	
$wR_2(all data)^2$	0.1584	
GOOF	0.981	
$\Delta \rho_{max} / \Delta \rho_{min} [e \text{ Å}^{-3}]$	4.506 /-5.605	

Tab. 19: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von 11

 $\mathbf{L}_{1} = \Sigma ||\mathbf{F}_{0} - \mathbf{F}_{c}|| / \Sigma |\mathbf{F}_{0}|$

²wR₂ = { $\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[(wF_o^2)^2]$ }^{1/2}

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

Bi1 – O1	2.1836(6)	Bi3 – O13	2.8659(8)
Bi1 – O3	2.4577(4)	Bi3 – O14	2.5112(5)
Bi1 – O5	2.2137(8)	Bi3 – O15	2.6477(6)
Bi1 – O6	2.8983(7)	Bi3 – O21	2.9056(8)
Bi1 – 07	2.2865(5)	Bi4 – O2	2.1099(5)
Bi1 – O8	2.5270(5)	Bi4 – O12	2.3222(7)
Bi1 – O21	2.8538(11)	Bi4 – O13	2.4611(6)
Bi2 – O1	2.1665(7)	Bi4 – O16	2.4030(8)
Bi2 – O2	2.1270(7)	Bi4 – O17	2.3988(7)
Bi2-O4	2.3113(5)	Bi4 – O18a	2.7558(5)
Bi2 – O5	2.6281(6)	Bi4 – O18	2.8966(7)
Bi2 – O9	2.5397(5)	Bi1…Bi2	3.7242(10)
Bi2 – O11	2.7207(8)	Bi2···Bi4	3.7843(8)
Bi2-017	2.8305(5)	Bi1···Bi3	3.8873(8)
Bi2 – O19	2.8908(11)	Bi3····Bi2	3.4932(14)
Bi3 – O1	2.0917(6)	Bi3···Bi4	3.8304(9)
Bi3 – O2	2.1970(6)	Bi1Bi1	4.6158(12)
Bi3 – O10	2.2990(5)	Bi3····Bi3	4.2565(9)
Bi3 – O10a	3.0384(9)	Bi4····Bi4	4.5403(9)

 Tab. 20: Ausgewählte Bindungslängen und nicht-bindende Abstände [Å]
 in der Verbindung 11

Tab. 21: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in der Verbindung 11

Bi1-O1-Bi2	117.768(18)
Bi1-O1-Bi3	130.794(12)
Bi3-O1-Bi2	110.229(13)
Bi3-O2-Bi2	107.766(12)
Bi3-O2-Bi4	125.576(19)
Bi2-O2-Bi4	126.553(12)
Bi1-O10-Bi4	93.317(6)

3.13 Synthese und Kristallstruktur von [(Bi₄O₂)₂(O₂CCF₃)₁₆H₂O] · 5CF₃COOH (12)

3.13.1 Herstellung

Es ist zu vermuten, dass bei der Reaktion von Bismut(III)-oxid mit einer Mischung von Trifluoressigsäure und Trifluoressigsäureanhydrid in Gegenwart von feingepulvertem Nickel zunächst Bismut(III)-trifluoracetat (17) entstanden sein muss. Die Rolle des elementaren Nickels sollte die eines Reduktionsmittels sein, wobei das gebildete Bismut(III)-trifluoracetat (17) zu Bismut(II)-trifluoracetat (8) reduziert werden sollte. Der genaue Verlauf der Bildungsreaktion von 12 ist unklar. Bei der Umsetzung entsteht ein Produktgemisch. Die grüne Farbe (siehe Kapitel 3.9) ist auch ein starkes Indiz dafür, dass eine nickelhaltige Verbindung entsteht. Die Zusammensetzung dieser Verbindung jedoch konnte nicht ermittelt werden.

3.13.2 Kristallstruktur

Verbindung **12** kristallisiert in farblosen Tafeln in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit den Gitterkonstanten a = 16.960(3) Å, b = 24.709(4) Å, c = 45.336(6) Å und Z = 8. Die Kristalle bestehen aus koordinationspolymeren Schichten.

Es gibt acht kristallographisch unabhängige Bi-Atome in der Festkörperstruktur von **12**. Jeweils sieben O-Atome befinden sich in den Koordinationssphären von Bi2, Bi3 und Bi7, sie bilden jeweils verzerrte trigonale Antiprismen als Koordinationspolyeder. Bi4, Bi6 und Bi8 haben jeweils acht O-Atome in ihren Koordinationssphären, wobei diese bei Bi4 und Bi6 verzerrten quadratischen Antiprismen bilden und bei Bi8 ein verzerrtes Dodekaeder. Die Verzerrung bei Bi4 ist deutlich stärker als bei Bi6. Es befinden sich neun O-Atome in der Koordinationssphäre um Bi1 und zehn O-Atome in der um Bi5. Die sich daraus ergebenden Koordinationsfiguren sind als unsymmetrische Polyeder zu beschreiben. Das Bi-O-Abstandsspektrum der acht kristallographisch unabhängigen Bi-Atome reicht von 2.1029(3) Å bis 3.2024(3) Å.

Das anorganische Grundgerüst von **12** (siehe Abb. 46) besteht aus zwei kristallographisch unabhängigen Bi₄O₂-Motiven, wobei das eine Motiv die Atome Bi1, Bi2, Bi3 und Bi4 und

das andere die Atome Bi5, Bi6, Bi7 und Bi8 beinhaltet. Wie bei **11** kann auch hier jedes Bi_4O_2 -Motiv anschaulich als Resultat einer Kantenverknüpfung zweier oxo-zentrierter Bi_3 -Einheiten beschrieben werden. Die Abstände der Oxo-Zentren zu den Nachbar-Bi-Atomen liegen im Bereich von 2.1029(3) Å bis 2.2156(3) Å und die nicht-bindenden Abstände benachbarter Bi-Atome im Bereich von 3.4753(4) Å bis 3.9913(5) Å.



Abb. 46: Quasimolekulare [(Bi₄O₂)₂(O₂CCF₃)₁₆H₂O] · 5CF₃COOH-Einheit und ihre Umgebung (gestrichelt) im Festkörper von 12

Für jedes Bi₄O₂-Motiv stehen acht Trifluoracetatliganden zur Verfügung. Die Einteilung der Liganden bei dem einen Bi₄O₂-Motiv (Bi1-Bi4) ist folgendermaßen zu beschreiben: Drei der Trifluoracetatliganden fungieren als zweizähnig μ_2 -verbrückende Liganden und drei weitere sind chelatisierend und gleichzeitig verbrückend. Zwei der Chelatliganden sind dreizähnig μ_2 -verbrückend und der dritte ist vierzähnig μ_3 -verbrückend. Weitere zwei sind dreizähnig μ_3 -verbrückende Liganden. Bei dem anderen Bi₄O₂-Motiv (Bi5-Bi8) fungierern drei der acht Trifluoracetatliganden als zweizähnig μ_2 -verbrückend und weitere zwei als chelatisierende und gleichzeitig verbrückende Liganden. Bei den chelatisierenden ist einer dreizähnig μ_2 -verbrückend und ein weiterer vierzähnig μ_3 -verbrückend. Drei andere fungieren als dreizähnig μ_3 -verbrückende Liganden.

Die Verknüpfung der beiden unterschiedlichen Bi_4O_2 -Motive (Bi1-Bi4 und Bi5-Bi8-Motive) in der quasimolekularen Einheit erfolgt über zwei dreizähnig μ_3 -verbrückende Trifluoracetatliganden und über eine Oxo-Verbrückung des zusätzlich koordinierten H₂O-Molelüls. Der Bi-O-Abstand der Oxo-Funktion des Wassers zu Bi4 beträgt 2.9084(4) Å und der zu Bi5 beträgt 2.7051(3) Å. Die fünf Säure-Moleküle sind an Bi3, Bi4, Bi6 und Bi8-Atomen terminal gebunden, wobei am Bi6-Atom eine doppelte Besetzung der Säure-Koordination erfolgt. Die Bi-O-Abstände der Säure-Koordination liegen im Bereich von 2.7935(3) Å bis 2.9231(3) Å.



Abb. 47: Die koordinationspolymere Schichtbildung durch miteinander verknüpfte Bi₄O₂-Motive; C-, F-Atome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen; Blickrichtung [010]

Beide Bi₄O₂-Motive (Bi1-Bi4 und Bi5-Bi8) sind jeweils sowohl mit den gleichen Motiven als auch miteinander über verbrückende Trichloracetatliganden und zusätzlich über die Oxo-Funktion des Wasser-Moleküls derartig verbunden, dass eine koordinationspolymere Schicht entlang der Blickrichtung [010] entsteht. Das Verknüpfungsmuster der gleichen Motive ergibt – wenn man die Schwerpunkte der Bi₄O₂-Motive miteinander verbinden würde – eine zickzack-förmige Kette. Diese Ketten werden wiederum, wie erwähnt, zusätzlich über das O-Atom des Wassers miteinander verknüpft, so dass eine zweidimensionale Schicht gebildet wird.



