

Radikalkationen von halogenierten Benzolen und verwandten Aromaten

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Matthias Johann Molski

aus Berlin

2012

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von September 2009 bis Juli 2012 unter der wissenschaftlichen Leitung von

Herrn Professor Dr. Konrad Seppelt

am Institut für Chemie und Biochemie – Anorganische Chemie angefertigt.

Erster Gutachter: Professor Dr. Konrad Seppelt

Zweiter Gutachter: Professor Dr. Ulrich Abram

Disputation am 19.11.2012

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Konrad Seppelt für die Gelegenheit meine Doktorarbeit in seiner Arbeitsgruppe und unter seiner wissenschaftlichen Leitung durchzuführen. Darüber hinaus bin ich ihm für das spannende Thema, die Vermessung zahlreicher Kristallstrukturen und viele aufschlußreiche Diskussionen dankbar.

Desweiteren gilt mein Dank Herrn Professor Dr. Ulrich Abram für die Übernahme des Zweitgutachtens und die Möglichkeit, das ESR-Spektrometer der Arbeitsgruppe zu benutzen.

Den Mitarbeitern der Serviceabteilungen, Herrn Dirk Busold (Glasbläserei), Herrn Peter Scharmberg (Mechanikwerkstatt), Herrn Joachim Völter und Herrn Karl Bohl (Materialverwaltung), und weiteren, danke ich für die tolle Zusammenarbeit, die sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises, vor allem Herrn Dr. Farhad Tamadon, Herrn Professor Dr. Monther A. Khanfar, Herrn Dr. Helmut Poleschner, Herrn MSc. Bernd Schmidt (AG Lentz) und Frau MSc. Samundeeswari Mariappan Balasekaran (AG Abram) danke ich für zahlreiche interessante Diskussionen und eine hervorragende Arbeitsatmosphäre.

Nicht zuletzt danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Graduiertenkollegs 1582/1 „Fluor als Schlüsselement“ und der Dahlem Research School (DRS) für die Aufnahme in das Promotionsprogramm „Molecular Science“.

meinen Eltern und meinem Bruder

Publikations- und Vortragsliste

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in Teilen schon im Rahmen von Publikationen, Fachvorträgen und Postern veröffentlicht.

Publikationen

1. M. J. Molski, D. Mollenhauer, S. Gohr, B. Paulus, M. A. Khanfar, H. Shorafa, S. H. Strauss, K. Seppelt, *Halogenated Benzene Cation Radicals*, *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 6644–6654.

Vorträge

1. M. J. Molski und K. Seppelt, *Crystal Structures of the Pentafluoro-, 1,2,4,5-Tetrafluoro- and Hexaiodobenzene Radical Cations*, 5. Kollegseminar des GRK 1582/1, **22. April 2010**, Berlin, Deutschland.
2. M. J. Molski, H. Shorafa, M. A. Khanfar und K. Seppelt, *Structures of Halogenated Benzene Radical Cations*, 16th European Symposium on Fluorine Chemistry, **18–23. Juli 2010**, Ljubljana, Slowenien.
3. M. J. Molski, H. Shorafa, M. A. Khanfar und K. Seppelt, *Structures of Halogenated Benzene Radical Cations*, 14. Deutscher Fluortag, **27–29. September 2010**, Schmitten (Taunus), Deutschland.
4. M. J. Molski, M. A. Khanfar und K. Seppelt, *The Octafluorotoluene-, p-Decafluoroxylene- and Decafluorobiphenyl Radical Cation*, 20th International Symposium on Fluorine Chemistry, **22–27. July 2012**, Kyoto, Japan.
5. M. J. Molski, M. A. Khanfar und K. Seppelt, *Radikalkationen perfluorierter Aromaten*, 15. Deutscher Fluortag, **24–26. September 2012**, Schmitten (Taunus), Deutschland.

Posterbeiträge

1. M. J. Molski und K. Seppelt, *Halogenierte Benzolradikalkationen*, Wissenschaftsforum Chemie, **4–7. September 2011**, Bremen, Deutschland.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeiner Teil	4
2.1	Allgemeines zur Darstellung von halogenierten Benzolradikalkationen . .	4
2.2	Allgemeines zu den Kristallstrukturen halogenerter Benzolradikalkationen	6
2.3	Allgemeines zur quantenchemischen Behandlung von halogenierten Benzolradikalkationen	7
2.4	Partiell fluorierte Benzolradikalkationen	10
2.4.1	Das Pentafluorbenzolradikalkation	10
2.4.1.1	Darstellung und Eigenschaften von $C_6HF_5^{+\cdot}$	10
2.4.1.2	Kristallstruktur und Berechnung von $C_6HF_5^{+\cdot}$	12
2.4.2	Das 1,2,4,5-Tetrafluorbenzolradikalkation	14
2.4.2.1	Darstellung und Eigenschaften von 1,2,4,5- $C_6H_2F_4^{+\cdot}$	14
2.4.2.2	Kristallstruktur und Berechnung von 1,2,4,5- $C_6H_2F_4^{+\cdot}$	16
2.5	Radikalkationen perfluorierter Aromaten	21
2.5.1	Das Octafluortoluolradikalkation	21
2.5.1.1	Darstellung und Eigenschaften von $C_7F_8^{+\cdot}$	21
2.5.1.2	Kristallstruktur und Berechnung von $C_7F_8^{+\cdot}$	23
2.5.2	Das <i>p</i> -Decafluorxyloleolradikalkation	29
2.5.2.1	Darstellung und Eigenschaften von $C_8F_{10}^{+\cdot}$	29
2.5.2.2	Kristallstruktur und Berechnung von $C_8F_{10}^{+\cdot}$	30
2.5.3	Das Decafluorbiphenylradikalkation	34
2.5.3.1	Darstellung und Eigenschaften von $C_{12}F_{10}^{+\cdot}$	34
2.5.3.2	Kristallstruktur und Berechnung von $C_{12}F_{10}^{+\cdot}$	36
2.6	Hexahalogenbenzolradikalkationen	41
2.6.1	Das Hexabrombenzolradikalkation	42
2.6.1.1	Darstellung und Eigenschaften von $C_6Br_6^{+\cdot}$	42
2.6.1.2	Kristallstruktur und Berechnung von $C_6Br_6^{+\cdot}$	43

2.6.2	Das Hexaiodbenzolradikalkation	47
2.6.2.1	Darstellung und Eigenschaften von $C_6I_6^+$	47
2.6.2.2	Kristallstruktur und Berechnung von $C_6I_6^+$	48
3	Experimenteller Teil	54
3.1	Arbeitsmethoden und Geräte	54
3.2	Ausgangssubstanzen	56
3.3	Darstellungs- und Kristallisationsvorschriften	57
3.3.1	$C_6HF_5^+AsF_6^-$	57
3.3.2	$1,2,4,5-C_6H_2F_4^+SbF_6^-$	58
3.3.3	$1,2,4,5-C_6H_2F_4$	59
3.3.4	$C_7F_8^+SbF_6^- \cdot C_7F_8$	60
3.3.5	$C_7F_8^+Sb_2F_{11}^-$	61
3.3.6	$C_8F_{10}^+Sb_2F_{11}^-$	63
3.3.7	$C_{12}F_{10}^+Sb_3F_{16}^-$	64
3.3.8	$C_6Br_6^+As_2F_{11}^-$	65
3.3.9	$C_6I_6^+AsF_6^-$	67
3.3.10	$C_6I_6^+SbF_6^-$	68
3.3.11	$C_6I_6^+[H(CF_3SO_3)_2]^-$	69
3.3.12	C_6I_6	70
3.3.13	$O_2^+AsF_6^-$	71
3.3.14	$O_2^+Sb_2F_{11}^-$	71
3.3.15	SO_2ClF	71
4	Zusammenfassung	72
5	Abstract	73
6	Literatur	74
7	Appendix	79
7.1	Abkürzungsverzeichnis	79
7.2	Kristallographische Daten	79

1 Einleitung

Im Jahr 1962 oxidierte Bartlett sowohl O_2 als auch Xe mit PtF_6 und erhielt so $O_2^+PtF_6^-$ und „ $Xe^+PtF_6^-$ “.^[1, 2] Damit wurde nicht nur die Edelgaschemie begründet, sondern zugleich die Verwendung extrem starker Oxidationsmittel zur Oxidation von Systemen mit sehr hohem Ionisierungspotential ($IP(Xe) = 12,130 \text{ eV}$ ^[3], $IP(O_2) = 12,075 \text{ eV}$ ^[4]) etabliert. In der Folgezeit wurden die verwandten und stabilen Dioxygenylsalze $O_2^+AsF_6^-$ ^[5-7] und $O_2^+Sb_2F_{11}^-$ ^[8, 9] entdeckt, die für die vorliegende Arbeit eine tragende Rolle als sehr starke Oxidationsmittel spielen.

Besonders wertvolle Informationen über die Natur solcher reaktiven Kationen lassen sich aus ihren Kristallstrukturen ableiten, die z.B. für das O_2^+ -Kation als $O_2^+PtF_6^-$ ^[10, 11] und für das Xe_2^+ -Kation als $Xe_2^+Sb_4F_{21}^-$ ^[12] bekannt sind. Darüber hinaus sind auch die Kristallstrukturen der meisten Halogenkationen mit $I_2^+Sb_2F_{11}^-$,^[13] $Br_2^+Sb_3F_{16}^-$ ^[14] und $Cl_4^+IrF_6^-$ ^[15] bekannt, wobei die Ionisierungspotentiale der zugrunde liegenden Halogene ($IP(Cl_2) = 11,48 \text{ eV}$, $IP(Br_2) = 10,55 \text{ eV}$, $IP(I_2) = 9,28 \text{ eV}$)^[16] nur etwas niedriger sind als die von O_2 oder Xe. Sie entsprechen andererseits genau denen der fluorierten Benzole (z.B. $IP(C_6F_6) = 9,88 \text{ eV}$ ^[17]), sodass auch die Bestimmung der Kristallstrukturen der Radikalkationen von fluorierten und halogenierten Benzolen oder Aromaten möglich sein sollte.

Das Gebiet der Radikalkationen von halogenierten Benzolen und verwandter Aromaten ist für die kondensierte Phase experimentell kaum erforscht. Erst seit dem Jahr 2009 ist die Röntgenkristallstruktur des Hexafluorbenzolradikalkations $C_6F_6^+$ durch Seppelt et al. aufgeklärt.^[18] Etwas länger kennt man die Kristallstruktur des Hexaiodbenzolradikalkations $C_6I_6^+$ ^[19] und vermeintlich auch des Hexaiodbenzoldikations $C_6I_6^{2+}$.^[20] Darüber hinaus gibt es keine weiteren röntgenkristallographischen Untersuchungen an solchen Verbindungen, obwohl spätestens seit der Entdeckung des Jahn-Teller-Effekts^[21] im Jahr 1937 das akademische Interesse an solchen Verbindungen groß ist.

Die Kristallstruktur des $C_6F_6^+$ -Kations zeigt überraschenderweise beide Jahn-Teller-verzerrten D_{2h} -symmetrischen bindungsisomeren Strukturen, obwohl nur die energetisch günstigere zu erwarten ist. $C_6I_6^+$ hat im Kristall hingegen keine Verzerrung und erhält

seine D_{6h} -symmetrische Struktur im Radikalkation. Der Erhalt der Symmetrie im Hexaiodbenzolradikalkation ist eine Eigenheit dieser Verbindung, die zwar der Erwartung entspricht, aber dennoch eine Besonderheit in Abgrenzung zu den anderen Hexahalogenbenzolradikalkationen darstellt.

Dass man bisher keine weiteren Röntgenkristallstrukturen von halogenierten Benzolradikalkationen kennt, kann nur darin begründet liegen, dass die Synthese solcher Verbindungen aufwändig, die Stabilität meist gering und die Kristallisation schwierig ist. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher die Untersuchung der Radikalkationen verschiedener halogener Benzole und verwandter Aromaten hinsichtlich Synthetisierbarkeit, Stabilität, Kristallisierbarkeit und der Möglichkeit, sie ESR-spektroskopisch und insbesondere röntgenkristallographisch zu charakterisieren. Zusätzlich sind die experimentellen Ergebnisse mit quantenchemischen Methoden zu überprüfen.

Besonders spannend sind in diesem Zusammenhang das Pentafluorbenzolradikalkation $C_6HF_5^{+\cdot}$ und das 1,2,4,5-Tetrafluorbenzolradikalkation $1,2,4,5-C_6H_2F_4^{+\cdot}$. Für beide Kationen ist diejenige verzerrte Struktur zu erwarten, die beim Hexafluorbenzolradikalkation der Struktur des Übergangszustands entspricht.

Das Octafluortoluolradikalkation $C_7F_8^{+\cdot}$ und das *p*-Decafluorxyloleolradikalkation $C_8F_{10}^{+\cdot}$ zeigen, welchen Einfluß eine CF_3 -Gruppe als guter σ -Elektronenakzeptor hat, insbesondere im Vergleich mit dem Pentafluorbenzolradikalkation und dem 1,2,4,5-Tetrafluorbenzolradikalkation.

Schon die Lewis-Resonanzformeln des Decafluorbiphenylradikalkations $C_{12}F_{10}^{+\cdot}$ weisen auf einen Doppelbindungscharakter an der zentralen C–C-Bindung hin, sodass eine deutliche und einmalige C–C-Bindungsverkürzung gegenüber der neutralen Spezies zu erwarten ist. Zusätzlich ist eine Planarisierung der beiden Ringe zu erwarten.

Das Hexabrombenzolradikalkation $C_6Br_6^{+\cdot}$ liegt in der Reihe der Hexahalogenbenzolradikalkationen zwischen dem eindeutig verzerrten $C_6Cl_6^{+\cdot}$ -Kation^[22] und dem eindeutig nicht verzerrten $C_6I_6^{+\cdot}$ -Kation.^[19, 20, 22] Es ist also zu klären, ob man für das $C_6Br_6^{+\cdot}$ -Kation eine Verzerrung findet, und wenn man sie findet, welcher Art sie ist.

Auch das $C_6I_6^{+\cdot}$ -Kation ist immer noch interessant, denn 1997 wurde die Kristallstruktur des $C_6I_6^{+\cdot}AsF_6^-$ zwar vorgestellt,^[19] aber nie publiziert. Die Synthesedetails und die kristallographischen Details sind somit weiterhin unbekannt.

Bei genauerer Analyse der im Rahmen einer Dissertation^[20] publizierten Kristallstruktur des vermeintlichen $C_6I_6^{2+}(CF_3SO_3^-)_2$ gibt es deutliche Indizien dafür, dass es sich eher um das $C_6I_6^{+\cdot}$ -Kation handelt. Eine erneute Kristallisation und Untersuchung dieser Verbindung erscheint zur Klärung dieser Frage lohnenswert.

Alle diese Verbindungen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals eindeutig kristallographisch charakterisiert, so dass die aufgeworfenen und weitere Fragen erfolgreich beantwortet werden können.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Allgemeines zur Darstellung von halogenierten Benzolradikalkationen

Eine wichtige Voraussetzung für die erfolgreiche Synthese und Kristallisation des Hexafluorbenzolradikalkations ist nach Seppelt et al.:

1. „Die Oxidationskraft des Oxidationsmittels darf nicht zu stark sein, damit Folgereaktionen vermieden werden.“^[18]

Diese Voraussetzung gilt ohne Einschränkung auch für die Oxidation anderer halogener Benzole und Aromaten, denn der Versuch, gezielt nur ein Elektron aus dem π -System zu oxidieren, kann nur gelingen, wenn das Oxidationsmittel genug Energie dazu hat. Ist es zu schwach, dann kommt es zu keiner Oxidationsreaktion. Ist es zu stark, so kommt es in der Regel zur Zersetzung durch Folge- und Nebenreaktionen. Beispielsweise bildet sich aus Hexabrombenzol unter Zersetzung des Moleküls Brom, wenn das Oxidationsmittel zu stark ist.

Sind die Ionisierungspotentiale der zu oxidierenden Aromaten bekannt, dann können geeignete Oxidationsmittel abgeschätzt werden. Die Ionisierungspotentiale fluorierter Benzole liegen zwischen ca. 9,2 eV^[23, 24] für Fluorbenzol und knapp 10,0 eV^[23, 24] für Hexafluorbenzol. Sie sind für fluorierte Benzole somit hoch und steigen sukzessive mit der Anzahl an Fluorsubstituenten.^[23, 24] Sind weniger elektronegative Halogene (Cl, Br, I) am Benzol gebunden, so ist auch das Ionisierungspotential geringer. Bei den Hexahalogenen fällt es sukzessive mit steigender Ordnungszahl der Halogene.^[25] In Tab. 1 sind alle bekannten Ionisierungspotentiale der untersuchten Verbindungen zusammengefasst. Sie sind nach Größe von oben nach unten sortiert. Für die weitere Diskussion sind zusätzlich die Ionisierungspotentiale von Hexafluorbenzol und Octafluornaphthalin eingetragen.

Tabelle 1: Ionisierungspotentiale

Aromat	Ionisierungspotential [eV]
<i>p</i> -Decafluorxylyl ($p\text{-C}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_2$)	unbekannt
Octafluortoluol ($\text{C}_6\text{F}_5\text{-CF}_3$)	10,4 ^[26]
Hexafluorbenzol (C_6F_6)	9,97, ^[23] 9,88, ^[17] 9,93, ^[27] 9,90 ^[24]
Pentafluorbenzol (C_6HF_5)	9,84, ^[23] 9,64 ^[24]
Decafluorbiphenyl ($\text{C}_6\text{F}_5\text{-C}_6\text{F}_5$)	9,40 ^[28]
1,2,4,5-Tetrafluorbenzol ($\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_4$)	9,39, ^[23] 9,36, ^[24] 9,350 ^[29]
Octafluornaphthalin (C_{10}F_8)	8,85 ^[27]
Hexabrombenzol (C_6Br_6)	8,80 ^[25]
Hexaiodbenzol (C_6I_6)	7,90 ^[25]

Wegen ihrer hohen Ionisierungspotentiale kommen potentiell nur starke Oxidationsmittel für eine Oxidation halogener Benzole und ähnlicher Aromaten in Frage. Dazu zählen: 1) Übergangsmetallhexafluoride, 2) Metallpentafluoride, 3) Dioxygenylsalze, 4) Peroxoverbindungen.

Es ist aus der Literatur bekannt, dass sowohl IrF_6 ^[30, 31] allein als auch $\text{OsF}_6/\text{SbF}_5$ ^[18] oder $\text{CrF}_5/\text{SbF}_5$ ^[32] Hexafluorbenzol oxidieren. Da Hexafluorbenzol in Tab. 1 mit seinem Ionisierungspotential zwischen Pentafluorbenzol und Octafluortoluol liegt, sind diese Oxidationsmittel potentiell für alle Aromaten, die unter Hexafluorbenzol stehen, anwendbar. Es ist aus der Literatur bekannt, dass sowohl ReF_6 als auch AsF_5 Octafluornaphthalin oxidieren.^[31] Das Ionisierungspotential von Octafluornaphthalin liegt nur leicht über dem des Hexabrombenzols, weshalb sich ReF_6 , AsF_5 und auch SbF_5 für die Oxidation von Hexabrombenzol und Hexaiodbenzol eignen sollten.

Hexafluorbenzol läßt sich, neben den genannten Metallfluoriden, auch mit den gängigen Dioxygenylsalzen, nämlich $\text{O}_2^+\text{AsF}_6^-$,^[30, 31] $\text{O}_2^+\text{SbF}_6^-$ ^[31] und $\text{O}_2^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ ^[18, 31] bequem oxidieren. Sie sind daher auch potentiell geeignet Pentafluorbenzol, 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol und Decafluorbiphenyl zu oxidieren. Zwar liegt das Ionisierungspotential von Octafluortoluol, und vermutlich auch das von *p*-Decafluorxylyl, über dem des Hexafluorbenzols, aber dennoch ist die Oxidation mit Dioxygenylsalzen möglicherweise durchführbar.

Peroxodisulfuryldifluorid ($\text{FO}_2\text{S-O-O-SO}_2\text{F}$) kann durch Behandlung von HSO_3F mit $\text{O}_2^+\text{AsF}_6^-$ ^[33, 34] oder XeF_2 ^[35] einfach im Labor hergestellt werden. Letztgenannte Mischung ($\text{HSO}_3\text{F}/\text{XeF}_2$) wurde bereits zur Oxidation von Octafluornaphthalin und Decafluorbiphenyl eingesetzt.^[36] Peroxodisulfuryldifluorid sollte demnach alle Aromaten unterhalb des Decafluorbiphenyls in Tab. 1 oxidieren.

Es gibt eine weitere wichtige Voraussetzung, die ohne Einschränkung vom Hexafluorbenzylradikalkation auf die Synthese aller anderen Radikalkationen übertragen werden kann:

2. „Das Gegenion muss möglichst schwach koordinierend sein, damit sein Einfluss auf die Struktur des Kations minimiert ist.“^[18]

Ist die Basizität des Anions groß, wird die elektronische und geometrische Struktur des Radikalkations u.U. zu stark beeinflusst und entzieht sich im Kristall einer sinnvollen Interpretation. Dass die Basizität des Anions tatsächlich eine Rolle spielt, kann am Beispiel des 1,2,4,5-Tetrafluorbenzylradikalkations studiert werden (Abschnitt 2.4.2.2 auf Seite 16). Eine Lösung zur Minimierung des Anioneneinflusses besteht in der Verwendung von schwach koordinierende Anionen. Dies sind komplexe Anionen bei denen die Ladung über viele Fluoratome verteilt ist.^[37]

Es sind weitere Anforderungen an das Anion zu stellen, das das Kation stabilisiert. Es muß sehr redoxstabil sein, denn die gebildeten Radikalkationen sind allesamt ebenfalls starke Oxidationsmittel und haben Radikalcharakter. Da die Anionen AsF_6^- , SbF_6^- und $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ als stabil gegenüber dem Dioxygenylradikalkation O_2^+ bekannt sind, dessen Elektronenaffinität mit 12,08 eV^[4, 38, 39] aber noch höher ist, als die der fluorierten Benzylradikalkationen mit 9–10 eV,^[23, 24] sind diese Anionen auch als geeignet für halogenierte Benzylradikalkationen und verwandte Radikalkationen einzustufen.

Es ist leicht einzusehen, dass ähnliche Anforderungen auch an das Lösungsmittel zu stellen sind, weshalb herkömmliche organische Lösungsmittel (Alkane, Ether, etc.) ausscheiden, da sie bereits mit dem C_6I_6^{+} -Kation reagieren.^[40] Die für die vorliegende Arbeit wichtigsten Lösungsmittel, die ausreichend polar, redoxstabil und schwach koordinierend sind, sind supersaure Medien (aHF , aHF/SbF_5 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), SbF_5 , SO_2 und SO_2ClF , die alle bereits zur Lösung ähnlicher Kationen eingesetzt wurden.^[18, 20, 22, 30, 31, 40, 41]

2.2 Allgemeines zu den Kristallstrukturen halogenierter Benzylradikalkationen

Das einfachste Indiz dafür, dass es sich bei einer kristallisierten Substanz um ein Radikalkation handelt, ist die Farbe, denn alle Substrate sind farblos. Ist ein Kristall farbig, so könnte er Radikalkationen enthalten. Allerdings ist die Intensität manchmal so schwach, dass man den farbigen Charakter eines Kristalls dann leicht übersehen kann. Ein farbloser Kristall enthält mit hoher Wahrscheinlichkeit keine Radikalkationen.

Die Oxidation eines Elektrons aus einem halogenierten Benzol hat zur Folge, dass sich die elektronischen Verhältnisse erheblich verändern. Dies läßt sich nicht nur an der gerade diskutierten Farbigekeit erkennen, sondern ist auch direkt an den Änderungen der Bindungslängen und -winkeln der Radikalkationen ablesbar. Da die Unterschiede allerdings im pm-Bereich liegen, ist eine hohe Kristallqualität für die Strukturanalyse eine wichtige Voraussetzung.

Die Anzahl der Anionen im Verhältnis zu der Anzahl der Kationen im Kristall gibt einen deutlichen Hinweis darauf, ob es sich bei der gefundenen Substanz um ein neutrales, radikalkationisches oder sogar dikationisches System handelt. Insbesondere saure Wasserstoffatome können übersehen werden und so die Interpretation erschweren.

Um den Einfluß der schwach koordinierenden Anionen abzuschätzen, können die bekannten Van-der-Waals-Radien der Atome^[42, 43] herangezogen werden. Sind die Van-der-Waals-Radien zweier Atome bekannt, dann kann die Summe beider Radien als Abstand interpretiert werden, bei dem die beiden Atome keinerlei bindende Wechselwirkung miteinander haben. Die Van-der-Waals-Radien und die daraus abgeschätzten Abstände sind allerdings nur ein grobes Maß, um den elektronischen Einfluß abzuschätzen. Liegt der Abstand zweier Atome allerdings über der Summe ihrer Van-der-Waals-Radien, so kann sicher davon ausgegangen werden, dass nahezu keine Wechselwirkung zwischen diesen beiden Atomen existiert.

Die Benennung der einzelnen Atome in Abbildungen der Kationen (z.B. C(1), F(2), etc.) in den folgenden Kapiteln ist unabhängig gewählt, damit die Diskussion für den Leser einfacher nachzuvollziehen ist. Sie entspricht i.d.R. nicht der Bezeichnung der gleichen Atome in den Kristallstrukturdaten (siehe dazu Abschnitt 7.2 auf Seite 79).

Bei einigen Kristallen sind neutrale Lösungsmittelmoleküle mit auskristallisiert, die im Text zugunsten der besseren Lesbarkeit häufig nicht mit ausgewiesen sind, wenn das bei der Diskussion keinen Mehrwert für das Verständnis verspricht. Es wird aber bei jedem betroffenen Kristall kurz auf die korrekte Stöchiometrie hingewiesen.

2.3 Allgemeines zur quantenchemischen Behandlung von halogenierten Benzolradikalkationen

Die Ergebnisse aus Kristallstrukturanalysen ließen sich hervorragend durch quantenchemische Behandlung überprüfen. Die Berechnung eines Moleküls macht eine Aussage über seine zu erwartende Struktur, wenn keine äußeren Einflüsse (z.B. Wechselwirkungen mit Lösungsmitteln, Kationen ··· Anionen-Wechselwirkungen etc.) existieren. Solche Bedin-

gungen finden sich streng genommen nur in der Gasphase. In der Kristallstrukturanalyse vermisst man Einkristalle, in denen die Moleküle allerdings dicht beieinander angeordnet sind. Einflüsse der Moleküle untereinander sind demnach zu erwarten. Insbesondere bei Ionen ist dieser Einfluß groß, aber er läßt sich durch den Einsatz von schwach koordinierenden Anionen minimieren (vgl. auch Abschnitt 2.2 auf Seite 6). Daraus folgt, dass es möglich ist, die Struktur aus einer Kristallstruktur mit der einer Berechnung zu vergleichen. Findet man starke Abweichungen zwischen der gefundenen und der berechneten Struktur, so muß die Möglichkeit von starken äußeren Einflüssen auf die gefundene Struktur in Betracht gezogen werden, oder die Rechnung muß nochmal überprüft werden.

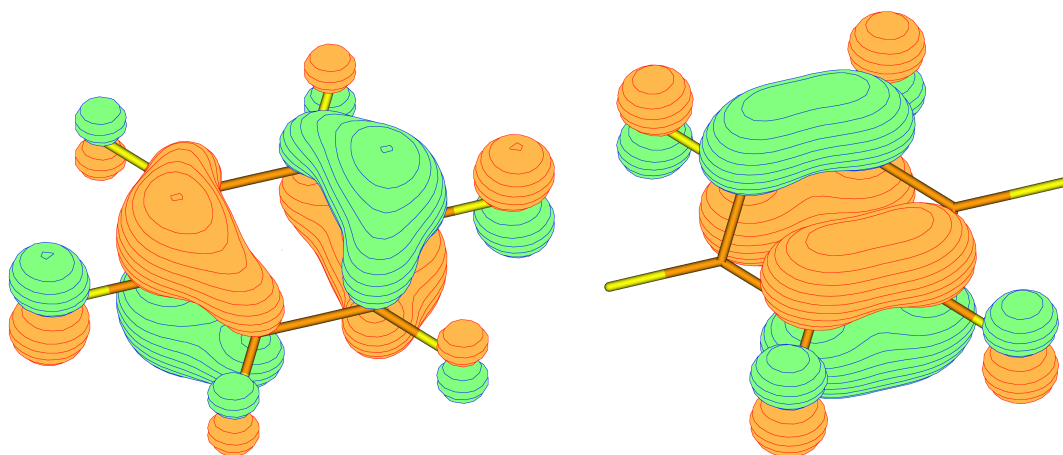


Abbildung 1: Darstellungen der beiden entarteten höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMOs) des neutralen Hexafluorbenzols.

Alle untersuchten halogenierten Aromaten, mit Ausnahme von Hexaiodbenzol, haben ein oder zwei sehr ähnlich ausgeprägte höchste besetzte Molekülorbitale (HOMOs) im neutralen Zustand. Zur Veranschaulichung sind in Abb. 1 die beiden entarteten höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMOs) des neutralen Hexafluorbenzols dargestellt. Bei weniger symmetrischen Molekülen, z.B. Pentafluorbenzol, ist diese Entartung aufgehoben, aber das HOMO und das HOMO-1 sind weiterhin sehr ähnlich ausgeprägt, und ähneln den beiden gezeigten Orbitalen.

Immer haben beide Orbitale eine Knotenebene, die mit der Molekülebene deckungsgleich ist. Für das π -System am Kohlenstoffgerüst findet man darüber hinaus immer die gleichen beiden Muster. Entweder, wie links in Abb. 1 gezeigt, eine Überlappung von jeweils drei benachbarten senkrecht zur Molekülebene ausgerichteten p-Orbitalen, oder wie rechts in Abb. 1 gezeigt, zwei Paare von p-Orbitalen, die miteinander überlappen, wie aus typischen C–C-Doppelbindungen bekannt. Die jeweiligen bindenden Bereiche sind

in beiden Orbitalen erneut durch eine Knotenebene, die diesmal senkrecht zur Molekülebene orientiert ist, separiert. Fluoratome als Substituenten tragen stets mit senkrecht zur Molekülebene ausgerichteten p-Orbitalen zu diesen Molekülorbitalen bei. Diese sind stets antibindend bezüglich der p-Orbitale des Kohlenstoffgerüsts ausgerichtet.

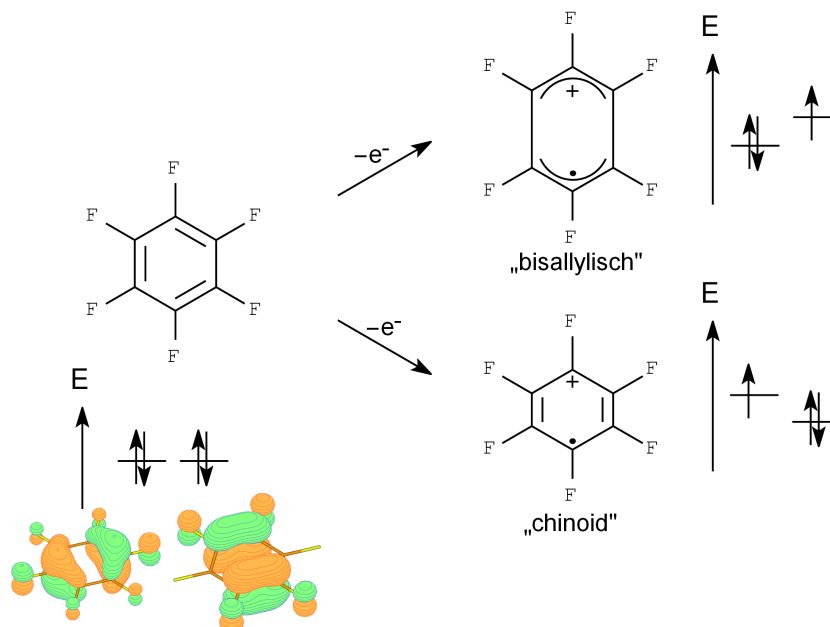


Abbildung 2: Die zu erwartenden Verzerrungen des Hexafluorbenzols als Resultat der Oxidation zum Radikalkation.

Die entsprechenden einfach besetzten Molekülorbitale (SOMOs) der Radikalkationen, die gleichzeitig das HOMO bilden, sehen in ihrer Ausprägung stets kaum verändert gegenüber den Orbitalen der neutralen Molekülen aus. Man kann sich deshalb leicht vorstellen, welche Auswirkungen eine Oxidation aus dem einen oder anderen Orbital auf die Struktur haben muß. Oxidiert man aus dem links gezeigten MO aus Abb. 1, so kommt es zur Schwächung der bindenden Verhältnisse an den beiden jeweils durch drei p-Orbitale verbundenen Bereiche am Ring. Das ursprünglich entartete System nimmt als Folge gemäß dem unteren Reaktionspfad in Abb. 2 eine „chinoide“ Geometrie an. Oxidiert man dagegen aus dem rechts in Abb. 1 gezeigten Orbital, so schwächt man den bindenden Charakter an den betroffenen vier Kohlenstoffatomen, was zur Elongation an eben diesen führt, weshalb eine „biallylische“ Geometrie zu erwarten ist. In Abb. 2 ist dies durch den aufwärts zeigenden Reaktionspfad angedeutet. In Abb. 2 ist auch sichtbar, dass im Falle von hochsymmetrischen Molekülen, wie Hexafluorbenzol oder Hexabrombenzol Jahn-Teller-Verzerrung bzw. -Stabilisierung eintritt.

2.4 Partiiell fluorierte Benzolradikalkationen

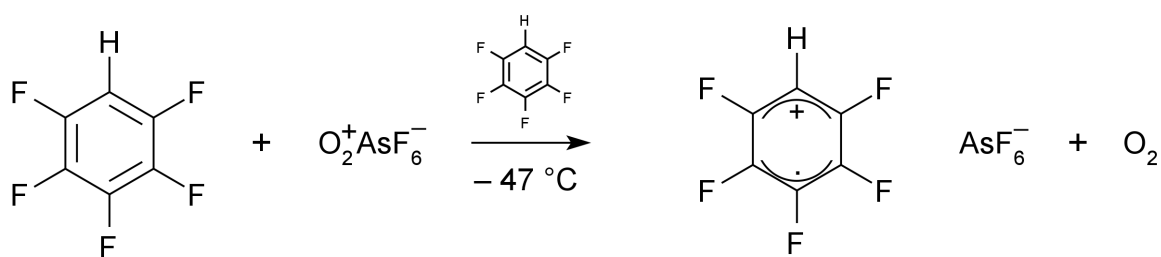
Zu den partiell fluorierten Benzolradikalkationen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, gehören das Pentafluorbenzol- und das 1,2,4,5-Tetrafluorbenzolradikalkation. Beide Verbindungen wurden bislang nie in Substanz dargestellt, allenfalls in Lösung vorliegend.

Sie wurden 1969 mit SbF_5 in Fluorsulfonsäure erzeugt und ESR-spektroskopisch untersucht.^[41] Ähnliche Spektren erhielt man fast 30 Jahre später durch γ -Bestrahlung der gefrorenen Lösungen von Pentafluorbenzol bzw. 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol in einer Perfluorocyclohexanmatrix.^[44] Darüber hinaus wurden beide Kationen häufig mit Hilfe von physikalischen Methoden (z.B. Photoionisierung oder Elektronenstoßionisation) erzeugt und anschließend spektroskopisch in der Gasphase untersucht.^[45–52]

Theoretische Arbeiten sagen bisallylische Verzerrung für beide Radikalkationen voraus.^[53, 54] Die Hyperfeinkopplungskonstanten der ESR-Spektren wurden ebenfalls eingehend theoretisch untersucht.^[44, 54–57] In diesem Zusammenhang ist interessant, dass in den ESR-Spektren, die im Rahmen dieser Arbeit von diesen beiden Verbindungen aufgenommen wurden, erstmals die Hyperfeinaufspaltung für die Wasserstoffatome zu 1,4 ($\text{C}_6\text{HF}_5^{+\cdot}$) bzw. 1,0 G (1,2,4,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_4^{+\cdot}$) bestimmt wurde. Dieser Befund wird bislang nur von berechneten Hyperfeinkopplungskonstanten (1,49 und 1,28 G^[56]) unterstützt, denn experimentell wurde diese Aufspaltung bisher nicht beobachtet.

2.4.1 Das Pentafluorbenzolradikalkation

2.4.1.1 Darstellung und Eigenschaften von $\text{C}_6\text{HF}_5^{+\cdot}$



Reaktionsgleichung 1: Oxidation von Pentafluorbenzol mit Dioxygenylhexafluoroarsenat.

Als effektivste Methode zur Synthese von $\text{C}_6\text{HF}_5^{+\cdot}$ hat sich herausgestellt, einen Überschuss an Pentafluorbenzol vorzulegen und diesen auf knapp über seine Schmelztemperatur von $-47,4\text{ °C}$ ^[58] abzukühlen. Es ist wichtig, dass die Zugabe des Dioxygenyl-Salzes

dann in kleinen Portionen geschieht, und dass die Reaktionsmischung nach jeder Zugabe äquilibriert wird. Andernfalls kann es vorkommen, dass die Reaktionsmischung schlagartig einer kompletten Zersetzung unterliegt, die von einer Flammenerscheinung begleitet wird. Oxidiert man das Pentafluorbenzol mit $\text{O}_2^+\text{AsF}_6^-$ gemäß Reaktionsgleichung 1, dann erhält man ein gelbes Produkt, das am Hochvakuum für kurze Zeit bei Raumtemperatur getrocknet werden kann. Dabei kommt es zur kontinuierlichen Zersetzung zu flüchtigen Bestandteilen, sodass das gesamte Produkt nach wenigen Minuten ohne Rückstand verloren ist. Die Oxidation mit $\text{O}_2^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ gelingt in analoger Weise, aber das Produkt stellt sich als deutlich weniger stabil heraus. $\text{C}_6\text{HF}_5^+\text{AsF}_6^-$ unterliegt einer raschen Zersetzung, wenn es in aHF gelöst einer Temperatur höher als $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ausgesetzt ist.

Eine mildere Oxidation gelingt mit OsF_6 in aHF. Die rotbraunen Produktkristalle haben die gleichen Zellkonstanten wie das $\text{C}_6\text{F}_6^+\text{Os}_2\text{F}_{11}^-$,^[18] enthalten neben dem Penta- aber auch das Hexafluorbenzolradikalkation. Beide Kationen sind im Kristall durch Fehlordnung überlagert. OsF_6 ist ein starkes Oxidationsmittel, aber auch ein Fluorierungsmittel, welches offenbar einen Teil des Pentafluorbenzols zu Hexafluorbenzol fluoriert.

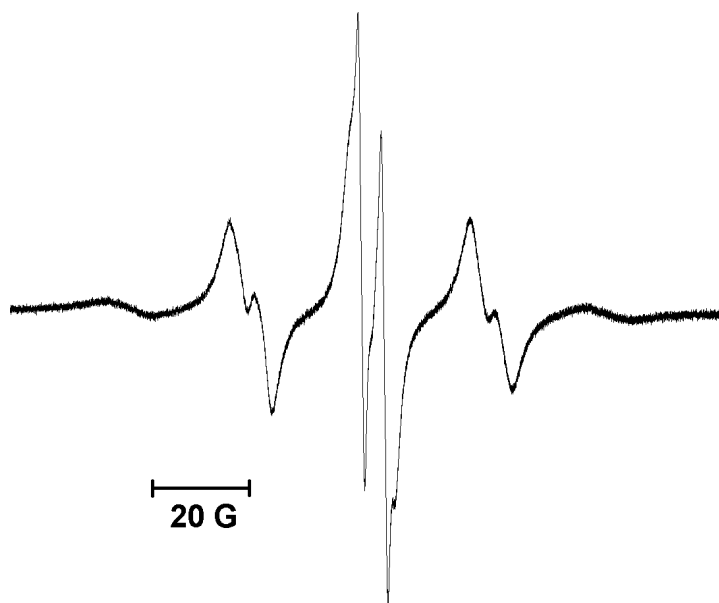


Abbildung 3: Das ESR-Spektrum des C_6HF_5^+ -Kations in SO_2 bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$.

Das ESR-Spektrum in Abb. 3 zeigt ein tddd-Auspaltungsmuster, das in hervorragender Übereinstimmung mit der Erwartung ist. Die beiden *ortho*- und *meta*-ständigen Fluoratome geben jeweils ein Triplett mit ähnlicher Hyperfeinkopplungskonstante von 26,9 G. Das *para*-ständige Fluoratom und das Wasserstoffatom geben jeweils ein Dublett mit 4,8 und 1,4 G. Dies stimmt sehr gut mit den Literaturwerten von $25,8 \pm 0,2$ und $4,8 \pm 0,2\text{ G}$ ^[41]

überein. Die Hyperfeinaufspaltung des Wasserstoffatoms wurde bisher nur theoretisch zu $1,49 \text{ G}^{[56]}$ ermittelt und stimmt ebenfalls sehr gut überein.

2.4.1.2 Kristallstruktur und Berechnung von C_6HF_5^+

Die Kristallstruktur des $\text{C}_6\text{HF}_5^+\text{AsF}_6^-$ gehört der Raumgruppe $P2_1/n$ an. Die Elementarzelle ist monoklin mit $a = 7,9074(8)$, $b = 20,547(3)$, $c = 11,709(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 100,461(3)^\circ$ und enthält acht $\text{C}_6\text{HF}_5^+\text{AsF}_6^-$ -Paare. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Kationen und zwei Anionen.

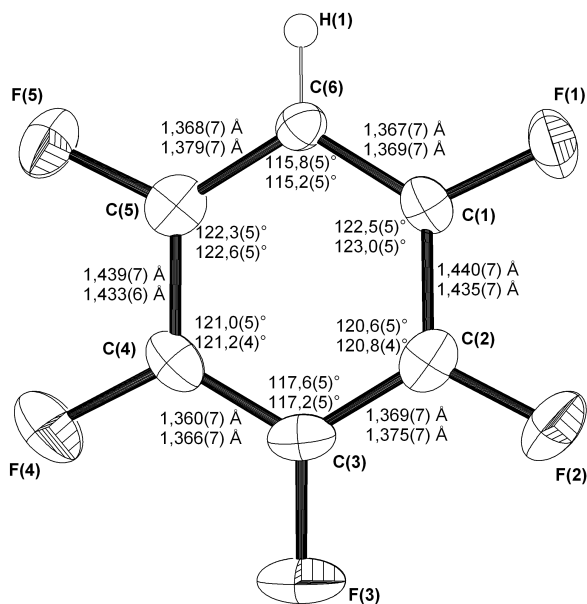


Abbildung 4: Projektion des Pentafluorbenzylradikalkations in der Blattebene mit Bindungslängen und Bindungswinkeln für die Kohlenstoffatome. Der jeweils obere Wert ist dem ersten Kation zuzuordnen, der jeweils darunter stehende dem zweiten. Außer für Wasserstoffatome sind alle Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

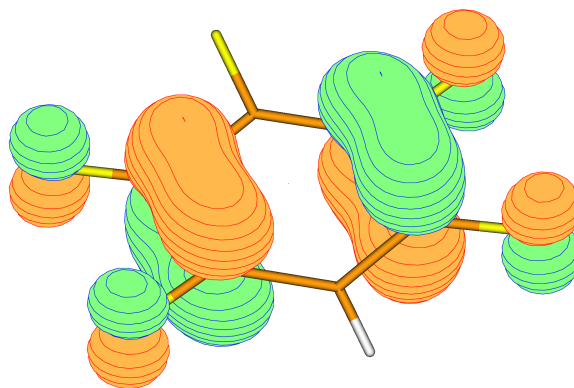


Abbildung 5: Dargestellt ist das SOMO im C_6HF_5^+ , welches dem HOMO in C_6HF_5 entspricht. (B3LYP/6-311++G(d,p))

In Abb. 4 ist die Projektion eines C_6HF_5^+ -Kations mit Bindungslängen und -winkeln beider unabhängiger Kationen in der Blattebene gezeigt. Die beiden C–C-Bindungen C(1)–C(2) und C(4)–C(5) sind mit $1,433(6)$ – $1,440(7) \text{ \AA}$ deutlich länger als die verbleibenden C–C-Bindungen mit $1,360(7)$ – $1,379(7) \text{ \AA}$. Alle C–C-Bindungslängen von neutralem Pentafluorbenzol liegen dagegen zwischen $1,362(4)$ – $1,376(4) \text{ \AA}^{[59]}$ und unterscheiden sich erwartungsgemäß nur wenig untereinander. Die C–F-Bindungen sind mit $1,297(6)$ –

1,308(6) Å erheblich kürzer als in neutralem Pentafluorbenzol, in dem sie um 1,34 Å^[59] liegen. Die C–F-Bindung an C(3) ist etwa 0,02 Å länger, aber immer noch deutlich kürzer als in neutralem Pentafluorbenzol.

Das in Abb. 5 gezeigte SOMO des Kations liefert eine Erklärung für diese strukturellen Unterschiede zum neutralen Pentafluorbenzol. Der π -bindende Charakter wird genau an den beiden C–C-Bindungen geschwächt, die im Kristall als elongiert erscheinen. Zusätzlich wird der antibindende Charakter an den C–F-Bindungen ebenfalls abgeschwächt und die C–F-Bindungen als Folge kürzer. Darüber hinaus führt die Oxidation am Ring zur elektrostatischen Anziehung der Fluoratome, aber weil sie nicht alle Kohlenstoffatome gleichermaßen betrifft, und sie an C(3) erwartungsgemäß etwas weniger ausgeprägt ist, ist die elektrostatische Anziehung auf die Fluoratome ebenfalls unterschiedlich ausgeprägt.

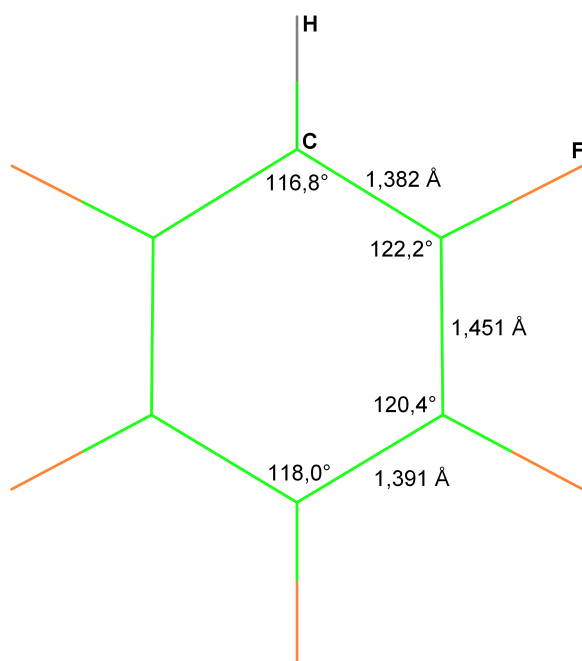


Abbildung 6: Dargestellt ist die Projektion des $C_6HF_5^+$ -Kations gemäß der Berechnung (B3LYP/6-311++G(d,p)) mit wichtigen Strukturparametern.

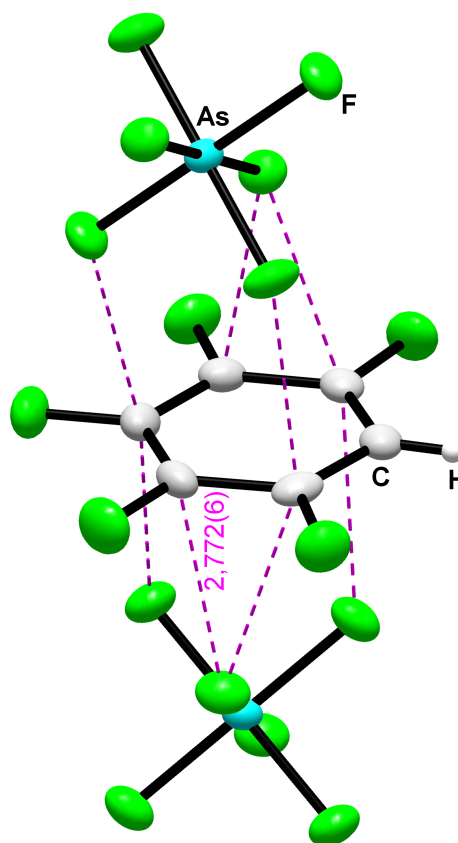


Abbildung 7: Kontakte zwischen einem Pentafluorbenzylradikalkation und zwei Anionen. Außer für Wasserstoffatome sind alle Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

An den Kohlenstoffatomen C(1), C(2), C(4) und C(5) reichen die Werte der CCC-Winkel von $120,6(5)$ bis $123,0(5)^\circ$ und sind damit aufgeweitet. Nur an C(6) an dem das Wasserstoffatom gebunden ist, und an C(3), das gegenüber liegt, sind die Winkel um ca. 5° und ca. 3° kleiner als 120° . Im neutralen Pentafluorbenzol^[59] findet man solche Abweichungen ebenfalls, aber deutlich weniger ausgeprägt.

Die Projektion der berechneten Struktur des Kations in Abb. 6 zeigt sehr gute Übereinstimmung in allen Parametern. Insbesondere die Elongation zweier C–C-Bindungen ist eindeutig und in der gleichen Größenordnung wie die experimentell gefundene Elongation (Abb. 4). Alle C–F-Bindungslängen werden exakt vorausgesagt, ebenfalls die Unterschiede für alle Winkel. Diese gute Übereinstimmung ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die schwach koordinierenden Anionen tatsächlich nur geringen Einfluß auf die Ausprägung der Struktur des Kations haben.

Die kürzesten Kontakte der Anionen bestehen ausschließlich zum Kohlenstoffgerüst der Radikalkationen. Der kürzeste C...F-Abstand ist $2,772(6)$ Å. Obwohl dieser Wert deutlich unter der Summe der Van-der-Waals-Radien von $r_C + r_F = 3,23$ Å^[43] liegt, ist der Einfluß offenbar nur minimal, wie die gute Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten internen Parametern belegt. Der gefundene C...F-Abstand ist offenbar ein besseres Maß für eine schwache Wechselwirkung als die Summe der Van-der-Waals-Radien.

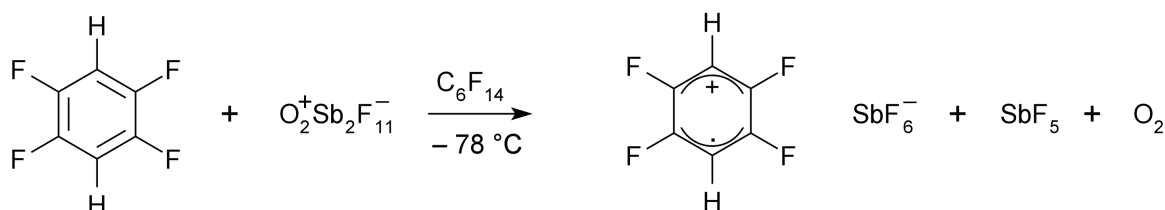
Es gibt keinen Kontakt der Anionen zu dem Kohlenstoffatom, das mit dem Wasserstoffatom verbunden ist. Erwartungsgemäß ist dies das basischste Kohlenstoffatom. Insgesamt wird das kationische Kohlenstoffgerüst von zwei Anionen über jeweils drei Fluoratome in einer sandwichartigen Anordnung koordiniert (vgl. Abb. 7). Die Anionen werden ihrerseits jeweils von zwei Kationen koordiniert. Diese kettenartige Anordnung von Kationen und Anionen schlägt sich schließlich makroskopisch in der nadelförmigen Kristallgestalt nieder.

2.4.2 Das 1,2,4,5–Tetrafluorbenzoldradikalkation

2.4.2.1 Darstellung und Eigenschaften von 1,2,4,5- $C_6H_2F_4^+$

Der Schmelzpunkt von 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol ist mit $3,88$ °C^[58] deutlich höher als der des Pentafluorbenzols. Eine ähnliche Reaktionsführung wie für das $C_6HF_5^+AsF_6^-$ (siehe Abschnitt 2.4.1.1 auf Seite 10) bietet sich nicht an. Ein direkter Kontakt zwischen Dioxygenyl-Salzen und dem 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol bei $3,88$ °C führt zur schlagartigen Zersetzung, selbst wenn die Zugabe portionsweise geschieht. Es liegt daher nahe,

das 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol in eine geeignete Matrix, z.B. *n*-Perfluorhexan, zu bringen und dann eine Oxidation gemäß Reaktionsgleichung 2 bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchzuführen. Anschließend kann das *n*-Perfluorhexan bequem bei $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ohne Zersetzung des Kations abgepumpt werden. Das dabei zurückbleibende gelbe Pulver bildet in aHF eine grüne Lösung, die für die Kristallisation geeignet ist. Diese Durchführung hat sich als die beste und als reproduzierbar herausgestellt.



Reaktionsgleichung 2: Oxidation von 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol mit Dioxygenylundecafluorodiantimonat.



Abbildung 8: Das ESR-Spektrum des 1,2,4,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_4^+$ -Kations in SO_2 bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Unter milderen Bedingungen läßt sich 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol mit Osmiumhexafluorid oxidieren, wobei Antimonpentafluorid im Überschuß zugegen sein muß. Aus den dabei entstehenden weinroten aHF-Lösungen scheiden sich mitunter grüne Kristalle ab, die als $1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ identifiziert werden können. Die Qualität dieser Kristalle ist

allerdings gering, weshalb das Ergebnis der Strukturanalyse keiner detaillierten Diskussion unterzogen wird. SbF_5 allein ist nicht in der Lage, 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol unter den genannten Bedingungen zu oxidieren.

Das ESR-Spektrum des 1,2,4,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_4^+$ -Kations in Abb. 8 zeigt ein quint-t-Aufspaltungsmuster. Die vier äquivalenten Fluoratome geben ein Quintett mit einer Hyperfeinkopplungskonstante von 25,6 G und die beiden Wasserstoffatome ein Triplet mit 1,0 G. Dies entspricht der Erwartung und stimmt sehr gut mit dem Literaturwert von $25,8 \pm 0,3 \text{ G}^{[41]}$ überein. Die Hyperfeinaufspaltung des Wasserstoffatoms wurde bisher nur theoretisch zu $1,28 \text{ G}^{[56]}$ ermittelt und stimmt ebenfalls sehr gut überein.

