

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Untersuchungen zu Isothiocyanato-koordinierten Niob-Clusterverbindungen

Dissertation zur Erlangung
des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

vorgelegt von:
Dipl. Chem. Arne Pigorsch
geboren am 02.12.1987 in Kühlungsborn

Rostock, den 23.05.2016

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass die von mir am heutigen Tage eingereichte Dissertation zum Thema

Untersuchungen zu Isothiocyanato-koordinierten Niob-Clusterverbindungen

vollkommen selbstständig verfasst ist, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt wurden sowie Zitate kenntlich gemacht sind.

Rostock, den _____

Unterschrift _____

Die folgende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2012 bis März 2016 bei Prof. Dr. Martin Köckerling im Arbeitskreis Anorganische Festkörperchemie des Instituts für Chemie an der Universität Rostock angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Martin Köckerling
2. Gutachter: Prof. Dr. Mathias Wickleder

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 01.11.2016

Danksagung

Mein Dank gilt zuvorderst Prof. Dr. Martin Köckerling für die Aufnahme in den Arbeitskreis und das überaus interessante Thema. Die vielen Stunden intensiver Diskussionen über Strukturen und Ergebnisse werden mir immer in guter Erinnerung bleiben.

Meinem Arbeitskreis gilt besonderer Dank. Die stetige Unterstützung während der gesamten Zeit war Grundlage dieser Arbeit. Allen voran möchte ich Jessica Bronkal danken, die durch ihre fröhliche Art immer gute Laune (zumindest bei mir) zu verbreiten wusste. Meinen Kommilitonen, und natürlich gleichzeitig Freunden, Daniel Weiß, Jonas König, Philipp Thiele, Dr. Alexander Hinz sowie Anne-Kristin Rölke danke ich für die gesamte Zeit, sowohl für die Zusammenarbeit im Labor und Büro als auch für die zahlreichen Grillabende. Natürlich sei weiterhin Antje Siegesmund, Jonas Jablonski, Eric Sperlich, Ina Dartsch und Niels-Ole Giltzau gedankt.

Dr. Jörg Harloff möchte ich für die gute Zusammenarbeit und die Unterstützung während der gesamten Zeit danken. Dr. Alexander Villinger sei für die Bereitstellung der Einkristalldiffraktometrie sowie die Hilfe bei vielen kristallographischen Problemen gedankt.

Der gesamten analytischen Abteilung des Instituts für Chemie sei für die Durchführung der Analysen gedankt, allen voran Dr. Dirk Michalik für die Diskussionen zu NMR-spektroskopischen Daten.

Zum Gelingen dieser Arbeit trug vor allem die Unterstützung meiner Familie, allen voran natürlich meiner Eltern, bei. Natürlich möchte ich auch meinen Schwiegereltern (in spe) für ihre stete Unterstützung danken.

Zu guter Letzt bleibt mir nur noch, mich bei meiner Freundin und Lebensgefährtin Katharina für den gemeinsamen Weg, die vorbehaltlose Unterstützung sowie die Rücksicht in allen Lebenslagen zu bedanken.

"Nichts beflügelt die Wissenschaft so, wie der Schwatz mit Kollegen auf dem Flur."

Arnold Allan Penzias (*1933)
deutsch-amerikanischer Physiker
Nobelpreis für Physik 1978

Meiner Familie.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit fasst die intensiv durchgeführten Untersuchungen zu neuen Nb-Clusterverbindungen mit Fokus auf der Gruppe Isothiocyanato-kordinierter Niob-Cluster der allgemeinen Formel $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{n-}$ zusammen. Neben der Evaluierung bekannter Synthesen steht zunächst die analytisch reine Darstellungen der Cluster-verbindungen $[\text{BMIm}]_n[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ ($n = 3, 4$) im Fokus. Dazu wurde eine in der Chemie der Nb-Clusterverbindungen neuartige Synthese basierend auf dem Halogenid-Pseudohalogenid-Austausch unter Verwendung von Trimethylsilylisothiocyanat, TMSNCS, entwickelt. Das Potential und die Limitierungen der Syntheseroute werden anhand verschiedener Clusterverbindungen diskutiert. In der Folgechemie sind verschiedene dreidimensional-verknüpfte Gerüstverbindungen durch Verbrückung der $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{n-}$ -Einheiten über Lewis-saure Übergangsmetallkationen kristallisiert und sowohl strukturanalytisch als auch spektroskopisch charakterisiert worden. Es konnten so Netzwerkstrukturen basierend auf Cluster-Einheiten und verknüpfenden Cu(I)-, Ag(I)- sowie Hg(II)-Linkern dargestellt und einkristallographisch sowie mithilfe der Pulverdiffraktometrie untersucht werden.

Summary

This thesis summarizes the thoroughly done research on new niobium cluster compounds focussing on isothiocyanato-ligated cluster compounds following the general formula $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{n-}$. Beside the evaluation of known synthetic pathways the syntheses of the pure compounds $[\text{BMIm}]_n[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ ($n = 3, 4$) is focused on. Therefore, a new synthetic approach in niobium cluster chemistry for the halogenido-pseudohalogenido-exchange was developed utilizing trimethylsilylisothiocyanate, TMSNCS. The potential as well as possible limitations of this synthetic route are discussed for several cluster compounds. The conducted follow-up chemistry resulted in several three-dimensionally expanded framework compounds built-up by Lewis-acidic transition metal cations and bridging $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{n-}$ units. The solid-state structures as well as spectroscopic data were measured and are discussed. Thus, framework compounds based on cluster units and Cu(I), Ag(I) and Hg(II) linkers are obtained and characterized with the aid of single-crystal and powder X-ray diffraction.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Motivation	7
3	Ergebnisse und Diskussion	8
3.1	Verbindungen mit isolierten $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{4-}$ -Einheiten	8
3.1.1	$[\text{BMIm}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ (1)	8
3.1.2	$[\text{TMGH}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ (2)	16
3.1.3	$[\text{BzEt}_3\text{N}]_2[(\text{CH}_3\text{CN})\text{K@18-Krone-6}]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ (3)	22
3.1.4	$[\text{Me}_4\text{N}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ (4)	27
3.2	Verbindungen mit isolierten, oxidierten $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{3-}$ -Einheiten . .	30
3.2.1	$[\text{BMIm}]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ (5)	30
3.2.2	$[\text{K@18-Krone-6}]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (6)	34
3.3	Clusterverbindungen mit ungewöhnlicher Ligandensphäre	39
3.3.1	$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4]$ (7)	39
3.3.2	$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{CH}_3\text{OH})_4] \cdot 3 \text{CH}_3\text{OH}$ (8)	41
3.3.3	$[\text{Me}_4\text{N}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{NCS})_4] \cdot 2 [\text{Me}_4\text{N}]\text{Cl}$ (9)	49
3.3.4	$[\text{K@18-Krone-6}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{NCS})_4]$ (10)	54
3.3.5	$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{ONC}_5\text{H}_5)_6][\text{PF}_6]_2 \cdot x \text{CH}_3\text{CN}$ (11a , $x = 2$); (11b , $x = 3$)	60
3.4	Gerüststrukturen auf Basis Lewis-Säure verbrückter $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{n-}$ - Einheiten	64
3.4.1	$[\text{BMIm}]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})\}_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (12)	64
3.4.2	$[\text{BMIm}][\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})\}_2]$ (13)	70
3.4.3	$[\text{BMIm}]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6\{\text{HgI}\}_2]$ (14a , triklin); (14b , trigonal)	76
3.4.4	$[\text{BMIm}]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6\{\text{Ag}_2(\mu\text{-NCS})\}]$ (15)	84
3.4.5	$[\text{BMIm}]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6\{\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})\}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (16)	89
4	Zusammenfassung und Ausblick	96

A Anhang	98
A.1 Experimentelle Details	98
A.2 Synthesen	106
A.3 Kristallographische Daten	126
Literatur	154
Abbildungsverzeichnis	165
Verzeichnis der Schemata	169
Tabellenverzeichnis	170

Dezimalzeichen

Wie in der chemischen Fachliteratur üblich, wurden in dieser Arbeit Dezimalzahlen mit Punkt anstelle des Kommas dargestellt.

Einheiten

Es wurden größtenteils Einheiten basierend auf dem SI-System verwendet. Alle weiteren Einheiten und deren Umrechnung in das SI-System sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Länge	Å	Ångström	$1 \text{ Å} = 100 \text{ pm} = 10^{-10} \text{ m}$
	mm	Millimeter	$1 \text{ mm} = 10^{-3} \text{ m}$
	cm	Zentimeter	$1 \text{ cm} = 10^{-2} \text{ m}$
Masse	g	Gramm	$1 \text{ g} = 10^{-3} \text{ kg}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$x \text{ °C} = x + 273.15 \text{ K}$
Druck	mbar	Millibar	$1 \text{ mbar} = 10^2 \text{ Pa} = 10^2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$
Zeit	min	Minute	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$
	h	Stunde	$1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$
	d	Tag	$1 \text{ d} = 86400 \text{ s}$
Frequenz	Hz	Hertz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
	MHz	Megahertz	$1 \text{ MHz} = 10^6 \text{ s}^{-1}$
Leistung	mW	Milliwatt	$1 \text{ mW} = 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-3}$
Volumen	mL	Milliliter	$1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$
	L	Liter	$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$
Wellenzahl	cm^{-1}	reziproke Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 10^2 \text{ m}^{-1}$
Spannung	µV	Mikrovolt	$1 \text{ µV} = 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{A}^{-1}\cdot\text{s}^{-3}$

(Pa ist eine kohärente SI-Einheit)

Abkürzungen

2,2'-DMP	2,2'-Dimethoxypropan
A	Kation
[BMIm]	1-Butyl-3-methylimidazolium
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl
CBE	cluster based electron
Bz	Benzyl
BzCN	Benzylcyanid (Phenylacetonitril)
cif	crystallographic information file
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et	Ethyl
ESI	Elektronen Spray Ionisation
EZ	Elementarzelle
GooF	Goodness of Fit
HOMO	highest occupied molecular orbital
IL	Ionische Flüssigkeit (ionic liquid)
LSM	Lösungsmittel
M	Metallatom
Me	Methyl
NHC	N-Heterocyclisches Carben
Ph	Phenyl
PNO	Pyridin-N-Oxid
PXRD	Powder X-Ray Diffraction
RG	Raumgruppe
RTIL	Raumtemperatur Ionische Flüssigkeit
SOF	Site Occupation Factor
SuC	Symmetrieunabhängige Clustereinheit
TFA	Trifluoroacetat
[TMGH]	Tetramethylguanidinium
TMS	Trimethylsilyl
unab.	unabhängig
ÜM	Übergangsmetall
vdW	van der Waals
Vgl.	Vergleich
WS	Wyckoff-Symbol
X	Ligand
Z	Anzahl Formeleinheiten pro EZ

1 Einleitung

Grundlagen der Chemie reduzierter Halogenide der Gruppe 4B/5B Metalle

Das Interesse an chemischen Verbindungen, die sich in ihren Eigenschaften in einer Grauzone zwischen reinen Metallen und molekular aufgebauten Substanzen bewegen, ist seit Anfang des letzten Jahrhunderts ungebrochen [1–3]. Der Bereich dieser metallreichen Clusterverbindungen, also einer 'Anhäufung mehrerer Metallatome mit Metall-Metall-Bindungen' [4, 5], entwickelte sich schnell zu einem stetig wachsenden Forschungsgebiet mit Fokus auf Strukturaufklärung und Untersuchung physikalischer Eigenschaften, so wie z.B. in der Anwendung der sogenannten Chevrelphasen als Hochtemperatursupraleiter [6]. Der Facettenreichtum der Übergangsmetall-Clusterchemie lässt sich ganzheitlich kaum darstellen, weshalb im Folgenden die elektronenarmen Übergangsmetalle näher betrachtet werden.

Die Reduktion verschiedener Halogenide und Chalkogenide der frühen Übergangsmetalle führt zu einer Vielzahl von Strukturmotiven 'angehäufter' Metallatome, die sich ihrerseits durch Koordination von Liganden stabilisieren [7]. So findet man im Bereich der Gruppe 3B, einschließlich der Lanthaniden und Actiniden, eine große Polyedervielfalt, geprägt durch Kondensation kleiner Metallatomaggregate [8–10].

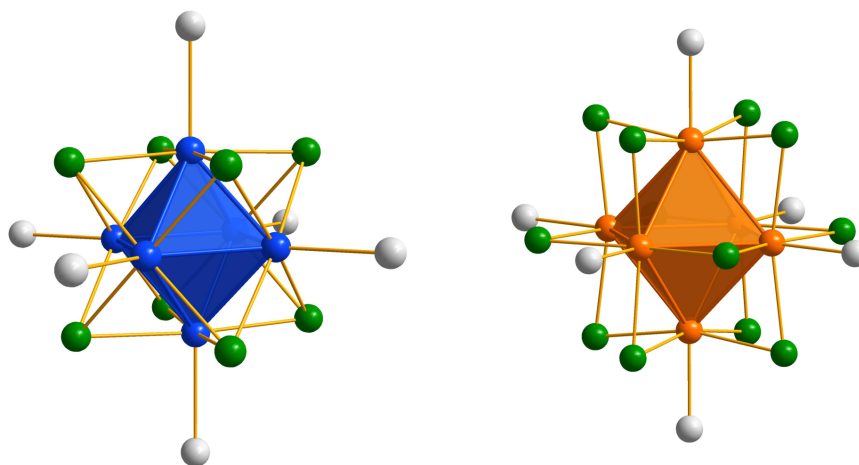
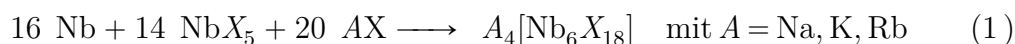


Abb. 1.1: Schematische Darstellung der Strukturtypen der Gruppe 5-Metall-Clusterverbindungen. Links: M_6X_8 -Strukturtyp. Rechts: M_6X_{12} -Strukturtyp.

Geht man zu den Metallen der Gruppe 5B über, so findet man sehr häufig eine oktaedrische Atomanordnung, die auf verschiedene Weisen durch Liganden wie Halogenide oder Oxide stabilisiert wird [9, 11–93]. Diese M_6 -Clusterkerne sind in Abbildung 1.1 dargestellt. Die aus der gezeigten Anordnung resultierenden Achteckflächen werden im ' M_6X_8 '-Typ von acht inneren Liganden, auch endo-Liganden genannt, über den Dreiecksflächen stabilisiert. Die Positionen der endo-koordinierten Liganden im ' M_6X_{12} '-Typ sind über den Kanten des Oktaeders zu finden. Beiden Strukturtypen ist gemein, dass auf den apikalen Positionen des M_6 -Kerns weitere Liganden, im Folgenden exo-Liganden genannt, zu finden sind. Diesen äußeren Koordinationsstellen kommt, mit Blick auf die chemische Reaktivität der Clusterverbindungen im lösungsmittelchemischen Sinne, eine besondere Bedeutung zu. Neben der Chemie bei niedrigen Temperaturen in organischen Lösemitteln, welche später in der Einleitung etwas ausführlicher erläutert wird, ist zunächst die Hochtemperatur-Synproportionierungsreaktion zu betrachten. Diese macht den ersten Schritt auf dem Weg zu neuen Clusterverbindungen aus. Bringt man, wie in Reaktion (1) gezeigt, das betreffende Metall, in diesem Fall speziell Nb und Ta, mit seinen MX_5 Halogeniden bei Temperaturen von 700 °C zur Reaktion, so lässt sich die Reduktion des Nb(V)-Halogenids beobachten [94, 95]. Dies führt zur Ausbildung der eingangs erläuterten Metallatom-Oktaeder und deren Ligandensphäre. Hierbei kann auf die Reaktionsprodukte durch Stöchiometrie und Wahl der Edukte so Einfluss genommen werden, dass sich eine große chemische und strukturelle Vielfalt ergibt.



Diese Vielfalt, die sich für die Gruppe der Clusterverbindungen früher Übergangsmetalle finden lässt, kann auf die unterschiedlichen Verknüpfungsmodi, die durch die Liganden ausgebildet werden, zurückgeführt werden. Hierbei kommt es zur Verbrückung der M_6X_n ($n = 8, 12$) Einheiten durch die äußeren Liganden als auch, in einigen Fällen, durch innere Halogenide oder Chalkogenide. Die Nomenklatur, die für die unterschiedlichen Verknüpfungsarten eingeführt wurde, geht auf Arbeiten um H. G. von Schnering zurück, der durch eine einheitliche Systematik die wissenschaftliche Beschreibung solcher vernetzten Strukturen vereinfacht hat [5]. So werden die verbrückenden Liganden in der anzugebenden Summenformel gesondert deklariert, um ausgehend von der Formel eine Vorstellung des räumlichen Aufbaus zu erhalten. Mit der allgemeinen Formel X^i bzw. X^a wird eine grobe Einteilung in innere und äußere Liganden vorgenommen. Die verknüpfenden Atome werden durch die Kombination dieser hochgestellten Buchstaben, also z.B. X^{a-a} , sowie durch die Anzahl der Atome und der verknüpften Oktaeder gekennzeichnet. So gibt der Ausdruck $X_{6/2}^{a-a}$ wieder, dass (bezogen auf eine Clustereinheit) die sechs äußeren Liganden jeweils zwei Cluster-Einheiten über eine μ_2 -Verknüpfung

verbinden. Dabei wirkt der betreffende Ligand an allen verknüpften Einheiten als äußerer Ligand. Auf diese Art und Weise lassen sich, je nach Stöchiometrie und Ladung der Clustereinheiten, viele verschiedene Liganden-basierte Verknüpfungsmodi finden und detailliert innerhalb der Summenformel beschreiben. Die Hochtemperatur-Synthese von Clusterverbindungen hat viele verschiedene Strukturen hervorgebracht, ist selbst jedoch durch die Temperatur auf wenige anorganische Liganden limitiert. Sollen die Eigenschaften der Cluster variiert werden, kommt man in den Bereich der Lösungsmittelchemie, in dem sich durch Umsetzung der Hochtemperatur-Präkursoren mit geeigneten Liganden neue Clusterverbindungen mit interessanten Eigenschaften darstellen lassen. Die Wahl der Präkursoren fällt dabei zumeist auf Verbindungen, in denen die Clusteranionen isoliert vorliegen [96, 97]. So wird z.B. $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ als gängiges Startmaterial verwendet [94, 95]. Die Reaktionen, die sich allgemein als Ligandenaustauschreaktionen beschreiben lassen, werden als Ampullenreaktionen in organischen Lösungsmitteln bei erhöhter Temperatur (60 - 150 °C) durchgeführt. Auf diese Weise konnten in der Vergangenheit viele verschiedene organische wie auch anorganische Liganden auf den äußeren Positionen des Clusters koordiniert werden. Neben klassischen Pseudohalogeniden wie CN^- , NCS^- , NCO^- [98–101] und N_3^- [102–104] konnten die Cluster durch Anionen starker Säuren (Trichloroacetat [105], Trifluoromethylsulfonat [106]), Alkoholate [100, 101, 107, 108], Formiate [109] sowie organische Neutralliganden wie Nitrile [101, 110], Pyridin [111–113], Alkohole [114], N-Methylpyrrolidon [112],

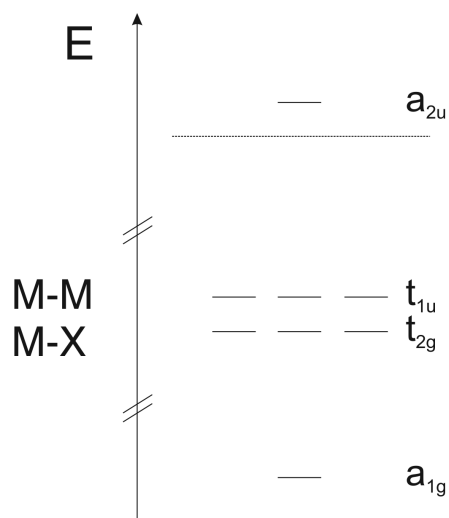


Abb. 1.2: Orbitalschema

verschiedene Trialkylphosphane [115, 116] und Phenanthrolin [101] funktionalisiert werden. Dabei wurden neben interessanten magnetischen [19, 117–123] und Lumineszenz-Eigenschaften [124] hauptsächlich neue Erkenntnisse im Bereich der Festkörperstrukturen erzielt. Die Charakterisierung vieler Verbindungen erfolgte über IR- [125] sowie UV/Vis-Spektroskopie [126–129]. Auch Anwendungen in der heterogenen Katalyse sind seit Beginn der letzten Dekade Gegenstand der Forschung [130–138]. Aus elektronischer Sicht führt die in Gleichung (1) angegebene Reaktion zu einer Synproportionierung der beteiligten Spezies. Durch Einsatz von 16 Äquivalenten elementarem Niob und 14 Äquivalenten des Pentahalogenids ergibt sich für ein Nb-Atom

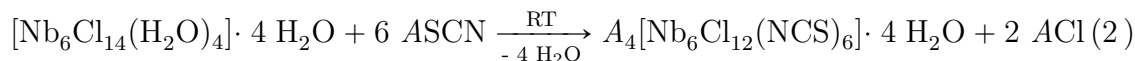
im Cluster formal die Oxidationsstufe $+2, \bar{3}$. Bei der Bildung des oktaedrischen Metallatom-Gerüsts und der Anbindung von Liganden kommt es zur Ausbildung sehr

vieler Gruppenorbitale durch die Kombination der einzelnen Atomorbitale. Um die elektronische Situation in Hinblick auf die chemische Reaktivität zu erklären, genügt die Betrachtung der energetisch höchst-liegenden Gruppenorbitale [36, 139–143]. Diese sind in Abbildung 1.2 illustriert. Die durch Metall-Metall- und Metall-Ligand-Bindungen gebildeten Gruppenorbitale ergeben einen Satz von vier Orbitalen, wobei zwei Orbitale eine dreifache Entartung aufweisen. Bei vollständiger Population aller illustrierten Orbitale erhält man einen Satz von 16 Elektronen. Die Gesamtanzahl der Elektronen in diesem Orbitalsatz wird im Folgenden als 'Cluster-basierte Elektronen' (CBE) bezeichnet. Das a_{2u} -Orbital ist in diesem Fall das HOMO (highest occupied molecular orbital) und liegt, angedeutet durch die gestrichelte Linie, im nicht-bindenden Bereich. Die hohe relative Energie dieses Orbitals führt dazu, dass Niob- und Tantalcluster in verschiedenen Oxidationszuständen vorliegen können. So führt das Entfernen eines Elektrons aus dem angesprochenen HOMO zu 15 Cluster-basierten Elektronen. Dadurch ergibt sich für 15-Elektronen-Cluster ein messbarer Paramagnetismus, wohingegen sowohl 16- als auch 14-Elektronen-Cluster diamagnetisch sind. Die letztgenannte Gruppe von Clusterverbindungen ist durch ein leeres a_{2u} -Orbital charakterisiert, wodurch nun das im Diagramm angegebene t_{2g} -Orbital zum HOMO wird. Aus chemischer Sicht zeichnen sich die 14-Elektronen-Clusterverbindungen durch eine hohe Affinität zu Halogenido-Liganden auf den äußeren Positionen aus. Eine Funktionalisierung durch Koordination anderer organischer oder anorganischer Liganden wird daher unter normalen Reaktionsbedingungen für 14-CBE-Nb-Cluster nicht erreicht. Die Potentiale, bei denen Redoxvorgänge zwischen den verschiedenen Spezies vorgehen, lassen sich mithilfe der Cyclovoltammetrie bestimmen. Arbeiten zu den Redoxpotentialen von Niob- und Tantalclusterverbindungen zeigen, dass es neben den klassischen drei Elektronenzahlen 14, 15 und 16 auch höher oxidierte ($13 e^-$) Clusterkerne gibt [109, 144–150]. Diese sind jedoch nur unter elektrochemischen Reaktionsbedingungen existent, und lassen sich nicht in isolierten Verbindungen beobachten. Auch legen diese Arbeiten nahe, dass sich höher reduzierte Clusterkerne mit 17 Cluster-basierten Elektronen elektrochemisch erzeugen lassen. Da diese Reduktion im Cyclovoltogramm jedoch irreversibel verläuft, ist davon auszugehen, dass eine Zersetzung stattfindet. Generell lässt sich für die elektronischen Eigenschaften zusammenfassen, dass die Anzahl der Cluster-basierten Elektronen einen erheblichen Einfluss auf die chemische Reaktivität der Clusterverbindungen hat und so zum Beispiel die Stabilität in Reaktionen mit starken Oxidationsmitteln bestimmt.

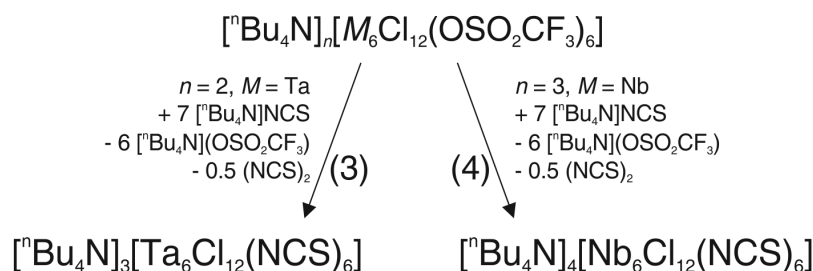
Isothiocyano-haltige Nb_6 -Clusterverbindungen

Die ersten Isothiocyano-funktionalisierten Nb-Clusterverbindungen wurden im Arbeitskreis von H.-J. Meyer dargestellt und im Jahr 1996 veröffentlicht [151]. In dieser

Publikation stand die nasschemische Umsetzung bekannter Nb-Clusterpräkursoren mit einfachen Thiocyanat-Salzen im Fokus. Die zugrunde liegende Reaktion ist im Folgenden angegeben.



Das sehr gut lösliche Nb-Clusterhydrat [152] wird bei Raumtemperatur mit einfachen Thiocyanaten in Wasser zur Reaktion gebracht (ASCN mit $A = \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+$). Durch langsames Verdampfen über mehrere Wochen werden einkristalline Clusterprodukte erhalten. Die Verbindungen liegen isostrukturell vor und bilden die ersten Vertreter Isothiocyanato-haltiger Nb-Clusterverbindungen. Kurze Zeit später veröffentlichten D. F. Shriver und Mitarbeiter Ergebnisse, nach denen sie eine Metathesereaktion ausgehend von einem gut löslichen Ta-Clusteredukt mit guter Abgangsgruppe auf den äußeren Positionen des Oktaeders entwickelt haben (siehe Reaktion (3) in Schema 1.1 [150]).



Schema 1.1: Reaktionsgleichungen für die Darstellung Isothiocyanato-haltiger Ta- und Nb-Clusterverbindungen.

Die labil gebundenen Trifluoromethylsulfonat-Anionen werden in Methylenchlorid gegen Isothiocyanato-Liganden ausgetauscht. In Reaktion (3) findet der Ligandenaustausch an einem 14-Elektronen-Komplex statt, wobei es während der Reaktion zur Ein-Elektronen-Reduktion kommt und so das 15 CBE Produkt resultiert. Im Fall des Nb-Komplexes findet eine Reduktion von 15 CBE hin zu 16 CBE statt. Das benötigte Elektron stammt nach Angaben der Autoren in beiden Reaktionen aus der Oxidation des Isothiocyanato-Liganden [106]. Im Jahr zuvor veröffentlichte dieselbe Arbeitsgruppe Ergebnisse zur Möglichkeit der Adsorption Isothiocyanato-substituierter Nb- und Ta-Clusterverbindungen an Metalloberflächen [153]. Durch thiophile Wechselwirkungen wurden die Metallatom-Cluster an Au- und Ag-Oberflächen adsorbiert und elektrochemische Untersuchungen durchgeführt. In der Arbeitsgruppe um S. Cordier gelang es in den vergangenen Jahren, verschiedene Nb-Clusterisothiocyanate darzustellen, deren innere Ligandensphäre sich durch verschiedene Halogenido- und Chalkogenido-Liganden, so z.B. O^{2-} , F^- und Br^- , auszeichnen [154, 155]. Im Besonderen der Arbeitskreis um Prof. Köckerling hat sich in der Vergangenheit mit Publikation [99, 100] und noch unveröffentlichten Ergebnissen [101] um neue Nb-Clusterisothiocyanate verdient gemacht.

Kenntnisstand Nb₆-Cluster-basierter Gerüststrukturen

Die Grundlage zur Bearbeitung des Themas dieser Arbeit bilden Vorarbeiten von A. Lachgar und seinen Mitarbeitern, die seit 2003 intensiv die Chemie Nb-Cluster-basierter Gerüststrukturen untersuchen [156–169]. Das Hauptaugenmerk wurde hierbei stets auf Verbindungen mit $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{n-}$ -Untereinheiten und deren Verknüpfung durch Übergangsmetallkationen gelegt. Zunächst gelang es im Jahr 2003, durch Umsetzung eines $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Präkursors mit Mn^{2+} -Ionen, eine Gerüststruktur analog der des Berliner Blau darzustellen. Diese im kubischen Kristallsystem kristallisierende Verbindung bildete den Grundstein für viele Veröffentlichungen, in denen das Konzept zu dieser Klasse von Verbindungen ausgearbeitet und erweitert wurde. So folgten ein- und zweidimensionale Gerüststrukturen durch gezielte Wahl geeigneter Lewis-Säure-Komplexe, wie z.B. das komplexe $[\text{Ca}(1,10\text{-Phenanthroline})]^{2+}$ -Kation [159]. Grundlage all dieser Verbindungen sind die am Clusterkern C-gebundenen Cyanido-Liganden, die durch die terminalen N-Atome zur Koordination an harte Lewis-Säuren befähigt sind. Neben diesen zahlreichen praktischen Ergebnissen wurde im Jahr 2012 eine theoretische Betrachtung zu ausgedehnten Netzwerkstrukturen, aufgebaut aus $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{n+}$ -Einheiten (mit $n = 2, 3, 4$) und dem organischen Linker 4,4'-Bipyridin, veröffentlicht [170]. In verschiedenen synthetischen Ansätzen, durchgeführt im Arbeitskreis Köckerling, konnten jedoch bis dato keine mehrdimensionalen Gerüststrukturen in Analogie zu den berechneten Verbindungen erhalten werden.

2 Motivation

In der modernen anorganischen Chemie hat die Forschung an porösen Gerüststrukturen in der jüngeren Vergangenheit stark an Bedeutung gewonnen, nicht zuletzt durch aktuelle Anwendungen in der Gasspeicherung oder auch Katalyse. Im Zuge dieser Entwicklung wird es immer notwendiger, neue funktionelle Materialien darzustellen und diese in Hinblick auf ihre Eigenschaften zu untersuchen.

Ziel dieser Arbeit war es daher, auf Grundlage der bekannten Literatur Isothiocyanatofunktionalisierte Nb₆-Clusterverbindungen als Bausteine in der Gerüststruktur-Chemie anzuwenden. Dabei sollten aus [Nb₆Cl₁₂(NCS)₆]ⁿ⁻-Untereinheiten ($n = 3, 4$) und Lewis-sauren Übergangsmetallkationen mehrdimensionale Netzwerkstrukturen aufgebaut und im Hinblick auf strukturelle sowie elektronische Eigenschaften untersucht werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

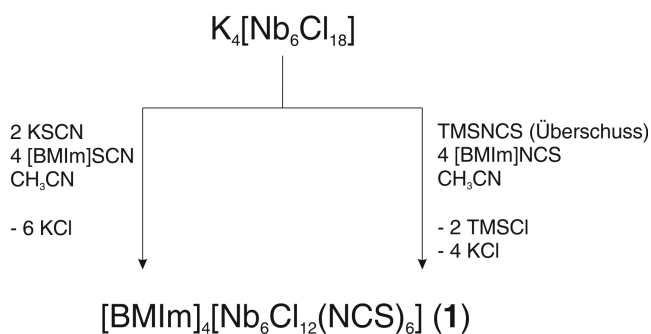
3.1 Verbindungen mit isolierten

$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{4-}$ -Einheiten

Dieser erste Abschnitt des Ergebnisteils befasst sich mit Isothiocyanato-funktionalisierten Nb_6 -Clusterverbindungen, die sich durch isolierte Clusteranionen der Form $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{4-}$ auszeichnen. Hierbei werden die Synthesen und Charakterisierungen von verschiedenen 16-CBE-Nb-Clusterverbindungen vergleichend dargestellt. Die Funktionalisierung der Nb-Clusteredukte folgt hierbei mehreren synthetischen Protokollen, die in den einzelnen Unterabschnitten näher erläutert werden.

3.1.1 $[\text{BMIm}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ (**1**)

Die gezielte Darstellung der 16-Elektronen-Clusterverbindung **1** konnte über verschiedene Synthese-Protokolle realisiert und **1** vollständig charakterisiert werden. Die verwendeten Syntheserouten werden im Folgenden vergleichend diskutiert. Zunächst ist bei beiden Routen das Startmaterial gemein, das durch Hochtemperatursynthese erhaltene $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$. In diesem Clusterpräkursor liegen zunächst isolierte Clusteranionen der Form $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{4-}$ vor. Die Ladung des vierfach negativ geladenen Anions wird durch Kalium-Kationen kompensiert. Das Startmaterial wurde aufgrund der vorliegenden isolierten Untereinheiten und der daraus resultierenden moderaten Löslichkeit in polaren aprotischen Solventien ausgewählt. In Schema 3.1 sind die Syntheserouten vergleichend dargestellt. Die linke Seite des Fließschemas zeigt die Darstellung von Verbindung **1** unter Verwendung von KSCN als Thiocyanatquelle, wobei die KCl-Fällung in CH_3CN als Triebkraft der Reaktion dient. Nach Abtrennung des Nebenproduktes durch Filtration wird das Produkt in moderater Reinheit und Ausbeute erhalten. Als Hauptverunreinigung kann neben nicht umgesetztem Edukt-Präkursor auch das KCl angesehen werden, dass sich nicht ganz vollständig entfernen lässt. So erhält man, je nach gewählter Stöchiometrie und Genauigkeit bei der Einwaage, ein leicht verunreinigtes Produkt. Dieser Umstand kann, wie sich in späteren Abschnitten zeigen wird, zu Problemen und unerwarteten Nebenprodukten führen. Um die analytische Reinheit sicherzustellen, wurde



Schema 3.1: Vergleichende Darstellung zu den Syntheserouten für Verbindung **1**.

ein neuer synthetischer Ansatz ausgearbeitet und verfolgt. Dadurch können störende Chloridverunreinigungen reduziert werden. Dazu zeigt die rechte Seite von Schema 3.1 die neu entwickelte Syntheseroute. Der Einsatz von Trimethylsilylisothiocyanat (TMSNCS) als NCS-Transferreagenz bringt bei genauer Betrachtung mehrere Vorteile mit sich. Zunächst handelt es sich um eine Flüssigkeit, die sich bei vermindertem Druck durch Destillation leicht aufreinigen lässt. Des Weiteren bindet die TMS-Gruppe die auf den exo-Positionen im Edukt-Cluster vorhandenen Chlorid-Ionen als TMSCl. Dieses wiederum lässt sich im ²⁹Si-NMR (schwaches Signal bei $\delta = 32.4$ ppm im Gemisch mit TMSNCS, Lit: 30.2 ppm [171]) detektieren, wodurch eine Reaktionskontrolle möglich ist. Das gebildete Trimethylsilylchlorid kann bei der Aufreinigung nach der Reaktion, genauso wie das TMSNCS, unter vermindertem Druck entfernt werden. Ein weiterer Vorteil des Einsatzes von TMSNCS ist die verminderte Reaktionstemperatur (60 °C vs. 110 °C bei der klassischen Metathese), wobei dies eine Verringerung der thermisch induzierten NCS-Polymerisation zufolge hat [172, 173]. Trotz der genannten Vorteile lässt sich auch bei diesem Reaktionspfad die KCl-Bildung nicht gänzlich verhindern, jedoch um 2 Äquivalente pro Clustereinheit reduzieren. Einkristalle der Verbindung **1** können durch Abdampfen einer CH₂Cl₂-Lösung erhalten werden. Die symmetrie-unabhängige Clustereinheit ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Strukturverfeinerung ergibt folgende Zellparameter: $Pna2_1$ mit $Z = 4$, $a = 24.6034(5)$ Å, $b = 17.9757(4)$ Å, $c = 15.1288(3)$ Å und $V = 6690.9(2)$ Å³. Die Grundstruktur der Verbindung besteht aus den oktaedrisch angeordneten Nb-Atomen, die durch zwölf innere Chlorido-Liganden koordiniert werden. Dabei wird für das einzelne Nb-Atom eine nahezu quadratische Anordnung von 4 Cl⁻ beobachtet. Die Nb-Nb-Abstände betragen in dieser Verbindung zwischen 2.9284(6) und 2.9370(6) Å und liegen somit im erwarteten Bereich für einen 16-CBE-Cluster (Vgl. [NH₄]₄[Nb₆Cl₁₂(NCS)₆] mit $d(Nb-Nb) = 2.921(1)$ bis 2.943(1) Å). Ferner findet sich an dem [Nb₆Cl₁₂]²⁺-Clusterkern die äußere Ligandensphäre, welche aus sechs Isothiocyanato-Liganden besteht. Generell ist bei allen in dieser Arbeit diskutierten und charakterisierten Verbindungen die N-Koordination dieses Liganden

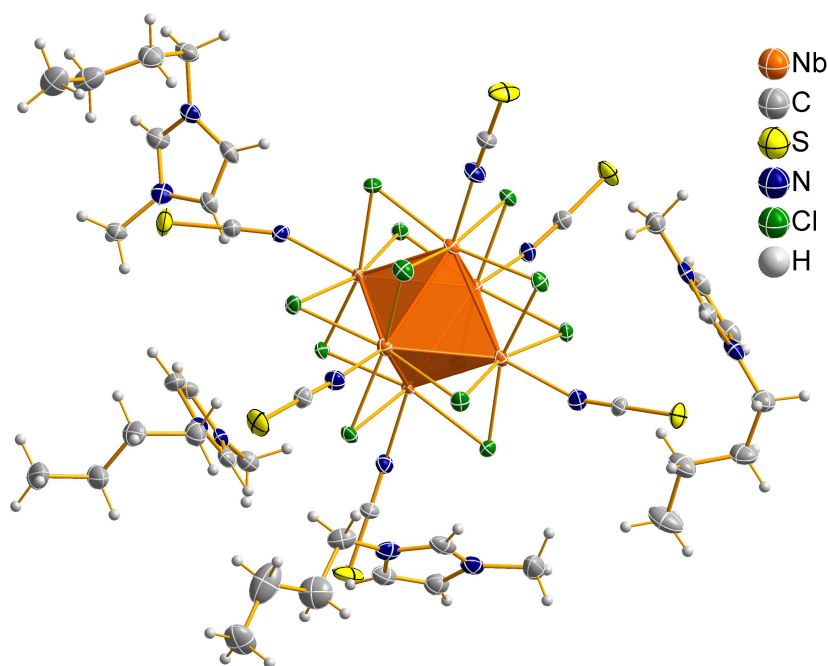


Abb. 3.1: Darstellung der Clustereinheit und der [BMIm]⁺ Kationen in Clusterverbindung **1**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K.

an die Nb-Atome zu beobachten, weshalb im Folgenden von Isothiocyanato-Liganden gesprochen wird. Der Grund für die ausschließliche Koordination des Liganden über das terminale N-Atom ist in der Lewis-Basizität zu finden. Das im Vergleich zum S-Terminus wesentlich härtere Lewis-basische N-Atom bildet mit dem ebenfalls als relativ hart anzusehenden Lewis-sauren Nb-Atom eine energetisch günstigere koordinative Bindung aus. Die Einschätzung erfolgt auf Grundlage des HSAB-Konzepts nach R. Pearson [174]. Generell sind bis dato auf lösungsmittelchemischem Wege keine reduzierten Nb-Spezies dargestellt worden, welche einen S-gebundenen Liganden enthalten. Der Nachweis für die N-Koordination lässt sich auf verschiedenen Wegen durchführen und wird an späterer Stelle in dieser Arbeit noch ausführlich diskutiert. Für die hier gezeigte Verbindung findet man anhand der röntgenographischen Analyse Nb-N-Abstände im Bereich zwischen 2.202(5) und 2.221(5) Å. Die mittleren N-C-Abstände (1.16 Å) sowie die C-S-Bindungslängen (1.63 Å) liegen, so wie die Nb-N-Abstände auch, im erwarteten Bereich und werden zu einem späteren Zeitpunkt vergleichend diskutiert. Die organischen 1-Butyl-3-methylimidazolium-Kationen ([BMIm]⁺-Kationen) ordnen sich so zwischen den Clusteranionen an, dass eine möglichst dichte Packung entsteht (siehe Abbildung 3.2). Hier sind vier Zellen mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse dargestellt. Die Clusteranionen zeigen in dieser Richtung eine gleichmäßige Ausbildung zweier Schichten, welche in A-B-A-B Reihenfolge vorliegen und sich in *c*-Richtung ausdehnen. Die für die Elektroneutralität notwendigen vier [BMIm]⁺-Kationen

pro Clusteranion finden sich zwischen den $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{4-}$ -Einheiten in der Weise, dass entlang der *b*-Achse alternierend-orientierte Kationen zu Strängen angeordnet sind. Diese räumliche Anordnung führt zu einer hohen Raumauffüllung, welche für diese Verbindung zu erwarten ist.