Abb. 48: Ausschnitt aus der koordinationspolymeren Schicht von **12**; sechs Bi₄O₂-Motive bilden eine geschlossene Masche; Blickrichtung [010]



Abb. 49: Die koordinationspolymere Schicht in der Festkörperstruktur von 12; Blickrichtung [010]

Bei einer anderen Betrachtungsweise entlang derselben Blickrichtung [010] wird eine Schicht als Netzwerk aneinandergeknüpfter hexagonaler Muster angesehen (siehe Abbn. 48 und 49), wobei sechs quasimolekulare Einheiten näherungsweise eine geschlossene hexagonale Masche bilden. Die Innenräume solcher hexagonalen Maschen werden möglichst weitgehend mit CF₃-Gruppen gefüllt. Eine ähnliche Schichtbildung durch aneinandergeknüpfte hexagonale Maschen ist auch bei der Verbindung **11** zu beobachten.

Diese Schichten stapeln sich entlang [010] und werden durch van-der-Waals-Wechselwirkungen der CF₃-Gruppen zusammengehalten.

Verbindung Nr.	12	
Empirische Formel	$C_{42}H_7Bi_8F_{63}O_{47}$	
Molmasse [g mol ⁻¹]	4132.23	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbca	
Gitterkonstanten	$a = 16.960(3) \text{ Å}$ $\alpha = 90^{\circ}$	
	$b = 24.709(4) \text{ Å} \qquad \beta = 90^{\circ}$	
	$c = 45.336(6) \text{ Å} \qquad \gamma = 90^{\circ}$	
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	18999(5)	
Zahl der Formaleinheiten	8	
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	2.889	
Kristallform, Kristallfarbe	tafelig, 0.12 x 0.07 x 0.68 mm ³ , farblos	
F(000)	14928	
Messgerät, Strahlung and Wellenlänge	Stoe IPDS, MoKα (0.71073 Å)	
Messtemperatur [K]	223	
Gemessene Reflexe	261693	
Messbereich [°]	1.80 < 20 < 26.11	
Unabhängige Reflexe	18714	
Korrekturen	LP, num. Absorption	
Verfeinerte Reflexe	18714	
Parameter	1497	
Restraints	451	
$R_1(F_o^2 > 2\sigma(F_o^2))^1$	0.0611	
$wR_2(all data)^2$	0.1120	
GOOF	0.976	
$\Delta \rho_{\text{max}} / \Delta \rho_{\text{min}} [e \text{ Å}^{-3}]$	2.550 / -1.359	

Tab. 22: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von 12

 ${}^{1}R_{1} = \Sigma ||F_{o}-F_{c}||/\Sigma|F_{o}|$

 ${}^{2}wR_{2} = \{\Sigma[w(F_{o}{}^{2}\text{-}F_{c}{}^{2})^{2}]/\Sigma[(wF_{o}{}^{2})^{2}]\}^{1/2}$

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

Bi1-01	2.1185(3)	Bi5 – O36	3.0494(5)
Bi1-O5	2.3691(3)	Bi5 – O37	2.7051(3)
Bi1-07	2.4306(3)	Bi6 – O19	2.2033(3)
Bi1-O8	3.2024(3)	Bi6 – O20	2.1926(3)
Bi1 – O9	2.3106(3)	Bi6 – O21	2.4976(3)
Bi1 – O10	3.0564(4)	Bi6 – O23	2.7951(3)
Bi1 – O11	2.9628(4)	Bi6 – O26	2.3409(4)
Bi1 – O17	2.9868(3)	Bi6 – O31	2.5580(4)
Bi1 – O18	2.3842(4)	Bi6 – O42	2.8669(4)
Bi2 – O1	2.1481(3)	Bi6 – O44	2.8735(3)
Bi2 – O2	2.2156(3)	Bi7 – O3	2.3926(4)
Bi2 – O3	2.4095(4)	Bi7 – O19	2.2069(3)
Bi2 – O6	2.3810(3)	Bi7 – O20	2.1029(3)
Bi2 – O7	2.6351(3)	Bi7-O22	2.3192(4)
Bi2 – O10	2.7358(3)	Bi7-O27	2.8395(4)
Bi2 – O11	2.5169(3)	Bi7-O32	2.8671(3)
Bi3 – O1	2.1734(2)	Bi7 – O35	2.7122(3)
Bi3 – O2	2.1566(3)	Bi8 – O20	2.1482(3)
Bi3 – O4	2.4174(3)	Bi7-O28	2.3422(4)
Bi3 – O9	2.6311(4)	Bi7 – O29	2.8688(3)
Bi3 – O13	2.4154(3)	Bi7-O31	2.3441(3)
Bi3 – O15	2.6468(3)	Bi7-O32	2.1496(4)
Bi3 – O38	2.7935(3)	Bi7-O34	2.4445(3)
Bi4 – O2	2.1599(2)	Bi7-O35	2.4287(3)
Bi4-O12	2.3875(3)	Bi7-O46	2.8310(3)
Bi4-014	2.3131(2)	Bi1…Bi2	3.8244(7)
Bi4-O15	2.4245(3)	Bi1···Bi4	4.8564(5)
Bi4-O17	2.5471(2)	Bi1Bi3	3.7851(3)
Bi4 – O24	2.9099(4)	Bi2…Bi3	3.4855(3)
Bi4 – O37	2.9084(4)	Bi2…Bi4	3.9913(5)

Tab. 23: Ausgewählte Bindungslängen und nicht-bindende Abstände [Å]

in der Verbindung 12

Bi4 – O40	2.9231(3)	Bi3···Bi4	3.7718(5)
Bi5-O16	2.6321(3)	Bi4…Bi5	4.7902(5)
Bi5 – O19	2.1725(2)	Bi5…Bi6	3.7873(6)
Bi5 – O23	2.3018(3)	Bi5…Bi7	3.9365(4)
Bi5 – O24	3.2894(4)	Bi5…Bi8	4.6353(5)
Bi5 – O25	2.4040(3)	Bi6…Bi7	3.4753(4)
Bi5 – O27	2.6221(3)	Bi6…Bi8	3.8021(4)
Bi5 – O29	2.7704(3)	Bi7…Bi8	3.8478(7)
Bi5 – O30	2.4316(4)		

 Tab. 24: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in der Verbindung 12

Bi1-O1-Bi2	127.366(13)
Bi2-O1-O4	92.100(7)
Bi2-O2-Bi3	105.719(9)
Bi4-O2-O4	128.424(8)
Bi4-O37-Bi5	117.108(7)
Bi5-O19-Bi6	119.878(11)
Bi6-O19-Bi7	104.002(9)
Bi6-O20-Bi7	107.993(9)
Bi7-O20-Bi8	129.684(13)
Bi6-O20-Bi8	122.304(9)

4. Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Arbeitstechniken und Geräte

Soweit nicht anders beschrieben, wurden sämtliche Untersuchungen unter Inertgasbedingungen (über Phosphorpentoxid und Molsieb getrockneter und desoxygenierter Stickstoff) in einer modifizierten Stock`schen Vakuumapparatur^[60, 61] durchgeführt. Sämtliche Glasgeräte wurden vor Gebrauch mehrfach ausgeheizt, evakuiert und mit Inertgas geflutet.

Für die Röntgenstrukturanalyse wurde das kristalline Material der zu untersuchenden Verbindung in Perfluoropolyalkylether (Viskosität 1600 cSt) gegeben – um den Kontakt mit der Luftatmosphäre zu vermeiden – und daraus unter dem Polarisationsmikroskop ein diffraktometergeeigneter Kristall ausgesucht. Der geeignete Kristall wurde an einem Glasfaden eingeklebt und im eingefrorenen Zustand – gewöhnlich in einem Temperaturbereich von 173 bis 223 K – am Diffraktometer gemessen. Für ramanspektroskopische Untersuchungen an empfindlichen Verbindungen wurden diese unter Schutzgas in Glaskapillaren eingebracht und entsprechend vermessen. IR-spektroskopische Untersuchungen empfindlicher Substanzen wurden als Nujolsuspensionen durchgeführt.

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

Ofen:	Heizofen der Firma Nabertherm	
Aluminiumblockofen:	Stuart Scientific	
Röntgenstrukturanalyse:	Stoe IPDS mit Mo- K_{α} -Strahlung und Kühlanlage der	
	Firma Oxford-Cyrosystems	
Pulverdiffraktometrie:	Huber Pulverdiffraktometer mit ortsempfindlichem	
	Detektor	
Elementaranalysen:	Perkin-Elmer Elementar-Analyser EA 240	
Massenspektrometrie:	Finnigan MAT 311 A(EI-MS); alle Werte sind in % auf den höchsten Massenpeak angegeben (Rel. Int.)	
Thermoanalyse (DSC):	Mettler-Toledo DSC 30	
¹³ C-NMR-Spektroskopie:	Bruker AMX 400 (100.62 MHz)	

IR-Spektroskopie:	FT-IR-Spektrometer FTS 3500 der Firma Bio-Rad,
	gegebenenfalls mit ATR-Zubehör der Firma Pike
	(ZnSe-Kristall)
Ramanspektroskopie:	FT-IR-Spektrometer der Firma Bio-Rad FTS 3500 mit
	Ramanaccessory

Für die Dokumentation der Ergebnisse NMR-spektroskopischer Messungen erfolgt die Angabe der chemischen Verschiebung in der δ -Skala (in ppm). Zur Charakterisierung der Spinmultiplizität wird folgende Abkürzung verwendet: s = Singulett

Zur Angabe der Banden in IR- und Raman-Spektren werden folgende Abkürzungen verwendet: vs = sehr stark (very strong), s = stark (strong), m = mittel (medium), w = weak (schwach), vw = sehr schwach (very weak), br = breit (broad), vbr = sehr breit (very broad), sh = Schulter (shoulder): Alle Werte sind Wellenzahlen in cm⁻¹. Bei IR-Spektren von Nujolsuspensionen müssen folgende Bereiche unberücksichtigt bleiben, obwohl dort teilweise Substanzbanden zu erwarten sind: die Bereiche von 2955-2850 cm⁻¹, um 1458, um 1377 und 722 cm⁻¹.