2.4.2.2 Kristallstruktur und Berechnung von 1,2,4,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_4^+$

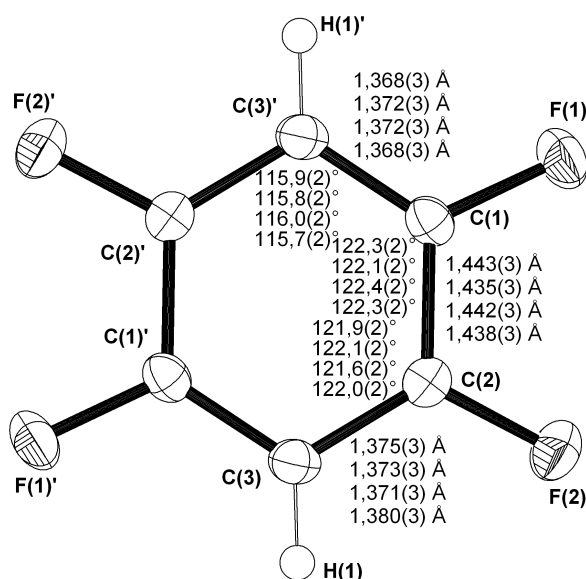


Abbildung 9: Projektion des 1,2,4,5-Tetrafluorbenzolradikalkations in der Blattebene mit Bindungslängen und Bindungswinkeln für die Kohlenstoffatome für vier unabhängige Einheiten. Der jeweils oberste Wert gehört zum ersten Kation, der jeweils darunter stehende zum zweiten, usw. Außer für Wasserstoffatome sind alle Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

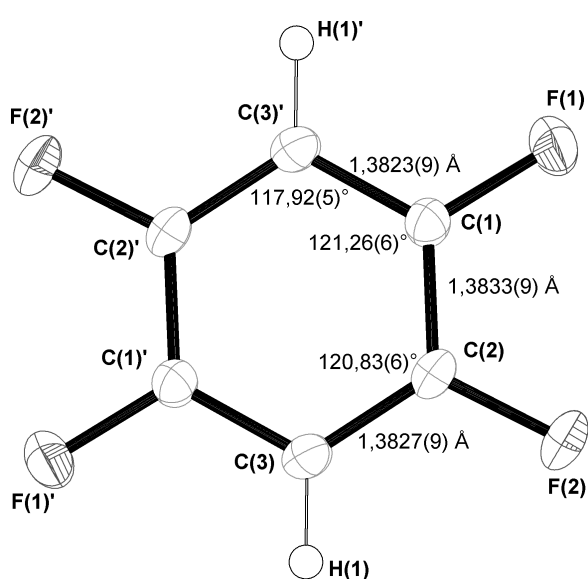


Abbildung 10: Projektion des neutralen 1,2,4,5-Tetrafluorbenzols in der Blattebene mit Bindungslängen und Bindungswinkeln für die Kohlenstoffatome. Außer für Wasserstoffatome sind alle Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Kristallstruktur von 1,2,4,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_4^+\text{SbF}_6^-$ gehört der Raumgruppe $P\bar{1}$ an. Die Parameter der triklinen Elementarzelle sind $a = 8,053(2)$, $b = 10,202(3)$, $c = 12,733(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 99,33(2)$, $\beta = 98,28(2)$, $\gamma = 93,27(2)^\circ$. Die asymmetrische Einheit enthält vier unabhängige halbe Kationen, zwei Anionen und ein HF-Lösungsmittelmolekül. Die korrekte

Stöchiometrie ist $1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4^+\text{SbF}_6^- \cdot \frac{1}{2} \text{HF}$.

Die vier in Abb. 9 dargestellten $1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4^+$ -Einheiten sind einander sehr ähnlich. Die C–C-Bindungen C(1)–C(2) bzw. C(1)'–C(2)' sind jeweils mit 1,435(3)–1,443(3) Å deutlich länger als die verbleibenden vier C–C-Bindungen mit 1,368(3)–1,380(3) Å. Man kann diese Bindungswerte nun direkt mit den Werten des neutralen $1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4$ -Kristalls ($P2_1/c$, $a = 4,480(2)$, $b = 10,251(2)$, $c = 6,301(2)$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 107,99(3)^\circ$) von ausgesprochen hoher Genauigkeit vergleichen (vgl. Abb. 10). In diesem sind alle C–C-Bindungen mit ca. 1,383 Å von gleicher Länge. Die C–F-Bindungen sind erwartungsgemäß mit 1,3425(8)–1,3455(8) Å deutlich länger als in den Kationen mit 1,302(3)–1,312(2) Å.

Der CCC-Bindungswinkel im Ring ist sowohl im neutralen $1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4$ als auch im Radikalkation an den beiden Kohlenstoffatomen C(3) bzw. C(3)' kleiner als 120° . Diese beiden Kohlenstoffatome tragen die Wasserstoffatome H(1) und H(1)'. Durch die Oxidation wird dieser Effekt verstärkt, und der Winkel verkleinert sich von $117,92(5)^\circ$ auf durchschnittlich $115,9(2)^\circ$. Die verbleibenden vier CCC-Bindungswinkel an C(1), C(2), C(1)' und C(2)' sind jeweils leicht aufgeweitet, wobei auch dieser Effekt im Radikalkation um etwa $1\text{--}2^\circ$ stärker ausgeprägt ist.

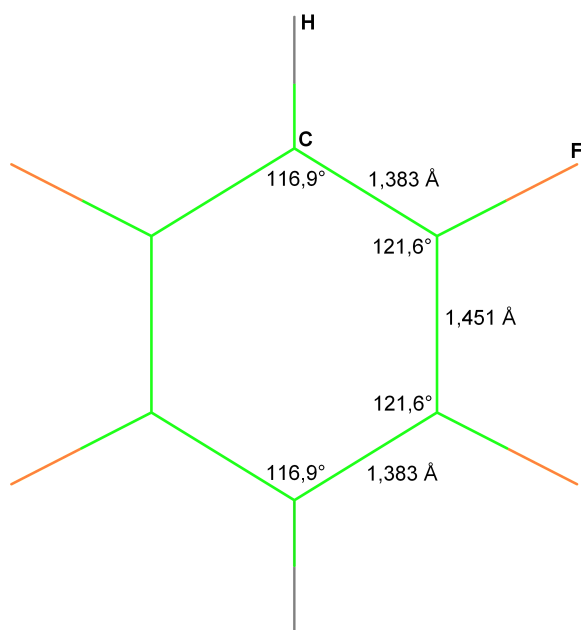


Abbildung 11: Berechnete Struktur von $1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4^+$. (B3LYP/6-311++G(d,p))

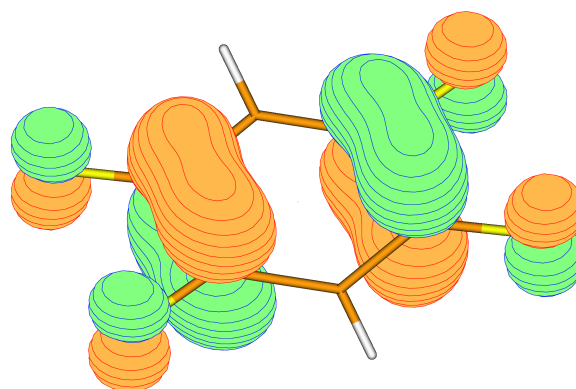


Abbildung 12: Dargestellt ist das SO-MO im $1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4^+$, welches dem HOMO in $1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4$ entspricht. (B3LYP/6-311++G(d,p))

Das berechnete $1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4^+$ -Kation in Abb. 11 zeigt sehr gute Übereinstimmung mit der gefundenen Struktur, denn alle C–C-Bindungsabstände und -winkel, sowie die C–F-Bindungsabstände, entsprechen den experimentellen Werten. Das in Abb. 12 gezeigte SOMO ist dem des C_6HF_5^+ -Kations recht ähnlich, und erlaubt die Interpretation der gefundenen Verhältnisse als Schwächung des π -bindenden Charakters an den beiden elongierten Bindungen. In beiden Fällen wird demnach ein Elektron aus dem HOMO der neutralen Spezies oxidiert, denn das dargestellte SOMO entspricht auch dem HOMO in der neutralen Spezies.

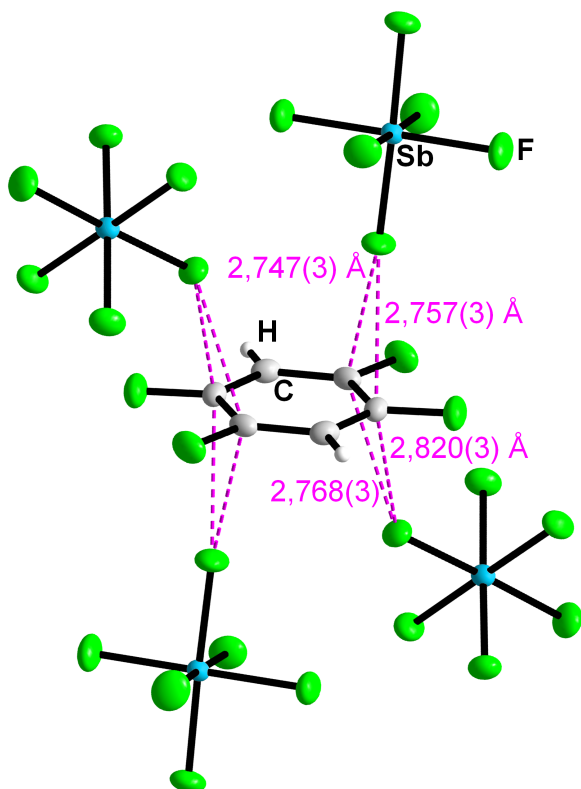


Abbildung 13: Darstellung einer der Koordinationssphären eines $1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4^+$ -Kations in $1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4^+\text{SbF}_6^-$. Die kürzesten Kationen-Anionen-Kontakte sind eingezeichnet. Außer für Wasserstoffatome sind alle Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

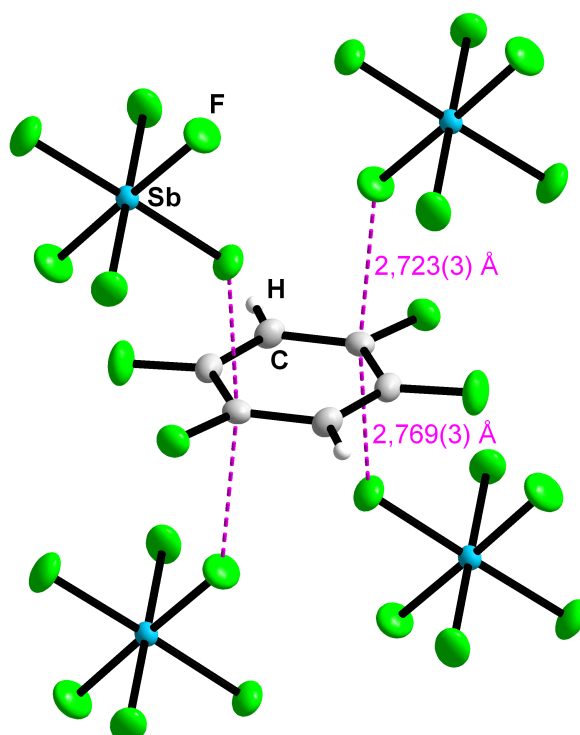


Abbildung 14: Darstellung einer der Koordinationssphären eines $1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4^+$ -Kations in $1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4^+\text{SbF}_6^-$. Die kürzesten Kationen-Anionen-Kontakte sind eingezeichnet. Außer für Wasserstoffatome sind alle Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die vier Kationen im $1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4^+\text{SbF}_6^-$ -Kristall haben voneinander unterschiedliche Koordinationssphären (vgl. Abb. 13–Abb. 16). Alle Kationen \cdots Anionen-Kontakte sind beschränkt auf solche zwischen den Kohlenstoffatomen im Kation und den Fluora-

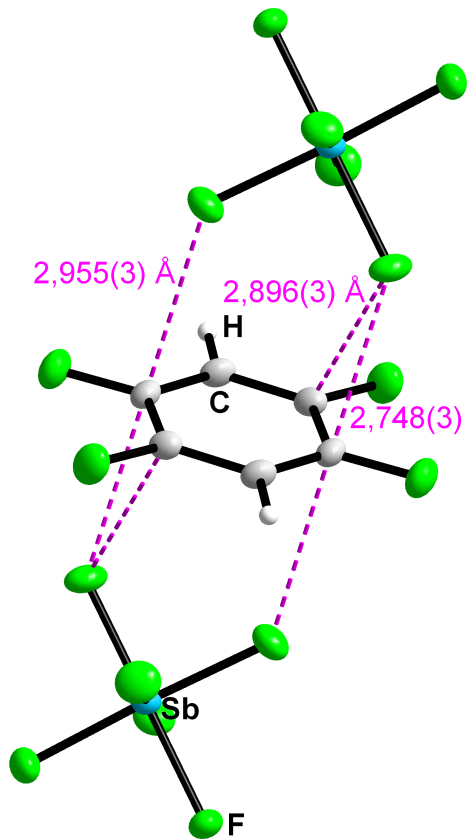


Abbildung 15: Darstellung einer der Koordinationssphären eines $1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4^+$ -Kations in $1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4^+\text{SbF}_6^-$. Die kürzesten Kationen-Anionen-Kontakte sind eingezeichnet. Außer für Wasserstoffatome sind alle Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

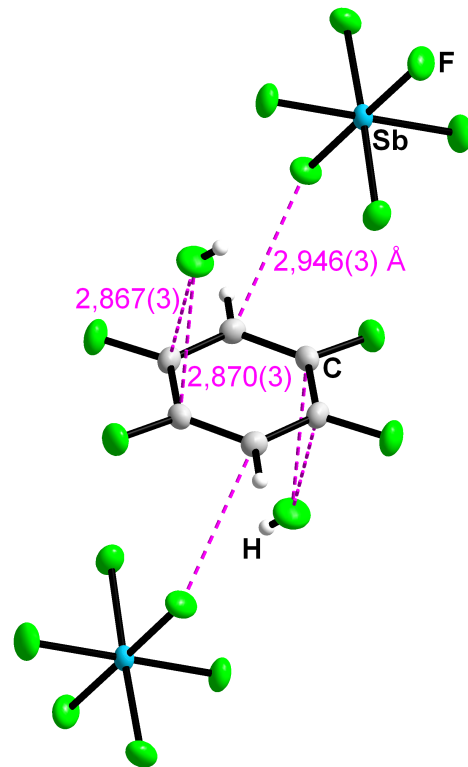


Abbildung 16: Darstellung einer der Koordinationssphären eines $1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4^+$ -Kations in $1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4^+\text{SbF}_6^-$. Die kürzesten Kationen-Anionen-Kontakte sind eingezeichnet. Außer für Wasserstoffatome sind alle Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

tomen im Anion. Der kürzeste Kontakt ist 2,723(3) Å lang. Die Koordinationssphären unterscheiden sich auch in der Anzahl der beteiligten Anionen. Sowohl vier SbF_6^- -Anionen (s. Abb. 13 und Abb. 14) als auch nur zwei (s. Abb. 15 und Abb. 16) können daran beteiligt sein. Dabei fällt auf, dass nur bei einem Kation C···F-Kontakte zu den beiden Kohlenstoffatomen bestehen, die die beiden Wasserstoffatome gebunden haben (vgl. Abb. 16). Diese sind zusätzlich mit 2,946(3) Å, im Vergleich zu den anderen C···F-Kontakten, sehr lang, sodass man schlußfolgern muß, dass dies kein bevorzugter Kontakt ist. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen für das Pentafluorbenzylradikalkation (vgl. Abschnitt 2.4.1.2 auf Seite 12) und das bisallylisch verzerrte Hexafluorbenzylradikalkation.^[18, 22]

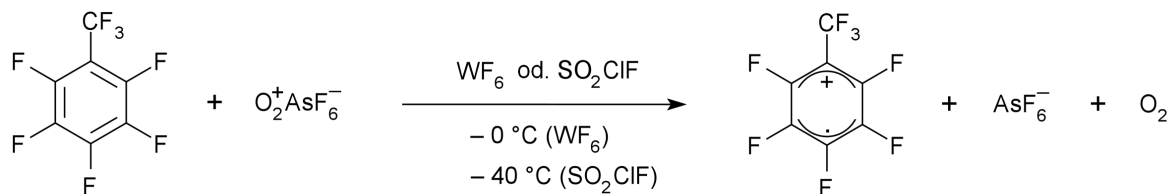
In der in Abb. 16 gezeigten Koordinationssphäre gibt es eine weitere Besonderheit. Sie enthält ein koordiniertes HF-Molekül. Es ist mit der basischen Seite den Lewis-aciden Kohlenstoffatomen zugewandt. HF ist ein überaus schwacher Ligand. Die Tatsache, dass es hier in Konkurrenz zu den SbF_6^- -Anionen tritt, ist ein deutlicher Hinweis auf den schwach koordinierenden Charakter der Anionen.

Die unterschiedlichen Koordinationsphären und die hohe Kristallqualität erlauben eine eingehendere Analyse des Einflusses der Kationen···Anionen-Kontakte auf die internen Parameter der Kationen.

Die Koordination des Kations in Abb. 13 ist sehr symmetrisch. Die vier SbF_6^- -Anionen koordinieren es über vier Fluoratome, jeweils zwei oberhalb und unterhalb der Ringebene des Kations, mit insgesamt acht ähnlich starken Kontakten an vier Kohlenstoffatomen. Der in der jeweils zweiten Zeile stehende Wert der Kationenprojektion in Abb. 9 ist dieser Koordinationssphäre zuzuordnen. Für die nicht elongierten C–C-Bindungen C(1)–C(3)' und C(2)–C(3) sind die Längen mit 1,372(3) und 1,373(3) Å völlig identisch. Auch die CCC-Bindungswinkel sind an C(1) und C(2) mit 122,1° völlig identisch. Vergleicht man dagegen die gleichen Bindungen und Winkel für die in Abb. 14 gezeigte Koordinationssphäre, so zeigen sich deutliche Unterschiede. Der jeweils letzte Wert in Abb. 9 ist diesem Kation zuzuordnen, mit einem Anionen-Kontakt zu C(2). Die C(1)–C(3)'-Bindung ist mit 1,368(3) Å etwas kürzer als die Bindung C(2)–C(3) mit 1,380(3) Å. Der Einfluß auf die Winkel ist dagegen gering. Auch die anderen beiden Kationen zeigen ähnliche Eigenschaften abhängig von ihrer Koordinationssphäre. Kleine Abweichungen in den Kationengeometrien von der zu erwartenden Symmetrie sind also auf den Einfluß der koordinierenden Anionen zurückzuführen.

2.5 Radikalkationen perfluorierter Aromaten

Bereits 1969 wurde das Decafluorbiphenyl mit SbF_5 in Fluorsulfonsäure,^[41] und zehn Jahre später mit XeF_2 in Fluorsulfonsäure^[36] chemisch oxidiert und ESR-spektroskopisch nachgewiesen. Das Octafluortoluolradikalkation wurde dann 1986 durch Bartlett et al. in Substanz dargestellt.^[31] Die Synthese des Octafluortoluolradikalkations gelingt demnach gemäß Reaktionsgleichung 3 durch Oxidation von $\text{C}_6\text{F}_5-\text{CF}_3$ (C_7F_8) mit $\text{O}_2^+\text{AsF}_6^-$ in WF_6 bzw. SO_2ClF .



Reaktionsgleichung 3: Oxidation von Octafluortoluol mit Dioxygenylhexafluoroarsenat.

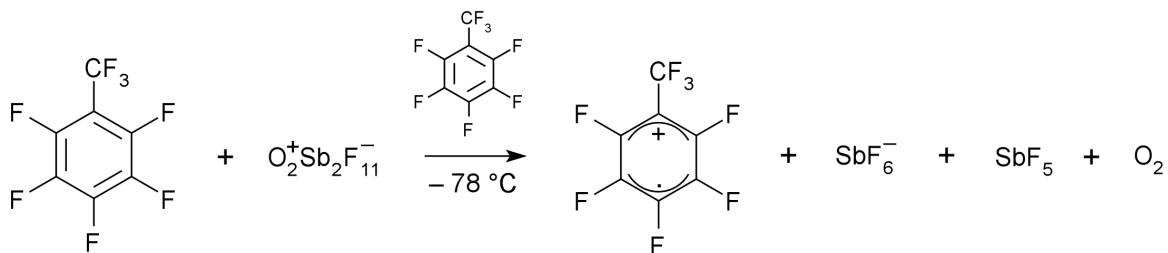
Sowohl das Octafluortoluolradikalkation^[26, 52, 60, 61] als auch das Decafluorbiphenylradikalkation^[26, 61, 62] wurden für spektroskopische Untersuchungen mit physikalischen Methoden erzeugt, und so z.B. das Ionisierungspotential von C_7F_8 zu 10,4 eV,^[26] und das des $\text{C}_{12}\text{F}_{10}$ zu 9,40 eV^[28] bestimmt. Das *p*-Decafluorxyloolradikalkation ist unbekannt, aber es ist davon auszugehen, dass sein Ionisierungspotential über dem des Octafluortoluols liegt.

2.5.1 Das Octafluortoluolradikalkation

2.5.1.1 Darstellung und Eigenschaften von C_7F_8^+

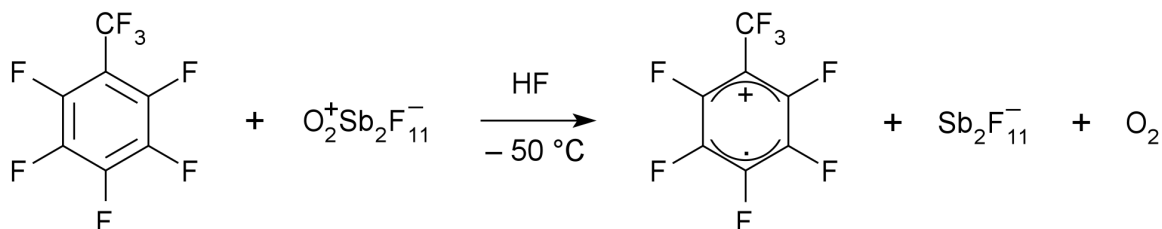
Wie in Reaktionsgleichung 3 gezeigt, sind Dioxygenylsalze geeignet, um C_7F_8 zu oxidieren. Der Schmelzpunkt von C_7F_8 ist $-65,49$ °C,^[58] allerdings zeigte sich, dass es selbst bei -78 °C nur sehr langsam fest wird. Es bietet sich daher an, ähnlich zu verfahren wie für Pentafluorbenzol (vgl. Abschnitt 2.4.1.1 auf Seite 10), d.h. ein Überschuß an C_7F_8 wird vorgelegt und dann portionsweise das Oxidationsmittel zugesetzt (siehe Reaktionsgleichung 4). Das suspendierte Produkt wird am Hochvakuum bei -78 °C für 90 min von der Matrix befreit und in aHF gelöst und kristallisiert.

Aus dieser Lösung erhält man tiefgrüne Kristalle, die das Kation, $\text{C}_7\text{F}_8^+\text{SbF}_6^-$, cokrystallisiert mit neutralem C_7F_8 enthalten. Um eine Co-Kristallisation zu verhindern liegt es nahe, die Reaktion stöchiometrisch durchzuführen. Reaktionsgleichung 5 zeigt



Reaktionsgleichung 4: Oxidation von Octafluortoluol in Octafluortoluol als Matrix.

die stöchiometrische Umsetzung von C_7F_8 mit $\text{O}_2^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ in aHF als Lösungsmittel. Aus einer solchen Reaktionsmischung kristallisiert das reine Produkt als $\text{C}_7\text{F}_8^{+\bullet}\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ aus, das bis mindestens $-20\text{ }^\circ\text{C}$ über längere Zeit in aHF stabil ist.



Reaktionsgleichung 5: Oxidation von Octafluortoluol mit Dioxygenylundecafluordiantimonat.

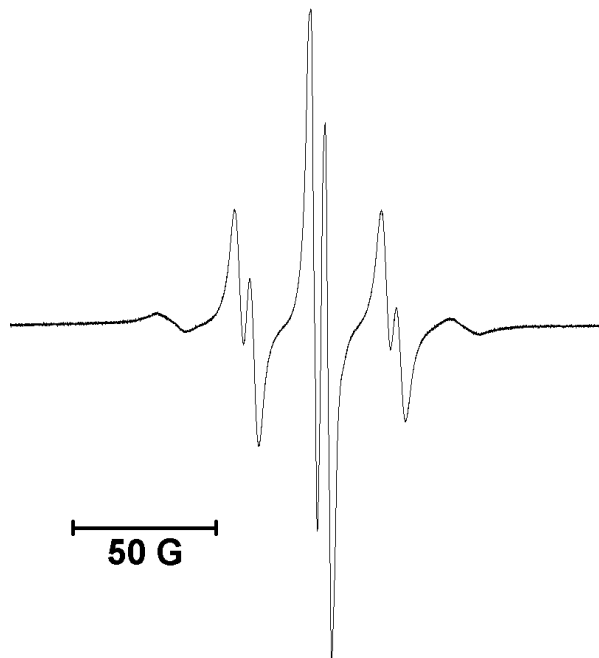


Abbildung 17: Das ESR-Spektrum des $\text{C}_7\text{F}_8^{+\bullet}$ -Kations in SO_2 bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$.

Das ESR-Spektrum des $C_7F_8^+$ -Kations in SO_2 bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ zeigt ein ttd-Aufspaltungsmuster, ähnlich dem des $C_6HF_5^+$ -Kations. Die Hyperfeinkopplungskonstanten sind mit $25,7\text{ G}$ für die *ortho*- und *meta*-ständigen Fluoratome und mit $5,1\text{ G}$ für das *para*-ständige Fluoratome ebenfalls nahezu identisch und entsprechen der Erwartung.

2.5.1.2 Kristallstruktur und Berechnung von $C_7F_8^+$

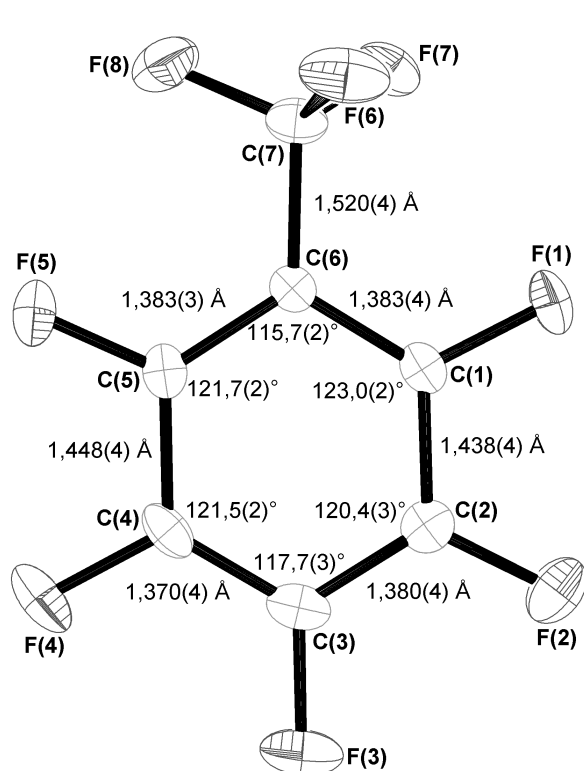


Abbildung 18: Projektion des $C_7F_8^+$ in $C_7F_8^+Sb_2F_{11}^-$. Alle Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

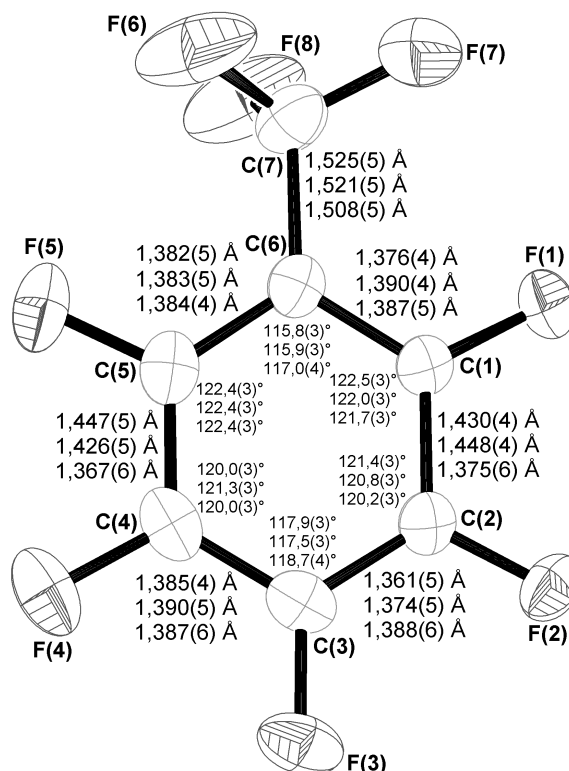


Abbildung 19: Projektion des $C_7F_8^+$ im $C_7F_8^+SbF_6^- \cdot C_7F_8$. Die jeweils oberen beiden Werte jeder Bindung und jeden Winkels gehören zu den beiden Kationen, der unterste Wert gehört zum neutralen Molekül. Alle Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die asymmetrische Einheit des $C_7F_8^+Sb_2F_{11}^-$ -Kristalls der Raumgruppe $P2_1/n$ enthält ein $C_7F_8^+$ -Kationen und ein $Sb_2F_{11}^-$ -Anion. Die Gitterkonstanten sind $a = 9,062(3)$, $b = 13,705(5)$, $c = 12,390(4)\text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 96,31(2)^\circ$. Der zweite Kristall, bei dem neutrales Octafluortoluol co-kristallisiert ist, hat die Raumgruppe $P2_1$ und die asymmetrische Einheit enthält zwei $C_7F_8^+$ -Kationen, ein neutrales C_7F_8 -Molekül und zwei SbF_6^- -Anionen. Die Gitterkonstanten sind $a = 8,352(2)$, $b = 12,801(2)$, $c = 14,758(2)$

Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 101,428(4)^\circ$. Die korrekte Stöchiometrie ist $C_7F_8^+ SbF_6^- \cdot \frac{1}{2} C_7F_8$.

In Abb. 18 ist die Projektion des $C_7F_8^+$ -Kations aus dem $C_7F_8^+ Sb_2F_{11}^-$ -Kristall abgebildet. Die Bindungen C(1)–C(2) und C(4)–C(5) sind mit 1,438(4) und 1,448(4) Å deutlich länger als die verbleibenden C–C-Bindungen im Ringsystem mit längstens 1,383(4) Å. Die Ring-CCC-Bindungswinkel sind an C(3) mit $117,7(3)^\circ$ und an C(6) mit $115,7(3)^\circ$ deutlich kleiner als 120° . Die übrigen Winkel liegen zwischen $120,4(3)–123,0(2)^\circ$.

In Abb. 19 ist die Projektion eines der beiden $C_7F_8^+$ -Kationen des $C_7F_8^+ SbF_6^- \cdot C_7F_8$ -Kristalls abgebildet. Die ersten beiden Werte jeder Bindung und jedes Winkels sind den beiden unabhängigen Kationen zuzuordnen, der dritte Wert gehört dem neutralen Octafluortoluolmolekül an. Die beiden Kationen sind bezüglich ihrer Bindungslängen und -winkel nahezu identisch mit den Befunden für den $C_7F_8^+ Sb_2F_{11}^-$ -Kristall (vgl. Abb. 18).

Die am Ring befindlichen C–F-Bindungen aller drei Kationen aus den beiden Kristallen sind mit 1,284(4)–1,316(4) Å genau in der zu erwartenden Größenordnung. Für jedes Kation ist die C–F-Bindung an C(3) die jeweils längste, allerdings ist der Unterschied weniger ausgeprägt als im Pentafluorbenzolradikalkation. Die C–F-Bindungslängen werden auch durch die Berechnung bestätigt, nach der sie 1,293–1,307 Å betragen.

Das neutrale Octafluortoluolmolekül kann eindeutig identifiziert werden, denn alle C–C-Bindungen im Ring variieren nur leicht, mit Werten zwischen 1,367(6)–1,388(6) Å, wie es der Erwartung entspricht. Die C–F-Bindungen am Ring liegen alle im Bereich von 1,321(5)–1,335(4) Å und sind damit erwartungsgemäß länger als in den Kationen. In der Literatur gibt es keine Kristallstruktur von neutralem Octafluortoluol zum direkten Vergleich. Die berechnete Struktur von neutralem Octafluortoluol hat C–C-Bindungen mit einer Länge von 1,387–1,399 Å, und C–F-Bindungen mit 1,329–1,334 Å. Die Übereinstimmung ist damit sehr gut.

Die CCC-Winkel an C(3) und C(6) sind sowohl in den Kationen als auch im neutralen C_7F_8 um ca. $1–4^\circ$ kleiner als 120° . An den übrigen Kohlenstoffatomen sind sie etwas größer als 120° . Ähnlich dem neutralen 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol (vgl. Abb. 10) und Pentafluorbenzol^[59] sind diese Abweichungen im neutralen Octafluortoluol schwächer ausgeprägt als im entsprechenden Radikalkation.

Die Ähnlichkeit zwischen dem $C_7F_8^+$ -Kation und dem $C_6HF_5^+$ -Kation ist verblüffend. Der Winkel an C(3) ist $117,7(3)^\circ$ und an C(6) (CF_3 -Gruppe tragend) $115,7(2)^\circ$ (Abb. 18). Der Winkel an den entsprechenden Kohlenstoffatomen im $C_6HF_5^+$, bei dem an C(6) das Wasserstoffatom gebunden ist, sind $117,6(5)^\circ/115,8(5)^\circ$ (Kation I) bzw. $117,2(5)^\circ/115,2(5)^\circ$ (Kation II). Auch alle anderen Parameter sind sehr ähnlich. Es ist daher anzunehmen, dass es für das Kation keine Rolle spielt, welcher elektronische Ein-

Tabelle 2: Bindungenlängen [Å], -winkel [°] und der kleinste Diederwinkel [°] aus den CF₃-Gruppen in C₇F₈⁺Sb₂F₁₁⁻ und C₇F₈⁺SbF₆⁻ · C₇F₈. Kation I bezieht sich auf den obersten, Kation II auf den zweiten Wert in Abb. 19.

-CF ₃	C ₇ F ₈ ⁺ Sb ₂ F ₁₁ ⁻	C ₇ F ₈ ⁺ SbF ₆ ⁻ · C ₇ F ₈			C ₇ F ₈ ⁺ (ber.)
		Kation I	Kation II	neutral	B3LYP 6-311++G(d,p)
C(7)–F(6)	1,331(3)	1,317(5)	1,316(5)	1,235(6)	1,336
C(7)–F(7)	1,324(3)	1,296(5)	1,285(6)	1,300(6)	1,328
C(7)–F(8)	1,322(4)	1,314(4)	1,311(5)	1,271(5)	1,336
C(6)–C(7)–F(6)	109,3(2)	110,4(4)	110,9(3)	114,2(4)	109,1
C(6)–C(7)–F(7)	110,8(2)	112,1(3)	112,0(3)	113,2(4)	109,1
C(6)–C(7)–F(8)	111,6(2)	109,4(3)	110,6(4)	113,2(3)	111,3
C–C–C(7)–F	–17,3(4)	–22,5(5)	–22,1(6)	–15,9(6)	0,0

fluß über das σ -System vermittelt wird, solange das π -System davon unberührt bleibt. Unterstützt wird dies, vergleicht man die SOMOs beider Kationen. Sowohl die CF₃-Gruppe als auch das Wasserstoffatom tragen kaum zu dem SOMO bei, aber in beiden Fällen fällt der antibindende Beitrag eines Fluoratoms weg. Somit erklärt sich auch die große strukturelle Ähnlichkeit.

Im C₇F₈⁺Sb₂F₁₁⁻- und im C₇F₈⁺SbF₆⁻ · C₇F₈-Kristall sind die Bindungslängen der CF₃-Gruppe (C(6)–C(7)) zum Ring durch die Oxidation nur minimal verlängert. Alle C–F-Bindungen in der CF₃-Gruppe unterscheiden sich wenig, mit Abständen zwischen 1,322(4)–1,331(3) Å in C₇F₈⁺Sb₂F₁₁⁻ (siehe Spalte 2 in Tab. 2). Für die beiden Kationen (Kation I und Kation II in Tab. 2) im C₇F₈⁺SbF₆⁻ · C₇F₈-Kristall sind die C–F-Abstände in der CF₃-Gruppe insgesamt um etwa 0,02–0,05 Å kürzer (siehe Spalten 3 und 4 in Tab. 2). Interessant ist nun der Vergleich mit dem neutralen C₇F₈ (Spalte 5 in Tab. 2). Eine C–F-Bindung ist mit 1,235(6) Å besonders kurz, eine mit 1,300(6) Å ähnlich lang wie in den Kationen, und eine liegt genau dazwischen mit 1,271(5) Å. Die C–F-Bindungen an der CF₃-Gruppe werden durch die Oxidation insgesamt offenbar verlängert. Die Oxidation von C₇F₈ hat demnach eine leichte Schwächung der gesamten Bindungssituation an der CF₃-Gruppe zur Folge.

Die in Tab. 2 aufgeführten C(6)–C(7)–F-Winkel zeigen, dass die Fluoratome im neutralen C₇F₈ (Spalte 5 in Tab. 2) um 4–5° vom idealen Tetraederwinkel abweichen. Der sterisch anspruchsvolle Pentafluorphenylrest stößt sie offenbar ab. Diese Abweichung ist in allen Kationen (Spalten 2–4 in Tab. 2) mit maximal 2,5° etwas weniger ausgeprägt. Offenbar gibt es eine intramolekulare Wechselwirkung, die die Fluoratome anzieht. Es liegt nahe, dass es sich dabei um eine elektrostatische Anziehung handelt. Die diskutierte

C–F-Bindungslockerung unterstützt eine solche Hypothese.

Die Orientierung der CF_3 -Gruppe ist weitestgehend bestimmt, wenn ein Diederwinkel, z.B. der jeweils kleinste, bekannt ist. Die kleinsten Diederwinkel in Tab. 2 (letzte Zeile) zeigen keine Einheitlichkeit. Die CF_3 -Gruppe in $\text{C}_7\text{F}_8^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ ist mit $-17,3(4)^\circ$ ähnlich orientiert, wie die CF_3 -Gruppe im neutralen C_7F_8 aus dem $\text{C}_7\text{F}_8^+\text{SbF}_6^- \cdot \text{C}_7\text{F}_8$ -Kristall mit $-15,9(6)^\circ$. Im Gegensatz dazu haben die beiden Kationen im $\text{C}_7\text{F}_8^+\text{SbF}_6^- \cdot \text{C}_7\text{F}_8$ -Kristall einen um etwa $5\text{--}6^\circ$ größeren Diederwinkel.

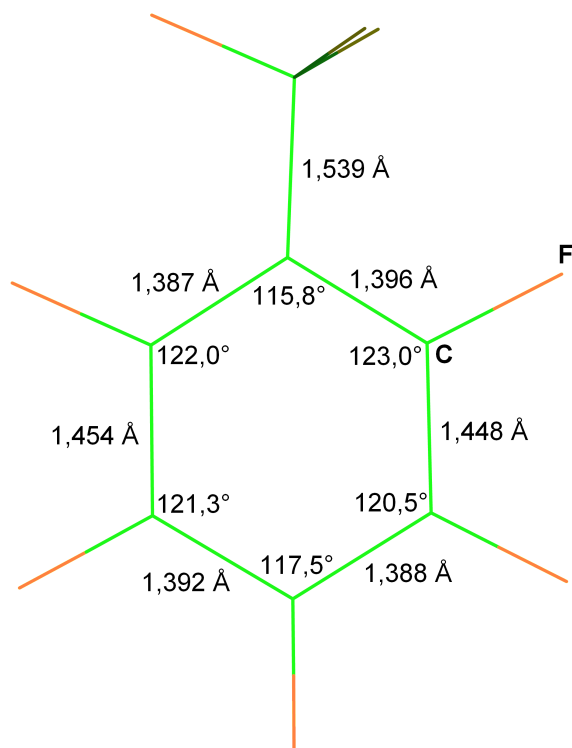


Abbildung 20: Projektion des berechneten C_7F_8^+ -Kations. (B3LYP/6-311++G(d,p))

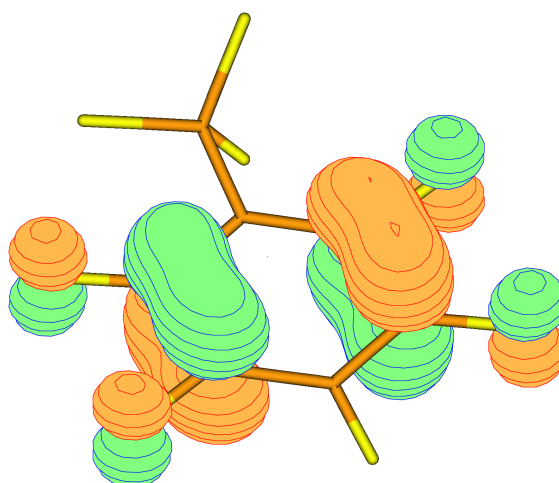


Abbildung 21: Darstellung des SOMO von C_7F_8^+ . (B3LYP/6-311++G(d,p))

Die berechnete Struktur des C_7F_8^+ -Kations in Abb. 20 stimmt sehr gut mit den gefundenen (vgl. Abb. 18 und Abb. 19) Strukturen überein. Die Elongation der beiden C–C-Bindungen, sowie der C– CF_3 -Bindung, wird richtig vorausgesagt. Wie man in Abb. 21 sieht, weist das SOMO wieder auf eine Schwächung des π -bindenden Charakters an den beiden betreffenden C–C-Bindungen hin, die dann die Elongation zur Folge hat. Wie in Tab. 2 in der letzten Spalte zu sehen, werden auch die C–F-Bindungen und die Winkel an der CF_3 -Gruppe richtig vorausgesagt, wobei die Werte besonders gut mit den Werten des $\text{C}_7\text{F}_8^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ -Kristalls (Spalte 2) übereinstimmen. Allerdings wird der CF_3 -Diederwinkel zu $0,0^\circ$ vorhergesagt, d.h. ein Fluoratom der CF_3 -Gruppe ist in der Ringebene des Mo-

leküls. Dies wird im Kristall nicht gefunden, es liegt nahe deshalb aus dem Kristallgitter herrührende externe Effekte anzunehmen, die die Auslenkung der CF_3 -Gruppe bewirken. Die nächsten Kontakte der Fluoratome der CF_3 -Gruppen sind $\text{F}\cdots\text{F}$ -Kontakte zu Fluoratomen anderer CF_3 -Gruppen oder zu direkt am Ring gebundenen Fluoratomen benachbarter Moleküle.

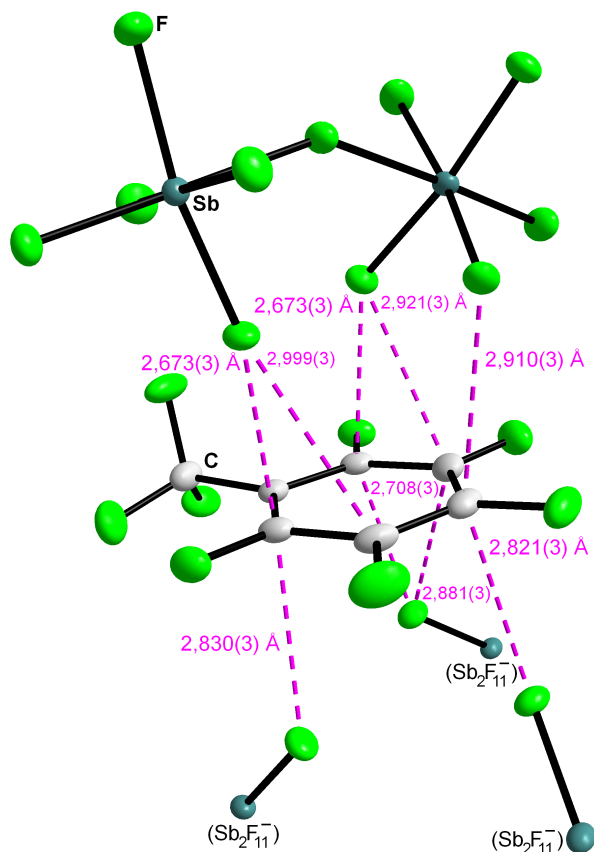


Abbildung 22: Darstellung einer der Koordinationssphären des C_7F_8^+ in $\text{C}_7\text{F}_8^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$. Die kürzesten Kationen-Anionen-Kontakte sind eingezeichnet. Zur besseren Übersicht sind nicht alle Anionen komplett dargestellt, aber entsprechend markiert. Alle Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die in Abb. 22 gezeigte Koordinationssphäre des $\text{C}_7\text{F}_8^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ zeigt alle relevanten $\text{C}\cdots\text{F}$ -Kontakte zwischen Kation und Anion. Dabei wird eine Seite der Ringebene durch genau ein $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ -Anion, die andere Seite durch drei voneinander unabhängige $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ -Anionen, koordiniert.

Im $\text{C}_7\text{F}_8^+\text{SbF}_6^- \cdot \text{C}_7\text{F}_8$ -Kristall unterscheiden sich die Koordinationssphären der beiden C_7F_8^+ -Kationen nur leicht. In der Koordinationssphäre von Kation I befindet sich jeweils ein SbF_6^- -Anion oberhalb und unterhalb der Ringebene (siehe Abb. 23), wodurch sie Ähnlichkeit mit der Koordinationssphäre des C_6HF_5^+ -Kations aufweist (vgl. Abb. 7).

Einer der C···F-Kontakte ist mit 2,599(3) Å der kürzeste Kationen···Anionen-Kontakt aus allen diskutierten Kristallstrukturen.

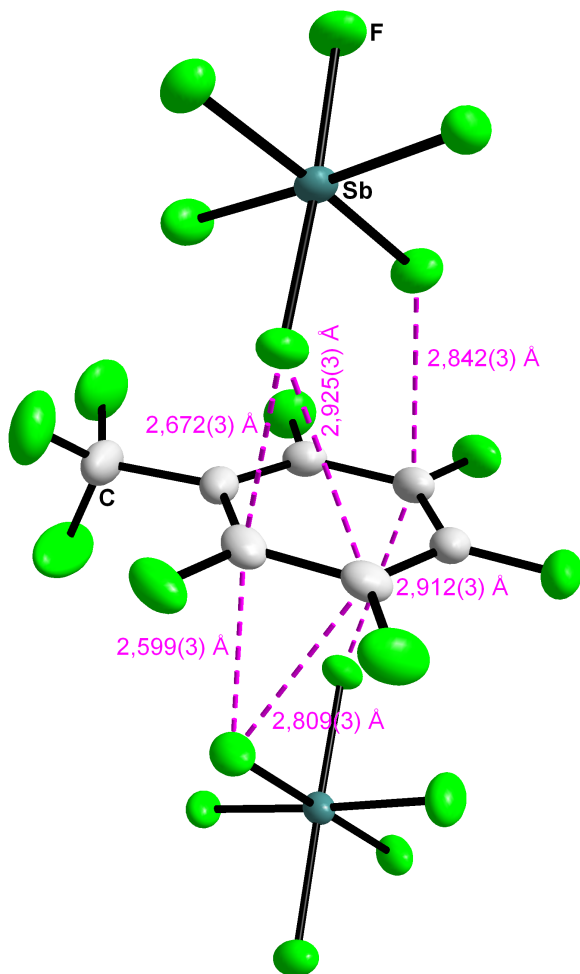


Abbildung 23: Koordinationssphäre von Kation I aus $C_7F_8^+SbF_6^- \cdot C_7F_8$. Alle Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

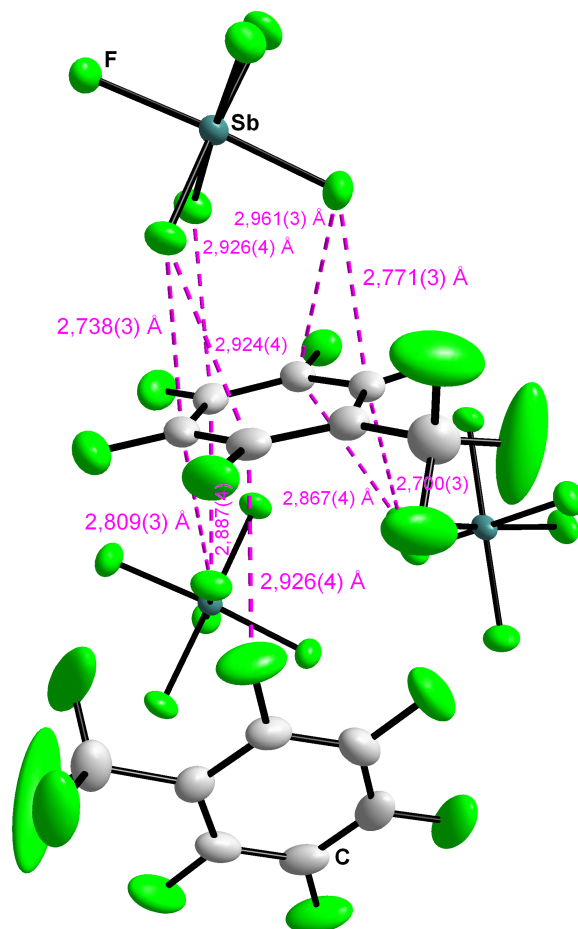


Abbildung 24: Koordinationssphäre von Kation II aus $C_7F_8^+SbF_6^- \cdot C_7F_8$. Alle Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

In der Koordinationssphäre von Kation II ist ebenfalls ein SbF_6^- -Anion auf der einen Seite der Ringebene, auf der anderen Seite sind zwei SbF_6^- -Anionen an C···F-Kontakten beteiligt. Bemerkenswert ist ein C···F-Kontakt von 2,926(4) Å zu einem Fluoratom des neutralen C_7F_8 -Moleküls (vgl. Abb. 24).

In keiner Koordinationssphäre findet man einen Kontakt zwischen den Anionen und dem Kohlenstoffatom, das die CF_3 -Gruppe trägt. Dies ist eine weitere Analogie zum $C_6HF_5^+$ -Kristall, in dem keine Kontakte zum Kohlenstoffatom mit dem gebundenen Wasserstoffatom existieren. In diesem Zusammenhang fällt aber auf, dass der kürzeste

$C \cdots F$ -Kontakt im $C_6HF_5^+AsF_6^-$ 2,772(6) Å lang ist, im $C_7F_8^+Sb_2F_{11}^-$ nur 2,673(3) Å, im $C_7F_8^+SbF_6^- \cdot C_7F_8$ sogar nur 2,599(3) Å. Dies ist sicher auf den Einfluß der CF_3 -Gruppe zurückzuführen.

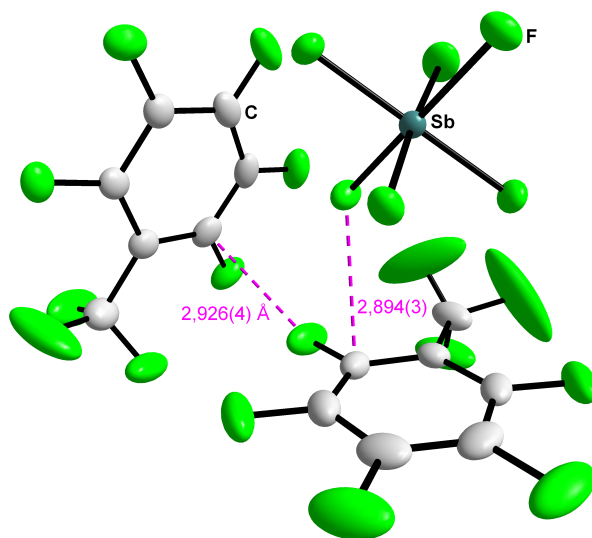


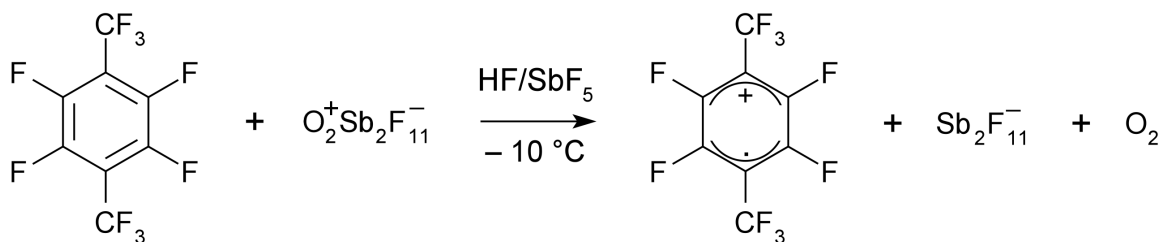
Abbildung 25: Darstellung der Koordinationssphäre des C_7F_8 in $C_7F_8^+SbF_6^- \cdot C_7F_8$. Die kürzesten $C \cdots F$ -Kontakte sind eingezeichnet. Alle Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Im Vergleich zu den zahlreichen $C \cdots F$ -Kontakten in den drei kationischen Ringsystemen (Abb. 22–Abb. 24) bestehen für das neutrale C_7F_8 in Abb. 25 nahezu keine $C \cdots F$ -Kontakte zu den Kohlenstoffatomen. Der kürzeste Kontakt ist mit 2,894(3) Å noch nicht einmal besonders kurz, und der nächst kürzere, ist der schon diskutierte Kontakt zu dem kationischen Kohlenstoffatom mit 2,926(4) Å über ein Fluoratom (vgl. Abb. 25). Das neutrale Molekül kann demnach nicht nur eindeutig an seinen intramolekularen Parametern identifiziert werden, es ist auch durch seine intermolekularen Wechselwirkungen eindeutig als neutral charakterisierbar.

2.5.2 Das *p*-Decafluoroxylolradikalkation

2.5.2.1 Darstellung und Eigenschaften von $C_8F_{10}^+$

Die Oxidation von *p*-Decafluoroxylol gelingt gemäß Reaktionsgleichung 6 reproduzierbar in aHF mit $O_2^+AsF_6^-$ und $O_2^+Sb_2F_{11}^-$. Die Reaktion findet quantitativ innerhalb weniger Minuten bei -10 °C statt. In beiden Fällen erhält man gute Einkristalle aus den Reaktionslösungen, wenn man diese langsam auf -78 °C abkühlt. Insbesondere bei Anwesenheit eines Überschusses an SbF_5 erhält man mit $O_2^+Sb_2F_{11}^-$ schließlich große Einkristalle.



Reaktionsgleichung 6: Oxidation von *p*-Decafluorxylole in aHF.

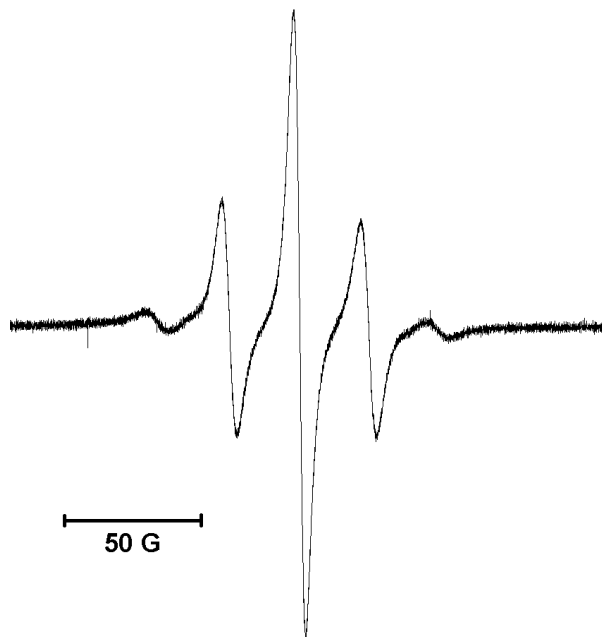


Abbildung 26: Das ESR-Spektrum des $\text{C}_8\text{F}_{10}^{\cdot+}$ -Kations in SO_2 bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$.