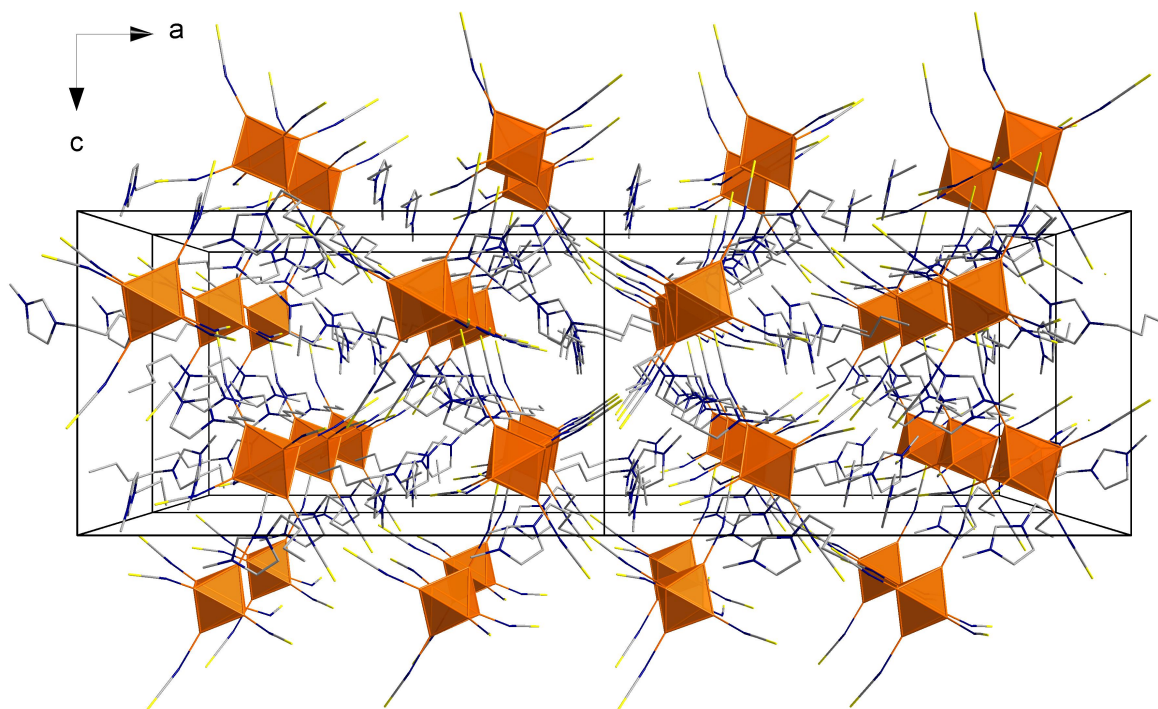


Abb. 3.2: Packungsbild der Festkörperstruktur in Verbindung **1** in Richtung der kristallographischen *b*-Achse. Die Darstellung erfolgt als Wire-and-Stick-Modell, wobei sowohl die inneren Chloride als auch die Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit wegen vernachlässigt wurden.

Neben der einkristallographischen Charakterisierung der Verbindung **1** wurden weiterhin spektroskopische Methoden herangezogen, allen voran die IR-Spektroskopie, auf die im Folgenden etwas näher eingegangen wird. Im Allgemeinen sind die Isothiocyanatohaltigen Clusterverbindungen sehr gut für die Infrarot-Spektroskopie geeignet, da für die NCS^- -Liganden gruppenspezifische Schwingungen erwartet werden. In Abbildung 3.3 sind zwei nahezu identische IR(ATR)-Spektren vergleichend dargestellt. Hierbei handelt es sich um zwei Chargen der Verbindung **1**, auf jeweils unterschiedlichem Weg hergestellt. Das obere der beiden Spektren zeigt das Produkt der klassischen Salzmetathese, wie es in Schema 3.1 auf der linken Seite angegeben ist. Die rechte Seite des Schemas ist mit dem unteren Spektrum (TMS-Route) verknüpft. Auffällig ist, dass sich die Spektren kaum unterscheiden, es gibt keine signifikanten Differenzen. Das bedeutet zum einen, dass beide Syntheserouten das gleiche Produkt hervorbringen, zum anderen kann man jedoch davon ausgehen, dass die IR-Spektroskopie für die zu Beginn

dieses Abschnittes diskutierte Reinheitsbestimmung ungeeignet ist. Die anfallenden Nebenprodukte werden während der Aufarbeitung entfernt und das störende KCl ist, sofern noch als Verunreinigung vorhanden, in der Schwingungsspektroskopie nicht detektierbar. Nichtsdestoweniger geben die Spektren Auskunft über die NCS⁻-Liganden sowie das organische Kation. Die für das [BMIm]⁺ spezifischen Schwingungen treten sowohl im Bereich zwischen 3200 und 2960 cm⁻¹ (N-H und C-H-Streckschwingungen) als auch unterhalb von 1600 cm⁻¹ (Kombinationsschwingungen des Ringsystems) auf. Die Intensitäten der Banden liegen hierbei im niedrigen Bereich. Im Gegensatz zu diesen Kationen-spezifischen Schwingungen kommt es bei ca. 2040 cm⁻¹ zu einer starken Bande, hervorgerufen durch die C-N-Streckschwingung der Isothiocyanato-Funktion [175–177]. Nicht nur die vergleichsweise hohe Intensität sondern auch die hohe Halbwertsbreite

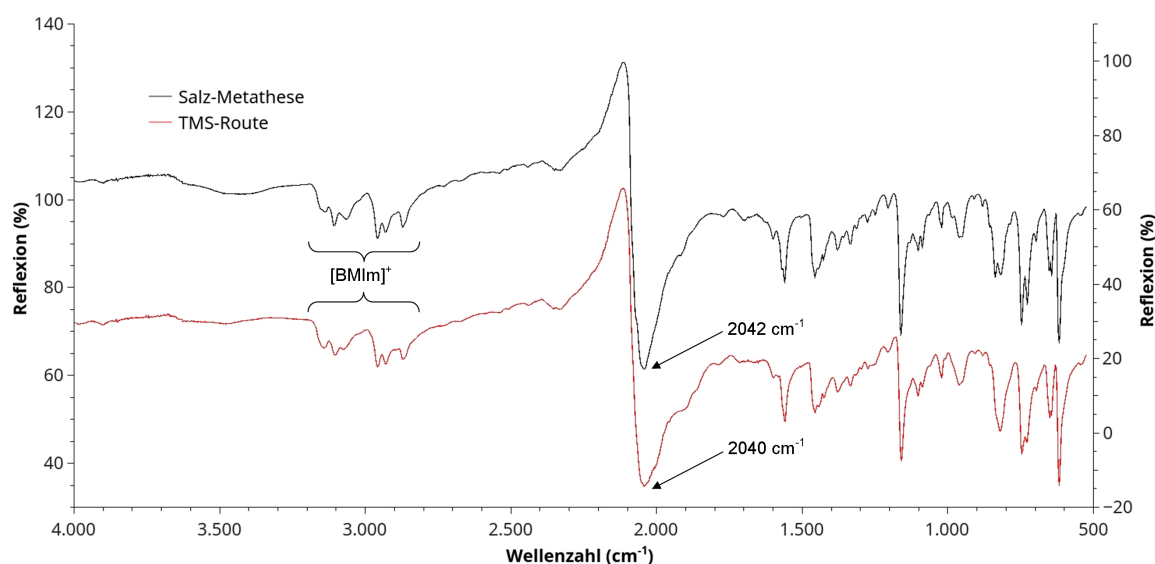


Abb. 3.3: Vergleichende Darstellung der IR-Spektren der verschiedenen Syntheserouten hin zu **1**.

der Bande ist dabei auffällig. Durch eben jene spektrale Verbreiterung ist die exakte Lage der Bande schwer zu definieren, wenngleich bei zukünftigen Diskussionen stets das Maximum herangezogen wird. Im Allgemeinen liegt diese Schwingungsmode im erwarteten Bereich und stimmt gut mit Literaturwerten überein (Vgl. $\nu(\text{CN}) = 2040 \text{ cm}^{-1}$ versus $\nu(\text{CN}) = 2060 \text{ cm}^{-1}$ in $[\text{Ph}_4\text{P}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6] \cdot 0.93 \text{ CH}_3\text{OH}$ [99]). Eine genauere (und vergleichende) Einordnung erfolgt zu einem späteren Zeitpunkt in diesem Abschnitt (siehe Tabelle 3.1). Der Blick in die Literatur ergibt zwei weitere Schwingungsbanden, welche als spezifisch für die Isothiocyanato-Liganden gelten. Zum einen sollte man mit einer sehr geringen Intensität die C-S-Streckschwingung bei ca. 760 - 840 cm⁻¹ finden, zum anderen lässt sich im fernen Infrarot-Bereich (FIR) bei ca. 480 cm⁻¹ die Nb-N-Streckschwingung beobachten. In den gezeigten Spektren finden wir keine der beiden

genannten Schwingungen. Im Bereich der C-S-Streckschwingung kommt es zu einer Überlagerung der Schwingungen des organischen Kations. Die letztgenannte Schwingung im Bereich der Metall-Ligand-Schwingung kann in diesem MIR-Spektrum, also im mittleren Wellenlängenbereich der IR-Strahlung, nicht gefunden werden. Bei Betrachtung früherer Publikationen zu FIR-Spektren an Nb-Clustern [178–180] wird deutlich, dass hier nur ein relativ geringer Informationsgehalt vorliegt. Daher wurde im Zuge dieser Arbeit auf das Anfertigen der FIR-Spektren verzichtet und nur die im mittleren IR vorhandenen Schwingungen zur Charakterisierung herangezogen. Als abschließende Analytik wurde die Verbindung **1** mittels Massenspektrometrie untersucht. Vorarbeiten und Publikationen im Bereich der Clusterchemie sind sehr rar, da das Eintragen der zumeist hochgeladenen und durch ihr hohes Molekulargewicht gekennzeichneten Clusterspezies nicht trivial ist. Jedoch gelingt es der Arbeitsgruppe um R. Llusar (Universität Jaumes, Spanien) seit Jahren, verschiedene Clusterverbindungen, vor allem vom Element Wolfram, erfolgreich massenspektrometrisch zu untersuchen [181, 182]. In Kooperation mit dieser Arbeitsgruppe gelang es nun auch, massenspektrometrische Messungen von Verbindung **1** durchzuführen. Hierzu wurde die Clusterverbindung unter Verwendung der ESI-Technik (Elektronen-Spray-Ionisation) in die Gasphase überführt und dort ionisiert. Daraufhin erfolgte die Auftrennung nach dem m/z -Verhältnis. Im Falle der Verbindung **1** wurde sowohl ein Scan in positiver als auch in negativer Richtung gemessen. Ersterer dient der Identifikation kationischer Spezies. Abbildung 3.4 zeigt das Diagramm des Scans in positiver Richtung (links) sowie das berechnete Signal des $[\text{BMIm}]^+$ -Kations (rechts). Die linke Seite des Spektrums macht deutlich, dass sich in der Verbindung

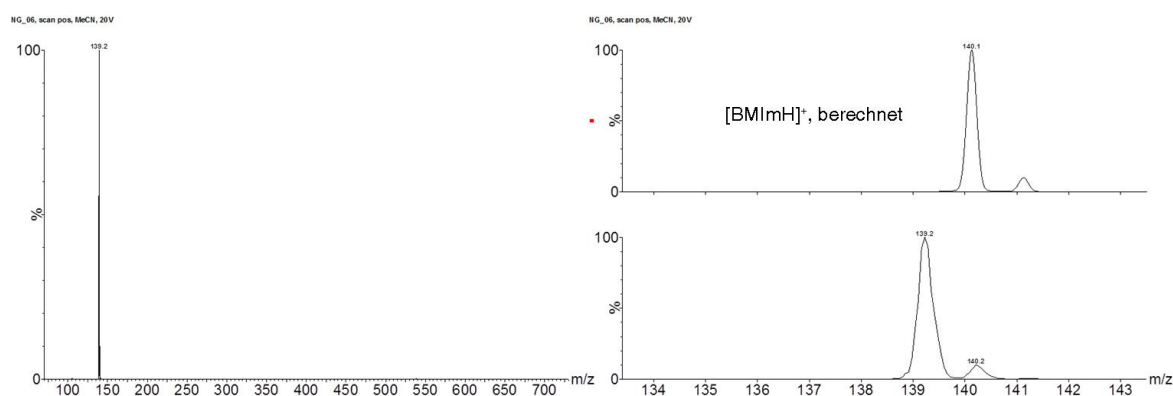


Abb. 3.4: Links: Gesamtes Diagramm für den Scan in positiver Richtung. Rechts: Ausschnitt des Massenspektrums (unten) und berechnetes Massensignal für das Kation $[\text{BMIm}]^+$ (oben).

lediglich das organische Kation befindet, für das man ein Signal erwartet. Dieses Signal wird bei $m/z = 139.2$ gefunden. Mit $m/z = 140.2$ wird das Isotopensignal, hervorgerufen durch die natürliche Häufigkeit des ^{13}C -Isotops, für das Kation gefunden. Das auf der rechten Seite oben dargestellte Diagramm gibt die berechneten Signale wieder. Hier

stimmen sowohl Intensität als auch Anzahl sehr gut, jedoch ist das berechnete Signal um eine Masseneinheit zu hoch. Dies ist laut Angaben der Forschungspartner dem vor Ort genutzten Programm MassLynx geschuldet. Dieses addiert zu jeder positiven Ladung automatisch ein Proton hinzu. Damit lässt sich die Diskrepanz erklären. Entgegen der Erwartung findet man in diesem positiven Spektrum keine positiv geladenen Nb-Clusterspezies. Diese erwarteten kationischen Spezies, welche mit der allgemeinen Formel $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_x(\text{NCCH}_3)_{6-x}]^{n+}$ mit $x = 0, 1$ zusammengefasst werden können, werden im Massenspektrum nicht detektiert, obwohl die Verbindung zum Zwecke der Messung in Acetonitril gelöst wurde. Schnelle Austauschprozesse zwischen NCS^- und dem im Überschuss vorliegenden Acetonitril münden üblicherweise in einer Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen, wie z.B. $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4]$ (7). Das Fehlen dieser Signale führt zu dem Schluss, dass diese Austauschprozesse im Falle der Konkurrenz zwischen Acetonitrilmolekülen und Isothiocyanato-Anionen nur zu neutralen oder anionischen Spezies führen und dass die Bildung kationischer Clustereinheiten mit fünf oder sechs koordinierten CH_3CN nicht bevorzugt ist. Obwohl die Scans in positive Richtung keine interessanten Clusterspezies zeigen, können durch das Scannen in negativer Richtung Aussagen über die Stabilität und Speziation in Lösung getroffen werden. Dazu ist zunächst in Abbildung 3.5 ein Ausschnitt aus dem Diagramm des Scans in negativer Richtung gezeigt. Die ersten drei der insgesamt vier Diagramme sind zu Vergleichszwecken kalkulierte Diagramme, ausschließlich das unterste Diagramm zeigt einen Ausschnitt aus der Messung, in dem drei unterschiedliche Signale zu erkennen sind. Beim kleinsten m/z -Verhältnis von 443.8 findet man mithilfe der kalkulierten Werte eine dreifach geladene Spezies, das Clusteranion $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{3-}$. Sowohl das m/z -Verhältnis als auch die Aufspaltung des Signals infolge der Isotopenverteilung stehen in sehr guter Übereinstimmung zum kalkulierten Signal. Diese Verbindung stellt die einfach oxidierte Variante des in Verbindung 1 vorhandenen Clusteranions dar. Somit findet unter den ionisierenden Bedingungen eine Oxidation des Clusterkerns statt. Die Empfindlichkeit gegenüber oxidativen Prozessen hängt sehr stark von den äußeren Liganden ab. So zeigt sich für das Anion $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{4-}$ in Aceton unter Einfluss von Sauerstoff bei Raumtemperatur eine langsame Oxidation, während das $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{4-}$ -Anion unter diesen Bedingungen als stabiler 16-Elektronen-Komplex in Lösung bleibt. Das Auftreten des oxidierten Clusters im Massenspektrum stellt somit kein unerwartetes Ergebnis dar, wohingegen das Fehlen des Signals für die Ausgangsverbindung ($m/z = 332.84$) nicht erwartet wurde. Dies deutet auf eine vollständige Oxidation unter den gegebenen Bedingungen hin. Neben dem Clusteranion $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{3-}$ finden sich zwei weitere zweifach-geladene anionische Spezies. Zunächst lässt sich durch Kalkulation das Anion $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_5]^{2-}$ bei $m/z = 636.5$ beobachten. Das entsprechende

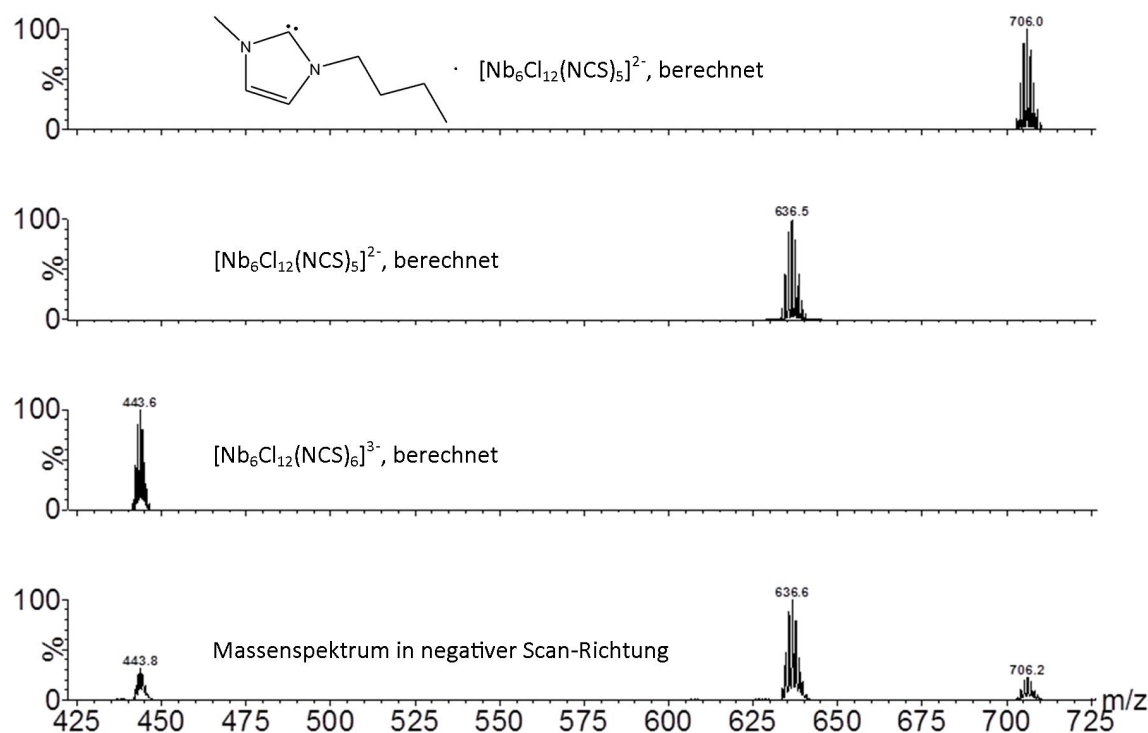


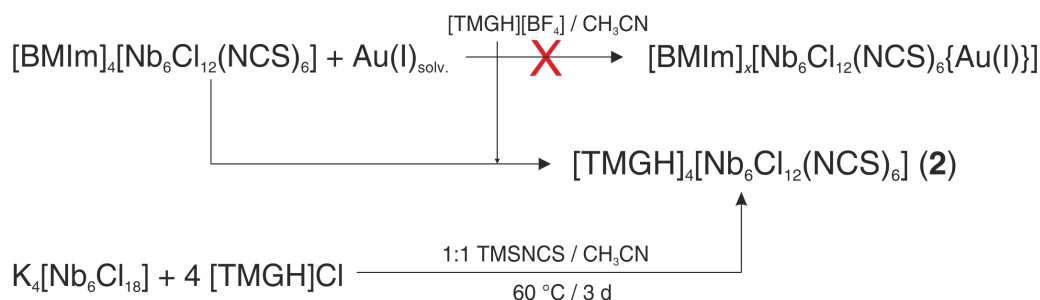
Abb. 3.5: Ausschnitt des Massenspektrums für den Scan in negativer Richtung. Der untere Ausschnitt gibt das gemessene Spektrum wieder, während die berechneten Signale darüber illustriert sind.

Signal im Spektrum stimmt mit $m/z = 636.6$ sehr gut überein. Chemisch gesehen dissoziiert ein Isothiocyanato-Ligand unter Erhalt der Oxidationsstufe (15 CBE) am Cluster. Der Grund für die Abspaltung des Liganden wird zunächst nicht ersichtlich. Jedoch kann man davon ausgehen, dass sich eine solch asymmetrische Clusterspezies in Lösung nicht isolieren lässt. Der Nachweis dieses Anions lässt sich nur durch die vergleichsweise hohe mittlere Lebensdauer innerhalb des Massenspektrometers infolge des geringen Drucks in der Apparatur erklären. Es wird davon ausgegangen, dass diese Spezies sich durch eine hohe Reaktivität auszeichnet. Diese Vermutung legt auch die Betrachtung des letzten Diagramms nahe. Hier ist eine Verbindung nachweisbar, welche sich als Assoziationsprodukt aus Clusteranion und neutralem organischen Molekül beschreiben lässt. Hierbei wird das bereits erwähnte $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_5]^{2-}$ -Ion von einem Imidazol-2-yliden, genauer von dem 1-Butyl-3-methylimidazol-2-yliden, koordiniert. Die Darstellung und Isolierung dieser Carben-Spezies wurde in einer Patentschrift von K. Seddon und M. Earle aus dem Jahr 2001 beschrieben [183]. Darüber hinaus finden sich für dieses N-heterocyclische Carben (NHC) relativ wenige Literaturstellen, nicht zuletzt durch die hohe chemische Reaktivität. Aus der Fachliteratur zu diesem Carben wird ersichtlich, dass die Methyl- bzw. Butylsubstituenten durch ihre geringe kinetische

Stabilisierung zu der hohen Reaktivität beitragen. So lässt sich vermuten, dass das Carben mit dem am 2-Kohlenstoffatom lokalisierten Elektronenpaar das Clusteranion bzw. die freie Liganden-Position koordiniert und so den zunächst koordinativ ungesättigten Cluster stabilisiert. Der massenspektrometrische Nachweis der Existenz dieses Addukts, $(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2) \cdot [\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_5]^{2-}$, kann als erster Hinweis auf einen Carben-substituierten Nb_6 -Cluster angesehen werden. Weiterführende Untersuchungen zur Isolierung und Charakterisierung dieser hochinteressanten Verbindung wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Dennoch sollten zukünftig auf Grundlage dieses ersten Hinweises Untersuchungen vorgenommen werden, um das Gebiet Carben-substituierter Nb-Clusterverbindungen zu erschließen und für die präparative Folgechemie zugänglich zu machen. So wäre zum Beispiel die Umsetzung eines $[\text{Nb}_6\text{X}_{12}(\text{Carben})_6]^{n+}$ -Präkursors mit einer Brönsted-Säure HA von Interesse, bei der in quantitativer Ausbeute das Anion $[\text{Nb}_6\text{X}_{12}(\text{A})_6]^{m-}$ in Gegenwart des protonierten Carbens folgen könnte. Diese beispielhafte Synthese würde einen sehr effizienten und eleganten Zugang zu völlig neuen Verbindungen liefern. Zusammenfassend lässt sich für Verbindung **1** sagen, dass durch die neuartige Syntheseroute über den Einsatz von TMSNCS eine Syntheseoptimierung im Sinne einer Zeit- und Temperaturverringerung bewirken lässt. Des Weiteren ist mit den optimierten Parametern eine reine Darstellung möglich, was sich als wichtig im Hinblick auf Folgereaktionen erweisen wird. Neben der IR-spektroskopischen Charakterisierung wurden an der Verbindung **1** massenspektrometrische Untersuchungen durchgeführt. Hierbei zeigt sich neben der erwarteten Oxidationslabilität auch eine interessante zweifach-negativ geladene Clusterspezies, $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_5]^{2-}$, welche sowohl koordinativ ungesättigt als auch als Assoziationsprodukt mit einem N-heterocyclischen Carben (NHC) nachgewiesen werden konnte. Die Tatsache, dass sich aus dem $[\text{BMIm}]^+$ -Kation das literaturbekannte Carben $[\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2]$ bildet und dieses in der Lage ist, an die freie Koordinationsstelle des erwähnten Clusteranions zu binden, stellt eine Neuheit in der Chemie der Nb_6 -Cluster dar. Auf Grundlage dieser Ergebnisse müssen zukünftig intensive Bemühungen unternommen werden, um die neue Verbindungsklasse der Carben-substituierten Nb-Clusterverbindungen zu erforschen.

3.1.2 $[\text{TMGH}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ (**2**)

Die in diesem Unterabschnitt vorgestellte Verbindung **2**, $[\text{TMGH}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$, wurde als hoch-kristallines Nebenprodukt eines Diffusionsversuches isoliert, bei dem unter Einsatz der Ionischen Flüssigkeit Tetramethylguanidinium-tetrafluoridoborat, kurz $[\text{TMGH}][\text{BF}_4]$, eine dreidimensionale Gerüststruktur kristallisiert werden sollte. Das angestrebte Produkt (siehe Schema 3.2) konnte auf diesem Wege nicht dargestellt werden, jedoch wurde Verbindung **2** aus dem Reaktionsansatz isoliert und



Schema 3.2: Schema des Reaktionsansatzes zur Synthese von **2**.

einkristallographisch analysiert. Hierzu ist die Clustereinheit in Abbildung 3.6 dargestellt. Das 16-CBE-Clusteranion ist aus chemischer Sicht als äquivalent zu dem Anion aus Verbindung **1** anzusehen. Das dargestellte Clusterprodukt **2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 2$, $a = 13.1070(4) \text{ \AA}$, $b = 13.5775(3) \text{ \AA}$, $c = 17.2808(5) \text{ \AA}$, $\beta = 95.373(1)^\circ$ und $V = 3061.8(2) \text{ \AA}^3$ in Form schwarz-scheinender Parallelepipede. Kristallographisch unterscheiden sich die Anionen nur marginal in den

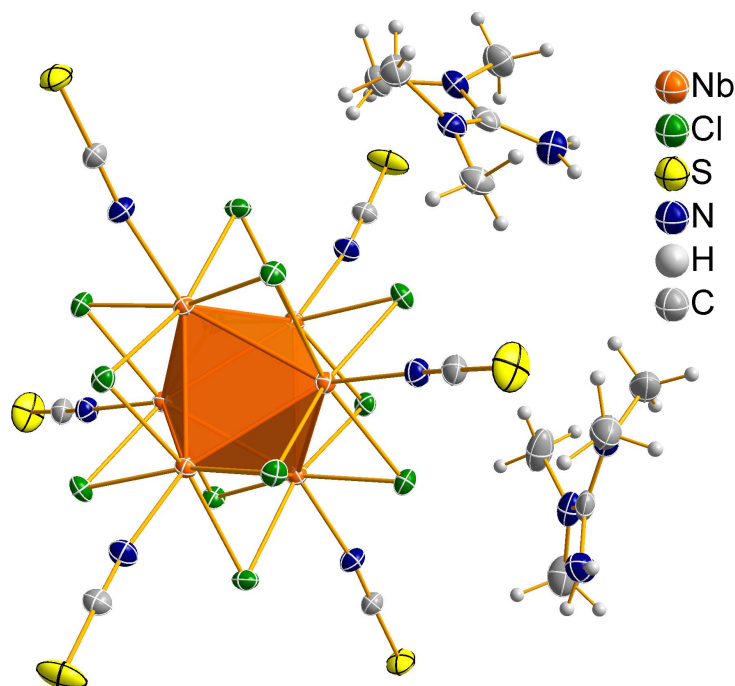


Abb. 3.6: Darstellung der symmetrieunabhängigen Clustereinheit in Verbindung **2** als ORTEP-Plot (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K).

Nb-Nb-Bindungslängen (Vgl. siehe Tabelle 3.1). Beiden Verbindungen sind die wohldefinierten Ellipsoide gemein. Hier lässt sich ein gewisser Einfluss des organischen Kations diskutieren. Die Anordnung der Anionen und Kationen erfolgt sehr geordnet, was in Abbildung 3.7 genauer zu erkennen ist. Die Clusteranionen werden zu allen Seiten von den organischen Kationen umgeben, beispielhaft dargestellt für das zentral liegende An-

ion. Die chemische Natur der Kationen erlaubt es, dass die Dimethylamino-Funktionen, $-NMe_2$, minimal rotieren können und so ein optimal gepacktes Gitter entsteht, in dem selbst die terminalen S-Atome der Clusteranionen kaum thermisch schwingen und sehr definiert in ihrer Position sind (siehe hierzu Abbildung 3.6). Bei Betrachtung des IR-Spektrums von Verbindung **2** wird ein interessanter Effekt beobachtet, auf den im Folgenden etwas genauer eingegangen wird. Wie in Abbildung 3.8 zu erkennen ist, wurden von der Clusterverbindung mehrere IR-Spektren in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen. Das Besondere hierbei ist, dass zu Beginn der Messung eine niedrig-

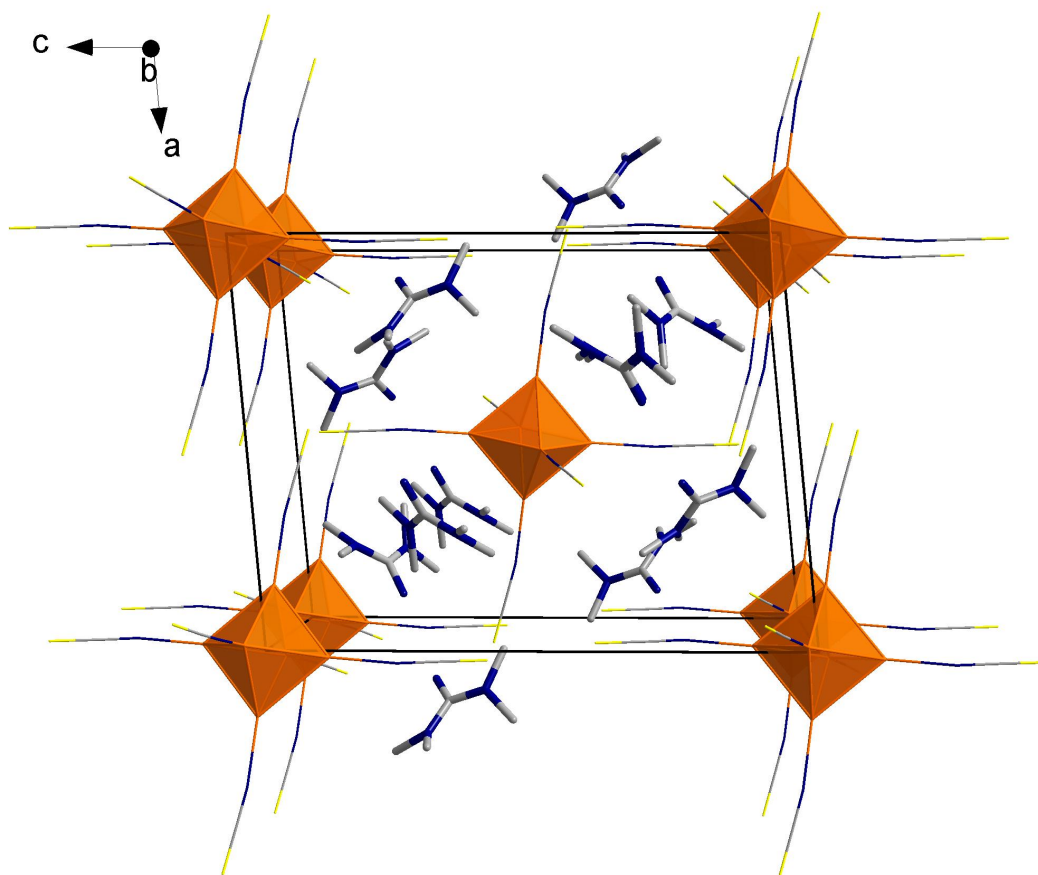


Abb. 3.7: Wire-and-Stick-Darstellung der Zelle in Verbindung **2**. Sowohl die Protonen als auch die inneren Chlorido-Liganden sind in dieser Illustration aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen.

konzentrierte Lösung von Verbindung **2** in Aceton vermessen wurde. Nach Start der Messung wurde das erste Spektrum bei vier Scans (minimal mögliche Anzahl an Scans) dargestellt. Hierbei findet sich auf dem Messkopf noch die Lösung, wie sie zu Beginn des Experiments vorlag. Mit fortschreitender Zeit erfolgt verdampft das Lösungsmittel, wobei es zu einer Aufspaltung der C-N-Bande kommt (siehe zweites Spektrum von unten, sechs Scans). Dieser Effekt verstärkt sich mit zunehmender Verweildauer der Lösung auf dem Messkopf, wobei nach zwölf Scans noch Signale des Lösungsmittels zu

erkennen sind (siehe Spektren, CO-Valenzschwingung von Aceton, gekennzeichnet mit 'Lsm.'). Nach vollständiger Aufnahme des Spektrums (32 Scans) liegt die Verbindung **2** als Feststoff auf dem Spektrometer vor. Die C-N-Valenzschwingung ist nach restlosem Verdampfen des Lösungsmittels deutlich in zwei Banden aufgespalten.