4.2 Ausgangsverbindungen und Lösemittel

Chemikalien wurden von den gängigen Firmen (Sigma-Aldrich, Merck, Acros usw.) bezogen und folgendermaßen getrocknet und gereinigt. Die Lieferqualität der jeweiligen Chemikalie wird in Klammern angegeben:

n-Hexan (technisch):	Das Hexan wurde mehrere Stunden über Lithium-
	aluminiumhydrid refluxiert, anschließend auf
	Molekularsieb destilliert und unter Schutzgas
	aufbewahrt.
Diethylether (DAB):	Der Diethylether wurde mehrere Stunden über
	Lithiumaluminiumhydrid refluxiert, anschließend auf
	Natriumdraht destilliert und unter Schutzgas
	aufbewahrt.
Toluol (chem. rein):	Das Toluol wurde mehrere Stunden über Lithium-
	aluminiumhydrid refluxiert, anschließend auf

	Molekularsieb destilliert und unter Schutzgas	
	aufbewahrt.	
p-Xylol (z. S):	Das Xylol wurde mehrere Stunden über Lithium-	
	aluminiumhydrid refluxiert, anschließend auf	
	Natriumdraht destilliert und unter Schutzgas	
	aufbewahrt.	
2,3,5,6-Tetramethylpyrazin (98 %):	Zur Reinigung wurden diese vor dem Einsatz frisch	
	sublimiert und unter Schutzgas aufbewahrt.	
Hexamethylbenzol (> 99 %):	Zur Reinigung wurden diese mehrfach sublimiert und	
	unter Schutzgas aufbewahrt.	
Bismut(III)-oxid (99.9 %):	Das Metalloxid wurde vor jeder Umsetzung im	
	Hochvakuum getrocknet.	
Trifluoressigsäure (z. S):	Diese Verbindung wurde wie erhalten eingesetzt.	
Trifluoressigsäureanhydrid (z. S):	Diese Verbindung wurde wie erhalten eingesetzt.	
Trichloressigsäure (p. A):	Diese Verbindung wurde wie erhalten eingesetzt.	
Trichloressigsäureanhydrid (95 %):	Diese Verbindung wurde wie erhalten eingesetzt.	
Bi, Zn, Ni:	Die eingesetzten Metallpulver wurden im Hochvakuum	
	getrocknet.	

4.3 Synthesevorschriften

4.3.1 Herstellung von Bi(O₂CCCl₃)₃ (1)

Einwaage:	Bi ₂ O ₃	1.67 g (3.6 mmol)
	$(CCl_3CO)_2O$	2 ml (10.8 mmol)
	CCl ₃ COOH	140 mg (0.856 mmol)
	n-Hexan	ca.7 ml

Bismut(III)-oxid und Trichloressigsäure wurden in einem ausgeheizten Schlenkrohr vorgelegt und Trichloressigsäureanhydrid, n-Hexan unter Schutzgas dazu gegeben. Die Suspension wurde 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Ihre Farbe veränderte sich mit zunehmender Reaktionszeit von gelb nach farblos. Das Lösemittel wurde an der Vakuumlinie entzogen, es blieb ein farbloses Pulver zurück.

Summenformel:	C ₆ O ₆ Cl ₉ Bi
Molmasse:	696.12 g·mol ⁻¹
Ausbeute:	wurde nicht bestimmt

Elementaranalyse:

	C (%)
Berechnet	10.35
Gefunden	10.45

DSC:

Ein sehr starker exothermer Effekt bei 142 °C und ein schwacher endothermer Effekt bei 232 °C

IR (Messung an ZnSe-Kristall) [cm⁻¹]:

1736(m, sharp), 1719(m, sh), 1608(vs, br), 1395(w, sh), 1344(vs, sharp), 1306(m, sh), 1262(m, sharp), 1242(m, sh), 955(w, sharp), 829(s, sharp), 773(w, sharp), 751(m, sharp), 736(m, sharp), 676(s, sharp), 559(m, sharp)

Raman $[cm^{-1}]$:

1666(m, br), 1592(w), 1328(w, br), 956(m, sharp), 849(m), 832(m), 739(m, sharp), 683(m), 446(s), 436(vs, sharp), 354(vs, sharp), 282(s, sharp), 217(s, sharp), 159(vs, sharp), 128(m, br)

Massenspektrometrie:

Fragment	M/z ber.	M/z gef.	Rel. Intensität
$\mathrm{CO_2}^+$	44.01	44	23
CCl ⁺	47.46	47	13
COCl ⁺	63.46	63	23
CCl ₂ ⁺	82.91	82	21
COCCl ₂ ⁺	110.92	110	5
CCl ₃ ⁺	118.36	117	100
COCCl ₃ ⁺	146.37	147	11
Bi ⁺	208.98	209	8
BiCl ⁺	244.43	244	5
BiCl ₂ ⁺	279.88	279	46
BiCl ₃ ⁺	315.33	316	12

¹³C-NMR (Toluol-d₈):
95.19(s, 3C, <u>C</u>Cl₃), 167.02(s, 3C, <u>C</u>O₂)

4.3.2 Herstellung von [(C₇H₈)₂Bi₃O(O₂CCCl₃)₇]₂ · 2C₇H₈ (2)

Einwaage:	Bi(O ₂ CCCl ₃) ₃	200 mg (0.287 mmol)
	Toluol	ca. 5 ml

Bismut(III)-trichloracetat (1) wurde in einem ausgeheizten Schlenkrohr vorgelegt und Toluol unter Schutzgas dazu gegeben. Die Suspension wurde unter mäßigem Rühren langsam von Raumtemperatur auf 50 °C erhitzt und ca. 15 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Ihre Farbe veränderte sich mit zunehmender Temperatur von farblos nach schwachgelb. Anschließend wurde die Lösung auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens eingeengt. Im Laufe von ein bis zwei Tagen wurden bei RT tafelförmige, farblose, Kristalle von **2** gewonnen.

Summenformel:	$C_{70}H_{48}O_{30}Cl_{42}Bi_6$
Molmasse:	4112.03 g·mol ⁻¹
Strukturierter Summenformel:	$[(C_7H_8)_2Bi_3O(O_2CCCl_3)_7]_2\cdot 2C_7H_8$
Ausbeute:	wurde nicht bestimmt

Elementaranalyse:

	C (%)	Н(%)
Berechnet	20.45	1.18
Gefunden	17.25	0.90

DSC:

Ein sehr schwacher endothermer Effekt bei 80 °C und ein sehr starker exothermer Effekt bei 146 °C

IR (Nujol) $[cm^{-1}]$:

3023(vw), 1645(s, sh), 1621(vs, sharp), 1493(w), 1341(vs, vbr), 1081(vw), 955(w, sharp), 832(s, sharp), 738(s), 730(m, sh), 681(s, sharp), 589(m), 552(w)

Raman $[cm^{-1}]$:

3056(s), 2976(w, sh), 2920(m), 2871(w, br, sh), 1673(m), 1597(m), 15818m), 1379(m), 1338(m), 1208(m), 1177(m), 1157(m), 1076(w, br), 1027(m), 999(vs, sharp), 952(m), 837(m, br), 782(s), 744(s), 683(m), 617(m), 518(m), 490(m), 446(s), 348(vs), 285(s), 214(s), 162(vs), 132(vs, sh, br)

¹³C-NMR (Toluol- d_8):

21.75(q, 1C, <u>C</u>H₃), 126.02(d, 1C, <u>C</u>H), 128.87(d, 2C, <u>C</u>H), 129.69(d, 2C, <u>C</u>H), 138.19(s, 1C, <u>C</u>CH₃), 95.11(s, <u>C</u>Cl₃), 167.84(s, <u>C</u>O₂)

4.3.3 Herstellung von $[(C_7H_8)_2Bi_3O(O_2CCCl_3)_6(O_2CCCl_2H)]_2 \cdot C_7H_8$ (3)

Einwaage:	Bi(O ₂ CCCl ₃) ₃	300 mg (0.430 mmol)
	Bi	70 mg (0.335 mmol)
	Toluol	Ca.5 ml (im Überschuss)

Bismut(III)-trichloracetat (1) und feines Bismutpulver wurden in der Argonbox innig gemörsert. Das Gemenge wurde in einem ausgeheizten Schlenkrohr vorgelegt, Toluol unter Schutzgas dazu gegeben und mäßig gerührt. Die Suspension wurde unter Rückfluss erhitzt. Ihre Farbe veränderte sich bei ca. 120 °C innerhalb 5 Minuten von farblos zu tiefrot. Die Suspension wurde weitere 5 Minuten am Rückfluss gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die klare tiefrote Lösung wurde von den unlöslichen Bestandteilen abgetrennt und die Lösung auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens eingeengt. Im Laufe von ein bis zwei Tagen wurden bei Raumtemperatur tafelförmige, farblose Kristalle von **3** gewonnen, die mit rotem, mikrokristallinem Material bedeckt waren.