Das ESR-Spektrum (siehe Abb. 26) zeigt eine Quintettaufspaltung mit einer Hyperfeinkopplungskonstanten von 25,3 G, die wegen der vier äquivalenten Fluoratome in hervorragender Übereinstimmung mit der Erwartung ist.

2.5.2.2 Kristallstruktur und Berechnung von $\text{C}_8\text{F}_{10}^{\cdot+}$

Der Kristall hat die Raumgruppe $P\bar{1}$ und enthält in der asymmetrischen Einheit zwei unabhängige halbe $\text{C}_8\text{F}_{10}^{\cdot+}$ -Kationen und ein $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ -Anion. Die Gitterkonstanten der Elementarzelle sind $a = 8,656(4)$, $b = 9,973(3)$, $c = 10,247(5)$ Å, $\alpha = 102,19(3)$, $\beta = 95,55(3)$, $\gamma = 97,96(3)^\circ$.

Wie Abb. 27 entnommen werden kann, sind im $\text{C}_8\text{F}_{10}^{\cdot+}\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ -Radikalkation zwei C–C-Bindungen (C(1)–C(2)) um ca. 0,05–0,07 Å gegenüber den anderen C–C-Bindungen

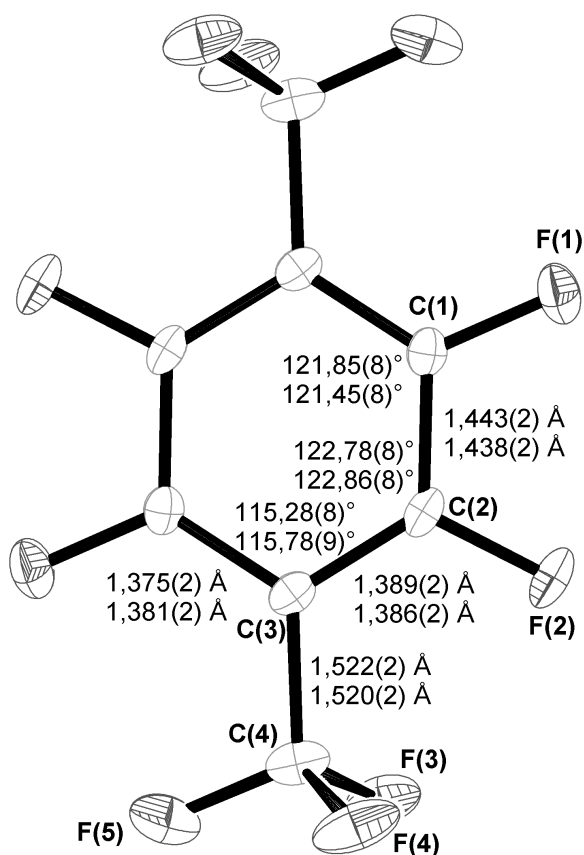


Abbildung 27: Projektion des $C_8F_{10}^{+10}$ -Kations aus $C_8F_{10}^{+10}Sb_2F_{11}^{-11}$ in der Blattebene mit Bindungslängen und Winkeln. Der jeweils obere Wert gehört zu Kation I, der jeweils untere zu Kation II. Alle Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

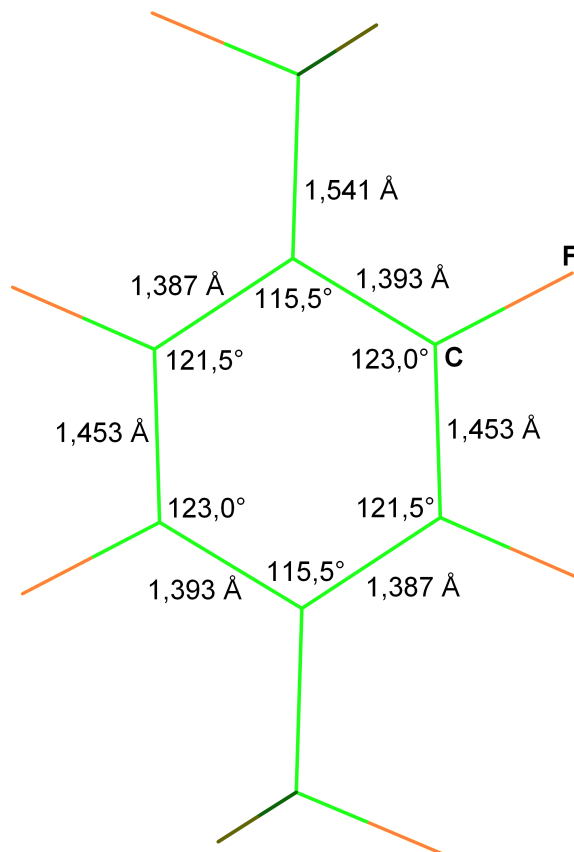


Abbildung 28: Projektion des berechneten $C_8F_{10}^{+10}$ -Kations. (B3LYP/6-311++G(d,p))

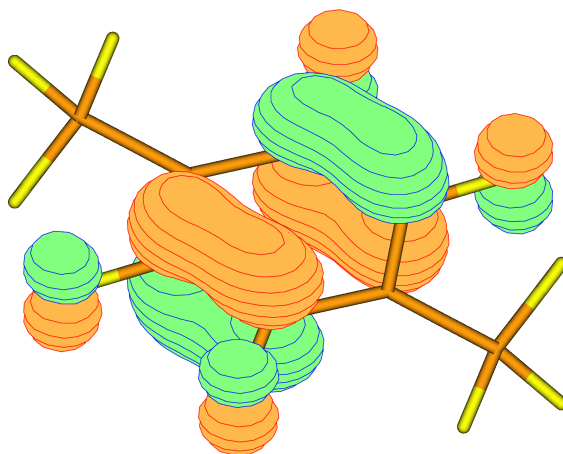


Abbildung 29: Darstellung des SOMO von $C_8F_{10}^{+10}$. (B3LYP/6-311++G(d,p))

Tabelle 3: Der kleinste Diederwinkel [°] aus den CF₃-Gruppen in C₇F₈⁺Sb₂F₁₁⁻, C₇F₈⁺SbF₆⁻ · C₇F₈ und C₈F₁₀⁺Sb₂F₁₁⁻.

	C ₈ F ₁₀ ⁺ Sb ₂ F ₁₁ ⁻		C ₇ F ₈ ⁺ Sb ₂ F ₁₁ ⁻	C ₇ F ₈ ⁺ SbF ₆ ⁻ · C ₇ F ₈		
	Kation I	Kation II		Kation I	Kation II	neutral
C–C–C–F	7,77(9)	1,45(8)	-17,3(4)	-22,5(5)	-22,1(6)	-15,9(6)

elongiert. Die Ring-C–F-Bindungen liegen zwischen 1,292(2)–1,297(2) Å. Die Winkel innerhalb des Ringsystems sind an C(1) und C(2) ca. 2–3° größer als 120°. Der Winkel an C(3), das die CF₃-Gruppe trägt, ist mit 115–116° deutlich kleiner als 120°. Alle diese Befunde entsprechen der Erwartung, insbesondere nach den Erkenntnissen der bereits zuvor diskutierten Kationen. Auch das SOMO in Abb. 29 zeigt große Ähnlichkeit, insbesondere mit dem SOMO des 1,2,4,5-Tetrafluorbenzylradikalkations.

Wie bereits bei den Octafluortoluolkationen diskutiert, läßt die unterschiedliche Orientierung der CF₃-Gruppe in verschiedenen C₇F₈⁺-Kationen darauf schließen, dass die Orientierung durch die Kristallpackung wesentlich beeinflusst ist. In Tab. 3 sind die Orientierungen der CF₃-Gruppen aller bisher diskutierten Verbindungen gegenübergestellt. Die Orientierung der CF₃-Gruppen in Kation I und Kation II aus C₈F₁₀⁺Sb₂F₁₁⁻ weichen mit Diederwinkeln von 1,45(8) und 7,77(9)° wieder vom berechneten Diederwinkel von 0,0° ab. Ein externer Einfluß ist also auch für das C₈F₁₀⁺-Kation wahrscheinlich. Allerdings ist die Abweichung weniger ausgeprägt als in den Octafluortoluylradikalkationen. Wie in Abb. 28 gesehen werden kann, stimmen die anderen berechneten Molekülparameter sehr gut mit den gefundenen überein. Auch die berechneten C–F-Bindungen am Ring entsprechen mit 1,295 Å exakt den gefundenen Werten.

In Abb. 30 und Abb. 31 sind die Koordinationssphären mit den jeweils zwei kürzesten C···F-Kontakten der beiden Kationen I und II dargestellt. Für beide Kationen gilt, dass die Koordinationssphäre auf beiden Seiten der Ringebene gleich ist.

Bei Kation I koordinieren insgesamt vier Sb₂F₁₁⁻-Anionen (siehe Abb. 30), wobei zwei davon nur mit je einem einzigen Kontakt von 2,831(2) Å beteiligt sind. Die übrigen Kontakte gehen von den anderen beiden Sb₂F₁₁⁻-Anionen aus. Zwei dieser C···F-Kontakte sind mit 2,653(2) Å die kürzesten.

Kation II wird nur von zwei Sb₂F₁₁⁻-Anionen koordiniert (siehe Abb. 31). Auch hier gibt es wieder einen besonders kurzen Kontakt mit 2,698(2) Å. Der kürzeste C···F-Kontakt im 1,2,4,5-Tetrafluorbenzylradikalkation ist 2,723(3) Å lang und liegt damit deutlich darüber.

In keinem Kristall gibt es so viele besonders kurze C···F-Kontakte (2,600–2,700 Å), wie in den Kristallen von C₈F₁₀⁺Sb₂F₁₁⁻, C₇F₈⁺Sb₂F₁₁⁻ und C₇F₈⁺SbF₆⁻ · C₇F₈ (vgl. Ab-

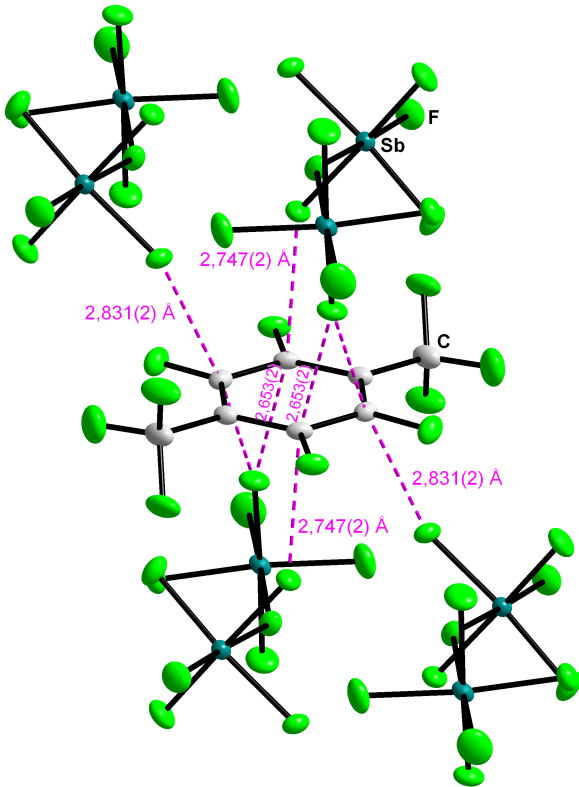


Abbildung 30: Koordinationssphäre von Kation I aus $C_8F_{10}^+Sb_2F_{11}^-$. Alle Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

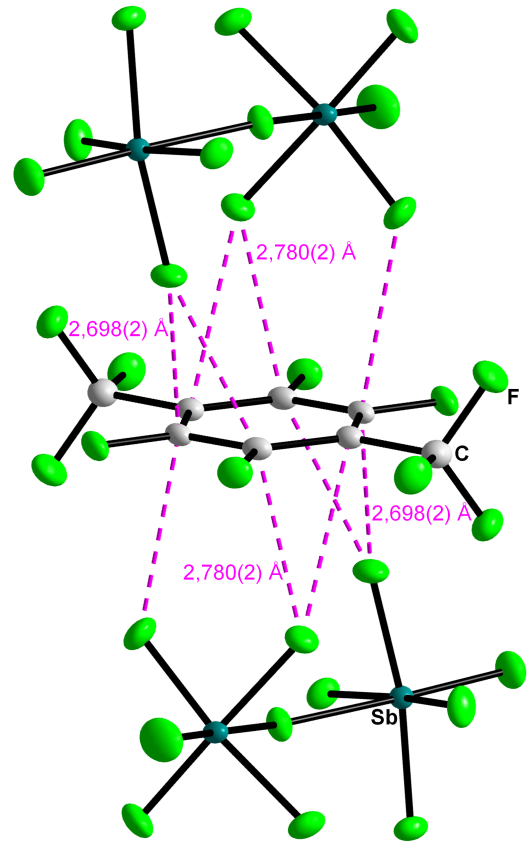


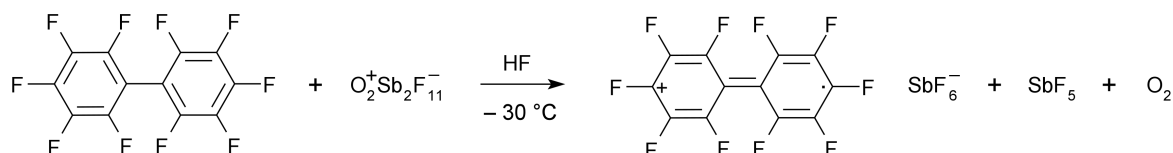
Abbildung 31: Koordinationssphäre von Kation II aus $C_8F_{10}^+Sb_2F_{11}^-$. Alle Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

schnitt 2.5.1.2 auf Seite 23). Die CF_3 -Gruppen haben also sowohl im $\text{C}_8\text{F}_{10}^+$ -Kation als auch im C_7F_8^+ -Kation eine acidifizierende Wirkung auf das Kohlenstoffgerüst. Allen Kontakten ist gemeinsam, dass sie stets nur zu den Kohlenstoffatomen in der Nachbarschaft des Kohlenstoffatoms mit der CF_3 -Gruppe auftreten, d.h. zu C(1) und C(2) in Abb. 27 bzw. zu C(1) und C(5) in Abb. 18 und Abb. 19. Dies entspricht der Erwartung für bisallylisch ausgeprägte Radikalkationen.^[22]

2.5.3 Das Decafluorbiphenylradikalkation

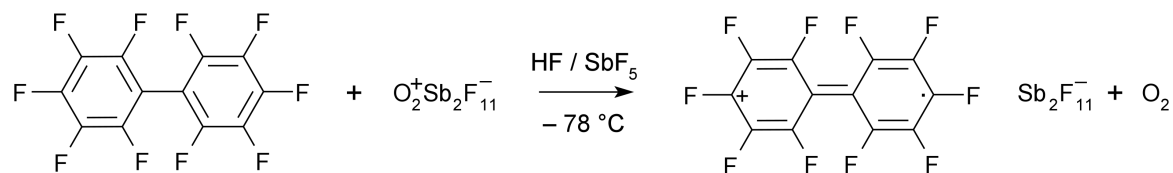
2.5.3.1 Darstellung und Eigenschaften von $\text{C}_{12}\text{F}_{10}^+$

Zur Oxidation des Decafluorbiphenyls benötigt man $\text{O}_2^+\text{AsF}_6^-$, $\text{O}_2^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ oder OsF_6 , SbF_5 allein reicht bei tiefen Temperaturen nicht aus. Geeignete Lösungsmittel sind aHF und SO_2ClF .



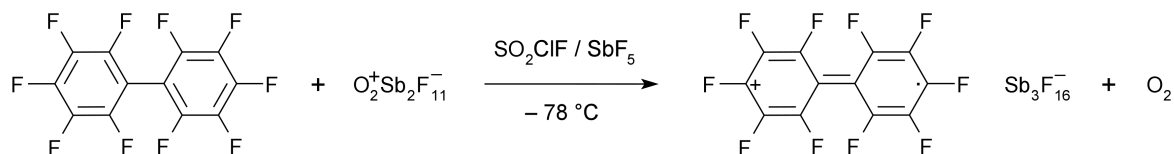
Reaktionsgleichung 7: Oxidation von Decafluorbiphenyl in aHF ohne die Gegenwart von SbF_5 .

Setzt man Decafluorbiphenyl gemäß Reaktionsgleichung 7 mit $\text{O}_2^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ in aHF um, so erhält man aus den grünen Lösungen, grüne plättchenförmige Kristalle. Allerdings haben diese eine Stöchiometrie gemäß $\text{C}_{12}\text{F}_{10}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^- \cdot 2 \text{C}_{12}\text{F}_{10}$, d.h. neutrales Decafluorbiphenyl ist mit auskristallisiert. Eine sinnvolle Interpretation ist wegen der schlechten Kristallqualität und Reproduzierbarkeit nicht möglich.



Reaktionsgleichung 8: Oxidation von Decafluorbiphenyl in aHF in Gegenwart von SbF_5 .

Ist ein Überschuss an SbF_5 gemäß Reaktionsgleichung 8 zugegen, so kommt man leicht reproduzierbar zu sehr schönen türkisfarbenen Kristallen, die groß sind und makellos scheinen. Es stellt sich aber heraus, dass alle Kristalle systematisch verzwilligt sind. Zahlreiche Versuche, einen echten Einkristall zu finden, sind gescheitert.



Reaktionsgleichung 9: Oxidation von Decafluorbiphenyl in SO_2ClF in Gegenwart von SbF_5 .

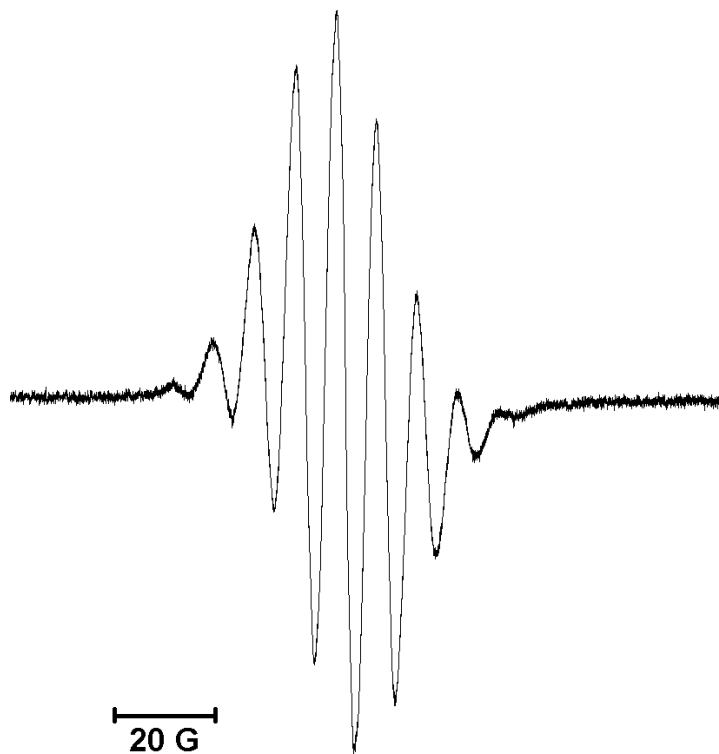


Abbildung 32: Das ESR-Spektrum des $\text{C}_{12}\text{F}_{10}^+$ -Kations in SO_2/SbF_5 bei -70 °C.

Es war bereits bekannt, dass Decafluorbiphenyl in SO_2ClF in Gegenwart von SbF_5 mit $\text{O}_2^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ glatt gemäß Reaktionsgleichung 9 reagiert,^[63, 64] aber aus solchen Lösungen nur Kristalle erhalten werden, die sich in SO_2ClF ungewöhnlich gut lösen. Dennoch ist es so gelungen, einen geeigneten Kristall zu erhalten.

Das ESR-Spektrum des $\text{C}_{12}\text{F}_{10}^+$ -Kations in Abb. 32 zeigt ein quint-quint-Aufspaltungsmuster mit ähnlicher Hyperfeinkopplungskonstante von 7,7 G für die vier äquivalenten *ortho*- und *meta*-Fluoratome, welche sehr gut mit dem Literaturwert von $8,1 \pm 0,3$ G^[41] übereinstimmt.

2.5.3.2 Kristallstruktur und Berechnung von $C_{12}F_{10}^+$

Der Kristall des $C_{12}F_{10}^+Sb_3F_{16}^-$ hat die Raumgruppe $P\bar{I}$ und enthält vier vollständige $C_{12}F_{10}^+Sb_3F_{16}^-$ -Paare und acht SO_2ClF -Lösungsmittelmoleküle in der asymmetrischen Einheit. Die Elementarzelle ist sehr groß mit $a = 8,700(3)$, $b = 24,235(6)$, $c = 29,160(7)$ Å, $\alpha = 96,755(5)$, $\beta = 90,373(5)$, $\gamma = 90,953(5)^\circ$. Die korrekte Stöchiometrie ist $C_{12}F_{10}^+Sb_3F_{16}^- \cdot 2SO_2ClF$.

In Abb. 33 ist die Projektion eines $C_{12}F_{10}^+$ -Kations mit den Bindungslängen der vier unabhängigen Kationen I bis IV dargestellt. Da das Kation nicht planar ist, ist der untere der beiden Ringe in die Blattebene projiziert und der obere entsprechend etwas abstehend dargestellt.

Es fällt auf, dass sich alle vier Kationen nur wenig voneinander unterscheiden, d.h. die Bindungen und Winkel sind in allen Kationen ähnlich. Die kürzesten C–C-Bindungen findet man für C(2)–C(3) und C(5)–C(6), sowie für C(2')–C(3') und C(5')–C(6'). Von einem Ausreißer abgesehen liegen die Bindungen hier im Bereich von 1,361(8)–1,380(7) Å, das den Werten in neutralem $C_{12}F_{10}$ ^[65] entspricht. Die verbleibenden C–C-Bindungen können in zwei Gruppen eingeteilt werden. Die vier C–C-Bindungen an der zentralen C(1)–C(1')-Bindung sind mit Werten zwischen 1,410(8)–1,432(7) Å besonders lang. Die äußeren vier C–C-Bindungen C(3)–C(4), C(4)–C(5), C(3')–C(4') und C(4')–C(5') sind auch länger als beim neutralen $C_{12}F_{10}$, aber nicht ganz so lang wie die zuletzt genannten Bindungen. Die Abstände liegen hier, mit Ausnahme eines Ausreißers, bei 1,381(9)–1,410(8) Å. Im Vergleich dazu sind alle C–C-Bindungen im neutralen $C_{12}F_{10}$ ^[65] von nahezu gleicher Länge im Bereich von 1,375(4)–1,388(3) Å.

Die zentrale Bindung C(1)–C(1') ist in allen vier Kationen um ca. 0,04 Å kürzer als in neutralem $C_{12}F_{10}$ (siehe Tab. 4, erste Reihe). Dies ist das einzige Beispiel, unter allen untersuchten Radikalkationen, in dem eine C–C-Bindung im Kation kürzer ist als in der entsprechenden neutralen Verbindung. Die gewählte Lewis-Darstellung mit Doppelbindungscharakter an der zentralen C–C-Bindung für das $C_{12}F_{10}^+$ -Kation in den Reaktionsgleichungen in Abschnitt 2.5.3.1 auf Seite 34 ist somit gerechtfertigt (vgl. z.B. Reaktionsgleichung 9).

Die C–F-Bindungen in neutralem $C_{12}F_{10}$ sind mit 1,331(3)–1,345(3) Å länger als in den Kationen mit 1,302(6)–1,337(7) Å, allerdings ist der Unterschied nicht derart ausgeprägt wie in den bisher diskutierten Kationen. Die berechneten C–F-Bindungen im Kation stimmen mit 1,302–1,321 Å genau überein, wobei die kürzesten C–F-Bindungen sowohl im Kristall, als auch bei der Berechnung, für die *para*-ständigen Fluoratome gefunden werden.

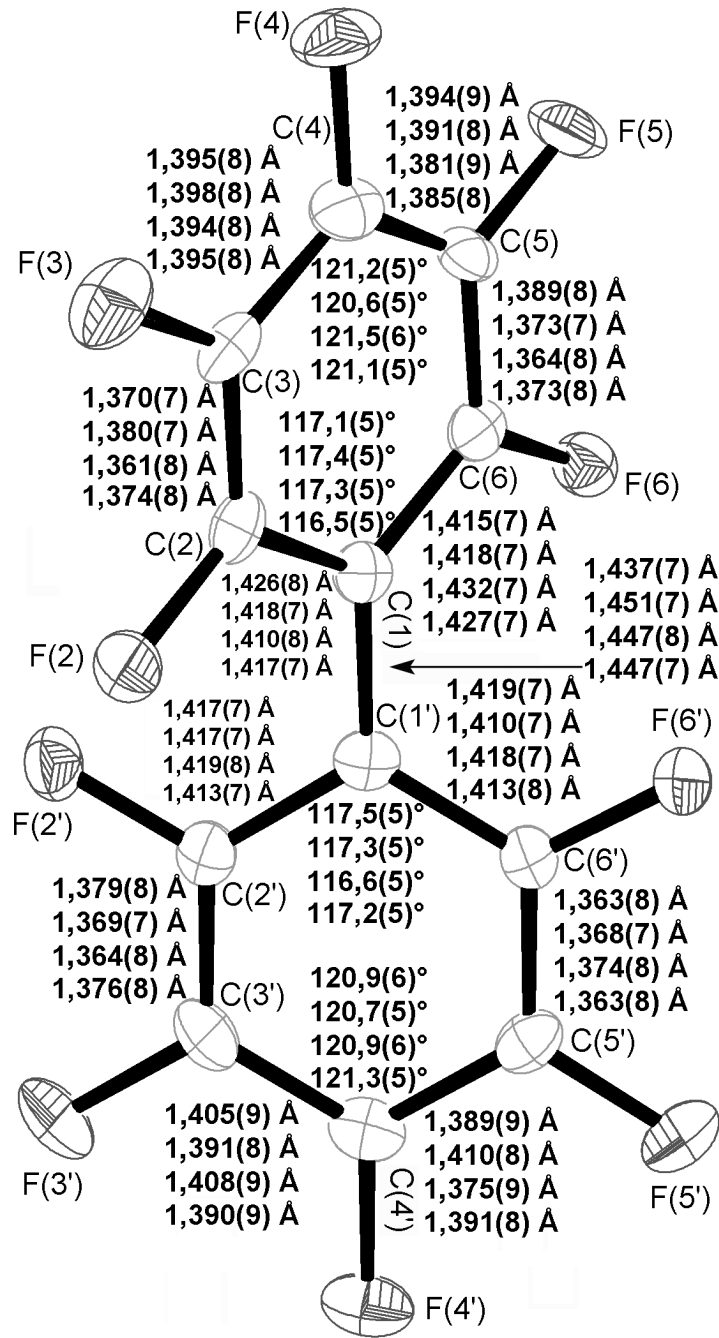


Abbildung 33: Projektion des $C_{12}F_{10}^+$ -Kations mit Bindungslängen und ausgewählten Bindungswinkeln für Kation I (je oberster Wert), Kation II (je zweiter Wert), Kation III (je dritter Wert) und Kation IV (je unterster Wert) aus $C_{12}F_{10}^+Sb_3F_{16}^-$. Alle Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungsabstände [Å], Winkel [°] und Diederwinkel [°] für die Kationen I bis IV in $C_{12}F_{10}^+Sb_3F_{16}^-$ und neutralem $C_{12}F_{10}$.

	$C_{12}F_{10}^+Sb_3F_{16}^-$				$C_{12}F_{10}^+$	$C_{12}F_{10}$ [65]
	Kation I	Kation II	Kation III	Kation IV	(ber.)	
C(1)–C(1')	1,437(7)	1,451(7)	1,447(8)	1,447(7)	1,446	1,484(3)
C(1)–C(2)–C(3)	121,6(5)	121,1(4)	121,9(5)	122,5(5)	121,6	121,6(2)
C(1')–C(2')–C(3')	121,1(5)	121,3(5)	121,3(5)	121,4(5)	121,6	122,2(2)
C(2)–C(3)–C(4)	119,5(5)	119,5(5)	118,8(5)	118,7(5)	119,2	119,9(2)
C(2')–C(3')–C(4')	119,1(5)	119,7(5)	120,2(5)	119,1(5)	119,2	119,3(2)
C(3)–C(4)–C(5)	121,2(5)	120,6(5)	121,5(6)	121,1(5)	120,9	119,8(2)
C(3')–C(4')–C(5')	120,9(6)	120,7(5)	120,9(6)	121,3(5)	121,0	120,1(2)
C(4)–C(5)–C(6)	118,9(5)	119,8(5)	119,9(5)	120,1(5)	119,2	119,2(2)
C(4')–C(5')–C(6')	119,7(5)	118,8(5)	118,7(5)	119,1(6)	119,2	119,5(2)
C(5)–C(6)–C(1)	121,7(5)	121,3(5)	120,4(5)	121,1(5)	121,6	122,3(2)
C(5')–C(6')–C(1')	121,6(5)	122,1(5)	122,5(5)	121,9(5)	121,6	121,8(2)
C(6)–C(1)–C(2)	117,1(5)	117,4(5)	117,3(5)	116,5(5)	117,4	117,1(2)
C(6')–C(1')–C(2')	117,5(5)	117,3(5)	116,6(5)	117,2(5)	117,4	117,1(2)
C–C(1)–C(1')–C	43,8(7)	44,0(6)	43,9(7)	43,0(7)	46,1	62,5(3)

In den $C_{12}F_{10}^+Sb_3F_{16}^-$ -Kationen sind die Unterschiede zwischen langen und kurzen Bindungen weniger deutlich als in den zuvor diskutierten Kationen, aber insbesondere im Vergleich mit neutralem $C_{12}F_{10}$, kann ein formal chinoider Charakter der beiden Ringe abgeleitet werden. Die Oxidation führt allerdings nicht zur Bindungsverkürzung der vier betroffenen C–C-Bindungen, wie das ein chinoider Charakter suggeriert, sondern vielmehr zur Elongation der acht anderen.

Alle CCC-Winkel innerhalb der vier Kationen und von neutralem $C_{12}F_{10}$ [65] sind, wie anhand von Tab. 4 leicht zu überprüfen ist, nahezu identisch.

Obwohl die sterische Abstoßung der *ortho*-ständigen Fluoratome (F(2), F(2') und F(6), F(6')) zunimmt, neigen die beiden Ringsysteme in den Kationen zur Planarisierung, denn der Diederwinkel an der C(1)–C(1')-Bindung beträgt nur 43,0(7)–44,0(6)° (siehe Abb. 34 und Tab. 4, letzte Reihe). Der Diederwinkel im neutralen $C_{12}F_{10}$ ist mit 62,5(3)° fast 20° größer (vgl. Abb. 35 und Tab. 4, letzte Reihe).

Die berechnete Struktur in Abb. 36 für das $C_{12}F_{10}^+$ -Kation stimmt hervorragend mit den gefundenen Strukturen überein. Es wird die Bindungsverkürzung der zentralen C–C-Bindung fast exakt vorausgesagt. Auch die Berechnung bestätigt, dass von den anderen zwölf C–C-Bindungen vier nicht elongiert, vier etwas elongiert und vier besonders lang sind. Die Winkel werden ebenfalls, wie in Tab. 4 dargestellt, exakt vorausgesagt. Der Diederwinkel wird zu 46,1° (vgl. Tab. 4) ermittelt und liegt damit nur ca. 2° über dem

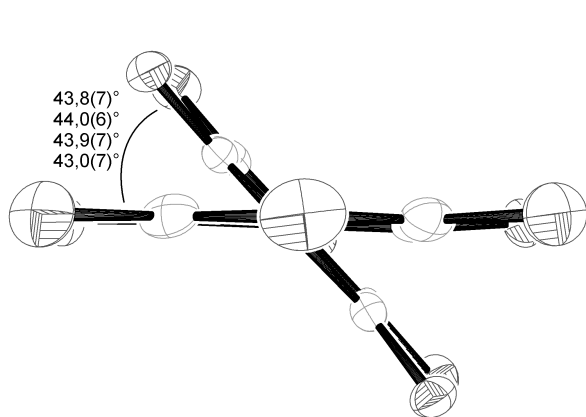


Abbildung 34: Diederwinkel zwischen den beiden Ringsystemen für Kation I (oberster Wert), Kation II (nächster Wert), Kation III (übernächster Wert) und Kation IV (unterster Wert) aus $C_{12}F_{10}^+Sb_3F_{16}^-$. Alle Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

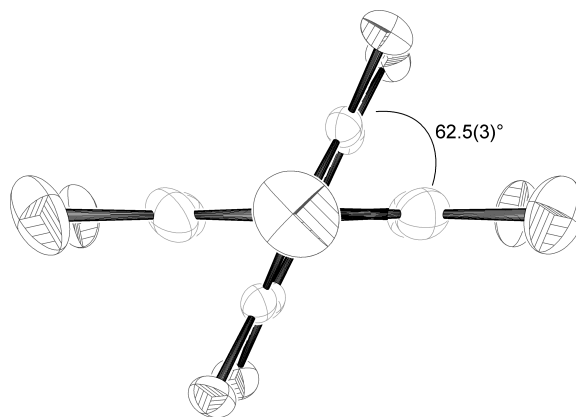


Abbildung 35: Diederwinkel aus neutralem $C_{12}F_{10}$.^[66] Alle Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

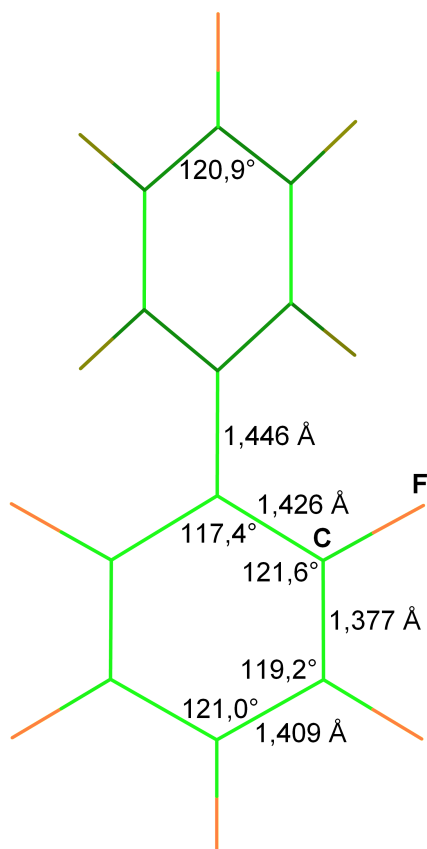


Abbildung 36: Projektion des berechneten $C_{12}F_{10}^+$ -Kations. (B3LYP/6-311++G(d,p))

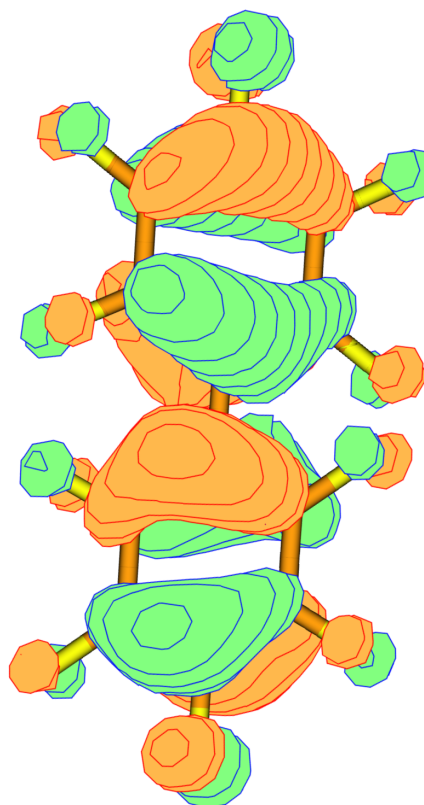


Abbildung 37: Darstellung des SOMO von $C_{12}F_{10}^+$. (B3LYP/6-311++G(d,p))

gefundenen Wert.

Im Falle des $C_{12}F_{10}^{+}$ -Kations hat das SOMO (siehe Abb. 37) ein deutlich anderes Aussehen als in den zuvor diskutierten Kationen. Der π -bindende Charakter erstreckt sich deutlich über all jene C–C-Bindungen, die im Kristall elongiert sind. Die Tatsache, dass sich das Molekül planarisiert und die zentrale C–C-Bindung deutlich kürzer wird, läßt sich damit erklären, dass energetisch tiefer liegende MOs einen π -bindenden Charakter an der zentralen Bindung haben. Die Schwächung des gezeigten Orbitals läßt die anderen Orbitale relativ dazu stärkeren Einfluß haben, wodurch sich der Doppelbindungscharakter vergrößert.

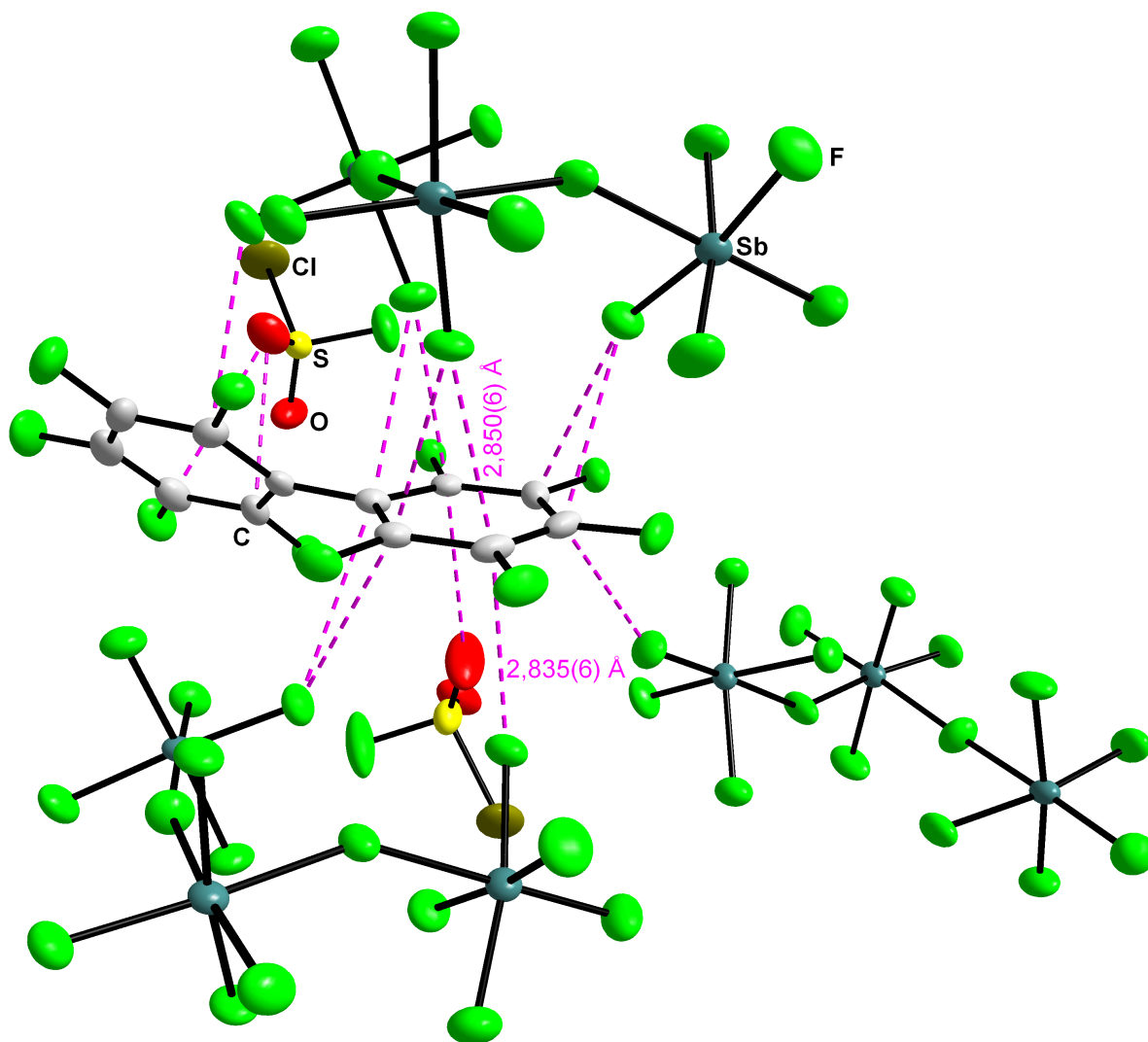


Abbildung 38: Darstellung der übersichtlichsten Koordinationssphäre eines $C_{12}F_{10}^{+}$ -Kations in $C_{12}F_{10}^{+}Sb_3F_{16}^{-}$. Die kürzesten Kationen-Anionen-Kontakte sind eingezeichnet. Alle Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Koordinationssphären der vier Kationen sind einander sehr ähnlich. An den C...F-Kontakten sind immer drei oder vier $\text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$ -Anionen, sowie zwei oder drei SO_2ClF -Moleküle beteiligt. Letzere binden dabei immer über eines der Sauerstoffatome. Die übersichtlichste Koordinationssphäre mit den zwei kürzesten C...F-Kontakten für dieses Kation ist in Abb. 38 dargestellt. Es gibt bei einem der drei anderen Kationen genau einen kürzeren C...F-Kontakt mit 2,833(6) Å. Im Vergleich mit den bisher diskutierten Kationen und deren C...F-Kontakten bestätigt sich damit, dass das $\text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$ -Anion schwächer koordinierend ist als das SbF_6^- - und das $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ -Anion, bei denen die kürzesten Kontakte häufig 0,1–0,2 Å kleiner sind. Dies ist sicher auch ein Grund, weshalb das seinerseits schwachkoordinierende SO_2ClF hier überhaupt mit dem Anion in Konkurrenz treten kann und die ungewöhnlich hohe Löslichkeit des Kristalls bedingt.

2.6 Hexahalogenbenzolradikalkationen

Das Hexabrombenzol- und das Hexaiodbenzolradikalkation wurden bereits elektrochemisch erzeugt.^[67] Darüber hinaus ist über das Hexabrombenzolradikalkation in der Literatur, abgesehen von dem Ionisierungspotential von 8,80 eV^[25] zu seiner Erzeugung, nichts bekannt. Allerdings wurde erfolglos versucht, C_6Br_6 mit Chlorgas zu oxidieren.^[40]

Mehr ist über das Hexaiodbenzolradikalkation bekannt. Die Behandlung von orangefarbenem C_6I_6 mit Cl_2 in einer 4:1-Mischung (Volumina) aus Trifluormethansulfonsäure ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) und Trifluoracetyltriflat ($\text{CF}_3\text{CO}-\text{OSO}_2\text{CF}_3$) führt zur Bildung von tiefblauen Lösungen.^[40] Erzeugt man in situ Trifluormethanperoxosulfonsäure ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OOH}$) durch Reaktion von Trifluormethansulfonsäureanhydrid ($\text{CF}_3\text{SO}_2-\text{O}-\text{SO}_2\text{CF}_3$) mit 70 oder 90% H_2O_2 in Trifluormethansulfonsäure und behandelt C_6I_6 damit, so erhält man ebenfalls tiefblaue Lösungen.^[20, 40]

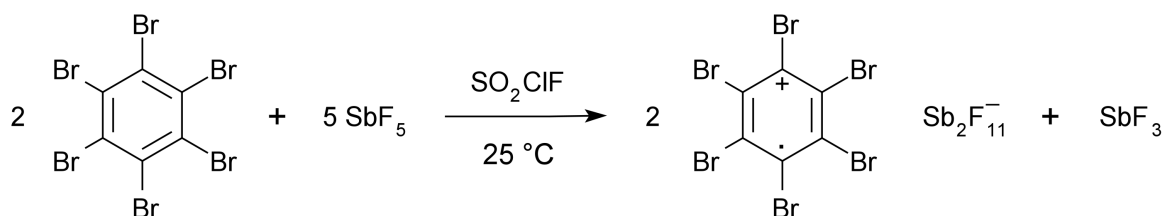
Zur Oxidation von $^{13}\text{C}_6\text{I}_6$ kann auch Kaliumperoxodisulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) anstelle von H_2O_2 verwendet werden.^[40] Die entstandene Substanz gibt im ^{13}C -NMR-Spektrum ein scharfes Singulett bei 79,1 ppm, gibt kein X-Band-ESR-Spektrum (Raumtemperatur, Trifluormethansulfonsäure-Lösung und Feststoff), und die Messung der magnetischen Suszeptibilität weist auf ihren diamagnetischen Charakter hin.^[40] Sagl und Martin kamen deshalb zu der Überzeugung, dass es sich um das Hexaiodbenzoldikation $\text{C}_6\text{I}_6^{2+}$ handeln muß.^[40] Eine 1993 erhaltene Kristallstruktur scheint das $\text{C}_6\text{I}_6^{2+}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2$ zu enthalten,^[20] allerdings ist diese Interpretation offensichtlich falsch (für weitere Details siehe unten, Abschnitt 2.6.2.2 auf Seite 48). 1997 wurde die Kristallstruktur des $\text{C}_6\text{I}_6^+\text{AsF}_6^-$ vorgestellt,^[19] allerdings nie publiziert.

Theoretische Untersuchungen des $C_6I_6^{2+}$ -Dikations^[68–70] ergeben, dass das Dikation im Singulettzustand mit zehn delokalisierten σ -Elektronen vorliegt, die über die Iodatome verteilt sind. Das Dikation ist also in doppelter Hinsicht aromatisch, denn neben dem herkömmlichen 6π -Elektronensystem an dem Benzolring, existiert dann ein 10σ -Elektronensystem an den Iodatomen, die beide unabhängig voneinander delokalisiert sind. Außerdem werden Farbe^[68] und das NMR-Signal auch theoretisch erklärt,^[69, 70] wobei eine gute Übereinstimmung sehr von Methode und Basissatz abhängt.^[70]

2.6.1 Das Hexabrombenzolradikalkation

2.6.1.1 Darstellung und Eigenschaften von $C_6Br_6^+$

Die einfachste Möglichkeit Hexabrombenzol zu oxidieren, besteht darin, es gemäß Reaktionsgleichung 10 mit SbF_5 umzusetzen.^[22, 63, 64]

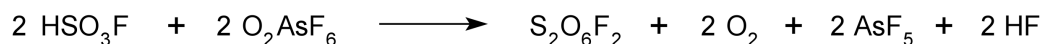


Reaktionsgleichung 10: Oxidation von Hexabrombenzol mit SbF_5 .

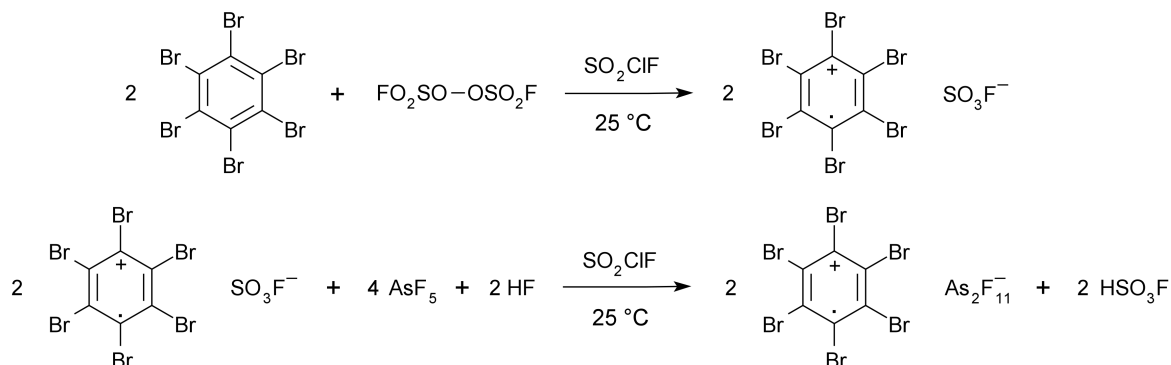
Man erhält ein tiefgrünes Produkt, das in Gegenwart von SbF_5 thermisch sehr stabil ist. Das optimale Lösungsmittel ist SO_2ClF , denn es führt, anders als aHF , nicht zur Zersetzung und vermag das viskose SbF_5 in geeigneter Weise zu lösen und somit die Reaktion zu beschleunigen. Aus diesen Reaktionslösungen erhält man leicht Kristalle von $C_6Br_6^+Sb_2F_{11}^-$, die jedoch stets bezüglich des Anions fehlgeordnet sind. Dabei ist der Unterschied bei den fehlgeordneten Atompositionen so gering, dass er nicht mehr aufzulösen ist. Dies führt dazu, dass die Qualität der Ergebnisse aus der Kristallstrukturanalyse stets sehr schlecht ist.

Alle Versuche alternative Anionen durch Umsetzung mit AsF_5 , $NO^+CF_3SO_3^-$, OsF_6 , AsF_5/OsF_6 , $O_2^+AsF_6^-$ (-120 °C) einzuführen, sind daran gescheitert, dass es entweder zu keiner Reaktion kam (AsF_5 , $NO^+CF_3SO_3^-$) oder Zersetzung eintrat (meistens begleitet von Br_2 -Bildung) und die Charakterisierung der Produkte verhinderte (OsF_6 , AsF_5/OsF_6 , $O_2^+AsF_6^-$).

Es ist schon lange bekannt, dass $O_2^+AsF_6^-$ gemäß Reaktionsgleichung 11, HSO_3F zu Peroxodisulfuryldifluorid $FO_2SO-OSO_2F$ oxidiert.^[33, 34] Das Peroxodisulfuryldifluorid ist



Reaktionsgleichung 11: Synthese von Peroxodisulfuryldifluorid $\text{FO}_2\text{SO}-\text{OSO}_2\text{F}$ gemäß Literatur.^[34]



Reaktionsgleichung 12: Oxidation von Hexabrombenzol mit Peroxodisulfuryldifluorid in Gegenwart von AsF_5 und HF .

seinerseits ein starkes Oxidationsmittel, das das Hexabrombenzol bei Raumtemperatur, wie in Reaktionsgleichung 12 (obere Reaktion) gezeigt, zu oxidieren vermag. Gemäß der unteren Reaktion in Reaktionsgleichung 12, kann das anwesende AsF_5 und HF aus der In-situ-Darstellung des $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$, das SO_3F^- -Anion ersetzen. AsF_5 allein oxidiert C_6Br_6 nicht.

Das Produkt ist sowohl mit SbF_5 als auch in der zuletzt genannten Reaktionsmischung für einige Stunden bei Raumtemperatur stabil. Es zersetzt sich allerdings kontinuierlich im Verlauf mehrerer Tage. $\text{C}_6\text{Br}_6^{\cdot+}\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ gibt in SO_2ClF bei Raumtemperatur oder als gefrorene Lösung bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ kein ESR-Spektrum.

2.6.1.2 Kristallstruktur und Berechnung von $\text{C}_6\text{Br}_6^{\cdot+}$

Die Raumgruppe des $\text{C}_6\text{Br}_6^{\cdot+}\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ -Kristalls ist $P\bar{1}$ und hat eine triklinen Elementarzelle mit $a = 7,871(3)$, $b = 8,339(3)$, $c = 8,707(3)$ Å, $\alpha = 104,46(2)$, $\beta = 103,60(2)$, $\gamma = 117,28(2)^\circ$. Sie enthält ein halbes $\text{C}_6\text{Br}_6^{\cdot+}$ -Kation und ein halbes fehlgeordnetes $\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ -Anion in der asymmetrischen Einheit.

Es fällt bei der Projektion des $\text{C}_6\text{Br}_6^{\cdot+}$ -Radikalkations auf, dass zwei Bindungen, C(1)–C(2) mit $1,390(3)$ Å, kürzer sind als die übrigen vier, C(2)–C(3) und C(3)–C(1) mit etwa $1,420(3)$ Å (siehe Abb. 39). Das Kation hat demnach chinoiden Charakter und ist zusammen mit dem chinoid ausgeprägten $\text{C}_6\text{F}_6^{\cdot+}$ -Kation^[18] das einzige einkernige Kation

mit dieser Geometrie. Der Jahn-Teller-Effekt kann an diesem Beispiel direkt beobachtet werden. Das SOMO in Abb. 41 zeigt, dass sich der π -bindende Charakter über genau die vier C–C-Bindungen erstreckt, die elongiert sind.

Trotz der guten Qualität des Kristalls sind die Unterschiede zwischen den Bindungslängen nicht mehr derart ausgeprägt wie bei den fluorierten Benzolradikalkationen. Brom ist polarisierbarer und hat eine deutlich geringere Elektronegativität als Fluor, sodass es auf das oxidierte Ringsystem einen entlastenden Einfluß hat. Die C–Br-Bindungen sind 1,834(2)–1,863(2) Å lang. Die C–Br-Bindung in neutralem C_6Br_6 ist nach einer pulverdifraktometrischen Bestimmung von 1979 nur 1,752(16) Å^[71] lang, d.h. demnach wäre die C–Br-Bindung im Kation deutlich elongiert. Dies widerspricht der Berechnung, nach der die Oxidation eine Bindungsverkürzung von 1,902 (C_6Br_6) auf 1,857–1,880 Å ($C_6Br_6^+$) bewirkt. Die C–Br-Bindungen in 1,3,5-Tribrombenzol sind im Mittel 1,857,^[72] und in 1,2,4,5-Tetrabrombenzol im Mittel 1,896(18) Å^[73] lang. Es gibt also Anlass anzunehmen, dass die experimentell bestimmten Bindungslängen für C_6Br_6 aus der Literatur^[71] nicht sehr genau sind. Zusätzlich fällt nämlich auf, dass die C–C-Bindungslänge für das neutrale C_6Br_6 zu 1,446(9) Å^[71] bestimmt wurde und sie damit deutlich länger ist als in der Berechnung und den anderen Beispielen mit 1,404 (Berechnung), 1,397 (Mittelwert, 1,3,5- $C_3H_3Br_3$)^[72] und 1,398 Å (1,2,4,5- $C_6H_2Br_4$).^[73] Eine genauere Kristallstruktur von neutralem C_6Br_6 existiert zur Zeit nicht. Man muß aber davon ausgehen, dass die Oxidation zur Verkürzung der C–Br-Bindung führt.

Die CCC-Winkel unterscheiden sich kaum voneinander und liegen alle knapp über oder unter 120°. Im Vergleich zu den bisallylisch verzerrten Kationen sind die Verhältnisse im chinoiden $C_6Br_6^+$ -Kation umgekehrt. Anstelle von vier größeren und zwei kleineren, sind es diesmal vier kleinere und zwei größere Winkel.

Die in Abb. 40 gezeigte berechnete Struktur stimmt exakt bei den Winkeln überein. Die Elongation bei den vier C–C-Bindungen wird leicht überschätzt. Für die hypothetische bisallylische Struktur sind die Werte ebenfalls in Abb. 40 dargestellt (kursiv). Die Berechnung des Hexabromradikalkations ergibt, dass die chinoide Geometrie nur 0,26 kJ/mol stabiler ist als die bisallylische. In letzterer findet man erwartungsgemäß nahezu umgekehrte Verhältnisse bezüglich Bindungslängen und -winkeln, denn das SOMO in Abb. 42 ähnelt sehr den SOMOs der zuvor diskutierten einkernigen Kationen.