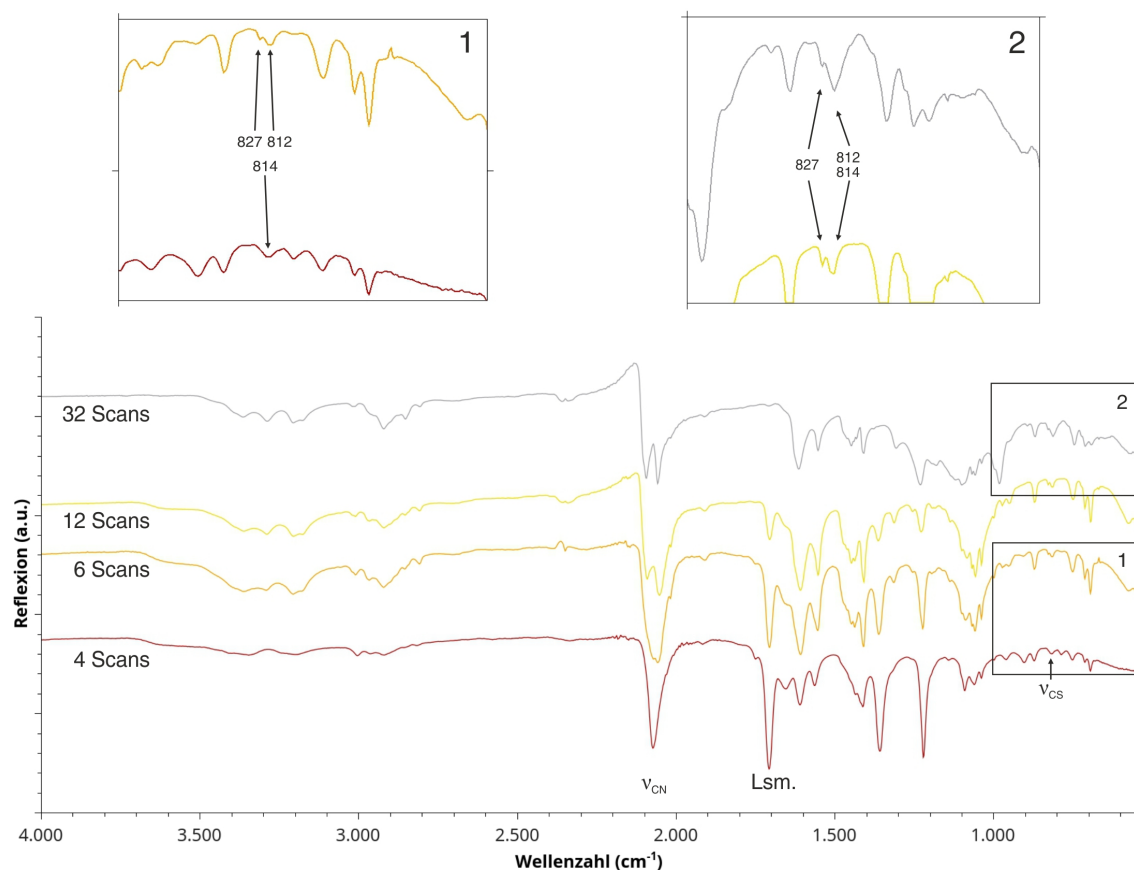


Abb. 3.8: IR(ATR)-Spektren der Verbindung **2**, gelöst in Aceton (4, 6, 12 Scans) bzw. als Feststoff (32 Scans), in Abhängigkeit von der Verweildauer auf dem Messkopf.

Im Spektrum nach vier Scans findet man die C-N-Valenzschwingung der Isothiocyanato-Liganden bei 2073 cm⁻¹ als Bande mit relativ hoher Halbwertsbreite. Das Verdampfen des Lösungsmittels führt dazu, dass bereits nach sechs Scans eine Aufspaltung in zwei Banden (2071 und 2058 cm⁻¹) beobachtet werden kann. Die Bandenlagen der Schwingungen verschieben sich leicht mit fortschreitendem Verdampfen des Lösungsmittels (zwölf Scans: 2091 und 2052 cm⁻¹, 32 Scans: 2096 und 2058 cm⁻¹). Die Aufspaltung des Signals lässt sich jedoch nicht nur bei den C-N-Streckschwingungen, sondern auch bei den wesentlich schwächer ausgeprägten C-S-Streckschwingungen beobachten. Im Fall der Lösung (Spektrum nach vier Scans) erkennt man, in Analogie zur C-N-Valenzschwingung, nur eine Bande bei 816 cm⁻¹ (siehe Ausschnitt 2). Im nachfolgenden Spektrum bei sechs Scans deutet sich eine Aufspaltung dieser Bande an, wobei dieser Effekt in den Spektren nach zwölf bzw. 32 Scans deutlicher hervortritt. Dazu ist in Abbildung 3.8

in den Bildausschnitten 1 und 2 der Bereich von $550 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ genauer dargestellt. So wird nach 32 Scans im Feststoff eine Bande bei 827 cm^{-1} sowie eine Bande bei 812 cm^{-1} gefunden. Der Betrag der Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen liegt allerdings nur im Bereich der maximalen Auflösung der Spektren von 4 cm^{-1} . Durch die geringe absolute Intensität der C-S-Valenzschwingungsbande ist die Aufspaltung in zwei Banden somit nicht gut aufgelöst. Jedoch lässt sich der Effekt durch erneutes Lösen in Aceton reproduzieren, sodass davon ausgegangen werden kann, dass es sich hier um eine spezifische Anion-Kation-Wechselwirkung im Feststoff handeln muss. Diese Vermutung bestätigt sich bei Betrachtung der Abstände zwischen dem Clusteranion und den Tetramethylguanidinium-Kationen. Hierzu sind in Abbildung 3.9 die Anion-Kation-Kontakte im Bereich um 2.8 \AA ausgehend von den terminalen S-Atomen gezeigt.

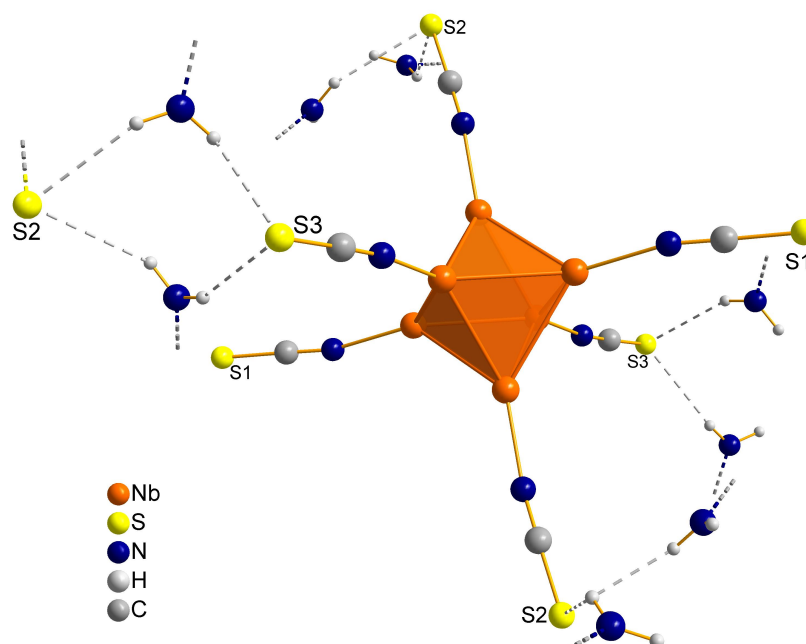


Abb. 3.9: Ball-and-Stick-Darstellung der Anion-Kation-Wechselwirkungen in Verbindung **2**. Die Kontakte in Form von Wasserstoffbrückenbindungen ($d_{\text{max}} = 2.8 \text{ \AA}$) sind mit gestrichelten Linien angedeutet. Auf die Darstellung der inneren Chlorido-Liganden sowie der vollständigen Kationen wurde der Übersichtlichkeit wegen verzichtet.

Die Abbildung 3.9 veranschaulicht, wo der Effekt der Bandenaufspaltung seinen Ursprung hat. Es kommt in der Kristallstruktur zur Ausbildung unerwarteter H-Brückenbindungen zwischen den terminalen S-Atomen der Isothiocyanato-Liganden und den Amino-Funktionen der Guanidinium-Kationen. Hierbei werden jedoch nur vier der sechs terminalen S-Atome mit H-Brückenbindungen gefunden. Zwei der NCS^- -Liganden verbleiben unkoordiniert N-gebunden am Cluster und erzeugen so die Bande bei 2058 cm^{-1} . Für die Bande der durch die H-Brücken polarisierten NCS^- -Liganden

zeigt sich eine Verschiebung hin zu 2096 cm^{-1} (32 Scans). Wie aus Abbildung 3.9 ersichtlich wird, koordiniert immer eine $-\text{NH}_2$ -Gruppe zwei Isothiocyanato-Liganden. Dadurch bilden sich achtegliedrige Ring-Strukturen aus, wobei die S-H-Abstände im Bereich zwischen 2.657 und 2.778 \AA liegen. Aufgrund des deutlichen Unterschieds in der Wellenzahl zwischen den C-N-Valenzschwingungen der koordinierten und unkoordinierten Isothiocyanato-Liganden ist von recht starken Wasserstoff-Brückenbindungen auszugehen. Auch im Raman-Spektrum findet man im Feststoff eine Aufspaltung der C-N-Schwingungsbande. Durch die höhere Auflösung des Raman-Spektrums kann man eine Aufspaltung in drei Banden erkennen. Hierzu ist in Abbildung 3.10 der Bereich zwischen 1700 und 2700 cm^{-1} sowohl des Raman- als auch des IR-Spektrums dargestellt.

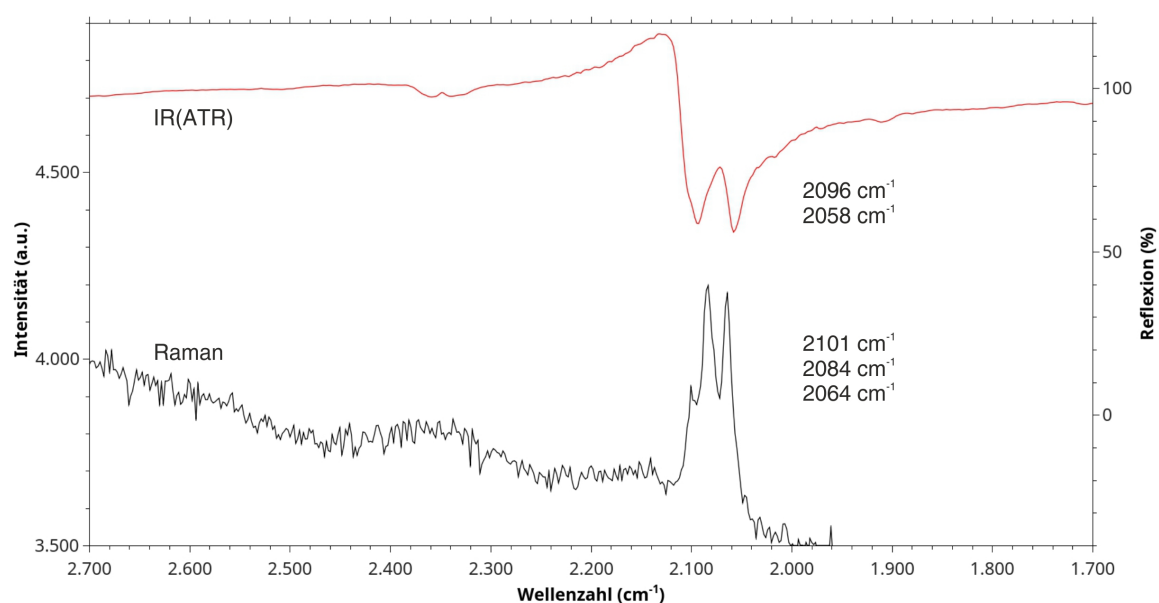


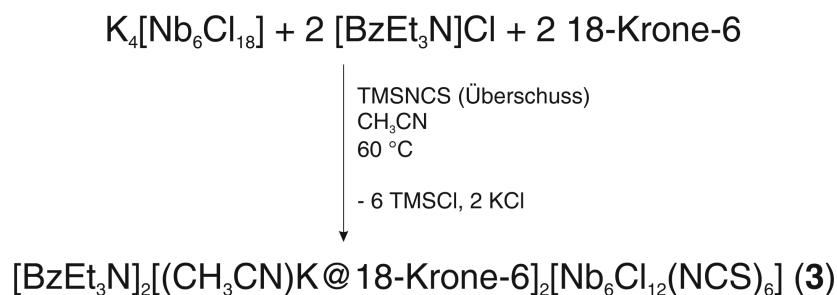
Abb. 3.10: Vergleich des IR(ATR)- und Raman-Spektrums von Verbindung **2** im Bereich zwischen 1700 und 2700 cm^{-1} . Die Wellenzahlen sind in absteigender Reihenfolge angegeben.

Zunächst muss man feststellen, dass die Banden im Raman-Spektrum jeweils eine leichte Verschiebung im Vergleich zum IR-Spektrum erfahren. So ist die Bande bei 2058 cm^{-1} um ca. 6 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die im IR-Spektrum detektierte Bande bei 2096 cm^{-1} spaltet im Raman-Spektrum in der Weise auf, dass sich eine Bande geringer Intensität bei 2101 cm^{-1} sowie eine Bande hoher Intensität bei 2084 cm^{-1} findet. Es lässt sich an dieser Stelle nur vermuten, wodurch die Bande bei 2101 cm^{-1} hervorgerufen wird. Möglicherweise handelt es sich hierbei um eine Kombinationschwingung der Isothiocyanato-Liganden über die 'verbrückenden' $-\text{NH}_2$ -Funktionen der Tetramethylguanidinium-Kationen. Da sowohl die Koordinationsumgebung der vier koordinierten NCS^- -Liganden als auch die H-S-Abstände sehr ähnlich sind, ist eine Entartung der letztgenannten Bande wahrscheinlicher als eine erneute Aufspaltung durch die marginalen Unterschiede zwischen NCS_2 und NCS_3 . Daher wird die bei

über 2100 cm^{-1} gefundene Bande als Schulter der bei 2096 cm^{-1} auftretenden Bande deklariert. Der Vergleich der experimentellen Werte mit theoretischen Betrachtungen aus quantenchemischen Rechnungen bleibt an dieser Stelle geschuldet, da die DFT-basierte Behandlung von Nb-Clustern sehr rechenintensiv ist und erst am Anfang der Entwicklung steht. Zusammenfassend findet man in dieser Verbindung einen interessanten Zusammenhang zwischen der Festkörperstruktur und den Ergebnissen aus der IR- und Raman-Spektroskopie. Durch Anion-Kation-Wechselwirkungen über H-S-Kontakte an vier der sechs äußeren Isothiocyanato-Liganden kommt es zu einer Aufspaltung der C-N-Streckschwingungsbande sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum, wobei die zwei unkoordinierten NCS^- -Liganden als interne Referenz angesehen werden können.

3.1.3 $[\text{BzEt}_3\text{N}]_2[(\text{CH}_3\text{CN})\text{K}@18\text{-Krone-6}]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ (**3**)

Die im ersten Abschnitt dieser Arbeit vorgestellte neue Synthese-Route ausgehend von TMSNCS als NCS^- -Übertragungsreagenz wurde auf andere Kationen und Reaktionsansätze ausgedehnt, um die Möglichkeiten und Limitierungen dieses Synthesewegs zu erforschen. Die Verbindung **3** konnte auf diesem Syntheseweg in sehr hoher Reinheit und Kristallinität erhalten werden. In Schema 3.3 ist dazu die Reaktionsgleichung angegeben.



Schema 3.3: Reaktionsgleichung für die Synthese von Verbindung **3**.

Ausgehend von dem moderat löslichen $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ wird durch Zugabe von je zwei Äquivalenten $[\text{BzEt}_3\text{N}]\text{Cl}$ bzw. 18-Krone-6-Ether das kristalline Produkt **3** aus einer Mischung von CH_3CN und TMSNCS bei erhöhter Temperatur erhalten. Innerhalb mehrerer Tage kristallisiert die Verbindung nahezu vollständig aus. Schwarz-scheinende Kristalle konnten zur strukturellen Charakterisierung herangezogen werden. Verbindung **3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Zellkonstanten $Z = 2$, $a = 13.3154(3)\text{ \AA}$, $b = 21.7987(5)\text{ \AA}$, $c = 16.8409(4)\text{ \AA}$, $\beta = 107.554(1)^\circ$ und $V = 4660.6(2)\text{ \AA}^3$ als prismenförmige Kristalle. Die kristallographisch bestimmten Nb-Nb-Abstände sowie die aussagekräftigen Nb-N-Bindungslängen liegen alle im erwarteten Bereich und sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. In Verbindung **3** finden sich neben

dem bereits beschriebenen Anion zwei chemisch verschiedene Kationen, das nicht koordinierende $[\text{BzEt}_3\text{N}]^+$ -Kation sowie das Komplekxkation $[\text{K}@18\text{-Krone-6}]^+$. Dieses ist von besonderem kristallographischen Interesse, da es zur koordinativen Bindung befähigt ist. In Verbindung **3** findet man lediglich eine K-Cl-Wechselwirkung, bei der man von einem Koordinationskontakt sprechen würde. Mit $3.476(3)$ Å liegt diese Wechselwirkung etwas über der Summe der Kristallradien [184] von K^+ ($r_C = 1.65$ Å) bzw. Cl^- ($r_C = 1.67$ Å), wobei in dieser Verbindung der Kronenether als sehr sperriger Chelat-Ligand einen Einfluss im Sinne der Aufweitung des K-Cl-Kontakts hat. Die Koordinationssphäre des Kalium-Ions wird durch ein koordinierendes Acetonitrilmolekül vervollständigt.

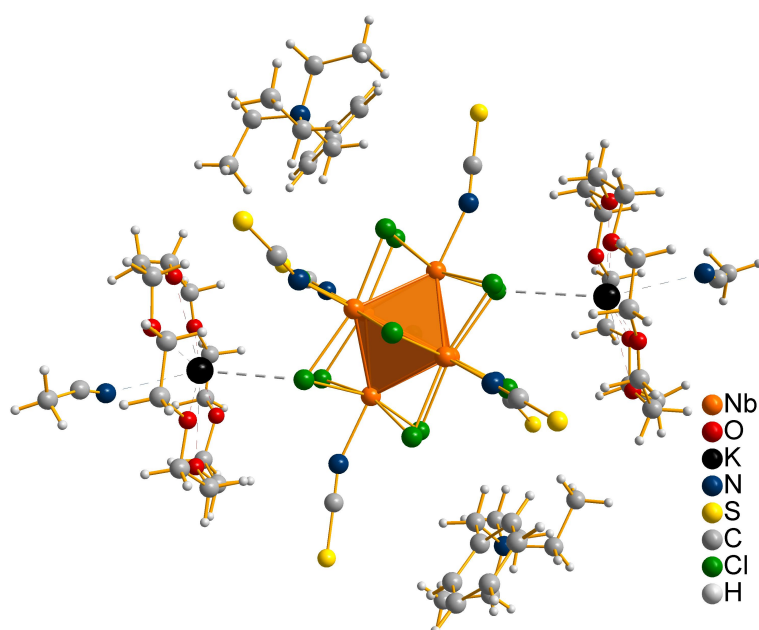


Abb. 3.11: Darstellung der Clustereinheit in Verbindung **3**, umgeben von den unterschiedlichen organischen Kationen.

Auf der linken Seite der Abbildung 3.12 ist die Koordinationsumgebung des K-Kations genauer illustriert, auf der rechten Seite ist die erweiterte Zelle in Richtung der kristallographischen c -Achse dargestellt. Die Koordinationsumgebung des Kalium-Ions kann als unregelmäßig beschrieben werden, wobei das K-Ion etwas unterhalb der Kronenetherfläche (blau illustriert) zu finden ist. Die O-K-O-Winkel liegen mit $162.2^\circ - 169.6^\circ$ nahe einer zentrierten Koordination im Kronenether, wenngleich K-Ionen im 18-Krone-6-Ether stets dazu neigen, etwas ober- bzw. unterhalb der Koordinationsebene lokalisiert zu sein. Der N-K-Cl-Winkel wird mit $154.4(2)^\circ$ bestimmt. Die Abwinkelung wird hierbei vermutlich durch den Kronenether verursacht. Die Anordnung der Anionen und Kationen erfolgt sehr geordnet im Festkörper, wie die rechte Seite von Abbildung 3.12 zeigt. Der Blick entlang der c -Achse macht deutlich, dass die asymmetrischen Ammonium-Kationen in

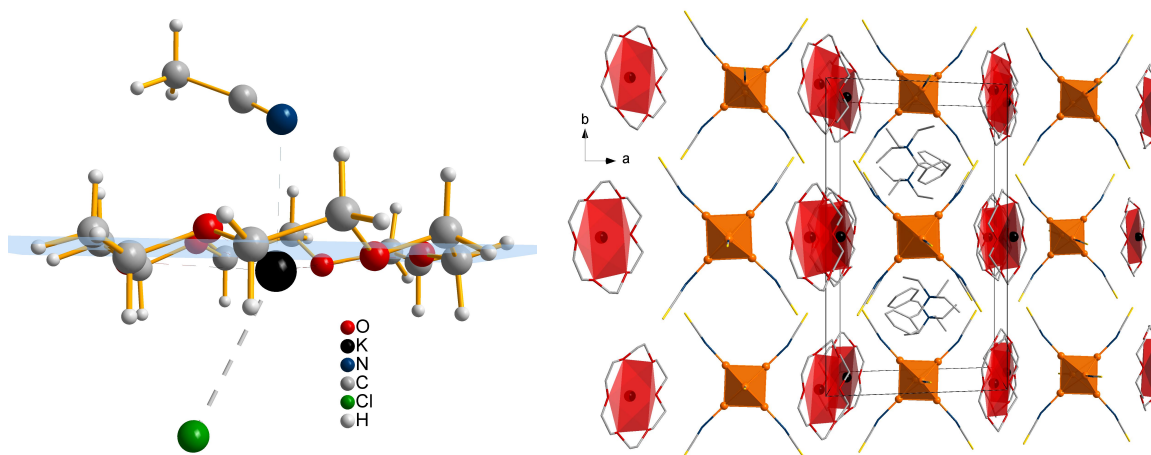


Abb. 3.12: links: Koordinationsumgebung des K-Kations. rechts: Zellansicht entlang der kristallographischen c -Achse. Die inneren Chlorido-Liganden, das koordinierende CH_3CN -Molekül sowie die H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit vernachlässigt. Die K-Umgebung ist als rote Fläche hervorgehoben.

Richtung der c -Achse zwischen den Cluster-Einheiten in Kanälen einkristallisieren. In der Zellansicht sind der Übersichtlichkeit wegen ausschließlich die Ammonium-Kationen innerhalb der Einheitszelle dargestellt. Die Komplexkationen hingegen sind in einem größeren Bereich angegeben, um zu verdeutlichen, wie der Festkörper aufgebaut ist. So findet man in der bc -Ebene und parallel dazu die Komplexkationen. Zwischen diesen Kationenschichten liegen die Clustereinheiten. Hierbei zeigt sich, dass die NCS^- -Liganden in Richtung der Kronenether immer gewinkelt ($\angle(\text{Nb-N-C}) = 159.1(2)^\circ$, $164.1(2)^\circ$) am Cluster koordinieren, während die NCS^- -Liganden in Richtung der c -Achse eine nahezu lineare Koordination ($\angle(\text{Nb-N-C}) = 178.3(2)^\circ$) eingehen. Daran lässt sich die Flexibilität der Isothiocyanato-Liganden in Bezug auf den Anbindungswinkel und die Festkörperpackung erkennen. Da es sich bei Verbindung **3** um eine Clusterverbindung handelt, in der zwei unterschiedliche Kationen einkristallisiert sind, muss man bei der Synthese zunächst davon ausgehen, dass sich bei der Kristallisation mehrere Clusterverbindungen bilden können. Um die Phasenreinheit des Produktes zu überprüfen, wurde ein Pulverdiffraktogramm von Verbindung **3** aufgenommen und die Einkristalldaten mittels Rietveld-Verfeinerung [185] angepasst. Dazu ist in Abbildung 3.13 das Ergebnis der Anpassung angegeben. Das aufgenommene Pulverdiagramm zeigt wenige starke Reflexe im 2θ -Bereich zwischen 5° und 15° , wobei generell von einer relativ niedrigen Kristallinität gesprochen werden kann. Die Güte der Reflexe ist nicht hoch, was sich auch in den verfeinerten Residual-Werten der Rietveld-Anpassung (BRASS-Programm [186]) widerspiegelt. So erhält man folgende Werte: $R(\text{exp}) = 5.68\%$, $R(\text{p}) = 4.53\%$, $R(\text{wp}) = 6.1\%$, $R(\text{p}') = 31.92\%$, $\text{GooF} = 1.15$, verfeinerte Parameter: 25. Der R-Wert mit dem höchsten Betrag von 31.92% gibt die Güte des Hintergrund-korrigierten Profils wieder.

Je höher der Untergrund ist bzw. je schlechter die Anpassung erfolgt, umso höher wird dieser Wert. Dies deckt sich mit der beobachteten Qualität des Diffraktogramms und mit der geringen absoluten Intensität der stärksten Reflexe. Die Anzahl an verfeinerten Parametern von 25 setzt sich wie folgt zusammen: 15 Untergrund-Fixpunkte (Spline-Interpolation), vier Zellkonstanten a , b , c , β , Temperatur-Faktor, Skalierungs-Faktor, Vorzugsorientierung, zwei Reflexprofil-Parameter (Gauss- und Lorentzanteil) sowie der 'constant-zero'-Parameter.

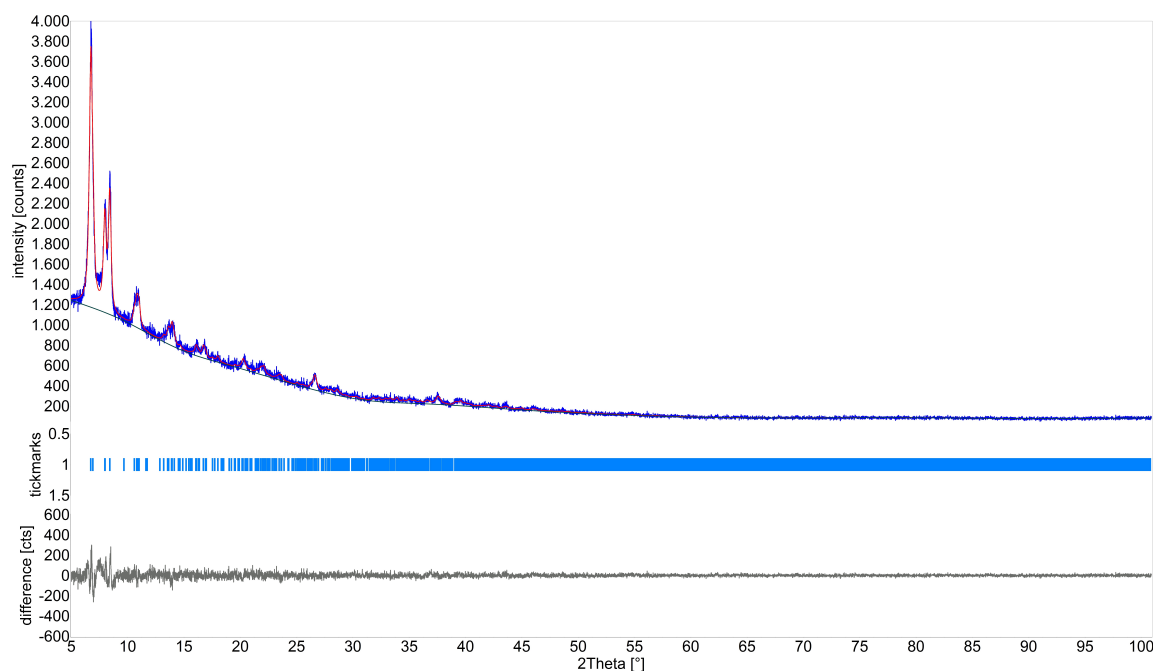


Abb. 3.13: PXR-Diagramm der Verbindung **3** (blaue Linie), angepasste Einkristalldaten (rote Linie) sowie die Differenz (unten). Der angepasste Untergrund ist als dunkle Linie zu erkennen.

Anhand der Verfeinerung bzw. der dargestellten Differenz von gemessenem und theoretischen Diffraktogramm lässt sich eindeutig festhalten, dass nur eine Clusterverbindung in der gemessenen Pulverprobe vorliegt. Die Kristallisation von Verbindung **3** erfolgt sehr definiert und ohne Nebenprodukte wie $[\text{BzEt}_3\text{N}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ oder $[\text{K@18-Krone-6}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$. Die stöchiometrisch eingesetzten Edukte führen zu einem chemisch definierten Produkt, nicht zuletzt durch die optimale Anordnung der unterschiedlichen Kationen im Festkörper. Abschließend ist in Abbildung 3.14 das IR(ATR)-Spektrum von Verbindung **3** im Festkörper sowie in Aceton gelöst dargestellt. Zunächst ist ersichtlich, dass die zur Charakterisierung herangezogene C-N-Streckschwingung in den beiden Spektren etwas unterschiedliche Zahlenwerte für das Maximum der Bande liefert. Mit einem Unterschied von ca. $+6\text{ cm}^{-1}$ liegt die Verschiebung in der Aceton-Lösung etwas oberhalb der spektralen Auflösung (4 cm^{-1}). Ein leichter Unterschied in den Verschiebungen zwischen Feststoff und Lösung ist jedoch

durch Wechselwirkungen zwischen den Anionen und dem Lösungsmittel zu erwarten. Die Wechselwirkungen können, je nach Lösungsmittel und Wahl der Reaktionsbedingungen, auch zu Ligand-Austausch-Prozessen führen. So zeigt sich für Acetonitril eine Variabilität der in Lösung vorliegenden Clusterspezies durch Austausch von z.B. CH_3CN durch NCS^- -Liganden (siehe Vgl. Abschnitt 3.3.1). In den meisten Verbindungen jedoch laufen diese Prozesse sehr schnell ab und haben auf die IR-Spektren keinen großen Einfluss. Die C-S-Streckschwingung, welche im Bereich von $840 - 760 \text{ cm}^{-1}$ zu finden sein sollte, kann im IR-Spektrum aufgrund von Kationen-Schwingungen nicht zweifelsfrei bestimmt werden und so wird lediglich die C-N-Streckschwingung zur Charakterisierung herangezogen. Im Bereich um 2350 cm^{-1} findet man im Spektrum des Feststoffes eine Doppel-Bande, welche als antisymmetrische Deformationsschwingung des CO_2 identifiziert werden kann. Das Auftreten dieser Bande lässt sich generell in einigen IR-Spektren Isothiocyanato-haltiger Nb-Clusterverbindungen finden, wie z.B. auch in Verbindung **2** (siehe Abb. 3.8). Da die IR-Spektren immer Untergrund-korrigiert aufgezeichnet werden,

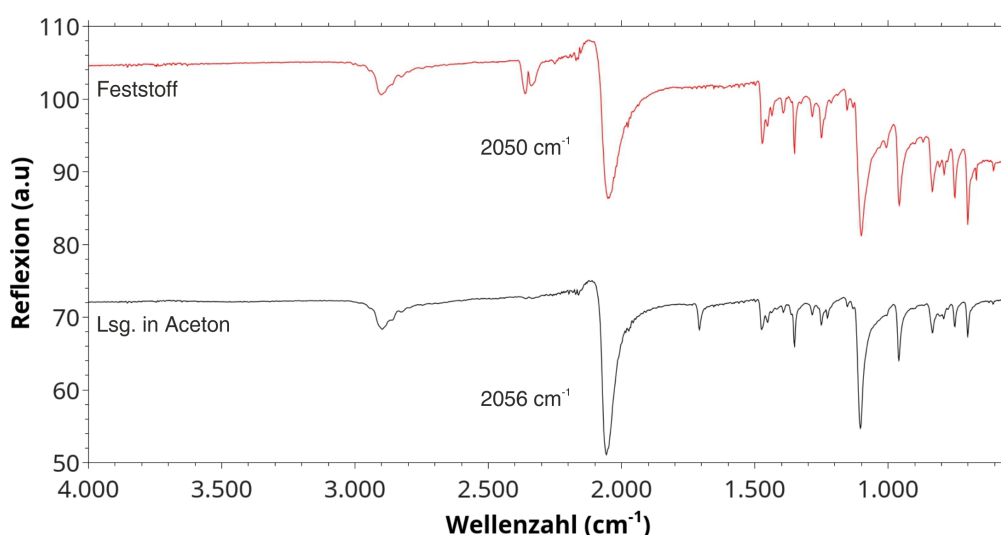


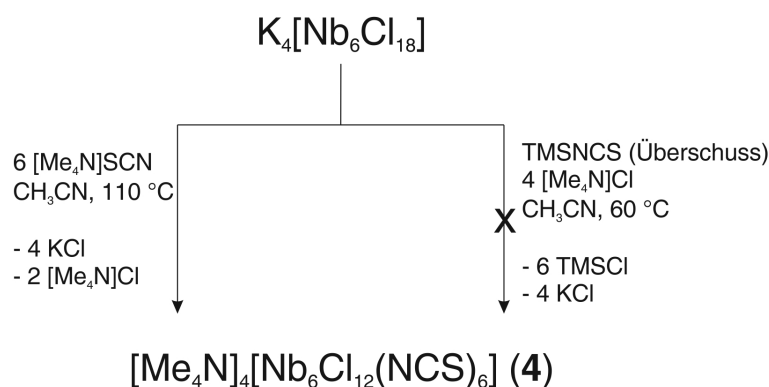
Abb. 3.14: Vergleichende Darstellung zweier IR(ATR)-Spektren von Verbindung **3** als Feststoff bzw. als Lösung in Aceton.

scheint der Feststoff eine gewisse Affinität zu Kohlenstoffdioxid aufzuweisen. Untersuchungen zur Gasabsorption an den in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen wurden noch nicht unternommen, stellen jedoch eine interessante Perspektive für die Anwendung solcher Clusterverbindungen in Aussicht. Zusammenfassend ist für Verbindung **3** festzuhalten, dass sich durch den stöchiometrischen Einsatz chemisch verschiedener Kationen ein sehr definiertes Clusterprodukt darstellen lässt. Neben der einkristallographischen Charakterisierung konnte die Phasenreinheit mittels Pulverdiffraktometrie zweifelsfrei belegt werden. Die Charakterisierung der Verbindung mithilfe der IR-Spektroskopie zeigte eine C-N-Streckschwingungsbande im erwarteten Bereich, wenngleich für den

Feststoff eine starke CO₂-Bande detektiert werden konnte. Die potentiell vorhandene Affinität zu Kohlenstoffdioxid sollte in zukünftigen Versuchen fokussiert werden.

3.1.4 [Me₄N]₄[Nb₆Cl₁₂(NCS)₆] (4)

Die in diesem Unterabschnitt diskutierte Verbindung [Me₄N]₄[Nb₆Cl₁₂(NCS)₆] enthält neben den nahezu kugelsymmetrischen [Me₄N]⁺-Kationen das 16-CBE-Clusteranion, welches schon in den Verbindung **1** bis **3** diskutiert wurde. Da die angesprochenen organischen Kationen in der Kristallstruktur sehr stark rotationsfehlgeordnet sind, wird an dieser Stelle auf die Darstellung der symmetrieunabhängigen Clustereinheit verzichtet. Ein Vergleich der Bindungslängen und spektroskopischen Daten der Verbindungen **1** bis **4** erfolgt jedoch am Ende dieses Unterabschnittes. Die Synthese der Verbindung **4** ist in Schema 3.4 angegeben. Im linken Teil des Schemas ist die konventionelle Salz-Metathese dargestellt. Hierbei wird ausgehend von dem Festkörper-Präkursor sowie [Me₄N]NCS in getrocknetem Acetonitril bei erhöhter Temperatur Kaliumchlorid sowie [Me₄N]Cl ausgefällt und so die Clusterverbindung **4**, gelöst in Acetonitril, dargestellt. Nach Filtration der Lösung und anschließendem Verdampfen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wird **4** als schwarz-scheinender Feststoff in guter Rohausbeute ($\eta = 78\%$) isoliert. Durch mehrmaliges Lösen und Filtrieren werden Spuren von verbliebenem Nebenprodukt abgetrennt. Die Verbindung diente zu Beginn der experimentellen Arbeiten als



Schema 3.4: Synthese der Verbindung **4**.

Ausgangsverbindung für die Synthesen der in Abschnitt 3.4 gezeigten Gerüststrukturen. Da sich jedoch schnell zeigte, dass fremd-ioniger Zusatz in Form von [Me₄N]⁺-Kationen bei den Diffusionsversuchen die Kristallisation hemmt, wurde **4** bei den auf Diffusion basierenden Synthesen der Gerüstverbindungen durch das Clusteredukt **1** ersetzt. Details zu diesen Experimenten folgen im genannten Abschnitt. Neben der Salz-Metathese wurde natürlich auch die TMS-Route für die Synthese von Verbindung **4** angewandt. Wie in Schema 3.4 illustriert ist, führt die Umsetzung des Hochtemperatur-Edukts mit TMS-

NCS bei Anwesenheit von $[\text{Me}_4\text{N}]\text{Cl}$ jedoch nicht zum gewünschten Produkt. Es lässt sich stattdessen die hochinteressante Verbindung $[\text{Me}_4\text{N}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{NCS})_4] \cdot 2 [\text{Me}_4\text{N}]\text{Cl}$ identifizieren, die zu einem späteren Zeitpunkt in dieser Arbeit ausführlich diskutiert wird (Verbindung **9** in Abschnitt 3.3.3). Zur Charakterisierung der Verbindung **4** wurde ein IR(ATR)-Spektrum aufgenommen, welches in Abbildung 3.15 dargestellt ist.

Das Spektrum ist als Lösung in Aceton aufgenommen, wie anhand der starken Bande bei ca. 1700 cm^{-1} ersichtlich wird. Bei 2071 cm^{-1} lässt sich die C-N-Streckschwingung identifizieren, wobei in diesem Spektrum eine relativ schmale Bande erhalten wird. Bei 816 cm^{-1} findet sich des Weiteren die sehr schwache C-S-Streckschwingung. Diese wird, anders als bei **1** und **3**, nicht durch

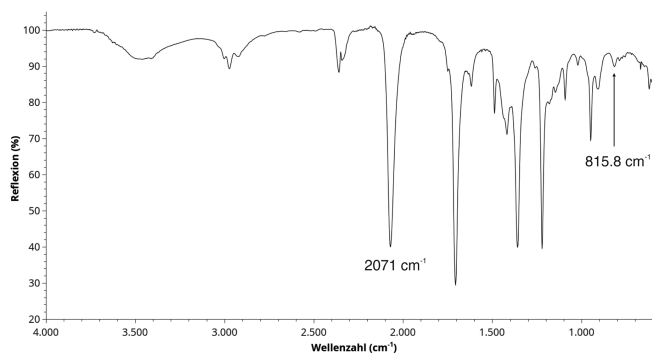


Abb. 3.15: IR(ATR)-Spektrum von Verbindung **4** im Bereich zwischen $550 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Die Ligand-spezifischen Schwingungen sind mit Zahlenwerten angegeben.