Summenformel:	$C_{63}H_{42}O_{30}Cl_{40}Bi_6$
Molmasse:	3949.84 g·mol ⁻¹
Strukturierter Summenformel:	$[(C_7H_8)_2Bi_3O(O_2CCCl_3)_6(O_2CCCl_2H)]_2 \cdot C_7H_8$
Ausbeute:	wurde nicht bestimmt

Gitterkonstanten:

a = 20.0879(19) Å, b = 13.7776(9) Å, c = 20.5886(19) Å, $\beta = 92.491(12)^{\circ}$

4.3.4 Herstellung von [(C₈H₁₀)₂Bi₃O(O₂CCCl₃)₇]₂ · 2C₈H₁₀ (4)

Einwaage:	Bi(O ₂ CCCl ₃) ₃	300 mg (0.430 mmol)
	p-Xylol	ca. 5 ml

Bismut(III)-trichloracetat (1) wurde in einem ausgeheizten Schlenkrohr vorgelegt und p-Xylol unter Schutzgas dazu gegeben. Die Suspension wurde unter mäßigem Rühren von Raumtemperatur auf 50 °C erhitzt und 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Mit zunehmender Temperatur klarte die Lösung zunächst auf und ihre Farbe veränderte sich dabei von farblos nach gelb. Anschließend wurde die Lösung auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens eingeengt. Im Laufe von ein bis zwei Tagen wurden bei Raumtemperatur tafelförmige, leichtgelbe Kristalle von 4 gewonnen.

Summenformel:	$C_{76}H_{60}O_{30}Cl_{42}Bi_{6}$
Molmasse:	4196.19 g·mol ⁻¹
Strukturierter Summenformel:	$[(C_8H_{10})_2Bi_3O(O_2CCCl_3)_7]_2\cdot 2C_8H_{10}$
Ausbeute:	wurde nicht bestimmt

Elementaranalyse:

	C (%)	Н(%)
Berechnet	21.75	1.44
Gefunden	18.38	0.99

Massenspektrometrie:

Fragment	M/z ber.	M/z gef.	Rel. Intensität
$\mathrm{CO_2}^+$	44.01	44	4.07
CCl ⁺	47.46	47	3.95
COCl ⁺	63.46	63	13.04
CCl_2^+	82.91	82	20.62
COCCl_2^+	110.92	110	5.17
CCl ₃ ⁺	118.36	117	100
COCCl ₃ ⁺	146.37	147	11.64
Bi ⁺	208.98	209	20.28
BiCl ⁺	244.43	244	8.40
BiCl ₂ ⁺	279.88	279	85.01
BiCl ₃ ⁺	315.33	316	22.72

IR (Nujol) $[cm^{-1}]$:

1649(vs, br), 1625(s, sh), 1514(w, sharp), 1403(vw, sh), 1342(vs, br), 1304(m, sh), 1184(vw), 1121(vw, sharp), 1104(vw), 1045(vw, br), 959(w, br), 844(s, sh), 831(s), 817(w, sh), 797(w, sh), 756(m, sharp), 736(m, sharp), 681(s, sharp), 539(w, br)

DSC:

Schwache endotherme Effekte bei 67 °C, 121 °C und ein sehr starker exothermer Effekt bei 143 °C.

Raman [cm⁻¹]

3058(m, br), 3008(w), 2950(w, sh), 2922(m, br), 2868(w), 1662(m), 1607(m, br), 1446(m), 1378(m), 1350(m), 1311(m), 1201(s) 1181(m, sh), 956(m), 827(s, br), 810(m, sh), 741(s), 686(m), 641(m), 456(s), 437(m, sh), 351(vs, sharp), 289(s), 211(s), 155(vs, br), 129(vs, sh)

¹³C-NMR (Toluol-d₈):

21.35(q, 2C, <u>CH</u>₃), 95.21(s, <u>CCl</u>₃), 129.65(d, 2C, <u>C</u>H), 135.10(d, 2C, <u>C</u>H), 166.89(s, <u>C</u>O₂)

4.3.5 Herstellung von BiCl₂(O₂CCCl₃) · C₈H₁₀ (5)

Einwaage:	Bi(O ₂ CCCl ₃) ₃	300 mg (0.430 mmol)
	p-Xylol	10 ml (im Überschuss)

Bismut(III)-trichloracetat (1) wurde in einem ausgeheizten Schlenkrohr vorgelegt und p-Xylol unter Schutzgas dazu gegeben. Die Suspension wurde unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. Ihre Farbe veränderte sich bei ca.120 °C von farblos zu kräftig braun. Die Suspension wurde weitere 10 Minuten unter Rückfluss gehalten. Anschließend wurde sie abgekühlt und die klare braune Lösung von unlöslichen Bestandteilen abgetrennt. Nach Einengen der Lösung wurden im Laufe von ein bis zwei Tagen bei Raumtemperatur braune, nadelförmige, Kristalle von **5** gewonnen.

Summenformel:	$C_{10}H_{10}O_2Cl_5Bi$
Molmasse:	548.43 g·mol ⁻¹
Strukturierter Summenformel:	$BiCl_2(O_2CCCl_3) \cdot C_8H_{10}$
Ausbeute:	wurde nicht bestimmt

Elementaranalyse:

	C (%)	Н(%)
Berechnet	21.90	1.84
Gefunden	21.22	2.19

DSC:

Endotherme Effekte bei 47 °C, 129 °C und 227 °C

IR (Nujol) $[cm^{-1}]$:

2923(vs, br, Versteckte Banden wegen Nujol), 1750(w, br), 1629(m, sh), 1607(vs, br), 1510(m), 1457(m), 1405(w, sh), 1378(m, sh), 1352(vs, sharp), 1201(w), 1119(w, sharp), 1043(w, br), 836(s), 813(s), 757(s), 686(s)

Fragment	M/z ber.	M/z gef.	Rel. Intensität
CCl ₂ ⁺	82.91	82	2.85
Cl ₃ ⁺	106.35	105	3.02
COCl ₃ ⁺	134.36	135	4.14
COCCl ₃ ⁺	146.37	147	27.98
$CO_2CCl_3^+$	162.37	162	13.26
Bi ⁺	208.98	209	10.67
BiCl ⁺	244.43	244	8.74
BiCl ₂ ⁺	279.88	279	100
BiCl ₃ ⁺	315.33	316	15.29

Massenspektrometrie:

4.3.6 Herstellung von BiCl₂(O₂CCCl₃) · C₇H₈ (6)

Einwaage:	$Bi(O_2CCCl_3)_3$	300 mg (0.430 mmol)
	Bi	60 mg (0.287 mmol)
	Toluol	Ca. 5 ml (im Überschuss)

Bismut(III)-trichloracetat (1) und feines Bismutpulver wurden in der Argonbox innig gemörsert. Das Gemenge wurde in einem ausgeheizten Schlenkrohr vorgelegt, Toluol unter Schutzgas dazu gegeben und mäßig gerührt. Die Suspension wurde unter Rückfluss erhitzt. Ihre Farbe veränderte sich bei ca. 120 °C innerhalb 5 Minuten von farblos zu tiefrot. Die Suspension wurde weitere 40 Minuten am Rückfluss gehalten. Dabei kam es zu einer Farbänderung von rot nach braun. Die Suspension wurde abgekühlt und die klare braune Lösung von unlöslichen Bestandteilen abgetrennt. Nach Einengen der Lösung wurden im Laufe von ein bis zwei Tagen bei Raumtemperatur braune, nadelförmige, Kristalle von **6** gewonnen.