In Abb. 44 ist das fehlgeordnete $As_2F_{11}^-$ -Anion aus $C_6Br_6^+ As_2F_{11}^-$ komplett dargestellt, wobei eine Orientierung schraffiert gezeichnet ist, damit die Unterscheidung leichter fällt. Die Arsenatome und vier Fluoratome haben in beiden Orientierungen des $As_2F_{11}^-$ -Anions die gleichen Positionen, die restlichen Fluoratome, darunter das verbückende, können

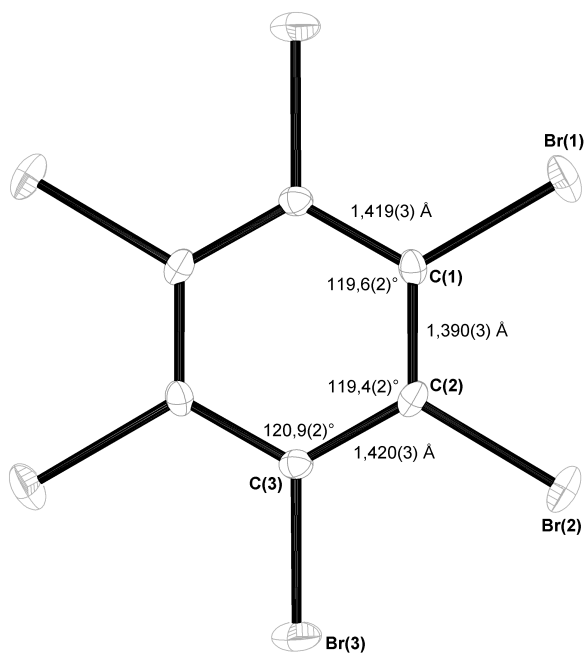


Abbildung 39: Projektion des $C_6Br_6^+$ -Kations aus $C_6Br_6^+As_2F_{11}^-$. Alle Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

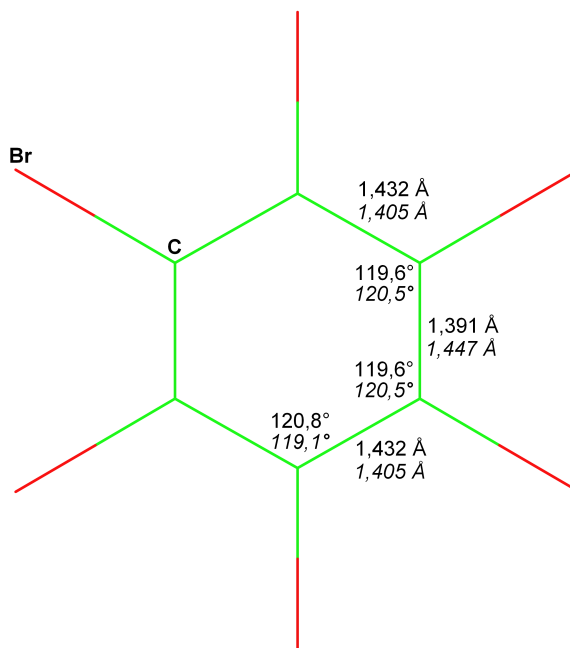


Abbildung 40: Projektion des berechneten (B3LYP/6-311++G(d,p)) $C_6Br_6^+$ -Kations (chinoides Kation). Die jeweils oberen Werte sind aus dem chinoiden, die jeweils unteren, kursiven Werte aus dem bisallylischen Radikalkation.

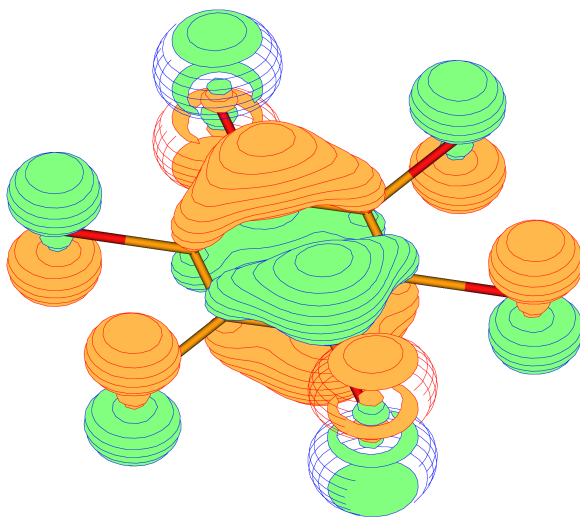


Abbildung 41: Dargestellt ist das SOMO im chinoiden $C_6Br_6^+$. Dies entspricht dem HOMO-1 des bisallylischen $C_6Br_6^+$ und einem HOMO in neutralem C_6Br_6 .

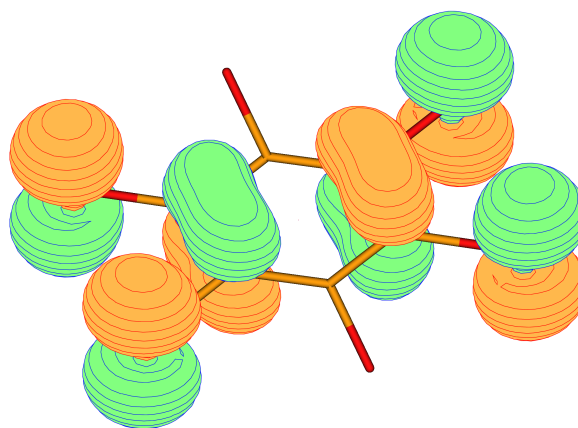


Abbildung 42: Dargestellt ist das HOMO-1 im chinoiden $C_6Br_6^+$. Dies entspricht dem SOMO des bisallylischen $C_6Br_6^+$ und einem HOMO in neutralem C_6Br_6 .

zwei unterschiedliche Positionen einnehmen. Beide Orientierungen treten mit einer Häufigkeit von 50% auf.

Die in Abb. 43 gezeigte Koordinationssphäre des $C_6Br_6^+$ -Kations wird durch zwei dieser fehlgeordneten $As_2F_{11}^-$ -Anionen, jeweils eines oberhalb und unterhalb der Ringebene, gebildet. Zugunsten der Übersichtlichkeit ist jeweils nur eines der fehlgeordneten Anionen dargestellt. Man kann insgesamt vier unterschiedliche Koordinationssphären konstruieren, wobei zwei davon einander völlig identisch sind. Insgesamt gibt es nur zwei unterschiedliche Koordinationsmuster zwischen dem Kation und einem Anion, und beide sind in Abb. 43 dargestellt. Das eine Muster zeigt drei, das andere fünf $C \cdots F$ -Kontakte zwischen Kation und Anion.

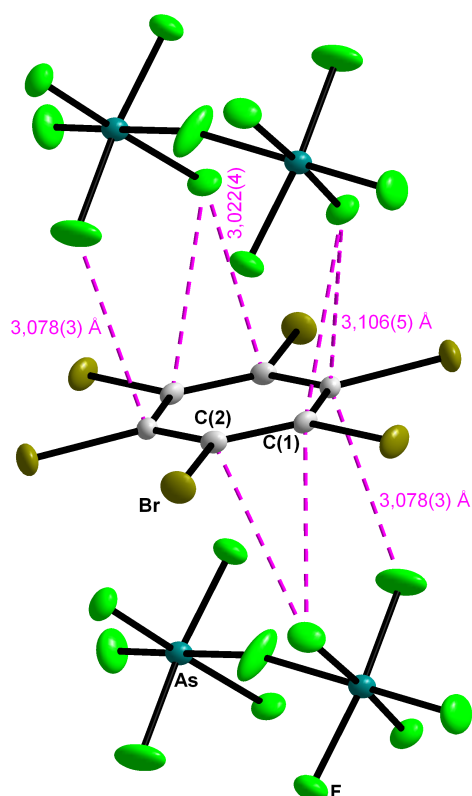


Abbildung 43: Darstellung der Koordinationssphäre des $C_6Br_6^+$ -Kations aus dem $C_6Br_6^+As_2F_{11}^-$. Zur besseren Übersicht wurde jeweils nur eine der beiden Anordnungen der fehlgeordneten $As_2F_{11}^-$ -Anionen dargestellt. Alle Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

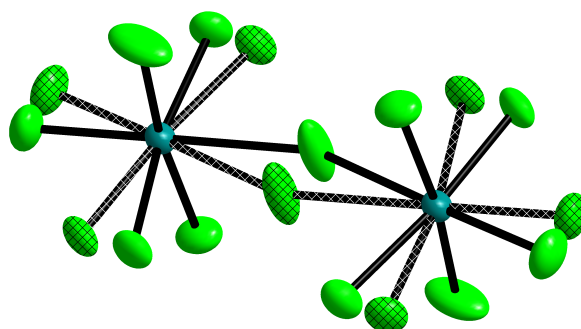


Abbildung 44: Darstellung des fehlgeordneten $As_2F_{11}^-$ -Anions. Zur Unterscheidung sind die Atome und Bindungen einer Anordnung schraffiert dargestellt. Alle Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Der kürzeste $C \cdots F$ -Kontakt ist mit 3,022(4) Å deutlich länger als alle bisherigen Kationen \cdots Anionen-Kontakte. Eine Erklärung dafür kann die geringere Elektronega-

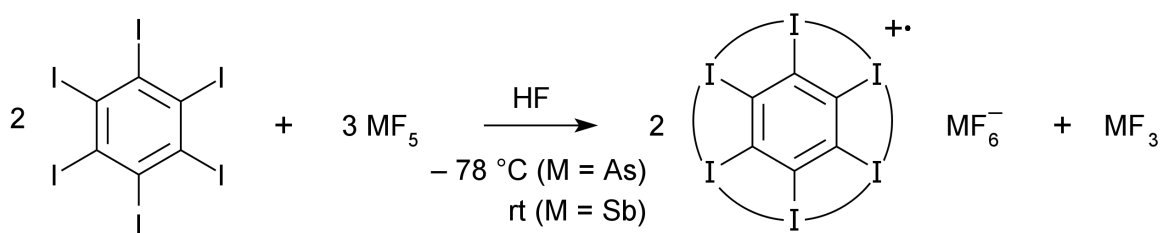
tivität der Bromatome im Vergleich zu Fluoratomen sein. Die Lewis-Acidität des oxidierten Ringsystems ist somit geringer und die Affinität zu den Anionen demnach auch. Desweiteren bewirkt der größere Atomradius der Bromatome eine bessere sterische Abschirmung.

Die beiden kurzen Bindungen (C(1)–C(2)) sind ebenfalls in Abb. 43 zu sehen, und die Kontakte beschränken sich, anders als vielleicht zu erwarten, keineswegs nur auf bestimmte Kohlenstoffatome, sondern sind auf alle Atome verteilt.

2.6.2 Das Hexaiodbenzolradikalkation

2.6.2.1 Darstellung und Eigenschaften von $C_6I_6^{+\bullet}$

C_6I_6 wird durch Behandlung mit AsF_5 bei -78 °C oder SbF_5 bei Raumtemperatur in aHF quantitativ oxidiert (vgl. Reaktionsgleichung 13). Insbesondere bei AsF_5 scheint die Anwesenheit von aHF eine Voraussetzung zu sein, SbF_5 oxidiert auch ohne aHF. Bei Raumtemperatur am Hochvakuum erhält man die Produkte $C_6I_6^{+\bullet}AsF_6^-$ und $C_6I_6^{+\bullet}SbF_6^-$ dann in reiner Form als tiefblaue Pulver. Sie sind unlöslich in aHF und SO_2ClF , aber immerhin etwas löslich in CF_3SO_3H . Sie haben eine ungewöhnlich hohe thermische Stabilität und zeigen keinerlei Zersetzung, wenn man sie für 18 Stunden auf 100 °C erhitzt. Andererseits reagieren sie sehr empfindlich auf gewöhnliche, organische Lösungsmittel, was auch in der Literatur beschrieben ist,^[40] und auch Luftfeuchtigkeit führt innerhalb weniger Minuten zur vollständigen Zersetzung. Die hohe thermische Stabilität kann für die Kristallisation ausgenutzt werden. Löst man die Verbindungen in CF_3SO_3H für wenige Minuten bei 200 °C , dann erhält man beim Abkühlen auf Raumtemperatur tiefblaue Nadeln.



Reaktionsgleichung 13: Oxidation von Hexaiodbenzol mit Metallpentafluoriden.

Der Versuch, $C_6I_6^{+\bullet}AsF_6^-$ zu sublimieren, scheitert an der geringen Flüchtigkeit der Verbindung, die sich dabei unter Bildung von I_2 -Dämpfen und Rückbildung von C_6I_6

zersetzt. Nimmt man den zu ca. 50% zersetzten Rückstand in $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ auf, dann erhält man so Kristalle von $\text{C}_6\text{I}_6^+[\text{H}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]^-$. Offenbar spielt der Austausch der AsF_6^- -Anionen durch CF_3SO_3^- aus der Säure dabei eine Rolle. Allerdings ist dies nicht reproduzierbar, und ist sogar sehr erstaunlich, denn die Kristallisation von $\text{C}_6\text{I}_6^+\text{AsF}_6^-$ erreicht man durch Erhitzen auf $200\text{ }^\circ\text{C}$ in $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.

Der Feststoff gibt bei Raumtemperatur und $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ein sehr breites Signal im ESR-Spektrum.

2.6.2.2 Kristallstruktur und Berechnung von C_6I_6^+

Die Kristalle von $\text{C}_6\text{I}_6^+\text{AsF}_6^-$ und $\text{C}_6\text{I}_6^+\text{SbF}_6^-$ sind isostrukturell und gehören der Raumgruppe $C2/c$ an. Sie haben die monoklinen Elementarzellen $a = 18,20(2)$, $b = 6,696(6)$, $c = 14,56(2)$ Å, $\beta = 109,36(3)^\circ$ und $a = 18,389(2)$, $b = 6,7354(7)$, $c = 14,842(2)$ Å, $\beta = 109,243(5)^\circ$. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Kation und ein halbes Anion. Der Kristall des $\text{C}_6\text{I}_6^+[\text{H}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]^-$ gehört der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit der triklinen Elementarzelle $a = 9,452(7)$, $b = 9,862(6)$, $c = 12,742(9)$ Å, $\alpha = 75,39(2)$, $\beta = 89,76(2)$, $\gamma = 81,92(3)^\circ$ an. Die asymmetrische Einheit enthält ein Kation und ein Anion, sowie ein Trifluormethansulfonsäuremolekül.

Die in Abb. 45 und Abb. 46 gezeigten Projektionen des C_6I_6^+ -Radikalkations zeigen jeweils für alle sechs C–C-Bindungen im Ringsystem vergleichbare Abstände um $1,40$ Å. Die CCC-Winkel sind an allen Kohlenstoffatomen ebenfalls in allen Verbindungen mit 120° identisch. Vergleichbare Werte findet man für neutrales Hexaiodbenzol.^[74] Der C–I-Bindungsabstand variiert in allen drei C_6I_6^+ -Kationen nur leicht im Bereich von $2,080(4)$ – $2,090(6)$ Å (vgl. Abb. 45 und Abb. 46). Im neutralen C_6I_6 ist der C–I-Bindungsabstand mit $2,104(5)$ – $2,114(5)$ Å etwas länger. Die Oxidation führt also zur Verkürzung der C–I-Bindungen, wobei dieser Effekt nur klein ist.

Alle Befunde werden von der berechneten Struktur (vgl. Abb. 48) exakt wiedergegeben, die C–C-Bindungen werden auf $0,01$ Å, und die CCC-Winkel auf 1° genau berechnet. Die C–I-Bindungen werden mit $2,065$ Å leicht unterschätzt, was auf die weiter unten diskutierten Wechselwirkungen zwischen Iodatomen und Anionen zurückgeführt werden kann.

Das C_6I_6^+ -Kation ist das einzige Beispiel, in dem die Oxidation nicht zur Veränderung von C–C-Bindungen am Kohlenstoffgerüst führt. Das in Abb. 47 dargestellte SOMO des C_6I_6^+ -Kations unterscheidet sich deutlich von allen bisher diskutierten MOs. Man könnte es als σ -antibindende Anordnung der In-plane-p-Orbitale der sechs Iodatome interpretieren. Dieses Orbital entspricht auch dem HOMO in neutralem C_6I_6 , denn

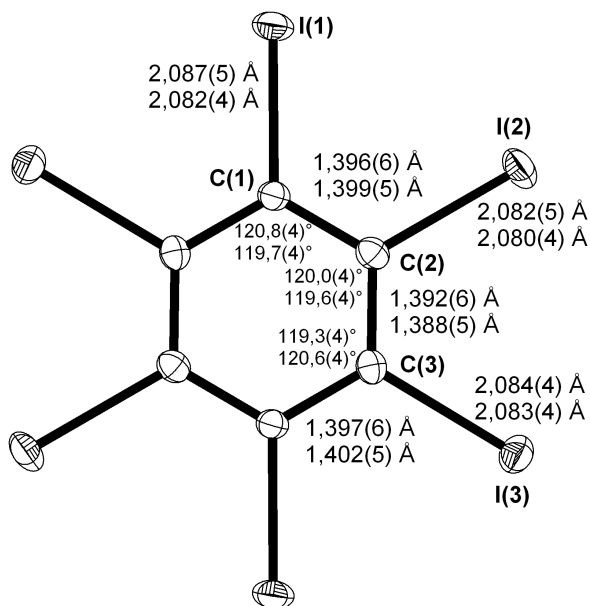


Abbildung 45: Projektion von $C_6I_6^{+}$ in der Blattebene mit Bindungslängen und -winkeln. Jeweils oberer Wert aus $C_6I_6^{+}AsF_6^{-}$ und unterer Wert aus $C_6I_6^{+}SbF_6^{-}$. Alle Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

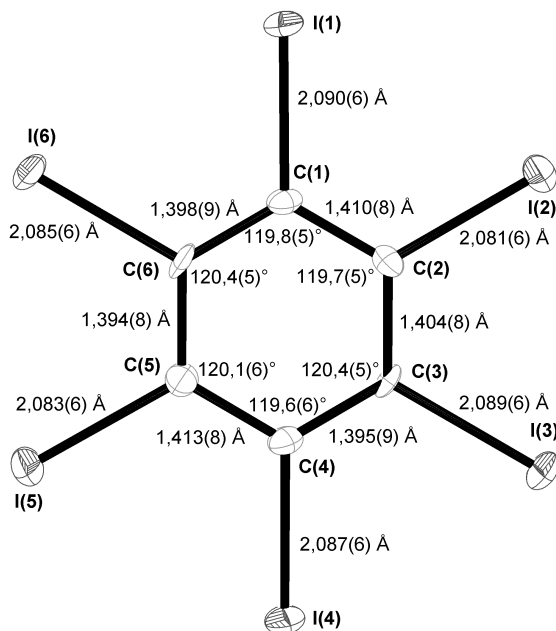


Abbildung 46: Projektion von $C_6I_6^{+}$ aus $C_6I_6^{+}[H(CF_3SO_3)_2]^{-}$ in der Blattebene mit Bindungslängen und -winkeln. Alle Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

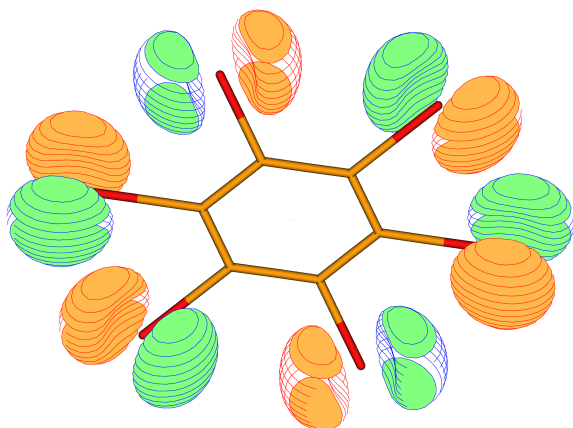


Abbildung 47: Das SOMO des $C_6I_6^{+}$ -Kations. (C: B3LYP/6-311++G(d,p), I: SDB-aug-cc-pVTZ^[75] mit MDF46ECP^[76])

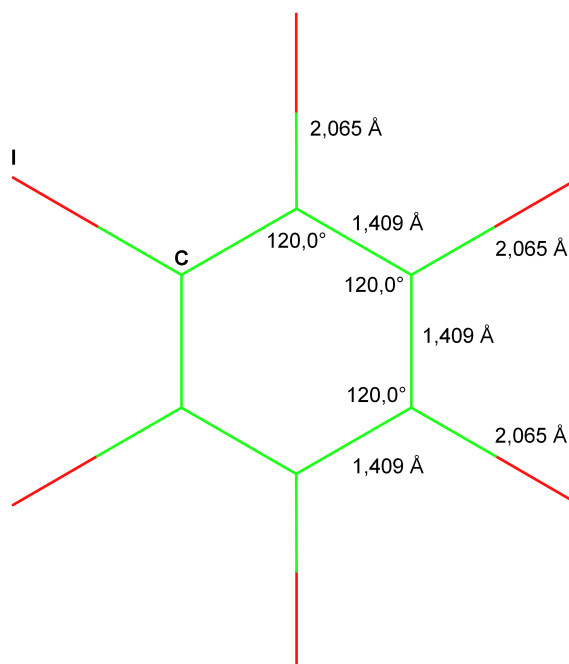


Abbildung 48: Projektion von dem berechneten $C_6I_6^{+}$ -Kation mit Bindungslängen und -winkeln. (B3LYP/6-311++G(d,p))

die antibindende Wechselwirkung an den Iodatomen ist wegen deren Größe besonders ausgeprägt.^[40] Man kann zeigen, dass das entsprechende Orbital in allen Hexahalogenbenzolen mit zunehmender Größe der Atome ($F < Cl < Br < I$) relativ zu den anderen Orbitalen an Energie gewinnt, bis es schließlich im Falle des Hexaiodbenzols energetisch über den π -Orbitalen liegt.^[22] Oxidiert man aus diesem Orbital, dann erwartet man keine Änderungen im Kohlenstoffgerüst, durchaus aber eine Verkürzung der C–I-Bindungen, welche auch gefunden wird.

Der intramolekulare I··I-Abstand im neutralen C_6I_6 liegt gleichmäßig um 3,50 Å.^[74] In den drei Kationen sind die sechs intramolekularen I··I-Kontakte unregelmäßiger, aber unterscheiden sich trotzdem mit 3,444(3)–3,505(3) Å ($C_6I_6^+AsF_6^-$), 3,448(1)–3,500(1) Å ($C_6I_6^+SbF_6^-$), sowie 3,475(2)–3,519(3) Å ($C_6I_6^+[H(CF_3SO_3)_2]^-$) nur wenig.

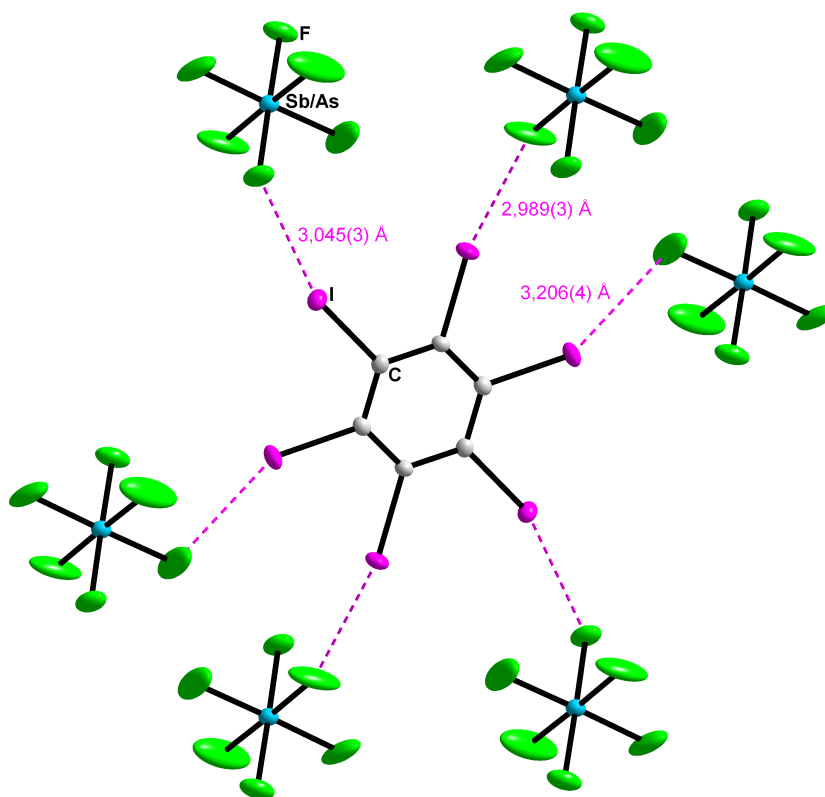


Abbildung 49: Darstellung der Kationen-Anionen-Kontakte in $C_6I_6^+SbF_6^-$. Alle Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die kürzesten Kontakte zwischen Kationen und Anionen bestehen in $C_6I_6^+AsF_6^-$ und $C_6I_6^+SbF_6^-$ zwischen den Iodatomen der Kationen und den Fluoratomen der Anionen (vgl. Abb. 49). Dies ist ein Hinweis darauf, dass der kationische Charakter, im Unterschied zu allen bisher diskutierten Kationen, nicht an den Kohlenstoffatomen, sondern

vorrangig an den Iodatomen lokalisiert ist. Die Abstände sind in beiden Verbindungen von vergleichbarer Größenordnung, wobei der in Abb. 49 gezeigte Abstand mit $2,989(3)$ Å der kürzeste ist. Man sieht zudem, dass jedes Iodatome mit einem eigenen SbF_6^- -Anion wechselwirkt. Die AsF_6^- - bzw. SbF_6^- -Anionen sind ihrerseits über jedes Fluoratom mit sechs Iodatomen verschiedener C_6I_6^+ -Molekülkationen verbunden. Dies weist darauf hin, dass die Ladung symmetrisch über die Iodatome verteilt ist. Diese maximale Vernetzung der Kationen und Anionen untereinander erklärt auch die Unlöslichkeit dieser Spezies.

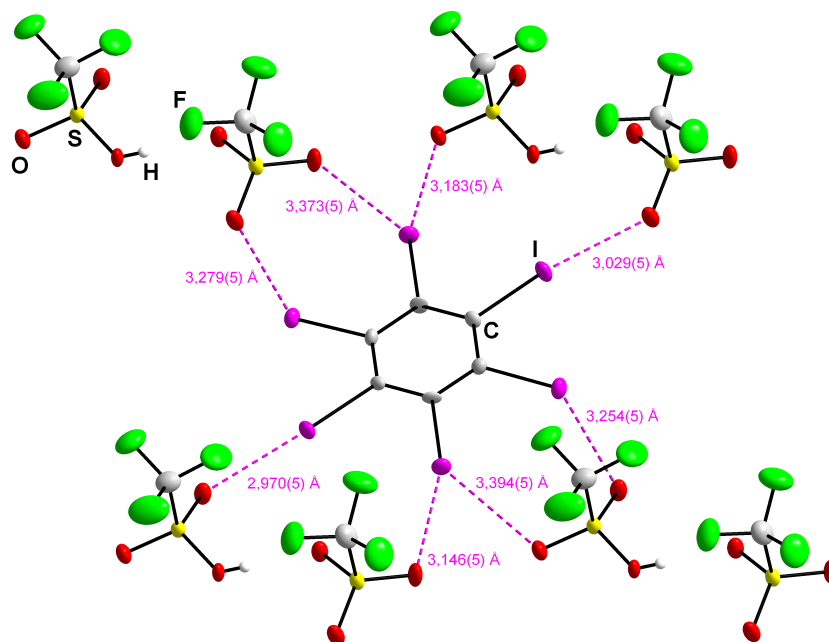


Abbildung 50: Darstellung der Kationen···Anionen-Kontakte in $\text{C}_6\text{I}_6^+[\text{H}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]^-$. Außer für Wasserstoffatome sind alle Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Im $\text{C}_6\text{I}_6^+[\text{H}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]^-$ koordinieren die Triflat-Anionen über die Sauerstoffatome an die Iodatome des Kations (vgl. Abb. 50). Der kürzeste Abstand beträgt $2,970(5)$ Å und ist damit nur unwesentlich kürzer als der kürzeste Abstand in $\text{C}_6\text{I}_6^+\text{SbF}_6^-$. Der schwach koordinierende Charakter des Triflats ist also nicht verloren gegangen.

Es fällt in Abb. 50 auf, dass das Anion immer verpaart mit einer zweiten Triflat-Einheit als $[\text{H}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]^-$ -Assoziat auftritt (vgl. auch Abb. 51). Wasserstoffatome, und insbesondere acide Wasserstoffatome, sind in der Röntgenkristallstrukturanalyse schwer nachzuweisen. Der ungewöhnlich kurze $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstand von nur $2,439(5)$ Å ist aber ein verlässliches Indiz für eine Wasserstoffbrücke, denn es ist unüblich, dass sich zwei Anionen ohne Grund derart nahe kommen. Die S–O-Bindungen der beiden an der Wasserstoffbrückenbindung beteiligten Sauerstoffatome sind außerdem deutlich elongiert ge-

genüber den anderen S–O-Bindungen (siehe Abb. 51). Zusätzlich gelang sogar die Lokalisierung des Wasserstoffatoms. Damit ist klar, dass hier tatsächlich eine Wasserstoffbrücke vorliegt. Diese Erkenntnis ist äußerst wichtig, denn das Verhältnis von Kationen und Anionen ist ein wesentliches Indiz in dieser Kristallstruktur, um den elektronischen Charakter der Kationen richtig zu bestimmen.

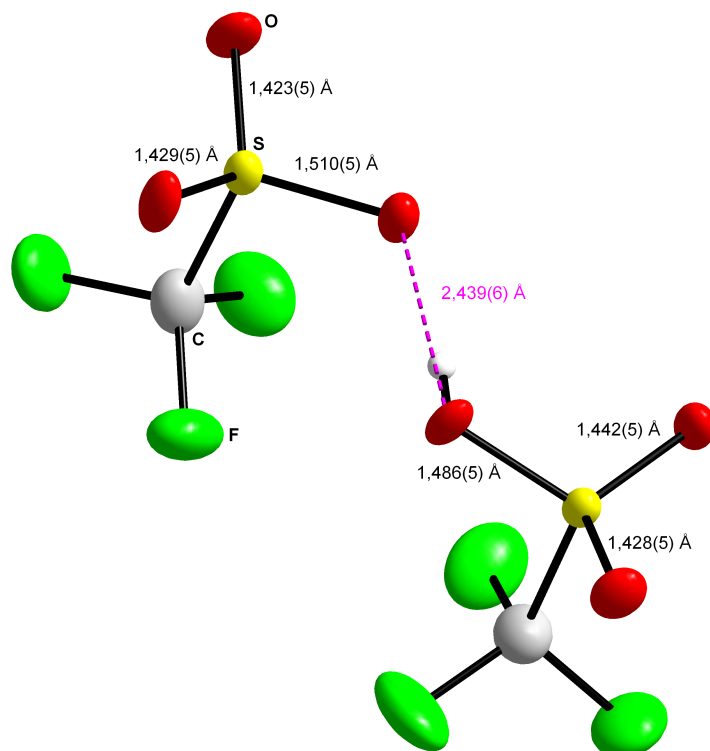


Abbildung 51: Darstellung von $[\text{H}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]^-$ in $\text{C}_6\text{I}_6^+[\text{H}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]^-$. Der violett markierte Abstand ist der O–O-Abstand. Außer für Wasserstoffatome sind alle Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die 1993 von Patel publizierte Kristallstruktur ($P\bar{1}$, $a = 9,83(1)$, $b = 12,70(1)$, $c = 9,454(7)$ Å, $\alpha = 90,16(7)$, $\beta = 97,74(7)$, $\gamma = 75,32(6)^\circ$, $V = 1131(2)$ Å³)^[20] ist identisch mit der Kristallstruktur, die in der vorliegenden Arbeit gefunden wurde ($P\bar{1}$, $a = 9,452(7)$, $b = 9,862(6)$, $c = 12,742(9)$ Å, $\alpha = 75,39(2)$, $\beta = 89,76(2)$, $\gamma = 81,92(3)^\circ$, $V = 1137,3(13)$ Å³). Die von Patel gewählte Beschreibung der triklinen Elementarzelle entspricht nicht der Konvention und erklärt die unterschiedliche Zuordnung der Parameter und die Unterschiedlichkeit zweier Winkel. Dennoch sind beide Elementarzellen miteinander identisch. Interessanterweise beschreibt Patel sogar die Tatsache, dass jeweils eine S–O-Bindung in den Triflat-Anionen deutlich länger ist als die anderen beiden, aber die O···O-Abstände zweier Triflat-Einheiten betrachtet er dagegen nicht. Offensichtlich wurde somit die Wasserstoffbrückenbindung übersehen, sodass er davon ausging das Di-

kation $C_6I_6^{2+}(CF_3SO_3^-)_2$ erhalten zu haben. In Wahrheit erhielt er $C_6I_6^+[H(CF_3SO_3)_2]^-$. Alle weiteren Ausführungen von ihm sowohl bzgl. C-C- und C-I-Bindungen als auch der I...I- und Kationen...Anionen-Kontakte decken sich mit den weiter oben gemachten.

3 Experimenteller Teil

3.1 Arbeitsmethoden und Geräte

Alle Oxidationsreaktionen von aromatischen Spezies wurden in zylindrischen Polyperfluoralkoxyalkan-Reaktionsgefäßen (PFA-Gefäßen) mit Innendurchmessern von 12,0 mm, 6,5 mm oder 3,0 mm und Wanddicken von 1,5 mm, 1,0 mm und 0,5 mm durchgeführt. Gewonnen wird PFA durch Copolymerisation von Tetrafluorethylen und einem Perfluoralkylvinylether und kann von der Firma IFK-Isofluor als Schlauch mit unterschiedlichen Innendurchmessern und Wanddicken bezogen werden. Durch Abteilen eines kurzen Schlauchstücks geeigneter Länge, Ausspülen mit Aceton, einseitigem Verschluss nach lokaler thermischer Behandlung und Ansatz an einen geeigneten Edelstahlstutzen mit Ventil der Firma Hoke, ist das PFA-Reaktionsgefäß vorzubereiten.

Die X-Band ESR-Messungen wurden an einem Bruker ESR-Spektrometer, Modell ER 200 D-SCR, durchgeführt. Für Tieftemperaturmessungen wurde zusätzlich ein ER 4111 Tieftemperaturcontroller eingesetzt. Die ESR-Proben wurden in PFA-Gefäßen mit 3,0 mm Innendurchmesser analog den Reaktionsvorschriften (siehe Abschnitt 3.3 auf Seite 57) im angegebenen Lösungsmittel dargestellt und unter Hochvakuum verschlossen. Dabei wurden stets nur wenige Milligramm der Reaktanden eingesetzt.

Die Einkristalle wurden an einem Bruker SMART 2000 CCD-Diffraktometer mit Mo-K α -Strahlung unter inerten Bedingungen bei -140 °C vermessen. Nach semiempirischer Absorptionskorrektur wurden die Strukturen mit SHELXL^[77] gelöst. Kristallstrukturverfeinerungen wurden in WinGX (Ver. 1.80)^[78] mit SHELXL-97 (WinGX Ver. 97-2)^[77] durchgeführt. Außer den isotrop verfeinerten Wassertstoffatomen, wurden alle anderen Atome anisotrop verfeinert. Details über die Kristallstrukturen befinden sich in Abschnitt 7.2 auf Seite 79 und Tabellen mit allen relevanten Daten der Datenaufnahme und -verfeinerung jeweils im Anschluß an die Beschreibung der Darstellung in Abschnitt 3.3 auf Seite 57. Die graphische Darstellung der Kationenprojektionen wurde mit ORTEP-3 (Ver. 2.02),^[79] alle anderen Kristalldarstellungen mit DIAMOND (Ver. 2.1d)^[80] erzeugt.

Die quantenchemische Behandlung der neutralen sowie der oxidierten Moleküle wurde

mit Gaussian 09^[81] durchgeführt. Dabei wurde die DFT-Methode B3LYP^[82] mit dem in Gaussian 09 für die meisten Atome bereits implementierten triple split valence Basissatz 6-311++G(d,p) eingesetzt. Die B3LYP-Methode in Kombination mit 6-31G*^[53] und 6-31+G(d,p)^[54] wurde bereits auf diese oder verwandte Radikalkationen angewandt und ist deshalb als etabliert zu betrachten.^[54] Iod ist nicht implementiert, weshalb der SDB-aug-cc-pVTZ-Basissatz^[75] mit dem relativistischen MDF46ECP^[76] verwendet wurde.

3.2 Ausgangssubstanzen

Substanz	Herkunft
aHF oder HF	Bayer, einfach destilliert, über BiF_5 aufbewahrt.
AsF_5	Im Arbeitskreis vorhanden.
$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	Merck-Schuchardt, über P_2O_5 destilliert.
1,2,4,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_4$	ABCR.
C_6H_6	Carl Roth.
C_6HF_5	ABCR.
C_7F_8	ABCR.
C_6F_{14}	Im Arbeitskreis vorhanden.
$\text{C}_{12}\text{F}_{10}$	ABCR.
C_6Br_6	Sigma-Aldrich.
C_6I_6	Darstellung nach Mattern. ^[83]
F_2	Solvay-Fluor.
HIO_4 / H_5IO_6	E. Merck.
H_2SO_4 , konz.	Merck.
HSO_3F	Sigma-Aldrich.
KI	Acros Organics.
NH_4F	E. Merck.
Os	ABCR.
OsF_6	Darstellung nach Literatur. ^[84]
O_2AsF_6	Darstellung nach Literatur. ^[6, 9]
$\text{O}_2\text{Sb}_2\text{F}_{11}$	Darstellung nach Literatur. ^[6, 9]
P_2O_5	Sigma-Aldrich
SbF_5	Fluorochem, zweifach destilliert.
SO_2	Vorhanden, über P_2O_5 destilliert.
SO_2Cl_2	Merck-Schuchardt.
SO_2ClF	Darstellung nach Prakash et al. ^[85]

3.3 Darstellungs- und Kristallisationsvorschriften

3.3.1 $C_6HF_5^+AsF_6^-$

600 mg (3,57 mmol) C_6HF_5 werden auf $-48\text{ }^\circ\text{C}$ vorgekühlt. In Portionen von ca. 5 mg werden dann insgesamt 100 mg (0,45 mmol) $O_2^+AsF_6^-$ bei Argon-Gegenstrom hinzugesetzt. Nach jeder Zugabe wird die Reaktionsmischung vorsichtig geschüttelt. Die entstandene grüne Suspension wird danach auf $-35\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und am Hochvakuum zur Trockne eingengt. Man erhält 70 mg (43% bezogen auf O_2AsF_6) eines gelben Pulvers.

Das Produkt zersetzt sich bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von wenigen Minuten. Umkristallisation in 4 ml aHF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ liefert lange gelbe Nadeln nach 24 Std.

ESR (X-Band, SO_2 , $-70\text{ }^\circ\text{C}$): $g = 2,004$; $a_{F(1,5)} \sim a_{F(2,4)} = 26,9\text{ G}$, $a_{F(3)} = 4,8\text{ G}$, $a_H = 1,4\text{ G}$.

Tabelle 5: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $C_6HF_5^+AsF_6^-$

Summenformel	C_6HAsF_{11}	
Farbe	gelb	
Molmasse	356,98	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Einheitszelle	$a = 7.9074(8)\text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 20.547(2)\text{ Å}$	$\beta = 100.461(3)^\circ$.
	$c = 11.7094(11)\text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$1870.9(3)\text{ Å}^3$	
Z	4	
Dichte (berechnet)	2.535 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	3.787 mm^{-1}	
F(000)	1352	
Kristallabmessung	$0,3 \times 0,1 \times 0,1\text{ mm}^3$	
Θ -Bereich	1.98 bis 25.01° .	
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9$, $-21 \leq k \leq 24$, $-13 \leq l \leq 13$	
Anzahl gemessener Reflexe	20157	

Anzahl unabhängiger Reflexe	3290 [R(int) = 0.0450]
Vollständigkeit bis $\Theta = 25.01^\circ$	99.8 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Einschränkungen / Parameter	3290 / 0 / 336
Goodness-of-fit bzgl. F ²	1.048
R-Wert [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0328, wR2 = 0.0711
R-Wert (alle Daten)	R1 = 0.0709, wR2 = 0.0901
Größte Abweichungen	0.498 and -0.501 e.Å ⁻³

3.3.2 1,2,4,5-C₆H₂F₄⁺·SbF₆⁻

60 mg (0,40 mmol) 1,2,4,5-C₆H₂F₄ werden in 4 ml absolutem *n*-Perfluorhexan gelöst und dann werden bei -78 °C portionsweise 200 mg (0,41 mmol) O₂⁺Sb₂F₁₁⁻ in Portionen von ca. 5 mg bei Argon-Gegenstrom hinzugesetzt. Nach jeder Zugabe wird die Reaktionsmischung geschüttelt. Es entsteht eine gelbgrüne Suspension. Die Suspension wird anschließend auf -45 °C erwärmt und kann dann bequem am Hochvakuum zur Trockne eingeeengt werden.

Das Produkt zersetzt sich bei 25 °C sofort. Umkristallisation bei -78 °C in 2 ml aHF führt zu grünen Kristallen nach einer Woche.

ESR (X-Band, SO₂, -70 °C): $g = 2,004$; $a_F = 25,6$ G, $a_H = 1,0$ G.

Tabelle 6: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 1,2,4,5-C₆H₂F₄⁺·SbF₆⁻

Summenformel	C ₁₂ H ₅ F ₂₁ Sb ₂	
Farbe	grün	
Molmasse	791,64	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Einheitszelle	$a = 8.0529(18)$ Å	$\alpha = 99.327(11)^\circ$.
	$b = 10.202(3)$ Å	$\beta = 98.283(12)^\circ$.
	$c = 12.733(4)$ Å	$\gamma = 93.269(13)^\circ$.
Volumen	1018.0(5) Å ³	

Z	2
Dichte (berechnet)	2.583 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.841 mm ⁻¹
F(000)	736
Kristallabmessung	0,15 x 0,14 x 0,05 mm ³
Θ-Bereich	2.03 bis 37.49°.
Indexbereich	-13<=h<=13, -13<=k<=17, -21<=l<=21
Anzahl gemessener Reflexe	40836
Anzahl unabhängiger Reflexe	10086 [R(int) = 0.0251]
Vollständigkeit bis Θ = 37.49°	94.2 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Einschränkungen / Parameter	10086 / 0 / 336
Goodness-of-fit bzgl. F ²	1099
R-Wert [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0260, wR2 = 0.0535
R-Wert (alle Daten)	R1 = 0.0369, wR2 = 0.0571
Größte Abweichungen	1.650 and -0.644 e.Å ⁻³

3.3.3 1,2,4,5-C₆H₂F₄

Man erhält farblose große Kristalle von neutralem 1,2,4,5-C₆H₂F₄ zwanglos aus aHF-Lösungen in denen sich das 1,2,4,5-C₆H₂F₄⁺-Kation zersetzt hat.

Tabelle 7: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 1,2,4,5-C₆H₂F₄

Summenformel	C ₆ H ₂ F ₄	
Farbe	farblos	
Molmasse	150,08	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Einheitszelle	a = 4.4801(11) Å	α = 90°.
	b = 10.2512(19) Å	β = 107.99(3)°.
	c = 6.3011(16) Å	γ = 90°.

Volumen	275.25(11) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.811 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.201 mm ⁻¹
F(000)	148
Kristallabmessung	0,2 x 0,2 x 0,2 mm ³
Θ-Bereich	3.94 bis 42.60°.
Indexbereich	-8<=h<=7, -18<=k<=19, - 8<=l<=11
Anzahl gemessener Reflexe	10191
Anzahl unabhängiger Reflexe	1948 [R(int) = 0.0177]
Vollständigkeit bis Θ = 42.60°	97.9 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Einschränkungen /	1948 / 0 / 50
Parameter	
Goodness-of-fit bzgl. F ²	1.127
R-Wert [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0435, wR2 = 0.1234
R-Wert (alle Daten)	R1 = 0.0537, wR2 = 0.1310
Größte Abweichungen	0.642 and -0.242 e.Å ⁻³

3.3.4 C₇F₈⁺·SbF₆⁻·C₇F₈

Zu 500 mg (2,12 mmol) Octafluortoluol werden bei -78 °C und Argon-Gegenstrom portionsweise 110 mg (0,23 mmol) O₂⁺Sb₂F₁₁⁻ in Portionen von ca. 5 mg zugesetzt. Die Reaktionsmischung nimmt dabei eine rotbraune Färbung an. Nachdem die Zugabe beendet ist, wird die Mischung auf -40 °C erwärmt und die flüchtigen Bestandteil für 90 min am Hochvakuum entfernt. Man erhält das Produkt als gelbes Pulver.

Das Produkt kann in 700 mg aHF gelöst und bei -78 °C kristallisiert werden. Nach 1–4 Tagen werden tiefgrüne Kristalle erhalten.

Tabelle 8: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von C₇F₈⁺·SbF₆⁻·C₇F₈

Summenformel	C ₂₁ F ₃₆ Sb ₂
Farbe	grün
Molmasse	1179,71
Temperatur	133(2) K

Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1$	
Einheitszelle	a = 8.3521(11) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 12.8011(17) Å	$\beta = 101.428(4)^\circ$.
	c = 14.758(2) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	1546.6(4) Å ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	2.533 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.983 mm ⁻¹	
F(000)	1104	
Θ -Bereich	1.41 bis 35.02°.	
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 13, -20 ≤ k ≤ 17, -23 ≤ l ≤ 23	
Anzahl gemessener Reflexe	58952	
Anzahl unabhängiger Reflexe	12524 [R(int) = 0.0204]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 35.02^\circ$	99.7 %	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	12524 / 1 / 532	
Goodness-of-fit bzgl. F ²	1043	
R-Wert [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0250, wR2 = 0.0627	
R-Wert (alle Daten)	R1 = 0.0273, wR2 = 0.0642	
Absolute structure parameter	-0.033(10)	
Größte Abweichungen	1.547 and -1.065 e.Å ⁻³	

3.3.5 C₇F₈⁺·Sb₂F₁₁⁻

Es werden 50 mg (0,21 mmol) Octafluortoluol und 100 mg (0,21 mmol) O₂⁺Sb₂F₁₁⁻ bei -196 °C im evakuierten Reaktionsgefäß zusammengegeben. Es findet keine Reaktion statt. Es werden 350 mg aHF aufkondensiert. Die Reaktionsmischung wird dann auf -78 °C erwärmt, bis sich die Reaktionsmischung verflüssigt hat. Sie wird anschließend schrittweise für je 10 min auf -60 °C, -50 °C und schließlich auf -40 °C erwärmt. Es bildet sich dabei eine leuchtend grüne Lösung, welche dann für 45 min auf -20 °C gebracht

wird. Anschließend wird bei -78 °C kristallisiert. Nach einer Woche erhält man fahlgrüne plättchenförmige Kristalle des Produkts.

ESR (X-Band, SO_2 , -40 °C): $g = 2,004$; $a_{\text{F}(1,5)} \sim a_{\text{F}(2,4)} = 25,7\text{ G}$, $a_{\text{F}(3)} = 5,1\text{ G}$.

Tabelle 9: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $\text{C}_7\text{F}_8^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$

Summenformel	$\text{C}_7\text{F}_{19}\text{Sb}_2$	
Farbe	blasgrün	
Molmasse	688,57	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Einheitszelle	$a = 9.062(3)\text{ Å}$ $b = 13.705(5)\text{ Å}$ $c = 12.390(4)\text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$. $\beta = 96.313(13)^\circ$. $\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$1529.3(8)\text{ Å}^3$	
Z	4	
Dichte (berechnet)	2.991 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	3.740 mm^{-1}	
F(000)	1260	
Kristallabmessung	$0,2 \times 0,2 \times 0,03\text{ mm}^3$	
Θ -Bereich	2.22 bis 35.01° .	
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 14$, $-20 \leq k \leq 22$, $-19 \leq l \leq 19$	
Anzahl gemessener Reflexe	45198	
Anzahl unabhängiger Reflexe	6707 [R(int) = 0.0336]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 35.01^\circ$	99.5 %	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten / Einschränkungen / Parameter	6707 / 0 / 253	
Goodness-of-fit bzgl. F^2	1090	
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0271$, $wR2 = 0.0610$	
R-Wert (alle Daten)	$R1 = 0.0350$, $wR2 = 0.0646$	

Größte Abweichungen 1.888 and -0.847 e.Å⁻³

3.3.6 C₈F₁₀⁺Sb₂F₁₁⁻

Es werden 60 mg (0,21 mmol) *p*-C₈F₁₀ vorgelegt und 260 mg (1,20 mmol) SbF₅ bei Raumtemperatur so zugesetzt, dass beide Substrate nicht miteinander in Kontakt kommen. Es wird evakuiert und dann bei -196 °C 0,4 ml aHF aufkondensiert. Anschließend wird alles bei -78 °C äquilibriert. Es werden dann zügig bei -196 °C 100 mg (0,21 mmol) O₂⁺Sb₂F₁₁⁻ zugesetzt und dann evakuiert. Die Evakuierung wird beendet und die Mischung für 20 min auf -78 °C erwärmt, was zur Bildung einer violetten Lösung führt. Die Mischung wird für 20 min auf -45 °C gebracht und schließlich für 10 min auf -10 °C erwärmt, was zur Bildung einer türkisfarbenen Lösung führt.

Die Kristallisation von großen, grünen Einkristallen gelingt bei -78 °C.

ESR (X-Band, SO₂, -40 °C): $g = 2,004$; $a_{F(1,2,4,5)} = 25,3$ G.

Tabelle 10: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von C₈F₁₀⁺Sb₂F₁₁⁻

Summenformel	C ₈ F ₂₁ Sb ₂	
Farbe	grün	
Molmasse	738,58	
Temperatur	98(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Einheitszelle	$a = 8.656(3)$ Å	$\alpha = 102.19(2)^\circ$.
	$b = 9.973(3)$ Å	$\beta = 95.55(3)^\circ$.
	$c = 10.247(5)$ Å	$\gamma = 97.96(3)^\circ$.
Volumen	849.1(5) Å ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	2.889 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	3.395 mm ⁻¹	
F(000)	678	
Θ-Bereich	2.05 bis 42.98°.	
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 16, -19 ≤ k ≤ 18, -19 ≤ l ≤ 19	
Anzahl gemessener Reflexe	39831	

Anzahl unabhängiger Reflexe	11580 [R(int) = 0.0149]
Vollständigkeit bis $\Theta = 42.98^\circ$	92.1 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F2
Daten / Einschränkungen / Parameter	11580 / 0 / 281
Goodness-of-fit bzgl. F2	1.080
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0162, wR2 = 0.0420
R-Wert (alle Daten)	R1 = 0.0185, wR2 = 0.0429
Extinktionskoeffizient	0.0058(2)
Größte Abweichungen	0.990 and -1.223 e.Å ⁻³

3.3.7 $C_{12}F_{10}^+Sb_3F_{16}^-$

34 mg (0,10 mmol) gemörseretes Decafluorbiphenyl werden bei Raumtemperatur mit 265 mg (1,22 mmol) SbF_5 versetzt. In eine PFA-Vorlage werden 50 mg (0,11 mmol) $O_2^+Sb_2F_{11}^-$ gegeben und der Reaktionsmischung zugefügt, sodass es keinen Kontakt zu den anderen beiden Reaktanden hat. Es werden anschließend 800 mg SO_2ClF aufkondensiert und dann auf $-78^\circ C$ erwärmt. Sobald sich das SO_2ClF verflüssigt, kommt es zur Reaktion zwischen den Komponenten. Im Abstand von wenigen Minuten sollte die Mischung vorsichtig geschüttelt werden. Es bildet sich eine grüne Lösung. Zu kräftiges Schütteln führt zur Zersetzung der Reaktionsmischung unter Bildung einer braunen Mischung. Sobald keine Gasbildung mehr beobachtet werden kann, ist die Reaktion beendet und es hat sich eine tiefgrüne Lösung gebildet.

Bei $-78^\circ C$ kristallisieren aus dieser Lösung schon nach einem Tag kleine grüne Nadelchen. Nach 3 Wochen haben sich für die Vermessung geeignet große Nadeln gebildet. Diese Nadeln sind sehr temperaturempfindlich.

ESR (X-Band, SO_2/SbF_5 , $-70^\circ C$): $g = 2,004$; $a_{F(2,2',6,6')} \sim a_{F(3,3',5,5')} = 7,7$ G.

Tabelle 11: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $C_{12}F_{10}^+Sb_3F_{16}^-$

Summenformel	$C_{12}Cl_2F_{28}O_4S_2Sb_3$
Farbe	grün
Molmasse	1240,37
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å

Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Einheitszelle	$a = 8.700(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 96.755(5)^\circ$.
	$b = 24.235(6) \text{ \AA}$	$\beta = 90.373(5)^\circ$.
	$c = 29.160(7) \text{ \AA}$	$\gamma = 90.953(5)^\circ$.
Volumen	$6105(3) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Dichte (berechnet)	2.699 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	3.144 mm^{-1}	
F(000)	4600	
Kristallabmessung	$0,4 \times 0,1 \times 0,02 \text{ mm}^3$	
Θ -Bereich	0.70 bis 30.54° .	
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 12, -34 \leq k \leq 32,$ $-41 \leq l \leq 41$	
Anzahl gemessener Reflexe	98677	
Anzahl unabhängiger Reflexe	36298 [R(int) = 0.0351]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 30.54^\circ$	97.0 %	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten / Einschränkungen / Parameter	36298 / 0 / 1837	
Goodness-of-fit bzgl. F^2	1066	
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0438, wR2 = 0.0879	
R-Wert (alle Daten)	R1 = 0.0747, wR2 = 0.0988	
Größte Abweichungen	2.699 and $-1.827 \text{ e.\AA}^{-3}$	

3.3.8 $\text{C}_6\text{Br}_6^+ \cdot \text{As}_2\text{F}_{11}^-$

Es werden 75 mg (0,75 mmol) HSO_3F vorgelegt und bei -78°C unter Ar-Atmosphäre 100 mg (0,45 mmol) $\text{O}_2^+\text{AsF}_6^-$ zügig zugesetzt. Die Mischung wird für einige Minuten bei Raumtemperatur gehalten bis keine Gasbildung mehr beobachtet wird. Dann werden bei -78°C zügig 125 mg (0,23 mmol) C_6Br_6 zugesetzt. Es werden 0,5 ml SO_2ClF aufkonzentriert. Die Mischung wird dann für exakt 70 s in ein EtOH-Bad mit Raumtemperatur gehalten, die sich dabei tiefgrün färbt. Danach wird sie auf -78°C gebracht. Das Produkt tritt quantitativ in Form eines tiefgrünen Nd auf.

Das Produkt zersetzt sich bei Raumtemperatur im Verlauf von mehreren Tagen. Zur Kristallisation wird die Mischung bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 24 h gelöst. Dann wird sie für je 24 h auf $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, dann für je 48 h auf $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ gebracht. Bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden große schwarze Nadeln erhalten.