Kationenschwingungen überlagert und lässt sich so, wie auch in Verbindung **2**, zur Charakterisierung heranziehen. Die Ligand-spezifischen Banden weisen in dieser Verbindung keine Besonderheiten auf und liegen im erwarteten Bereich für N-gebundene Isothiocyanato-Liganden. Neben diesen Banden findet man im Spektrum sowohl die O-H-Streckschwingungen von Wasser (breites Signal bei 3500 cm^{-1}) als auch die C-H-Streckschwingungen der Kationen bei ca. 3000 cm^{-1} . Wie schon im vorherigen Abschnitt beschrieben, zeigt sich auch bei dieser Verbindung eine ausgeprägte Doppelbande für CO_2 . Im Fingerprint-Bereich liegen verschiedene Banden, die durch Deformationsschwingungen der Kationen hervorgerufen werden. Zum Abschluss des ersten Kapitels 3.1 dieser Arbeit soll ein kurzer Vergleich zwischen den 16-CBE-Verbindungen **1** bis **4** erfolgen. Die relevanten kristallographischen und spektroskopischen Werte sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die Nb-Nb-Abstände aller vier Verbindungen liegen in einem ähnlichen Bereich zwischen $2.9192(6)$ und $2.9393(3) \text{ \AA}$. Auch die Nb-N-Abstände, welche zur Charakterisierung der Anbindung der Isothiocyanato-Liganden bestimmt wurden, liegen im erwarteten Bereich $[99, 151]$. Die Bindungswinkel, mit denen die anionischen Liganden am Clusterkern gebunden sind, zeigen hier eine größere Bandbreite. So findet sich in Verbindung **3** ein nahezu linear gebundener NCS^- -Ligand, während in Verbindung **1** ein Isothiocyanat mit $146.7(4)^\circ$ sehr deutlich abgewinkelt ist. Diese Variabilität führt nicht zuletzt zu sehr unterschiedlichen Möglichkeiten von Anordnungen im Festkörper, wobei in Verbindung **2** sehr interessante Wasserstoffbrücken-Bindungen identifiziert

wurden. Diese konnten mit den im IR(ATR)- bzw. Raman-Spektrum beobachteten C-N- und C-S-Valenzschwingungen in Zusammenhang gebracht werden. Es zeigt sich, dass durch die Wechselwirkung der terminalen S-Atome mit den [TMGH]⁺-Kationen eine Aufspaltung der ansonsten sehr gleichförmig auftretenden C-N-Streckschwingungsbande zu beobachten ist. Diese ungewöhnliche spektroskopische Beobachtung wurde nur in Verbindung **2** gemacht. In den Spektren der Verbindungen **1**, **3** und **4** zeigten sich einfache Banden der C-N-Streckschwingung und, sofern bestimmbar, der C-S-Streckschwingung.

Tab. 3.1: Vergleich der Verbindungen **1** bis **4**. Bindungslängen sind in Å und Winkel in ° angegeben. Die IR(ATR)-spektroskopisch bestimmten Zahlenwerte sind in cm⁻¹ angegeben, wobei die mit * gekennzeichneten Werte den in Aceton-Lösung gemessenen Banden entsprechen.

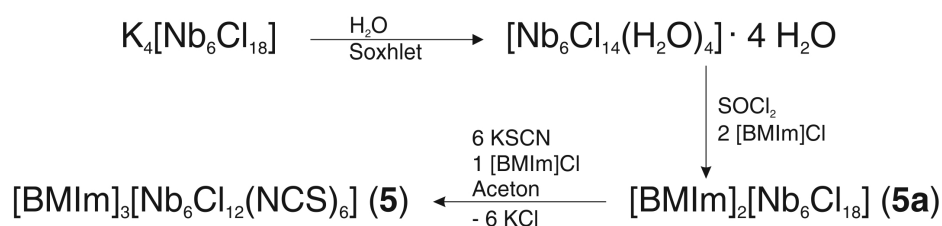
	1	2	3	4
Nb-Nb	2.9284(6) - 2.9370(6)	2.9243(3) - 2.9393(3)	2.9274(4) - 2.9353(5)	2.9192(6) - 2.9392(5)
Nb-N	2.202(5) - 2.221(5)	2.201(3) - 2.211(3)	2.205(4) - 2.216(4)	2.194(4) - 2.216(3)
∠ Nb-N-C	146.7(4) - 171.3(5)	164.4(2) - 171.5(2)	150.0(3) - 178.4(4)	154.8(4) - 166.4(4)
ν(N-C)	2040	2058, 2096, 2073*	2050, 2056*	2071*
ν(C-S)	-	827, 812, 814*	-	816*

3.2 Verbindungen mit isolierten, oxidierten

$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{3-}$ -Einheiten

3.2.1 $[\text{BMIm}]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ (**5**)

Die 15-Elektronen-basierte Clusterverbindung $[\text{BMIm}]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$, welche sich aus 1-Butyl-3-methylimidazolium-Kationen und dem Clusteranion $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{3-}$ zusammensetzt, wurde in dieser Arbeit erstmalig in isolierter Form dargestellt. Die Synthese setzt sich aus mehreren Schritten zusammen und soll im Folgenden erläutert werden (siehe Schema 3.5).



Schema 3.5: Übersicht der Syntheseschritte hin zu Verbindung **5**.

Zunächst wird, ausgehend vom Hochtemperatur-Präkursor $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$, die literaturbekannte, gut zugängliche und sehr gut lösliche Verbindung $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ durch Extraktion mit dest. H_2O dargestellt [152]. Diese kann dann unter Verwendung des anorganischen Entwässerungsreagenzes Thionylchlorid, SOCl_2 , und unter Einbringung des gewünschten Kations, in diesem Fall $[\text{BMIm}]^+$, entwässert und so in den 14-Elektronen-Cluster $[\text{BMIm}]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ (**5a**) überführt werden (siehe Abb. 3.16). Zur Röntgenkristallstrukturanalytik geeignete Einkristalle dieser Verbindung konnte durch langsames Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine Aceton-Lösung von Verbindung **5a** erhalten werden.

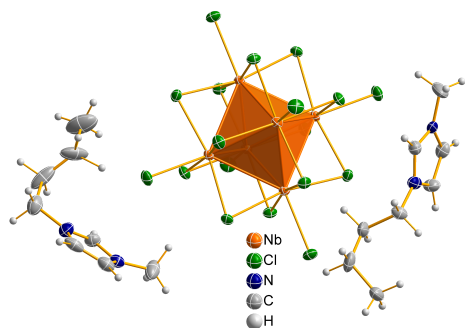
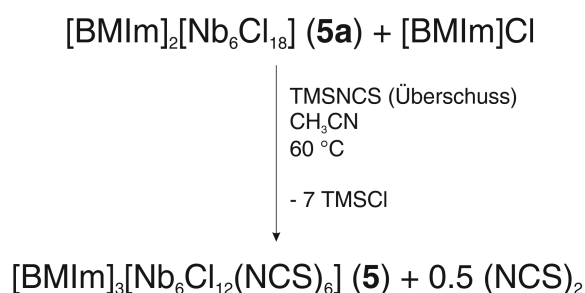


Abb. 3.16: Zwischenprodukt **5a**.

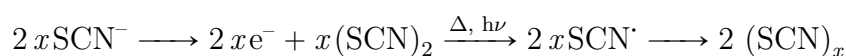
Die vollständige Charakterisierung dieser Verbindung sowie die Thionylchlorid-basierte Syntheseroute im Allgemeinen wurde von anderen Personen im Arbeitskreis Köckerling durchgeführt [187] und sollen an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt werden. Das Zwischenprodukt **5a** erweist sich für die Synthese von Verbindung **5** als essentiell, da hiermit ein hochreines Edukt für die Umsetzung mit Kaliumrhodanid (3. Teilschritt) vorliegt. Diese Metathese wurde in getrocknetem Aceton durchgeführt, um die KCl -Fällung als Triebkraft zu nutzen. Neben dem stattfindenden Cl^- - NCS^- -Austausch

auf den sechs äußeren Positionen des Niob-Atom-Oktaeders kommt es zu einer Ein-Elektronen-Reduktion, sodass das 14-Elektronen-Edukt zum 15-Elektronen-Cluster abreagiert. Das macht im letzten Teilschritt der Reaktionskaskade das Einbringen eines weiteren Äquivalents [BMIm]Cl erforderlich, sodass formal ein Cl⁻-Ion überschüssig vorliegt (siehe Schema 3.5). Das in Aceton sehr gut lösliche Produkt **5** kann nach Filtrieren der Lösung und anschließendem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum in moderater Ausbeute erhalten werden. Weder der Verbleib des Cl⁻ noch der genaue Mechanismus, über den die Reduktion abläuft, können für die einfache Salzmetathese abschließend geklärt werden. Im Zuge der Syntheseoptimierung und weiterführenden Untersuchung der Verbindung **5** wurde auf die schon vorgestellte Syntheseroute unter Verwendung von TMSNCS als NCS⁻-Transferreagenz zurückgegriffen. Hierzu ist in Schema 3.6 die alternative Umsetzung angegeben.



Schema 3.6: Alternative Syntheseroute der Verbindung **5**.

Die Gleichung zeigt, dass es bei Verwendung von TMSNCS ebenfalls zu einer Reduktion des 14 CBE Clusters (**5a**) kommt, in dieser Reaktion konnte jedoch mithilfe der IR(ATR)- und Raman-Spektroskopie das entstandene Nebenprodukt identifiziert werden. So zeigt sich, dass die für die Reduktion benötigten Elektronen aus der Oxidation der Isothiocyanat-Ionen stammen.



Die Reaktionsgleichung verdeutlicht, dass sich neben den freigegebenen Elektronen das Polythiocyanogen bildet (Reaktionsgleichung nach [172]). Zunächst kommt es zur oxidativen Dimerisierung des Thiocyanat-Anions. Das so entstehende Dithiocyan ist jedoch sehr labil gegenüber thermischer sowie photochemischer Aktivierung und bildet schnell zwei Äquivalente des Thiocyan-Radikals. Diese reaktive Spezies polymerisiert unter Bildung des Polythiocyanogens, welches in der in Schema 3.6 gezeigten Reaktion als gelb-roter Feststoff anfällt. Nach einer Reaktionszeit von einem Tag kann das Nebenprodukt durch Filtration abgetrennt werden. Die Identifizierung erfolgt mithilfe der IR-Spektroskopie, da sich hier laut [173] eine intensive, aber sehr breite Schwingung im Bereich zwischen 1000 und 1500 cm⁻¹ zeigt (siehe Abb. 3.17).

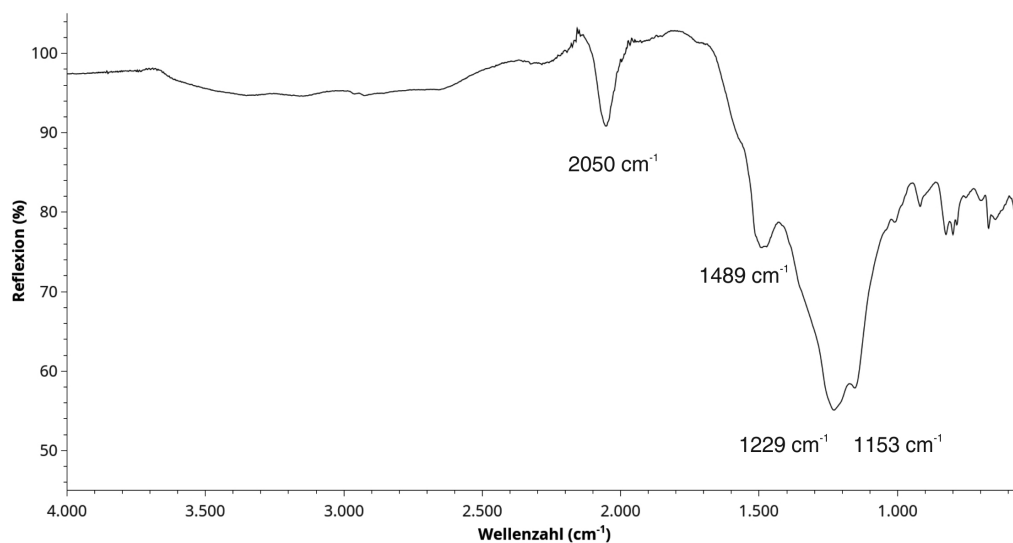


Abb. 3.17: IR(ATR)-Spektrum des Nebenproduktes $(\text{SCN})_x$. Die für das Polymer signifikanten Banden sowie die C-N-Valenzschwingungsbande von anhaftendem NCS^- sind mit Zahlenwerte angegeben.

Im relevanten Bereich zwischen 1500 und 1000 cm^{-1} zeigen sich drei Maxima: bei 1489 (Lit: 1508) cm^{-1} , bei 1229 (Lit: 1207) cm^{-1} und bei 1153 (Lit: 1155) cm^{-1} . Diese Zahlenwerte stehen in guter Übereinstimmung mit den Literaturangaben [173] in Klammern, wobei die Literaturwerte aufgrund der höheren Auflösung dem Raman-Spektrum entnommen wurden. Obwohl das $(\text{SCN})_x$ seit 1919 bekannt ist, konnte die Struktur des Polymers bis heute nicht zweifelsfrei geklärt werden. Dazu wurden in [173] umfangreiche Untersuchungen unternommen, um die strukturelle Natur des $(\text{SCN})_x$ aufzuklären.

In dieser Veröffentlichung kommen die Autoren zu dem Ergebnis, dass sich durch die Oxidation des NCS^- ein auf 1,2,4-Dithiazolen beruhendes Polymer ergeben muss, in dem die fünfgliedrigen Ringe über N-Atome verknüpft sind (siehe Abb. 3.18). In der Abbildung ist der Reaktionsmechanismus der Polymerisation, wie er in der 2006 veröffentlichten Arbeit postuliert wurde, angedeutet. Hierbei ist die S-S-Bindungsknüpfung zweier NCS^- -Radikale der erste Schritt. Daraufhin kommt es, konzertiert zum Angriff eines NCS^- an das sp -hybridisierte Kohlenstoffatom eines Dimers, zu einem

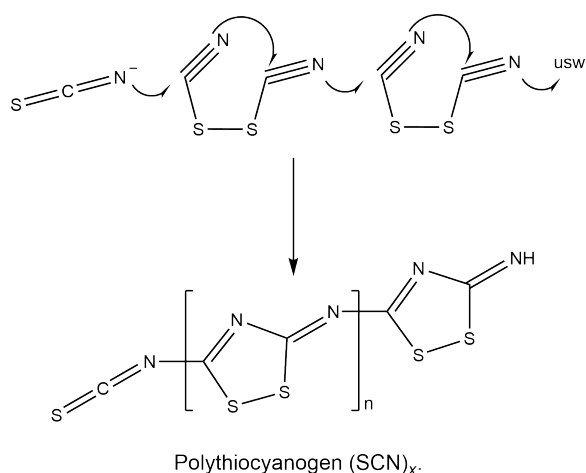


Abb. 3.18: Postulierter Polymerisationsmechanismus zur Bildung des Nebenproduktes $(\text{SCN})_x$. Die Darstellung ist der Veröffentlichung von Bowman *et al.* aus dem Jahr 2006 entlehnt [173].

Ringschluss, wobei nun das terminale Stickstoff-Atom seinerseits das sp-hybridisierte Kohlenstoffatom eines weiteren Dimers angreift. Die terminalen Gruppen des Polymers bilden dann ein Thiocyanat sowie eine Imino-Funktion (=NH). Die gebildeten Dithiazol-Ringe lassen sich mit den IR- und Raman-Spektren gut erklären, da die bereits angeführten Banden alle im Bereich von komplexen Ringschwingungen liegen. Daher wird das vom Nebenprodukt aufgenommene IR(ATR)-Spektrum als Beweis für die Bildung des Polythiocyanogens in der hier vorgestellten Clustersynthese angesehen. In Abbildung 3.17 findet sich neben der sehr breiten Bande des Polymers weiterhin eine signifikante Bande bei 2050 cm^{-1} , welche noch anhaftender Clusterverbindung zugeschrieben wird. Obwohl das abfiltrierte Polythiocyanogen mehrfach mit Acetonitril nachgewaschen wurde, scheint Clustermaterial an der Oberfläche haften geblieben zu sein. Aufgrund der sehr geringen Konzentration der terminalen NCS-Gruppen des Polymers wird nicht davon ausgegangen, dass diese NCS-Gruppen das Signal bei 2050 cm^{-1} verursachen, sondern Reste der Zielverbindung. Die Lage der Bande ist in relativ guter Übereinstimmung mit der C-N-Valenzschwingung des reinen Produktes **5**. Dazu ist in Abbildung 3.19 das IR(ATR)-Spektrum von Verbindung **5** dargestellt.

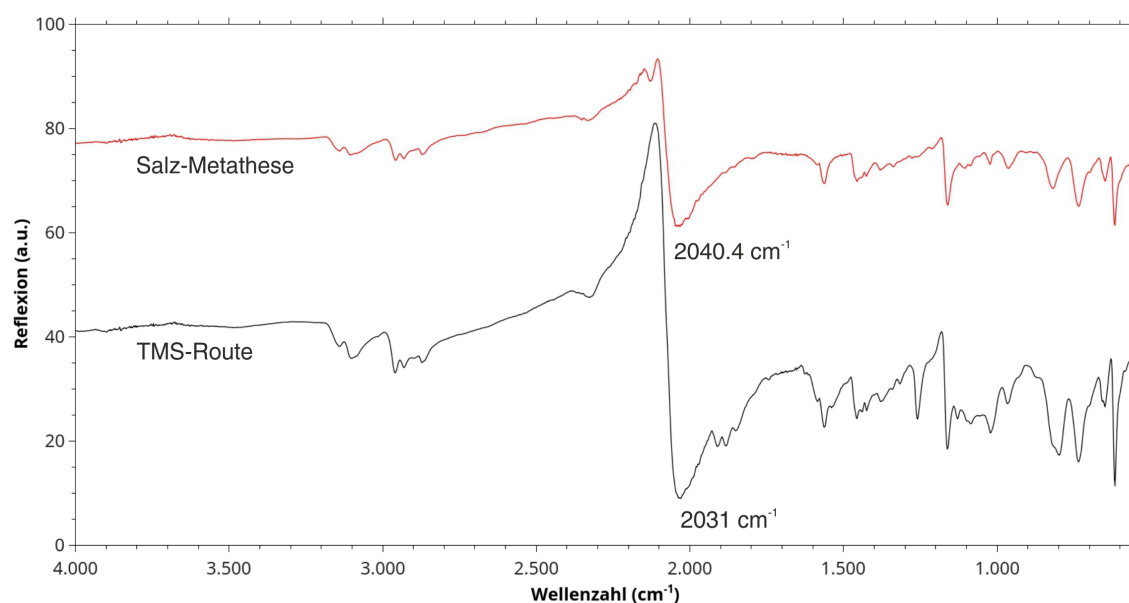


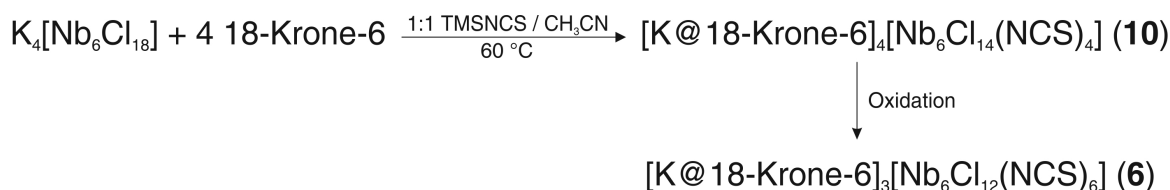
Abb. 3.19: Vergleich der IR-Spektren für Verbindung **5** in Abhängigkeit von der gewählten Syntheseroute im Bereich zwischen 550 und 4000 cm^{-1} . Beide Spektren wurden von Feststoffen aufgenommen. Die C-N-Valenzschwingungsbanden sind mit Zahlenwerten angegeben.

Die angegebenen C-N-Valenzschwingungen der Isothiocyanato-Liganden unterscheiden sich je nach Syntheseweg in ihrer Lage. Bei Verwendung der Salz-Metathese mit KSCN erhält man eine Streckschwingungsbande bei ca. 2040 cm^{-1} , wohingegen für **5** nach der TMS-Route eine C-N-Bande bei 2031 cm^{-1} beobachtet wird. Der Unterschied ist signifikant, wenngleich davon auszugehen ist, dass co-kristallisiertes Lösungsmittel

tel bzw. Nebenprodukte einen Einfluss auf die Lage der Bande haben. Im Vergleich zum 16-CBE-Clusteranion in Verbindung **1** ergibt sich entgegen der Erwartung keine signifikante Verschiebung der C-N-Valenzschwingungsbande. Wie an den aus Einkristalldaten bestimmten Nb-Nb- ($d(\text{Nb-Nb}) = 2.970(1) \text{ \AA}$) und Nb-N-Abständen ($d(\text{Nb-N}) = 2.161(8), 2.175(8), 2.177(8) \text{ \AA}$) ersichtlich wird, führt die Oxidation des Clusterkerns hin zum 15-Elektronen-Komplex zu einer Verkürzung der Nb-N-Kontakte bei Verlängerung der Nb-Nb-Bindungen. Aufgrund der Verkürzung der Nb-N-Abstände würde man intuitiv eine Änderung der C-N-Bindungsstärke und somit eine Verschiebung der C-N-Valenzschwingungsbande erwarten. Das Ausbleiben dieser Beobachtung deutet darauf hin, dass die Einflüsse auf die Dreifachbindung des Liganden komplexer sind als die rein elektronische Situation am Clusterkern. Ferner dient die Kenntnis der genannten Atomabstände, neben der Anzahl an Kationen, als Hilfe bei der Bestimmung der Oxidationsstufe der Clusterverbindung. Die Verbindung **5** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2/n$ mit $Z = 4$, $a = 17.304(1) \text{ \AA}$, $b = 19.553(2) \text{ \AA}$, $c = 17.376(2) \text{ \AA}$, $\beta = 91.448(3)^\circ$ und $V = 5883.6(6) \text{ \AA}^3$ in Form schwarz-scheinender, oktaedrischer Kristalle. Auf die Darstellung der Clustereinheit wird an dieser Stelle verzichtet, da sich bis auf die angesprochenen Nb-Nb und Nb-N-Abstände keine signifikanten Unterschiede zum Clusteranion in Verbindung **1** ergeben. Abschließend ist für Verbindung **5** festzuhalten, dass sowohl durch die klassische Salzmetathese als auch die TMS-Route die sehr gut lösliche, in Lösung gelb-rot gefärbte Verbindung **5** in guter Ausbeute erhalten werden kann. Die Synthesewege wurden hinsichtlich der beobachteten Reduktion des Eduktes **5a** verglichen, wobei durch Einsatz von TMSNCS der Mechanismus bzw. das Nebenprodukt identifiziert werden konnte. Das als gelb-roter Feststoff anfallende Polythiocyanogen $(\text{SCN})_x$ wurde mittels IR-Spektroskopie identifiziert und die in der Literatur diskutierte Struktur kurz vorgestellt. Die Synthesewege erbrachten ein sauberes Edukt **5** für die weiteren Umsetzungen mit Lewis-sauren $\ddot{\text{U}}\text{M}$ -Kationen (siehe Abschnitt 3.4).

3.2.2 $[\text{K@18-Krone-6}]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (**6**)

Die Verbindung **6** setzt sich aus den Komplexkationen $[\text{K@18-Krone-6}]^+$ und dem 15-CBE-Clusteranion $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{3-}$ zusammen und wurde erstmalig als Oxidationsprodukt in der Synthese von Verbindung **10**, $[\text{K@18-Krone-6}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{NCS})_4]$, erhalten. Die Reaktionsgleichung ist in Schema 3.7 dargestellt. Ausgehend von $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ erfolgt die Umsetzung mit vier Äquivalenten 18-Krone-6-Ether in einer abgeschmolzenen Glasampulle bei erhöhter Temperatur im Sandbad. Hierbei werden durch Zugabe des TMSNCS die äußeren Chlorid-Ionen abstrahiert und so das (in diesem Fall) Zwischenprodukt **10** erhalten. Dieses wird in Lösung bei Lagerung an Luft über mehrere



Schema 3.7: Synthese des Oxidationsproduktes **6**.

Tage oxidiert und kristallisiert in Form großer schwarz-scheinender Plättchen in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ mit $Z = 2$, $a = 22.679(1) \text{ \AA}$, $b = 14.8643(6) \text{ \AA}$, $c = 15.3375(7) \text{ \AA}$, $\beta = 119.366(2)^\circ$ und $V = 4506.0(3) \text{ \AA}^3$. Neben der Kristallisation der Clusterverbindung **6** konnte weiterhin der freie Kronenether als Nebenprodukt mittels einer Zellbestimmung identifiziert werden. Somit lässt sich vermuten, dass als weiteres Nebenprodukt KCl entsteht. Die angegebene Summenformel von Verbindung **6** gibt drei Äquivalente des Komplexkations pro Clusteranion an, jedoch muss man bei

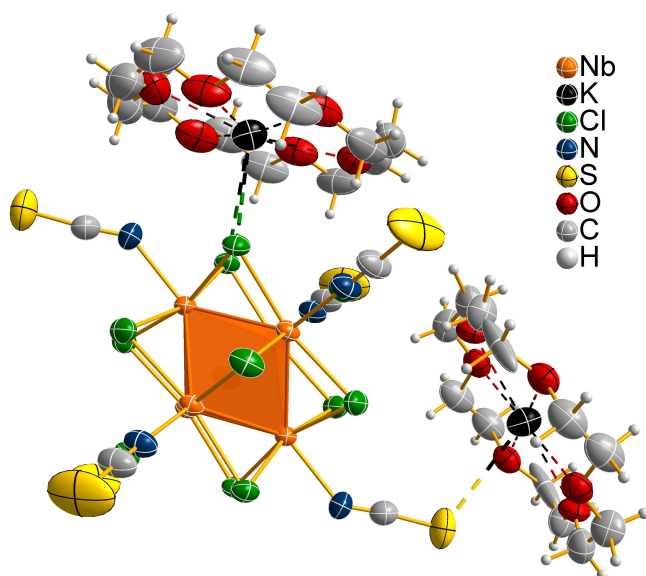


Abb. 3.20: ORTEP-Plot des Clusteranions sowie der kristallographisch verschiedenen Komplexkationen in Verbindung **6**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K.

Betrachtung der räumlichen Struktur zwischen zwei kristallographisch verschiedenen Komplexkationen differenzieren. Hierzu ist in Abbildung 3.20 das Clusteranion sowie die unterschiedlichen Komplexkationen dargestellt. Die in der Struktur gefundenen Nb-Nb-Atomabstände liegen mit $2.9676(7)$ bis $2.9849(6) \text{ \AA}$ im erwarteten Bereich für einen 15-CBE-Cluster. Es ergibt sich durch die Zellsymmetrie, dass die Grundfläche des Oktaeders durch vier äquivalente Nb-Atome aufgespannt wird. Die zur quadratisch bipyramidalen Aufstellung erweiternden zwei Nb-Atome ober- und unterhalb der Grundfläche sind die Metallatome, an denen die stark ge-

winkelten Isothiocyanato-Liganden koordiniert sind. Eine weitere Besonderheit dieser zwei Atome ist bei den Nb-N-Abständen zu finden. Diese liegen für die abgewinkelten Liganden bei $d(\text{Nb-N}) = 2.25(2) \text{ \AA}$, was eher den Werten in einem 16-CBE-Cluster entspricht (Vergleich mit Verbindung **1**, **2**) und somit eine enorme Aufweitung gegenüber den weiteren vier Isothiocyanato-Liganden ($d(\text{Nb-N}) = 2.185(5) \text{ \AA}$) darstellt. Auch die Abwinkelung des Liganden ist mit $\angle(\text{Nb-N-C}) = 138(1)^\circ$ sehr groß. Ein

Grund für diese strukturellen Besonderheiten ist in Abbildung 3.20 angedeutet. Das terminale S-Atom der abgewinkelten NCS^- -Liganden koordiniert an das K-Ion eines $[\text{K}@18\text{-Krone-6}]^+$ -Komplekkations. Hierbei beträgt der Winkel $\sphericalangle(\text{C-S-K}) = 114(1)^\circ$ und der Koordinationskontakt zwischen S und K $d(\text{K}\cdots\text{S}) = 3.514(4) \text{ \AA}$. Die Koordination des K^+ -Ions an das Lewis-weiße S-Atom scheint ungewöhnlich, da das K-Kation eher die Koordination zu Lewis-härteren Anionen wie z.B. Cl^- sucht. So findet man für das zweite, symmetrieunabhängige Komplekkation eine Koordination des K-Kations an zwei innere Chloride des Clusteranions ($d(\text{K-Cl}) = 3.599(3) \text{ \AA}$) sowie ein N-koordiniertes CH_3CN -Molekül. Aufgrund einer starken Fehlordnung wurde auf die Darstellung des koordinierenden Lösungsmittels verzichtet. Wie zu erwarten ist, sind die Nb-Cl-Abstände für diese koordinierten Chlorido-Liganden um ca. 0.1 \AA gegenüber den unkoordinierten Cl^- -Liganden aufgeweitet. Die sich aus der Koordination der Kationen ergebende räumliche Anordnung ist in Abbildung 3.21 dargestellt.

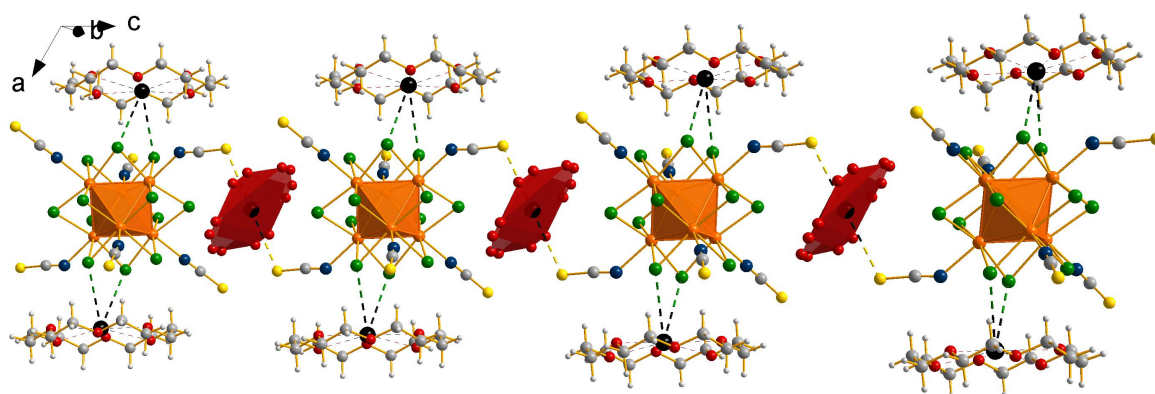


Abb. 3.21: Darstellung der räumlichen Anordnung der Clusteranionen sowie der Komplekkationen. Die rote Flächen illustrieren die an die S-Atome koordinierenden Komplekkationen.

Es kommt im Festkörper zu einer eindimensionalen Ausdehnung dieses Koordinationspolymers durch die Verbrückung der Clusteranionen über die Komplekkationen. Dabei wird in der Abbildung 3.21 erst klar, warum zwei der sechs Isothiocyanato-Liganden in dem diskutierten Maße abweichen. Das räumlich stark fordernde, verbrückende Komplekkation zwingt die koordinierten NCS^- -Liganden in die Abwinkelung, damit eine Koordination überhaupt möglich wird. Neben dem in Abbildung 3.21 gezeigten Ausschnitt der Festkörperstruktur ist in Abb. 3.22 die vierfache Elementarzelle in Richtung der γ -Winkelhalbierenden dargestellt. In der Abbildung 3.22 erkennt man gut, wie die verbrückenden Kationen in der Zelle angeordnet sind. Die roten Flächen ordnen sich sehr regelmäßig in der ab -Ebene auf Höhe der halben c -Achse an und führen so zu einer Strang-artigen Ausdehnung der verbrückten Anionen entlang der c -Achse. Das S-koordinierende Kalium-Kation findet sich in der Kristallstruktur auf einer speziellen

Lage wieder, genauer auf einer $2c$ -Lage. Diese Lage bedingt die Punktsymmetrie von $2/m$, also einer Multiplizität von vier [188]. Jedes der rot dargestellten Kronenether-Moleküle wird über Drehung und Spiegelung erzeugt, sodass nur ein Viertel des Komplexkations

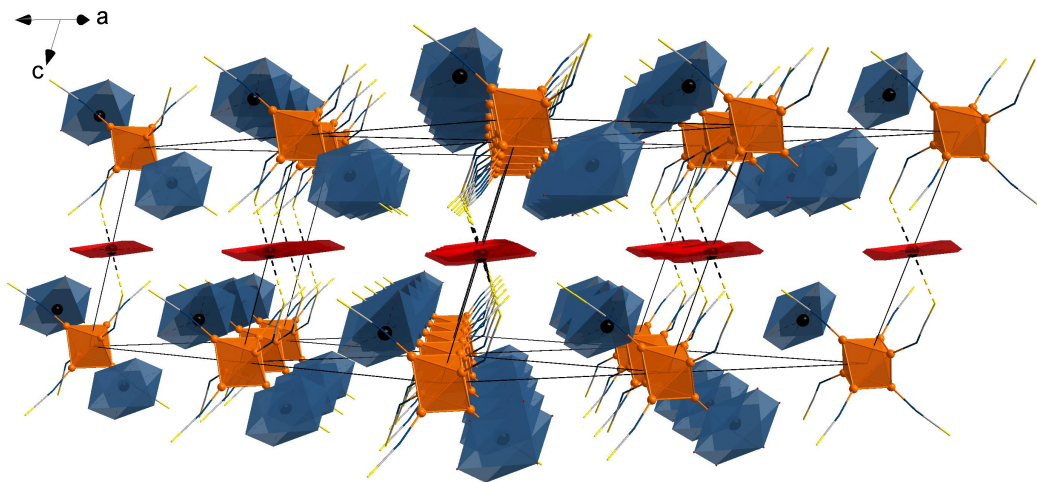


Abb. 3.22: Darstellung von vier Elementarzellen. Die roten Flächen repräsentieren die verbrückenden Komplexkationen, während mit den blauen Flächen die Chlorid-koordinierenden $[K@18\text{-Krone-6}]^+$ -Komplexkationen illustriert sind.

verfeinert wird. In diesem Fall erschwert dies die Verfeinerung, da Kronenether generell zu starker Rotationsfehlordnung neigen. Dies wird auch bei Betrachtung der in Abbildung 3.20 dargestellten Ellipsoide deutlich. Die thermischen Ellipsoide sind hier deutlich zirkular elongiert. Auch bei dem nicht verbrückenden Komplexkation (blaue Flächen) beobachtet man eine starke thermische Auslenkung der Ellipsoide, jedoch nicht so ausgeprägt wie für das rot dargestellte Kation. Hier findet sich das K-Ion auf einer $4i$ -Lage, was einer Multiplizität von zwei entspricht. Neben der einkristallographischen Charakterisierung wird auch die IR-Spektroskopie herangezogen. Abbildung 3.23 zeigt die IR(ATR)-Spektren von Verbindung **6** im Feststoff wie auch als Lösung in Aceton. Im Bereich um 3000 cm^{-1} findet man, wie erwartet, die C-H-Streckschwingungen des 18-Krone-6-Kronenethers. Die für das Anion charakteristische Bande bei 2021 cm^{-1} im Feststoff entspricht der C-N-Valenzschwingung. In dieser Verbindung erfährt die Bande im Vergleich zu den bisher diskutierten Verbindungen eine deutliche Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen. Das lässt auf die im Festkörper beobachteten Koordinationskontakte zu den K-Kationen und den Einfluss auf die elektronische Situation an den Liganden schließen. Da diese nur für zwei der sechs Isothiocyanato-Liganden gefunden wurden, würde man eine Aufspaltung der Bande erwarten. Zu dieser Aufspaltung kommt es im Feststoff jedoch nicht. Dies könnte der hohen Halbwertsbreite der Bande geschuldet sein. Untersucht man nun die Clusterverbindung als Aceton-Lösung, so stellt man fest, dass die C-N-Valenzschwingungsbande eine Verschiebung hin zu 2052 cm^{-1} erfährt.