Summenformel:	C ₉ H ₈ O ₂ Cl ₅ Bi
Molmasse:	534.41 g·mol ⁻¹
Strukturierter Summenformel:	$BiCl_2(O_2CCCl_3) \cdot C_7H_8$
Ausbeute:	wurde nicht bestimmt

Elementaranalyse:

	C (%)	Н(%)
Berechnet	20.23	1.51
Gefunden	18.66	1.46

DSC:

Endothermer Effekt bei 113 °C und exothermer Effekt bei 125 °C

Massenspektrometrie:

Fragment	M/z ber.	M/z gef.	Rel. Intensität
CCl_2^+	82.91	82	1.59
COCl ₂ ⁺	98.91	101	3.46
COCl ₃ ⁺	134.36	135	6.28
COCCl ₃ ⁺	146.37	147	12.88
$CO_2CCl_3^+$	162.37	162	6.65
Bi ⁺	208.98	209	12.95
BiCl ⁺	244.43	244	7.99
BiCl ₂ ⁺	279.88	279	100
BiCl ₃ ⁺	315.33	316	18.34

IR (Nujol) $[cm^{-1}]$:

1625(m, sh), 1600(s, br), 1528(vw, vbr), 1491(w, sharp), 1405(w, br), 1352(s, br), 839(m, br), 758(m, sh), 747(m, br), 687(m, sharp)

Raman $[cm^{-1}]$

3056(w, br), 2973(w), 2925(w, br), 1624(m), 1593(m), 1574(m), 1378(m), 1351(m), 1208(m, br), 1177(m), 1157(m), 1025(m), 999(m, sharp), 838(m, vbr), 782(m), 756(m), 688(m), 518(m), 436(s), 341(s, sh), 308(vs), 289(s, sh), 227(s, vbr), 137(s, br)

4.3.7 Herstellung von (BiCl₃)₂ · C₆(CH₃)₆ (7)

Einwaage:	Bi(O ₂ CCCl ₃) ₃	300 mg (0.430 mmol)
	$C_{6}(CH_{3})_{6}$	100 mg (im Überschuss)
	Toluol	Ca. 5 ml

Bismut(III)-trichloracetat (1) und Hexamethylbenzol wurden in einem ausgeheizten Schlenkrohr vorgelegt. Toluol wurde unter Schutzgas dazu gegeben und die entstandene trübe Lösung unter Rühren 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Mit zunehmender Temperatur wurde die Lösung klar und ihre Farbe veränderte sich von farblos zu leichtgrün. Anschließend wurde die Lösung auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens eingeengt. Im Laufe von ein bis zwei Tagen wurden bei RT pyramidenförmige, teilweise auch oktaederförmige, leichtgelbe, Kristalle von 7 gewonnen.

Summenformel:	$C_{12}H_{18}Cl_6Bi_2$
Molmasse:	792.95 g·mol⁻¹
Strukturierter Summenformel:	$(BiCl_3)_2 \cdot C_6(CH_3)_6$
Ausbeute:	wurde nicht bestimmt

Fragment	M/z ber.	M/z gef.	Rel. Intensität
Cl ₃ ⁺	106.35	105	6
CCl ₃ ⁺	118.36	119	9
$C_{10}H_{11}^{+}$	131.19	131	5
$C_{11}H_{15}^{+}$	147.24	147	100
$C_{12}H_{18}^{+}$	162.27	162	58
Bi ⁺	208.98	209	5
BiCl ⁺	244.43	244	3
BiCl ₂ ⁺	279.88	279	18
BiCl ₃ ⁺	315.33	316	7

Massenspektrometrie:

Experimenteller Teil

Elementaranalyse:

	C (%)	Н(%)
Berechnet	18.18	2.29
Gefunden	18.15	2.24

Raman $[cm^{-1}]$:

2922(w, vbr), 1543(w), 1387(w), 1368(w, sh), 1281(m, sharp), 551(m, sharp), 506(m), 447(m), 379(m), 316(vs, sharp), 296(m, sh), 283(m, sh), 252(m, sh), 1408(m, br)

4.3.8 Herstellung von Bi₂(O₂CCF₃)₄ (8)

Methode a:

Einwaage:	Bi ₂ O ₃	3 g (6.4 mmol)
	$(CF_3CO)_2O$	2.67 ml (19.2 mmol)
	Bi	1.34 g (6.4 mmol)

Bismut(III)-oxid und feines Bismutpulver wurden in der Argonbox innig gemörsert und das Gemenge in einer Duranglasampulle vorgelegt. Anschließend wurde Trifluoressigsäureanhydrid unter Schutzgas dazu gegeben und die Suspension unter flüssigem Stickstoff eingefroren. Die Ampulle wurde im eingefrorenen Zustand abgeschmolzen und in einem Ofen 24 Stunden auf 80 °C erhitzt. Bismut(II)-trifluoracetat (**8**) wurde als tiefrote Kristalle erhalten.

Methode b:

Einwaage:	Bi ₂ O ₃	500 mg (1.066 mmol)
	$(CF_3CO)_2O$	0.6 ml (4.3 mmol, im Überschuss)
	Zn	70 mg (1.066 mmol)

Bismut(III)-oxid und feines Zinkpulver wurden in der Argonbox innig gemörsert und das Gemenge in einer Duranglasampulle vorgelegt. Anschließend wurde Trifluoressigsäureanhydrid unter Schutzgas dazu gegeben und die Suspension unter flüssigem Stickstoff eingefroren. Die Ampulle wurde im eingefrorenen Zustand abgeschmolzen und in einem Ofen 24 Stunden auf 80 °C erhitzt. Bismut(II)-trifluoracetat (**8**) wurde als tiefrote Kristalle erhalten.

Methode c:

Einwaage:	Bi ₂ O ₃	500 mg (1.066 mmol)
	$(CF_3CO)_2O$	0.6 ml (4.3 mmol, im Überschuss)
	Ni	62.8 mg (1.066 mmol)

Bismut(III)-oxid und feines Nickelpulver wurden in der Argonbox innig gemörsert und das Gemenge in einer Duranglasampulle vorgelegt. Anschließend wurde Trifluoressigsäureanhydrid unter Schutzgas dazu gegeben und die Suspension unter flüssigem Stickstoff eingefroren. Die Ampulle wurde im eingefrorenen Zustand abgeschmolzen und in einem Ofen ca. vier Tage auf 80 °C erhitzt. Bismut(II)-trifluoracetat (8) wurde als tiefrote Kristalle erhalten.

Summenformel:	$C_8O_8F_{12}Bi_2$
Molmasse:	870.03 g·mol ⁻¹
Strukturierter Summenformel:	Bi ₂ (O ₂ CCF ₃) ₄
Ausbeute:	wurde nicht bestimmt

Raman $[cm^{-1}]$:

1436(s), 1186(w, vbr), 850(s, sharp), 726(w), 467(m, br), 278(vw), 177(s, sh), 150(vs, sharp), 121(m, sh)

4.3.9 Herstellung von Bi(O₂CCF₃)₃ · O(CH₂CH₃)₂ (9)

Einwaage:	$Bi(O_2CCF_3)_3$	300 mg (0.54 mmol)
	Diethylether	Ca. 5 ml

Bismut(III)-trifluoracetat (17) wurde in einem ausgeheizten Schlenkrohr vorgelegt und Diethylether unter Schutzgas dazu gegeben. Die Suspension wurde unter Rühren zum Rückfluss erhitzt und 1 Stunde dabei belassen. Dabei löste sich das Acetat vollständig in Diethylether, so dass eine klare farblose Lösung erhalten wurde. Nach Einengen der Lösung wurden im Laufe von ein bis zwei Tagen bei Raumtemperatur farblose, nadelförmige, Kristalle von 9 gewonnen.

Summenformel:	$C_{10}H_{10}O_7F_9Bi$
Molmasse:	622.15 g·mol ⁻¹
Strukturierter Summenformel:	$Bi(O_2CCF_3)_3 \cdot O(CH_2CH_3)_2$
Ausbeute:	wurde nicht bestimmt

Elementaranalyse:

	C (%)	Н(%)
Berechnet	19.31	1.62
Gefunden	19.05	1.49

DSC:

Endothermer Effekt bei 94 °C, exotherme Effekte bei 189 °C, 270 °C, 352 °C und 392 °C.

IR (Nujol) $[cm^{-1}]$:

2987(w), 2926(w, vbr), 1707(m), 1639(m, sh), 1611(s, br), 1474(w, sh), 1445(m), 1423(w, sh), 1394(w), 1208(m, sh), 1182(s, sh), 1152(vs, br), 1087(m, sh), 1034(m), 991(w), 893(w), 862(m), 851(w, sh), 826(w), 789(m, sharp), 765(m, sharp), 732(m, sh), 725(m), 613(w), 602(w)

4.3.10 Herstellung von Bi₂(O₂CCF₃)₈(C₈H₁₃N₂)₂ (10)

Einwaage:	$Bi(O_2CCF_3)_3$	200 mg (0.36 mmol)
	$C_8H_{12}N_2$	70 mg (0.51 mmol)
	Diethylether	Ca. 5 ml

Bismut(III)-trifluoracetat (17) und 2,3,5,6-Tetramethylpyrazin wurden in einem ausgeheizten Schlenkrohr vorgelegt und Diethylether unter Schutzgas dazugegeben. Die Suspension wurde unter Rühren zum Rückfluss erhitzt und 1 Stunde dabei belassen. Ihre Farbe veränderte sich dabei zu leicht gelblich. Anschließend wurde abgekühlt und die klare Lösung von unlöslichen Bestandteilen abgetrennt. Nach Einengen der Lösung wurden im Laufe von ein bis zwei Tagen bei RT leichtgelbe, nadelförmige, Kristalle von 10 gewonnen.