Tabelle 12: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $\text{C}_6\text{Br}_6^{+}\text{As}_2\text{F}_{11}^{-}$

Summenformel	$\text{C}_6\text{As}_2\text{Br}_6\text{F}_{11}$	
Molmasse	910,32	
Temperatur	98(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Einheitszelle	$a = 7.871(3)\text{ Å}$ $b = 8.339(2)\text{ Å}$ $c = 8.707(3)\text{ Å}$	$\alpha = 104.459(13)^{\circ}$. $\beta = 103.602(13)^{\circ}$. $\gamma = 117.275(14)^{\circ}$.
Volumen	$449.5(2)\text{ Å}^3$	
Z	2	
Dichte (berechnet)	6.586 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	34.272 mm^{-1}	
F(000)	804	
Θ -Bereich	2.64 bis 37.52° .	
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 9$, $-14 \leq k \leq 11$, $-13 \leq l \leq 14$	
Anzahl gemessener Reflexe	13358	
Anzahl unabhängiger Reflexe	4126 [R(int) = 0.0221]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 37.52^{\circ}$	86.9 %	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten / Einschränkungen / Parameter	4126 / 0 / 145	
Goodness-of-fit bzgl. F^2	1.052	
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0268, wR2 = 0.0590	
R-Wert (alle Daten)	R1 = 0.0387, wR2 = 0.0626	
Größte Abweichungen	1.453 and -1.310 e.Å^{-3}	

3.3.9 $C_6I_6^+AsF_6^-$

4,0 g (23,5 mmol) AsF_5 , 1,0 g (1,20 mmol) C_6I_6 und 1,3 ml aHF läßt man solange bei -78 °C reagieren, bis sich das tiefblaue, unlösliche Produkt gebildet hat. Das Produkt wird anschließend am Hochvakuum getrocknet und rein in quantitativer Ausbeute erhalten.

Das Produkt ist bei Raumtemperatur unter inerten Bedingungen unbegrenzt stabil. An der Luft zersetzt es sich innerhalb von 10 min. Zur Kristallisation werden 20 mg Produkt in 2 ml CF_3SO_3H für 5 min bei 200 °C gelöst und dann langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält so nadelförmige tiefblaue Kristalle.

ESR (X-Band, Feststoff, -196 oder 25 °C): Sehr breites Signal.

Tabelle 13: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $C_6I_6^+AsF_6^-$

Summenformel	$C_6AsF_6I_6$	
Farbe	tiefblau	
Molmasse	1022,38	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$C2/c$	
Einheitszelle	$a = 18.202(14)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 6.696(6)$ Å	$\beta = 109.36(2)^\circ$.
	$c = 14.562(13)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$1674(3)$ Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	4.056 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	13.133 mm ⁻¹	
F(000)	1764	
Kristallabmessung	$0,15 \times 0,04 \times 0,01$ mm ³	
Θ -Bereich	2.37 bis 30.55° .	
Indexbereich	$-22 \leq h \leq 25$, $-9 \leq k \leq 9$, - $20 \leq l \leq 20$	
Anzahl gemessener Reflexe	9721	
Anzahl unabhängiger Reflexe	2559 [R(int) = 0.0291]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 30.55^\circ$	99.6 %	

Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Einschränkungen / Parameter	2559 / 0 / 87
Goodness-of-fit bzgl. F ²	1051
R-Wert [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0248, wR2 = 0.0474
R-Wert (alle Daten)	R1 = 0.0354, wR2 = 0.0496
Größte Abweichungen	1.090 and -1.217 e.Å ⁻³

3.3.10 C₆I₆⁺·SbF₆⁻

0,42 g (1,94 mmol) SbF₅, 0,50 g (0,60 mmol) C₆I₆ und 2 ml aHF läßt man solange bei Raumtemperatur reagieren, bis sich das tiefblaue, unlösliche Produkt gebildet hat. Es wird anschließend am Hochvakuum getrocknet und rein in quantitativer Ausbeute erhalten.

Das Produkt ist bei Raumtemperatur unter inerten Bedingungen unbegrenzt stabil. An der Luft zersetzt es sich innerhalb von 10 min. Zur Kristallisation werden 20 mg Produkt in 2 ml CF₃SO₃H für 5 min bei 200 °C gelöst und dann langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält so nadelförmige tiefblaue Kristalle.

ESR (X-Band, Feststoff, -196 oder 25 °C): Sehr breites Signal.

Tabelle 14: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von C₆I₆⁺·SbF₆⁻

Summenformel	C ₆ F ₆ I ₆ Sb	
Farbe	tiefblau	
Molmasse	1069,21	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Einheitszelle	a = 18.3885(18) Å	α = 90°.
	b = 6.7354(7) Å	β = 109.243(5)°.
	c = 14.8416(17) Å	γ = 90°.
Volumen	1735.5(3) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	4.092 Mg/m ³	

Absorptionskoeffizient	12.303 mm ⁻¹
F(000)	1836
Kristallabmessung	0,3 x 0,05 x 0,01 mm ³
Θ-Bereich	2.35 bis 30.54°.
Indexbereich	-23<=h<=26, -9<=k<=9, - 21<=l<=19
Anzahl gemessener Reflexe	13522
Anzahl unabhängiger Reflexe	2627 [R(int) = 0.0283]
Vollständigkeit bis Θ = 30.54°	98.6 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Einschränkungen / Parameter	2627 / 0 / 87
Goodness-of-fit bzgl. F ²	1060
R-Wert [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0224, wR2 = 0.0456
R-Wert (alle Daten)	R1 = 0.0292, wR2 = 0.0475
Größte Abweichungen	1.133 and -0.755 e.Å ⁻³

3.3.11 C₆I₆⁺[H(CF₃SO₃)₂]⁻

Der Versuch 120 mg C₆I₆⁺AsF₆⁻ im Hochvakuum zu sublimieren, führt zur langsamen Zersetzung des Salzes zu C₆I₆, I₂, und weiteren Zersetzungsprodukten. Eine Sublimation findet nicht statt. Nachdem ca. die halbe Menge des Substrates zersetzt ist, wird die Apparatur auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Rückstand wird mit etwas CF₃SO₃H versetzt, um intaktes Substrat zu lösen. Nach zwei Tagen bei Raumtemperatur findet man tiefblaue Kristalle des C₆I₆⁺[H(CF₃SO₃)₂]⁻.

Tabelle 15: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von C₆I₆⁺[H(CF₃SO₃)₂]⁻

Summenformel	C ₈ HF ₆ I ₆ O ₆ S ₂
Farbe	tiefblau
Molmasse	1132,61
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Einheitszelle	a = 9.452(7) Å α = 75.394(19)°.

	$b = 9.862(5) \text{ \AA}$	$\beta = 89.763(16)^\circ$.
	$c = 12.742(9) \text{ \AA}$	$\gamma = 81.92(3)^\circ$.
Volumen	$1137.3(13) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Dichte (berechnet)	3.307 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	8.448 mm^{-1}	
F(000)	1002	
Kristallabmessung	$0,3 \times 0,05 \times 0,01 \text{ mm}^3$	
Θ -Bereich	1.65 bis 26.98° .	
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12, -12 \leq k \leq 12,$ $-16 \leq l \leq 12$	
Anzahl gemessener Reflexe	14319	
Anzahl unabhängiger Reflexe	4935 [R(int) = 0.0387]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 26.98^\circ$	99.4 %	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten / Einschränkungen /	4935 / 0 / 256	
Parameter		
Goodness-of-fit bzgl. F^2	1044	
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0321, wR2 = 0.0710	
R-Wert (alle Daten)	R1 = 0.0481, wR2 = 0.0772	
Größte Abweichungen	1.613 and $-1.132 \text{ e.\AA}^{-3}$	

3.3.12 C_6I_6

Darstellung nach Mattern.^[83]

Es werden 40 ml konz. H_2SO_4 vorgelegt und im Eisbad gekühlt. Es werden 8,35 g (50,3 mmol) KI, dann 3,82 g (18,7 mmol) H_5IO_6 und schließlich 0,5 ml (5,64 mmol) Benzol zugegeben. Diese Mischung wird 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird sie für 14 h bei $100^\circ C$ refluxiert. Die dabei entstehende orange gefärbte Suspension wird auf Eis gegeben. Danach wird die Mischung filtriert und der Rückstand in Methanol suspendiert und filtriert. Er wird dann in 30 ml heißem THF suspendiert und filtriert. Er enthält viel Wasser und wird nun bei Raumtemperatur, dann bei $100^\circ C$ und schließlich für kurze Zeit bei $130^\circ C$ am Hochvakuum getrocknet. Man erhält 2,88 g (62% bezogen auf Benzol) des reinen, orangefarbenen Produkts.

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz): δ (ppm) = 122,2. (Lit. 121,4)^[83]

Elementaranalyse: (%) gef. C: 8,4, ber. C: 8,6. (Lit. gef. C: 8,77)^[83]

3.3.13 $\text{O}_2^+\text{AsF}_6^-$

Darstellung aus der Literatur bekannt.^[6, 9]

Ein Glaskolben mit einem Volumen von ca. 4 l wird mit gasförmigen O_2 , AsF_5 und F_2 im Verhältnis 2:2:1 befüllt (Gesamtdruck, 1 bar). Dabei werden 21,5 g (127 mmol) AsF_5 eingesetzt. Diese Mischung wird 7 Tage mit UV-Licht einer Hg-Lampe bestrahlt. Es entsteht ein farbloser, pulverförmiger Niederschlag. Es werden alle flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum entfernt. Man erhält 13 g (46% bezogen auf AsF_5) des reinen Produkts.

3.3.14 $\text{O}_2^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$

Darstellung aus der Literatur bekannt.^[6, 9]

Ein Glaskolben mit einem Volumen von ca. 4 l wird zuerst mit 9,8 g (45,2 mmol) SbF_5 beladen und dann mit gasförmigen O_2 und F_2 im Verhältnis 1:1 befüllt (Gesamtdruck, 1 bar). Diese Mischung wird 8 Tage mit UV-Licht einer Hg-Lampe bestrahlt. Es entsteht ein farbloser, pulverförmiger Niederschlag. Es werden alle flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum entfernt. Man erhält 7 g (64% bezogen auf SbF_5) des reinen Produkts.

3.3.15 SO_2ClF

Darstellung nach Prakash et al.^[85] als ca. fünffacher Ansatz.

Es wird ein 500-ml-Dreihalskolben mit Ar-Zugang, Tropftrichter und Rückflußkühler vorbereitet. An den Rückflußkühler werden zwei Kühlfallen ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) angeschlossen, die von einem Blasenähler, vorzugsweise mit Rückschlagventil, abgeschlossen werden. Es werden 41 g (1,21 mol) NH_4F unter Ar-Gegenstrom in 150 ml (1,86 mol) SO_2Cl_2 suspendiert. Unter starkem Rühren werden 55 ml (0,71 mol) Trifluoressigsäure per Tropftrichter vorsichtig zugesetzt. Nach der Zugabe der Trifluoressigsäure befindet sich etwas Produkt in der vorderen Kühlfalle. Die Reaktionsmischung wird dann für 20 min auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Beide Fraktionen werden durch Kondensation ($-30\text{ }^\circ\text{C}/-196\text{ }^\circ\text{C}$) vereint, mit Quecksilber dehalogeniert und in eine Druckgasflasche kondensiert. Man erhält 70 g (84% bezogen auf Trifluoressigsäure) des puren Produkts.

^{19}F -NMR (376 MHz): δ (ppm) = 99,6. (Lit. 100,7)^[85]

4 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zahlreiche halogenierte Aromaten mit sehr starken Oxidationsmitteln ($\text{O}_2^+\text{AsF}_6^-$, $\text{O}_2^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$, SbF_5 , $\text{FO}_2\text{SO}-\text{OSO}_2\text{F}$) zu den entsprechenden Radikalkationen oxidiert.

Es wurden erstmals die Kristallstrukturen der Radikalkationen des Pentafluorbenzols ($\text{C}_6\text{HF}_5^+\text{AsF}_6^-$), 1,2,4,5-Tetrafluorbenzols ($1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4^+\text{SbF}_6^-$), Octafluortoluols ($\text{C}_7\text{F}_8^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ und $\text{C}_7\text{F}_8^+\text{SbF}_6^- \cdot \text{C}_7\text{F}_8$), *p*-Decafluorxylois ($\text{C}_8\text{F}_{10}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$), Decafluorbiphenyls ($\text{C}_{12}\text{F}_{10}^+\text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$), Hexabrombenzols ($\text{C}_6\text{Br}_6^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$) und schließlich des Hexaiodbenzols ($\text{C}_6\text{I}_6^+\text{AsF}_6^-$, $\text{C}_6\text{I}_6^+\text{SbF}_6^-$ und $\text{C}_6\text{I}_6^+[\text{H}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]^-$) durch Einkristallstrukturanalyse bestimmt. Zusätzlich wurden alle Radikalkationen ESR-spektroskopisch untersucht.

Die bemerkenswerteste Veränderung im Pentafluorbenzolradikalkation C_6HF_5^+ , 1,2,4,5-Tetrafluorbenzolradikalkation $1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4^+$, Octafluortoluolradikalkation C_7F_8^+ und *p*-Decafluorxyloisradikalkation $\text{C}_8\text{F}_{10}^+$, ist eine deutliche Bindungsverlängerung zweier C–C-Bindungen am Kohlenstoffgerüst um 0,05–0,07 Å.

Das Decafluorbiphenylradikalkation $\text{C}_{12}\text{F}_{10}^+$ planarisiert sich um etwa 20° gegenüber dem neutralen Decafluorbiphenyl und zeigt eine einzigartige Bindungsverkürzung an der zentralen C–C-Bindung.

Beim Hexabrombenzolradikalkation C_6Br_6^+ sind vier C–C-Bindungen, anstelle von nur zweien, elongiert.

Das Hexaiodbenzolradikalkation C_6I_6^+ zeigt keine Änderungen am Kohlenstoffgerüst gegenüber der neutralen Spezies. Es gibt bemerkenswerte Kationen···Anionen-Kontakte an den Iodatomen. In allen Fällen verkürzen sich die C–Halogen-Bindungen in den Radikalkationen.

Alle Befunde wurden durch quantenchemische Berechnungen (B3LYP/6–311++G(d,p) bzw. SDB-aug-cc-pVTZ/MDF46ECP für Iod) überprüft und bestätigt. Durch die Oxidation werden bestimmte π -MOs geschwächt, so dass es zur Bindungselongation kommt. Nur im Falle des Hexaiodbenzols wird an den Iodatomen oxidiert, so dass der strukturelle Einfluß auf das Kohlenstoffgerüst gering ist.

5 Abstract

Many halogenated aromatic molecules have been converted into the corresponding radical cations by very strong oxidizers ($\text{O}_2^+\text{AsF}_6^-$, $\text{O}_2^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$, SbF_5 , $\text{FO}_2\text{SO}-\text{OSO}_2\text{F}$).

For the first time the crystal structures of the radical cations of pentafluorobenzene ($\text{C}_6\text{HF}_5^+\text{AsF}_6^-$), 1,2,4,5-tetrafluorobenzene ($1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4^+\text{SbF}_6^-$), octafluorotoluene ($\text{C}_7\text{F}_8^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ and $\text{C}_7\text{F}_8^+\text{SbF}_6^- \cdot \text{C}_7\text{F}_8$), *p*-decafluoroxylene ($\text{C}_8\text{F}_{10}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$), decafluorobiphenyl ($\text{C}_{12}\text{F}_{10}^+\text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$), hexabromobenzene ($\text{C}_6\text{Br}_6^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$) and hexaiodobenzene ($\text{C}_6\text{I}_6^+\text{AsF}_6^-$, $\text{C}_6\text{I}_6^+\text{SbF}_6^-$ and $\text{C}_6\text{I}_6^+[\text{H}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]^-$) have been determined by single crystal determination. Additionally these radical cations have been investigated by ESR spectroscopy.

The most remarkable feature is the elongation of two C–C bonds by 0.05–0.07 Å in the pentafluorobenzene radical cation C_6HF_5^+ , the 1,2,4,5-tetrafluorobenzene radical cation $1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4^+$, the octafluorotoluene radical cation C_7F_8^+ and the *p*-decafluoroxylene radical cation $\text{C}_8\text{F}_{10}^+$.

The decafluorobiphenyl radical cation $\text{C}_{12}\text{F}_{10}^+$ is flattened by approximately 20° compared to the parent molecule. Furthermore it shows the central C–C bond to be shortened which is a unique feature. Usually oxidation elongates C–C bonds.

Four C–C bonds of the hexabromobenzene radical cation C_6Br_6^+ are elongated, whereas in the hexaiodobenzene radical cation C_6I_6^+ no changes in the C–C bond lengths are found. There are remarkable cation···anion contacts for the iodine atoms. For all the radical cations the carbon–halogen bond is shortened.

The observed structures for the radical cations are confirmed by quantum chemical calculations (B3LYP/6-311++G(d,p) or SDB-aug-cc-pVTZ/MDF46ECP for iodine). The oxidation from π -MOs weakens certain C–C bonds which results in increase of their length. The hexaiodobenzene radical cation is an exception, here the iodine atoms are oxidized which hardly affects the carbon skeleton.

6 Literatur

- [1] N. Bartlett, D. H. Lohmann, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 115–116.
- [2] N. Bartlett, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 218.
- [3] F. Brandi, W. Velchev, W. Hogervorst, W. Ubachs, *Phys. Rev. A* **2001**, *64*,
- [4] P. M. Dehmer, W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 4525–4534.
- [5] A. R. Young, II, T. Hirata, S. I. Morrow, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 20–22.
- [6] J. Shamir, J. Binenboym, *Inorg. Chim. Acta* **1968**, *2*, 37–38.
- [7] J. B. Beal, Jr., C. Pupp, W. E. White, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 828–830.
- [8] Z. K. Nikitina, V. Y. Rosolovskii, *Inorg. Anal. Chem. [engl. Übersetzung]* **1970**, 2048–2052.
- [9] D. E. McKee, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2738–2740.
- [10] J. A. Ibers, W. C. Hamilton, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 1748–1752.
- [11] O. Graudejus, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1076–1082.
- [12] T. Drews, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 264–266; T. Drews, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 273–274.
- [13] C. G. Davies, R. J. Gillespie, P. R. Ireland, J. M. Sowa, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 2048–2052.
- [14] A. J. Edwards, G. R. Jones, R. J. C. Sills, *Chem. Commun. (London)* **1968**, 1527–1528.
- [15] S. Seidel, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4072–4074; S. Seidel, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3923–3925.
- [16] K. Watanabe, *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 542–547.
- [17] I. D. Clark, D. C. Frost, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 244–247.

- [18] H. Shorafa, D. Mollenhauer, B. Paulus, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5959–5961; H. Shorafa, D. Mollenhauer, B. Paulus, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5845–5847.
- [19] J. B. Chestnut, R. D. Rogers, J. S. Thrasher, A. Waterfeld, 15th International Symposium on Fluorine Chemistry, Vancouver, Kanada, **1997**.
- [20] M. K. Patel, Diss., Vanderbilt University, Nashville, USA, **1993**.
- [21] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. Roy. Soc. London, A* **1937**, *161*, 220–235.
- [22] M. J. Molski, D. Mollenhauer, S. Gohr, B. Paulus, M. A. Khanfar, H. Shorafa, S. H. Strauss, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6644–6654.
- [23] R. Bralsford, P. V. Harris, W. C. Price, *Proc. Roy. Soc. London, A* **1960**, *258*, 459–469.
- [24] D. G. Streets, G. P. Ceasar, *Mol. Phys.* **1973**, *26*, 1037–1052.
- [25] N. Sato, K. Seki, H. Inokuchi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1981**, *77*, 1621–1633.
- [26] L. C. T. Shoute, J. P. Mittal, *Spectrochim. Acta.* **1989**, *45A*, 863–867.
- [27] C. R. Brundle, M. B. Robin, N. A. Kuebler, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1466–1475.
- [28] J. P. Maier, D. W. Turner, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1972**, *54*, 149–167.
- [29] S. G. Lias, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *54*, 147–153.
- [30] T. J. Richardson, N. Bartlett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 427–428.
- [31] T. J. Richardson, F. L. Tanzella, N. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4937–4943.
- [32] S. D. Brown, T. M. Loehr, G. L. Gard, *J. Fluorine Chem.* **1976**, *7*, 19–32.
- [33] A. Smalc, *Vestn. Slov. Kem. Drus.* **1974**, *21*, 5–7.
- [34] A. Smalc, S. G. Mayorga, N. Bartlett, *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 10–11.
- [35] N. Bartlett, M. Wechsberg, F. O. Sladky, P. A. Bulliner, *J. Chem. Soc., Sec. D, Chem. Comm.* **1969**, *13*, 703–704.
- [36] V. V. Bardin, G. G. Furin, G. G. Yakobson, *Russ. J. Org. Chem. [engl. Übersetzung]* **1979**, *15*, 795.
- [37] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116–2142; I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–2090.

- [38] D. W. Turner, D. P. May, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 471–476.
- [39] O. Edqvist, E. Lindholm, L. E. Selin, L. Åsbrink, *Phys. Scr.* **1970**, *1*, 25–30.
- [40] D. J. Sagl, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5827–5833.
- [41] N. M. Bazhin, Y. V. Pozdnyakovich, V. D. Shteingarts, G. G. Yakobson, *Russ. Chem. Bull. [engl. Übersetzung]* **1969**, *10*, 2146–2148.
- [42] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [43] R. S. Rowland, R. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7384–7391.
- [44] A. Hasegawa, Y. Itagaki, M. Shiotani, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 1625–1631.
- [45] M. Allan, J. P. Maier, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *34*, 442–446.
- [46] M. Allan, J. P. Maier, O. Marthaler, *Chem. Phys.* **1977**, *26*, 131–140.
- [47] C. Cossart-Magos, D. Cossart, S. Leach, *Mol. Phys.* **1979**, *37*, 793–830.
- [48] V. E. Bondybey, T. A. Miller, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 138–146.
- [49] V. E. Bondybey, T. A. Miller, J. H. English, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1248–1253.
- [50] J. P. Maier, F. Thommen, *Chem. Phys.* **1981**, *57*, 319–332.
- [51] R. P. Tuckett, *Chem. Phys.* **1981**, *58*, 151–162.
- [52] M. E. Jacox, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1984**, *13*, 945–1086.
- [53] V. P. Vysotsky, G. E. Salnikov, L. N. Shchegoleva, *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, *100*, 469–476.
- [54] H.-Y. Xiao, Y.-J. Liu, W.-H. Fang, R.-Z. Liu, M. Shiotani, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *7*, 879–887.
- [55] M. B. Yim, D. E. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2053–2059.
- [56] A. R. Rakitin, D. Yff, C. Trapp, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6281–6292.
- [57] V. Barone, P. Cimino, E. Stendardo, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 751–764.
- [58] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, (Hrsg.: D. R. Lide), CRC Press, 84. Ed., **2003–2004**.
- [59] V. R. Thalladi, H.-C. Weiss, D. Bläser, R. Boese, A. Nangia, D. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8702–8710.

- [60] R. W. Holman, J. P. Kiplinger, A. A. Tuinman, J. E. Bloor, J. E. Bartmess, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1993**, *4*, 813–818.
- [61] Y. J. Lee, M. S. Kim, *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **1993**, *7*, 994–998.
- [62] H. Bai, B. S. Ault, *Chem. Phys.* **1993**, *169*, 317–326.
- [63] Persönliche Kommunikation durch Professor Dr. M. A. Khanfar.
- [64] Persönliche Kommunikation durch Professor Dr. K. Seppelt.
- [65] K. Seppelt., H. Shorafa, unveröffentlicht.
- [66] W. B. Gleason, D. Britton, *Cryst. Struct. Commun.* **1976**, *5*, 483–488.
- [67] T. V. Magdesieva, V. N. Shishkin, K. P. Butin, *Russ. J. Gen. Chem. [engl. Übersetzung]* **1991**, *61*, 2227–2229.
- [68] J. C. Martin, L. J. Schaad, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 547–550.
- [69] I. Ciofini, P. P. Lainé, C. Adamo, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *435*, 171–175.
- [70] R. W. A. Havenith, P. W. Fowler, S. Fias, P. Bultinck, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 1421–1424.
- [71] E. Baharie, G. S. Pawley, *Acta Cryst.* **1979**, *A35*, 233–235.
- [72] H. J. Milledge, L. M. Pant, *Acta Cryst.* **1960**, *13*, 285–290.
- [73] G. Gafner, F. H. Herbststein, *Acta Cryst.* **1960**, *13*, 706–716.
- [74] S. Ghosh, C. M. Reddy, D. R. Desiraju, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, o910–o911.
- [75] J. M. L. Martin, A. Sundermann, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 3408–3420.
- [76] H. Stoll, B. Metz, M. Dolg, *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 767–778.
- [77] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [78] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837–838.
- [79] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565.
- [80] W. T. Pennington, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 1028–1029.

- [81] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09 Revision A.02, Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [82] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [83] D. L. Mattern, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4772–4773.
- [84] J. H. Holloway, G. Stanger, E. G. Hope, W. Levason, J. S. Ogden, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1341–1345.
- [85] V. P. Reddy, D. R. Bellew, G. K. S. Prakash, *J. Fluorine Chem.* **1992**, *56*, 195–197.

7 Appendix

7.1 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
d	Dublett.
ESR	Elektronenspinresonanz.
NMR	Kernspinresonanz (engl. Nuclear magnetic resonance).
PFA	Perfluoralkoxyalkan-Copolymer.
quint	Quintett.
t	Triplett.

7.2 Kristallographische Daten

Tabelle 16: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für $\text{C}_6\text{HF}_5^+\text{AsF}_6^-$. $U_{(\text{eq})}$ ist als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors definiert.

	x	y	z	$U_{(\text{eq})}$
As(1)	5172(1)	2547(1)	-30(1)	18(1)
As(2)	0	0	0	19(1)
As(3)	5000	0	5000	19(1)
C(1)	800(6)	2996(2)	1548(4)	22(1)
C(2)	2148(6)	3308(2)	2224(4)	23(1)
C(3)	3569(6)	2964(2)	2904(4)	28(1)
C(4)	3597(6)	2297(2)	2923(4)	26(1)
C(5)	2250(6)	1979(2)	2273(4)	26(1)

C(6)	862(6)	2331(2)	1573(4)	27(1)
C(7)	2455(6)	9091(3)	7493(4)	23(1)
C(8)	1243(6)	9490(2)	6867(4)	26(1)
C(9)	1366(6)	10186(2)	6906(4)	25(1)
C(10)	2732(6)	10490(2)	7596(4)	26(1)
C(11)	3951(6)	10100(2)	8235(4)	26(1)
C(12)	3804(6)	9405(2)	8186(4)	24(1)
F(2)	2244(4)	3938(1)	2288(2)	36(1)
F(3)	4819(4)	3304(2)	3505(3)	43(1)
F(4)	4881(3)	1974(2)	3561(3)	40(1)
F(5)	2177(4)	1343(1)	2250(3)	42(1)
F(6)	-348(3)	1978(1)	964(3)	37(1)
F(8)	-115(3)	9255(1)	6192(2)	37(1)
F(9)	161(4)	10523(2)	6267(3)	42(1)
F(10)	2851(4)	11131(1)	7628(3)	38(1)
F(11)	5281(4)	10360(1)	8905(3)	39(1)
F(12)	5052(3)	9084(1)	8817(3)	39(1)
F(13)	6990(3)	2996(1)	-101(2)	30(1)
F(14)	4319(3)	2780(1)	-1428(2)	29(1)
F(15)	6092(3)	1881(1)	-563(2)	28(1)
F(16)	6049(3)	2321(1)	1371(2)	29(1)
F(17)	4251(3)	3212(1)	501(2)	30(1)
F(18)	3355(3)	2101(1)	51(2)	28(1)
F(19)	1535(3)	558(1)	-203(2)	33(1)
F(20)	-1404(3)	619(1)	143(2)	32(1)
F(21)	744(3)	18(1)	1479(2)	31(1)
F(22)	4205(3)	212(1)	3582(2)	28(1)
F(23)	6830(3)	437(1)	4948(2)	32(1)
F(24)	4057(3)	680(1)	5472(2)	32(1)

Tabelle 17: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] von $\text{C}_6\text{HF}_5^+\text{AsF}_6^-$. Verwendete Symmetrietransformationen um äquivalente Atome zu erzeugen: #1 $-x, -y, -z$; #2 $-x+1, -y, -z+1$.

As(1)–F(17)	1.718(3)
As(1)–F(15)	1.718(3)
As(1)–F(18)	1.721(2)

As(1)–F(14)	1.723(3)
As(1)–F(13)	1.723(2)
As(1)–F(16)	1.724(3)
As(2)–F(20)#1	1.717(3)
As(2)–F(20)	1.717(3)
As(2)–F(19)#1	1.717(3)
As(2)–F(19)	1.717(3)
As(2)–F(21)#1	1.726(3)
As(2)–F(21)	1.726(3)
As(3)–F(23)	1.714(2)
As(3)–F(23)#2	1.714(2)
As(3)–F(22)	1.721(3)
As(3)–F(22)#2	1.721(3)
As(3)–F(24)	1.722(3)
As(3)–F(24)#2	1.722(3)
C(1)–C(2)	1.367(6)
C(1)–C(6)	1.368(7)
C(1)–H(1)	0.90(5)
C(2)–F(2)	1.297(5)
C(2)–C(3)	1.440(7)
C(3)–F(3)	1.307(5)
C(3)–C(4)	1.369(7)
C(4)–F(4)	1.324(5)
C(4)–C(5)	1.360(7)
C(5)–F(5)	1.308(5)
C(5)–C(6)	1.439(7)
C(6)–F(6)	1.305(5)
C(7)–C(8)	1.369(7)
C(7)–C(12)	1.379(7)
C(7)–H(7)	0.86(5)
C(8)–F(8)	1.306(5)
C(8)–C(9)	1.435(7)
C(9)–F(9)	1.300(5)
C(9)–C(10)	1.375(7)
C(10)–F(10)	1.320(5)

C(10)–C(11)	1.366(7)
C(11)–F(11)	1.306(5)
C(11)–C(12)	1.433(6)
C(12)–F(12)	1.300(5)
F(17)–As(1)–F(15)	179.87(14)
F(17)–As(1)–F(18)	89.46(12)
F(15)–As(1)–F(18)	90.53(13)
F(17)–As(1)–F(14)	90.21(13)
F(15)–As(1)–F(14)	89.66(13)
F(18)–As(1)–F(14)	90.76(13)
F(17)–As(1)–F(13)	90.18(12)
F(15)–As(1)–F(13)	89.83(13)
F(18)–As(1)–F(13)	179.57(13)
F(14)–As(1)–F(13)	89.49(13)
F(17)–As(1)–F(16)	89.66(13)
F(15)–As(1)–F(16)	90.46(13)
F(18)–As(1)–F(16)	90.01(13)
F(14)–As(1)–F(16)	179.22(13)
F(13)–As(1)–F(16)	89.74(13)
F(20)#1–As(2)–F(20)	180.00(17)
F(20)#1–As(2)–F(19)#1	90.27(13)
F(20)–As(2)–F(19)#1	89.73(13)
F(20)#1–As(2)–F(19)	89.73(13)
F(20)–As(2)–F(19)	90.27(13)
F(19)#1–As(2)–F(19)	180.0(2)
F(20)#1–As(2)–F(21)#1	89.69(13)
F(20)–As(2)–F(21)#1	90.31(13)
F(19)#1–As(2)–F(21)#1	90.20(13)
F(19)–As(2)–F(21)#1	89.80(13)
F(20)#1–As(2)–F(21)	90.31(13)
F(20)–As(2)–F(21)	89.69(13)
F(19)#1–As(2)–F(21)	89.80(13)
F(19)–As(2)–F(21)	90.20(13)
F(21)#1–As(2)–F(21)	180.00(19)

F(23)–As(3)–F(23)#2	180.00(16)
F(23)–As(3)–F(22)	89.75(13)
F(23)#2–As(3)–F(22)	90.25(13)
F(23)–As(3)–F(22)#2	90.25(13)
F(23)#2–As(3)–F(22)#2	89.75(13)
F(22)–As(3)–F(22)#2	180.00(8)
F(23)–As(3)–F(24)	90.20(13)
F(23)#2–As(3)–F(24)	89.80(13)
F(22)–As(3)–F(24)	90.05(13)
F(22)#2–As(3)–F(24)	89.95(13)
F(23)–As(3)–F(24)#2	89.80(13)
F(23)#2–As(3)–F(24)#2	90.20(13)
F(22)–As(3)–F(24)#2	89.95(13)
F(22)#2–As(3)–F(24)#2	90.05(13)
F(24)–As(3)–F(24)#2	180.00(17)
C(2)–C(1)–C(6)	115.8(5)
C(2)–C(1)–H(1)	123(3)
C(6)–C(1)–H(1)	121(3)
F(2)–C(2)–C(1)	122.2(4)
F(2)–C(2)–C(3)	115.3(4)
C(1)–C(2)–C(3)	122.5(4)
F(3)–C(3)–C(4)	121.2(5)
F(3)–C(3)–C(2)	118.2(4)
C(4)–C(3)–C(2)	120.6(4)
F(4)–C(4)–C(5)	121.1(5)
F(4)–C(4)–C(3)	121.3(4)
C(5)–C(4)–C(3)	117.6(4)
F(5)–C(5)–C(4)	121.3(5)
F(5)–C(5)–C(6)	117.6(4)
C(4)–C(5)–C(6)	121.1(5)
F(6)–C(6)–C(1)	121.6(4)
F(6)–C(6)–C(5)	116.1(4)
C(1)–C(6)–C(5)	122.3(5)
C(8)–C(7)–C(12)	115.2(5)
C(8)–C(7)–H(7)	120(3)

C(12)–C(7)–H(7)	124(3)
F(8)–C(8)–C(7)	121.4(5)
F(8)–C(8)–C(9)	115.6(4)
C(7)–C(8)–C(9)	123.0(5)
F(9)–C(9)–C(10)	120.9(4)
F(9)–C(9)–C(8)	118.3(4)
C(10)–C(9)–C(8)	120.8(4)
F(10)–C(10)–C(11)	121.9(4)
F(10)–C(10)–C(9)	120.9(4)
C(11)–C(10)–C(9)	117.2(5)
F(11)–C(11)–C(10)	120.1(4)
F(11)–C(11)–C(12)	118.8(4)
C(10)–C(11)–C(12)	121.2(4)
F(12)–C(12)–C(7)	121.6(5)
F(12)–C(12)–C(11)	115.8(4)
C(7)–C(12)–C(11)	122.6(5)

Tabelle 18: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{C}_6\text{HF}_5^+\text{AsF}_6^-$. Der Exponent des anisotropen Verschiebungsfaktors hat die Form $-2\pi^2[\text{h}^2\text{a}^*\text{U}^{11} + \dots + 2\text{h k a}^*\text{b}^*\text{U}^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
As(1)	19(1)	21(1)	17(1)	2(1)	8(1)	1(1)
As(2)	18(1)	24(1)	16(1)	-1(1)	5(1)	1(1)
As(3)	21(1)	22(1)	16(1)	-2(1)	7(1)	-3(1)
C(1)	21(3)	24(3)	19(3)	1(2)	2(2)	-1(2)
C(2)	33(3)	21(3)	16(3)	1(2)	10(2)	-1(2)
C(3)	27(3)	38(3)	20(3)	-4(2)	9(2)	-5(2)
C(4)	22(2)	38(3)	19(3)	6(2)	7(2)	7(2)
C(5)	32(3)	23(3)	29(3)	5(2)	19(2)	3(2)
C(6)	29(3)	35(3)	19(3)	-5(2)	11(2)	0(2)
C(7)	26(3)	28(3)	18(3)	-1(2)	11(2)	2(2)
C(8)	27(3)	37(3)	17(3)	-6(2)	12(2)	-9(2)
C(9)	28(3)	29(3)	22(3)	5(2)	11(2)	9(2)
C(10)	31(3)	23(3)	27(3)	-3(2)	14(2)	0(2)
C(11)	24(3)	33(3)	22(3)	-4(2)	11(2)	-2(2)
C(12)	26(3)	30(3)	20(3)	0(2)	12(2)	3(2)

F(2)	48(2)	21(2)	39(2)	-2(1)	6(2)	-6(1)
F(3)	36(2)	56(2)	32(2)	-6(2)	-4(1)	-12(2)
F(4)	30(2)	58(2)	32(2)	17(2)	7(1)	19(1)
F(5)	55(2)	22(2)	51(2)	3(1)	19(2)	7(1)
F(6)	29(2)	40(2)	42(2)	-13(2)	4(1)	-7(1)
F(8)	33(2)	42(2)	32(2)	-6(1)	-1(1)	-9(1)
F(9)	40(2)	43(2)	41(2)	12(2)	1(2)	13(2)
F(10)	49(2)	20(2)	50(2)	-4(1)	18(2)	-3(1)
F(11)	34(2)	44(2)	39(2)	-7(2)	2(1)	-14(1)
F(12)	26(2)	42(2)	45(2)	8(2)	-1(1)	6(1)
F(13)	26(1)	32(2)	32(2)	0(1)	11(1)	-10(1)
F(14)	33(2)	36(2)	18(2)	7(1)	5(1)	7(1)
F(15)	32(2)	24(2)	30(2)	-3(1)	12(1)	5(1)
F(16)	30(1)	41(2)	16(1)	5(1)	7(1)	3(1)
F(17)	37(2)	23(2)	35(2)	0(1)	19(1)	3(1)
F(18)	26(1)	27(2)	31(2)	1(1)	9(1)	-4(1)
F(19)	31(2)	36(2)	33(2)	1(1)	12(1)	-10(1)
F(20)	30(2)	34(2)	31(2)	-6(1)	7(1)	9(1)
F(21)	30(2)	45(2)	17(2)	-3(1)	4(1)	1(1)
F(22)	30(2)	35(2)	19(2)	2(1)	3(1)	-1(1)
F(23)	27(1)	43(2)	28(2)	-5(1)	9(1)	-16(1)
F(24)	42(2)	26(2)	30(2)	-6(1)	14(1)	7(1)

Tabelle 19: Diederwinkel [°] von $C_6HF_5^+AsF_6^-$. Verwendete Symmetrietransformationen um äquivalente Atome zu erzeugen: #1 $-x, -y, -z$; #2 $-x+1, -y, -z+1$.

C(6)-C(1)-C(2)-F(2)	-179.5(4)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	1.3(7)
F(2)-C(2)-C(3)-F(3)	-0.8(6)
C(1)-C(2)-C(3)-F(3)	178.5(4)
F(2)-C(2)-C(3)-C(4)	178.9(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-1.8(7)
F(3)-C(3)-C(4)-F(4)	0.9(7)
C(2)-C(3)-C(4)-F(4)	-178.8(4)
F(3)-C(3)-C(4)-C(5)	-179.8(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.5(7)

F(4)–C(4)–C(5)–F(5)	–0.3(7)
C(3)–C(4)–C(5)–F(5)	–179.6(4)
F(4)–C(4)–C(5)–C(6)	–179.5(4)
C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	1.2(7)
C(2)–C(1)–C(6)–F(6)	–179.9(4)
C(2)–C(1)–C(6)–C(5)	0.5(7)
F(5)–C(5)–C(6)–F(6)	–0.6(6)
C(4)–C(5)–C(6)–F(6)	178.6(4)
F(5)–C(5)–C(6)–C(1)	179.0(4)
C(4)–C(5)–C(6)–C(1)	–1.7(7)
C(12)–C(7)–C(8)–F(8)	–178.8(4)
C(12)–C(7)–C(8)–C(9)	1.0(7)
F(8)–C(8)–C(9)–F(9)	–1.1(6)
C(7)–C(8)–C(9)–F(9)	179.1(4)
F(8)–C(8)–C(9)–C(10)	179.3(4)
C(7)–C(8)–C(9)–C(10)	–0.5(7)
F(9)–C(9)–C(10)–F(10)	0.1(7)
C(8)–C(9)–C(10)–F(10)	179.6(4)
F(9)–C(9)–C(10)–C(11)	–179.5(4)
C(8)–C(9)–C(10)–C(11)	0.0(7)
F(10)–C(10)–C(11)–F(11)	0.2(7)
C(9)–C(10)–C(11)–F(11)	179.9(4)
F(10)–C(10)–C(11)–C(12)	–179.7(4)
C(9)–C(10)–C(11)–C(12)	–0.1(7)
C(8)–C(7)–C(12)–F(12)	–179.3(4)
C(8)–C(7)–C(12)–C(11)	–1.1(7)
F(11)–C(11)–C(12)–F(12)	–1.0(6)
C(10)–C(11)–C(12)–F(12)	179.0(4)
F(11)–C(11)–C(12)–C(7)	–179.2(4)
C(10)–C(11)–C(12)–C(7)	0.7(7)

Tabelle 20: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für 1,2,4,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_4^+\text{SbF}_6^-$. $U_{(\text{eq})}$ ist als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors definiert.

	x	y	z	$U_{(\text{eq})}$
C(1)	8220(2)	10172(2)	4755(2)	20(1)

C(2)	8986(2)	9234(2)	4141(1)	19(1)
C(3)	10759(2)	9062(2)	4380(1)	19(1)
C(4)	3706(2)	4663(2)	5613(1)	20(1)
C(5)	4864(2)	3791(2)	5324(1)	19(1)
C(6)	6150(2)	4127(2)	4719(1)	20(1)
C(7)	10258(2)	8663(2)	198(1)	20(1)
C(8)	8982(2)	9358(2)	557(1)	19(1)
C(9)	8717(2)	10689(2)	359(1)	20(1)
C(10)	4899(2)	6432(2)	189(2)	21(1)
C(11)	5241(2)	5736(2)	1016(1)	19(1)
C(12)	5353(2)	4317(2)	834(1)	18(1)
F(1)	8137(2)	8431(1)	3307(1)	30(1)
F(2)	11353(2)	8130(1)	3748(1)	29(1)
F(3)	4858(2)	2612(1)	5609(1)	31(1)
F(4)	7206(2)	3229(1)	4503(1)	31(1)
F(5)	7441(2)	11244(1)	714(1)	31(1)
F(6)	7942(2)	8835(1)	1104(1)	30(1)
F(7)	5492(2)	6335(1)	2023(1)	32(1)
F(8)	5706(2)	3763(1)	1683(1)	27(1)
F(11)	6288(2)	920(1)	2582(1)	29(1)
F(12)	3896(2)	2395(1)	3203(1)	27(1)
F(13)	4293(2)	32(1)	3799(1)	27(1)
F(14)	3966(2)	-1090(1)	1720(1)	32(1)
F(15)	3612(2)	1242(1)	1145(1)	29(1)
F(16)	1606(1)	370(1)	2432(1)	27(1)
F(21)	934(2)	6478(1)	1590(1)	34(1)
F(22)	-1203(2)	4314(1)	863(1)	29(1)
F(23)	-974(2)	5527(2)	2877(1)	37(1)
F(24)	2325(2)	5298(1)	3168(1)	34(1)
F(25)	2075(2)	4093(1)	1134(1)	32(1)
F(26)	200(2)	3163(1)	2438(1)	31(1)
F(27)	823(2)	2633(2)	4397(1)	36(1)
Sb(1)	3950(1)	647(1)	2477(1)	16(1)
Sb(2)	567(1)	4831(1)	2009(1)	14(1)

Tabelle 21: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von 1,2,4,5-C₆H₂F₄⁺·SbF₆⁻. Verwendete Symmetrietransformationen um äquivalente Atome zu erzeugen: #1 -x+2,-y+2,-z+1; #2 -x+1,-y+1,-z+1; #3 -x+2,-y+2,-z; #4 -x+1,-y+1,-z.

C(1)–C(2)	1.368(3)
C(1)–C(3)#1	1.374(2)
C(1)–H(1)	0.94(3)
C(2)–F(1)	1.308(2)
C(2)–C(3)	1.443(3)
C(3)–F(2)	1.302(2)
C(3)–C(1)#1	1.374(2)
C(4)–C(5)	1.372(3)
C(4)–C(6)#2	1.372(3)
C(4)–H(4)	0.87(3)
C(5)–F(3)	1.312(2)
C(5)–C(6)	1.435(3)
C(6)–F(4)	1.308(2)
C(6)–C(4)#2	1.372(3)
C(7)–C(9)#3	1.371(3)
C(7)–C(8)	1.372(3)
C(7)–H(7)	0.99(3)
C(8)–F(6)	1.307(2)
C(8)–C(9)	1.442(3)
C(9)–F(5)	1.303(2)
C(9)–C(7)#3	1.371(3)
C(10)–C(11)	1.368(3)
C(10)–C(12)#4	1.380(3)
C(10)–H(10)	0.90(3)
C(11)–F(7)	1.309(2)
C(11)–C(12)	1.438(2)
C(12)–F(8)	1.303(2)
C(12)–C(10)#4	1.380(3)
F(11)–Sb(1)	1.8693(13)
F(12)–Sb(1)	1.8768(12)
F(13)–Sb(1)	1.8786(12)
F(14)–Sb(1)	1.8767(13)

F(15)–Sb(1)	1.8814(12)
F(16)–Sb(1)	1.8844(13)
F(21)–Sb(2)	1.8647(13)
F(22)–Sb(2)	1.8725(12)
F(23)–Sb(2)	1.8725(14)
F(24)–Sb(2)	1.8717(12)
F(25)–Sb(2)	1.8724(13)
F(26)–Sb(2)	1.8902(12)
F(27)–H(27)	0.63(4)
C(2)–C(1)–C(3)#1	115.85(16)
C(2)–C(1)–H(1)	123.4(15)
C(3)#1–C(1)–H(1)	120.8(15)
F(1)–C(2)–C(1)	121.41(16)
F(1)–C(2)–C(3)	116.32(17)
C(1)–C(2)–C(3)	122.27(15)
F(2)–C(3)–C(1)#1	121.01(17)
F(2)–C(3)–C(2)	117.09(16)
C(1)#1–C(3)–C(2)	121.88(17)
C(5)–C(4)–C(6)#2	115.81(17)
C(5)–C(4)–H(4)	121.8(19)
C(6)#2–C(4)–H(4)	122.2(19)
F(3)–C(5)–C(4)	121.04(17)
F(3)–C(5)–C(6)	116.83(17)
C(4)–C(5)–C(6)	122.11(16)
F(4)–C(6)–C(4)#2	120.86(18)
F(4)–C(6)–C(5)	117.06(17)
C(4)#2–C(6)–C(5)	122.07(17)
C(9)#3–C(7)–C(8)	116.04(16)
C(9)#3–C(7)–H(7)	119.4(16)
C(8)–C(7)–H(7)	124.1(16)
F(6)–C(8)–C(7)	120.93(16)
F(6)–C(8)–C(9)	116.70(17)
C(7)–C(8)–C(9)	122.37(17)
F(5)–C(9)–C(7)#3	121.16(16)

F(5)–C(9)–C(8)	117.24(17)
C(7)#3–C(9)–C(8)	121.59(17)
C(11)–C(10)–C(12)#4	115.71(16)
C(11)–C(10)–H(10)	124.9(18)
C(12)#4–C(10)–H(10)	119.4(18)
F(7)–C(11)–C(10)	121.37(17)
F(7)–C(11)–C(12)	116.38(16)
C(10)–C(11)–C(12)	122.25(17)
F(8)–C(12)–C(10)#4	121.11(16)
F(8)–C(12)–C(11)	116.86(16)
C(10)#4–C(12)–C(11)	122.03(16)
F(11)–Sb(1)–F(12)	89.74(6)
F(11)–Sb(1)–F(14)	91.05(6)
F(12)–Sb(1)–F(14)	178.48(6)
F(11)–Sb(1)–F(13)	88.24(6)
F(12)–Sb(1)–F(13)	90.39(6)
F(14)–Sb(1)–F(13)	90.94(6)
F(11)–Sb(1)–F(15)	91.67(6)
F(12)–Sb(1)–F(15)	90.35(6)
F(14)–Sb(1)–F(15)	88.33(6)
F(13)–Sb(1)–F(15)	179.26(6)
F(11)–Sb(1)–F(16)	177.67(5)
F(12)–Sb(1)–F(16)	89.56(6)
F(14)–Sb(1)–F(16)	89.71(6)
F(13)–Sb(1)–F(16)	89.55(6)
F(15)–Sb(1)–F(16)	90.56(6)
F(21)–Sb(2)–F(24)	90.45(6)
F(21)–Sb(2)–F(25)	90.56(7)
F(24)–Sb(2)–F(25)	90.33(7)
F(21)–Sb(2)–F(23)	90.65(7)
F(24)–Sb(2)–F(23)	90.47(7)
F(25)–Sb(2)–F(23)	178.55(6)
F(21)–Sb(2)–F(22)	91.28(6)
F(24)–Sb(2)–F(22)	178.28(6)
F(25)–Sb(2)–F(22)	89.65(6)

F(23)–Sb(2)–F(22)	89.51(7)
F(21)–Sb(2)–F(26)	179.80(6)
F(24)–Sb(2)–F(26)	89.36(6)
F(25)–Sb(2)–F(26)	89.46(6)
F(23)–Sb(2)–F(26)	89.34(7)
F(22)–Sb(2)–F(26)	88.92(6)

Tabelle 22: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4^+\text{SbF}_6^-$. Der Exponent des anisotropen Verschiebungsfaktors hat die Form $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	18(1)	22(1)	20(1)	6(1)	1(1)	2(1)
C(2)	21(1)	19(1)	16(1)	3(1)	-1(1)	-1(1)
C(3)	22(1)	17(1)	18(1)	3(1)	4(1)	3(1)
C(4)	19(1)	26(1)	16(1)	2(1)	4(1)	-1(1)
C(5)	24(1)	17(1)	15(1)	2(1)	1(1)	-1(1)
C(6)	18(1)	22(1)	16(1)	-2(1)	0(1)	5(1)
C(7)	26(1)	17(1)	18(1)	4(1)	1(1)	2(1)
C(8)	22(1)	21(1)	14(1)	4(1)	3(1)	-2(1)
C(9)	21(1)	21(1)	16(1)	1(1)	2(1)	5(1)
C(10)	20(1)	17(1)	24(1)	2(1)	1(1)	2(1)
C(11)	16(1)	21(1)	19(1)	-1(1)	3(1)	3(1)
C(12)	14(1)	21(1)	21(1)	6(1)	3(1)	1(1)
F(1)	31(1)	30(1)	24(1)	-5(1)	-6(1)	-2(1)
F(2)	31(1)	24(1)	29(1)	-4(1)	9(1)	6(1)
F(3)	44(1)	19(1)	30(1)	9(1)	3(1)	1(1)
F(4)	29(1)	32(1)	32(1)	-1(1)	4(1)	15(1)
F(5)	32(1)	34(1)	30(1)	6(1)	14(1)	13(1)
F(6)	34(1)	33(1)	28(1)	11(1)	11(1)	-2(1)
F(7)	41(1)	31(1)	19(1)	-5(1)	0(1)	9(1)
F(8)	27(1)	30(1)	24(1)	12(1)	2(1)	1(1)
F(11)	20(1)	41(1)	25(1)	5(1)	6(1)	2(1)
F(12)	30(1)	20(1)	25(1)	-5(1)	-1(1)	2(1)
F(13)	26(1)	36(1)	20(1)	12(1)	2(1)	1(1)
F(14)	42(1)	20(1)	32(1)	-5(1)	6(1)	7(1)

F(15)	37(1)	30(1)	17(1)	6(1)	-4(1)	-1(1)
F(16)	19(1)	30(1)	29(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
F(21)	53(1)	22(1)	28(1)	11(1)	4(1)	-2(1)
F(22)	21(1)	40(1)	23(1)	4(1)	-6(1)	0(1)
F(23)	38(1)	40(1)	37(1)	-1(1)	23(1)	8(1)
F(24)	34(1)	35(1)	25(1)	4(1)	-13(1)	-4(1)
F(25)	23(1)	39(1)	34(1)	-1(1)	14(1)	7(1)
F(26)	41(1)	22(1)	31(1)	12(1)	1(1)	-3(1)
F(27)	41(1)	42(1)	29(1)	18(1)	6(1)	-1(1)
Sb(1)	18(1)	17(1)	13(1)	0(1)	1(1)	2(1)
Sb(2)	14(1)	17(1)	13(1)	3(1)	2(1)	2(1)

Tabelle 23: Diederwinkel [°] von 1,2,4,5-C₆H₂F₄⁺SbF₆⁻. Verwendete Symmetrietransformationen um äquivalente Atome zu erzeugen: #1 -x+2,-y+2,-z+1; #2 -x+1,-y+1,-z+1; #3 -x+2,-y+2,-z; #4 -x+1,-y+1,-z.

C(3)#1-C(1)-C(2)-F(1)	178.79(16)
C(3)#1-C(1)-C(2)-C(3)	-0.4(3)
F(1)-C(2)-C(3)-F(2)	0.1(2)
C(1)-C(2)-C(3)-F(2)	179.31(16)
F(1)-C(2)-C(3)-C(1)#1	-178.81(16)
C(1)-C(2)-C(3)-C(1)#1	0.4(3)
C(6)#2-C(4)-C(5)-F(3)	179.21(15)
C(6)#2-C(4)-C(5)-C(6)	0.3(3)
F(3)-C(5)-C(6)-F(4)	0.0(2)
C(4)-C(5)-C(6)-F(4)	178.91(16)
F(3)-C(5)-C(6)-C(4)#2	-179.28(16)
C(4)-C(5)-C(6)-C(4)#2	-0.4(3)
C(9)#3-C(7)-C(8)-F(6)	-179.43(16)
C(9)#3-C(7)-C(8)-C(9)	0.3(3)
F(6)-C(8)-C(9)-F(5)	-1.9(2)
C(7)-C(8)-C(9)-F(5)	178.38(16)
F(6)-C(8)-C(9)-C(7)#3	179.42(16)
C(7)-C(8)-C(9)-C(7)#3	-0.3(3)
C(12)#4-C(10)-C(11)-F(7)	-179.53(17)
C(12)#4-C(10)-C(11)-C(12)	0.8(3)

F(7)–C(11)–C(12)–F(8)	–0.5(2)
C(10)–C(11)–C(12)–F(8)	179.16(17)
F(7)–C(11)–C(12)–C(10)#4	179.46(17)
C(10)–C(11)–C(12)–C(10)#4	–0.8(3)

Tabelle 24: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für 1,2,4,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_4$. $U_{(\text{eq})}$ ist als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors definiert.

	x	y	z	$U_{(\text{eq})}$
C(1)	4148(1)	3714(1)	4940(1)	21(1)
C(2)	6914(1)	4104(1)	6502(1)	22(1)
C(3)	7742(1)	5406(1)	6540(1)	20(1)
F(1)	3264(1)	2456(1)	4851(1)	32(1)
F(2)	10431(1)	5827(1)	8005(1)	28(1)

Tabelle 25: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] von 1,2,4,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_4$. Verwendete Symmetrietransformationen um äquivalente Atome zu erzeugen: #1 $-x+1, -y+1, -z+1$.