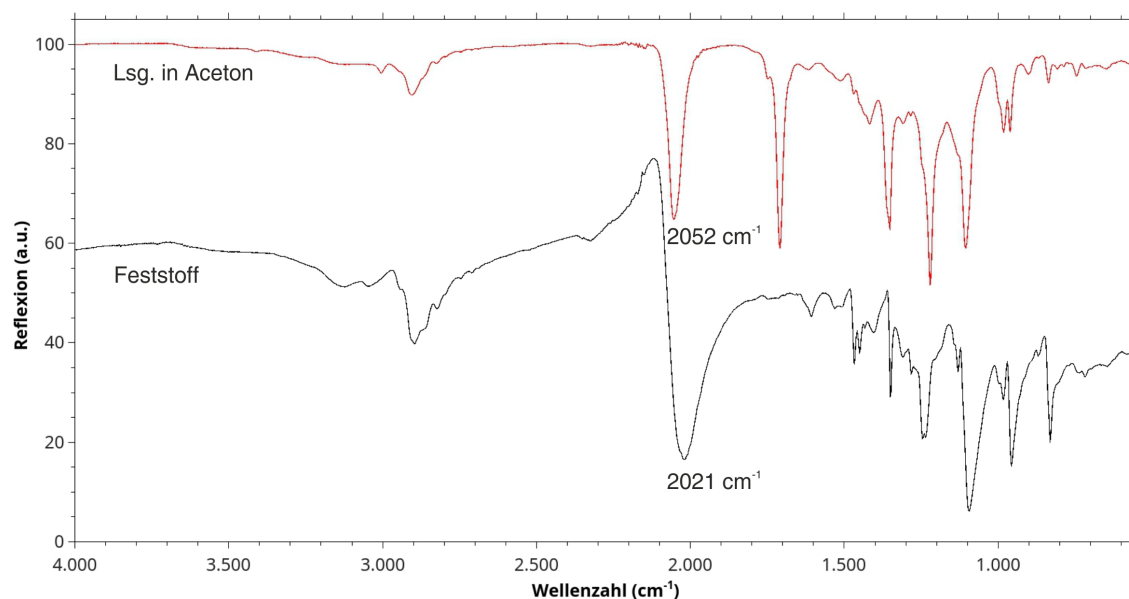


Abb. 3.23: IR(ATR)-Spektren von Verbindung **6** im Bereich von 550 - 4000 cm^{-1} . Die rote Linie oben zeigt das Spektrum der Aceton-Lösung, unten ist **6** als Feststoff vermessen worden.

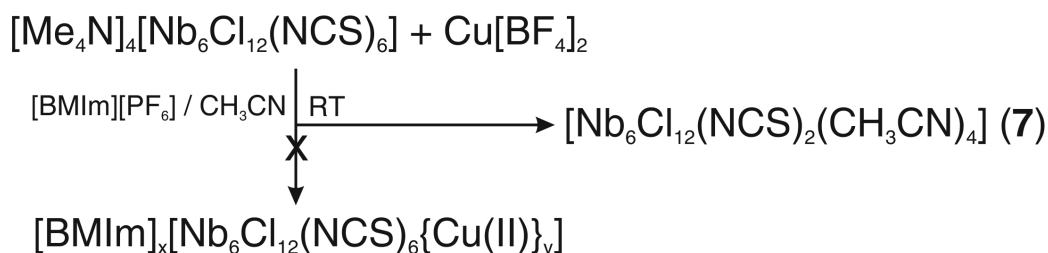
Dieser drastische Shift ergibt sich durch die fehlende Koordination der Liganden an die Komplexe in Lösung. Dabei wirkt das Lösungsmittel nivellierend und führt dazu, dass die nun isolierten Clusteranionen eine C-N-Schwingungsbande im erwarteten Bereich zeigen. Abschließend kann für Verbindung **6** festgehalten werden, dass sich durch Oxidation von Verbindung **10** eine sehr interessante Verbindung als Kristallisationsprodukt ergibt. Es kommt durch die Oxidation zum 15-CBE-Clusteranion zur Ausbildung eindimensional-ausgedehnter K^+ -verknüpfter Anionenstränge. Neben der Festkörperstruktur lässt sich auch anhand des IR(ATR)-Spektrums die interessante Verknüpfung der Anionen erahnen.

3.3 Clusterverbindungen mit ungewöhnlicher Ligandensphäre

In diesem Teilabschnitt der Arbeit soll es um neuartige Nb-Clusterverbindungen gehen, die sich durch ungewöhnliche exo-Ligandensphären auszeichnen. Die fünf Verbindungen $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4]$ (**7**), $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{CH}_3\text{OH})_4] \cdot 3 \text{CH}_3\text{OH}$ (**8**), $[\text{Me}_4\text{N}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{NCS})_4] \cdot 2 [\text{Me}_4\text{N}]\text{Cl}$ (**9**), $[\text{K}@18\text{-Krone-6}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{NCS})_4]$ (**10**) sowie $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{ONC}_5\text{H}_5)_6][\text{PF}_6]_2$ (**11**) werden hinsichtlich ihrer Synthesen und der kristallographisch bestimmten Strukturen diskutiert. Die Verbindung **8** und **9** stellen dabei die ersten Vertreter strukturell charakterisierter *cis*-konfigurierter Nb-Clusterverbindungen dar.

3.3.1 $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4]$ (**7**)

Die in diesem Abschnitt vorgestellte Verbindung $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4]$ (**7**) ist als kristallines Nebenprodukt eines Reaktionsansatzes folgender Stöchiometrie erhalten worden:



Schema 3.8: Reaktionsansatz zur Darstellung der Verbindung **7**.

Die in Schema 3.8 gezeigte Synthese hatte zunächst eine Gerüstverbindung zum Ziel, die sich aus den 16-CBE-Clustereinheiten und Cu(II)-Ionen zusammensetzen sollte. Dazu wurde, in Analogie zu den im späteren Abschnitt 3.4 diskutierten Synthesen, ein Diffusionsansatz unter Verwendung des Clusterredukts, der Cu(II)-Ionenquelle $\text{Cu}[\text{BF}_4]_2$ sowie der Raumtemperatur Ionischen Flüssigkeit $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$ vorbereitet. Nach mehreren Wochen zeigten sich, neben viel amorphem Nebenprodukt, schwarz-scheinende und wohldefinierte Kristalle, die mittels Einkristalldiffraktometrie charakterisiert werden konnten. Entgegen der Erwartung kam es jedoch nicht zur Bildung einer Cu(II)-verbrückten Gerüststruktur, sondern durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels zur Bildung der Verbindung **7**. Hierbei handelt es sich um eine molekular aufgebaute Verbindung, die aus isolierten Neutral-Clustern $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4]$ besteht. Die Verbindung kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ mit $Z = 3$, $a = 13.232(3) \text{ \AA}$, $c = 15.169(3) \text{ \AA}$ und $V = 2299.8(5) \text{ \AA}^3$. Die Abbildung 3.24 zeigt die Clustereinheit

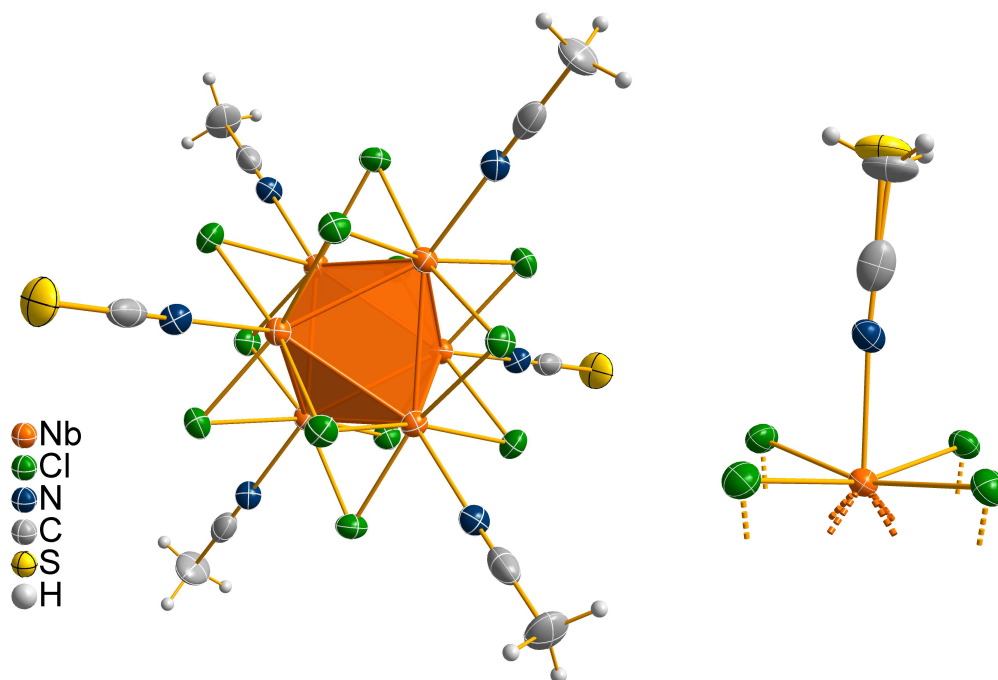


Abb. 3.24: ORTEP-Plot der Clustereinheit in Verbindung **7**. Links: Die Darstellung erfolgte gemäß der Summenformel. Aus Symmetriegründen ist jede der sechs äußeren Positionen zu 1/3 mit NCS^- und zu 2/3 mit CH_3CN besetzt. Rechts: Darstellung der Gemischtbesetzung auf den exo-Positionen. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K.

als Ellipsoid-Plot. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die Darstellung links entsprechend der Summenformel angegeben. Dazu sind vier Acetonitril-Liganden in einer Ebene an den Cluster koordiniert, während die Isothiocyanato-Liganden zueinander *trans*-ständig angeordnet sind. Die Verfeinerung der Struktur erfolgt allerdings durch die vorliegende dreizählige Symmetrie so, dass auf allen exo-Positionen des Oktaeders eine Gemischtbesetzung von $\text{NCS}^- : \text{CH}_3\text{CN} = 2 : 1$ vorliegt. Die Besetzungsfaktoren der Liganden wurden zunächst frei verfeinert. Der Besetzungsfaktor des S-Atoms näherte sich dabei dem Wert 1/3 an, während die Besetzung der terminalen CH_3 -Gruppe bei einem Wert von 2/3 konvergierte. Daher wurde, unter Berücksichtigung der Stöchiometrie, die Besetzung der Gruppen auf jeweils den exakten Wert von 1/3 bzw. 2/3 festgesetzt. Sowohl das koordinierende N-Atom als auch das nitrilische C-Atom wurden mit voller Besetzung verfeinert, da sie sich kristallographisch zwischen den beiden Ligandengruppen nicht unterscheiden lassen. Während das Ellipsoid des N-Atoms sehr gut definiert ist, ist das Ellipsoid des C-N-Kohlenstoffatoms entlang der Bindung etwas gestreckt, wie im rechten Teil der oberen Abbildung zu erkennen ist. Nach der Verfeinerung auf $R1 = 4.1\%$ und $wR2 = 6.57\%$ ergeben sich folgenden Atomabstände: $\text{Nb-Nb} = 2.9466(7) - 2.9508(8) \text{ \AA}$, $\text{Nb-N} = 2.255(4) \text{ \AA}$, $\text{C-C(H}_3\text{)} = 1.420(1) \text{ \AA}$, $\text{C-S} = 1.68(1) \text{ \AA}$. Die Bindungslängen zwischen den Nb-Atomen sind für einen 16-CBE-Cluster

etwas aufgeweitet, wenngleich die Aufweitung noch im erwartbaren Bereich liegt. Für die Nb-N-Bindung ergibt sich ein unerwartet großer Wert. Dies ist vor allem auf die Gemischtbesetzung zurückzuführen. Neutrale Liganden wie das Acetonitril binden im Allgemeinen nicht so stark an den Cluster und zeigen dementsprechend eine längere Bindung zwischen Heteroatom und Nb-Atom. Die Isothiocyanato-Liganden liegen für 16 CBE in einem Bereich zwischen 2.0 und 2.2 Å (Vgl. mit Abschnitt 3.2). Da aus kristallographischer Sicht nur ein N-Atom für die unterschiedlichen Liganden verfeinert wird, ist ein etwas vergrößerter Nb-N-Abstand im Vergleich zum NCS^- zu erwarten. Auch die C-C(H₃)- und C-S-Bindungen liegen innerhalb chemisch sinnvoller Abstände. Die molekulare Verbindung zeichnet sich entgegen aller Erwartungen durch eine sehr geringe Löslichkeit aus, was auf die sehr dichte Kristallpackung zurückzuführen ist. Im Festkörper ordnen sich die isolierten Cluster so an, dass die exo-Liganden sich mit einem minimalen Abstand von 3.47 Å sehr nahe kommen. Diese kompakte Festkörperstruktur verhindert das Auflösen durch z.B. CH_3CN . Versuche, die Verbindung **7** als Edukt für Folgereaktionen weiter zu verwenden, schlugen aufgrund der geringen Löslichkeit fehl.

3.3.2 $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{CH}_3\text{OH})_4] \cdot 3 \text{CH}_3\text{OH}$ (**8**)

Die Verbindung **8** wurde im Zuge der Syntheseoptimierung der Verbindung $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{CH}_3\text{OH})_4] \cdot 6 \text{CH}_3\text{OH}$ [189] dargestellt und vollständig charakterisiert. Im Gegensatz zu der seit 2006 literaturbekannten und oft als Ausgangsmaterial verwendeten Verbindung $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{CH}_3\text{OH})_4] \cdot 6 \text{CH}_3\text{OH}$ finden sich in Verbindung **8** sieben anstatt zehn Äquivalente Methanol.

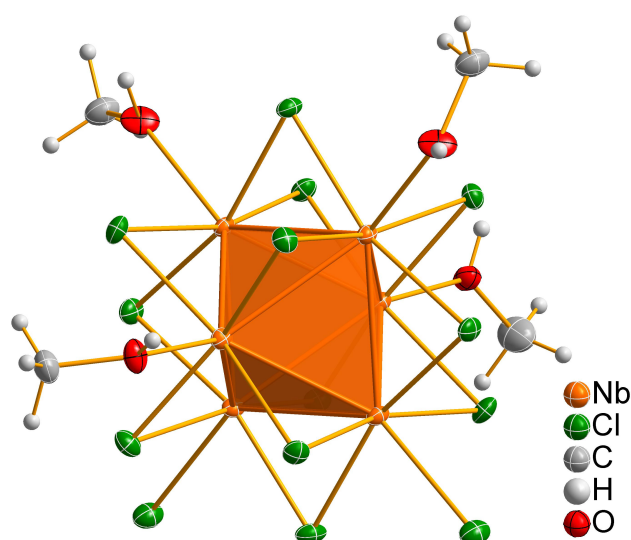


Abb. 3.25: Darstellung der neutralen Nb-Clustereinheit in Verbindung **8** ohne die co-kristallisierten Methanol-Moleküle. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K.

Bei Betrachtung der Festkörperstruktur und der Anordnung der Liganden im Kristall fällt entgegen der Erwartung auf, dass es hier zu einer räumlichen Ausrichtung der exo-Liganden im Sinne einer *cis*-Konfiguration der Chlorido-Liganden kommt. Erste Untersuchungen zu *cis*- und *trans*-konfigurierten Nb- und Ta-Clustern gehen auf Imoto *et al.* zurück [116]. In dieser Veröffentlichung befassten sich die Autoren mit Trialkylphosphan-substituierten Clusterverbindungen, wobei sie anhand der Verbindung *cis*-[Ta₆Cl₁₄(PEt₃)₄][BF₄] · 3 CHCl₃ eine erste *cis*-konfigurierte Ta-Clusterverbindungen vorstellen konnten. Die einkristallographische Charakterisierung einer analogen Nb-Clusterverbindung gelang nicht, sodass **8** den erste Vertreter darstellt. Die neutrale Nb-Cluster-Einheit ist in Abbildung 3.25 dargestellt. Die Abbildung zeigt neben dem Nb₆-Oktaeder und den inneren Chlorido-Liganden eine interessante äußere Ligandensphäre, deren Beschreibung im Folgenden im Fokus steht. Dazu ist in Abbildung

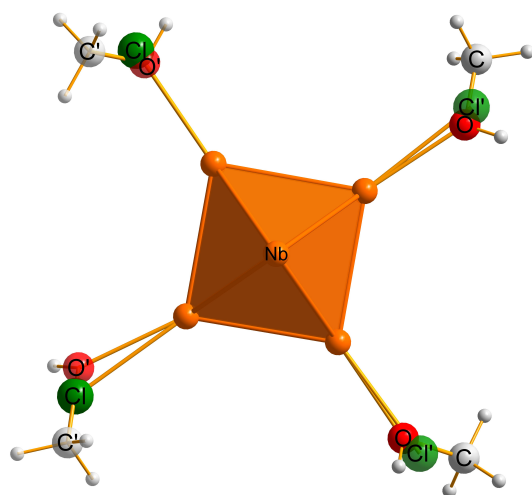


Abb. 3.26: Schematische Darstellung der fehlgeordneten exo-Ligandenpositionen in Verbindung **8**. Die mit 18.9% besetzte kristallographische Lage ist transparent und mit ' gekennzeichnet.

3.26 die schematische Darstellung der Fehlordnung illustriert. Hieraus wird ersichtlich, dass sich die *cis*-Konfiguration der Chlorido-Liganden als kristallographische Gemischtbesetzung mit zwei Lagen beschreiben lässt. An vier der sechs Niob-Atome des Oktaeders findet man zwei Liganden, das anionische Chlorid bzw. das neutrale Methanol-Molekül. Die verbleibenden zwei Nb-Atome sind ausschließlich von Methanol koordiniert. Im Schema sind diese Nb-Atome ohne exo-Liganden dargestellt und liegen senkrecht zur Blattebene. Auf den parallel zur Blattebene zu findenden Nb-Atomen sind die beiden kristallographischen Lagen so dargestellt, das ersichtlich wird, warum eine *cis*-Konfiguration vorliegen muss. Die kristallographische Hauptlage (Be-

setzungsfaktor = 0.811) ist vollständig illustriert, während die zweite Lage (SOF = 0.189) transparent und mit Apostroph gekennzeichnet wurde. Um die Fehlordnung exakt zu beschreiben, wurden die Atome der Liganden zunächst frei verfeinert. Hierbei ergab sich ein Verhältnis von Haupt- zu Nebenlage von ca. 80 zu 20 %. In Anbetracht dessen wurden für die Verfeinerung die Besetzungsfaktoren der vier in einer Ebene liegenden Liganden in zwei Lagen geteilt und auf 100 % als Gesamtbesetzung festgesetzt. So ergeben sich die beiden Lagen, in denen je zwei Chlorido-Liganden und zwangsläufig auch zwei Methanol-Liganden *cis*-konfiguriert zueinander stehen. In der Abbildung 3.27,

welche den Zellinhalt darstellt, wird deutlich, dass ausgeprägte Wasserstoffbrückenbindungen ($d(\text{O} \cdots (\text{H})-\text{O}) = 2.599(6) - 2.623(5) \text{ \AA}$) zwischen den vollständig besetzten und den co-kristallisierten Methanol-Molekülen ausgebildet werden. Die gemischt-besetzten Positionen zeigen keinerlei Tendenz zur H-Brückenbildung. Da die Besetzung der äußeren Ligand-Positionen in Lösung sehr dynamisch ist, kann davon ausgegangen werden, dass die beobachtete *cis*-Konfiguration im Festkörper durch eben diese Wasserstoffbrücken dirigiert wird. Obwohl die Ausbildung von *cis*- und *trans*-Konfiguration bei Nb-Clustern schon in der Vergangenheit untersucht wurde [116], ist **8** die bis dato erste Nb-Clusterverbindung, deren *cis*-Konfiguration im Festkörper 'eingefroren' und strukturanalytisch aufgeklärt werden konnte.

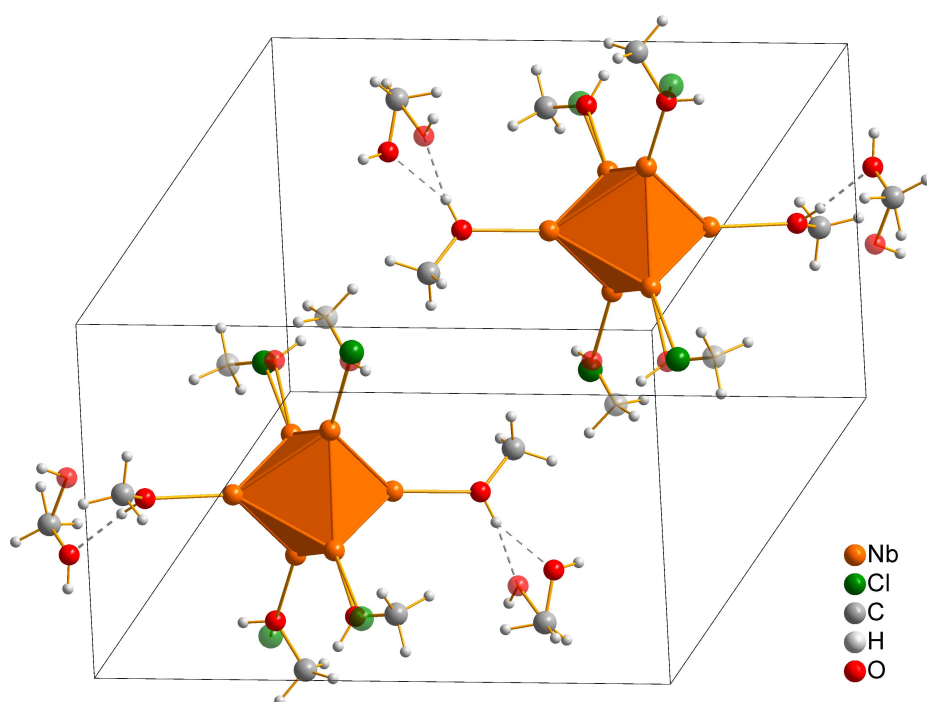
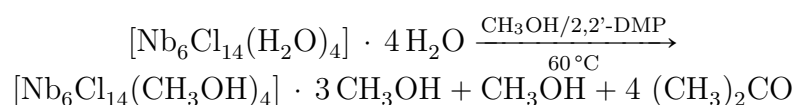


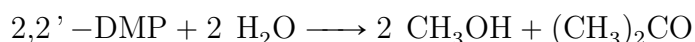
Abb. 3.27: Zellansicht in Verbindung **8**. Die konfigurationsdirigierenden H-Brücken sind mit gestrichelten Linien eingezeichnet. Die co-kristallisierten Methanol-Moleküle sind fehlgeordnet, beide kristallographische Lagen wurden illustriert.

Die Darstellung dieses ersten Vertreters *cis*-konfigurierter Nb-Clusterverbindungen gelang durch eine neuartige Synthese, dessen Ansatzpunkt eine Entwässerungsreaktion des Cluster-Edukts $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ beinhaltet. Die Gesamtgleichung der Reaktion ergibt sich wie folgt:



Das als 2,2'-DMP angegebene Entwässerungsreagenz 2-2'-Dimethoxypropan [190] reagiert in dieser Hydrolyse mit dem am Cluster gebundenen Wasser unter Bildung von

Methanol und Aceton ab. Die Zerfallsreaktion kann wie folgt zusammengefasst werden:



Die Dehydratisierung findet bei erhöhter Temperatur in einer abgeschmolzenen Glasampulle statt, wobei als Lösungsmittel bzw. Reagenz eine Mischung aus Methanol und 2,2'-Dimethoxypropan hinzugegeben wird. In einer typischen Reaktion werden so 200 mg $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ und 3 mL einer Mischung aus CH_3OH und 2,2'-DMP zur Reaktion gebracht. Dabei wird sowohl das Methanol als auch das Entwässerungsreagenz im Überschuss eingesetzt. Über das Verhältnis der beiden organischen Lösungsmittel kann die Reaktion in Hinblick auf Geschwindigkeit und Kristallinität des Produktes beeinflusst werden. Je unpolarer die Mischung ist, desto langsamer läuft die Entwässerung ab. Das wiederum führt jedoch, durch die geringe und konstante Konzentration der Lösung, zu einer erhöhten Kristallinität. Um die optimalen Reaktionsparameter zu bestimmen, wurden Reaktionsansätze mit Gemischen zu 50/50, 40/60 und 30/70 Vol% Methanol zu 2,2'-DMP durchgeführt und die Kristallinität der erhaltenen Feststoffe mittels Pulverdiffraktometrie überprüft. Hierbei zeigte sich, dass bei dem Volumenverhältnis von 30/70, also der unpolarsten Mischung, ein hohes Maß an Kristallinität zu finden war. Die Reaktion, in der das Edukt zum Produkt reagierte und kristallisierte, dauerte jedoch am längsten (ca. sieben Tage). Die beiden anderen Ansätze unterschieden sich untereinander kaum in der Kristallinität, jedoch in der Reaktionsgeschwindigkeit.

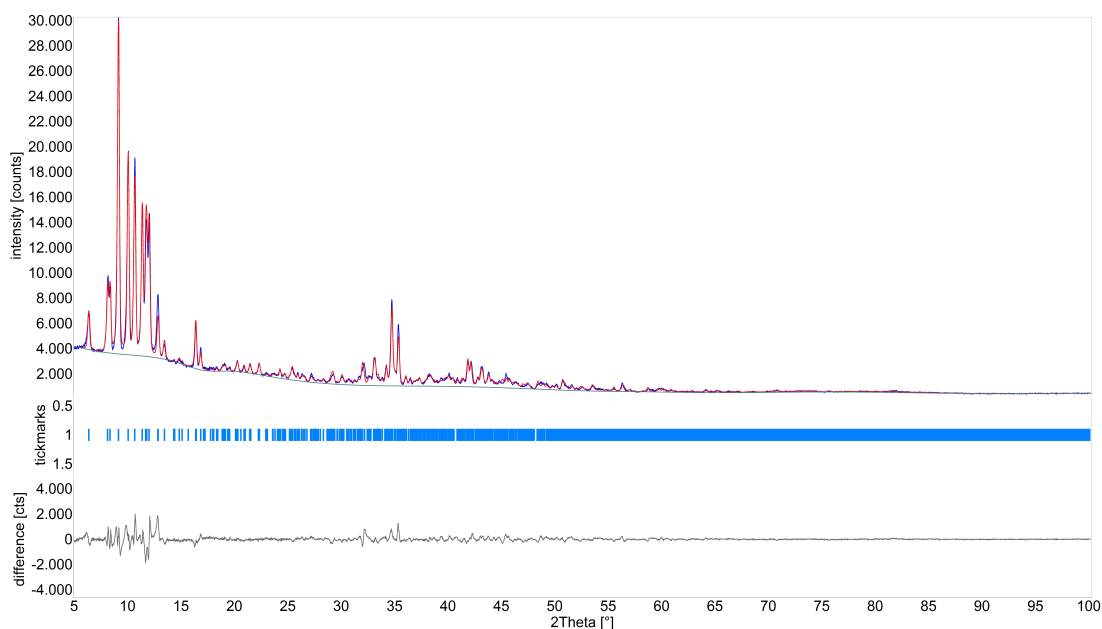


Abb. 3.28: Pulverdiffraktogramm von Verbindung **8** (blaue Linie) und aus Einkristall-Strukturanalytik angepasste Daten. Die Rietveld-Anpassung (rote Linie) erfolgte unter Zuhilfenahme des Programms BRASS [186]. Die dunkle Linie verdeutlicht den angepassten Untergrund, wobei die Differenz mit angegeben ist.

Das polarste Verhältnis zeigte nach einem Tag den höchsten Umsatz, während die 'mittlere' Polarität zu guter Kristallinität in einer moderaten Zeitspanne (ca. 2 Tage) führte. Die Synthese bei den optimierten Parametern ergab reproduzierbar die beste isolierte Ausbeute ($\eta = 76\%$) und bei guter Kristallinität. Das Pulverdiffraktogramm mit Rietveld-Plot ist in Abbildung 3.28 dargestellt. Das Pulverdiffraktogramm zeigt nahezu ausschließlich die Reflexe, die auch im theoretischen Reflexmuster zu finden sind. Die signifikantesten Unterschiede finden sich im Bereich kleiner 2θ -Winkel. Der untere Teil der Abbildung zeigt die Abweichungen der Intensitäten zwischen Theorie und Praxis. Es sind deutlich Unterschiede zu erkennen, diese werden jedoch durch kristallographische Inhomogenitäten, wie etwa die nicht-ideale Größenverteilung der Kristallite, erhalten. Es kann anhand der Reflexe keine zweite Phase identifiziert werden. Daher ist davon auszugehen, dass es sich um eine phasenreine Clusterverbindung handelt. Da die Zielverbindung als Edukt für weitere Umsetzungen dienen sollte, musste gewährleistet sein, dass neben den Einkristall-Daten auch die exakte Stöchiometrie der Verbindung im Bulk bekannt ist. Dies kann vor allem bei Clusterverbindungen mit co-kristallisiertem Lösungsmittel in Abhängigkeit von Lagerungsdauer und -bedingungen variieren. Für die Verwendung der Clusterverbindung als Edukt mit genau definierter Stöchiometrie wurden zur Bestimmung des Methanol-Gehaltes in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer TGA/DSC-Messungen durchgeführt. Die Abbildung 3.29 zeigt die Ergebnisse zweier Messungen nach unterschiedlichen Lagerzeiträumen. Frisch gefälltes Clusterprodukt

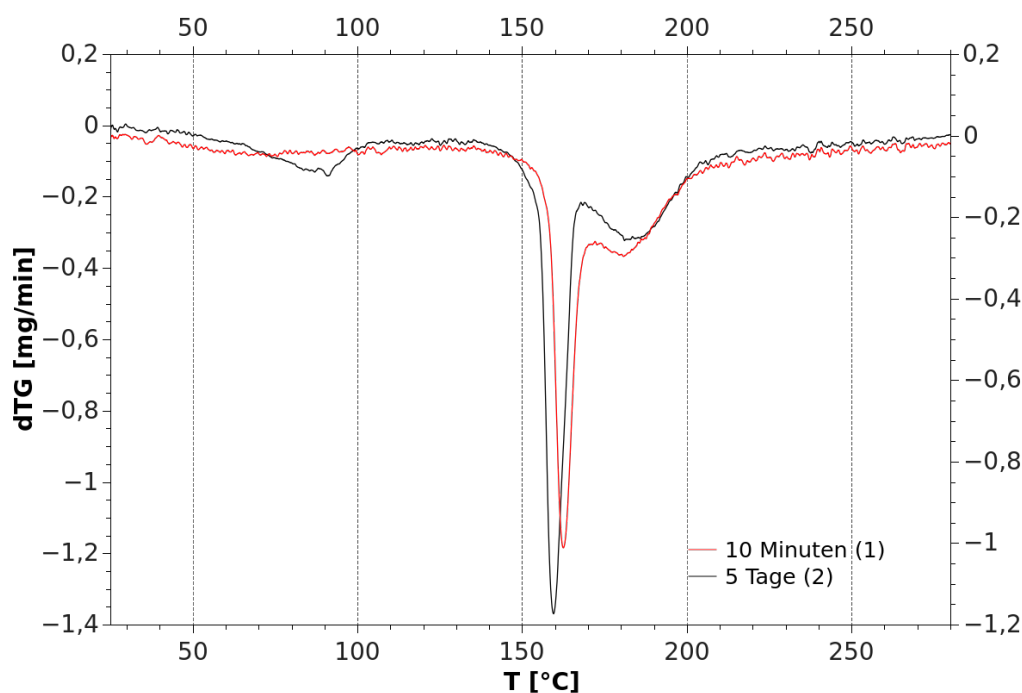
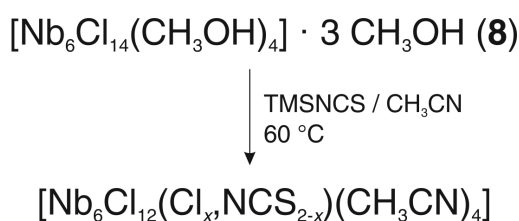


Abb. 3.29: dTG-Kurven von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{CH}_3\text{OH})_4] \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ in Abhängigkeit vom Zeitraum der Lagerung unter Laborbedingungen ($T = 20^\circ\text{C}$, Luft).

(rote Linie) zeigt in Abhängigkeit der Temperatur zwei Signale im dTG, die jedoch relativ breit sind und so dicht nebeneinander auftreten, dass sie ineinander übergehen. Die Maxima finden sich bei 162.5 und 180.9 °C. Das erste Signal wird einem Lösungsmittelverlust zugeordnet, wobei das zweite Signal durch eine sich anschließende Zersetzung hervorgerufen wird. Diesen Kurvenverlauf würde man auch intuitiv vermuten, da der Nb-Cluster ohne Lösungsmittel koordinativ ungesättigt vorliegt und sich so zersetzt. Die Integration des ersten Signals gibt insgesamt einen Massenverlust von 17.1 % im Bereich von 50 - 170 °C, was relativ gut mit dem theoretischen Massenverlust von 17.55 % übereinstimmt, der für sieben Äquivalente Methanol pro Cluster berechnet wurde. Der Massenverlust beim zweiten Maximum der roten Kurve lässt sich zu 10.7 % bestimmen. Die Interpretation dieses zweiten Maximums fällt jedoch schwer, da keine Aussagen darüber getroffen werden können, welche Zersetzungsprodukte gebildet werden. Sobald das Clusterprodukt **8** nicht direkt nach der Synthese mittels TGA/DSC vermessen sondern zuvor fünf Tage bei Laborbedingungen gelagert wird, ergibt sich eine leicht veränderte Situation für die dTG-Kurven und den Massenverlust. Die Hauptsignale oberhalb von 110 °C finden sich bei 159.5 bzw. 185.9 °C und ähneln qualitativ denen des frisch kristallisierten Clusters. Bei niedrigeren Temperaturen jedoch, also im Bereich von 50 bis 110 °C, findet man ein weiteres Signal, das dem Lösungsmittel Methanol zugeordnet wird. Das Maximum des Signals wird mit 90.8 °C angegeben, der Bereich ist jedoch sehr breit. Die Vermutung liegt nahe, dass durch die Lagerung des Feststoffes die Kristallinität abnimmt und so das co-kristallisierte Lösungsmittel leichter entweichen kann. Der Massenverlust, der bei der schwarzen Kurve für den Bereich zwischen 50 und 170 °C bestimmt wurde, entspricht mit 17 % in etwa dem Massenverlust bei der frisch gefällten Probe. Der Massenverlust für das Signal bei 185.9 °C ist mit 9.2 % etwa gleich groß wie für die hochkristalline Probe. Letztendlich führt die Lagerung der Probe zwar zu einer Abnahme der Kristallinität, diese hat auf den praktischen Gehalt an Methanol aber keine Auswirkungen, sodass die Clusterverbindung über Monate stöchiometrisch sauber eingesetzt werden kann. In folgender Reaktion wurde so die sehr gut lösliche Verbindung **8** als Edukt eingesetzt.



Schema 3.9: Ligandenaustauschreaktion an Verbindung **8**.

Die Reaktion wurde durchgeführt, um die Reaktivität der Verbindung zu überprüfen

und die im vorigen Abschnitt der Arbeit schon diskutierte neu entwickelte TMS-Route weiter zu untersuchen. Das zunächst gelöste Edukt **8** reagiert bei erhöhter Temperatur mit dem TMSNCS unter Bildung des Methoxytrimethylsilans TMSOMe, wobei sich die Lösung nach acht Stunden nahezu vollständig entfärbt und in einer unlöslichen schwarz-scheinenden Clusterphase am Boden der Ampulle resultiert. Die Untersuchung der überstehenden Lösung mittels NMR-Spektroskopie zeigt, dass sich nachweisbare Mengen des angesprochenen TMSOMe gebildet haben. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum ist in Abbildung 3.30 dargestellt.

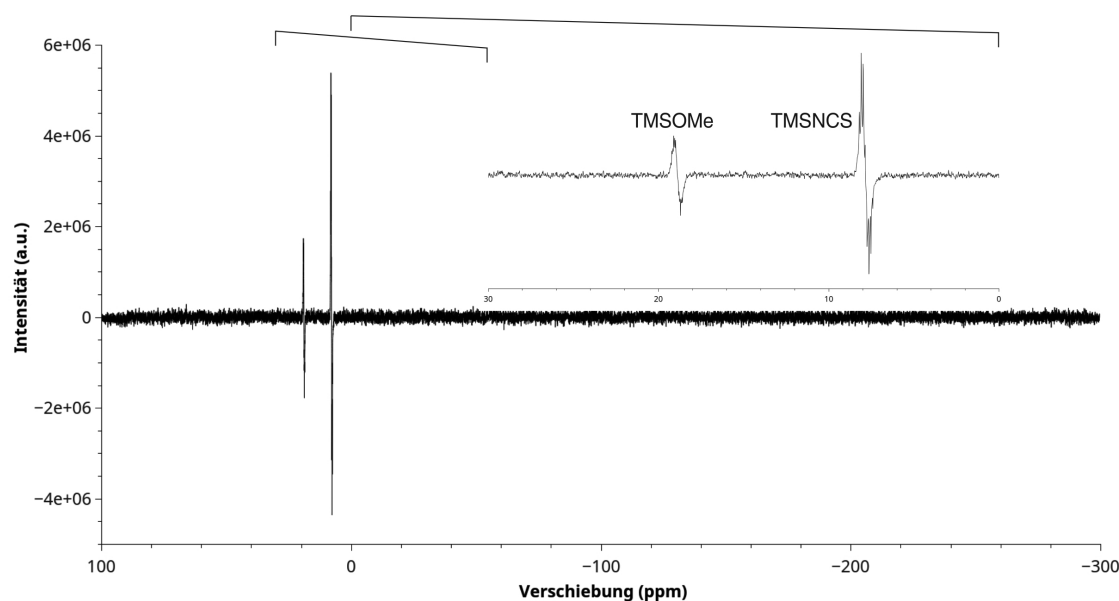


Abb. 3.30: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Reaktionslösung des Produktgemisches aus Schema 3.9. Der hervorgehobene Bereich ist von 0 bis 30 ppm angegeben.