Summenformel:	$C_{32}H_{26}O_{16}F_{24}N_4Bi_2$
Molmasse:	1596.50 g·mol⁻¹

Strukturierter Summenformel:	Bi ₂ (O ₂ CCF ₃) ₈ (C ₈ H ₁₃ N ₂) ₂
Ausbeute:	wurde nicht bestimmt

IR (Nujol) $[cm^{-1}]$:

3276(w), 3167(w), 3078(w, vbr), 3021(vw), 1702(s), 1666(s), 1634(m, sh), 1590(w, sh), 1524(w), 1455(m), 1408(m, sharp), 1187(vs), 1175(vs), 1152(vs), 1050(vw), 1028(w), 997(w, sharp), 935(w), 869(w, sh), 857(m), 793(m, sharp), 736(m, sh), 727(m), 611(w)

4.3.11 Herstellung von Bi₄O₂(O₂CCF₃)₈ · 2CF₃COOH (11)

Einwaage:	Bi ₂ O ₃	500 mg (1.066 mmol)
	Zn	140 mg (2.132 mmol)
	CF ₃ COOH / (CF ₃ CO) ₂ O	2 ml (Mischung im molaren Verhältnis 2:1)

Bismut(III)-oxid und feines Zinkpulver wurden an der Luft innig gemörsert und das Gemenge wurde ohne Schutzgas in eine Duranglasampulle eingebracht. 2 ml einer Mischung von Trifluoressigsäure und Trifluoressigsäureanhydrid (im molaren Verhältnis von Säure zu Anhydrid 2:1) wurden dazu gegeben. Eine heftige exotherme Reaktion war zu beobachten, wobei die Farbe der Suspension sich zu leicht rötlich veränderte. Anschließend wurde die Ampulle nicht abgeschmolzen, sondern mit einem Glasstopfen dicht verschlossen und in einem Ofen 48 Stunden bei 70 °C geheizt. Die verbliebene braune Lösung wurde abgetrennt. Im Laufe von einigen Wochen verblasste die braune Farbe allmählig und farblose blockförmige Kristalle von **11** wurden gewonnen.

Summenformel:	$C_{20}H_2O_{22}F_{30}Bi_4$
Molmasse:	2000.09 g·mol ⁻¹
Strukturierter Summenformel:	Bi ₄ O ₂ (O ₂ CCF ₃) ₈ · 2CF ₃ COOH
Ausbeute:	wurde nicht bestimmt

Elementaranalyse:

	C (%)	Н(%)
Berechnet	12.01	0.10
Gefunden	12.17	0.39

Massenspektrometrie:

Fragment	M/z ber.	M/z gef.	Rel. Intensität
HCO ₂ ⁺	45.01	45	12.32
CF_2H^+	51.01	51	4.2
CF ₃ ⁺	69	69	32.31
CF ₃ O ⁺	85	85	2.2
CF ₃ CO ⁺	97.01	97	5.9
Bi ⁺	208.98	209	64.8
BiO ⁺	224.97	225	9.6
BiF2 ⁺	246.97	247	10.84
BiF ₃ ⁺	265.97	266	6.91
$\operatorname{Bi}(\operatorname{O_2CCF_2})^+$	290.98	291	13.05
$\operatorname{Bi}(\operatorname{O_2CCF_3})^+$	321.99	322	41.8
$\operatorname{BiF(O_2CCF_3)}^+$	340.99	341	71.06
Bi2 ⁺	417.96	418	6.21
$\operatorname{Bi}(\operatorname{O_2CCF_3)_2}^+$	435.01	435	100
Bi ₂ F ₂ ⁺	455.95	456	7.58
Bi ₂ OF ₂ ⁺	471.96	472	3.2
$\operatorname{Bi}_2(\operatorname{O}_2\operatorname{CCF}_3)^+$	530.97	531	5.2
$\operatorname{Bi}_2\operatorname{O}(\operatorname{O}_2\operatorname{CCF}_3)^+$	546.97	547	6.75
$\operatorname{Bi}_2(\operatorname{O}_2\operatorname{CCF}_3)_2^+$	643.99	644	3.4
$\operatorname{Bi}_2(\operatorname{O}_2\operatorname{CCF}_3)_3^+$	757.01	757	6.8
$\operatorname{Bi}_2(\operatorname{O}_2\operatorname{CCF}_3)_4^+$	870.02	870	1.0

IR (Nujol) $[cm^{-1}]$:

3674(w, sharp), 3395(w, br), 1776(w, sh), 1715(w, sh), 1656(s, sh), 1625(vs, br), 1450(m, br), 1376(w), 1156(vs, vbr), 867(w, sh), 855(w), 791(m, sharp), 726(m, sharp), 698(w, sh), 610(w, br)

Raman [cm⁻¹]

1658(m), 1617(m), 1447(s, br), 1185(m, br), 849(s, sharp), 725(m), 602(s), 475(s), 428(s, br), 303(s), 270(s), 168(vs, vbr)

4.3.12 Herstellung von [(Bi₄O₂)₂(O₂CCF₃)₁₆H₂O] · 5CF₃COOH (12)

Einwaage:	Bi ₂ O ₃	500 mg (1.066 mmol)
	Ni	62.8 mg (1.066 mmol)
	CF ₃ COOH / (CF ₃ CO) ₂ O	1 ml (Mischung im molaren Verhältnis 2:1)

Bismut(III)-oxid und feines Nickelpulver wurden in der Argonbox innig gemörsert und das Gemenge in einer Duranglasampulle vorgelegt. 1 ml einer Mischung von Trifluoressigsäure und Trifluoressigsäureanhydrid (im molaren Verhältnis von Säure zu Anhydrid 2:1) wurde dazu gegeben und die Suspension unter flüssigem Stickstoff eingefroren. Die Ampulle wurde im eingefrorenen Zustand abgeschmolzen und in einem Ofen ca. eine Woche bei 80 °C erhitzt, wobei der Inhalt der Ampulle eine homogene grüne Lösung bildete.

Die Kristallisation erfolgte im Laufe einiger Tage in einem offenen Gefäß, das in einen argongeschützten Exsikkator gestellt wurde. Aus dem im ersten Blick "grün-erscheinenden" kristallinen Gemisch konnten unter dem Mikroskop farblose, blockförmige Einkristalle der Verbindung **12** für die Röntgenstrukturanalyse ausgewählt werden.

Summenformel:	$C_{42}H_7O_{47}F_{63}Bi_8$
Molmasse:	4132.23 g·mol ⁻¹
Strukturierter Summenformel:	$[(Bi_4O_2)_2(O_2CCF_3)_{16}H_2O]\cdot 5CF_3COOH$
Ausbeute:	wurde nicht bestimmt

Gitterkonstanten: a = 16.960(3) Å, b = 24.709(4) Å, c = 45.336(6) Å $\alpha = \beta = \gamma = 90$ °

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird von Untersuchungen zum Hydrolyse-, Thermolyse-, und Solvatisierungsverhalten von Bismuthalogenacetaten berichtet. Ausgangspunkt für die entsprechenden präperativen Arbeiten war die Verbesserung der Synthesen für die Edukte Bismut(II)- und Bismut(III)-trifluoracetat (8 und 17) sowie insbesondere die Entwicklung einer Vorschrift für die Herstellung von Bismut(III)-trichloracetat (1).

Entscheidend für die Synthese hinreichender Mengen des Eduktes 1 war der Befund, dass die Reaktion von Bismut(III)-oxid mit Trichloressigsäureanhydrid bereits durch den Zusatz einer geringen Menge Trichloressigsäure erheblich beschleunigt wird, so dass die Synthese bereits bei Raumtemperatur durchgeführt und damit die bei erhöhter Temperatur unvermeidliche Decarboxylierung des gebildeten Trichloracetats vermieden werden kann. Im Folgenden werden die erstmals synthetisierten und kristallstrukturanalytisch charakterisierten Verbindungen zusammengestellt.

Verbindung	Raumgruppe	Nummer
$[(C_7H_8)_2Bi_3O(O_2CCCl_3)_7]_2 \cdot 2C_7H_8$	Pī	2
$[(C_7H_8)_2Bi_3O(O_2CCCl_3)_6(O_2CCCl_2H)]_2 \cdot C_7H_8$	$P2_1/n$	3
$[(C_8H_{10})_2Bi_3O(O_2CCCl_3)_7]_2 \cdot 2C_8H_{10}$	Pī	4
$BiCl_2(O_2CCCl_3) \cdot C_8H_{10}$	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	5
$BiCl_2(O_2CCCl_3) \cdot C_7H_8$	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	6
$Bi(O_2CCF_3)_3 \cdot O(CH_2CH_3)_2$	<i>P</i> 2 ₁ /c	9
$Bi_2(O_2CCF_3)_8(C_8H_{13}N_2)_2$	P2 ₁ /c	10
$Bi_4O_2(O_2CCF_3)_8 \cdot 2CF_3COOH$	Pī	11
$[(Bi_4O_2)_2(O_2CCF_3)_{16}H_2O] \cdot 5CF_3COOH$	Pbca	12

Tab. 25: Erstmals synthetisierte und kristallstrukturanalytisch charakterisierte Verbindungen

Verbindungen 2, 3 und 4 sind Dimere von oxo-zentrierten dreikernigen Bismutcarboxylaten. Während 2 und 4 als arenstabilisierte quasimolekulare Hydrolyseprodukte von 1 in aromatischen Lösemitteln gebildet werden, sind für die Herstellung von 3 milde Thermolysebedingungen notwendig. Gemeinsame Strukturmerkmale aller drei Verbindungen sind, dass die Bi₃O-Einheiten im Dimer durch zwei verbrückende Trichloracetatliganden zusammengehalten werden und dass jeweils vier der sechs Bi-Atome in den quasimolekularen Einheiten der Verbindungen π -arenkomplexiert sind. Die restlichen Arenmoleküle der in Tabelle 25 angegebenen Formeleinheiten sind im Festkörper als "freie" Moleküle eingelagert. Nachfolgend ist die [(C₈H₁₀)₂Bi₃O(O₂CCCl₃)₇]₂-Einheit der Verbindung **4** repräsentativ für die erwähnten Verbindungen (**2**, **3** und **4**) abgebildet.