C(1)–F(1)	1.3455(8)
C(1)–C(2)	1.3823(9)
C(1)–C(3)#1	1.3833(9)
C(2)–C(3)	1.3827(9)
C(3)–F(2)	1.3425(8)
C(3)–C(1)#1	1.3833(9)
F(1)–C(1)–C(2)	119.65(5)
F(1)–C(1)–C(3)#1	119.09(5)
C(2)–C(1)–C(3)#1	121.26(6)
C(1)–C(2)–C(3)	117.92(5)
F(2)–C(3)–C(2)	120.08(5)
F(2)–C(3)–C(1)#1	119.08(6)
C(2)–C(3)–C(1)#1	120.83(6)

Tabelle 26: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von 1,2,4,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_4$. Der Exponent des anisotropen Verschiebungsfaktors hat die Form $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	22(1)	20(1)	18(1)	0(1)	4(1)	-2(1)
C(2)	21(1)	23(1)	18(1)	1(1)	2(1)	1(1)
C(3)	17(1)	25(1)	16(1)	-2(1)	2(1)	-2(1)
F(1)	39(1)	21(1)	31(1)	1(1)	4(1)	-8(1)
F(2)	21(1)	35(1)	23(1)	-5(1)	-2(1)	-5(1)

Tabelle 27: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für $\text{C}_7\text{F}_8^+ \cdot \text{SbF}_6^- \cdot \text{C}_7\text{F}_8$. $U_{(\text{eq})}$ ist als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors definiert.

	x	y	z	$U_{(\text{eq})}$
C(1)	3998(3)	8301(2)	5961(2)	28(1)
C(2)	4999(3)	7540(2)	5607(2)	28(1)
C(3)	6670(3)	7688(2)	5729(2)	27(1)
C(4)	7318(3)	8560(2)	6188(2)	27(1)
C(5)	6308(3)	9317(3)	6515(2)	28(1)
C(6)	4644(3)	9198(3)	6411(2)	26(1)
C(7)	3532(5)	10021(3)	6708(2)	42(1)
C(8)	367(3)	4305(3)	6225(2)	33(1)
C(9)	488(3)	5375(3)	6285(2)	37(1)
C(10)	482(3)	5874(3)	7119(3)	39(1)
C(11)	396(3)	5271(3)	7889(2)	38(1)
C(12)	296(3)	4208(3)	7815(2)	31(1)
C(13)	267(3)	3693(2)	6988(2)	30(1)
C(14)	108(4)	2521(3)	6928(3)	44(1)
C(15)	3549(3)	9579(2)	-131(2)	26(1)
C(16)	4939(3)	9122(2)	483(2)	29(1)
C(17)	4791(4)	8196(3)	930(2)	32(1)
C(18)	3272(4)	7712(2)	754(2)	33(1)
C(19)	1915(4)	8162(2)	139(2)	33(1)
C(20)	2014(3)	9115(2)	-288(2)	29(1)
C(21)	538(4)	9587(3)	-927(2)	42(1)
F(1)	2458(2)	8095(2)	5821(1)	39(1)

F(2)	4282(3)	6751(2)	5164(2)	44(1)
F(3)	7610(3)	7007(2)	5416(1)	42(1)
F(4)	8876(2)	8751(2)	6332(1)	40(1)
F(5)	7066(3)	10142(2)	6910(2)	45(1)
F(6)	4321(4)	10643(2)	7333(2)	62(1)
F(7)	2823(5)	10564(3)	5983(2)	84(1)
F(8)	2392(3)	9574(2)	7076(2)	65(1)
F(9)	351(2)	3878(3)	5401(1)	57(1)
F(10)	592(3)	5936(2)	5539(2)	62(1)
F(11)	561(3)	6903(2)	7181(3)	67(1)
F(12)	401(3)	5729(3)	8699(2)	61(1)
F(13)	232(3)	3660(2)	8577(1)	55(1)
F(14)	1441(3)	2047(2)	7237(3)	83(1)
F(15)	-1008(5)	2163(3)	7272(5)	156(3)
F(16)	-324(10)	2180(4)	6085(3)	192(4)
F(17)	3833(2)	10428(1)	-540(1)	33(1)
F(18)	6324(2)	9607(2)	588(1)	37(1)
F(19)	6023(3)	7766(2)	1484(1)	46(1)
F(20)	3060(3)	6811(2)	1124(2)	50(1)
F(21)	578(3)	7615(2)	-14(2)	45(1)
F(22)	272(3)	9118(4)	-1733(2)	83(1)
F(23)	-797(3)	9441(3)	-598(2)	74(1)
F(24)	709(4)	10573(3)	-1041(4)	125(2)
F(25)	2682(2)	2626(2)	2065(1)	33(1)
F(26)	3029(2)	2527(2)	286(1)	32(1)
F(27)	3633(2)	850(1)	1338(1)	27(1)
F(28)	5738(2)	2019(1)	2589(1)	29(1)
F(29)	5049(3)	3647(2)	1479(1)	35(1)
F(30)	6075(2)	1892(1)	848(1)	29(1)
F(31)	6061(2)	9627(2)	2642(1)	29(1)
F(32)	3159(2)	8770(2)	2408(1)	30(1)
F(33)	3669(2)	10568(1)	3337(1)	27(1)
F(34)	6194(2)	9706(2)	4476(1)	29(1)
F(35)	5627(2)	7928(2)	3612(1)	37(1)
F(36)	3265(2)	8859(2)	4234(1)	30(1)

Sb(1)	4344(1)	2241(1)	1443(1)	21(1)
Sb(2)	4666(1)	9257(1)	3436(1)	19(1)

Tabelle 28: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] von $\text{C}_7\text{F}_8^+\text{SbF}_6^- \cdot \text{C}_7\text{F}_8$. Verwendete Symmetrietransformationen um äquivalente Atome zu erzeugen: Keine.

C(1)–F(1)	1.289(3)
C(1)–C(6)	1.382(4)
C(1)–C(2)	1.446(4)
C(2)–F(2)	1.284(3)
C(2)–C(3)	1.385(4)
C(3)–F(3)	1.316(3)
C(3)–C(4)	1.361(4)
C(4)–F(4)	1.300(3)
C(4)–C(5)	1.430(4)
C(5)–F(5)	1.308(4)
C(5)–C(6)	1.376(4)
C(6)–C(7)	1.525(4)
C(7)–F(6)	1.296(5)
C(7)–F(7)	1.314(4)
C(7)–F(8)	1.317(5)
C(8)–F(9)	1.331(3)
C(8)–C(9)	1.375(6)
C(8)–C(13)	1.387(4)
C(9)–F(10)	1.331(4)
C(9)–C(10)	1.388(5)
C(10)–F(11)	1.321(4)
C(10)–C(11)	1.387(5)
C(11)–F(12)	1.330(4)
C(11)–C(12)	1.367(6)
C(12)–F(13)	1.335(3)
C(12)–C(13)	1.384(4)
C(13)–C(14)	1.507(5)
C(14)–F(15)	1.235(5)
C(14)–F(14)	1.271(4)
C(14)–F(16)	1.300(6)

C(15)–F(17)	1.287(3)
C(15)–C(20)	1.390(4)
C(15)–C(16)	1.448(4)
C(16)–F(18)	1.295(3)
C(16)–C(17)	1.373(4)
C(17)–F(19)	1.302(3)
C(17)–C(18)	1.389(5)
C(18)–F(20)	1.303(4)
C(18)–C(19)	1.426(5)
C(19)–F(21)	1.300(3)
C(19)–C(20)	1.383(4)
C(20)–C(21)	1.521(4)
C(21)–F(24)	1.285(5)
C(21)–F(22)	1.311(5)
C(21)–F(23)	1.315(4)
F(25)–Sb(1)	1.8756(16)
F(26)–Sb(1)	1.8733(15)
F(27)–Sb(1)	1.8736(17)
F(28)–Sb(1)	1.8757(15)
F(29)–Sb(1)	1.8913(19)
F(30)–Sb(1)	1.8881(16)
F(31)–Sb(2)	1.8694(15)
F(32)–Sb(2)	1.8762(15)
F(33)–Sb(2)	1.8666(17)
F(34)–Sb(2)	1.8813(15)
F(35)–Sb(2)	1.877(2)
F(36)–Sb(2)	1.8877(15)
F(1)–C(1)–C(6)	121.9(3)
F(1)–C(1)–C(2)	115.7(3)
C(6)–C(1)–C(2)	122.4(2)
F(2)–C(2)–C(3)	122.0(3)
F(2)–C(2)–C(1)	118.0(3)
C(3)–C(2)–C(1)	120.0(3)
F(3)–C(3)–C(4)	120.8(3)

F(3)–C(3)–C(2)	121.3(3)
C(4)–C(3)–C(2)	117.9(3)
F(4)–C(4)–C(3)	121.5(3)
F(4)–C(4)–C(5)	117.1(3)
C(3)–C(4)–C(5)	121.4(2)
F(5)–C(5)–C(6)	121.9(3)
F(5)–C(5)–C(4)	115.6(2)
C(6)–C(5)–C(4)	122.5(3)
C(5)–C(6)–C(1)	115.8(3)
C(5)–C(6)–C(7)	123.4(3)
C(1)–C(6)–C(7)	120.7(3)
F(6)–C(7)–F(7)	109.8(4)
F(6)–C(7)–F(8)	106.3(3)
F(7)–C(7)–F(8)	108.7(3)
F(6)–C(7)–C(6)	112.1(3)
F(7)–C(7)–C(6)	109.4(2)
F(8)–C(7)–C(6)	110.4(3)
F(9)–C(8)–C(9)	117.0(3)
F(9)–C(8)–C(13)	121.3(4)
C(9)–C(8)–C(13)	121.7(3)
F(10)–C(9)–C(8)	120.0(3)
F(10)–C(9)–C(10)	119.8(4)
C(8)–C(9)–C(10)	120.2(3)
F(11)–C(10)–C(11)	120.5(4)
F(11)–C(10)–C(9)	120.8(4)
C(11)–C(10)–C(9)	118.7(3)
F(12)–C(11)–C(12)	120.0(3)
F(12)–C(11)–C(10)	120.0(4)
C(12)–C(11)–C(10)	120.0(3)
F(13)–C(12)–C(11)	117.9(3)
F(13)–C(12)–C(13)	119.7(3)
C(11)–C(12)–C(13)	122.4(3)
C(12)–C(13)–C(8)	117.0(3)
C(12)–C(13)–C(14)	120.8(3)
C(8)–C(13)–C(14)	122.2(3)

F(15)–C(14)–F(14)	110.8(5)
F(15)–C(14)–F(16)	100.4(5)
F(14)–C(14)–F(16)	103.9(5)
F(15)–C(14)–C(13)	114.2(3)
F(14)–C(14)–C(13)	113.2(3)
F(16)–C(14)–C(13)	113.2(4)
F(17)–C(15)–C(20)	122.2(2)
F(17)–C(15)–C(16)	115.8(2)
C(20)–C(15)–C(16)	122.0(3)
F(18)–C(16)–C(17)	121.3(3)
F(18)–C(16)–C(15)	117.9(3)
C(17)–C(16)–C(15)	120.8(3)
F(19)–C(17)–C(16)	122.1(3)
F(19)–C(17)–C(18)	120.5(3)
C(16)–C(17)–C(18)	117.5(3)
F(20)–C(18)–C(17)	120.8(3)
F(20)–C(18)–C(19)	117.9(3)
C(17)–C(18)–C(19)	121.3(3)
F(21)–C(19)–C(20)	121.5(3)
F(21)–C(19)–C(18)	116.1(3)
C(20)–C(19)–C(18)	122.4(3)
C(19)–C(20)–C(15)	115.9(3)
C(19)–C(20)–C(21)	121.2(3)
C(15)–C(20)–C(21)	122.8(3)
F(24)–C(21)–F(22)	109.5(4)
F(24)–C(21)–F(23)	108.2(4)
F(22)–C(21)–F(23)	105.4(3)
F(24)–C(21)–C(20)	112.0(3)
F(22)–C(21)–C(20)	110.6(3)
F(23)–C(21)–C(20)	110.9(3)
F(26)–Sb(1)–F(27)	89.55(8)
F(26)–Sb(1)–F(25)	92.16(8)
F(27)–Sb(1)–F(25)	92.14(8)
F(26)–Sb(1)–F(28)	176.66(8)
F(27)–Sb(1)–F(28)	93.46(7)

F(25)–Sb(1)–F(28)	89.17(8)
F(26)–Sb(1)–F(30)	89.27(7)
F(27)–Sb(1)–F(30)	89.79(8)
F(25)–Sb(1)–F(30)	177.61(8)
F(28)–Sb(1)–F(30)	89.30(7)
F(26)–Sb(1)–F(29)	87.85(8)
F(27)–Sb(1)–F(29)	176.94(7)
F(25)–Sb(1)–F(29)	89.55(9)
F(28)–Sb(1)–F(29)	89.10(8)
F(30)–Sb(1)–F(29)	88.59(8)
F(33)–Sb(2)–F(31)	92.65(8)
F(33)–Sb(2)–F(32)	91.01(8)
F(31)–Sb(2)–F(32)	88.79(7)
F(33)–Sb(2)–F(35)	176.19(8)
F(31)–Sb(2)–F(35)	90.83(8)
F(32)–Sb(2)–F(35)	90.62(9)
F(33)–Sb(2)–F(34)	90.53(8)
F(31)–Sb(2)–F(34)	91.59(8)
F(32)–Sb(2)–F(34)	178.40(9)
F(35)–Sb(2)–F(34)	87.82(8)
F(33)–Sb(2)–F(36)	88.24(8)
F(31)–Sb(2)–F(36)	179.06(9)
F(32)–Sb(2)–F(36)	90.88(7)
F(35)–Sb(2)–F(36)	88.29(9)
F(34)–Sb(2)–F(36)	88.72(7)

Tabelle 29: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{C}_7\text{F}_8^+\text{SbF}_6^- \cdot \text{C}_7\text{F}_8$. Der Exponent des anisotropen Verschiebungsfaktors hat die Form $-2\pi^2[h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	27(1)	29(1)	27(1)	13(1)	6(1)	2(1)
C(2)	35(1)	23(1)	24(1)	8(1)	-1(1)	0(1)
C(3)	32(1)	28(1)	20(1)	3(1)	4(1)	7(1)
C(4)	26(1)	33(1)	22(1)	4(1)	4(1)	1(1)
C(5)	34(1)	27(1)	22(1)	4(1)	4(1)	-2(1)
C(6)	32(1)	25(1)	22(1)	6(1)	8(1)	7(1)

C(7)	52(2)	44(2)	32(1)	7(1)	16(1)	24(2)
C(8)	18(1)	56(2)	25(1)	0(1)	3(1)	3(1)
C(9)	19(1)	51(2)	41(1)	16(1)	7(1)	7(1)
C(10)	20(1)	32(2)	66(2)	1(1)	7(1)	4(1)
C(11)	26(1)	52(2)	36(1)	-12(1)	7(1)	1(1)
C(12)	23(1)	47(2)	23(1)	5(1)	2(1)	-3(1)
C(13)	19(1)	36(1)	34(1)	0(1)	2(1)	-2(1)
C(14)	29(1)	38(2)	60(2)	-8(1)	-2(1)	3(1)
C(15)	32(1)	27(1)	20(1)	-6(1)	6(1)	-1(1)
C(16)	35(1)	29(1)	23(1)	-6(1)	7(1)	-3(1)
C(17)	46(2)	32(1)	20(1)	-4(1)	7(1)	7(1)
C(18)	51(2)	27(1)	27(1)	-3(1)	19(1)	1(1)
C(19)	39(1)	31(1)	34(1)	-11(1)	17(1)	-4(1)
C(20)	32(1)	29(1)	26(1)	-7(1)	8(1)	-2(1)
C(21)	35(1)	52(2)	37(1)	0(1)	2(1)	-2(1)
F(1)	25(1)	51(1)	39(1)	18(1)	2(1)	-4(1)
F(2)	57(1)	27(1)	42(1)	1(1)	-4(1)	-6(1)
F(3)	50(1)	44(1)	33(1)	2(1)	13(1)	21(1)
F(4)	25(1)	59(1)	36(1)	4(1)	5(1)	-3(1)
F(5)	50(1)	37(1)	47(1)	-10(1)	5(1)	-10(1)
F(6)	79(2)	48(2)	64(2)	-16(1)	23(1)	18(1)
F(7)	123(3)	86(2)	45(1)	26(1)	24(1)	78(2)
F(8)	52(1)	79(2)	75(2)	0(1)	37(1)	16(1)
F(9)	31(1)	106(2)	32(1)	-22(1)	6(1)	-2(1)
F(10)	34(1)	88(2)	66(1)	49(1)	14(1)	12(1)
F(11)	39(1)	30(1)	132(3)	-2(1)	17(1)	3(1)
F(12)	45(1)	87(2)	52(1)	-40(1)	7(1)	1(1)
F(13)	39(1)	89(2)	34(1)	25(1)	2(1)	-9(1)
F(14)	35(1)	45(2)	164(3)	-26(2)	3(2)	10(1)
F(15)	115(3)	30(2)	369(9)	-16(3)	157(5)	-4(2)
F(16)	349(9)	52(2)	107(3)	-17(3)	-120(5)	-17(4)
F(17)	45(1)	25(1)	30(1)	-1(1)	10(1)	-2(1)
F(18)	32(1)	38(1)	39(1)	-10(1)	4(1)	-6(1)
F(19)	61(1)	46(1)	26(1)	2(1)	1(1)	14(1)
F(20)	76(2)	35(1)	47(1)	7(1)	28(1)	0(1)

F(21)	44(1)	42(1)	56(1)	-13(1)	24(1)	-16(1)
F(22)	53(1)	160(4)	32(1)	-15(2)	-1(1)	10(2)
F(23)	39(1)	132(3)	52(1)	15(2)	15(1)	27(2)
F(24)	65(2)	59(2)	215(5)	43(3)	-59(3)	-5(2)
F(25)	36(1)	38(1)	28(1)	-5(1)	13(1)	3(1)
F(26)	38(1)	35(1)	21(1)	4(1)	2(1)	5(1)
F(27)	37(1)	22(1)	23(1)	-2(1)	7(1)	-7(1)
F(28)	34(1)	32(1)	19(1)	-1(1)	1(1)	-5(1)
F(29)	55(1)	21(1)	30(1)	-2(1)	11(1)	-9(1)
F(30)	32(1)	33(1)	25(1)	1(1)	12(1)	1(1)
F(31)	20(1)	38(1)	29(1)	5(1)	9(1)	-1(1)
F(32)	24(1)	42(1)	23(1)	-7(1)	4(1)	-7(1)
F(33)	31(1)	26(1)	25(1)	3(1)	4(1)	8(1)
F(34)	25(1)	33(1)	26(1)	0(1)	-4(1)	-1(1)
F(35)	45(1)	25(1)	41(1)	3(1)	11(1)	11(1)
F(36)	26(1)	41(1)	24(1)	7(1)	9(1)	-3(1)
Sb(1)	27(1)	20(1)	15(1)	-1(1)	5(1)	-2(1)
Sb(2)	17(1)	21(1)	18(1)	2(1)	4(1)	0(1)

Tabelle 30: Diederwinkel [°] von $C_7F_8^+ \cdot SbF_6^- \cdot C_7F_8$. Verwendete Symmetrietransformationen um äquivalente Atome zu erzeugen: Keine.

F(1)–C(1)–C(2)–F(2)	2.2(3)
C(6)–C(1)–C(2)–F(2)	-177.2(2)
F(1)–C(1)–C(2)–C(3)	-179.6(2)
C(6)–C(1)–C(2)–C(3)	1.0(4)
F(2)–C(2)–C(3)–F(3)	-2.0(4)
C(1)–C(2)–C(3)–F(3)	179.9(2)
F(2)–C(2)–C(3)–C(4)	178.4(2)
C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	0.3(4)
F(3)–C(3)–C(4)–F(4)	0.1(4)
C(2)–C(3)–C(4)–F(4)	179.7(2)
F(3)–C(3)–C(4)–C(5)	178.7(2)
C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	-1.7(4)
F(4)–C(4)–C(5)–F(5)	1.5(3)
C(3)–C(4)–C(5)–F(5)	-177.1(2)

F(4)–C(4)–C(5)–C(6)	–179.4(2)
C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	1.9(4)
F(5)–C(5)–C(6)–C(1)	178.4(2)
C(4)–C(5)–C(6)–C(1)	–0.6(3)
F(5)–C(5)–C(6)–C(7)	2.4(4)
C(4)–C(5)–C(6)–C(7)	–176.6(2)
F(1)–C(1)–C(6)–C(5)	179.8(2)
C(2)–C(1)–C(6)–C(5)	–0.9(3)
F(1)–C(1)–C(6)–C(7)	–4.0(4)
C(2)–C(1)–C(6)–C(7)	175.3(2)
C(5)–C(6)–C(7)–F(6)	–22.5(4)
C(1)–C(6)–C(7)–F(6)	161.7(3)
C(5)–C(6)–C(7)–F(7)	99.6(4)
C(1)–C(6)–C(7)–F(7)	–76.3(4)
C(5)–C(6)–C(7)–F(8)	–140.8(3)
C(1)–C(6)–C(7)–F(8)	43.3(4)
F(9)–C(8)–C(9)–F(10)	–0.4(4)
C(13)–C(8)–C(9)–F(10)	179.6(2)
F(9)–C(8)–C(9)–C(10)	178.9(2)
C(13)–C(8)–C(9)–C(10)	–1.2(4)
F(10)–C(9)–C(10)–F(11)	0.7(4)
C(8)–C(9)–C(10)–F(11)	–178.5(3)
F(10)–C(9)–C(10)–C(11)	–179.1(2)
C(8)–C(9)–C(10)–C(11)	1.6(4)
F(11)–C(10)–C(11)–F(12)	–0.3(4)
C(9)–C(10)–C(11)–F(12)	179.5(3)
F(11)–C(10)–C(11)–C(12)	179.3(3)
C(9)–C(10)–C(11)–C(12)	–0.9(4)
F(12)–C(11)–C(12)–F(13)	–1.0(4)
C(10)–C(11)–C(12)–F(13)	179.4(2)
F(12)–C(11)–C(12)–C(13)	179.2(2)
C(10)–C(11)–C(12)–C(13)	–0.4(4)
F(13)–C(12)–C(13)–C(8)	–178.9(2)
C(11)–C(12)–C(13)–C(8)	0.9(4)
F(13)–C(12)–C(13)–C(14)	2.0(4)

C(11)–C(12)–C(13)–C(14)	–178.2(3)
F(9)–C(8)–C(13)–C(12)	179.9(2)
C(9)–C(8)–C(13)–C(12)	–0.1(3)
F(9)–C(8)–C(13)–C(14)	–1.0(4)
C(9)–C(8)–C(13)–C(14)	179.0(2)
C(12)–C(13)–C(14)–F(15)	49.0(5)
C(8)–C(13)–C(14)–F(15)	–130.0(5)
C(12)–C(13)–C(14)–F(14)	–78.9(4)
C(8)–C(13)–C(14)–F(14)	102.0(4)
C(12)–C(13)–C(14)–F(16)	163.1(5)
C(8)–C(13)–C(14)–F(16)	–15.9(6)
F(17)–C(15)–C(16)–F(18)	1.6(3)
C(20)–C(15)–C(16)–F(18)	179.9(2)
F(17)–C(15)–C(16)–C(17)	–177.6(2)
C(20)–C(15)–C(16)–C(17)	0.7(4)
F(18)–C(16)–C(17)–F(19)	0.7(4)
C(15)–C(16)–C(17)–F(19)	179.8(2)
F(18)–C(16)–C(17)–C(18)	–177.9(2)
C(15)–C(16)–C(17)–C(18)	1.2(4)
F(19)–C(17)–C(18)–F(20)	–1.4(4)
C(16)–C(17)–C(18)–F(20)	177.2(2)
F(19)–C(17)–C(18)–C(19)	–179.0(2)
C(16)–C(17)–C(18)–C(19)	–0.4(4)
F(20)–C(18)–C(19)–F(21)	–1.3(4)
C(17)–C(18)–C(19)–F(21)	176.3(2)
F(20)–C(18)–C(19)–C(20)	179.9(2)
C(17)–C(18)–C(19)–C(20)	–2.4(4)
F(21)–C(19)–C(20)–C(15)	–174.5(2)
C(18)–C(19)–C(20)–C(15)	4.2(4)
F(21)–C(19)–C(20)–C(21)	2.5(4)
C(18)–C(19)–C(20)–C(21)	–178.8(3)
F(17)–C(15)–C(20)–C(19)	174.9(2)
C(16)–C(15)–C(20)–C(19)	–3.4(4)
F(17)–C(15)–C(20)–C(21)	–2.1(4)
C(16)–C(15)–C(20)–C(21)	179.7(3)

C(19)–C(20)–C(21)–F(24)	161.1(4)
C(15)–C(20)–C(21)–F(24)	–22.1(5)
C(19)–C(20)–C(21)–F(22)	–76.5(4)
C(15)–C(20)–C(21)–F(22)	100.4(4)
C(19)–C(20)–C(21)–F(23)	40.2(4)
C(15)–C(20)–C(21)–F(23)	–143.0(3)

Tabelle 31: Atomkoordinaten ($\bullet 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \bullet 10^3$) für $\text{C}_7\text{F}_8^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$. $U_{(\text{eq})}$ ist als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors definiert.

	x	y	z	$U_{(\text{eq})}$
Sb(1)	9312(1)	672(1)	8127(1)	14(1)
Sb(2)	7554(1)	2520(1)	5976(1)	14(1)
F(1)	10656(2)	–100(1)	8983(1)	21(1)
F(2)	9149(2)	1903(1)	5417(1)	21(1)
F(3)	8924(2)	3242(1)	6873(1)	21(1)
F(4)	10764(2)	1467(1)	7632(1)	21(1)
F(5)	7821(2)	1504(1)	7170(1)	21(1)
F(6)	9060(2)	1602(1)	9194(1)	21(1)
F(7)	7379(2)	3435(1)	4872(1)	25(1)
F(8)	5998(2)	2987(1)	6700(1)	21(1)
F(9)	6251(2)	1633(1)	5254(1)	26(1)
F(10)	1434(2)	2127(1)	4090(1)	24(1)
F(11)	7636(2)	44(1)	8500(1)	26(1)
F(12)	9371(2)	–116(1)	6920(1)	27(1)
F(13)	3937(2)	1632(1)	7555(1)	26(1)
F(14)	676(2)	3873(1)	4670(1)	31(1)
F(15)	3454(2)	702(1)	4448(1)	29(1)
F(16)	1776(2)	214(1)	5420(2)	36(1)
F(17)	1522(2)	4577(1)	6707(2)	34(1)
F(18)	3208(2)	3375(1)	8107(1)	34(1)
F(19)	4057(2)	299(1)	6114(2)	35(1)
C(1)	1914(3)	2394(2)	5074(2)	17(1)
C(2)	2744(2)	1769(2)	5776(2)	16(1)
C(3)	3173(3)	2133(2)	6804(2)	18(1)
C(4)	2766(3)	3106(2)	7117(2)	21(1)

C(5)	1925(3)	3706(2)	6412(2)	22(1)
C(6)	1497(3)	3359(2)	5379(2)	21(1)
C(7)	3026(3)	726(2)	5435(2)	23(1)

Tabelle 32: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von $C_7F_8^+Sb_2F_{11}^-$. Verwendete Symmetrietransformationen um äquivalente Atome zu erzeugen: Keine.

Sb(1)–F(11)	1.8476(15)
Sb(1)–F(12)	1.8499(14)
Sb(1)–F(1)	1.8548(14)
Sb(1)–F(4)	1.8638(14)
Sb(1)–F(6)	1.8677(14)
Sb(1)–F(5)	2.0447(14)
Sb(2)–F(7)	1.8493(14)
Sb(2)–F(9)	1.8541(15)
Sb(2)–F(3)	1.8577(14)
Sb(2)–F(8)	1.8662(14)
Sb(2)–F(2)	1.8716(14)
Sb(2)–F(5)	2.0265(14)
F(10)–C(1)	1.300(2)
F(13)–C(3)	1.295(3)
F(14)–C(6)	1.295(3)
F(15)–C(7)	1.324(3)
F(16)–C(7)	1.331(3)
F(17)–C(5)	1.313(3)
F(18)–C(4)	1.301(3)
F(19)–C(7)	1.322(3)
C(1)–C(2)	1.383(3)
C(1)–C(6)	1.438(3)
C(2)–C(3)	1.383(3)
C(2)–C(7)	1.520(3)
C(3)–C(4)	1.448(3)
C(4)–C(5)	1.370(4)
C(5)–C(6)	1.380(3)
F(11)–Sb(1)–F(12)	91.61(7)

F(11)–Sb(1)–F(1)	95.61(7)
F(12)–Sb(1)–F(1)	93.08(7)
F(11)–Sb(1)–F(4)	169.74(6)
F(12)–Sb(1)–F(4)	89.48(7)
F(1)–Sb(1)–F(4)	94.52(7)
F(11)–Sb(1)–F(6)	88.46(7)
F(12)–Sb(1)–F(6)	170.63(7)
F(1)–Sb(1)–F(6)	96.24(7)
F(4)–Sb(1)–F(6)	88.82(7)
F(11)–Sb(1)–F(5)	84.01(7)
F(12)–Sb(1)–F(5)	86.12(7)
F(1)–Sb(1)–F(5)	179.10(6)
F(4)–Sb(1)–F(5)	85.89(6)
F(6)–Sb(1)–F(5)	84.57(6)
F(7)–Sb(2)–F(9)	95.11(7)
F(7)–Sb(2)–F(3)	94.48(7)
F(9)–Sb(2)–F(3)	170.34(7)
F(7)–Sb(2)–F(8)	96.59(7)
F(9)–Sb(2)–F(8)	88.94(7)
F(3)–Sb(2)–F(8)	91.16(7)
F(7)–Sb(2)–F(2)	92.27(7)
F(9)–Sb(2)–F(2)	90.14(7)
F(3)–Sb(2)–F(2)	88.27(7)
F(8)–Sb(2)–F(2)	171.14(6)
F(7)–Sb(2)–F(5)	177.91(6)
F(9)–Sb(2)–F(5)	85.43(7)
F(3)–Sb(2)–F(5)	84.94(6)
F(8)–Sb(2)–F(5)	85.44(6)
F(2)–Sb(2)–F(5)	85.70(6)
Sb(2)–F(5)–Sb(1)	145.55(8)
F(10)–C(1)–C(2)	121.2(2)
F(10)–C(1)–C(6)	115.7(2)
C(2)–C(1)–C(6)	123.01(19)
C(1)–C(2)–C(3)	115.7(2)
C(1)–C(2)–C(7)	120.29(19)

C(3)–C(2)–C(7)	123.8(2)
F(13)–C(3)–C(2)	123.0(2)
F(13)–C(3)–C(4)	115.30(19)
C(2)–C(3)–C(4)	121.7(2)
F(18)–C(4)–C(5)	121.6(2)
F(18)–C(4)–C(3)	116.9(2)
C(5)–C(4)–C(3)	121.45(19)
F(17)–C(5)–C(4)	121.4(2)
F(17)–C(5)–C(6)	120.9(2)
C(4)–C(5)–C(6)	117.7(2)
F(14)–C(6)–C(5)	121.6(2)
F(14)–C(6)–C(1)	118.0(2)
C(5)–C(6)–C(1)	120.4(2)
F(19)–C(7)–F(15)	108.6(2)
F(19)–C(7)–F(16)	108.5(2)
F(15)–C(7)–F(16)	108.0(2)
F(19)–C(7)–C(2)	111.6(2)
F(15)–C(7)–C(2)	110.84(19)
F(16)–C(7)–C(2)	109.3(2)

Tabelle 33: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{C}_7\text{F}_8^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$. Der Exponent des anisotropen Verschiebungsfaktors hat die Form $-2\pi^2[h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Sb(1)	14(1)	13(1)	16(1)	2(1)	5(1)	2(1)
Sb(2)	11(1)	15(1)	15(1)	1(1)	1(1)	0(1)
F(1)	22(1)	19(1)	24(1)	6(1)	5(1)	7(1)
F(2)	18(1)	24(1)	22(1)	-2(1)	6(1)	1(1)
F(3)	16(1)	22(1)	25(1)	-5(1)	-1(1)	-2(1)
F(4)	16(1)	25(1)	22(1)	6(1)	6(1)	-2(1)
F(5)	16(1)	23(1)	24(1)	9(1)	2(1)	1(1)
F(6)	23(1)	20(1)	21(1)	-2(1)	8(1)	5(1)
F(7)	25(1)	27(1)	24(1)	11(1)	1(1)	1(1)
F(8)	15(1)	24(1)	25(1)	1(1)	6(1)	3(1)
F(9)	22(1)	23(1)	31(1)	-5(1)	-4(1)	-4(1)
F(10)	24(1)	36(1)	13(1)	-2(1)	1(1)	-6(1)

F(11)	19(1)	23(1)	37(1)	9(1)	10(1)	-1(1)
F(12)	31(1)	26(1)	24(1)	-8(1)	6(1)	0(1)
F(13)	24(1)	33(1)	20(1)	7(1)	-4(1)	-4(1)
F(14)	27(1)	30(1)	36(1)	13(1)	4(1)	2(1)
F(15)	27(1)	34(1)	29(1)	-11(1)	12(1)	-1(1)
F(16)	30(1)	24(1)	57(1)	-10(1)	20(1)	-11(1)
F(17)	34(1)	20(1)	50(1)	-10(1)	20(1)	-4(1)
F(18)	41(1)	41(1)	21(1)	-13(1)	4(1)	-14(1)
F(19)	37(1)	28(1)	41(1)	4(1)	7(1)	11(1)
C(1)	15(1)	22(1)	15(1)	-1(1)	5(1)	-5(1)
C(2)	14(1)	18(1)	17(1)	0(1)	5(1)	-4(1)
C(3)	15(1)	23(1)	17(1)	3(1)	3(1)	-6(1)
C(4)	20(1)	26(1)	17(1)	-7(1)	5(1)	-10(1)
C(5)	21(1)	19(1)	29(1)	-5(1)	12(1)	-5(1)
C(6)	20(1)	21(1)	23(1)	4(1)	7(1)	-3(1)
C(7)	23(1)	19(1)	29(1)	-3(1)	10(1)	-2(1)

Tabelle 34: Diederwinkel [°] von $C_7F_8^+Sb_2F_{11}^-$. Verwendete Symmetrietransformationen um äquivalente Atome zu erzeugen: Keine.

F(7)–Sb(2)–F(5)–Sb(1)	20.3(19)
F(9)–Sb(2)–F(5)–Sb(1)	125.26(15)
F(3)–Sb(2)–F(5)–Sb(1)	-53.87(14)
F(8)–Sb(2)–F(5)–Sb(1)	-145.44(15)
F(2)–Sb(2)–F(5)–Sb(1)	34.77(14)
F(11)–Sb(1)–F(5)–Sb(2)	-169.57(15)
F(12)–Sb(1)–F(5)–Sb(2)	-77.54(15)
F(1)–Sb(1)–F(5)–Sb(2)	-105(4)
F(4)–Sb(1)–F(5)–Sb(2)	12.22(14)
F(6)–Sb(1)–F(5)–Sb(2)	101.42(15)
F(10)–C(1)–C(2)–C(3)	-179.22(19)
C(6)–C(1)–C(2)–C(3)	-0.7(3)
F(10)–C(1)–C(2)–C(7)	-4.1(3)
C(6)–C(1)–C(2)–C(7)	174.4(2)
C(1)–C(2)–C(3)–F(13)	179.1(2)
C(7)–C(2)–C(3)–F(13)	4.2(3)

C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	0.4(3)
C(7)–C(2)–C(3)–C(4)	–174.6(2)
F(13)–C(3)–C(4)–F(18)	0.3(3)
C(2)–C(3)–C(4)–F(18)	179.1(2)
F(13)–C(3)–C(4)–C(5)	–178.3(2)
C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	0.6(3)
F(18)–C(4)–C(5)–F(17)	–0.4(4)
C(3)–C(4)–C(5)–F(17)	178.1(2)
F(18)–C(4)–C(5)–C(6)	–179.6(2)
C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	–1.2(3)
F(17)–C(5)–C(6)–F(14)	–0.7(3)
C(4)–C(5)–C(6)–F(14)	178.6(2)
F(17)–C(5)–C(6)–C(1)	–178.4(2)
C(4)–C(5)–C(6)–C(1)	0.8(3)
F(10)–C(1)–C(6)–F(14)	0.9(3)
C(2)–C(1)–C(6)–F(14)	–177.7(2)
F(10)–C(1)–C(6)–C(5)	178.7(2)
C(2)–C(1)–C(6)–C(5)	0.1(3)
C(1)–C(2)–C(7)–F(19)	168.0(2)
C(3)–C(2)–C(7)–F(19)	–17.3(3)
C(1)–C(2)–C(7)–F(15)	46.9(3)
C(3)–C(2)–C(7)–F(15)	–138.4(2)
C(1)–C(2)–C(7)–F(16)	–72.0(3)
C(3)–C(2)–C(7)–F(16)	102.7(3)

Tabelle 35: Atomkoordinaten ($\bullet 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \bullet 10^3$) für $\text{C}_8\text{F}_{10}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$. $U_{(\text{eq})}$ ist als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors definiert.

	x	y	z	$U_{(\text{eq})}$
Sb(1)	3171(1)	3961(1)	1341(1)	14(1)
Sb(2)	4079(1)	2402(1)	4429(1)	12(1)
F(1)	4051(1)	5796(1)	2041(1)	27(1)
F(2)	4824(1)	1150(1)	3107(1)	24(1)
F(3)	1455(1)	4183(1)	2293(1)	24(1)
F(4)	2029(1)	1713(1)	3622(1)	24(1)
F(5)	4194(1)	3614(1)	3071(1)	19(1)

F(6)	1245(1)	4675(1)	7362(1)	22(1)
F(7)	4313(1)	8371(1)	1678(1)	20(1)
F(8)	4038(1)	1288(1)	5654(1)	26(1)
F(9)	2466(1)	2046(1)	862(1)	22(1)
F(10)	2176(1)	4242(1)	-226(1)	35(1)
F(11)	6131(1)	3289(1)	5033(1)	20(1)
F(12)	1805(1)	7076(1)	6827(1)	24(1)
F(13)	5018(1)	3583(1)	662(1)	30(1)
F(14)	3336(1)	3866(1)	5502(1)	21(1)
F(15)	678(1)	1889(1)	6183(1)	31(1)
F(16)	-1536(1)	2393(1)	6733(1)	34(1)
F(17)	-1393(1)	1255(1)	4728(1)	39(1)
F(18)	7182(1)	9551(1)	1822(1)	21(1)
F(19)	1250(1)	9068(1)	1124(1)	27(1)
F(20)	1673(1)	7240(1)	-254(1)	28(1)
F(21)	734(1)	8850(1)	-1014(1)	28(1)
C(1)	925(1)	6122(1)	5888(1)	15(1)
C(2)	609(1)	4773(1)	6199(1)	15(1)
C(3)	-325(1)	3636(1)	5317(1)	15(1)
C(4)	-656(1)	2259(1)	5736(1)	23(1)
C(5)	6187(1)	9818(1)	918(1)	15(1)
C(6)	4589(1)	9147(1)	837(1)	15(1)
C(7)	3386(1)	9316(1)	-79(1)	15(1)
C(8)	1719(1)	8607(1)	-62(1)	20(1)

Tabelle 36: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] von $\text{C}_8\text{F}_{10}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$. Verwendete Symmetrietransformationen um äquivalente Atome zu erzeugen: #1 $-x, -y+1, -z+1$; #2 $-x+1, -y+2, -z$.

Sb(1)–F(10)	1.8399(10)
Sb(1)–F(1)	1.8430(9)
Sb(1)–F(13)	1.8584(10)
Sb(1)–F(9)	1.8670(9)
Sb(1)–F(3)	1.8670(10)
Sb(1)–F(5)	2.0226(10)
Sb(2)–F(8)	1.8429(9)
Sb(2)–F(11)	1.8554(10)

Sb(2)–F(4)	1.8559(10)
Sb(2)–F(14)	1.8633(8)
Sb(2)–F(2)	1.8676(9)
Sb(2)–F(5)	2.0275(9)
F(6)–C(2)	1.2922(11)
F(7)–C(6)	1.2922(11)
F(12)–C(1)	1.2962(12)
F(15)–C(4)	1.3283(14)
F(16)–C(4)	1.3268(15)
F(17)–C(4)	1.3175(16)
F(18)–C(5)	1.2972(11)
F(19)–C(8)	1.3278(14)
F(20)–C(8)	1.3295(12)
F(21)–C(8)	1.3173(14)
C(1)–C(3)#1	1.3748(13)
C(1)–C(2)	1.4428(14)
C(2)–C(3)	1.3892(14)
C(3)–C(1)#1	1.3748(13)
C(3)–C(4)	1.5215(14)
C(5)–C(7)#2	1.3813(13)
C(5)–C(6)	1.4375(15)
C(6)–C(7)	1.3858(13)
C(7)–C(5)#2	1.3813(13)
C(7)–C(8)	1.5199(15)
F(10)–Sb(1)–F(1)	95.95(5)
F(10)–Sb(1)–F(13)	96.21(5)
F(1)–Sb(1)–F(13)	91.19(5)
F(10)–Sb(1)–F(9)	92.99(5)
F(1)–Sb(1)–F(9)	171.00(3)
F(13)–Sb(1)–F(9)	86.82(4)
F(10)–Sb(1)–F(3)	94.56(5)
F(1)–Sb(1)–F(3)	90.88(4)
F(13)–Sb(1)–F(3)	168.77(4)
F(9)–Sb(1)–F(3)	89.42(4)

F(10)–Sb(1)–F(5)	177.99(4)
F(1)–Sb(1)–F(5)	85.39(4)
F(13)–Sb(1)–F(5)	85.24(5)
F(9)–Sb(1)–F(5)	85.70(4)
F(3)–Sb(1)–F(5)	83.92(4)
F(8)–Sb(2)–F(11)	94.93(4)
F(8)–Sb(2)–F(4)	94.83(4)
F(11)–Sb(2)–F(4)	170.23(3)
F(8)–Sb(2)–F(14)	95.99(4)
F(11)–Sb(2)–F(14)	89.93(4)
F(4)–Sb(2)–F(14)	88.73(4)
F(8)–Sb(2)–F(2)	95.23(4)
F(11)–Sb(2)–F(2)	89.32(4)
F(4)–Sb(2)–F(2)	90.11(5)
F(14)–Sb(2)–F(2)	168.78(3)
F(8)–Sb(2)–F(5)	178.16(3)
F(11)–Sb(2)–F(5)	83.74(4)
F(4)–Sb(2)–F(5)	86.51(4)
F(14)–Sb(2)–F(5)	85.29(4)
F(2)–Sb(2)–F(5)	83.50(4)
Sb(1)–F(5)–Sb(2)	145.89(4)
F(12)–C(1)–C(3)#1	123.07(9)
F(12)–C(1)–C(2)	115.07(8)
C(3)#1–C(1)–C(2)	121.85(8)
F(6)–C(2)–C(3)	121.09(9)
F(6)–C(2)–C(1)	116.05(8)
C(3)–C(2)–C(1)	122.86(8)
C(1)#1–C(3)–C(2)	115.28(8)
C(1)#1–C(3)–C(4)	124.84(9)
C(2)–C(3)–C(4)	119.85(9)
F(17)–C(4)–F(16)	108.85(11)
F(17)–C(4)–F(15)	108.38(10)
F(16)–C(4)–F(15)	107.69(10)
F(17)–C(4)–C(3)	111.71(10)
F(16)–C(4)–C(3)	109.61(9)

F(15)–C(4)–C(3)	110.50(9)
F(18)–C(5)–C(7)#2	123.02(9)
F(18)–C(5)–C(6)	115.54(8)
C(7)#2–C(5)–C(6)	121.45(8)
F(7)–C(6)–C(7)	120.76(9)
F(7)–C(6)–C(5)	116.46(8)
C(7)–C(6)–C(5)	122.78(8)
C(5)#2–C(7)–C(6)	115.78(9)
C(5)#2–C(7)–C(8)	124.96(9)
C(6)–C(7)–C(8)	119.22(8)
F(21)–C(8)–F(19)	108.86(10)
F(21)–C(8)–F(20)	108.42(9)
F(19)–C(8)–F(20)	108.43(9)
F(21)–C(8)–C(7)	111.24(9)
F(19)–C(8)–C(7)	109.85(9)
F(20)–C(8)–C(7)	109.99(9)

Tabelle 37: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{C}_8\text{F}_{10}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$. Der Exponent des anisotropen Verschiebungsfaktors hat die Form $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Sb(1)	19(1)	13(1)	11(1)	4(1)	4(1)	7(1)
Sb(2)	14(1)	12(1)	11(1)	3(1)	2(1)	3(1)
F(1)	44(1)	13(1)	25(1)	7(1)	5(1)	1(1)
F(2)	36(1)	18(1)	19(1)	0(1)	7(1)	10(1)
F(3)	20(1)	30(1)	25(1)	4(1)	8(1)	12(1)
F(4)	19(1)	29(1)	22(1)	8(1)	-2(1)	-7(1)
F(5)	20(1)	19(1)	18(1)	9(1)	-1(1)	0(1)
F(6)	22(1)	35(1)	12(1)	9(1)	2(1)	13(1)
F(7)	32(1)	14(1)	16(1)	7(1)	4(1)	4(1)
F(8)	35(1)	25(1)	21(1)	14(1)	3(1)	6(1)
F(9)	28(1)	15(1)	21(1)	0(1)	3(1)	3(1)
F(10)	50(1)	39(1)	19(1)	14(1)	-5(1)	12(1)
F(11)	13(1)	27(1)	18(1)	3(1)	0(1)	4(1)
F(12)	23(1)	27(1)	17(1)	-2(1)	2(1)	-2(1)
F(13)	28(1)	35(1)	31(1)	8(1)	19(1)	10(1)

F(14)	19(1)	21(1)	23(1)	0(1)	6(1)	7(1)
F(15)	28(1)	31(1)	46(1)	23(1)	12(1)	17(1)
F(16)	34(1)	43(1)	43(1)	30(1)	24(1)	18(1)
F(17)	47(1)	20(1)	47(1)	10(1)	3(1)	-2(1)
F(18)	24(1)	26(1)	17(1)	7(1)	-1(1)	10(1)
F(19)	30(1)	28(1)	25(1)	4(1)	14(1)	5(1)
F(20)	28(1)	15(1)	38(1)	2(1)	5(1)	0(1)
F(21)	19(1)	36(1)	29(1)	8(1)	0(1)	6(1)
C(1)	14(1)	20(1)	12(1)	2(1)	3(1)	4(1)
C(2)	14(1)	23(1)	11(1)	6(1)	3(1)	8(1)
C(3)	15(1)	19(1)	15(1)	7(1)	5(1)	6(1)
C(4)	23(1)	23(1)	30(1)	14(1)	11(1)	8(1)
C(5)	20(1)	14(1)	12(1)	3(1)	1(1)	7(1)
C(6)	22(1)	11(1)	12(1)	3(1)	3(1)	5(1)
C(7)	19(1)	13(1)	14(1)	2(1)	3(1)	5(1)
C(8)	22(1)	18(1)	21(1)	3(1)	4(1)	4(1)

Tabelle 38: Diederwinkel [°] von $C_8F_{10}^+Sb_2F_{11}^-$. Verwendete Symmetrietransformationen um äquivalente Atome zu erzeugen: #1 $-x, -y+1, -z+1$; #2 $-x+1, -y+2, -z$.