Im gezeigten Spektrum lassen sich zwei Signale eindeutig zuordnen. Zum einen findet man bei $\delta = 7.9$ ppm das Signal des nicht umgesetzten TMSNCS (Vgl. $\delta = 5.55$ ppm, [191]). Im Tieffeld dazu findet man bei $\delta = 18.8$ ppm das Reaktionsprodukt TMSOMe. Die Verschiebung stimmt recht gut mit Literaturwerten überein ($\delta = 18.27$ ppm, [192]). Die durch das dargestellte ^{29}Si -NMR-Spektrum nachgewiesene Abstraktion der Methanol-Liganden vom Clusteredukt führt sukzessive zum Auskristallisieren der in Schema 3.9 unten angegebenen Verbindung. Durch die niedrige Polarität der Lösung gelingt es jedoch nicht, das Produkt in Form von Einkristallen zu isolieren, sondern nur als mikrokristallines Pulver. Der erhaltene Feststoff wurde als Flachpräparat auf dem Pulverdiffraktometer vermessen. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 3.31 dargestellt. Mithilfe der Einkristalldaten von Verbindung **7** wurde eine Rietveld-Anpassung durchgeführt. Durch die hohe Symmetrie im trigonalen Kristallsystem erhält man ein sehr gleichmäßiges Pulverdiagramm, auf das die Einkristalldaten sehr gut angepasst

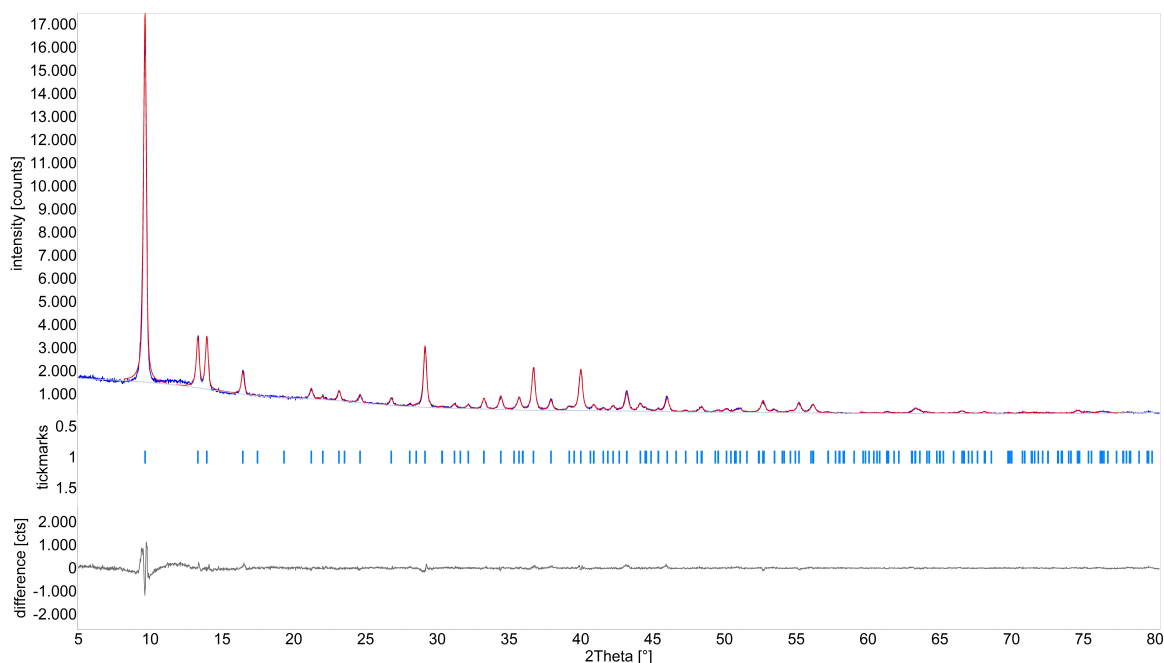
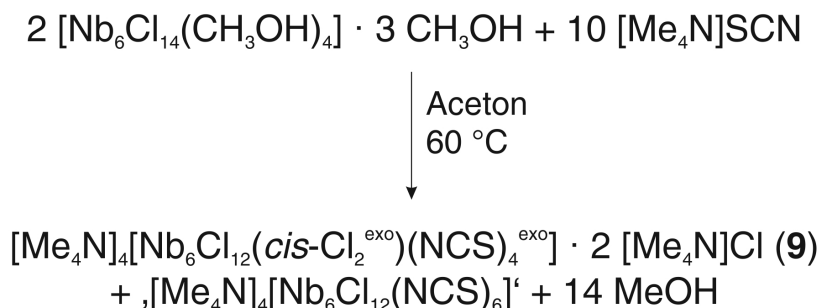


Abb. 3.31: Pulverdiagramm (blaue Linie) des mikrokristallinen Folgeproduktes im Bereich zwischen $2\theta = 5 - 80^\circ$. Die Rietveld-Anpassung der Einkristalldaten von Verbindung **7** (rote Linie) ist ebenfalls angegeben.

werden konnten. Die Zellparameter des theoretischen Patterns ergeben sich nach der Anpassung wie folgt: $a = 13.3081(7) \text{ \AA}$, $c = 15.235(2) \text{ \AA}$ und $V = 2236.8(4) \text{ \AA}^3$. Damit ist die angepasste Zelle um ca. 30 \AA^3 größer als die Zelle von Verbindung **7**. Dabei muss der Faktor Temperatur mit einbezogen werden, da in diesem Fall ein Raumtemperatur-Pulverdiagramm vorliegt. Dennoch lässt die erfolgreiche Anpassung der Einkristalldaten den Schluss zu, dass bei der Folgereaktion eine Clusterverbindung folgender Stöchiometrie in der gleichen Zelle kristallisiert ist: $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{Cl}_x, \text{NCS}_{2-x})(\text{CH}_3\text{CN})_4]$. Die Ergebnisse der Elementaranalyse legen nahe, dass es sich bei dem Reaktionsverlauf nach Schema 3.9 um die Verbindung $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{13}(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{CN})_4]$ handelt. Dazu sind im Folgenden sowohl die praktischen als auch die theoretischen Werte in Klammern angegeben: C 8.58 (8.71), H 1.00 (0.98), N 5.66 (5.65), S 2.72 (2.58). Lediglich der Gehalt an Kohlenstoff variiert signifikant. Innerhalb des systematischen Fehlers des Messgerätes erscheinen diese Werte akzeptabel. Aus experimenteller Sicht lässt sich durch Variation der Lösungszusammensetzung bzw. der Polarität ein unterschiedlicher Gehalt der konkurrierenden Liganden Cl^- vs. NCS^- realisieren. Einkristalle konnten selbst durch Variation von Temperatur und Polarität der Lösung nicht erhalten werden. Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln schlug auch die Rekristallisation fehl.

3.3.3 $[\text{Me}_4\text{N}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{NCS})_4] \cdot 2 [\text{Me}_4\text{N}]\text{Cl}$ (**9**)

Die in diesem Unterabschnitt im Fokus stehende Clusterverbindung fällt in folgender Reaktion als hochkristalliner Feststoff an:



Schema 3.10: Postulierter Syntheseweg für Verbindung **9**.

Der angegebene Reaktionspfad kann als weitere Folgereaktion des im vorigen Abschnitt diskutierten Clusterredukts **8** angesehen werden. Durch Reaktion dieses Ausgangsstoffes mit einem Überschuss an $[\text{Me}_4\text{N}]\text{SCN}$ wird in Aceton der Chlorido-Isothiocyanato-Austausch auf vier der sechs äußeren Positionen beobachtet. Die Verbindung **9** kristallisiert innerhalb von mehreren Tagen in Form schwarz-scheinender, schmaler ellipsenförmiger Kristalle aus. Die maximale Kantenlänge der Kristalle übersteigt dabei 0.2 mm nicht. Führt man die Reaktion analog in Methanol als Lösungsmittel durch, so erhält man die Verbindung **4** in kristalliner Form. Daher kann man davon ausgehen, dass Aceton als Lösungsmittel eine besondere Rolle zukommt. Der Grund für die unterschiedlichen Reaktionsprodukte konnte im Rahmen der Untersuchungen nicht gefunden werden, jedoch wird vermutet, dass durch die sehr geringe Löslichkeit des $[\text{Me}_4\text{N}]\text{Cl}$ in Aceton die Bildung dieses Doppelsalzes bevorzugt wird. Des Weiteren ist im dargestellten Schema eine weitere Clusterspezies in Hochkommata angegeben, deren Formation als sehr wahrscheinlich angesehen werden kann. Neben dem Kristallisationsprodukt **9** verbleibt die Lösung auch nach mehreren Tagen Reaktionszeit intensiv dunkel-gelb gefärbt, was die Vermutung nahelegt, dass sich eine zweite, sehr gut lösliche Clusterphase bildet. Bei dem Versuch der Kristallisation der unbekanntes Clusterspezies zum Zwecke der Strukturaufklärung wurde als oxidiertes Clusterprodukt die Verbindung $[\text{Me}_4\text{N}]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ identifiziert. Ein weiteres Indiz für die Bildung einer zweiten Clusterspezies wird durch die geringe isolierte Ausbeute von Verbindung **9** geliefert, die in keinem Ansatz über 50% lag. Die gegebenen spektroskopischen Analysen lassen in diesem Zusammenhang leider keine direkte Identifizierung der in Lösung vorliegenden Clusterspezies zu. Nichtsdestotrotz konnte von der Verbindung **9** eine Einkristallstrukturanalyse angefertigt werden. Die Abbildung 3.32 zeigt die Clustereinheit mit co-kristallisiertem $[\text{Me}_4\text{N}]\text{Cl}$. Das Anion setzt sich aus den sechs

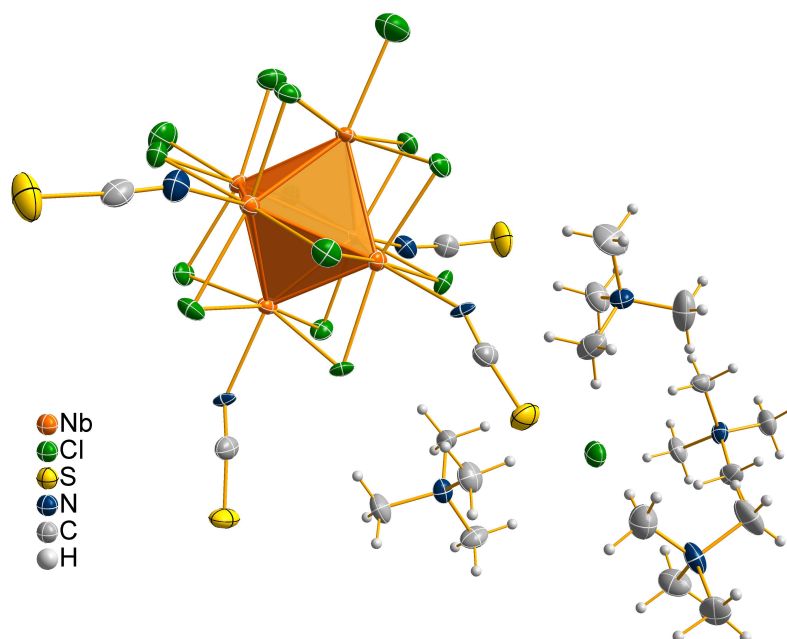


Abb. 3.32: ORTEP-Darstellung des Clusteranions sowie der $[\text{Me}_4\text{N}]^+$ -Kationen und des Chlorid-Ions in Verbindung **9**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nicht alle organischen Kationen illustriert.

oktaedrisch angeordneten Niobatomen ($d(\text{Nb-Nb}) = 2.926(2) - 2.959(2) \text{ \AA}$) und den inneren Chlorido-Liganden zusammen. Die äußere Ligandensphäre zeichnet sich durch zwei zueinander *cis*-konfigurierte Chlorido- ($d(\text{Nb-Cl}) = 2.512(3) \text{ \AA}$) sowie vier Isothiocyanato-

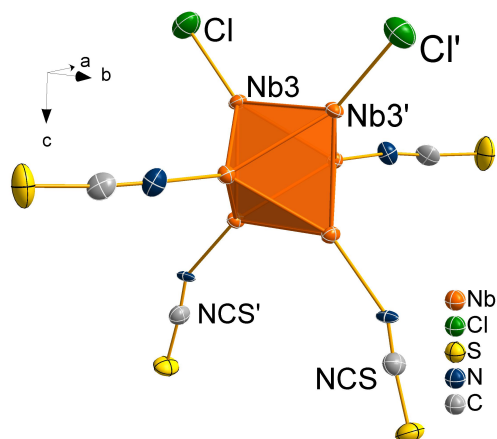


Abb. 3.33: Darstellung des Clusteranions in Verbindung **9**. Die inneren Chlorido-Liganden sind aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K.

-Liganden ($d(\text{Nb-N}) = 2.225(4) - 2.368(6) \text{ \AA}$) aus. Somit liegt hier das bis dato erste *exo-cis*-konfigurierte Nb-Clusteranion vor, das zwei unterschiedliche anionische Liganden auf den äußeren Positionen besitzt. Dieser neuartige Konfigurationsmodus führt zu einer Verzerrung des Niobatom-Oktaeders, erkennbar an den sehr unterschiedlichen Nb-Nb-Abständen. Da es sich bei dieser Verbindung um einen 16-CBE-Cluster handelt, wird eine mittlere Nb-Nb-Distanz von ca. 2.93 \AA erwartet. Die längste Bindung in diesem Cluster liegt mit $2.959(2) \text{ \AA}$ ($\text{Nb3-Nb3}'$, siehe Abbildung 3.33) hingegen im Bereich einer 15-Elektronen-basierten $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{3-}$ -Einheit. Ebenso findet sich bei der $\text{Nb1-Nb1}'$ -Bindung mit

$2.957(2) \text{ \AA}$ eine Aufweitung der Metall-Metall-Bindung. Demnach kann man von einer

Verzerrung der Nb1-Nb1'-Nb3-Nb3'-Rechtecksfläche entlang der kristallographischen *b*-Achse sprechen. Diese Anordnung ist in sofern bemerkenswert, als dass es für diese Konfiguration bei Betrachtung des Clusterkerns zunächst keinen dirigierenden Effekt für die Liganden-Koordination auf den äußeren Positionen geben sollte. Der Grund für diesen neuartigen Konfigurationsmodus wird jedoch ersichtlich, wenn man sich die Struktur im Festkörper näher anschaut. Dazu ist in Abbildung 3.34 die Elementarzelle illustriert. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen, nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pba*2 mit $Z = 2$, $a = 23.2035(7) \text{ \AA}$, $b = 11.3467(2) \text{ \AA}$, $c = 12.3787(4) \text{ \AA}$ und $V = 3259.1(2) \text{ \AA}^3$. Die fehlende Zentrosymmetrie wird anhand der Darstellung 3.34 sehr gut deutlich. Ein Clusteranion ist mit vollem Umfang in der Zelle enthalten, während auf den Kanten der Zelle parallel zur *c*-Achse je ein Anion zu finden ist.

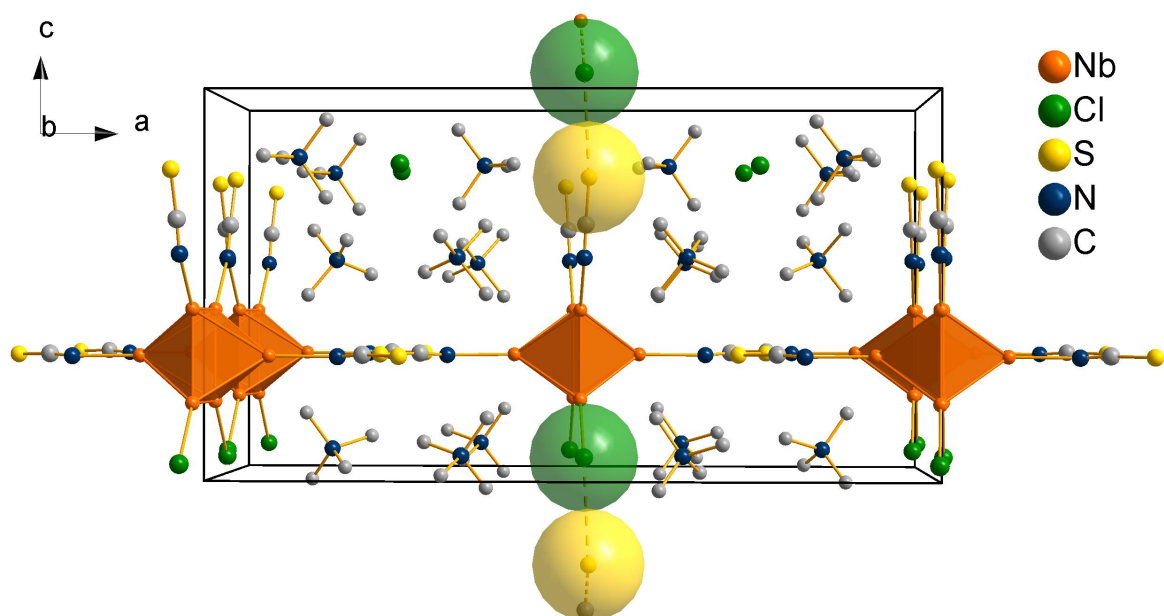


Abb. 3.34: Zellansicht der Verbindung **9**. Die innere Ligandensphäre sowie die Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Für die *cis*-konfigurierten äußeren Liganden sind die van der Waals-Radien illustriert.

Des Weiteren kann man die Lage des einkristallisierten $[\text{Me}_4\text{N}]\text{Cl}$ erkennen. Die $[\text{Me}_4\text{N}]^+$ -Kationen sowie die Chlorid-Ionen kristallisieren alternierend zu Schichten aus $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{NCS})_4]^{4-}$ parallel zur *ab*-Ebene aus. Die organischen Kationen zeigen hierbei nur eine geringe Tendenz zur Fehlordnung. Im Allgemeinen zeigen nahezu kugelsymmetrische Kationen eine starke Neigung zur Rotationsfehlordnung. Den Grund für den geringen Grad an Fehlordnung in dieser Verbindung findet man in schwachen, nicht-klassischen Wasserstoffbrücken-Bindungen ($d(\text{C} \cdots \text{Cl}, \text{min.}) = 3.654 \text{ \AA}$) zwischen den Methyl-Gruppen und den Chlorid-Ionen. Diese wurden in der Zellansicht aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die für die *cis*-konfigurierten äußeren Liganden

dargestellten van der Waals-Radien zeigen deutlich, warum in dieser Verbindung eine derart ungewöhnliche Ligandensphäre vorliegt. In der Summe kommt es gerade nicht zu einer repulsiven Wechselwirkung durch die Abstoßung der hohen Elektronendichte an den Liganden. Die Kristallisation in dieser Zelle ist nur durch die Formation der heteroleptischen *cis*-Konfiguration möglich. Eine homoleptische NCS^- -Ligandensphäre würde zu repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Anionen führen. Anhand der gefundenen Struktur ist weiterhin davon auszugehen, dass diese Konfiguration nur im Festkörper auftritt. Sobald die Verbindung in einem geeigneten Lösungsmittel wie CH_3CN gelöst wird, kommt es mit großer Sicherheit zur Ausbildung verschiedener anderer Clusterspezies, wie z.B. $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{4-}$. Der spektroskopische Nachweis dieser Lösungsgleichgewichte wird an dieser Stelle nicht geführt, da eine eindeutige Identifikation der verschiedenen Spezies ohne z.B. Isotopenmarkierung der NCS^- -Liganden nicht möglich ist, weder über NMR- noch über Schwingungsspektroskopie. Wie in der folgenden Darstellung ersichtlich wird, zeigen die Isothiocyanato-Liganden sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum eine breite C-N-Valenzschwingung im Bereich zwischen 2040 und 2050 cm^{-1} .

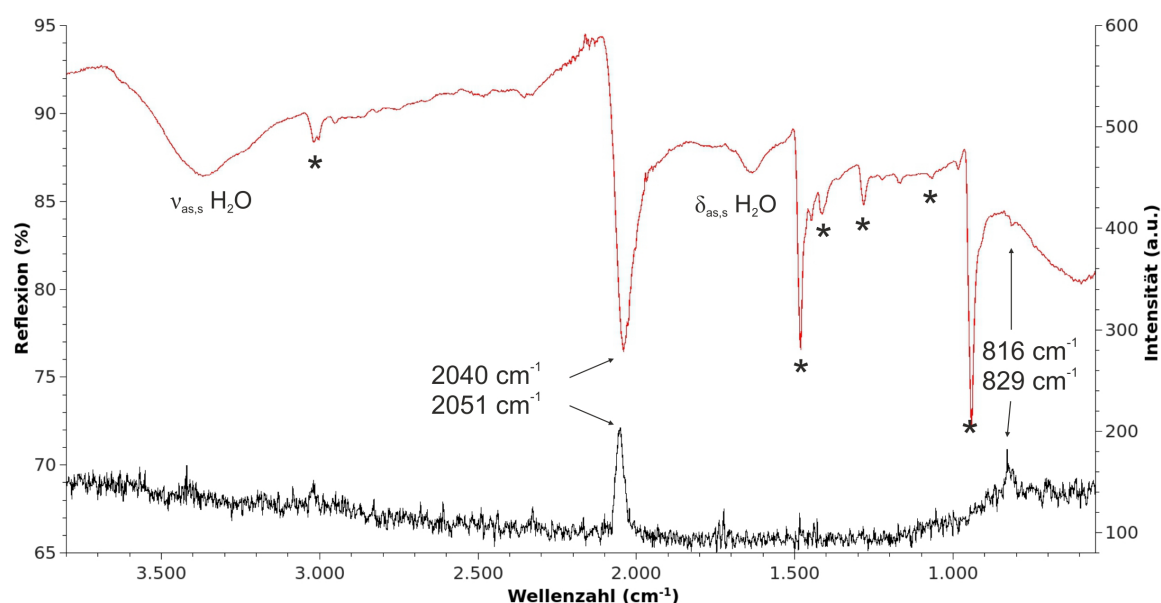


Abb. 3.35: IR(ATR)- und Raman-Spektrum der Verbindung **9** im Bereich von $550 - 3800\text{ cm}^{-1}$. Die Ligandenspezifischen Schwingungen sind mit Zahlenwerten angegeben, während die Schwingungen des $[\text{Me}_4\text{N}]^+$ -Kations mit * gekennzeichnet sind.

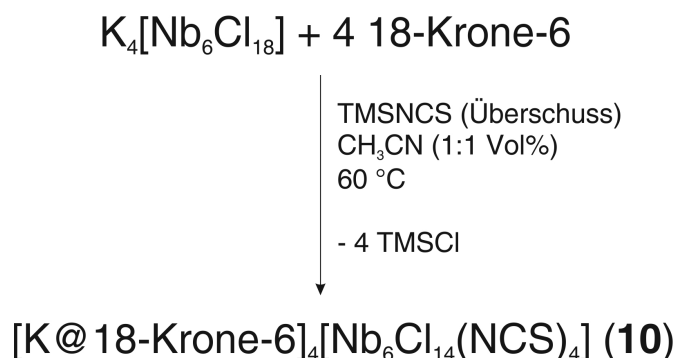
Eine zunächst zu erwartende konfigurationsspezifische Aufspaltung dieser $\nu(\text{CN})$ -Bande lässt sich durch die hohe Halbwertsbreite der Bande im IR-Spektrum nur erahnen. Die im IR-Spektrum wesentlich stärker auftretende Valenzschwingungsbande liegt mit 2040 cm^{-1} um zehn reziproke Zentimeter zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben als im Raman-Spektrum. Die Anregung des Raman-Effektes und die Detektierung der gestreu-

ten Photonen gelingt in diesem Fall nur durch sehr lange Belichtungszeit (hier ca. 400 s) unter Zuhilfenahme blauer Laserstrahlung der Wellenlänge $\lambda = 473$ nm. Das bestätigt die Aussage, dass die C-N-Valenzschwingung in den hier betrachteten Isothiocyanato-Komplexen IR-aktiv und Raman-inaktiv ist, jedoch symmetriebedingt eine 'Aufweichung' des Alternativ-Verbots beobachtet wird. Neben der C-N-Streckschwingung findet man auch die C-S-Streckschwingungsmode bei ca. 800 bis 840 cm^{-1} . Diese Schwingung ist jedoch nur von geringer Intensität, wodurch sie sehr schnell von anderen Schwingungsmoden, wie z.B. von organischen Kationen, überlagert wird und nicht mehr zur Charakterisierung herangezogen werden kann. Bei dieser Verbindung, in der nur die $[\text{Me}_4\text{N}]^+$ -Kationen vorhanden sind, kommt es jedoch nicht zu einer Überlagerung, wodurch die NCS^- -spezifischen IR-Banden eindeutig bestimmt werden können. Auch diese Schwingung lässt sich in beiden Spektren finden, jedoch nur mit geringer Intensität. Im Raman-Spektrum liegt sie mit 829 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben als im IR(ATR)-Spektrum (816 cm^{-1}). Neben den Ligand-spezifischen Schwingungen findet man auch die Kationen-spezifischen Schwingungsmoden (im Spektrum mit * markiert). Diese stimmen in guter Näherung mit Literaturwerten überein [193]. Ferner lässt sich im IR-Spektrum sowohl die symmetrische und antisymmetrische Streckschwingung als auch die Deformationsschwingung von Wasser beobachten. Dieses anhaftende Wasser ist vermutlich während der kurzzeitigen Lagerung an Luft und während der Messung hinzugekommen. Zusammenfassend kann man für Verbindung **9** festhalten, dass hier die erste Nb-Clusterverbindung vorgestellt wurde, die eine *cis*-konfigurierte heteroleptische exo-Ligandensphäre mit unterschiedlichen anionischen Liganden aufweist. Diese Ligandenkonfiguration ist auf die Kristallisation als Doppelsalz mit $[\text{Me}_4\text{N}]\text{Cl}$ in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pba2* zurückzuführen, wobei dem Lösungsmittel Aceton bei der Synthese eine essentielle Rolle zukommt. Generell sind Verbindungen, die in nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen kristallisieren sehr interessant für optische Anwendungen, da hier vielfach der Effekt der Frequenzverdopplung (second-harmonic generation [194, 195]) beobachtet werden kann. So wird z.B. die Verbindung Kaliumdihydrogenphosphat zur optischen Umwandlung von IR-Laserlicht der Wellenlänge $\lambda = 1064$ nm in grünes Laserlicht ($\lambda = 532$ nm) eingesetzt. Für diese spektroskopische Anwendung scheint die Clusterverbindung **9** prädestiniert, da sie als in dünnen Schichten gelb-roter Feststoff bei Frequenzverdopplung durchaus im Bereich der UV-Strahlung emittieren könnte. Obwohl Untersuchungen zu diesem Effekt angestrebt wurden, stehen konkrete Versuche zu diesem Zeitpunkt noch aus. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich diese Verbindung **9** im Bereich der Frequenzverdopplung zum Einsatz bringen lässt, ist jedoch recht gering, da hierfür thermisch sehr robuste Verbindungen benötigt werden. Kristalle dieser Verbindung lassen sich jedoch schon bei mW-Einträgen durch

Laserstrahlung zerstören. Daher könnte die Untersuchung an der bloßen Stabilität der Kristalle scheitern. Ungeachtet dessen wäre der Effekt der Frequenzverdopplung eine völlig neuartige Anwendung im Bereich oktaedrischer Nb-Clusterverbindungen.

3.3.4 [K@18-Krone-6]₄[Nb₆Cl₁₄(NCS)₄] (10)

Im Zuge der Untersuchung zu Umsetzungen mit TMSNCS als Isothiocyanat-Quelle (siehe vorige Abschnitte) konnte die angegebene Verbindung **10** als kristalliner Feststoff isoliert und charakterisiert werden. Die Synthese erfolgte in Analogie zum Großteil der in den ersten drei Abschnitten dieser Arbeit diskutierten Reaktionen. Die folgende Gleichung gibt einen typischen Ansatz wieder:



Schema 3.11: Synthese von Verbindung **10**.

Das aus der Festkörpersynthese erhaltene Clusteredukt wird in einem 1:1-Gemisch aus TMSNCS und Acetonitril unter Zugabe des 18-Krone-6-Ethers bei erhöhter Temperatur umgesetzt. Die Bildung des TMSCl begünstigt dabei den Ligandenaustausch am Clusterkern. Das bei dieser Reaktion erhaltene Produkt kristallisiert an der Glaswand der Ampulle und kann so nach der Aufreinigung als sehr reiner Feststoff in guter Ausbeute von $\eta = 81\%$ isoliert werden. Die Strukturanalyse der Kristalle führt in dieser Verbindung zu massiven kristallographischen Problemen. So zeigen die vermeintlich geeigneten Kristalle stets eine hohe Mosaizität, wahrscheinlich hervorgerufen durch stark fehlgeordnete Kronenether-Moleküle. Insgesamt wurden vier unterschiedliche Kristalle vermessen, die aus verschiedenen Ansätzen isoliert wurden und sich in ihrer Größe unterschieden. Auch die Kristallqualität differierte zwischen den Kristallen, das Ergebnis der Verfeinerung hingegen war immer gleich. Im Verlauf der Verfeinerung lässt sich der Clusterkern anisotrop verfeinern, während die 18-Krone-6-Ether-Moleküle nur isotrop und sehr unzureichend beschrieben werden können. Selbst das sukzessive Verfeinern mehrerer rotations-fehlgeordneter Kronenether-Moleküle führt in keinem Fall zu R1-Werten unterhalb von 20%. Daher muss an dieser Stelle festgehalten werden, dass

die vorliegenden Einkristallstrukturdaten nur unzureichend sind und die im Folgenden diskutierten Abstände einer gewissen Unsicherheit unterliegen. Die Verifizierung der Raumgruppe erfolgte jedoch über die Pulverdiffraktometrie (siehe Anhang, A.3.11). In den verschiedenen Diffraktogrammen konnte stets das theoretische Reflexmuster gefunden werden, das sich aus den Einkristalldaten ergab. Somit ist davon auszugehen, dass der Clusterkern in der richtigen Raumgruppe $P2_1/n$ beschrieben wurde. Am Cluster kommt es zu einer unerwarteten Konfiguration der Liganden, wie in Abbildung 3.36 ersichtlich wird. Der 16-CBE-Clusterkern unterscheidet sich hinsichtlich der Nb-Nb- und Nb-Cl-Bindungen nur marginal von anderen in dieser Arbeit diskutierten Verbindungen. Die äußere Ligandensphäre hingegen zeigt ein interessantes Substitutionsmuster, da hier zwei zueinander *trans*-ständige Chlorido-Liganden zu finden sind. Die verbleibenden vier Nb-Koordinationsstellen werden von NCS^- -Gruppen besetzt. Die Nb-Nb-Abstände liegen mit 2.914(2), 2.927(2), 2.930(3) und 2.937(2) Å in einem für 16 Elektronen-basierte Clusterverbindungen erwarteten Bereich. Die vier in einer Ebene liegenden NCS^- -Liganden werden über den Stickstoff mit $d(\text{Nb-N}) = 2.218(2)$ bzw. 2.236(2) Å an den Cluster gebunden. Die zueinander *trans*-ständigen Chlorido-Liganden binden mit $d(\text{Nb-Cl}^a) = 2.575(6)$ Å an den Nb_6 -Kern. Wie in Abbildung 3.36 angedeutet ist, ergeben sich für ein Komplexkation zwei K-Cl-Abstände, wobei nur

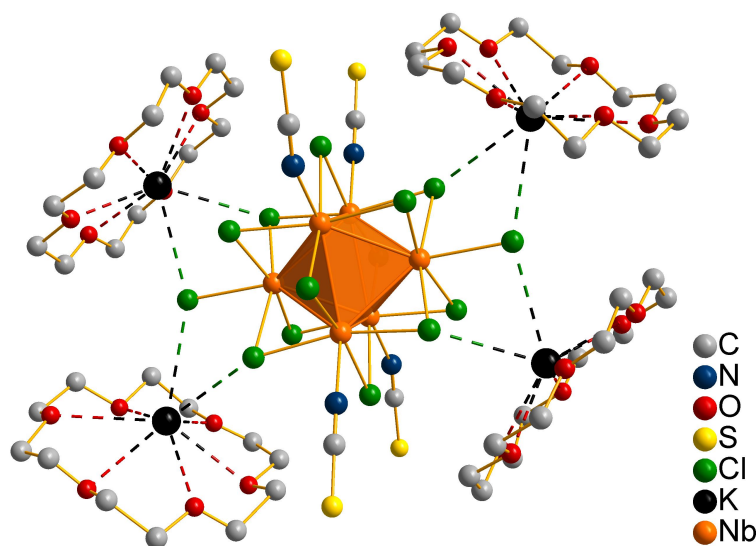


Abb. 3.36: Darstellung der Clustereinheit in Verbindung 10. Aufgrund starker Fehlordnungen sind die Kationen nur schematisch dargestellt.

zwei $[\text{K@18-Krone-6}]^+$ -Kationen symmetrieunabhängig sind. So findet man $d(\text{K-Cl}) = 3.31(7) - 3.49(7)$ Å. Die Summe der Kristallradien für die beiden Ionen ist 3.32 Å [184], was in guter Übereinstimmung mit den gefundenen Werten ist. Der Grund für die ungewöhnliche Ligandensituation wird durch Betrachten der in dieser Verbindung

zu findenden Komplexkationen $[K@18\text{-Krone-6}]^+$ ersichtlich. Diese sind, wie schon bei den Verbindungen **3** und **6** diskutiert, zur Koordination befähigt. Dabei zeigt das Lewis-saure K^+ -Kation zumeist eine hohe Affinität zu Halogenido-Liganden. Auch in diesem Fall lässt sich eine Koordination feststellen, wobei das am Cluster gebundene Chlorid-Ion als Koordinationspartner dient. Die Kalium-Kationen koordinieren auf diese Weise sowohl an einen äußeren als auch an einen weiteren inneren Chlorido-Liganden. Das komplexierte Kalium-Kation kann als relativ harte Lewis-Säure angesehen werden, was eine stärkere Wechselwirkung mit härteren Lewis-Basen begünstigt. Daher ist die Koordination an die Chlorid-Ionen gegenüber den $K^+\cdots\text{SCN}^-$ -Kontakten bevorzugt. Diese energetisch günstigeren $K\cdots\text{Cl}$ -Wechselwirkungen führen zu einem geringen Anion-Kation-Abstand und einer relativ dicht gepackten Anordnung im Festkörper (siehe Abb. 3.37).

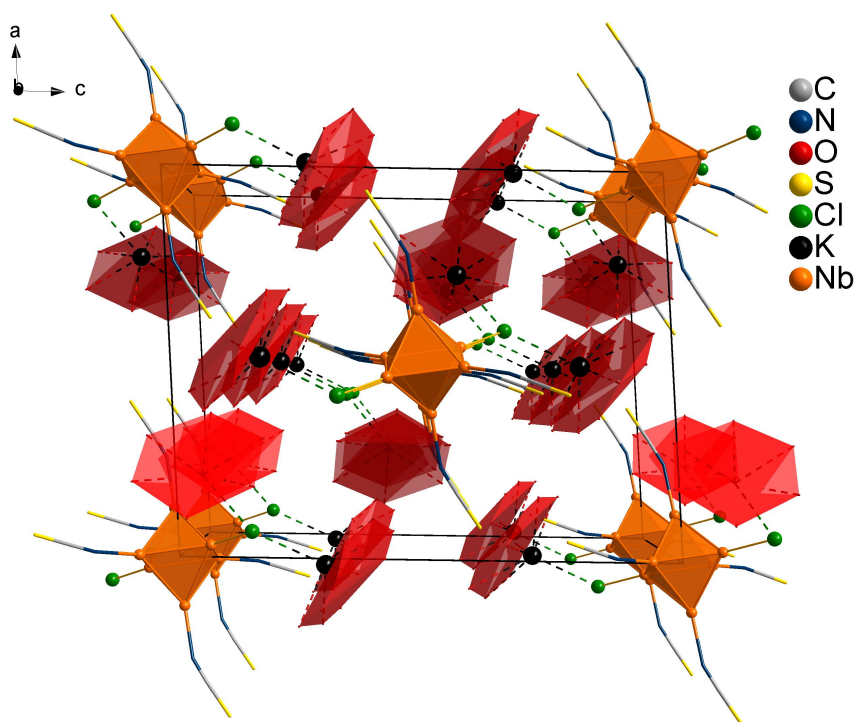


Abb. 3.37: Zellansicht der Struktur in Verbindung **10** entlang der kristallographischen b -Achse. Der Übersichtlichkeit wegen wurden die inneren Chloride weggelassen. Die Komplexkationen sind als rote Flächen hervorgehoben, wobei die Leichtatome in Wire-and-Stick-Darstellung abgebildet sind.

In der Zellansicht sind in Richtung der b -Achse fünf Clusterstränge illustriert, wobei im Zentrum der Zelle für jedes Clusteranion die vier koordinierenden $[K@18\text{-Krone-6}]^+$ -Komplexkationen mithilfe roter Flächen gezeigt sind. Die angedeuteten Clusterstränge sind untereinander durch die repulsiven Wechselwirkungen der Kationen voneinander getrennt. Dadurch ergibt sich ein recht großer Anion-Anion-Abstand von 15.28 \AA , ermittelt zwischen den Mittelpunkten der Oktaeder. Die Koordinationskontakte der

Kationen zu den Anionen, genauer zu den *trans*-ständigen Cl⁻-Liganden sind hervorgehoben. Wie an dieser Abbildung deutlich wird, handelt es sich bei dieser Cluster-Verbindung, im Gegensatz zu **9**, um eine eher 'molekular' aufgebaute Verbindung. Die Anion-Kationen-Gefüge bewirken eine sehr hohe Löslichkeit in polar-aprotischen Lösungsmitteln, wie z.B. CH₃CN. Neben dieser sehr hohen Löslichkeit ist jedoch auch eine erhöhte Oxidationsempfindlichkeit des Clusters festgestellt worden. Durch Oxidation an Luft kommt es schnell zur Bildung der in Abschnitt 3.2.2 vorgestellten Verbindung [K@18-Krone-6]₃[Nb₆Cl₁₂(NCS)₆] (**6**). Das gebildete Produkt konnte durch mehrere Zellbestimmungen eindeutig identifiziert werden. Die schnell ablaufende Oxidation lässt Rückschlüsse auf die ungewöhnliche heteroleptische exo-Ligandensphäre zu. So ist davon auszugehen, dass durch die Oxidation des Anions von einem 16 zu einem 15-CBE-Cluster und die damit einhergehende Änderung der Gesamtladung von -4 auf -3 die räumliche Packungsdichte im Festkörper abnimmt und so der Kation-Anion-Abstand vergrößert werden kann. Die Oxidation wiederum führt dazu, dass aus dem relativ unsymmetrischen [Nb₆Cl₁₄(NCS)₄]⁴⁻ Clusteranion das höher-symmetrische [Nb₆Cl₁₂(NCS)₆]³⁻ resultiert, wodurch ein wesentlicher Beitrag zur Gitterenergie geleistet wird. Somit kann der *trans*-dirigierende Effekt eindeutig den Komplexkationen zugeschrieben werden. Wie schon erwähnt, stellt die Bildung des TMSCl eine sehr gute Triebkraft dar, weshalb die heteroleptische Ligandensphäre umso ungewöhnlicher erscheint. Neben der Charakterisierung durch die Einkristallstrukturanalytik wurden sowohl schwingungsspektroskopische als auch NMR-Daten aufgenommen.