Abb. 50: [(C₈H₁₀)₂Bi₃O(O₂CCCl₃)₇]₂-Einheit im Festkörper von 4

Die thermische Belastung von 1 in aromatischen Lösemitteln führt unter Decarboxylierung zu den Verbindungen 5 und 6, Arenaddukten der in unsolvatisierte Form noch unbekannten Verbindung BiCl₂(O₂CCCl₃). Die Synthesen dieser Verbindungen erfolgten auch unter Zugabe von Metallen, beispielsweise feingemahlenem Bismut bzw. Kupfer. Die Reaktionszeit konnte hierbei wesentlich verkürzt werden, denn die Rolle der genannten Metalle ist offensichtlich katalytischer Natur. Im Festkörper liegen 5 und 6 als supramolekulare Ketten vor, wobei die Schweratome durch Trichloracetatliganden verbrückt werden. Jedes Bi-Atom geht eine π -Arenkomplexierung ein und die Arenmoleküle positionieren sich alternierend auf beiden Seiten der supramolekularen Kette. Nachfolgend ist ein Ausschnitt der Kettenstruktur der Verbindung 5 gezeigt.



Abb. 51: Ausschnitt aus der unendlichen Kette von 5 entlang [010]

Die bereits bekannte Verbindung $(BiCl_3)_2 \cdot C_6(CH_3)_6$ (7) ist das Endergebnis der Thermolyse von 1 in Gegenwart von Hexamethylbenzol. Hierbei erfolgt eine vollständige Decarboxylierung unter Bildung von Bismuttrichlorid, das schließlich als Arenaddukt kristallisiert.

Da eine erhebliche Verbesserung der Synthese gelang, stand für die vorliegende Arbeit erstmals Bismut(III)-trifluoracetat (17) in größerer Menge für weiterführende Versuche zur Verfügung. Ebenfalls erheblich verbessert werden konnte die Synthese von Bismut(II)-trifluoracetat (8). Dazu wurden Bismut(III)-oxid und Trifluoressigsäureanhydrid bzw. Bismut(III)-oxid, Bismut und Trifluoressigsäureanhydrid in einer Duranglasampulle im stöchiometrischen Mengenverhältnis – im Gegensatz zu der Literaturmethode ohne Überschuss des Anhydrids, um die Adduktbildungstendenz zu minimieren – bei 60 °C zu 17 bzw. 8 umgesetzt.

Bei den Versuchen mit Bismut(III)-trifluoracetat (17) konnte u.a. gezeigt werden, dass 17 ein bislang unbekanntes thermolabiles Diethylether-Solvat (9) bildet, dessen strukturelle Charakterisierung über eine Tieftemperatur-Kristallstrukturanalyse gelang. Wie die Stammverbindung 17 selbst liegt 9 im Festkörper in Form supramolekularer Ketten vor. 9 ist ein echtes Diethyletheraddukt, d.h. die Donormoleküle sind an das Bismut gebunden.

In Gegenwart von Feuchtigkeitsspuren reagiert 17 in Diethylether mit Tetramethylpyrazin zu 10, das als quasimolekulares Ionentripel aus zwei Tetramethylpyraziumionen und einem

zweikernigen Oktacarboxylatodibismutat(III)-Ion aufzufassen ist. Die Verknüpfung der Bausteine erfolgt über elektrostatisch unterstützte N-H…O-Wasserstoffbrückenbindung.

11 und 12 sind Trifluoressigsäureaddukte des basischen Trifluoracetats $Bi_4O_2(O_2CCF_3)_8$, wobei bezogen auf die Formeleinheit des basischen Carboxylats 11 zwei Äquivalente Säure, 12 2,5 Äquivalente Säure und ein halbes Äquivalent Wasser enthält. Bislang nicht abschließend geklärt ist die Entstehung der Verbindungen 11 und 12. Das Reaktionssystem beinhaltete Bismut(III)-oxid, eine Mischung von Trifluoressigsäure und Trifluoressigsäureanhydrid im molaren Verhältnis 2:1 sowie feingepulvertes Zink (bei Verbindung 11) bzw. Nickel (bei Verbindung 12). Bei der Reaktion bildet sich zunächst Bismut(III)-trifluoracetat (17), welches durch die erwähnten Metalle zu Bismut(II)-trifluoracetat (8) reduziert wird. Durch Reaktion mit Luftsauerstoff bzw. Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter nicht-inerten Reaktionsbedingungen entstehen 11 bzw. 12.

Die Festkörperstrukturen der Verbindungen **11** und **12** besitzen trotz der sehr unterschiedlichen Symmetrie des Kristallbaus einen eng verwandten Aufbau. Die anorganischen Grundgerüste beider Verbindungen bestehen aus Bi₄O₂-Einheiten, die über verbrückende Trifluoracetatliganden zu einem geschlossenen verzerrt hexagonalen Netz verknüpft sind, d.h. aus der Vernetzung hexagonaler Maschen resultieren bei beiden Strukturen koordinationspolymere Schichten. Im Folgenden ist eine Masche des Netzes für Verbindung **11** abgebildet.



Abb. 52: Ausschnitt aus der koordinationspolymeren Schicht von 11; sechs Bi₄O₂-Motive bilden eine geschlossene Masche; Blickrichtung [100]

6. Literatur

- [1] K. Starke, J. Inorg. Nucl. Chem. 1963, 25, 823.
- [2] K. Starke, J. Inorg. Nucl. Chem. 1964, 26, 1125.
- [3] G. Möhlmann, K. Starke, Z. Anorg. Allg. Chem. 1968, 361, 249.
- [4] M. M. Koton, Zh. Obshch. Khim. 1939, 9, 2283; Chem. Abstr. 1940, 34, 5049.
- [5] T. R. Koch, P. P. Wickham J. Org. Chem. 1979, 44, 157.
- [6] G. P. Tilley, J. E. Roberts, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 745.
- [7] F. H. Verhoeck, J. Am. Chem. Soc. 1934, 56, 571.
- [8] F. H. Verhoeck, J. Am. Chem. Soc. 1945, 67, 1062.
- [9] G. A. Hall, F. H. Verhoeck, J. Am. Chem. Soc. 1947, 69, 613.
- [10] C. N. Cochran, F. H. Verhoeck, J. Am. Chem. Soc. 1947, 69, 2987.
- [11] A. P. Krapcho, P. S. Huyffer, J. Org. Chem. 1963, 28, 2904.
- [12] G. Möhlmann, K. Starke, Z. Anorg. Allg. Chem. 1970, 374, 77.
- [13] D. Seyferth, B. Prokai, R. J. Cross, J. Organomet. Chem. 1968, 13, 169.
- [14] K. Idemori, M. Takagi, T. Matsuda, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1977, 50, 1355.
- [15] W. M. Wagner, H. Kloosterziel, S. Van der Ven, A. F. Bickel, *Recueil. Trav. Chim. Pays-Bas* 1962, 81, 947.
- [16] C. Wilson, B. B. Iversen, J. Overgaard, F. K. Larsen, G. Wu, S. P. Palii, G. A. Timco,
 N. V. Gerbeleu, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, *122*, 11370.
- [17] T. Lis, V. Kinzhybalo, K. Zieba, *Acta. Crystallogr.* **2005**, *E61*, 2382.
- [18] A. R. E. Baikie, M. B. Hursthouse, L. New, P. Thornton, R. G. White, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1980, 15, 684.
- [19] C. Canada-Vilalta, W. E. Streib, J. C. Huffman, T. A. O'Brien, E. R. Davidson,G. Christou, *Inorg. Chem.* 2004, 43, 101.
- [20] J. Li, F. Zhang, Q. Shi, J. Wang, Y. Wang, Z. Zhou, *Inorg. Chem. Commun.* 2002, 5, 51.
- [21] B. Kugel, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 2004; Siehe dazu auch:
 B. Kugel, W. Frank, GDCh-Jahrestagung Chemie 2001, *Kurzreferate*, S. 47; ISBN 3-936028-00-1; E. V. Dikarev, B. Li, *Inorg. Chem.* 2004, 43, 3461.
- [22] G. S. Fujioka, G. H. Cady, J. Am. Chem. Soc. 1956, 79, 2451.
- [23] D. C. Bullivant, M. F. A. Dove, M. J. Haley, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1980, 105.
- [24] P. V. Radheshwar, R. Dev, G. H. Cady, J. Inorg. Nucl. Chem. 1972, 34, 3914.
- [25] V. Reiland, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern 2000.