F(10)–Sb(1)–F(5)–Sb(2)	19.6(10)
F(1)–Sb(1)–F(5)–Sb(2)	151.45(7)
F(13)–Sb(1)–F(5)–Sb(2)	-116.96(7)
F(9)–Sb(1)–F(5)–Sb(2)	-29.80(7)
F(3)–Sb(1)–F(5)–Sb(2)	60.08(7)
F(8)–Sb(2)–F(5)–Sb(1)	123.0(9)
F(11)–Sb(2)–F(5)–Sb(1)	166.64(7)
F(4)–Sb(2)–F(5)–Sb(1)	-13.90(7)
F(14)–Sb(2)–F(5)–Sb(1)	-102.92(7)
F(2)–Sb(2)–F(5)–Sb(1)	76.61(7)
F(12)–C(1)–C(2)–F(6)	-0.49(12)
C(3)#1–C(1)–C(2)–F(6)	179.75(8)
F(12)–C(1)–C(2)–C(3)	179.25(8)
C(3)#1–C(1)–C(2)–C(3)	-0.51(15)
F(6)–C(2)–C(3)–C(1)#1	-179.79(8)
C(1)–C(2)–C(3)–C(1)#1	0.48(14)

F(6)–C(2)–C(3)–C(4)	2.03(14)
C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	–177.71(9)
C(1)#1–C(3)–C(4)–F(17)	9.77(15)
C(2)–C(3)–C(4)–F(17)	–172.23(9)
C(1)#1–C(3)–C(4)–F(16)	–110.96(12)
C(2)–C(3)–C(4)–F(16)	67.04(13)
C(1)#1–C(3)–C(4)–F(15)	130.51(11)
C(2)–C(3)–C(4)–F(15)	–51.49(13)
F(18)–C(5)–C(6)–F(7)	0.95(11)
C(7)#2–C(5)–C(6)–F(7)	–179.25(7)
F(18)–C(5)–C(6)–C(7)	–179.55(7)
C(7)#2–C(5)–C(6)–C(7)	0.26(13)
F(7)–C(6)–C(7)–C(5)#2	179.24(7)
C(5)–C(6)–C(7)–C(5)#2	–0.25(13)
F(7)–C(6)–C(7)–C(8)	1.64(12)
C(5)–C(6)–C(7)–C(8)	–177.85(8)
C(5)#2–C(7)–C(8)–F(21)	4.09(12)
C(6)–C(7)–C(8)–F(21)	–178.55(8)
C(5)#2–C(7)–C(8)–F(19)	–116.51(10)
C(6)–C(7)–C(8)–F(19)	60.86(11)
C(5)#2–C(7)–C(8)–F(20)	124.22(10)
C(6)–C(7)–C(8)–F(20)	–58.41(11)

Tabelle 39: Atomkoordinaten ($\bullet 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \bullet 10^3$) für $\text{C}_{12}\text{F}_{10}^+\text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$. $U_{(\text{eq})}$ ist als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors definiert.

	x	y	z	$U_{(\text{eq})}$
C(1)	8552(5)	1582(2)	8713(2)	21(1)
C(2)	9151(6)	1124(2)	8426(2)	23(1)
C(3)	9340(7)	617(2)	8588(2)	33(1)
C(4)	8876(7)	551(2)	9039(2)	37(1)
C(5)	8263(6)	990(2)	9325(2)	31(1)
C(6)	8106(6)	1494(2)	9167(2)	26(1)
C(7)	8366(5)	2116(2)	8554(2)	22(1)
C(8)	7710(5)	2171(2)	8113(2)	22(1)
C(9)	7428(6)	2682(2)	7975(2)	23(1)

C(10)	7809(6)	3161(2)	8270(2)	28(1)
C(11)	8507(6)	3132(2)	8698(2)	26(1)
C(12)	8770(5)	2613(2)	8837(2)	23(1)
C(13)	838(5)	9337(2)	3685(2)	20(1)
C(14)	1457(6)	8876(2)	3407(2)	21(1)
C(15)	1651(6)	8377(2)	3575(2)	24(1)
C(16)	1176(6)	8311(2)	4021(2)	27(1)
C(17)	505(6)	8754(2)	4302(2)	24(1)
C(18)	375(5)	9255(2)	4135(2)	21(1)
C(19)	672(5)	9875(2)	3520(2)	19(1)
C(20)	57(5)	9932(2)	3076(2)	19(1)
C(21)	-215(5)	10450(2)	2943(2)	22(1)
C(22)	191(6)	10926(2)	3240(2)	23(1)
C(23)	850(6)	10883(2)	3670(2)	23(1)
C(24)	1089(5)	10368(2)	3807(2)	20(1)
C(25)	5417(6)	4948(2)	3464(2)	24(1)
C(26)	4814(6)	4880(2)	3007(2)	25(1)
C(27)	4583(6)	5318(2)	2762(2)	31(1)
C(28)	4970(7)	5857(2)	2970(2)	35(1)
C(29)	5571(6)	5942(2)	3410(2)	30(1)
C(30)	5801(6)	5499(2)	3655(2)	27(1)
C(31)	5557(5)	4482(2)	3728(2)	23(1)
C(32)	6190(6)	3970(2)	3523(2)	27(1)
C(33)	6274(6)	3525(2)	3767(2)	32(1)
C(34)	5723(7)	3563(2)	4213(2)	33(1)
C(35)	5082(6)	4051(2)	4424(2)	30(1)
C(36)	5061(6)	4504(2)	4190(2)	26(1)
C(37)	6905(5)	2825(2)	1625(2)	21(1)
C(38)	6542(5)	2280(2)	1420(2)	23(1)
C(39)	6802(6)	1825(2)	1649(2)	29(1)
C(40)	7424(6)	1905(2)	2092(2)	29(1)
C(41)	7783(6)	2434(2)	2308(2)	26(1)
C(42)	7505(6)	2883(2)	2080(2)	23(1)
C(43)	6754(5)	3299(2)	1371(2)	20(1)
C(44)	7249(5)	3282(2)	908(2)	23(1)

C(45)	7202(6)	3738(2)	669(2)	29(1)
C(46)	6580(6)	4228(2)	883(2)	29(1)
C(47)	6039(6)	4261(2)	1331(2)	30(1)
C(48)	6143(6)	3812(2)	1576(2)	26(1)
Cl(1)	3387(2)	2552(1)	7175(1)	75(1)
Cl(2)	3987(5)	2914(2)	5363(1)	142(2)
Cl(3)	47(3)	2292(1)	4674(1)	62(1)
Cl(4)	1554(2)	3293(1)	2590(1)	49(1)
Cl(5)	10278(2)	5396(1)	1982(1)	59(1)
Cl(6)	1451(2)	4452(1)	-27(1)	60(1)
Cl(7)	7114(4)	-313(1)	213(1)	92(1)
Cl(8)	4324(2)	-300(1)	7756(1)	61(1)
F(2)	9643(4)	1190(1)	8010(1)	29(1)
F(3)	9937(4)	202(1)	8320(1)	42(1)
F(4)	9051(5)	67(1)	9190(1)	49(1)
F(5)	7808(4)	907(2)	9746(1)	45(1)
F(6)	7426(4)	1896(1)	9435(1)	30(1)
F(8)	7243(3)	1726(1)	7842(1)	25(1)
F(9)	6727(4)	2724(1)	7575(1)	32(1)
F(10)	7505(4)	3654(1)	8145(1)	39(1)
F(11)	8888(4)	3589(1)	8963(1)	37(1)
F(12)	9480(4)	2593(1)	9233(1)	31(1)
F(14)	1948(3)	8934(1)	2986(1)	26(1)
F(15)	2292(4)	7957(1)	3315(1)	34(1)
F(16)	1357(4)	7838(1)	4183(1)	38(1)
F(17)	5(4)	8677(1)	4717(1)	36(1)
F(18)	-319(3)	9660(1)	4397(1)	24(1)
F(20)	-410(3)	9492(1)	2804(1)	24(1)
F(21)	-891(4)	10497(1)	2545(1)	31(1)
F(22)	-94(4)	11415(1)	3115(1)	33(1)
F(23)	1259(4)	11339(1)	3941(1)	33(1)
F(24)	1797(3)	10340(1)	4205(1)	26(1)
F(26)	4326(4)	4382(1)	2823(1)	30(1)
F(27)	3931(4)	5250(2)	2350(1)	41(1)
F(28)	4736(4)	6278(2)	2735(1)	46(1)

F(29)	5958(4)	6459(1)	3591(1)	46(1)
F(30)	6461(4)	5590(1)	4067(1)	34(1)
F(32)	6757(4)	3938(1)	3104(1)	32(1)
F(33)	6884(4)	3055(1)	3573(1)	41(1)
F(34)	5773(4)	3126(1)	4441(1)	44(1)
F(35)	4519(4)	4066(2)	4846(1)	39(1)
F(36)	4412(4)	4964(1)	4388(1)	30(1)
F(38)	5864(3)	2206(1)	1010(1)	30(1)
F(39)	6441(4)	1320(1)	1457(1)	38(1)
F(40)	7687(4)	1467(1)	2307(1)	39(1)
F(41)	8418(4)	2489(1)	2725(1)	35(1)
F(42)	7962(3)	3381(1)	2281(1)	28(1)
F(44)	7937(3)	2833(1)	711(1)	28(1)
F(45)	7760(4)	3722(1)	248(1)	36(1)
F(46)	6522(5)	4665(1)	655(1)	45(1)
F(47)	5452(4)	4732(1)	1528(1)	42(1)
F(48)	5577(4)	3845(1)	1999(1)	29(1)
F(101)	2776(4)	1038(1)	8382(1)	35(1)
F(102)	4680(4)	1232(1)	9156(1)	37(1)
F(103)	1743(4)	1430(2)	9234(1)	37(1)
F(104)	1958(4)	2103(1)	8602(1)	33(1)
F(105)	4895(4)	1899(1)	8522(1)	38(1)
F(106)	3754(4)	2268(1)	9339(1)	36(1)
F(107)	5243(4)	2698(1)	10101(1)	32(1)
F(108)	2292(3)	2973(1)	9898(1)	31(1)
F(109)	5924(3)	2999(1)	9273(1)	32(1)
F(110)	4594(4)	3750(1)	9892(1)	35(1)
F(111)	3127(3)	3278(1)	9117(1)	30(1)
F(112)	4409(4)	3130(1)	8285(1)	35(1)
F(113)	1481(3)	3341(1)	8359(1)	31(1)
F(114)	2127(4)	4246(1)	8902(1)	43(1)
F(115)	5056(4)	4027(2)	8828(1)	42(1)
F(116)	3393(4)	4118(2)	8038(1)	40(1)
F(117)	4304(4)	8101(2)	6952(1)	45(1)
F(118)	6155(4)	8906(1)	6651(1)	35(1)

F(119)	3209(4)	9072(1)	6694(1)	36(1)
F(120)	2697(4)	8167(2)	6146(1)	44(1)
F(121)	5667(4)	7987(2)	6106(1)	46(1)
F(122)	4598(3)	8943(1)	5873(1)	33(1)
F(123)	3170(4)	8558(1)	5067(1)	37(1)
F(124)	1777(3)	9217(2)	5742(1)	35(1)
F(125)	5402(3)	9361(1)	5136(1)	30(1)
F(126)	2435(4)	9639(1)	4964(1)	30(1)
F(127)	3911(4)	9977(1)	5756(1)	38(1)
F(128)	5911(4)	10820(1)	5823(1)	35(1)
F(129)	2973(4)	11012(1)	5900(1)	36(1)
F(130)	2812(4)	10374(1)	6563(1)	39(1)
F(131)	5746(4)	10180(1)	6476(1)	34(1)
F(132)	4893(4)	11254(1)	6662(1)	32(1)
F(133)	9383(4)	3346(1)	7408(1)	35(1)
F(134)	10430(4)	2876(1)	6576(1)	39(1)
F(135)	7595(4)	3223(1)	6614(1)	35(1)
F(136)	8527(4)	4204(1)	6941(1)	32(1)
F(137)	11386(4)	3882(1)	6899(1)	35(1)
F(138)	9689(4)	3740(2)	6144(1)	36(1)
F(139)	6948(4)	4021(1)	5922(1)	33(1)
F(140)	8165(5)	3134(1)	5439(1)	49(1)
F(141)	7723(4)	4103(2)	5048(1)	36(1)
F(142)	10575(4)	3806(2)	5309(1)	43(1)
F(143)	9260(4)	4653(1)	5755(1)	42(1)
F(144)	10871(4)	5009(1)	6505(1)	34(1)
F(145)	7955(4)	5256(2)	6465(1)	39(1)
F(146)	11364(4)	5446(1)	5752(1)	34(1)
F(147)	8438(4)	5689(2)	5707(1)	45(1)
F(148)	10132(4)	6089(1)	6479(1)	43(1)
F(149)	1837(4)	1086(2)	2378(1)	40(1)
F(150)	3748(4)	1706(1)	1910(1)	35(1)
F(151)	849(4)	1973(1)	1969(1)	35(1)
F(152)	47(4)	999(1)	1583(1)	39(1)
F(153)	2941(4)	710(1)	1528(1)	44(1)

F(154)	2067(4)	1603(1)	1149(1)	33(1)
F(155)	-730(3)	1822(1)	928(1)	32(1)
F(156)	700(5)	986(1)	422(2)	50(1)
F(157)	2946(4)	1744(2)	322(1)	40(1)
F(158)	42(4)	1955(2)	61(1)	40(1)
F(159)	1452(4)	2530(1)	792(1)	31(1)
F(160)	688(3)	3583(1)	826(1)	30(1)
F(161)	3606(3)	3324(1)	823(1)	28(1)
F(162)	3180(3)	2801(1)	1539(1)	30(1)
F(163)	258(3)	3064(1)	1547(1)	30(1)
F(164)	2465(4)	3894(1)	1605(1)	33(1)
F(201)	2863(6)	1627(2)	7548(2)	77(2)
F(202)	3665(6)	1884(3)	5139(2)	119(3)
F(203)	368(5)	2557(2)	3808(1)	55(1)
F(204)	2425(4)	2347(1)	2900(1)	41(1)
F(205)	10633(5)	4565(2)	2507(1)	51(1)
F(206)	2490(10)	5373(2)	436(2)	126(3)
F(207)	6416(14)	678(2)	596(2)	192(5)
F(208)	4995(5)	696(2)	7515(1)	60(1)
O(1)	662(7)	2188(2)	7522(2)	77(2)
O(2)	1637(5)	1653(2)	6832(2)	56(1)
O(3)	2205(6)	2311(3)	5797(2)	87(2)
O(4)	5007(7)	2199(3)	5898(2)	86(2)
O(5)	2019(5)	3049(2)	4370(2)	51(1)
O(6)	-716(5)	3265(2)	4342(2)	43(1)
O(7)	4495(5)	2915(2)	2613(2)	57(1)
O(8)	3265(6)	3183(2)	3355(2)	64(2)
O(9)	8025(6)	4884(3)	2439(2)	69(2)
O(10)	9236(6)	4335(2)	1798(2)	63(2)
O(11)	484(9)	4921(3)	811(2)	117(3)
O(12)	3129(6)	4551(2)	780(2)	60(1)
O(13)	4628(9)	10(4)	755(3)	118(3)
O(14)	7084(11)	37(3)	1127(2)	119(3)
O(15)	7153(5)	120(2)	7543(2)	53(1)
O(16)	5961(5)	554(2)	8247(2)	45(1)

S(1)	1886(2)	1971(1)	7254(1)	36(1)
S(2)	3652(3)	2257(1)	5612(1)	84(1)
S(3)	458(2)	2876(1)	4280(1)	48(1)
S(4)	3187(2)	2948(1)	2892(1)	37(1)
S(5)	9361(2)	4739(1)	2189(1)	45(1)
S(6)	1911(3)	4814(1)	583(1)	67(1)
S(7)	6160(4)	89(1)	736(1)	85(1)
S(8)	5855(2)	298(1)	7793(1)	30(1)
Sb(1)	3279(1)	1611(1)	8835(1)	22(1)
Sb(2)	4225(1)	3022(1)	9650(1)	21(1)
Sb(3)	3277(1)	3726(1)	8546(1)	23(1)
Sb(4)	4428(1)	8493(1)	6445(1)	25(1)
Sb(5)	3484(1)	9259(1)	5375(1)	20(1)
Sb(6)	4394(1)	10655(1)	6233(1)	21(1)
Sb(7)	9489(1)	3526(1)	6810(1)	20(1)
Sb(8)	8651(1)	3874(1)	5560(1)	21(1)
Sb(9)	9693(1)	5415(1)	6136(1)	23(1)
Sb(10)	1902(1)	1322(1)	1799(1)	23(1)
Sb(11)	1008(1)	1739(1)	570(1)	23(1)
Sb(12)	1972(1)	3255(1)	1218(1)	20(1)

Tabelle 40: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] von $\text{C}_{12}\text{F}_{10}^+\text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$. Verwendete Symmetrietransformationen um äquivalente Atome zu erzeugen: Keine.

C(1)–C(2)	1.417(7)
C(1)–C(6)	1.419(7)
C(1)–C(7)	1.437(7)
C(2)–F(2)	1.317(6)
C(2)–C(3)	1.379(7)
C(3)–F(3)	1.316(6)
C(3)–C(4)	1.405(9)
C(4)–F(4)	1.310(6)
C(4)–C(5)	1.389(9)
C(5)–F(5)	1.330(6)
C(5)–C(6)	1.363(7)
C(6)–F(6)	1.327(6)

C(7)–C(12)	1.415(7)
C(7)–C(8)	1.426(7)
C(8)–F(8)	1.317(6)
C(8)–C(9)	1.370(7)
C(9)–F(9)	1.329(6)
C(9)–C(10)	1.395(7)
C(10)–F(10)	1.319(6)
C(10)–C(11)	1.394(8)
C(11)–F(11)	1.311(6)
C(11)–C(12)	1.389(7)
C(12)–F(12)	1.313(6)
C(13)–C(18)	1.410(7)
C(13)–C(14)	1.417(7)
C(13)–C(19)	1.451(6)
C(14)–F(14)	1.326(5)
C(14)–C(15)	1.369(6)
C(15)–F(15)	1.327(6)
C(15)–C(16)	1.391(8)
C(16)–F(16)	1.301(6)
C(16)–C(17)	1.409(7)
C(17)–F(17)	1.320(6)
C(17)–C(18)	1.368(7)
C(18)–F(18)	1.327(5)
C(19)–C(24)	1.417(7)
C(19)–C(20)	1.418(7)
C(20)–F(20)	1.310(5)
C(20)–C(21)	1.380(7)
C(21)–F(21)	1.316(6)
C(21)–C(22)	1.398(7)
C(22)–F(22)	1.307(5)
C(22)–C(23)	1.391(8)
C(23)–F(23)	1.325(6)
C(23)–C(24)	1.373(7)
C(24)–F(24)	1.319(6)
C(25)–C(30)	1.418(7)

C(25)–C(26)	1.419(8)
C(25)–C(31)	1.447(7)
C(26)–F(26)	1.324(6)
C(26)–C(27)	1.364(8)
C(27)–F(27)	1.317(7)
C(27)–C(28)	1.408(8)
C(28)–F(28)	1.312(6)
C(28)–C(29)	1.375(9)
C(29)–F(29)	1.337(6)
C(29)–C(30)	1.374(8)
C(30)–F(30)	1.320(6)
C(31)–C(36)	1.410(7)
C(31)–C(32)	1.432(7)
C(32)–F(32)	1.315(6)
C(32)–C(33)	1.364(8)
C(33)–F(33)	1.330(6)
C(33)–C(34)	1.381(8)
C(34)–F(34)	1.318(6)
C(34)–C(35)	1.394(8)
C(35)–F(35)	1.325(6)
C(35)–C(36)	1.361(8)
C(36)–F(36)	1.329(6)
C(37)–C(42)	1.413(7)
C(37)–C(38)	1.413(7)
C(37)–C(43)	1.447(7)
C(38)–F(38)	1.321(6)
C(38)–C(39)	1.375(7)
C(39)–F(39)	1.316(6)
C(39)–C(40)	1.390(8)
C(40)–F(40)	1.317(6)
C(40)–C(41)	1.391(8)
C(41)–F(41)	1.322(6)
C(41)–C(42)	1.363(7)
C(42)–F(42)	1.331(6)
C(43)–C(44)	1.417(7)

C(43)–C(48)	1.427(7)
C(44)–F(44)	1.322(6)
C(44)–C(45)	1.374(7)
C(45)–F(45)	1.318(6)
C(45)–C(46)	1.395(8)
C(46)–F(46)	1.317(6)
C(46)–C(47)	1.385(8)
C(47)–F(47)	1.327(6)
C(47)–C(48)	1.373(7)
C(48)–F(48)	1.325(6)
Cl(1)–S(1)	1.940(2)
Cl(2)–S(2)	1.845(4)
Cl(3)–S(3)	1.955(2)
Cl(4)–S(4)	1.921(2)
Cl(5)–S(5)	1.931(2)
Cl(6)–S(6)	1.924(3)
Cl(7)–S(7)	1.913(3)
Cl(8)–S(8)	1.944(2)
F(101)–Sb(1)	1.847(3)
F(102)–Sb(1)	1.852(3)
F(103)–Sb(1)	1.858(3)
F(104)–Sb(1)	1.852(3)
F(105)–Sb(1)	1.852(3)
F(106)–Sb(2)	1.979(3)
F(106)–Sb(1)	2.068(3)
F(107)–Sb(2)	1.840(3)
F(108)–Sb(2)	1.843(3)
F(109)–Sb(2)	1.845(3)
F(110)–Sb(2)	1.843(3)
F(111)–Sb(2)	1.985(3)
F(111)–Sb(3)	2.096(3)
F(112)–Sb(3)	1.853(3)
F(113)–Sb(3)	1.853(3)
F(114)–Sb(3)	1.848(3)
F(115)–Sb(3)	1.846(3)

F(116)–Sb(3)	1.852(3)
F(117)–Sb(4)	1.850(3)
F(118)–Sb(4)	1.849(3)
F(119)–Sb(4)	1.854(3)
F(120)–Sb(4)	1.853(3)
F(121)–Sb(4)	1.848(3)
F(122)–Sb(5)	1.976(3)
F(122)–Sb(4)	2.102(3)
F(123)–Sb(5)	1.841(3)
F(124)–Sb(5)	1.845(3)
F(125)–Sb(5)	1.836(3)
F(126)–Sb(5)	1.842(3)
F(127)–Sb(5)	1.980(3)
F(127)–Sb(6)	2.059(3)
F(128)–Sb(6)	1.856(3)
F(129)–Sb(6)	1.853(3)
F(130)–Sb(6)	1.852(3)
F(131)–Sb(6)	1.855(3)
F(132)–Sb(6)	1.845(3)
F(133)–Sb(7)	1.848(3)
F(134)–Sb(7)	1.849(3)
F(135)–Sb(7)	1.852(3)
F(136)–Sb(7)	1.857(3)
F(137)–Sb(7)	1.851(3)
F(138)–Sb(8)	1.984(3)
F(138)–Sb(7)	2.078(3)
F(139)–Sb(8)	1.840(3)
F(140)–Sb(8)	1.827(3)
F(141)–Sb(8)	1.839(3)
F(142)–Sb(8)	1.834(3)
F(143)–Sb(8)	1.970(3)
F(143)–Sb(9)	2.069(3)
F(144)–Sb(9)	1.856(3)
F(145)–Sb(9)	1.855(3)
F(146)–Sb(9)	1.848(3)

F(147)–Sb(9)	1.845(3)
F(148)–Sb(9)	1.843(3)
F(149)–Sb(10)	1.846(3)
F(150)–Sb(10)	1.850(3)
F(151)–Sb(10)	1.856(3)
F(152)–Sb(10)	1.855(3)
F(153)–Sb(10)	1.848(3)
F(154)–Sb(11)	1.982(3)
F(154)–Sb(10)	2.093(3)
F(155)–Sb(11)	1.843(3)
F(156)–Sb(11)	1.840(3)
F(157)–Sb(11)	1.840(3)
F(158)–Sb(11)	1.835(3)
F(159)–Sb(11)	1.981(3)
F(159)–Sb(12)	2.072(3)
F(160)–Sb(12)	1.847(3)
F(161)–Sb(12)	1.853(3)
F(162)–Sb(12)	1.859(3)
F(163)–Sb(12)	1.859(3)
F(164)–Sb(12)	1.847(3)
F(201)–S(1)	1.526(4)
F(202)–S(2)	1.560(6)
F(203)–S(3)	1.498(4)
F(204)–S(4)	1.592(4)
F(205)–S(5)	1.535(4)
F(206)–S(6)	1.545(6)
F(207)–S(7)	1.543(6)
F(208)–S(8)	1.532(4)
O(1)–S(1)	1.398(5)
O(2)–S(1)	1.387(5)
O(3)–S(2)	1.375(5)
O(4)–S(2)	1.458(6)
O(5)–S(3)	1.428(5)
O(6)–S(3)	1.400(4)
O(7)–S(4)	1.401(5)

O(8)–S(4)	1.403(5)
O(9)–S(5)	1.404(5)
O(10)–S(5)	1.414(5)
O(11)–S(6)	1.426(7)
O(12)–S(6)	1.400(5)
O(13)–S(7)	1.345(8)
O(14)–S(7)	1.410(7)
O(15)–S(8)	1.395(4)
O(16)–S(8)	1.398(5)
C(2)–C(1)–C(6)	117.5(5)
C(2)–C(1)–C(7)	122.0(5)
C(6)–C(1)–C(7)	120.5(4)
F(2)–C(2)–C(3)	118.8(5)
F(2)–C(2)–C(1)	120.0(4)
C(3)–C(2)–C(1)	121.1(5)
F(3)–C(3)–C(2)	120.1(5)
F(3)–C(3)–C(4)	120.8(5)
C(2)–C(3)–C(4)	119.1(5)
F(4)–C(4)–C(5)	120.2(6)
F(4)–C(4)–C(3)	118.8(6)
C(5)–C(4)–C(3)	120.9(5)
F(5)–C(5)–C(6)	121.2(5)
F(5)–C(5)–C(4)	119.1(5)
C(6)–C(5)–C(4)	119.7(5)
F(6)–C(6)–C(5)	118.5(5)
F(6)–C(6)–C(1)	119.7(5)
C(5)–C(6)–C(1)	121.6(5)
C(12)–C(7)–C(8)	117.1(5)
C(12)–C(7)–C(1)	121.2(5)
C(8)–C(7)–C(1)	121.7(4)
F(8)–C(8)–C(9)	118.3(5)
F(8)–C(8)–C(7)	119.9(4)
C(9)–C(8)–C(7)	121.6(5)
F(9)–C(9)–C(8)	120.6(5)

F(9)–C(9)–C(10)	119.7(5)
C(8)–C(9)–C(10)	119.5(5)
F(10)–C(10)–C(11)	118.8(5)
F(10)–C(10)–C(9)	119.9(5)
C(11)–C(10)–C(9)	121.2(5)
F(11)–C(11)–C(12)	121.1(5)
F(11)–C(11)–C(10)	120.0(5)
C(12)–C(11)–C(10)	118.9(5)
F(12)–C(12)–C(11)	117.9(5)
F(12)–C(12)–C(7)	120.4(5)
C(11)–C(12)–C(7)	121.7(5)
C(18)–C(13)–C(14)	117.3(4)
C(18)–C(13)–C(19)	120.4(4)
C(14)–C(13)–C(19)	122.3(4)
F(14)–C(14)–C(15)	118.9(4)
F(14)–C(14)–C(13)	119.7(4)
C(15)–C(14)–C(13)	121.3(5)
F(15)–C(15)–C(14)	120.2(5)
F(15)–C(15)–C(16)	120.0(4)
C(14)–C(15)–C(16)	119.7(5)
F(16)–C(16)–C(15)	120.1(5)
F(16)–C(16)–C(17)	119.2(5)
C(15)–C(16)–C(17)	120.6(4)
F(17)–C(17)–C(18)	121.4(5)
F(17)–C(17)–C(16)	119.8(5)
C(18)–C(17)–C(16)	118.8(5)
F(18)–C(18)–C(17)	117.8(4)
F(18)–C(18)–C(13)	119.9(4)
C(17)–C(18)–C(13)	122.1(5)
C(24)–C(19)–C(20)	117.4(4)
C(24)–C(19)–C(13)	120.3(5)
C(20)–C(19)–C(13)	122.2(4)
F(20)–C(20)–C(21)	118.5(4)
F(20)–C(20)–C(19)	120.1(4)
C(21)–C(20)–C(19)	121.1(4)

F(21)–C(21)–C(20)	120.5(5)
F(21)–C(21)–C(22)	120.0(4)
C(20)–C(21)–C(22)	119.5(5)
F(22)–C(22)–C(23)	120.0(5)
F(22)–C(22)–C(21)	119.3(5)
C(23)–C(22)–C(21)	120.6(4)
F(23)–C(23)–C(24)	120.4(5)
F(23)–C(23)–C(22)	119.7(4)
C(24)–C(23)–C(22)	119.8(5)
F(24)–C(24)–C(23)	118.4(4)
F(24)–C(24)–C(19)	120.2(4)
C(23)–C(24)–C(19)	121.3(5)
C(30)–C(25)–C(26)	116.6(5)
C(30)–C(25)–C(31)	121.9(5)
C(26)–C(25)–C(31)	121.5(5)
F(26)–C(26)–C(27)	118.0(5)
F(26)–C(26)–C(25)	119.3(5)
C(27)–C(26)–C(25)	122.5(5)
F(27)–C(27)–C(26)	121.6(5)
F(27)–C(27)–C(28)	119.6(5)
C(26)–C(27)–C(28)	118.7(5)
F(28)–C(28)–C(29)	120.5(6)
F(28)–C(28)–C(27)	118.6(6)
C(29)–C(28)–C(27)	120.9(5)
F(29)–C(29)–C(30)	120.7(6)
F(29)–C(29)–C(28)	119.1(5)
C(30)–C(29)–C(28)	120.2(5)
F(30)–C(30)–C(29)	118.8(5)
F(30)–C(30)–C(25)	119.8(5)
C(29)–C(30)–C(25)	121.3(5)
C(36)–C(31)–C(32)	117.3(5)
C(36)–C(31)–C(25)	122.3(5)
C(32)–C(31)–C(25)	120.4(5)
F(32)–C(32)–C(33)	119.8(5)
F(32)–C(32)–C(31)	119.7(5)

C(33)–C(32)–C(31)	120.4(5)
F(33)–C(33)–C(32)	119.6(5)
F(33)–C(33)–C(34)	120.4(5)
C(32)–C(33)–C(34)	119.9(5)
F(34)–C(34)–C(33)	119.5(5)
F(34)–C(34)–C(35)	119.0(5)
C(33)–C(34)–C(35)	121.5(5)
F(35)–C(35)–C(36)	121.4(5)
F(35)–C(35)–C(34)	119.8(5)
C(36)–C(35)–C(34)	118.8(5)
F(36)–C(36)–C(35)	118.5(5)
F(36)–C(36)–C(31)	119.3(5)
C(35)–C(36)–C(31)	121.9(5)
C(42)–C(37)–C(38)	117.2(5)
C(42)–C(37)–C(43)	121.4(4)
C(38)–C(37)–C(43)	121.3(5)
F(38)–C(38)–C(39)	118.9(5)
F(38)–C(38)–C(37)	119.7(5)
C(39)–C(38)–C(37)	121.4(5)
F(39)–C(39)–C(38)	121.0(5)
F(39)–C(39)–C(40)	119.9(5)
C(38)–C(39)–C(40)	119.1(5)
F(40)–C(40)–C(39)	118.8(5)
F(40)–C(40)–C(41)	119.9(5)
C(39)–C(40)–C(41)	121.3(5)
F(41)–C(41)–C(42)	121.7(5)
F(41)–C(41)–C(40)	119.3(5)
C(42)–C(41)–C(40)	119.1(5)
F(42)–C(42)–C(41)	117.9(5)
F(42)–C(42)–C(37)	119.9(4)
C(41)–C(42)–C(37)	121.9(5)
C(44)–C(43)–C(48)	116.5(4)
C(44)–C(43)–C(37)	121.5(4)
C(48)–C(43)–C(37)	122.0(4)
F(44)–C(44)–C(45)	117.9(5)

F(44)–C(44)–C(43)	119.2(4)
C(45)–C(44)–C(43)	122.5(5)
F(45)–C(45)–C(44)	121.3(5)
F(45)–C(45)–C(46)	120.0(5)
C(44)–C(45)–C(46)	118.7(5)
F(46)–C(46)–C(47)	119.9(5)
F(46)–C(46)–C(45)	119.0(5)
C(47)–C(46)–C(45)	121.1(5)
F(47)–C(47)–C(48)	120.0(5)
F(47)–C(47)–C(46)	119.9(5)
C(48)–C(47)–C(46)	120.1(5)
F(48)–C(48)–C(47)	119.3(5)
F(48)–C(48)–C(43)	119.5(5)
C(47)–C(48)–C(43)	121.1(5)
Sb(2)–F(106)–Sb(1)	162.16(19)
Sb(2)–F(111)–Sb(3)	146.39(16)
Sb(5)–F(122)–Sb(4)	146.35(16)
Sb(5)–F(127)–Sb(6)	171.5(2)
Sb(8)–F(138)–Sb(7)	147.99(17)
Sb(8)–F(143)–Sb(9)	163.9(2)
Sb(11)–F(154)–Sb(10)	147.51(17)
Sb(11)–F(159)–Sb(12)	162.04(18)
O(2)–S(1)–O(1)	121.3(4)
O(2)–S(1)–F(201)	107.1(3)
O(1)–S(1)–F(201)	108.4(3)
O(2)–S(1)–Cl(1)	108.9(3)
O(1)–S(1)–Cl(1)	110.2(3)
F(201)–S(1)–Cl(1)	98.4(2)
O(3)–S(2)–O(4)	121.9(4)
O(3)–S(2)–F(202)	112.8(4)
O(4)–S(2)–F(202)	113.7(4)
O(3)–S(2)–Cl(2)	104.0(4)
O(4)–S(2)–Cl(2)	104.7(3)
F(202)–S(2)–Cl(2)	94.8(4)
O(6)–S(3)–O(5)	119.9(3)

O(6)–S(3)–F(203)	111.0(3)
O(5)–S(3)–F(203)	108.3(3)
O(6)–S(3)–Cl(3)	108.5(2)
O(5)–S(3)–Cl(3)	105.9(3)
F(203)–S(3)–Cl(3)	101.60(19)
O(7)–S(4)–O(8)	121.3(3)
O(7)–S(4)–F(204)	110.2(3)
O(8)–S(4)–F(204)	105.6(3)
O(7)–S(4)–Cl(4)	109.9(2)
O(8)–S(4)–Cl(4)	108.6(3)
F(204)–S(4)–Cl(4)	98.96(16)
O(9)–S(5)–O(10)	118.4(4)
O(9)–S(5)–F(205)	111.0(3)
O(10)–S(5)–F(205)	108.5(3)
O(9)–S(5)–Cl(5)	109.4(3)
O(10)–S(5)–Cl(5)	106.9(3)
F(205)–S(5)–Cl(5)	101.19(19)
O(12)–S(6)–O(11)	122.8(4)
O(12)–S(6)–F(206)	109.3(4)
O(11)–S(6)–F(206)	106.7(5)
O(12)–S(6)–Cl(6)	110.4(3)
O(11)–S(6)–Cl(6)	107.4(4)
F(206)–S(6)–Cl(6)	97.2(3)
O(13)–S(7)–O(14)	120.0(5)
O(13)–S(7)–F(207)	106.3(6)
O(14)–S(7)–F(207)	108.3(5)
O(13)–S(7)–Cl(7)	114.4(4)
O(14)–S(7)–Cl(7)	107.8(5)
F(207)–S(7)–Cl(7)	97.5(3)
O(15)–S(8)–O(16)	121.9(3)
O(15)–S(8)–F(208)	107.7(3)
O(16)–S(8)–F(208)	106.9(3)
O(15)–S(8)–Cl(8)	109.8(2)
O(16)–S(8)–Cl(8)	109.4(2)
F(208)–S(8)–Cl(8)	98.5(2)

F(101)–Sb(1)–F(102)	97.55(15)
F(101)–Sb(1)–F(104)	93.54(15)
F(102)–Sb(1)–F(104)	168.90(15)
F(101)–Sb(1)–F(105)	96.16(15)
F(102)–Sb(1)–F(105)	89.20(16)
F(104)–Sb(1)–F(105)	89.94(15)
F(101)–Sb(1)–F(103)	94.39(15)
F(102)–Sb(1)–F(103)	89.61(16)
F(104)–Sb(1)–F(103)	89.21(15)
F(105)–Sb(1)–F(103)	169.45(15)
F(101)–Sb(1)–F(106)	177.60(14)
F(102)–Sb(1)–F(106)	84.63(15)
F(104)–Sb(1)–F(106)	84.28(14)
F(105)–Sb(1)–F(106)	84.85(14)
F(103)–Sb(1)–F(106)	84.60(14)
F(107)–Sb(2)–F(110)	96.95(15)
F(107)–Sb(2)–F(108)	96.22(14)
F(110)–Sb(2)–F(108)	95.50(15)
F(107)–Sb(2)–F(109)	92.87(14)
F(110)–Sb(2)–F(109)	93.65(15)
F(108)–Sb(2)–F(109)	166.22(15)
F(107)–Sb(2)–F(106)	88.27(15)
F(110)–Sb(2)–F(106)	174.71(15)
F(108)–Sb(2)–F(106)	84.73(14)
F(109)–Sb(2)–F(106)	85.22(14)
F(107)–Sb(2)–F(111)	172.75(14)
F(110)–Sb(2)–F(111)	90.10(15)
F(108)–Sb(2)–F(111)	84.75(13)
F(109)–Sb(2)–F(111)	84.96(13)
F(106)–Sb(2)–F(111)	84.66(14)
F(115)–Sb(3)–F(114)	90.18(17)
F(115)–Sb(3)–F(116)	95.87(16)
F(114)–Sb(3)–F(116)	95.69(16)
F(115)–Sb(3)–F(113)	168.64(15)
F(114)–Sb(3)–F(113)	89.32(16)

F(116)–Sb(3)–F(113)	95.47(15)
F(115)–Sb(3)–F(112)	88.73(16)
F(114)–Sb(3)–F(112)	169.08(16)
F(116)–Sb(3)–F(112)	95.24(15)
F(113)–Sb(3)–F(112)	89.62(15)
F(115)–Sb(3)–F(111)	84.74(14)
F(114)–Sb(3)–F(111)	84.43(15)
F(116)–Sb(3)–F(111)	179.37(15)
F(113)–Sb(3)–F(111)	83.92(13)
F(112)–Sb(3)–F(111)	84.65(14)
F(121)–Sb(4)–F(118)	89.65(17)
F(121)–Sb(4)–F(117)	95.14(17)
F(118)–Sb(4)–F(117)	95.40(16)
F(121)–Sb(4)–F(120)	90.48(18)
F(118)–Sb(4)–F(120)	168.73(16)
F(117)–Sb(4)–F(120)	95.81(17)
F(121)–Sb(4)–F(119)	169.64(16)
F(118)–Sb(4)–F(119)	89.33(15)
F(117)–Sb(4)–F(119)	95.21(16)
F(120)–Sb(4)–F(119)	88.52(17)
F(121)–Sb(4)–F(122)	84.79(15)
F(118)–Sb(4)–F(122)	83.79(14)
F(117)–Sb(4)–F(122)	179.19(16)
F(120)–Sb(4)–F(122)	85.00(15)
F(119)–Sb(4)–F(122)	84.86(14)
F(125)–Sb(5)–F(123)	95.19(15)
F(125)–Sb(5)–F(126)	96.20(14)
F(123)–Sb(5)–F(126)	96.91(15)
F(125)–Sb(5)–F(124)	166.76(15)
F(123)–Sb(5)–F(124)	93.89(16)
F(126)–Sb(5)–F(124)	92.25(14)
F(125)–Sb(5)–F(122)	84.96(14)
F(123)–Sb(5)–F(122)	90.41(15)
F(126)–Sb(5)–F(122)	172.45(14)
F(124)–Sb(5)–F(122)	85.36(14)

F(125)–Sb(5)–F(127)	84.87(14)
F(123)–Sb(5)–F(127)	174.38(16)
F(126)–Sb(5)–F(127)	88.67(14)
F(124)–Sb(5)–F(127)	85.16(15)
F(122)–Sb(5)–F(127)	84.00(15)
F(132)–Sb(6)–F(130)	96.67(15)
F(132)–Sb(6)–F(129)	97.07(15)
F(130)–Sb(6)–F(129)	89.90(16)
F(132)–Sb(6)–F(131)	94.24(15)
F(130)–Sb(6)–F(131)	89.57(15)
F(129)–Sb(6)–F(131)	168.66(15)
F(132)–Sb(6)–F(128)	94.02(15)
F(130)–Sb(6)–F(128)	169.28(15)
F(129)–Sb(6)–F(128)	89.54(16)
F(131)–Sb(6)–F(128)	88.88(15)
F(132)–Sb(6)–F(127)	178.06(14)
F(130)–Sb(6)–F(127)	84.27(15)
F(129)–Sb(6)–F(127)	84.61(15)
F(131)–Sb(6)–F(127)	84.06(14)
F(128)–Sb(6)–F(127)	85.02(14)
F(133)–Sb(7)–F(134)	94.97(15)
F(133)–Sb(7)–F(137)	94.16(15)
F(134)–Sb(7)–F(137)	90.48(16)
F(133)–Sb(7)–F(135)	96.65(15)
F(134)–Sb(7)–F(135)	90.02(16)
F(137)–Sb(7)–F(135)	169.09(15)
F(133)–Sb(7)–F(136)	94.83(15)
F(134)–Sb(7)–F(136)	170.15(15)
F(137)–Sb(7)–F(136)	89.85(15)
F(135)–Sb(7)–F(136)	87.81(14)
F(133)–Sb(7)–F(138)	177.91(15)
F(134)–Sb(7)–F(138)	84.89(15)
F(137)–Sb(7)–F(138)	83.77(14)
F(135)–Sb(7)–F(138)	85.43(14)
F(136)–Sb(7)–F(138)	85.36(14)

F(140)–Sb(8)–F(142)	94.57(18)
F(140)–Sb(8)–F(141)	97.56(17)
F(142)–Sb(8)–F(141)	95.73(15)
F(140)–Sb(8)–F(139)	93.26(16)
F(142)–Sb(8)–F(139)	167.40(16)
F(141)–Sb(8)–F(139)	93.02(15)
F(140)–Sb(8)–F(143)	173.90(17)
F(142)–Sb(8)–F(143)	85.52(17)
F(141)–Sb(8)–F(143)	88.49(16)
F(139)–Sb(8)–F(143)	85.65(15)
F(140)–Sb(8)–F(138)	90.43(17)
F(142)–Sb(8)–F(138)	84.94(14)
F(141)–Sb(8)–F(138)	171.89(16)
F(139)–Sb(8)–F(138)	85.14(14)
F(143)–Sb(8)–F(138)	83.50(15)
F(148)–Sb(9)–F(147)	96.53(17)
F(148)–Sb(9)–F(146)	94.73(16)
F(147)–Sb(9)–F(146)	90.76(16)
F(148)–Sb(9)–F(145)	95.72(16)
F(147)–Sb(9)–F(145)	88.92(16)
F(146)–Sb(9)–F(145)	169.51(15)
F(148)–Sb(9)–F(144)	94.39(16)
F(147)–Sb(9)–F(144)	169.08(16)
F(146)–Sb(9)–F(144)	88.45(15)
F(145)–Sb(9)–F(144)	89.89(15)
F(148)–Sb(9)–F(143)	178.43(16)
F(147)–Sb(9)–F(143)	84.71(16)
F(146)–Sb(9)–F(143)	84.27(15)
F(145)–Sb(9)–F(143)	85.26(15)
F(144)–Sb(9)–F(143)	84.38(15)
F(149)–Sb(10)–F(153)	95.02(16)
F(149)–Sb(10)–F(150)	94.03(15)
F(153)–Sb(10)–F(150)	90.16(16)
F(149)–Sb(10)–F(152)	96.89(16)
F(153)–Sb(10)–F(152)	90.29(17)

F(150)–Sb(10)–F(152)	168.99(15)
F(149)–Sb(10)–F(151)	94.86(16)
F(153)–Sb(10)–F(151)	170.10(16)
F(150)–Sb(10)–F(151)	89.78(15)
F(152)–Sb(10)–F(151)	87.90(15)
F(149)–Sb(10)–F(154)	177.62(15)
F(153)–Sb(10)–F(154)	84.78(15)
F(150)–Sb(10)–F(154)	83.60(14)
F(152)–Sb(10)–F(154)	85.49(14)
F(151)–Sb(10)–F(154)	85.37(14)
F(158)–Sb(11)–F(156)	96.94(17)
F(158)–Sb(11)–F(157)	94.99(16)
F(156)–Sb(11)–F(157)	94.42(17)
F(158)–Sb(11)–F(155)	93.30(15)
F(156)–Sb(11)–F(155)	93.82(16)
F(157)–Sb(11)–F(155)	167.52(16)
F(158)–Sb(11)–F(159)	89.30(15)
F(156)–Sb(11)–F(159)	173.75(16)
F(157)–Sb(11)–F(159)	85.12(15)
F(155)–Sb(11)–F(159)	85.66(14)
F(158)–Sb(11)–F(154)	173.00(15)
F(156)–Sb(11)–F(154)	90.00(17)
F(157)–Sb(11)–F(154)	85.37(14)
F(155)–Sb(11)–F(154)	85.28(14)
F(159)–Sb(11)–F(154)	83.76(14)
F(160)–Sb(12)–F(164)	96.76(15)
F(160)–Sb(12)–F(161)	90.39(14)
F(164)–Sb(12)–F(161)	94.87(14)
F(160)–Sb(12)–F(163)	89.06(14)
F(164)–Sb(12)–F(163)	95.66(14)
F(161)–Sb(12)–F(163)	169.45(14)
F(160)–Sb(12)–F(162)	169.04(14)
F(164)–Sb(12)–F(162)	94.19(15)
F(161)–Sb(12)–F(162)	88.48(14)
F(163)–Sb(12)–F(162)	90.06(14)

F(160)–Sb(12)–F(159)	84.46(13)
F(164)–Sb(12)–F(159)	178.77(14)
F(161)–Sb(12)–F(159)	84.98(13)
F(163)–Sb(12)–F(159)	84.48(13)
F(162)–Sb(12)–F(159)	84.58(14)

Tabelle 41: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{C}_{12}\text{F}_{10}^+\text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$. Der Exponent des anisotropen Verschiebungsfaktors hat die Form $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	14(2)	22(2)	27(3)	3(2)	-5(2)	-2(2)
C(2)	21(2)	22(2)	27(3)	2(2)	-8(2)	0(2)
C(3)	28(3)	27(3)	42(3)	0(2)	-10(3)	-1(2)
C(4)	29(3)	34(3)	50(4)	17(3)	-18(3)	-11(2)
C(5)	26(3)	35(3)	33(3)	17(2)	-6(2)	-9(2)
C(6)	21(3)	32(3)	27(3)	6(2)	-1(2)	-4(2)
C(7)	15(2)	23(2)	27(3)	-1(2)	2(2)	-1(2)
C(8)	14(2)	26(2)	26(3)	3(2)	6(2)	0(2)
C(9)	20(2)	26(2)	23(2)	8(2)	4(2)	4(2)
C(10)	22(3)	21(2)	40(3)	4(2)	12(2)	-2(2)
C(11)	20(2)	21(2)	34(3)	-4(2)	8(2)	-6(2)
C(12)	14(2)	27(2)	26(3)	1(2)	3(2)	-1(2)
C(13)	14(2)	19(2)	26(2)	2(2)	-3(2)	-4(2)
C(14)	20(2)	20(2)	24(2)	5(2)	-3(2)	-4(2)
C(15)	24(3)	13(2)	33(3)	-1(2)	-8(2)	-1(2)
C(16)	23(3)	19(2)	39(3)	8(2)	-6(2)	-6(2)
C(17)	20(2)	31(3)	21(2)	9(2)	-5(2)	-2(2)
C(18)	13(2)	28(2)	20(2)	3(2)	-4(2)	-4(2)
C(19)	10(2)	22(2)	26(2)	4(2)	4(2)	1(2)
C(20)	16(2)	20(2)	20(2)	1(2)	2(2)	-1(2)
C(21)	15(2)	29(2)	22(2)	8(2)	2(2)	3(2)
C(22)	22(2)	19(2)	29(3)	8(2)	10(2)	0(2)
C(23)	21(2)	22(2)	24(2)	-3(2)	10(2)	0(2)
C(24)	18(2)	23(2)	20(2)	2(2)	2(2)	1(2)
C(25)	16(2)	23(2)	32(3)	-2(2)	4(2)	1(2)
C(26)	16(2)	26(2)	32(3)	-2(2)	2(2)	-1(2)

C(27)	22(3)	44(3)	27(3)	6(2)	6(2)	5(2)
C(28)	28(3)	36(3)	43(3)	14(3)	17(3)	8(2)
C(29)	19(3)	26(3)	43(3)	-1(2)	10(2)	2(2)
C(30)	19(2)	28(3)	34(3)	-4(2)	4(2)	2(2)
C(31)	12(2)	30(3)	28(3)	1(2)	-6(2)	-1(2)
C(32)	21(3)	30(3)	29(3)	-6(2)	-5(2)	5(2)
C(33)	26(3)	23(3)	44(3)	-3(2)	-11(2)	2(2)
C(34)	32(3)	31(3)	35(3)	3(2)	-12(2)	-5(2)
C(35)	23(3)	34(3)	33(3)	3(2)	-5(2)	-1(2)
C(36)	18(2)	27(2)	30(3)	-6(2)	-6(2)	3(2)
C(37)	12(2)	26(2)	26(3)	6(2)	3(2)	1(2)
C(38)	13(2)	25(2)	29(3)	-2(2)	4(2)	-1(2)
C(39)	25(3)	25(3)	37(3)	2(2)	5(2)	-2(2)
C(40)	20(3)	31(3)	38(3)	14(2)	9(2)	8(2)
C(41)	18(2)	35(3)	25(3)	6(2)	6(2)	1(2)
C(42)	16(2)	27(2)	25(3)	3(2)	1(2)	-2(2)
C(43)	14(2)	22(2)	24(2)	3(2)	-3(2)	-2(2)
C(44)	15(2)	26(2)	26(3)	3(2)	-4(2)	-3(2)
C(45)	20(3)	37(3)	29(3)	7(2)	-4(2)	-2(2)
C(46)	30(3)	25(3)	32(3)	8(2)	-13(2)	-6(2)
C(47)	30(3)	20(2)	37(3)	-2(2)	-7(2)	1(2)
C(48)	23(3)	29(3)	25(3)	0(2)	-6(2)	-1(2)
Cl(1)	52(1)	53(1)	120(2)	17(1)	-34(1)	-27(1)
Cl(2)	209(4)	119(3)	104(2)	50(2)	-24(3)	-61(3)
Cl(3)	111(2)	32(1)	44(1)	13(1)	23(1)	10(1)
Cl(4)	46(1)	55(1)	46(1)	5(1)	-8(1)	13(1)
Cl(5)	69(1)	43(1)	69(1)	20(1)	-16(1)	-18(1)
Cl(6)	69(1)	61(1)	47(1)	-1(1)	-2(1)	27(1)
Cl(7)	143(3)	66(1)	71(2)	17(1)	40(2)	29(2)
Cl(8)	47(1)	62(1)	71(1)	-1(1)	-11(1)	-30(1)
F(2)	34(2)	27(2)	26(2)	-2(1)	1(1)	6(1)
F(3)	49(2)	21(2)	55(2)	-4(2)	-9(2)	7(2)
F(4)	54(2)	29(2)	67(3)	24(2)	-9(2)	-4(2)
F(5)	51(2)	54(2)	36(2)	25(2)	0(2)	-8(2)
F(6)	28(2)	37(2)	26(2)	4(1)	3(1)	-1(1)

F(8)	28(2)	24(1)	23(2)	0(1)	-4(1)	-2(1)
F(9)	31(2)	35(2)	33(2)	15(1)	2(1)	6(1)
F(10)	43(2)	23(2)	54(2)	15(2)	18(2)	6(1)
F(11)	36(2)	25(2)	46(2)	-8(1)	11(2)	-6(1)
F(12)	27(2)	36(2)	27(2)	-5(1)	-6(1)	-5(1)
F(14)	27(2)	24(1)	26(2)	2(1)	2(1)	3(1)
F(15)	40(2)	14(1)	47(2)	-1(1)	-2(2)	4(1)
F(16)	46(2)	23(2)	48(2)	19(2)	-8(2)	-1(1)
F(17)	39(2)	42(2)	29(2)	17(2)	0(2)	-8(2)
F(18)	22(2)	27(2)	23(2)	1(1)	5(1)	4(1)
F(20)	24(2)	23(1)	24(2)	0(1)	-4(1)	0(1)
F(21)	28(2)	36(2)	30(2)	16(1)	-4(1)	4(1)
F(22)	36(2)	21(1)	45(2)	11(1)	9(2)	7(1)
F(23)	38(2)	16(1)	41(2)	-7(1)	7(2)	-5(1)
F(24)	25(2)	26(2)	26(2)	-3(1)	-4(1)	-1(1)
F(26)	28(2)	31(2)	30(2)	-1(1)	-5(1)	-2(1)
F(27)	41(2)	57(2)	27(2)	10(2)	1(2)	9(2)
F(28)	52(2)	39(2)	52(2)	19(2)	22(2)	13(2)
F(29)	46(2)	23(2)	67(3)	-4(2)	20(2)	-2(2)
F(30)	32(2)	28(2)	39(2)	-7(1)	-4(2)	-5(1)
F(32)	30(2)	34(2)	32(2)	-5(1)	1(1)	6(1)
F(33)	44(2)	28(2)	48(2)	-6(2)	-9(2)	10(2)
F(34)	53(2)	29(2)	54(2)	15(2)	-6(2)	1(2)
F(35)	37(2)	48(2)	34(2)	11(2)	2(2)	1(2)
F(36)	28(2)	30(2)	31(2)	-4(1)	4(1)	6(1)
F(38)	25(2)	32(2)	31(2)	-3(1)	-7(1)	-2(1)
F(39)	40(2)	19(2)	53(2)	-2(1)	10(2)	-2(1)
F(40)	43(2)	31(2)	47(2)	21(2)	10(2)	10(2)
F(41)	34(2)	48(2)	26(2)	14(2)	-4(1)	4(2)
F(42)	28(2)	30(2)	25(2)	-1(1)	-4(1)	-4(1)
F(44)	23(2)	32(2)	30(2)	2(1)	1(1)	7(1)
F(45)	33(2)	49(2)	29(2)	16(2)	2(1)	0(2)
F(46)	58(2)	32(2)	48(2)	20(2)	-6(2)	-4(2)
F(47)	58(2)	22(2)	45(2)	-5(2)	-7(2)	8(2)
F(48)	29(2)	34(2)	25(2)	-1(1)	1(1)	6(1)

F(101)	34(2)	30(2)	36(2)	-9(1)	-3(2)	0(1)
F(102)	28(2)	37(2)	46(2)	5(2)	-11(2)	6(1)
F(103)	29(2)	50(2)	32(2)	6(2)	6(1)	-10(2)
F(104)	34(2)	31(2)	35(2)	8(1)	-2(2)	11(1)
F(105)	28(2)	44(2)	41(2)	3(2)	11(2)	-8(1)
F(106)	41(2)	32(2)	32(2)	-6(1)	-5(2)	-6(1)
F(107)	27(2)	40(2)	29(2)	5(1)	-5(1)	4(1)
F(108)	20(2)	48(2)	26(2)	6(1)	5(1)	1(1)
F(109)	19(2)	47(2)	31(2)	4(1)	8(1)	2(1)
F(110)	35(2)	27(2)	42(2)	-5(1)	-3(2)	0(1)
F(111)	22(2)	44(2)	25(2)	9(1)	0(1)	0(1)
F(112)	31(2)	36(2)	38(2)	1(1)	8(2)	9(1)
F(113)	21(2)	43(2)	28(2)	4(1)	-3(1)	-3(1)
F(114)	46(2)	38(2)	43(2)	-6(2)	10(2)	13(2)
F(115)	32(2)	46(2)	48(2)	6(2)	-7(2)	-15(2)
F(116)	38(2)	48(2)	38(2)	18(2)	10(2)	4(2)
F(117)	42(2)	49(2)	50(2)	29(2)	2(2)	-1(2)
F(118)	26(2)	41(2)	39(2)	7(2)	-2(1)	-4(1)
F(119)	29(2)	37(2)	43(2)	5(2)	11(2)	9(1)
F(120)	33(2)	46(2)	55(2)	11(2)	-10(2)	-15(2)
F(121)	51(2)	36(2)	50(2)	-2(2)	5(2)	13(2)
F(122)	21(2)	48(2)	33(2)	17(2)	0(1)	-1(1)
F(123)	36(2)	26(2)	47(2)	-9(2)	-5(2)	-2(1)
F(124)	21(2)	54(2)	33(2)	12(2)	8(1)	0(1)
F(125)	18(2)	39(2)	34(2)	5(1)	7(1)	-2(1)
F(126)	27(2)	37(2)	26(2)	7(1)	-4(1)	3(1)
F(127)	42(2)	34(2)	35(2)	-12(2)	-7(2)	1(2)
F(128)	25(2)	50(2)	29(2)	1(2)	4(1)	-7(1)
F(129)	24(2)	38(2)	45(2)	3(2)	-13(2)	3(1)
F(130)	28(2)	43(2)	44(2)	0(2)	14(2)	-6(1)
F(131)	27(2)	37(2)	37(2)	4(1)	-3(1)	5(1)
F(132)	28(2)	33(2)	33(2)	-9(1)	-6(1)	-2(1)
F(133)	40(2)	42(2)	27(2)	15(1)	5(1)	-1(2)
F(134)	43(2)	31(2)	42(2)	-3(2)	0(2)	19(2)
F(135)	29(2)	28(2)	47(2)	5(2)	-6(2)	-6(1)

F(136)	31(2)	22(1)	43(2)	4(1)	5(1)	7(1)
F(137)	24(2)	44(2)	38(2)	13(2)	-1(1)	-5(1)
F(138)	26(2)	58(2)	27(2)	19(2)	2(1)	10(2)
F(139)	26(2)	44(2)	32(2)	9(2)	8(1)	9(1)
F(140)	68(3)	26(2)	52(2)	0(2)	6(2)	3(2)
F(141)	35(2)	51(2)	24(2)	13(2)	-7(1)	6(2)
F(142)	33(2)	69(2)	28(2)	10(2)	12(2)	13(2)
F(143)	48(2)	31(2)	46(2)	1(2)	-4(2)	-13(2)
F(144)	24(2)	45(2)	35(2)	16(2)	-6(1)	3(1)
F(145)	20(2)	50(2)	47(2)	10(2)	10(2)	-1(1)
F(146)	26(2)	42(2)	34(2)	10(2)	7(1)	-4(1)
F(147)	33(2)	44(2)	61(2)	24(2)	-15(2)	-4(2)
F(148)	41(2)	33(2)	52(2)	-5(2)	-2(2)	-2(2)
F(149)	39(2)	48(2)	37(2)	23(2)	3(2)	-1(2)
F(150)	22(2)	43(2)	43(2)	12(2)	0(1)	-1(1)
F(151)	26(2)	30(2)	49(2)	3(2)	7(2)	8(1)
F(152)	30(2)	33(2)	53(2)	10(2)	-7(2)	-8(1)
F(153)	46(2)	36(2)	50(2)	1(2)	2(2)	21(2)
F(154)	27(2)	45(2)	29(2)	14(1)	2(1)	3(1)
F(155)	22(2)	37(2)	39(2)	9(1)	8(1)	5(1)
F(156)	55(2)	26(2)	66(3)	-8(2)	0(2)	0(2)
F(157)	24(2)	57(2)	37(2)	4(2)	11(2)	5(2)
F(158)	39(2)	51(2)	29(2)	3(2)	-11(2)	-5(2)
F(159)	37(2)	24(2)	31(2)	0(1)	-2(1)	-4(1)
F(160)	24(2)	35(2)	33(2)	9(1)	-7(1)	2(1)
F(161)	20(2)	37(2)	27(2)	1(1)	5(1)	-3(1)
F(162)	26(2)	34(2)	31(2)	9(1)	-2(1)	7(1)
F(163)	20(2)	42(2)	29(2)	5(1)	7(1)	-3(1)
F(164)	31(2)	33(2)	33(2)	-6(1)	0(1)	0(1)
F(201)	100(4)	81(3)	57(3)	35(2)	10(3)	53(3)
F(202)	74(4)	138(5)	123(5)	-84(4)	-13(4)	42(4)
F(203)	84(3)	44(2)	38(2)	0(2)	10(2)	-2(2)
F(204)	46(2)	28(2)	49(2)	7(2)	-9(2)	-5(2)
F(205)	51(2)	55(2)	49(2)	18(2)	-12(2)	6(2)
F(206)	245(8)	33(2)	103(5)	27(3)	-76(5)	-20(4)

F(207)	468(16)	52(3)	52(3)	-3(3)	68(6)	-42(6)
F(208)	70(3)	66(3)	51(2)	28(2)	5(2)	36(2)
O(1)	80(4)	79(4)	82(4)	40(3)	47(3)	49(3)
O(2)	39(3)	46(3)	78(4)	-12(3)	-17(3)	0(2)
O(3)	51(3)	147(6)	62(4)	4(4)	31(3)	45(4)
O(4)	48(3)	147(6)	70(4)	46(4)	-32(3)	-10(4)
O(5)	37(3)	56(3)	56(3)	-8(2)	2(2)	3(2)
O(6)	51(3)	30(2)	47(3)	1(2)	-2(2)	11(2)
O(7)	30(2)	70(3)	76(4)	31(3)	16(2)	11(2)
O(8)	57(3)	92(4)	41(3)	4(3)	-18(3)	-31(3)
O(9)	57(3)	90(4)	66(4)	31(3)	20(3)	32(3)
O(10)	50(3)	49(3)	83(4)	-20(3)	-8(3)	-13(2)
O(11)	141(7)	161(7)	51(4)	6(4)	21(4)	113(6)
O(12)	63(4)	56(3)	62(3)	16(3)	-21(3)	6(3)
O(13)	83(5)	166(8)	112(6)	33(6)	38(5)	82(5)
O(14)	175(8)	130(7)	55(4)	36(4)	-46(5)	-69(6)
O(15)	42(3)	53(3)	68(3)	24(2)	26(2)	14(2)
O(16)	41(3)	48(3)	44(3)	-5(2)	-11(2)	0(2)
S(1)	37(1)	33(1)	41(1)	14(1)	7(1)	7(1)
S(2)	83(2)	78(2)	85(2)	-16(1)	-1(2)	-9(1)
S(3)	70(1)	34(1)	41(1)	14(1)	20(1)	19(1)
S(4)	25(1)	51(1)	37(1)	11(1)	-3(1)	-5(1)
S(5)	53(1)	36(1)	47(1)	9(1)	2(1)	-10(1)
S(6)	111(2)	46(1)	44(1)	4(1)	-17(1)	32(1)
S(7)	170(3)	48(1)	37(1)	6(1)	0(2)	7(2)
S(8)	24(1)	32(1)	36(1)	11(1)	2(1)	2(1)
Sb(1)	15(1)	23(1)	26(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
Sb(2)	17(1)	26(1)	19(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
Sb(3)	20(1)	25(1)	23(1)	3(1)	2(1)	1(1)
Sb(4)	20(1)	27(1)	29(1)	8(1)	2(1)	0(1)
Sb(5)	17(1)	24(1)	19(1)	0(1)	1(1)	-2(1)
Sb(6)	14(1)	26(1)	22(1)	-2(1)	0(1)	-1(1)
Sb(7)	20(1)	21(1)	21(1)	5(1)	3(1)	3(1)
Sb(8)	22(1)	23(1)	19(1)	3(1)	1(1)	3(1)
Sb(9)	16(1)	24(1)	29(1)	6(1)	-1(1)	-2(1)

Sb(10)	20(1)	23(1)	29(1)	8(1)	3(1)	3(1)
Sb(11)	21(1)	24(1)	22(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
Sb(12)	14(1)	24(1)	21(1)	1(1)	0(1)	0(1)

Tabelle 42: Diederwinkel [°] von $C_{12}F_{10}^+Sb_3F_{16}^-$. Verwendete Symmetrietransformationen um äquivalente Atome zu erzeugen: Keine.