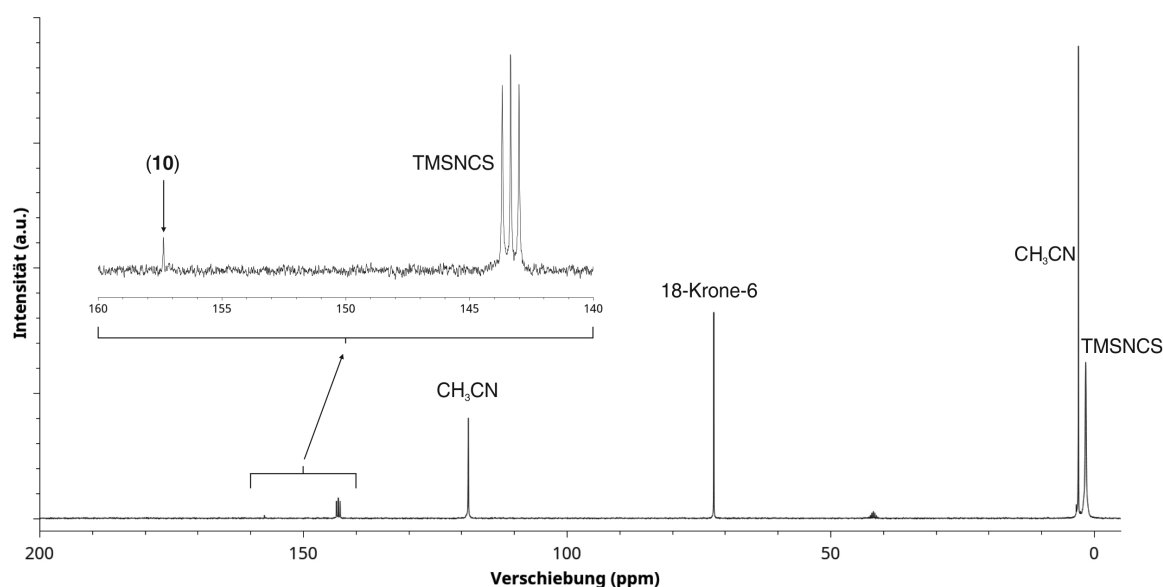


Abb. 3.38: ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung eines Ansatzes hin zu Verbindung **10**. Der Bereich zwischen 140 ppm und 160 ppm ist hervorgehoben (oben).

In Abbildung 3.38 ist das ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zu sehen. Der Bereich, in dem sich die Signale für die Isothiocyanato-Gruppen befinden, ist vergrößert dargestellt. Man erkennt in der Darstellung des gesamten Spektrums (unten) bei 3.0 und 118.7 ppm die Signale des Lösungsmittels Acetonitril. Des Weiteren findet sich bei 41.9 ppm das Signal des deuterierten Dimethylsulfoxid d_6 -DMSO und bei 72.1 ppm die Resonanz des 18-Krone-6-Ethers. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der in der Literatur für diesen Ether zu findenden Verschiebung von $\delta = 71.2$ ppm [196]. Die zwei verbleibenden Resonanzen sind im oberen Spektrum in Vergrößerung dargestellt. Dabei findet man bei 143.3 ppm das Signal der in Lösung vorhandenen NCS^- -Gruppe des TMSNCS . Dieses ist durch die Kopplung des ^{13}C -Atoms zum ^{14}N -Kern zu einem Triplett aufgespalten. Die Verschiebung und die Kopplungskonstante ($\delta = 143.3$ ppm, $^1J(^{13}\text{C}-^{14}\text{N}) = 25.3$ Hz; Literaturwert: $\delta = 142.9$ ppm, $^1J(^{13}\text{C}-^{14}\text{N}) = 25.4$ Hz) sind in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten [191]. Tieffeld verschoben dazu findet man ein Signal geringer Intensität. Dieses Signal wird den am Cluster gebundenen NCS^- -Liganden zugeordnet. Der Tieffeld-Shift ($\delta = 157.36$ ppm) zeugt hierbei von einer Entschirmung des Liganden durch die Koordination an den Nb-Clusterkern. Die geringe Intensität des Signals ist sowohl der sp -Hybridisierung des Kohlenstoffatoms als auch der geringen Konzentration des Clusters bzw. der NCS^- -Liganden geschuldet. Es lässt sich generell sagen, dass die Konzentration von Clusterverbindungen selten so weit erhöht werden kann, bis im ^{13}C -NMR-Spektrum Signale des jeweiligen Liganden sichtbar werden. Daher werden zur Charakterisierung von Clusterverbindungen nur sehr selten ^{13}C -NMR-Spektren herangezogen, weshalb an dieser Stelle auf den Vergleich

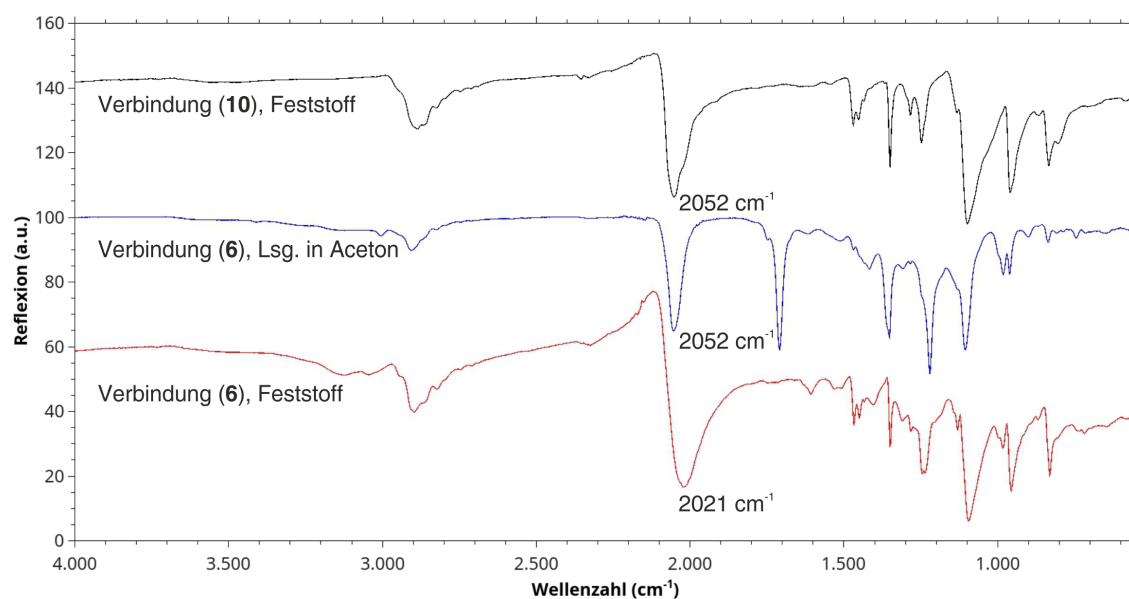


Abb. 3.39: Vergleichende Darstellung der IR(ATR)-Spektren der Verbindung **10** und **6** im Bereich zwischen 550 und 4000 cm^{-1} .

mit anderen Isothiocyanato-haltigen Clusterverbindungen verzichtet werden muss. Aus IR-spektroskopischer Sicht zeigt sich hier ein interessanter Aspekt, der im Folgenden diskutiert wird. Dazu ist in Abbildung 3.39 das IR-Spektrum von Verbindung **10** im direkten Vergleich mit dem Oxidationsprodukt **6** dargestellt. Die vergleichende Darstellung der IR-Spektren von Verbindung **10** und **6** macht einmal mehr den Einfluss der Koordinationssphäre der terminalen S-Atome auf die Verschiebung der C-N-Valenzschwingungsbande deutlich. Die Diskussion der Banden von Verbindung **6** in Abschnitt 3.2.2 stellt den Einfluss der K-S-Kontakte im Festkörper heraus. Der Vergleich von Verbindung **6** und **10** im Festkörper ergibt einen signifikanten Unterschied von ca. 30 cm^{-1} , zurückzuführen auf die fehlende Koordination der K-Kationen an terminale S-Atome in Verbindung **10**. Die Schwingungsbande in Aceton-Lösung wurde mit 2052 cm^{-1} bestimmt, ein Wert der sich auch im IR-Spektrum von Verbindung **10** im Festkörper finden lässt. Somit verhält sich das gelöste und dementsprechend isolierte Clusteranion in Verbindung **6** exakt wie das im Festkörper gebundene Clusteranion in Verbindung **10**, obwohl die Anionen sich in ihrer Oxidationsstufe unterscheiden. Der Einfluss der Anzahl an CBE lässt sich demnach nicht ohne Weiteres ausschließlich anhand der Verschiebung der C-N-Bande erfassen und diskutieren. Es kommt zu einer Überlagerung verschiedener Effekte, von denen die Anzahl Cluster-basierter Elektronen nur ein Kriterium ist. Wie sich im Verlauf der Arbeit noch zeigen wird, lässt sich der Einfluss der Oxidationsstufe auf die C-N-Valenzschwingung mithilfe der gezeigten Gerüststrukturen validieren. Zur Überprüfung der thermischen Stabilität von Verbindung **10** wurde als abschließende Analytik eine TG/DSC-Messung im Bereich zwischen 50 °C

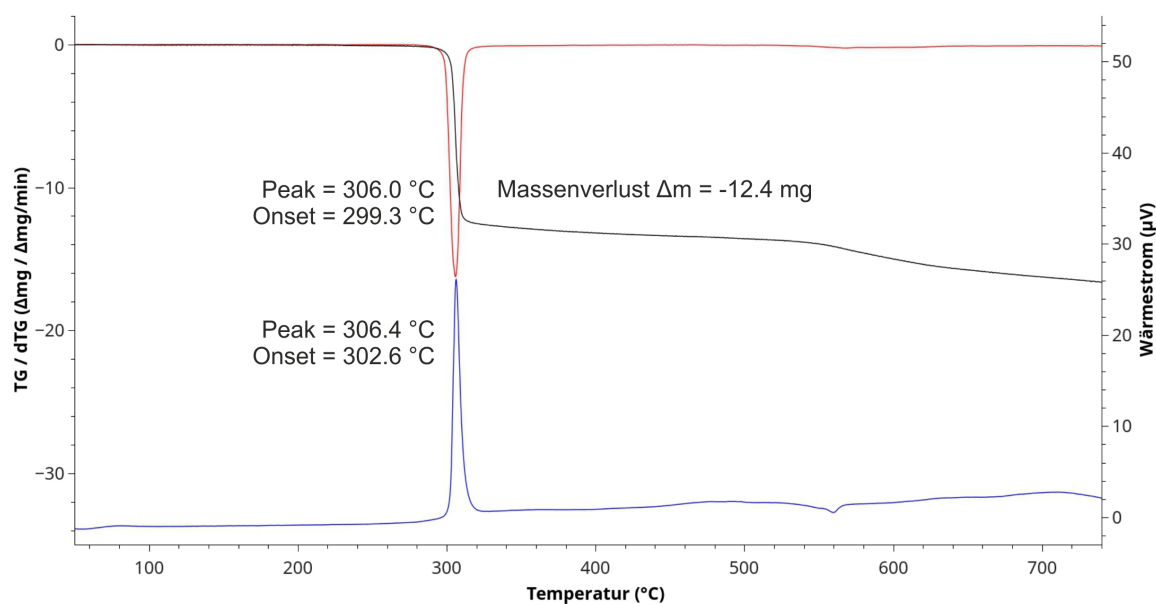
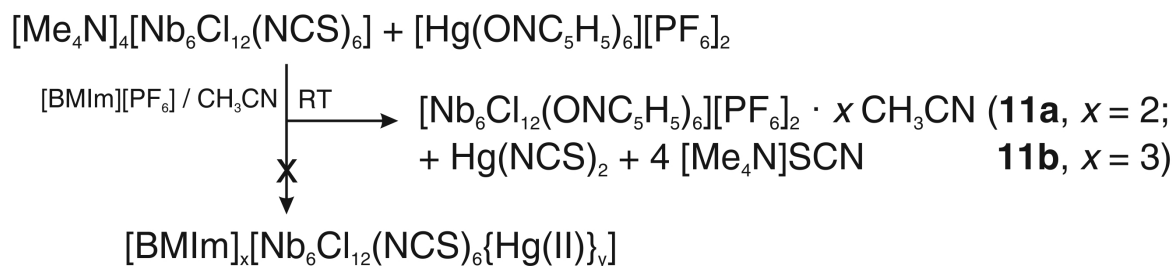


Abb. 3.40: TG/DSC-Messung der Verbindung **10** im Bereich zwischen 50 und 750 °C . Die Messung erfolgte mit einer Scangeschwindigkeit von $10\text{ K}/\text{min}$.

und 750 °C durchgeführt. Wie in Abbildung 3.40 zu erkennen ist, kommt es bei dem Aufheizen von Verbindung **10** unter Schutzgasatmosphäre zu einer Zersetzung des Salzes bei ca. 300 °C. Die genauen Werte für die dTG und DSC-Signale sind im Diagramm angegeben. Bei der Zersetzungstemperatur kommt es mit einem schmalen Signal zu einem Massenverlust von $\Delta m = -12.39$ mg, was bei 31.2 mg Gesamtmasse einem Massenverlust von 39.7% entspricht. Wenngleich die genaue Zusammensetzung des Zersetzungsproduktes nicht bekannt ist, so kann man anhand von einem theoretischen Massenverlust von 42.2% für das Entfernen der vier Äquivalente 18-Krone-6-Moleküle von eben dieser Zersetzungsreaktion ausgehen. Die geringe Halbwertsbreite des dTG- sowie des DSC-Signals deutet eine sehr definierte Zersetzung an. Das Fehlen der Signale des reinen 18-Krone-6-Ethers für das Schmelzen bzw. Verdampfen lässt auf die Stabilität sowie die Reinheit der Clusterverbindung schließen. Zusammenfassend kann für Verbindung **10** festgehalten werden, dass es sich um eine sehr interessante Nb-Clusterverbindung handelt. Neben dem erstmalig im ^{13}C -NMR detektierten Signal der NCS^- -Liganden konnte anhand des IR-Spektrums im Vergleich mit Verbindung **6** der Einfluss der Koordinationssphäre am terminalen S-Atom diskutiert werden. Ferner zeigt sich im Festkörper die hohe Affinität der K^+ -Kationen zu den Cl^- -Anionen und der dementsprechend beobachtete *trans*-dirigierende Effekt der Komplexkationen auf die äußere Ligandensphäre des Clusteranions.

3.3.5 $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{ONC}_5\text{H}_5)_6][\text{PF}_6]_2 \cdot x \text{CH}_3\text{CN}$ (**11a**, $x = 2$); (**11b**, $x = 3$)

Die in diesem Abschnitt vorgestellte Verbindung **11** ist als Kristallisationsprodukt folgender Reaktion erhalten worden:



Schema 3.12: Reaktionsgleichung der Synthese von Verbindung **11**.

Ziel der in Schema 3.12 gezeigten Synthese war die Verbrückung der isolierten Isothiocyanato-funktionalisierten Clustereinheiten über Hg(II) -Kationen hin zu einer Gerüstverbindung. Es kam jedoch zur Bildung eines amorphen Nebenproduktes, vermutlich $\text{Hg}(\text{NCS})_2$. Es zeigte sich darüber hinaus die Kristallisation der Titelverbindung

$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{ONC}_5\text{H}_5)_6][\text{PF}_6]_2$ in zwei unterschiedlichen Kristallformen, zum einen mit zwei co-kristallisierten Acetonitril-Molekülen (**11a**) sowie mit drei CH_3CN -Molekülen (**11b**). Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeiten wird in diesem Abschnitt lediglich die Verbindung **11a** betrachtet. Die einkristalline Isolierung der beiden Solvate **11a** und **11b** gelang nur durch die Abstraktion der äußeren NCS^- -Liganden bei gleichzeitiger Anwesenheit des O-Donors ONC_5H_5 (Pyridin-N-Oxid, PNO). Für die Synthese dreidimensional ausgedehnter Gerüstverbindungen schied die Präkursor-Verbindung $[\text{Hg}(\text{ONC}_5\text{H}_5)_6][\text{PF}_6]_2$ [197] somit nach dem ersten Versuch aus. Die Kristallisation von Verbindung **11a** bzw. **11b** hingegen zeigt einen interessanten synthetischen Ansatz für die Funktionalisierung von Nb-Clustern mit ansonsten sehr schwer zugänglichen Liganden. Wie mit verschiedenen Reaktionen zweifelsfrei belegt werden konnte, ist der Ligand Pyridin-N-Oxid ein zu starkes Oxidationsmittel, als das er auf klassischem lösungsmittelchemischen Weg für Ligandenaustauschreaktionen zur Verfügung stehen würde. So zeigten sich bei allen Reaktionen bei erhöhter Temperatur ($T > 60^\circ\text{C}$) in organischen Solventien starke Nebenreaktion mit dem Clusterredukt, wobei dies meist nach einem (oder mehreren) Tag(en) vollständig oxidiert vorlag. Weiterhin wurden Reaktionen mit Clusterverbindungen und Pyridin-N-Oxid bei Raumtemperatur durchgeführt, um diese thermisch begünstigte Oxidation zu vermeiden. Hier zeigte sich, dass ohne die Abstraktion der äußeren Liganden keine Substitution auf den exo-Positionen stattfindet. Daraus lässt sich schließen, dass das ONC_5H_5 kein besonders guter Ligand

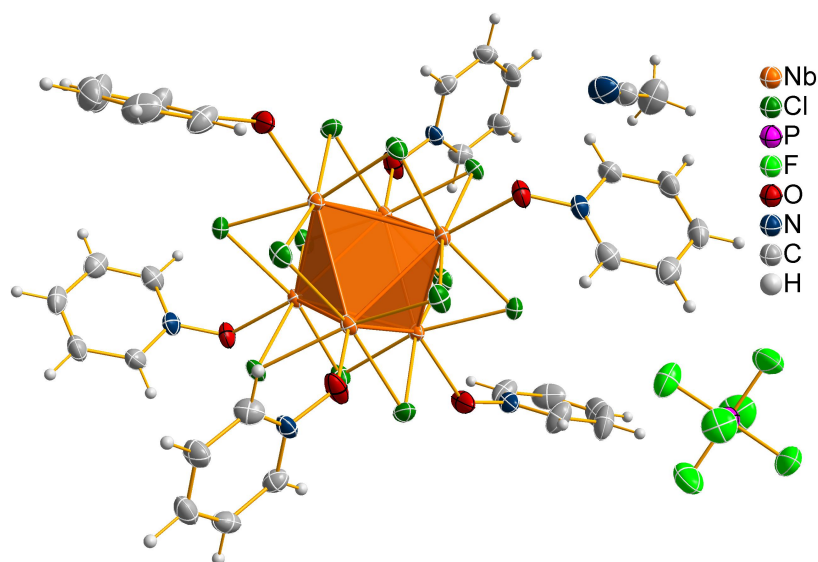


Abb. 3.41: ORTEP-Plot der kationischen Clustereinheit sowie eines Anions in Verbindung **11a**. Aufgrund der nahezu identischen Verbindungen **11a** und **11b** ist auf die Darstellung der Clustereinheit von Verbindung **11b** verzichtet worden. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K.

für die Koordination an Nb-Cluster ist. Solange keine Triebkraft unterstützend wirkt,

kommt es zu keiner Substitution. Im Fall der Verbindung **11** hat nur die Bildung der schwerlöslichen Hg(II)-Salze zu einem Ligandenaustausch geführt. Die auf diesem Weg isolierten Kristalle konnten zur Einkristallstrukturanalyse herangezogen werden. Dazu erfolgt in Abbildung 3.40 die Darstellung der Clustereinheit sowie der $[\text{PF}_6]^-$ -Anionen. Die Verbindung **11a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 2$, $a = 13.5497(8) \text{ \AA}$, $b = 17.760(1) \text{ \AA}$, $c = 12.4240(8) \text{ \AA}$, $\beta = 104.649(4)^\circ$ und $V = 2892.5(3) \text{ \AA}^3$ (siehe Anhang zum Vergleich mit Verbindung **11b**). Im Festkörper werden mit $2.175(3)$ bis $2.195(2) \text{ \AA}$ für die Nb-O-Bindung Atomabstände im erwarteten Bereich erhalten. Die Nb-Nb-Abstände liegen mit $2.9106(4) - 2.9299(4) \text{ \AA}$ ebenfalls im Erwartungsbereich für einen 16-CBE-Cluster (Vgl. mit Abschnitt 3.1). Die organischen Liganden koordinieren gewinkelt an den Nb_6 -Clusterkern, wobei die N-O-Nb Winkel im Bereich zwischen $125.8(2)$ und $132.3(2)^\circ$ liegen. Ein kurzer Vergleich der Verbindungen **11a** und **11b** hinsichtlich der kristallographischen Kenndaten ist in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Diese aus Clusterkationen und schwach-koordinierenden $[\text{PF}_6]^-$ -Anionen aufgebaute Verbindung ist als erster strukturell charakterisierter Nb_6 -Cluster anzusehen, an dem ein organisches N-Oxid auf einer Ligand-Position koordiniert ist.

Tab. 3.2: Vergleich der Verbindungen **11a** und **11b**. Bindungslängen sind in Å und Winkel in $^\circ$ angegeben.

	11a	11b
Nb-Nb	2.9106(6) - 2.9299(4)	2.9115(5) - 2.9324(5)
Nb-N	2.175(3) - 2.195(2)	2.188(3) - 2.212(3)
N-O	1.337(4) - 1.340(4)	1.333(4) - 1.349(4)
$\sphericalangle(\text{Nb-N-C})$	125.8(2) - 132.2(2)	122.6(2) - 129.1(2)

Eine Veröffentlichung aus dem Jahr 1970 [198] beschreibt Umsetzungen verschiedener Pyridin-N-Oxid Derivate mit $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, wobei die erhaltenen Pulverproben hinsichtlich ihrer Elementaranalysen und IR- sowie UV/Vis-Spektren ausgewertet wurden. In dieser Arbeit wurden verschiedene Produkte beschrieben, darunter auch die Verbindung $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{ONC}_5\text{H}_5)_4]$. Somit kann **11** nicht als erste Nb_6 -Clusterverbindung mit Pyridin-N-Oxid als Ligand auf den exo-Positionen, jedoch als erste strukturell charakterisierte Verbindung angesehen werden. Zum Zweck des Abschätzens der Ligand-Stärke des Pyridin-N-Oxids wurden verschiedene Reaktionen mit Pyridin-N-Oxid-Derivaten durchgeführt, um auf die elektronische Situation am terminalen O-Atom Einfluss zu nehmen. Hierzu wurden in *para*-Stellung zum N-Atom sowohl Methoxy- als auch Nitro-Funktionen eingebracht. Leider erbrachten die Ligandenaustauschreaktionen dieser

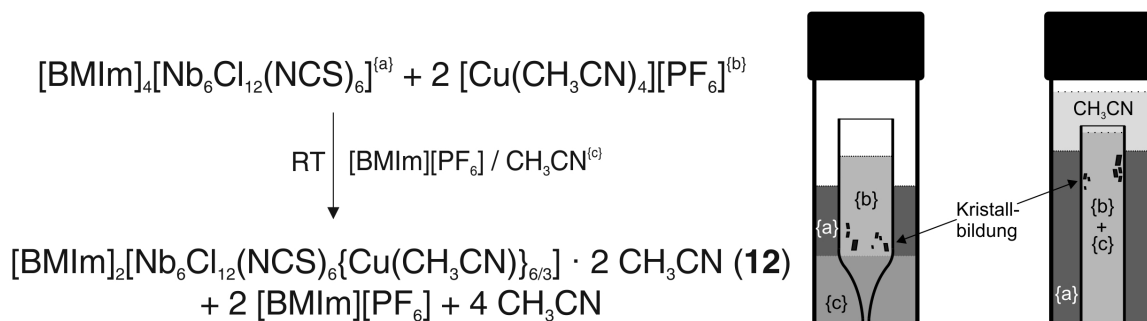
Pyridin-N-Oxid-Derivate mit z.B. $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{CH}_3\text{OH})_4] \cdot 3 \text{CH}_3\text{OH}$ keine auswertbaren Ergebnisse. Über die zu Beginn vorgestellte Methode der Umsetzung mit einem Hg(II)-Salz (siehe Schema 3.12) lassen sich nicht alle gewünschten Edukte herstellen. So ergibt sich die Synthese der Hg(II)-Salze hier als limitierender Faktor. Die direkte Umsetzung mit den PNO-Derivaten bei erhöhter Temperatur erbrachte aufgrund der Nebenreaktionen keine Ergebnisse. Somit lässt sich zusammenfassen, dass die gezeigte Reaktion unter Zuhilfenahme des Eduktes $[\text{Hg}(\text{ONC}_5\text{H}_5)_6][\text{PF}_6]_2$ in kristalliner Form zu dem schwerlöslichen Clusterprodukt **11** führt. Darüber hinaus ist die Substitution des Pyridin-N-Oxids in der Synthese durch andere PNO-Derivate nicht ohne Weiteres möglich. Im Arbeitskreis wurden viele Reaktionen unternommen, um die Metathese über schwerlösliche Hg(II)-Salze weiterzuentwickeln. Jedoch ergaben sich hierbei aus experimenteller Sicht enorme Schwierigkeiten, allen voran durch die Bildung schwerlöslicher, amorpher Produktgemische sowie durch die Redoxaktivität der Hg(II)-Spezies.

3.4 Gerüststrukturen auf Basis Lewis-Säure verbrückter $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{n-}$ -Einheiten

In diesem Abschnitt soll es um die Synthese und Charakterisierung neuartiger dreidimensional-ausgedehnter Gerüststrukturen gehen. Zu diesem Zweck wurden gezielt die in den vorigen Kapiteln beschriebenen Isothiocyanato-funktionalisierten Nb_6 -Clusterpräkursoren **1** und **5** dargestellt und vollständig charakterisiert. Diese Startmaterialien wurden daraufhin mittels verschiedener Techniken mit Lewis-sauren Übergangsmetallkationen zusammengebracht und so die Verknüpfung der Cluster-Untereinheiten angestrebt und realisiert.

3.4.1 $[\text{BMIm}]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})\}_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (**12**)

Die erste in dieser Arbeit vorgestellte Gerüststruktur wurde erstmals über einen Kristallisationsansatz dargestellt, welcher auf der Flüssig-Flüssig-Diffusion mehrerer Präkursoren-Lösung basierte. Die Reaktionsgleichung, die für die Formation der Verbindung **12** angegeben werden kann, findet sich in Schema 3.13 wieder. Die Verbindung fällt in reiner Form als schwarze Einkristalle an und kann auf diesem Wege sehr gut von der Reaktionslösung und etwaigen Nebenprodukten abgetrennt werden.



Schema 3.13: Links: Reaktionsgleichung der Synthese von Verbindung **12**. Rechts: Diffusions-/ Kristallisationsaufbauten zur Synthese von Verbindung **12**.

Das Schema 3.13 zeigt sowohl die Reaktionsgleichung (links) als auch die zur Kristallisation verwendeten experimentellen Aufbauten (rechts). Zunächst lässt die Reaktionsgleichung vermuten, dass es sich bei dieser Reaktion um eine sehr saubere Umsetzung ohne störende Nebenprodukte handelt, denn durch die Wahl der Präkursor-Verbindungen sollten neben dem Clusterprodukt nur CH_3CN und $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$ anfallen. Durch den Einsatz des 10-fachen Überschusses des $\text{Cu}(\text{I})$ -Präkursors [199–201], in Bezug auf ein Äquivalent Clusterpräkursor, konnte im Reaktionsansatz die nahezu vollständige Entfärbung der Lösung beobachtet werden. Das lässt auf einen nahezu quantitativen Umsatz

des Clusters schließen. Die Isolierung des Feststoffes aus den Diffusionsansätzen hingegen führte häufig zu einer Verringerung der isolierten Ausbeute auf ca. $\eta = 60 - 65\%$. Neben der Wahl der Stöchiometrie zeigte sich die Diffusionsgeschwindigkeit als eine entscheidende Einflussgröße. Um diesen Faktor beeinflussen zu können, wurden verschiedene Diffusionsaufbauten erarbeitet. In Schema 3.13 sind zwei Methoden gezeigt, denen die anfängliche räumliche Trennung der Präkursor-Lösungen gemein ist. Neben der räumlichen Trennschicht durch das innere Glasröhrchen wurde eine zusätzliche Diffusionsschicht eingebracht, um Durchmischung durch Konvektion zu minimieren und den Anteil der diffusiven Durchmischung zu erhöhen. Im linken Aufbau ist als Diffusionsbarriere reines $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$ eingesetzt worden. Dieses wurde im Glasrohr vorgelegt und das innere Glasröhrchen mit der Verjüngung am unteren Ende eingebracht. Dadurch lag sowohl im inneren als auch im äußeren Teil die Ionische Flüssigkeit vor. Daraufhin wurden die beiden CH_3CN Lösungen $\{a\}$ (Clusterpräkursor) und $\{b\}$ (Cu(I)-Präkursor) in den äußeren bzw. inneren Teil des Glasrohres eingebracht. Daraufhin begann der langsame diffusionskontrollierte Durchmischungsvorgang. Die Diffusionsbarriere $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$ wurde aufgrund mehrerer positiver Eigenschaften ausgewählt. Neben dem Schmelzpunkt bei ca. 10°C [202], welcher das Arbeiten bei Raumtemperatur ermöglicht, ist die IL nur aus Ionen zusammengesetzt, die sich auch in den Präkursor-Verbindungen finden lassen. Ein weiterer Vorteil ist, dass durch die Wahl des $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$ eine hohe Konzentration des benötigten organischen $[\text{BMIm}]^+$ -Kations vorliegt, was sich wiederum positiv auf die Kristallinität des Cluster-Produktes auswirkt. Weiterhin hat die Ionische Flüssigkeit mit ca. 1.37 g/cm^3 [202] eine relativ hohe Dichte, was sie zur Unterschichtung organischer halogenfreier Lösungsmittel befähigt. All diese Eigenschaften führen dazu, dass die unterschiedlichen Lösungen sehr langsam und gleichmäßig durchmischt werden. Dadurch wird die Verbindung **12** in hoher Kristallinität erhalten. Im Allgemeinen werden Gerüststrukturen aufgrund der sehr geringen Löslichkeit zumeist als mikrokristalline Feststoffe erhalten, an denen eine Strukturanalytik im Sinne einer Einkristallstruktur nicht möglich ist. Nur durch gezielte Reaktionsführung lassen sich ausreichend große Einkristalle erhalten. Auf der rechten Seite der Skizze zum experimentellen Aufbau der Reaktionsansätze ist eine weitere Möglichkeit gezeigt, die Diffusion möglichst langsam durchzuführen. Die räumlich getrennten Eduktlösungen werden mit reinem CH_3CN überschichtet und so die Diffusion in Gang gebracht. Das Einbringen von zusätzlichem $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$ ($\{b\} + \{c\}$) hat sich für die Kristallinität als entscheidender Faktor erwiesen. So findet sich in beiden Aufbauten die erste Kristallbildung nahe der Ionischen Flüssigkeit. Die diskutierten Diffusionsaufbauten stehen am Ende einer Reihe von Versuchen zur Darstellung $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{n-}$ -basierter Gerüststrukturen. Am Anfang standen zunächst klassische Synthesen, bei denen die Präkursor-Verbindungen in einem

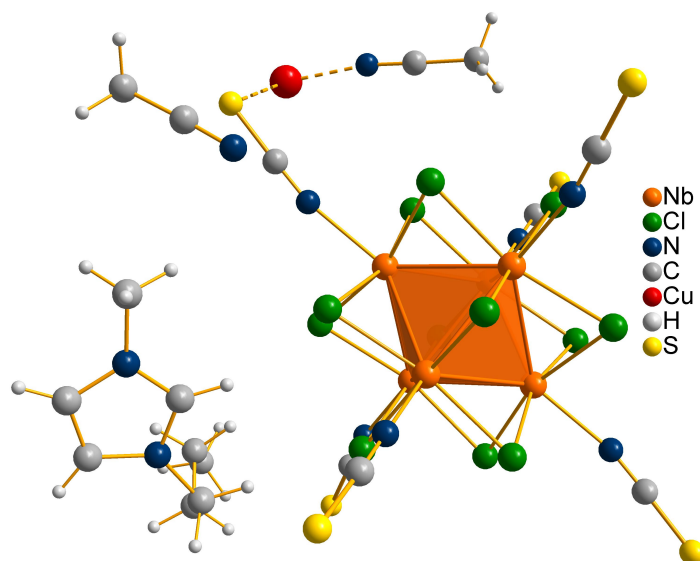


Abb. 3.42: Ball-and-Stick-Darstellung der symmetrieunabhängigen Clustereinheit in Verbindung **12**. Es wurden der Übersichtlichkeit halber nicht alle organischen Kationen dargestellt. Die vollständige Koordinationssphäre des $\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})\}^+$ -Komplexkations ist nicht dargestellt.

Kolben in verschiedenen Lösungsmitteln unter Rühren erwärmt wurden. Diese Reaktionen führten jedoch zumeist zu Neben- und Zersetzungsprodukten durch Redox-Reaktionen der Übergangmetallkationen mit den Clusterverbindungen. Daher wurden die beschriebenen Diffusionsansätze erarbeitet und erfolgreich angewendet. In Abbildung

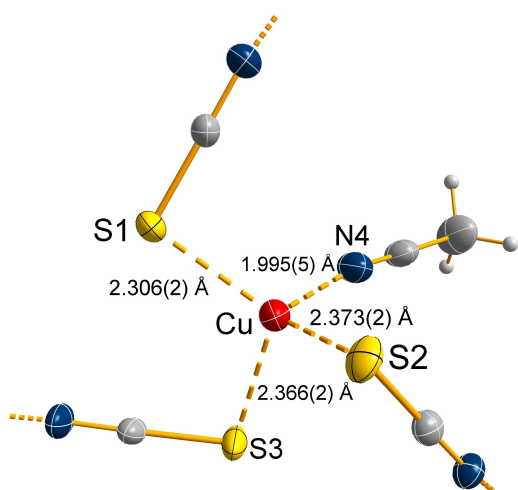


Abb. 3.43: Koordinationsumgebung am verbrückenden Cu(I)-Zentrum in Verbindung **12**.