[26]	a) C. D. Garner, B. Hughes, Inorg. Chem. 1975, 14, 1722.
	b) C. D. Garner, B. Hughes, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1975, 17, 1.
[27]	G. J. Reiß, W. Frank, J. Schneider, Main Group Met. Chem. 1995, 287.
[28]	C. Elschenbroich, A. Salzer, Organometallchemie, Teubner Verlag, Stuttgart 1993.
[29]	a) E. O. Fischer, H. P. Kögler, Chem. Ber. 1957, 90, 250.
	b) E. O. Fischer, W. Hafner, Z. Naturforsch. 1955, B10, 665.
	c) E. O. Fischer, H. O. Stahl, Chem. Ber. 1956, 89, 1805.
	d) E. O. Fischer, F. Röhrscheid, Z. Naturforsch. 1962, B17, 483.
	e) E. O. Fischer, A. Wirtzmüller, Chem. Ber. 1957, 90, 1725.
	f) E. O. Fischer, H. H. Lindner, J. Organomet. Chem. 1964, 1, 307.
	g) E. O. Fischer, H. H. Lindner, J. Organomet. Chem. 1968, 12, 18.
[30]	a) B. N. Menschutkin, Chem. Zentr. 1910, 378.
	b) B. N. Menschutkin, Chem. Zentr. 1912, 1436.
[31]	D. Mootz, V. Händler, Z. Anorg. Allg. Chem. 1986, 533, 23.
[32]	R. Hulme, D. J. E. Mullen, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 802.
[33]	H. Schmidbaur, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, Organometallics 1987, 6, 2266.
[34]	H. Schmidbaur, R. Nowak, O. Stiegelmann, G. Müller, Chem. Ber. 1990, 123, 1221.
[35]	W. Frank, J. Weber, E. Fuchs,
	Angew. Chem. 1987, 99, 68; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1987, 26, 74.
[36]	W. Frank, V. Reiland, G. J. Reiß,
	Angew. Chem. 1998, 110, 3153; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1998, 37, 2983.
[37]	JM. Lehn, Angew. Chem. 1988, 100, 91; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1988, 27, 89.
[38]	JM. Lehn,
	Angew. Chem. 1990, 102, 1347; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1990, 29, 1304.
[39]	JM. Lehn,
	Supramolecular Chemistry-Concepts and Perspectives, VCH, Weinheim 1995.
[40]	G. R. Desiraju,
	Angew. Chem. 1995, 107, 2541; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, 2311.
[41]	G. Gavezzotti, J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 4622.
[42]	K. Müllen, Akademie-Journal 2003, 1, 26.
[43]	D. B. Dell'Amico, D. Boschi, F. Calderazzo, L. Labella, F. Marchetti,
	Inorg. Chim. Acta 2002, 330, 149.
[44]	Spectral Database for Organic Compounds, SDBS.

- [45] a) G. B. Deacon, R. J. Philips, *Coord. Chem. Rev.* 1980, *33*, 227.
 b) G. B. Deacon, *Aust. J. Chem.* 1967, *20*, 459.
 c) G. B. Deacon, R. J. Philips, *Aust. J. Chem.* 1978, *31*, 1709.
- [46] K. S. Patel, J. A. Faniran, A. Earnshaw, J. Inorg. Nucl. Chem. 1976, 38, 352.
- [47] A. V. R. Warrier, R. S. Krishnan, Spectrochim. Acta 1971, 27, 1243.
- [48] M. Singh, S. N. Misra, R. D. Verma, J. Inorg. Nucl. Chem. 1978, 40, 1939.
- [49] H. Budzikiewicz, M. Schaefer, *Massenspektrometrie*, 5. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [50] T. Sugiyama, M. Nojima, P. Krieger-Beck, W. Kim, K. Griesbaum, J. Org. Chem. 1992, 57, 3487.
- [51] H. Friebolin, *Ein-und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 2. Auflage, VCH, Weinheim, **1992**.
- [52] X. M. Chen, T. C. W. Mak, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1992, 1585.
- [53] S. Müller-Becker, W. Frank, J. Schneider, Z. Anorg. Allg. Chem. 1993, 619, 1073.
- [54] H. Schmidbaur, R. Nowak, A. Schier, J. M. Wallis, B. Huber, G. Müller, *Chem. Ber.* 1987, 120, 1829.
- [55] X. Li, Y. -Q. Zou, Z. Kristallogr. 2003, NCS 218, 211.
- [56] F. Li, Y. Jin, C. Song, Y. Lin, F. Pei, F. Wang, N. Hu, *Appl. Organomet. Chem.* **1996**, *10*, 761.
- [57] M. J. Baillie, D. H. Brown, K. C. Moss, D. W. A. Sharp, J. Chem. Soc. 1968, 3110.
- [58] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 5. Auflage, Teubner Verlag, Wiesbaden, 2006.
- [59] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 2. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1990**.
- [60] D. F. Shriver, M. A. Drezdon, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 2nd Ed.
 J. Wiley & Sons, New York, **1986**.
- [61] a) A. Stock, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1914, 47, 3112.
 b) A. Stock, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1916, 49, 143.
- [62] a) W. Frank, J. Organomet. Chem. 1990, 386, 177.
 b) W. Frank, J. Organomet. Chem. 1991, 406, 331.
- [63] W. Frank, V. Reiland, Acta Crystallogr. 1998, C54, 1626.
- [64] F. A. Cotton, G. E. Lewis, G. N. Mott, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3316.
- [65] M. Puri, R. D. Verma, Monatsh. Chem. 1984, 115, 533.
- [66] G. Holste, Z. Anorg. Allg. Chem. 1975, 414, 81.
- [67] J. R. Barcelo, M. P. Jorge, C. Otero, J. Chem. Phys. 1958, 28, 1230.
- [68] G. Holste, Z. Anorg. Allg. Chem. 1973, 398, 249.
- [69] E. Spinner, J. Chem. Soc. [London] 1964, 4217.
- [70] W. Frank, J. Schneider, S. Müller-Becker, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993, 799.
- [71] R. Gil, M. -G. Guillerez, J. -C. Poulin, E. Schulz, *Langmuir* 2007, 23, 542.
- [72] S. Ghosh, S. Ramakrishnan,*Angew. Chem.* 2004, *116*, 3326; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2004, *43*, 3264.
- [73] M. Bouvet, B. Malezieux, P. Herson, Chem. Commun. 2006, 1751.

7. Anhang

Verbindung	Nummer
Bi(O ₂ CCCl ₃) ₃	1
$[(C_7H_8)_2Bi_3O(O_2CCCl_3)_7]_2 \cdot 2C_7H_8$	2
$[(C_7H_8)_2Bi_3O(O_2CCCl_3)_6(O_2CCCl_2H)]_2 \cdot C_7H_8$	3
$[(C_8H_{10})_2Bi_3O(O_2CCCl_3)_7]_2 \cdot 2C_8H_{10}$	4
$BiCl_2(O_2CCCl_3) \cdot C_8H_{10}$	5
$BiCl_2(O_2CCCl_3) \cdot C_7H_8$	6
$(BiCl_3)_2 \cdot C_6(CH_3)_6$	7
Bi ₂ (O ₂ CCF ₃) ₄	8
$Bi(O_2CCF_3)_3 \cdot O(CH_2CH_3)_2$	9
$Bi_2(O_2CCF_3)_8(C_8H_{13}N_2)_2$	10
$Bi_4O_2(O_2CCF_3)_8 \cdot 2CF_3COOH$	11
$[(Bi_4O_2)_2(O_2CCF_3)_{16}H_2O] \cdot 5CF_3COOH$	12
Bi(O ₂ CCF ₃) ₃	17

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Professor, Herrn Dr. W. Frank, für sein Interesse an meiner Arbeit, seine Diskussionsbereitschaft und vor allem das mir entgegengebrachte Vertrauen bedanken. Die Diskussionen mit ihm waren stets eine wertvolle Hilfe, die zum Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. C. Ganter gilt mein Dank für seine Bereitschaft, für diese Arbeit als Zweitgutachter zur Verfügung zu stehen.

Den Damen E. Hammes und K. Skierkowska und Herrn P. Roloff danke ich für die Durchführung von physikalischen Messungen und die Unterstützung bei der täglichen Laborarbeit.

Für die hilfreiche Mitarbeit im Labor danke ich Nina van Gellecom.

Weiterhin möchte ich allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Anorganischen Chemie für die ausgezeichnet gute und angenehme Zusammenarbeit herzlichst danken.

Auf persönlicher Ebene war die Unterstützung von Herrn Karl-Ferdinand Jaeger, der mir ständig zur Seite stand, von unschätzbarer Bedeutung.