C(6)–C(1)–C(2)–F(2)	-177.1(4)
C(7)–C(1)–C(2)–F(2)	4.1(7)
C(6)–C(1)–C(2)–C(3)	-2.1(7)
C(7)–C(1)–C(2)–C(3)	179.1(5)
F(2)–C(2)–C(3)–F(3)	-3.1(8)
C(1)–C(2)–C(3)–F(3)	-178.2(5)
F(2)–C(2)–C(3)–C(4)	177.4(5)
C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	2.3(8)
F(3)–C(3)–C(4)–F(4)	0.2(8)
C(2)–C(3)–C(4)–F(4)	179.7(5)
F(3)–C(3)–C(4)–C(5)	179.2(5)
C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	-1.3(9)
F(4)–C(4)–C(5)–F(5)	-2.4(8)
C(3)–C(4)–C(5)–F(5)	178.6(5)
F(4)–C(4)–C(5)–C(6)	179.1(5)
C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	0.1(9)
F(5)–C(5)–C(6)–F(6)	-2.8(8)
C(4)–C(5)–C(6)–F(6)	175.7(5)
F(5)–C(5)–C(6)–C(1)	-178.3(5)
C(4)–C(5)–C(6)–C(1)	0.2(8)
C(2)–C(1)–C(6)–F(6)	-174.6(4)
C(7)–C(1)–C(6)–F(6)	4.2(7)
C(2)–C(1)–C(6)–C(5)	0.8(8)
C(7)–C(1)–C(6)–C(5)	179.6(5)
C(2)–C(1)–C(7)–C(12)	-137.4(5)
C(6)–C(1)–C(7)–C(12)	43.8(7)
C(2)–C(1)–C(7)–C(8)	45.3(7)
C(6)–C(1)–C(7)–C(8)	-133.5(5)
C(12)–C(7)–C(8)–F(8)	-176.8(4)

C(1)–C(7)–C(8)–F(8)	0.6(7)
C(12)–C(7)–C(8)–C(9)	–2.4(7)
C(1)–C(7)–C(8)–C(9)	175.1(4)
F(8)–C(8)–C(9)–F(9)	–1.2(7)
C(7)–C(8)–C(9)–F(9)	–175.7(4)
F(8)–C(8)–C(9)–C(10)	175.4(4)
C(7)–C(8)–C(9)–C(10)	0.9(7)
F(9)–C(9)–C(10)–F(10)	–1.6(7)
C(8)–C(9)–C(10)–F(10)	–178.2(4)
F(9)–C(9)–C(10)–C(11)	178.3(4)
C(8)–C(9)–C(10)–C(11)	1.6(7)
F(10)–C(10)–C(11)–F(11)	–1.8(7)
C(9)–C(10)–C(11)–F(11)	178.3(4)
F(10)–C(10)–C(11)–C(12)	177.4(4)
C(9)–C(10)–C(11)–C(12)	–2.4(7)
F(11)–C(11)–C(12)–F(12)	–3.2(7)
C(10)–C(11)–C(12)–F(12)	177.5(4)
F(11)–C(11)–C(12)–C(7)	–179.9(4)
C(10)–C(11)–C(12)–C(7)	0.8(7)
C(8)–C(7)–C(12)–F(12)	–175.1(4)
C(1)–C(7)–C(12)–F(12)	7.4(7)
C(8)–C(7)–C(12)–C(11)	1.5(7)
C(1)–C(7)–C(12)–C(11)	–175.9(4)
C(18)–C(13)–C(14)–F(14)	–178.2(4)
C(19)–C(13)–C(14)–F(14)	2.0(7)
C(18)–C(13)–C(14)–C(15)	–2.5(7)
C(19)–C(13)–C(14)–C(15)	177.8(5)
F(14)–C(14)–C(15)–F(15)	–1.4(7)
C(13)–C(14)–C(15)–F(15)	–177.2(4)
F(14)–C(14)–C(15)–C(16)	178.5(5)
C(13)–C(14)–C(15)–C(16)	2.7(8)
F(15)–C(15)–C(16)–F(16)	–0.1(8)
C(14)–C(15)–C(16)–F(16)	180.0(5)
F(15)–C(15)–C(16)–C(17)	179.5(5)
C(14)–C(15)–C(16)–C(17)	–0.4(8)

F(16)–C(16)–C(17)–F(17)	–3.1(8)
C(15)–C(16)–C(17)–F(17)	177.3(5)
F(16)–C(16)–C(17)–C(18)	177.5(5)
C(15)–C(16)–C(17)–C(18)	–2.1(8)
F(17)–C(17)–C(18)–F(18)	–2.1(7)
C(16)–C(17)–C(18)–F(18)	177.2(4)
F(17)–C(17)–C(18)–C(13)	–177.0(4)
C(16)–C(17)–C(18)–C(13)	2.3(8)
C(14)–C(13)–C(18)–F(18)	–174.9(4)
C(19)–C(13)–C(18)–F(18)	4.9(7)
C(14)–C(13)–C(18)–C(17)	–0.1(7)
C(19)–C(13)–C(18)–C(17)	179.6(5)
C(18)–C(13)–C(19)–C(24)	44.0(6)
C(14)–C(13)–C(19)–C(24)	–136.3(5)
C(18)–C(13)–C(19)–C(20)	–134.3(5)
C(14)–C(13)–C(19)–C(20)	45.4(7)
C(24)–C(19)–C(20)–F(20)	–177.0(4)
C(13)–C(19)–C(20)–F(20)	1.3(7)
C(24)–C(19)–C(20)–C(21)	–4.1(6)
C(13)–C(19)–C(20)–C(21)	174.3(4)
F(20)–C(20)–C(21)–F(21)	–1.8(7)
C(19)–C(20)–C(21)–F(21)	–174.9(4)
F(20)–C(20)–C(21)–C(22)	176.3(4)
C(19)–C(20)–C(21)–C(22)	3.2(7)
F(21)–C(21)–C(22)–F(22)	–0.6(7)
C(20)–C(21)–C(22)–F(22)	–178.8(4)
F(21)–C(21)–C(22)–C(23)	177.4(4)
C(20)–C(21)–C(22)–C(23)	–0.7(7)
F(22)–C(22)–C(23)–F(23)	–3.5(7)
C(21)–C(22)–C(23)–F(23)	178.5(4)
F(22)–C(22)–C(23)–C(24)	177.3(4)
C(21)–C(22)–C(23)–C(24)	–0.7(7)
F(23)–C(23)–C(24)–F(24)	–3.1(7)
C(22)–C(23)–C(24)–F(24)	176.1(4)
F(23)–C(23)–C(24)–C(19)	–179.4(4)

C(22)–C(23)–C(24)–C(19)	–0.2(7)
C(20)–C(19)–C(24)–F(24)	–173.7(4)
C(13)–C(19)–C(24)–F(24)	8.0(6)
C(20)–C(19)–C(24)–C(23)	2.6(7)
C(13)–C(19)–C(24)–C(23)	–175.8(4)
C(30)–C(25)–C(26)–F(26)	–175.0(4)
C(31)–C(25)–C(26)–F(26)	2.0(7)
C(30)–C(25)–C(26)–C(27)	–1.1(7)
C(31)–C(25)–C(26)–C(27)	175.9(5)
F(26)–C(26)–C(27)–F(27)	–1.6(7)
C(25)–C(26)–C(27)–F(27)	–175.6(4)
F(26)–C(26)–C(27)–C(28)	174.4(4)
C(25)–C(26)–C(27)–C(28)	0.5(8)
F(27)–C(27)–C(28)–F(28)	–3.3(7)
C(26)–C(27)–C(28)–F(28)	–179.4(5)
F(27)–C(27)–C(28)–C(29)	176.3(5)
C(26)–C(27)–C(28)–C(29)	0.1(8)
F(28)–C(28)–C(29)–F(29)	–2.0(7)
C(27)–C(28)–C(29)–F(29)	178.4(5)
F(28)–C(28)–C(29)–C(30)	179.5(5)
C(27)–C(28)–C(29)–C(30)	–0.1(8)
F(29)–C(29)–C(30)–F(30)	–2.3(7)
C(28)–C(29)–C(30)–F(30)	176.2(5)
F(29)–C(29)–C(30)–C(25)	–179.1(4)
C(28)–C(29)–C(30)–C(25)	–0.6(8)
C(26)–C(25)–C(30)–F(30)	–175.6(4)
C(31)–C(25)–C(30)–F(30)	7.5(7)
C(26)–C(25)–C(30)–C(29)	1.1(7)
C(31)–C(25)–C(30)–C(29)	–175.8(5)
C(30)–C(25)–C(31)–C(36)	43.9(7)
C(26)–C(25)–C(31)–C(36)	–132.8(5)
C(30)–C(25)–C(31)–C(32)	–137.2(5)
C(26)–C(25)–C(31)–C(32)	46.0(7)
C(36)–C(31)–C(32)–F(32)	–175.8(5)
C(25)–C(31)–C(32)–F(32)	5.3(8)

C(36)–C(31)–C(32)–C(33)	1.1(8)
C(25)–C(31)–C(32)–C(33)	–177.8(5)
F(32)–C(32)–C(33)–F(33)	–2.2(8)
C(31)–C(32)–C(33)–F(33)	–179.1(5)
F(32)–C(32)–C(33)–C(34)	178.0(5)
C(31)–C(32)–C(33)–C(34)	1.1(8)
F(33)–C(33)–C(34)–F(34)	–1.6(8)
C(32)–C(33)–C(34)–F(34)	178.3(5)
F(33)–C(33)–C(34)–C(35)	179.8(5)
C(32)–C(33)–C(34)–C(35)	–0.4(9)
F(34)–C(34)–C(35)–F(35)	–0.9(8)
C(33)–C(34)–C(35)–F(35)	177.8(5)
F(34)–C(34)–C(35)–C(36)	178.7(5)
C(33)–C(34)–C(35)–C(36)	–2.7(9)
F(35)–C(35)–C(36)–F(36)	–2.2(8)
C(34)–C(35)–C(36)–F(36)	178.2(5)
F(35)–C(35)–C(36)–C(31)	–175.4(5)
C(34)–C(35)–C(36)–C(31)	5.0(8)
C(32)–C(31)–C(36)–F(36)	–177.4(4)
C(25)–C(31)–C(36)–F(36)	1.4(7)
C(32)–C(31)–C(36)–C(35)	–4.3(8)
C(25)–C(31)–C(36)–C(35)	174.6(5)
C(42)–C(37)–C(38)–F(38)	174.6(4)
C(43)–C(37)–C(38)–F(38)	–9.0(7)
C(42)–C(37)–C(38)–C(39)	–1.7(7)
C(43)–C(37)–C(38)–C(39)	174.7(5)
F(38)–C(38)–C(39)–F(39)	2.7(7)
C(37)–C(38)–C(39)–F(39)	179.0(4)
F(38)–C(38)–C(39)–C(40)	–175.9(4)
C(37)–C(38)–C(39)–C(40)	0.5(7)
F(39)–C(39)–C(40)–F(40)	2.2(7)
C(38)–C(39)–C(40)–F(40)	–179.2(4)
F(39)–C(39)–C(40)–C(41)	–178.4(4)
C(38)–C(39)–C(40)–C(41)	0.1(8)
F(40)–C(40)–C(41)–F(41)	1.5(7)

C(39)–C(40)–C(41)–F(41)	–177.8(4)
F(40)–C(40)–C(41)–C(42)	179.9(4)
C(39)–C(40)–C(41)–C(42)	0.6(7)
F(41)–C(41)–C(42)–F(42)	3.2(7)
C(40)–C(41)–C(42)–F(42)	–175.2(4)
F(41)–C(41)–C(42)–C(37)	176.4(4)
C(40)–C(41)–C(42)–C(37)	–1.9(7)
C(38)–C(37)–C(42)–F(42)	175.6(4)
C(43)–C(37)–C(42)–F(42)	–0.8(7)
C(38)–C(37)–C(42)–C(41)	2.5(7)
C(43)–C(37)–C(42)–C(41)	–174.0(4)
C(42)–C(37)–C(43)–C(44)	133.3(5)
C(38)–C(37)–C(43)–C(44)	–43.0(7)
C(42)–C(37)–C(43)–C(48)	–44.8(7)
C(38)–C(37)–C(43)–C(48)	138.9(5)
C(48)–C(43)–C(44)–F(44)	174.7(4)
C(37)–C(43)–C(44)–F(44)	–3.5(7)
C(48)–C(43)–C(44)–C(45)	2.2(7)
C(37)–C(43)–C(44)–C(45)	–175.9(5)
F(44)–C(44)–C(45)–F(45)	3.1(8)
C(43)–C(44)–C(45)–F(45)	175.6(5)
F(44)–C(44)–C(45)–C(46)	–175.5(5)
C(43)–C(44)–C(45)–C(46)	–2.9(8)
F(45)–C(45)–C(46)–F(46)	1.9(8)
C(44)–C(45)–C(46)–F(46)	–179.6(5)
F(45)–C(45)–C(46)–C(47)	–177.6(5)
C(44)–C(45)–C(46)–C(47)	1.0(8)
F(46)–C(46)–C(47)–F(47)	0.6(8)
C(45)–C(46)–C(47)–F(47)	–180.0(5)
F(46)–C(46)–C(47)–C(48)	–177.9(5)
C(45)–C(46)–C(47)–C(48)	1.6(8)
F(47)–C(47)–C(48)–F(48)	3.6(8)
C(46)–C(47)–C(48)–F(48)	–178.0(5)
F(47)–C(47)–C(48)–C(43)	179.3(5)
C(46)–C(47)–C(48)–C(43)	–2.2(8)

C(44)–C(43)–C(48)–F(48)	176.1(4)
C(37)–C(43)–C(48)–F(48)	–5.7(7)
C(44)–C(43)–C(48)–C(47)	0.4(7)
C(37)–C(43)–C(48)–C(47)	178.6(5)
Sb(2)–F(106)–Sb(1)–F(101)	–69(4)
Sb(2)–F(106)–Sb(1)–F(102)	135.9(6)
Sb(2)–F(106)–Sb(1)–F(104)	–44.2(6)
Sb(2)–F(106)–Sb(1)–F(105)	46.2(6)
Sb(2)–F(106)–Sb(1)–F(103)	–134.0(6)
Sb(1)–F(106)–Sb(2)–F(107)	–150.6(6)
Sb(1)–F(106)–Sb(2)–F(110)	20(2)
Sb(1)–F(106)–Sb(2)–F(108)	112.9(6)
Sb(1)–F(106)–Sb(2)–F(109)	–57.6(6)
Sb(1)–F(106)–Sb(2)–F(111)	27.7(6)
Sb(3)–F(111)–Sb(2)–F(107)	–105.4(10)
Sb(3)–F(111)–Sb(2)–F(110)	61.0(3)
Sb(3)–F(111)–Sb(2)–F(108)	156.5(3)
Sb(3)–F(111)–Sb(2)–F(109)	–32.6(3)
Sb(3)–F(111)–Sb(2)–F(106)	–118.3(3)
Sb(2)–F(111)–Sb(3)–F(115)	–16.5(3)
Sb(2)–F(111)–Sb(3)–F(114)	–107.2(3)
Sb(2)–F(111)–Sb(3)–F(116)	152(14)
Sb(2)–F(111)–Sb(3)–F(113)	162.9(3)
Sb(2)–F(111)–Sb(3)–F(112)	72.7(3)
Sb(5)–F(122)–Sb(4)–F(121)	118.9(4)
Sb(5)–F(122)–Sb(4)–F(118)	–150.9(4)
Sb(5)–F(122)–Sb(4)–F(117)	–156(11)
Sb(5)–F(122)–Sb(4)–F(120)	28.0(3)
Sb(5)–F(122)–Sb(4)–F(119)	–61.0(3)
Sb(4)–F(122)–Sb(5)–F(125)	–168.1(3)
Sb(4)–F(122)–Sb(5)–F(123)	–72.9(3)
Sb(4)–F(122)–Sb(5)–F(126)	92.7(10)
Sb(4)–F(122)–Sb(5)–F(124)	21.0(3)
Sb(4)–F(122)–Sb(5)–F(127)	106.6(3)
Sb(6)–F(127)–Sb(5)–F(125)	–106.9(13)

Sb(6)–F(127)–Sb(5)–F(123)	–16(3)
Sb(6)–F(127)–Sb(5)–F(126)	156.7(13)
Sb(6)–F(127)–Sb(5)–F(124)	64.3(13)
Sb(6)–F(127)–Sb(5)–F(122)	–21.5(13)
Sb(5)–F(127)–Sb(6)–F(132)	66(5)
Sb(5)–F(127)–Sb(6)–F(130)	–53.5(13)
Sb(5)–F(127)–Sb(6)–F(129)	–144.0(13)
Sb(5)–F(127)–Sb(6)–F(131)	36.6(13)
Sb(5)–F(127)–Sb(6)–F(128)	126.0(13)
Sb(8)–F(138)–Sb(7)–F(133)	–163(4)
Sb(8)–F(138)–Sb(7)–F(134)	110.4(4)
Sb(8)–F(138)–Sb(7)–F(137)	–158.5(4)
Sb(8)–F(138)–Sb(7)–F(135)	20.0(4)
Sb(8)–F(138)–Sb(7)–F(136)	–68.2(4)
Sb(9)–F(143)–Sb(8)–F(140)	–37(2)
Sb(9)–F(143)–Sb(8)–F(142)	–128.4(8)
Sb(9)–F(143)–Sb(8)–F(141)	135.7(8)
Sb(9)–F(143)–Sb(8)–F(139)	42.6(8)
Sb(9)–F(143)–Sb(8)–F(138)	–43.0(8)
Sb(7)–F(138)–Sb(8)–F(140)	–68.9(4)
Sb(7)–F(138)–Sb(8)–F(142)	–163.5(4)
Sb(7)–F(138)–Sb(8)–F(141)	101.5(10)
Sb(7)–F(138)–Sb(8)–F(139)	24.3(4)
Sb(7)–F(138)–Sb(8)–F(143)	110.5(4)
Sb(8)–F(143)–Sb(9)–F(148)	94(6)
Sb(8)–F(143)–Sb(9)–F(147)	–123.8(8)
Sb(8)–F(143)–Sb(9)–F(146)	144.9(8)
Sb(8)–F(143)–Sb(9)–F(145)	–34.5(8)
Sb(8)–F(143)–Sb(9)–F(144)	55.9(8)
Sb(11)–F(154)–Sb(10)–F(149)	–168(3)
Sb(11)–F(154)–Sb(10)–F(153)	106.4(4)
Sb(11)–F(154)–Sb(10)–F(150)	–162.8(4)
Sb(11)–F(154)–Sb(10)–F(152)	15.7(3)
Sb(11)–F(154)–Sb(10)–F(151)	–72.5(3)
Sb(12)–F(159)–Sb(11)–F(158)	158.2(6)

Sb(12)–F(159)–Sb(11)–F(156)	–20.7(18)
Sb(12)–F(159)–Sb(11)–F(157)	–106.8(6)
Sb(12)–F(159)–Sb(11)–F(155)	64.8(6)
Sb(12)–F(159)–Sb(11)–F(154)	–20.9(6)
Sb(10)–F(154)–Sb(11)–F(158)	106.1(12)
Sb(10)–F(154)–Sb(11)–F(156)	–66.2(3)
Sb(10)–F(154)–Sb(11)–F(157)	–160.7(4)
Sb(10)–F(154)–Sb(11)–F(155)	27.6(3)
Sb(10)–F(154)–Sb(11)–F(159)	113.7(3)
Sb(11)–F(159)–Sb(12)–F(160)	–145.4(6)
Sb(11)–F(159)–Sb(12)–F(164)	41(7)
Sb(11)–F(159)–Sb(12)–F(161)	123.7(6)
Sb(11)–F(159)–Sb(12)–F(163)	–55.8(6)
Sb(11)–F(159)–Sb(12)–F(162)	34.8(6)

Tabelle 43: Atomkoordinaten ($\bullet 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \bullet 10^3$) für $\text{C}_6\text{Br}_6^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$. $U_{(\text{eq})}$ ist als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors definiert.

	x	y	z	$U_{(\text{eq})}$
As(1)	1439(1)	1393(1)	2403(1)	14(1)
F(1)	3080(3)	658(2)	2180(2)	25(1)
F(2)	–403(3)	1938(3)	2301(3)	39(1)
F(3)	326(6)	523(5)	–28(4)	39(1)
F(4)	2494(7)	2227(6)	4612(4)	32(1)
F(5)	2970(7)	3037(6)	4449(5)	32(1)
F(6)	2568(5)	3062(5)	1550(5)	21(1)
F(7)	3087(5)	3607(4)	2436(5)	23(1)
F(8)	25(6)	–518(5)	2867(5)	23(1)
F(9)	–352(6)	–966(5)	2095(5)	22(1)
C(1)	11176(3)	6088(3)	11816(2)	12(1)
C(2)	12215(3)	6233(3)	10718(3)	13(1)
C(3)	11041(3)	5129(3)	8898(2)	12(1)
Br(1)	12678(1)	7467(1)	14205(1)	21(1)
Br(2)	15123(1)	7827(1)	11605(1)	22(1)
Br(3)	12408(1)	5226(1)	7451(1)	21(1)

Tabelle 44: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von $C_6Br_6^+As_2F_{11}^-$. Verwendete Symmetrietransformationen um äquivalente Atome zu erzeugen: #1 $-x, -y, -z$; #2 $-x+2, -y+1, -z+2$.

As(1)–F(5)	1.662(4)
As(1)–F(8)	1.688(3)
As(1)–F(7)	1.690(3)
As(1)–F(1)	1.6928(17)
As(1)–F(2)	1.6973(19)
As(1)–F(4)	1.710(3)
As(1)–F(9)	1.716(3)
As(1)–F(6)	1.724(3)
As(1)–F(3)	1.885(3)
As(1)–F(3)#1	1.930(3)
F(3)–F(3)#1	0.805(6)
F(3)–As(1)#1	1.930(3)
F(4)–F(5)	0.677(4)
F(6)–F(7)	0.689(4)
F(8)–F(9)	0.598(4)
C(1)–C(2)	1.390(3)
C(1)–C(3)#2	1.419(3)
C(1)–Br(1)	1.8575(19)
C(2)–C(3)	1.420(3)
C(2)–Br(2)	1.863(2)
C(3)–C(1)#2	1.419(3)
C(3)–Br(3)	1.8335(19)
F(5)–As(1)–F(8)	96.26(19)
F(5)–As(1)–F(7)	70.7(2)
F(8)–As(1)–F(7)	166.85(18)
F(5)–As(1)–F(1)	95.08(18)
F(8)–As(1)–F(1)	91.97(15)
F(7)–As(1)–F(1)	90.89(14)
F(5)–As(1)–F(2)	93.28(19)
F(8)–As(1)–F(2)	88.82(16)
F(7)–As(1)–F(2)	90.26(14)
F(1)–As(1)–F(2)	171.47(10)

F(5)–As(1)–F(4)	23.10(15)
F(8)–As(1)–F(4)	73.4(2)
F(7)–As(1)–F(4)	93.7(2)
F(1)–As(1)–F(4)	92.44(17)
F(2)–As(1)–F(4)	95.93(18)
F(5)–As(1)–F(9)	116.41(19)
F(8)–As(1)–F(9)	20.23(12)
F(7)–As(1)–F(9)	172.90(18)
F(1)–As(1)–F(9)	88.30(15)
F(2)–As(1)–F(9)	89.52(15)
F(4)–As(1)–F(9)	93.4(2)
F(5)–As(1)–F(6)	93.94(19)
F(8)–As(1)–F(6)	169.72(17)
F(7)–As(1)–F(6)	23.26(13)
F(1)–As(1)–F(6)	88.32(13)
F(2)–As(1)–F(6)	89.40(14)
F(4)–As(1)–F(6)	116.9(2)
F(9)–As(1)–F(6)	149.64(17)
F(5)–As(1)–F(3)	155.74(18)
F(8)–As(1)–F(3)	107.81(16)
F(7)–As(1)–F(3)	85.15(16)
F(1)–As(1)–F(3)	87.28(17)
F(2)–As(1)–F(3)	84.39(18)
F(4)–As(1)–F(3)	178.77(18)
F(9)–As(1)–F(3)	87.77(16)
F(6)–As(1)–F(3)	61.94(15)
F(5)–As(1)–F(3)#1	179.6(2)
F(8)–As(1)–F(3)#1	83.72(16)
F(7)–As(1)–F(3)#1	109.33(16)
F(1)–As(1)–F(3)#1	84.51(17)
F(2)–As(1)–F(3)#1	87.13(17)
F(4)–As(1)–F(3)#1	156.82(18)
F(9)–As(1)–F(3)#1	63.56(16)
F(6)–As(1)–F(3)#1	86.08(15)
F(3)–As(1)–F(3)#1	24.33(17)

F(3)#1-F(3)-As(1)	80.9(4)
F(3)#1-F(3)-As(1)#1	74.7(4)
As(1)-F(3)-As(1)#1	155.67(17)
F(5)-F(4)-As(1)	74.5(5)
F(4)-F(5)-As(1)	82.4(5)
F(7)-F(6)-As(1)	75.6(4)
F(6)-F(7)-As(1)	81.2(4)
F(9)-F(8)-As(1)	82.6(5)
F(8)-F(9)-As(1)	77.2(5)
C(2)-C(1)-C(3)#2	119.63(17)
C(2)-C(1)-Br(1)	120.29(15)
C(3)#2-C(1)-Br(1)	120.08(14)
C(1)-C(2)-C(3)	119.41(18)
C(1)-C(2)-Br(2)	120.87(15)
C(3)-C(2)-Br(2)	119.71(15)
C(1)#2-C(3)-C(2)	120.94(17)
C(1)#2-C(3)-Br(3)	119.44(14)
C(2)-C(3)-Br(3)	119.60(15)

Tabelle 45: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{C}_6\text{Br}_6^+ \text{As}_2\text{F}_{11}^-$. Der Exponent des anisotropen Verschiebungsfaktors hat die Form $-2\pi^2 [h^2 a^* U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
As(1)	12(1)	14(1)	16(1)	5(1)	4(1)	7(1)
F(1)	26(1)	29(1)	34(1)	16(1)	17(1)	21(1)
F(2)	22(1)	37(1)	75(1)	32(1)	24(1)	23(1)
F(3)	44(2)	23(2)	15(1)	9(1)	-4(1)	-1(2)
F(4)	39(2)	36(2)	15(1)	5(1)	8(1)	21(2)
F(5)	35(2)	28(2)	18(1)	2(1)	9(1)	11(2)
F(6)	20(2)	14(1)	29(2)	12(1)	10(1)	8(1)
F(7)	16(1)	12(1)	31(2)	5(1)	6(1)	4(1)
F(8)	23(2)	24(2)	23(1)	16(1)	12(1)	11(1)
F(9)	19(2)	21(2)	25(1)	14(1)	7(1)	9(1)
C(1)	12(1)	13(1)	10(1)	5(1)	2(1)	6(1)
C(2)	9(1)	13(1)	16(1)	7(1)	4(1)	5(1)
C(3)	13(1)	13(1)	13(1)	7(1)	7(1)	8(1)

Br(1)	23(1)	19(1)	10(1)	3(1)	1(1)	8(1)
Br(2)	8(1)	21(1)	27(1)	8(1)	4(1)	4(1)
Br(3)	24(1)	28(1)	23(1)	14(1)	18(1)	16(1)

Tabelle 46: Diederwinkel [°] von $C_6Br_6^{+}As_2F_{11}^{-}$. Verwendete Symmetrietransformationen um äquivalente Atome zu erzeugen: #1 $-x, -y, -z$; #2 $-x+2, -y+1, -z+2$.

F(5)–As(1)–F(3)–F(3)#1	179.0(5)
F(8)–As(1)–F(3)–F(3)#1	–8.5(8)
F(7)–As(1)–F(3)–F(3)#1	173.8(7)
F(1)–As(1)–F(3)–F(3)#1	82.7(7)
F(2)–As(1)–F(3)–F(3)#1	–95.5(7)
F(4)–As(1)–F(3)–F(3)#1	160(10)
F(9)–As(1)–F(3)–F(3)#1	–5.7(7)
F(6)–As(1)–F(3)–F(3)#1	172.2(8)
F(5)–As(1)–F(3)–As(1)#1	179.0(5)
F(8)–As(1)–F(3)–As(1)#1	–8.5(8)
F(7)–As(1)–F(3)–As(1)#1	173.8(7)
F(1)–As(1)–F(3)–As(1)#1	82.7(7)
F(2)–As(1)–F(3)–As(1)#1	–95.5(7)
F(4)–As(1)–F(3)–As(1)#1	160(10)
F(9)–As(1)–F(3)–As(1)#1	–5.7(7)
F(6)–As(1)–F(3)–As(1)#1	172.2(8)
F(3)#1–As(1)–F(3)–As(1)#1	0.000(1)
F(8)–As(1)–F(4)–F(5)	–171.4(7)
F(7)–As(1)–F(4)–F(5)	6.2(7)
F(1)–As(1)–F(4)–F(5)	97.2(7)
F(2)–As(1)–F(4)–F(5)	–84.5(7)
F(9)–As(1)–F(4)–F(5)	–174.3(7)
F(6)–As(1)–F(4)–F(5)	7.9(7)
F(3)–As(1)–F(4)–F(5)	20(10)
F(3)#1–As(1)–F(4)–F(5)	179.0(6)
F(8)–As(1)–F(5)–F(4)	8.3(7)
F(7)–As(1)–F(5)–F(4)	–173.5(7)
F(1)–As(1)–F(5)–F(4)	–84.3(7)
F(2)–As(1)–F(5)–F(4)	97.4(7)

F(9)–As(1)–F(5)–F(4)	6.3(7)
F(6)–As(1)–F(5)–F(4)	–173.0(7)
F(3)–As(1)–F(5)–F(4)	–179.0(5)
F(3)#1–As(1)–F(5)–F(4)	–80(26)
F(5)–As(1)–F(6)–F(7)	–1.2(5)
F(8)–As(1)–F(6)–F(7)	172.0(9)
F(1)–As(1)–F(6)–F(7)	–96.2(5)
F(2)–As(1)–F(6)–F(7)	92.0(5)
F(4)–As(1)–F(6)–F(7)	–4.3(5)
F(9)–As(1)–F(6)–F(7)	–179.9(4)
F(3)–As(1)–F(6)–F(7)	176.0(5)
F(3)#1–As(1)–F(6)–F(7)	179.2(5)
F(5)–As(1)–F(7)–F(6)	178.7(5)
F(8)–As(1)–F(7)–F(6)	–173.8(7)
F(1)–As(1)–F(7)–F(6)	83.7(5)
F(2)–As(1)–F(7)–F(6)	–87.9(5)
F(4)–As(1)–F(7)–F(6)	176.2(5)
F(9)–As(1)–F(7)–F(6)	0.2(17)
F(3)–As(1)–F(7)–F(6)	–3.5(5)
F(3)#1–As(1)–F(7)–F(6)	–0.8(5)
F(5)–As(1)–F(8)–F(9)	–175.0(6)
F(7)–As(1)–F(8)–F(9)	177.9(6)
F(1)–As(1)–F(8)–F(9)	–79.7(6)
F(2)–As(1)–F(8)–F(9)	91.8(6)
F(4)–As(1)–F(8)–F(9)	–171.6(7)
F(6)–As(1)–F(8)–F(9)	11.8(15)
F(3)–As(1)–F(8)–F(9)	8.1(7)
F(3)#1–As(1)–F(8)–F(9)	4.6(6)
F(5)–As(1)–F(9)–F(8)	5.5(7)
F(7)–As(1)–F(9)–F(8)	–176.1(12)
F(1)–As(1)–F(9)–F(8)	100.4(6)
F(2)–As(1)–F(9)–F(8)	–87.9(6)
F(4)–As(1)–F(9)–F(8)	8.0(7)
F(6)–As(1)–F(9)–F(8)	–175.9(5)
F(3)–As(1)–F(9)–F(8)	–172.3(7)

F(3)#1-As(1)-F(9)-F(8)	-174.9(7)
C(3)#2-C(1)-C(2)-C(3)	-1.2(4)
Br(1)-C(1)-C(2)-C(3)	178.47(16)
C(3)#2-C(1)-C(2)-Br(2)	179.62(16)
Br(1)-C(1)-C(2)-Br(2)	-0.7(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(1)#2	1.2(4)
Br(2)-C(2)-C(3)-C(1)#2	-179.60(17)
C(1)-C(2)-C(3)-Br(3)	-177.21(17)
Br(2)-C(2)-C(3)-Br(3)	2.0(3)

Tabelle 47: Atomkoordinaten ($\bullet 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \bullet 10^3$) für $\text{C}_6\text{I}_6^+ \text{AsF}_6^-$. $U_{(\text{eq})}$ ist als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors definiert.

	x	y	z	$U_{(\text{eq})}$
I(1)	1011(1)	9169(1)	807(1)	21(1)
I(2)	8551(1)	8233(1)	1025(1)	21(1)
I(3)	3021(1)	9809(1)	3273(1)	20(1)
As	10000	3552(1)	2500	19(1)
F(1)	8995(2)	3564(5)	2009(2)	35(1)
C(2)	1895(2)	8165(6)	311(3)	14(1)
C(3)	2083(2)	9232(5)	-401(3)	15(1)
C(1)	2308(2)	6437(6)	705(3)	15(1)
F(2)	10051(2)	1794(7)	1707(3)	80(2)
F(3)	10045(2)	5352(8)	1713(4)	111(2)

Tabelle 48: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] von $\text{C}_6\text{I}_6^+ \text{AsF}_6^-$. Verwendete Symmetrietransformationen um äquivalente Atome zu erzeugen: #1 $-x+1, -y+2, -z$; #2 $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; #3 $-x+2, y, -z+1/2$; #4 $-x+1/2, -y+3/2, -z$; #5 $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$.

I(1)-C(2)	2.082(4)
I(2)-C(3)#1	2.084(4)
I(3)-C(1)#2	2.087(4)
As-F(2)#3	1.673(3)
As-F(2)	1.673(3)
As-F(3)#3	1.684(4)
As-F(3)	1.684(4)
As-F(1)#3	1.729(3)

As-F(1)	1.729(3)
C(2)-C(3)	1.392(6)
C(2)-C(1)	1.396(5)
C(3)-C(1)#4	1.397(6)
C(3)-I(2)#1	2.084(4)
C(1)-C(3)#4	1.397(6)
C(1)-I(3)#5	2.087(4)
F(2)#3-As-F(2)	90.5(4)
F(2)#3-As-F(3)#3	90.4(3)
F(2)-As-F(3)#3	179.0(3)
F(2)#3-As-F(3)	179.0(3)
F(2)-As-F(3)	90.4(3)
F(3)#3-As-F(3)	88.6(5)
F(2)#3-As-F(1)#3	90.62(17)
F(2)-As-F(1)#3	89.74(17)
F(3)#3-As-F(1)#3	89.96(19)
F(3)-As-F(1)#3	89.68(18)
F(2)#3-As-F(1)	89.74(17)
F(2)-As-F(1)	90.62(17)
F(3)#3-As-F(1)	89.68(18)
F(3)-As-F(1)	89.96(19)
F(1)#3-As-F(1)	179.5(2)
C(3)-C(2)-C(1)	120.0(4)
C(3)-C(2)-I(1)	120.1(3)
C(1)-C(2)-I(1)	119.9(3)
C(2)-C(3)-C(1)#4	119.3(3)
C(2)-C(3)-I(2)#1	120.4(3)
C(1)#4-C(3)-I(2)#1	120.3(3)
C(2)-C(1)-C(3)#4	120.8(4)
C(2)-C(1)-I(3)#5	118.9(3)
C(3)#4-C(1)-I(3)#5	120.3(3)

Tabelle 49: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{C}_6\text{I}_6^+\text{AsF}_6^-$. Der Exponent des anisotropen Verschiebungsfaktors hat die Form $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
I(1)	16(1)	26(1)	23(1)	1(1)	9(1)	6(1)
I(2)	23(1)	17(1)	21(1)	3(1)	5(1)	8(1)
I(3)	25(1)	18(1)	20(1)	-3(1)	11(1)	0(1)
As	15(1)	19(1)	24(1)	0	9(1)	0
F(1)	18(1)	52(2)	38(2)	-11(1)	10(1)	3(1)
C(2)	11(2)	17(2)	12(2)	-2(1)	3(2)	1(1)
C(3)	16(2)	10(2)	19(2)	-2(1)	6(2)	2(1)
C(1)	18(2)	13(2)	14(2)	0(1)	5(2)	1(2)
F(2)	35(2)	119(4)	90(3)	-79(3)	25(2)	-2(2)
F(3)	41(2)	123(4)	174(5)	128(4)	43(3)	31(3)

Tabelle 50: Diederwinkel [°] von C₆I₆⁺AsF₆⁻. Verwendete Symmetrietransformationen um äquivalente Atome zu erzeugen: #1 -x+1,-y+2,-z; #2 -x+1/2,y+1/2,-z+1/2; #3 -x+2,y,-z+1/2; #4 -x+1/2,-y+3/2,-z; #5 -x+1/2,y-1/2,-z+1/2.

C(1)-C(2)-C(3)-C(1)#4	-0.7(6)
I(1)-C(2)-C(3)-C(1)#4	178.3(3)
C(1)-C(2)-C(3)-I(2)#1	178.2(3)
I(1)-C(2)-C(3)-I(2)#1	-2.9(4)
C(3)-C(2)-C(1)-C(3)#4	0.7(7)
I(1)-C(2)-C(1)-C(3)#4	-178.3(3)
C(3)-C(2)-C(1)-I(3)#5	-177.4(3)
I(1)-C(2)-C(1)-I(3)#5	3.6(4)

Tabelle 51: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) für C₆I₆⁺SbF₆⁻. U_(eq) ist als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U^{ij}-Tensors definiert.

	x	y	z	U _(eq)
C(1)	3090(2)	3204(5)	-313(3)	16(1)
C(2)	2903(2)	4226(5)	401(3)	17(1)
C(3)	2309(2)	3535(5)	701(3)	16(1)
F(1)	3920(2)	1430(4)	2002(2)	37(1)
F(2)	5031(2)	-511(7)	1643(4)	101(2)
F(3)	5049(2)	3377(6)	1640(3)	70(1)
I(1)	3959(1)	4246(1)	-802(1)	22(1)

I(2)	3520(1)	6753(1)	1009(1)	24(1)
I(3)	1993(1)	5090(1)	1727(1)	23(1)
Sb(1)	5000	1451(1)	2500	20(1)

Tabelle 52: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von $C_6I_6^{+}SbF_6^{-}$. Verwendete Symmetrietransformationen um äquivalente Atome zu erzeugen: #1 $-x+1/2, -y+1/2, -z$; #2 $-x+1, y, -z+1/2$.

C(1)–C(2)	1.399(5)
C(1)–C(3)#1	1.402(5)
C(1)–I(1)	2.082(3)
C(2)–C(3)	1.388(5)
C(2)–I(2)	2.080(3)
C(3)–C(1)#1	1.402(5)
C(3)–I(3)	2.083(3)
F(1)–Sb(1)	1.878(3)
F(2)–Sb(1)	1.848(3)
F(3)–Sb(1)	1.843(3)
Sb(1)–F(3)#2	1.843(3)
Sb(1)–F(2)#2	1.848(3)
Sb(1)–F(1)#2	1.878(3)
C(2)–C(1)–C(3)#1	119.7(3)
C(2)–C(1)–I(1)	120.5(2)
C(3)#1–C(1)–I(1)	119.8(2)
C(3)–C(2)–C(1)	119.6(3)
C(3)–C(2)–I(2)	120.6(3)
C(1)–C(2)–I(2)	119.7(2)
C(2)–C(3)–C(1)#1	120.6(3)
C(2)–C(3)–I(3)	120.3(2)
C(1)#1–C(3)–I(3)	119.0(3)
F(3)#2–Sb(1)–F(3)	90.5(3)
F(3)#2–Sb(1)–F(2)	178.72(19)
F(3)–Sb(1)–F(2)	90.4(2)
F(3)#2–Sb(1)–F(2)#2	90.4(2)
F(3)–Sb(1)–F(2)#2	178.72(19)
F(2)–Sb(1)–F(2)#2	88.7(4)

F(3)#2-Sb(1)-F(1)	89.49(14)
F(3)-Sb(1)-F(1)	91.10(13)
F(2)-Sb(1)-F(1)	89.58(16)
F(2)#2-Sb(1)-F(1)	89.82(15)
F(3)#2-Sb(1)-F(1)#2	91.10(13)
F(3)-Sb(1)-F(1)#2	89.49(14)
F(2)-Sb(1)-F(1)#2	89.82(15)
F(2)#2-Sb(1)-F(1)#2	89.58(16)
F(1)-Sb(1)-F(1)#2	179.16(17)

Tabelle 53: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{C}_6\text{I}_6^+\text{SbF}_6^-$. Der Exponent des anisotropen Verschiebungsfaktors hat die Form $-2\pi^2[h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	14(2)	17(1)	16(2)	0(1)	5(1)	-2(1)
C(2)	17(2)	16(1)	17(2)	2(1)	5(2)	-1(1)
C(3)	15(2)	15(1)	14(2)	0(1)	2(1)	1(1)
F(1)	16(1)	54(2)	39(2)	13(1)	7(1)	-2(1)
F(2)	51(2)	105(3)	158(5)	-108(3)	48(3)	-31(2)
F(3)	34(2)	105(3)	79(3)	62(2)	27(2)	5(2)
I(1)	18(1)	27(1)	25(1)	1(1)	10(1)	-6(1)
I(2)	26(1)	18(1)	25(1)	-4(1)	6(1)	-9(1)
I(3)	28(1)	20(1)	22(1)	-3(1)	12(1)	0(1)
Sb(1)	16(1)	20(1)	24(1)	0	8(1)	0

Tabelle 54: Diederwinkel [$^\circ$] von $\text{C}_6\text{I}_6^+\text{SbF}_6^-$. Verwendete Symmetrietransformationen um äquivalente Atome zu erzeugen: #1 $-x+1/2, -y+1/2, -z$; #2 $-x+1, y, -z+1/2$.

C(3)#1-C(1)-C(2)-C(3)	-1.6(6)
I(1)-C(1)-C(2)-C(3)	178.4(3)
C(3)#1-C(1)-C(2)-I(2)	177.9(3)
I(1)-C(1)-C(2)-I(2)	-2.0(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(1)#1	1.6(6)
I(2)-C(2)-C(3)-C(1)#1	-177.9(3)
C(1)-C(2)-C(3)-I(3)	-177.8(3)
I(2)-C(2)-C(3)-I(3)	2.7(4)

Tabelle 55: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für $\text{C}_6\text{I}_6^+[\text{H}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]^-$. $U_{(\text{eq})}$ ist als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors definiert.

	x	y	z	$U_{(\text{eq})}$
C(1)	3102(6)	2418(6)	6871(4)	15(1)
C(2)	3135(7)	2298(6)	7997(5)	16(1)
C(4)	3029(7)	-223(6)	8341(4)	17(1)
C(5)	3027(7)	-101(6)	7213(4)	17(1)
C(6)	3066(7)	1214(6)	6488(4)	16(1)
C(3)	3079(7)	976(6)	8725(4)	16(1)
C(7)	880(9)	4490(8)	1849(6)	33(2)
C(8)	902(8)	8443(8)	3199(6)	33(2)
F(1)	453(5)	5881(5)	1550(4)	47(1)
F(2)	394(5)	3908(5)	1113(4)	49(1)
F(3)	308(5)	3952(6)	2792(4)	53(1)
F(4)	364(5)	7250(6)	3464(4)	55(1)
F(5)	443(5)	9200(5)	3898(4)	49(1)
F(6)	396(5)	9168(6)	2220(4)	61(2)
I(6)	3060(1)	1390(1)	4823(1)	21(1)
I(3)	3027(1)	821(1)	10390(1)	22(1)
I(1)	3128(1)	4386(1)	5773(1)	20(1)
I(4)	2934(1)	-2185(1)	9423(1)	23(1)
I(2)	3317(1)	4054(1)	8585(1)	21(1)
I(5)	2945(1)	-1869(1)	6614(1)	23(1)
O(1)	3292(6)	4865(4)	928(3)	27(1)
O(2)	3151(5)	4788(4)	2861(3)	23(1)
O(3)	3183(6)	2627(4)	2299(3)	30(1)
O(4)	3227(5)	7245(4)	4321(3)	24(1)
O(5)	3161(6)	7342(4)	2384(3)	22(1)
O(6)	3312(5)	9476(4)	2941(3)	25(1)
S(1)	2833(2)	4126(2)	1958(1)	18(1)
S(2)	2856(2)	8115(2)	3240(1)	16(1)

Tabelle 56: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] von $\text{C}_6\text{I}_6^+[\text{H}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]^-$. Verwendete Symmetrietransformationen um äquivalente Atome zu erzeugen: Keine.

C(1)–C(6)	1.398(8)
-----------	----------

C(1)–C(2)	1.410(8)
C(1)–I(1)	2.090(6)
C(2)–C(3)	1.404(8)
C(2)–I(2)	2.081(6)
C(4)–C(3)	1.395(8)
C(4)–C(5)	1.413(8)
C(4)–I(4)	2.087(6)
C(5)–C(6)	1.394(8)
C(5)–I(5)	2.082(6)
C(6)–I(6)	2.084(5)
C(3)–I(3)	2.089(5)
C(7)–F(2)	1.330(8)
C(7)–F(1)	1.331(8)
C(7)–F(3)	1.331(8)
C(7)–S(1)	1.829(8)
C(8)–F(4)	1.313(9)
C(8)–F(6)	1.325(8)
C(8)–F(5)	1.334(8)
C(8)–S(2)	1.828(8)
O(1)–S(1)	1.429(4)
O(2)–S(1)	1.509(4)
O(3)–S(1)	1.423(4)
O(4)–S(2)	1.442(4)
O(5)–S(2)	1.486(4)
O(5)–H	0.64(9)
O(6)–S(2)	1.428(4)
C(6)–C(1)–C(2)	119.8(5)
C(6)–C(1)–I(1)	119.9(4)
C(2)–C(1)–I(1)	120.3(4)
C(3)–C(2)–C(1)	119.7(5)
C(3)–C(2)–I(2)	119.9(4)
C(1)–C(2)–I(2)	120.4(4)
C(3)–C(4)–C(5)	119.6(5)
C(3)–C(4)–I(4)	120.4(4)

C(5)–C(4)–I(4)	119.9(4)
C(6)–C(5)–C(4)	120.1(5)
C(6)–C(5)–I(5)	119.4(4)
C(4)–C(5)–I(5)	120.6(4)
C(5)–C(6)–C(1)	120.4(5)
C(5)–C(6)–I(6)	119.9(4)
C(1)–C(6)–I(6)	119.7(4)
C(4)–C(3)–C(2)	120.4(5)
C(4)–C(3)–I(3)	120.0(4)
C(2)–C(3)–I(3)	119.5(4)
F(2)–C(7)–F(1)	108.7(6)
F(2)–C(7)–F(3)	107.9(6)
F(1)–C(7)–F(3)	109.0(6)
F(2)–C(7)–S(1)	110.2(5)
F(1)–C(7)–S(1)	110.0(5)
F(3)–C(7)–S(1)	110.9(5)
F(4)–C(8)–F(6)	108.7(7)
F(4)–C(8)–F(5)	108.0(6)
F(6)–C(8)–F(5)	107.7(6)
F(4)–C(8)–S(2)	111.1(5)
F(6)–C(8)–S(2)	111.1(5)
F(5)–C(8)–S(2)	110.1(5)
S(2)–O(5)–H	116(8)
O(3)–S(1)–O(1)	119.2(3)
O(3)–S(1)–O(2)	110.5(3)
O(1)–S(1)–O(2)	112.8(3)
O(3)–S(1)–C(7)	105.9(3)
O(1)–S(1)–C(7)	104.6(3)
O(2)–S(1)–C(7)	101.8(3)
O(6)–S(2)–O(4)	117.8(3)
O(6)–S(2)–O(5)	111.4(3)
O(4)–S(2)–O(5)	113.3(3)
O(6)–S(2)–C(8)	105.9(3)
O(4)–S(2)–C(8)	104.2(3)
O(5)–S(2)–C(8)	102.4(3)

Tabelle 57: Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{C}_6\text{I}_6^+[\text{H}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]^-$. Der Exponent des anisotropen Verschiebungsfaktors hat die Form $-2\pi^2[h^2a^{*2}U^{11} + \dots + 2hk a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	15(3)	11(3)	14(3)	1(2)	3(2)	2(2)
C(2)	20(3)	11(3)	19(3)	-5(2)	1(2)	-2(2)
C(4)	20(3)	14(3)	13(3)	1(2)	-1(2)	-3(2)
C(5)	19(3)	15(3)	16(3)	-4(2)	1(2)	0(2)
C(6)	19(3)	24(3)	4(2)	-4(2)	2(2)	-5(3)
C(3)	24(3)	20(3)	3(2)	-1(2)	-5(2)	-3(3)
C(7)	37(5)	32(4)	32(4)	-9(3)	-2(3)	-12(3)
C(8)	28(4)	40(4)	32(4)	-10(3)	3(3)	-2(3)
F(1)	41(3)	33(2)	65(3)	-15(2)	-9(2)	7(2)
F(2)	43(3)	54(3)	56(3)	-21(2)	-19(2)	-13(2)
F(3)	39(3)	69(4)	47(3)	-4(2)	14(2)	-17(3)
F(4)	35(3)	67(4)	75(4)	-30(3)	18(3)	-27(3)
F(5)	35(3)	60(3)	55(3)	-27(2)	12(2)	6(2)
F(6)	34(3)	94(4)	42(3)	-6(3)	-12(2)	14(3)
I(6)	30(1)	23(1)	9(1)	-2(1)	1(1)	-1(1)
I(3)	33(1)	24(1)	9(1)	-3(1)	1(1)	-4(1)
I(1)	29(1)	14(1)	15(1)	3(1)	1(1)	-2(1)
I(4)	37(1)	15(1)	15(1)	3(1)	-1(1)	-6(1)
I(2)	27(1)	16(1)	21(1)	-8(1)	0(1)	-3(1)
I(5)	35(1)	16(1)	21(1)	-8(1)	-1(1)	-3(1)
O(1)	51(3)	19(2)	12(2)	-3(2)	3(2)	-13(2)
O(2)	39(3)	17(2)	14(2)	-4(2)	-2(2)	-4(2)
O(3)	52(3)	11(2)	22(2)	-1(2)	1(2)	1(2)
O(4)	40(3)	17(2)	14(2)	-2(2)	-4(2)	0(2)
O(5)	41(3)	10(2)	17(2)	-4(2)	6(2)	-4(2)
O(6)	37(3)	14(2)	25(2)	-2(2)	6(2)	-7(2)
S(1)	28(1)	13(1)	13(1)	-2(1)	-1(1)	-4(1)
S(2)	23(1)	13(1)	12(1)	-2(1)	1(1)	-1(1)

Tabelle 58: Diederwinkel [$^\circ$] von $\text{C}_6\text{I}_6^+[\text{H}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]^-$. Verwendete Symmetrietransformationen um äquivalente Atome zu erzeugen: Keine.

C(6)–C(1)–C(2)–C(3)	–2.3(9)
I(1)–C(1)–C(2)–C(3)	178.3(5)
C(6)–C(1)–C(2)–I(2)	176.2(5)
I(1)–C(1)–C(2)–I(2)	–3.2(7)
C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	–0.4(9)
I(4)–C(4)–C(5)–C(6)	178.9(5)
C(3)–C(4)–C(5)–I(5)	–179.8(5)
I(4)–C(4)–C(5)–I(5)	–0.5(7)
C(4)–C(5)–C(6)–C(1)	–0.3(9)
I(5)–C(5)–C(6)–C(1)	179.1(5)
C(4)–C(5)–C(6)–I(6)	–179.9(5)
I(5)–C(5)–C(6)–I(6)	–0.5(7)
C(2)–C(1)–C(6)–C(5)	1.6(9)
I(1)–C(1)–C(6)–C(5)	–179.0(5)
C(2)–C(1)–C(6)–I(6)	–178.8(4)
I(1)–C(1)–C(6)–I(6)	0.6(7)
C(5)–C(4)–C(3)–C(2)	–0.3(9)
I(4)–C(4)–C(3)–C(2)	–179.6(5)
C(5)–C(4)–C(3)–I(3)	178.3(5)
I(4)–C(4)–C(3)–I(3)	–1.0(7)
C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	1.7(9)
I(2)–C(2)–C(3)–C(4)	–176.8(5)
C(1)–C(2)–C(3)–I(3)	–177.0(4)
I(2)–C(2)–C(3)–I(3)	4.5(7)
F(2)–C(7)–S(1)–O(3)	–61.3(5)
F(1)–C(7)–S(1)–O(3)	178.9(4)
F(3)–C(7)–S(1)–O(3)	58.2(6)
F(2)–C(7)–S(1)–O(1)	65.6(5)
F(1)–C(7)–S(1)–O(1)	–54.3(5)
F(3)–C(7)–S(1)–O(1)	–175.0(5)
F(2)–C(7)–S(1)–O(2)	–176.8(5)
F(1)–C(7)–S(1)–O(2)	63.3(5)
F(3)–C(7)–S(1)–O(2)	–57.4(5)
F(4)–C(8)–S(2)–O(6)	–179.9(5)

F(6)–C(8)–S(2)–O(6)	58.9(6)
F(5)–C(8)–S(2)–O(6)	–60.3(6)
F(4)–C(8)–S(2)–O(4)	–55.0(6)
F(6)–C(8)–S(2)–O(4)	–176.1(5)
F(5)–C(8)–S(2)–O(4)	64.6(6)
F(4)–C(8)–S(2)–O(5)	63.3(5)
F(6)–C(8)–S(2)–O(5)	–57.9(6)
F(5)–C(8)–S(2)–O(5)	–177.1(5)