3.42 ist die symmetrieunabhängige Clustereinheit der Verbindung **12** dargestellt. Das 16-CBE-Clusteranion zeigt wie gewohnt die zu einem Oktaeder angeordneten Nb-Atome, die zwölf inneren Chlorido-Liganden sowie die sechs äußeren NCS^- -Gruppen. An den sonst unkoordiniert vorliegenden terminalen S-Atomen findet sich nun jedoch das Lewis-saure $\text{Cu}(\text{I})^+$ -Kation. Dieses ist von einem Acetonitril-Molekül N-gebunden koordiniert. Die detaillierte Umgebung ist in Abbildung 3.43 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass das $\text{Cu}(\text{I})$ -Kation tetraedrisch von vier Donor-Atomen umgeben ist. Hierbei finden sich drei terminale S-Atome der NCS^- -Gruppen dreier

Cluster-Einheiten sowie das N-Atom des koordinierten CH_3CN -Moleküls. Die Bindungslängen der koordinativen Bindungen sind in der Abbildung mit angegeben. Aus

diesen wird ersichtlich, dass es sich hier aufgrund der heteroleptischen Koordinationsumgebung um ein leicht verzerrtes Koordinationspolyeder handelt. Generell liegen die Cu-S-Bindungslängen mit 2.306(3) - 2.373(3) Å im erwarteten Bereich. Zum Vergleich wird hier die Verbindung CuNCS · CH₃CN herangezogen [203], welche sich ihrerseits durch eine polymere Struktur im Festkörper auszeichnet. In dieser Referenz werden Cu-S-Kontakte mit einem Abstand von 2.416(2) Å gefunden. Dieser marginale Unterschied von ca. 0.1 Å lässt sich vermutlich durch die etwas andere Koordinationssphäre am Cu(I)-Zentrum in der Referenz erklären, da hier je zwei N-Donoren und S-Donoren koordinieren und somit die elektronische Situation am Metall-Zentrum verändert ist. Generell kann man sagen, dass mit steigender Anzahl koordinativ gebundener weicher Lewis-Basen die Überlappung der Orbitale für diese weichen Lewis-Basen besser wird und die Cu(I)-S-Abstände abnehmen. Daher lässt sich erklären, warum die Kombination Cu(I)-3S-1N kürzere Cu-S-Kontakte aufweist als die Kombination Cu(I)-2S-2N. Dementsprechend sollte die Cu-N-Bindungslänge in der Verbindung **12** etwas aufgeweitet sein. Bei Betrachtung der Cu-N-Kontakte stellt man fest, dass dieser Trend tatsächlich zu beobachten ist. Wie in Abbildung 3.43 gezeigt ist, liegt in Verbindung **12** ein Cu-N-Abstand von 1.995(5) Å vor, während in der Referenzverbindung eine Cu-N-Bindungslänge von 1.975(5) Å zu finden ist. Das terminale Atom des Acetonitrilmoleküls ist somit in Verbindung **12** nicht so stark an das Cu(I)-Zentrum gebunden, hervorgerufen durch die höhere Anzahl koordinierender weicher Lewis-basischer Gruppen. Durch die thiophile Wechselwirkung des Cu(I)-Zentrums bildet sich im Festkörper eine dreidimensional ausgedehnte Struktur, die im Folgenden etwas genauer betrachtet werden soll. Die Koordination der terminalen S-Atome an das Cu(I)-Kation hat zur Folge, dass sich ein anionisches Teilgitter ausbildet, welches pro Struktureinheit die Ladung -2 trägt. Demzufolge finden sich pro Formeleinheit zwei organische [BMIm]⁺-Kationen in der Struktur wieder. Anhand der Zelldarstellung (siehe Abbildung 3.44) lässt sich in Richtung der kristallographischen *a*-Achse sehr gut erkennen, wie das anionische Teilgitter aufgebaut ist und in welcher Weise die organischen Kationen im Festkörper vorliegen. Die [Nb₆Cl₁₂(NCS)₆]⁴⁻-Einheiten lassen sich sehr einfach durch zwei alternierende Schichten A bzw. B beschreiben, welche sich parallel zur *ab*-Ebene ausbreiten. Diese Schichten werden nun durch die Koordination der terminalen S-Atome an die Cu(I)-Zentren (rote Tetraeder) verknüpft. Der Modus, mit dem diese Verknüpfung erfolgt, kann nach H. G. von Schnering [5] mit 6/3 angegeben werden. Somit folgt für eine Formeleinheit, wie auch schon in der Überschrift des Abschnitts deutlich wird, eine Anzahl von 2 Komplexkationen pro Cluster. Unter Berücksichtigung der Clusterladung von -4 folgt somit ein zweifach-negativ geladenes anionisches Teilgitter (in Bezug auf eine Formeleinheit). Bei Betrachtung der Koordinationsumgebung am Cu(I)-Zentrum

und der sich ergebenden Anordnung im Festkörper lässt sich vermuten, dass eine höhere

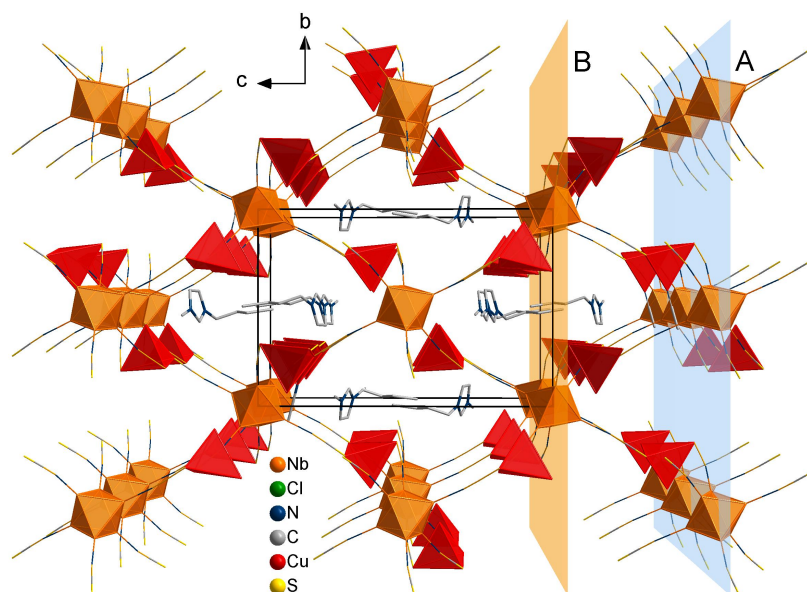


Abb. 3.44: Zelldarstellung der räumlichen Struktur entlang der *a*-Achse in Verbindung **12**. Die roten Tetraeder illustrieren die Koordinationsumgebung der Cu(I)-Ionen. Der Übersichtlichkeit halber erfolgt die Darstellung als Wire-and-Stick-Modell ohne die Chlorido-Liganden und die Wasserstoffatome.

Vernetzung des Teilgitters unter Einbringung von Cu(I)-Ionen nicht möglich ist. Zunächst bevorzugt das d^{10} -konfigurierte Cu(I)-Ion die tetraedrische Koordinationssphäre, was formal eine maximale Clusterverknüpfung von vier Einheiten pro Cu(I)-Ion zulassen würde. Diese hypothetische Koordinationsumgebung von vier S-Atomen der NCS^- -Liganden erscheint aber ungünstig, da zum einen durch die Lewis-Acidität des Cu(I)-Ions zumindest anteilig die Anwesenheit von härteren Lewis-Basen wie N-Donoren bevorzugt wird, zum anderen würde die 'Cluster-Dichte' im Festkörper steigen. Die Verknüpfung dreier Anionen scheint daher für die Cu(I)-Ionen eine günstige Konfiguration zu sein. Weiterhin findet man, wie in Abbildung 3.44 zu erkennen ist, zwischen den vorhin erwähnten Clusterschichten die organischen Kationen. Diese ordnen sich aufgrund ihrer Asymmetrie entlang der *a*-Achse alternierend an, sodass die Butyl-Ketten in den Zwischenraum zwischen zwei A- bzw. B-Schichten zeigen, während die Methyl-Gruppen in Richtung der *a*-Achse ausgerichtet sind. Diese sehr gerichtete Anordnung der Kationen lässt sich durch schwache, nicht-klassische Wasserstoff-Brückenbindungen ($d(\text{C}(\text{H}) \cdots \text{Cl}) = 3.66 \text{ \AA}$) erklären, welche zwischen den Chlorido-Liganden der Clusteranionen und den $\cdots \text{N}-\text{C}(\text{H})-\text{N} \cdots$ -Protonen der Imidazolium-Ringe zu finden sind. Die in der Summenformel angegebenen zwei Äquivalente CH_3CN sind in Hohlräumen zu finden, wobei hier keine koordinativen Bindungen eingegangen werden. Die Hohlräume

sind, gegenüber literaturbekannten Gerüststrukturen, vernachlässigbar klein und für potentielle Anwendungen im Bereich der Gasspeicherung oder Katalyse ungeeignet. Die vergleichsweise schwachen Wechselwirkungen des Lösungsmittels mit dem Wirtsgitter führen weiterhin dazu, dass die Kristalle durch Verlust des co-kristallisierten CH_3CN sehr schnell 'altern'. Dadurch lässt sich für diese Gerüststruktur kein mit den Einkristalldaten übereinstimmendes Pulverdiagramm aufnehmen. Alle Versuche, die Probe auch pulverdiffraktometrisch genau zu charakterisieren, schlugen aufgrund des Lösemittelverlustes fehl. Dieser Effekt wurde bei optimierter Aufarbeitung noch verstärkt. Um das kristalline Produkt in reiner Form isolieren zu können, wurden die Kristalle mittels Ethanol von anhaftenden Ablagerungen und dem überschüssigen $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$ befreit. Während des Reinigungsschrittes kommt es zur Abgabe des Acetonitrils, detektierbar mithilfe von Elementaranalyse (gefundene Werte entsprechen der Kristallstruktur ohne die co-kristallisierten CH_3CN -Moleküle) und Einkristalldiffraktometrie. Hier zeigte sich für die Zellbestimmung äußerlich unversehrter Kristalle eine geringe Kristallinität im Beugungsbild sowie eine kleinere Elementarzelle bei gleicher Symmetrie. Der Unterschied beträgt ca. 300 \AA^3 in Bezug zur Elementarzelle der gemessenen Struktur. Eine reversible Acetonitril-Aufnahme aus der Gasphase in das Kristallgitter konnte hingegen nicht beobachtet werden. Zur weiteren Charakterisierung der Gerüstverbindung wurde ein IR(ATR)-Spektrum aufgenommen, dargestellt in Abbildung 3.45.

Die Lage der C-N-Schwingungsbande bei 2081 cm^{-1} ist im Vergleich zu der als Edukt eingesetzten Verbindung **1** um ca. 40 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. Dieser große Unterschied zeigt deutlich, welchen Einfluss die Koordination der Isothiocyanato-Liganden an die Lewis-sauren Cu(I)-Zentren auf die elektronische Situation der Liganden hat. Das d^{10} -Metallkation verschiebt die C-N-Streckschwingungsbande zu höheren Energien, wie es bei rein S-gebundenen NCS^- -Liganden der Fall ist [177].

Durch die Koordination des terminalen S-Atoms an das Cu(I)-Zentrum kommt es zu einer Schwächung der C-S-Bindung und einer daraus resultierenden Zunahme der Bindungsstärke der C-N-Dreifachbindung. Die Schwächung der C-S-Einfachbindung würde sich, wie in der Literatur mehrfach zu finden ist, auch anhand der C-S-Streckschwingungsbande durch eine Verschiebung hin zu kleineren Wellenzahlen erkennen lassen. Hier jedoch

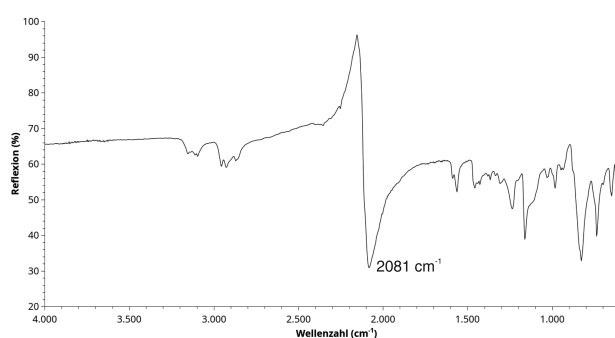
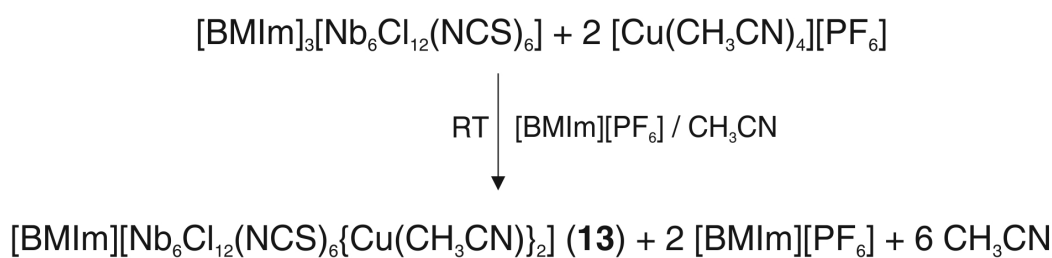


Abb. 3.45: IR(ATR)-Spektrum der Gerüstverbindung **12** im Bereich zwischen 550 und 4000 cm^{-1} . Der Zahlenwert entspricht dem Maximum der C-N-Streckschwingungsbande.

wird diese Bande im Bereich von ca. 800 cm^{-1} von den organischen Kationen überlagert. Im Raman-Spektrum erfolgte keine signifikante NCS-Schwingungsanregung, weshalb auf die Darstellung an dieser Stelle verzichtet wird. Zusammenfassend kann man für die Verbindung **12** festhalten, dass es sich um die erste Gerüststruktur auf Basis von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{4-}$ und Cu(I)-Komplekationen handelt. Das negativ geladene anionische Teilgitter wird hierbei durch die Anwesenheit der organischen [BMIm]-Kationen ausgeglichen. Diese sind im Zuge des diffusionsbasierten Reaktionsansatzes als Diffusionsbarriere in Form der Raumtemperatur Ionischen Flüssigkeit (RTIL) [BMIm][PF₆] eingebracht worden. Die Clusteranionen werden durch Koordination der terminalen S-Atome über die Cu(I)-Kationen dreidimensional verknüpft, wodurch sich eine nahezu unlösliche Verbindung hoher Kristallinität ergibt. Die zur Charakterisierung herangezogene IR-Spektroskopie hat den Effekt der Koordination an die Cu(I)-Zentren verdeutlicht. Dieser Einfluss wird im nächsten Kapitel im Vergleich mit Verbindung **13** diskutiert.

3.4.2 [BMIm][Nb₆Cl₁₂(NCS)₆{Cu(CH₃CN)}₂] (**13**)

Im Zuge der Kristallisation von Verbindung **12** wurde neben dem 16-CBE-Produkt eine weitere Clusterspezies identifiziert, welche Thema dieses Abschnittes sein soll. Durch oxidative Prozesse, welche durch die Kristallisation an Luft stattfanden, wurde in sehr geringer kristalliner Ausbeute die 15-CBE-analoge Verbindung **13** der im vorherigen Abschnitt diskutierten Gerüstverbindung erhalten. Durch gezielte Synthese unter Einsatz der oxidierten Clusterspezies **5** konnte die Netzwerkverbindung [BMIm][Nb₆Cl₁₂(NCS)₆{Cu(CH₃CN)}₂] in moderater Ausbeute erhalten werden. Die zugehörige Reaktion ist in Schema 3.14 gezeigt.



Schema 3.14: Syntheseroute für die Verbindung **13**.

Die bei der Kristallisation anfallenden schwarz-scheinenden Kristalle können auf mechanischem Weg von der Reaktionsmischung abgetrennt und durch Reinigung mit Ethanol isoliert werden. Man erhält ein einkristallines Clusterprodukt, welches sich für die Röntgendiffraktometrie eignet. Weiterhin wird die IR-Spektroskopie zur Charakterisierung herangezogen. Analytische Methoden, welche das Auflösen der Verbindung erfordern,

können auch hier aufgrund der zu geringen Löslichkeit der Gerüstverbindung nicht angewendet werden.

Tab. 3.3: Vergleich der Gerüstverbindungen **12** und **13**. Die Bindungslängen sind in Å angegeben, während die Winkel in ° und die IR-spektroskopisch bestimmten C-N-Streckschwingungen in cm^{-1} aufgeführt sind.

	12	13
Nb-Nb	2.9163(6)-2.9348(6)	2.9576(7)-2.9689(7)
Nb-N	2.209(4), 2.213(4), 2.225(4)	2.173(5), 2.180(5), 2.186(5)
N-C	1.148(6), 1.153(6), 1.160(6)	1.153(7), 1.156(7), 1.165(7)
C-S	1.634(5), 1.638(5)	1.623(6), 1.632(6)
\sphericalangle (Nb-N-C)	168.2(4), 169.4(4), 173.1(4)	152.5(5), 167.9(5), 168.4(5)
Cu-S	2.306(2), 2.366(2), 2.373(2)	2.299(2), 2.366(2), 2.394(3)
\sphericalangle (S-Cu-N(CCH ₃))	103.3(2), 106.9(2), 116.0(2)	104.8(2), 111.2(2), 114.2(2)
ν (N-C)	2081	2066

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 8.8591(4)$ Å, $b = 13.9346(5)$ Å, $c = 19.4040(8)$ Å, $\beta = 90.568(2)^\circ$ und $V = 2395.3(2)$ Å³. Bei Betrachtung der räumlichen Struktur wird deutlich, dass sich das Clusteranion nur in der Anzahl Cluster-basierter Elektronen von der im vorherigen Abschnitt diskutierten Verbindung **12** unterscheidet. Der Einfluss der Elektronenanzahl auf die relevanten Bindungslängen wurde in dieser Arbeit schon diskutiert (Verbindung **5**, Unterabschnitt 3.2.1), und so soll in Tabelle 3.3 lediglich eine Gegenüberstellung der Atomabstände erfolgen. Bei den Nb-Nb-Bindungslängen in Verbindung **12** findet man mit ca. 2.925 Å relativ kurze Abstände, wobei in Verbindung **13** diese Bindungen zu ca. 2.95 Å aufgeweitet sind. Dieser Trend wird bei Betrachtung der Nb-N-Kontakte umgekehrt gefunden, sodass in Verbindung **12** ca. 2.215 Å und in Verbindung **13** 2.18 Å als Nb-N-Kontakte bestimmt werden. Diese verkürzten Ligand-Metall-Bindungen und der Einfluss der Elektronenanzahl des Clusteranions werden bei Erläuterung der IR-Spektren näher erörtert. Sowohl die C-N- als auch die C-S-Bindungen liegen in Verbindung **12** und **13** in einem ähnlichen Bereich und lassen sich auch bei literaturbekannten Nb-Cluster-Isouthiocyanaten finden [99, 101, 151]. Die in der Tabelle 3.3 angegebenen Winkel für Nb-N-C machen deutlich, wie die Isothiocyanatoliganden am Cluster zu finden sind. Bei einem NCS⁻-Liganden der obigen Grenzformel in Abbildung 3.46 würde man eine lineare Koordination mit einem Anbindungswinkel Nb-N-C von 180° erwarten. Bei

einem Anbindungswinkel von 120° hingegen lässt sich die untere Grenzformel erwarten. Die Anbindung des Liganden ergibt sich für alle hier vorgestellten Cluster-Verbindungen immer im Bereich zwischen 120 und 180° und kann somit keiner Grenzformel eindeutig zugeordnet werden. Im Falle der Verbindung **13** ergibt sich ein Nb-N-C Winkel

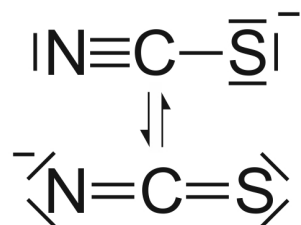


Abb. 3.46: Grenzformeln des NCS^- -Ions.

zu 152° , was im Gegensatz zu den zwei verbleibenden Winkeln von $167.9(5)^\circ$ und $168.4(5)^\circ$ einer recht starken Abwinkelung entspricht. Die starke Abwinkelung resultiert bei näherer Betrachtung in einem aufgeweiteten S-Cu-Abstand von $2.394(3) \text{ \AA}$ im Vergleich zu den zwei verbleibenden Cu-S-Abständen, die mit $2.299(2)$ und $2.366(2) \text{ \AA}$ angegeben werden können. Die Anbindung des NCS^- -Liganden an den Cluster und die resultierenden Winkel sind in der Einkristallstruktur weiterhin durch die räumliche Anordnung der Untereinheiten definiert und daher 'eingefroren'. In Lösung sind diese koordinativen Kontakte wesentlich flexibler und dynamischer in Bezug auf Bindungslängen und -winkel. Bis auf die genannten Unterschiede der Atomabstände und der Winkel sind die Clusteranionen aus Verbindung **12** (16-CBE) und **13** (15-CBE) sehr ähnlich und so verwundert es nicht, dass auch die räumliche Struktur signifikante Ähnlichkeiten aufweist. So wird das verbrückende Komplexkation in dieser Gerüststruktur in der gleichen tetraedrischen Koordinationsumgebung gefunden, einzig die Bindungslängen der koordinativen Kontakte weichen marginal von denen aus Verbindung **12** ab. Der Unterschied, der sich bei nahezu gleicher Koordination durch die unterschiedliche elektronische Situation ergibt, wird in den IR(ATR)-Spektren deutlich. Dazu sind in Abbildung 3.47 die IR-Spektren der beiden Verbindungen vergleichend dargestellt. Die C-N-Streckschwingung für die in diesem Abschnitt diskutierte Verbindung **13** findet man, wie in Tabelle 3.3 angegeben, bei ca. 2066 cm^{-1} als intensive, stark verbreiterte Bande. Im Vergleich mit der Präkursor-Verbindung **5** zeigt sich eine Verschiebung der C-N-Streckschwingungsbande hin zu höheren Wellenzahlen (Vgl. $\nu(\text{CN}) = 2066 \text{ cm}^{-1}$ versus $\nu(\text{CN}) = 2031 \text{ cm}^{-1}$ in Verbindung **5**). Ein ähnlicher Effekt wird auch bei den Verbindungen **12** und **1** beobachtet. Der IR-spektroskopische Vergleich der beiden Gerüstverbindungen **12** und **13** legt, aufgrund der sehr ähnlichen räumlichen Anordnung, die Vermutung nahe, dass die Differenz der Verschiebung von $\Delta = 15 \text{ cm}^{-1}$ auf die veränderte elektronische Situation am Cluster zurückzuführen ist. Die Verschiebung der C-N-Bande in Verbindung **13** zu niederen Wellenzahlen deutet darauf hin, dass die Kraftkonstante der Dreifachbindung durch die stärkere Anbindung an den 15-CBE-Clusterkern verringert wird. In den als Präkursoren eingesetzten Verbindungen **1** bzw. **5** ließ sich der Zusammenhang zwischen der Anzahl Cluster-basierter Elektronen und der Stärke der Nb-N-Bindung spektroskopisch nicht quantitativ belegen.

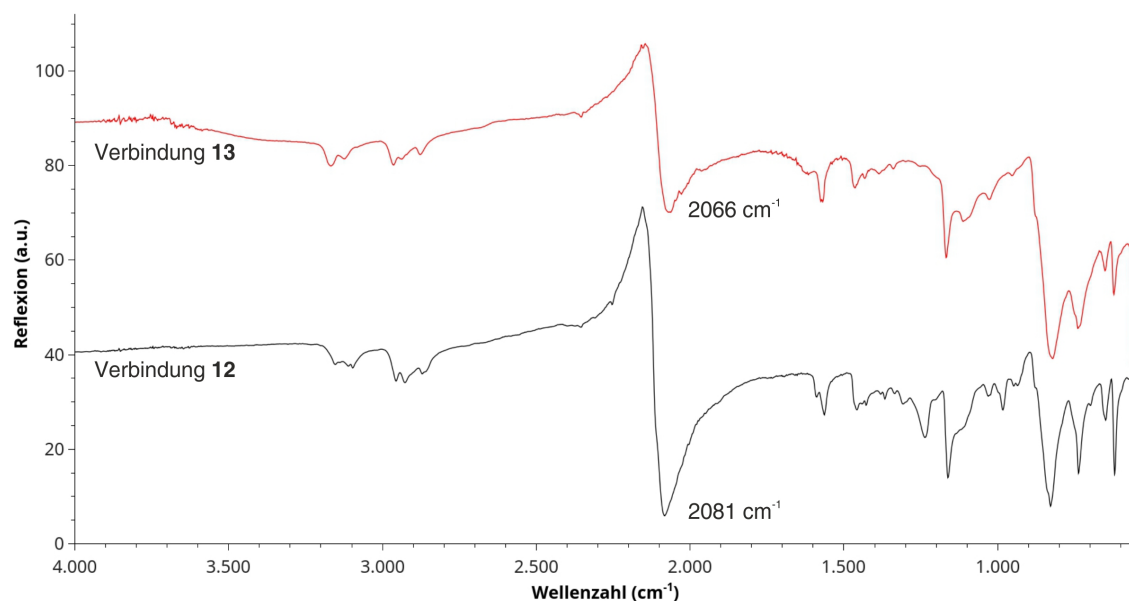


Abb. 3.47: Vergleichende Darstellung der IR(ATR)-Spektren von Verbindung **12** und **13**. Die Verschiebungen der C-N-Streckschwingungsbanden sind mit Zahlenwerten angegeben.

Durch die Fixierung der S-Atome an den Cu(I)-Zentren in Verbindung **12** und **13** ist diese Quantifizierung nun möglich. Obwohl der generelle Aufbau der beiden Verbindung **12** und **13** sehr ähnlich ist, zeigt die in diesem Abschnitt vorgestellte Gerüstverbindung doch eine Besonderheit, deren Darstellung in Abbildung 3.48 erfolgt. Dazu ist die räumliche Anordnung von vier Anionen gezeigt. Zunächst findet man die Nb-Cluster-Untereinheiten in alle drei Raumrichtungen von Cu(I)-Ionen verknüpft. In dieser Verbindung bilden sich jedoch im Gegensatz zu Verbindung **12** über die tetraedrischen Verknüpfungen Stränge von Clustereinheiten aus. Entlang der *a*-Achse werden zwischen den Clustern 18-gliedrige Ringe gefunden. Diese Ringe, geformt von vier Nb- und zwei Cu-Atomen sowie vier NCS⁻-Liganden, verknüpfen die Cluster parallel zur kristallographischen *a*-Achse zu einem Treppen-Motiv. Diese unendlich ausgedehnten Treppen werden nun über die verbleibenden NCS⁻-Liganden parallel zur *c*-Achse miteinander verknüpft. Bei genauer Betrachtung dieses ungewöhnlichen Strukturmotivs fällt auf, dass sich die Clusteranionen innerhalb eines Strangs sehr nahe kommen. Dazu sind in der Abbildung die van der Waals-Radien von sechs Chlorido-Liganden dargestellt. Dies soll verdeutlichen, dass die Cluster zwischen den äußeren Chlorido-Liganden einen Abstand von ca. 3.6 Å aufweisen, was in etwa der Summe der vdW-Radien zweier Chloride entspricht ($\sum r_{\text{vdW}}(2 \text{ Cl}^-) = 3.5 \text{ \AA}$). Theoretische Berechnungen, durchgeführt von Enric Canadell und Pere Alemany, zu Bandlücken und kooperativen Effekten zwischen den Clusteranionen in Verbindung **13** zeigen, dass durch die d¹⁰-Konfiguration des Cu(I)-Zentrums keine elektronische Kommunikation über die $\cdots\text{S-Cu-S}\cdots$ -Kontakte besteht [204]. Der angesprochene kurze Abstand der inneren Chlorido-Liganden führt hingegen

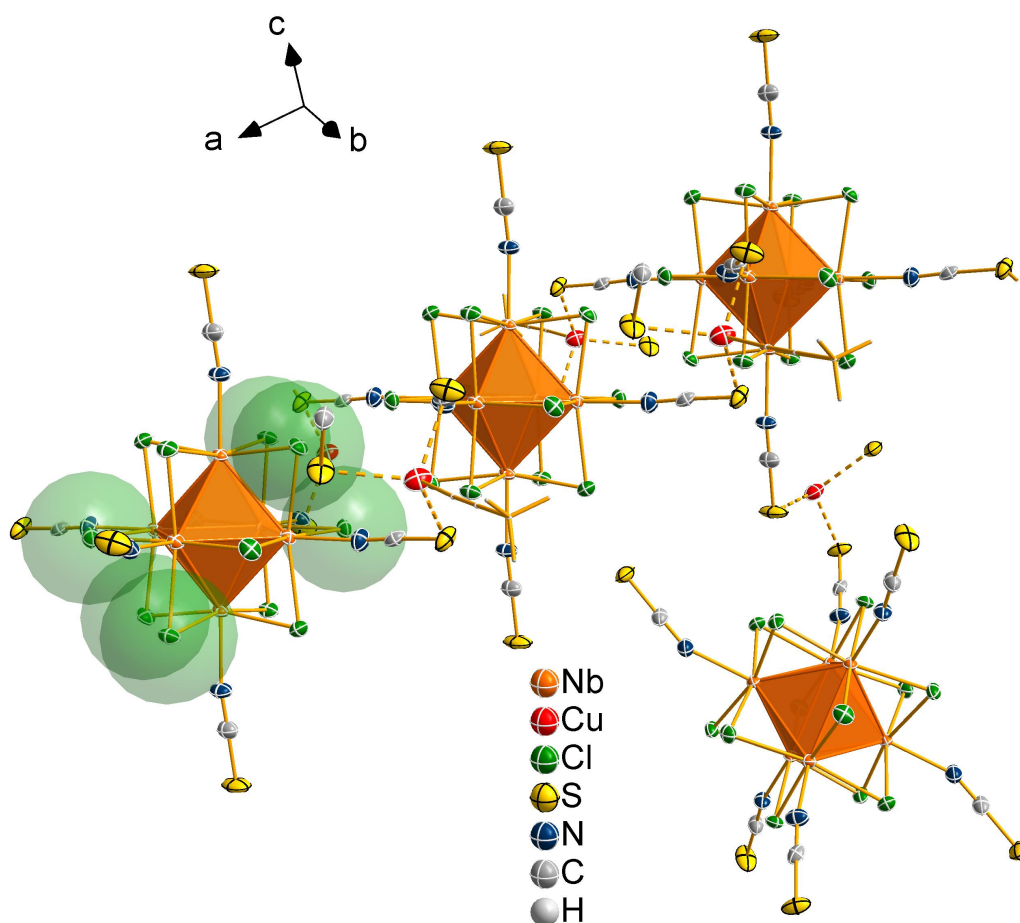


Abb. 3.48: Ausschnitt aus der räumlichen Struktur der Verbindung **13**. Die Darstellung erfolgt als ORTEP-Plot mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Die organischen Kationen wie auch einzelne innere Chlorido-Liganden sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

zu schwachen kooperativen Effekten zwischen den Anionen. Um die theoretischen Ergebnisse zu verifizieren, werden zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Dissertation Magnetmessungen von Verbindung **13** im Arbeitskreis von Prof. W. Bensch (Universität Kiel) durchgeführt. Abschließend zur strukturellen Beschreibung der Gerüstverbindung **13** soll die Situation am $[\text{BMIm}]^+$ -Kation beschrieben werden. Aus der Summenformel der Verbindung geht hervor, dass pro Formeleinheit eine einfache negative Ladung vorliegt. Die in der Struktur vorhandenen Hohlräume werden folglich von den Kationen besetzt, jedoch nicht in geordneter Form wie in Verbindung **12**, sondern fehlgeordnet. Hierzu ist in Abbildung 3.49 die Fehlordnung schematisch dargestellt. Die Kationenlage, auf der das Imidazolium-Kation zu finden ist, liegt direkt neben einer ausgezeichneten Lage mit Inversionssymmetrie. Dies führt dazu, dass die Verfeinerung des Kations unter Verwendung zweier Moleküle mit jeweils halber Besetzung erfolgen muss. Im Kristall findet man in jeder Zelle auf den Kationenlage das Kation entweder in der

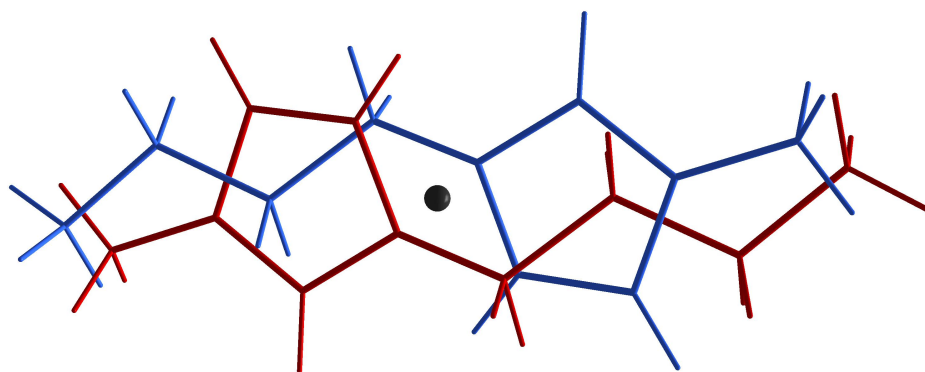


Abb. 3.49: Schematische Darstellung der Fehlordnung des organischen Imidazolium-Kations. Das Inversionszentrum ist zur Verdeutlichung als schwarzer Punkt dargestellt.

einen oder der anderen Orientierung. Die Ursachen der Fehlordnung liegen zum Einen in der asymmetrischen Natur des Kations, zum Anderen bei den relativ großen Hohlräumen. Es kommt in Verbindung **13** zu keinen H-Brückenbindungen zwischen dem anionischen Teilgitter und den Kationen, was als ein Hauptgrund für die Fehlordnung angesehen werden kann. Es wurden aus experimenteller Sicht Versuche unternommen, ein symmetrisches Kation in das Gerüst einzubringen. Die Isolierung einkristalliner Substanzen war bei diesen Ansätzen jedoch zu keiner Zeit möglich. Als abschließende Analytik wurde zur Überprüfung der Phasenreinheit des isolierten Produktes **13** ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen und eine Rietveld-Anpassung der Daten aus der Einkristallstrukturanalyse durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.50 dargestellt. Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass sich die Einkristalldaten gut auf das gemessene Pulverdiffraktogramm anpassen lassen. Die gemessenen und theoretischen Reflex-Profile zeigen nur geringe Abweichungen, vermutlich hervorgerufen durch ein inhomogenes Kristallit-Gemenge. Sofern die Verteilung der Kristallit-Größe zu breit wird, kommt es zu Reflexverbreiterung und -asymmetrie. Dadurch können gegenüber dem theoretischen Diagramm sowohl positive als auch negative Differenzen entstehen, die unter dem Diagramm mit angegeben sind. Generell lässt sich anhand der Rietveld-Anpassung aussagen, dass es kaum kristalline Verunreinigungen gibt. Einzig auf einen Reflex passt die Anpassung der Einkristalldaten nicht. Dieser findet sich im Bereich niedriger 2θ Winkel zwischen zwei intensiven Reflexen der Zielverbindung. Das für den Reflex verantwortliche Nebenprodukt konnte nicht identifiziert werden. Mögliche Verunreinigungen sind elementares Kupfer oder auch anorganische Salze. Da der Reflex jedoch unterhalb von 10° in 2θ auftritt, ist von einer Verbindung mit großer Einheitszelle auszugehen. Neben den kristalline Verunreinigungen können vor allem amorphe Nebenprodukte auf die Reinheit des Clusterproduktes Einfluss nehmen. Für diese Art von Verunreinigungen ist die Pulverdiffraktometrie jedoch ungeeignet.

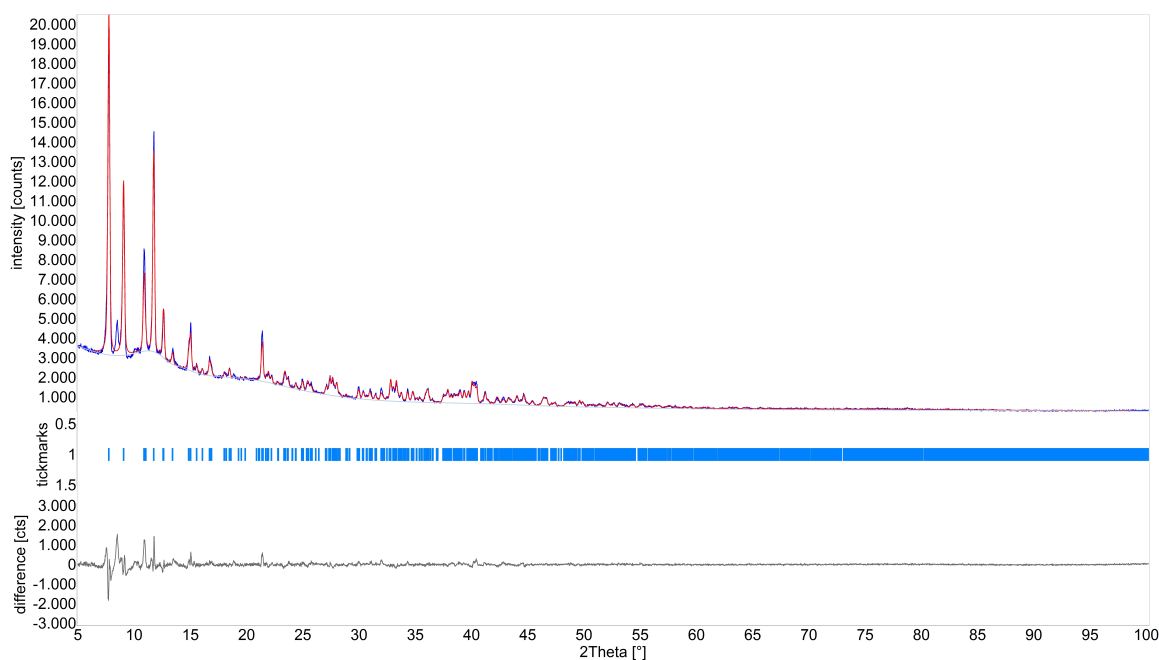
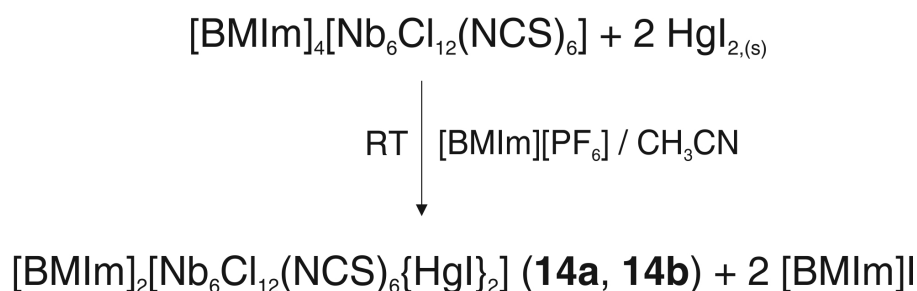


Abb. 3.50: PXR-Diagramm (blaue Linie) von Verbindung **13**. Die Rietveld-Anpassung der Einkristalldaten (rote Linie) sowie die Differenz ist mit angegeben.

Die Verbindung **13**, als 15-CBE-Analogon zu Verbindung **12** anzusehen, zeichnet sich zusammenfassend sowohl durch eine hohe Kristallinität als auch durch einen interessanten räumlichen Aufbau aus. Die Einkristallstrukturanalytik zeigt Clusterstränge, in denen sich durch kurze Cl-Cl-Kontakte möglicherweise elektronisch-kooperative Effekte ergeben. Theoretische und experimentelle Untersuchungen laufen zum Zeitpunkt der Anfertigung dieser Arbeit in den Laboratorien verschiedener Kooperationspartner. Anhand der IR(ATR)-Schwingungsspektren konnte in Bezug zur strukturell sehr ähnlichen Verbindung **12** der Einfluss der Elektronenzahl im Clusteranion auf die Bindungsstärke zu den Isothiocyanato-Liganden herausgestellt und verglichen werden.

3.4.3 [BMIm]₂[Nb₆Cl₁₂(NCS)₆{HgI}₂] (**14a**, triklin); (**14b**, trigonal)

Die in diesem Abschnitt vorgestellte Clusterverbindung der Summenformel [BMIm]₂[Nb₆Cl₁₂(NCS)₆{HgI}₂] (**14**) ist, wie die im vorigen Abschnitt diskutierte Struktur, eine sehr schwerlösliche Gerüstverbindung auf Grundlage Hg(II)-verknüpfter Nb-Clustereinheiten. Verbindung **14a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 11.5924(4) \text{ \AA}$, $b = 13.30161(6) \text{ \AA}$, $c = 18.5521(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.740(2)^\circ$, $\beta = 90.750(2)^\circ$, $\gamma = 94.241(2)^\circ$ und $V = 2852.3(2) \text{ \AA}^3$ in Form sehr kleiner Plättchen. Zur Einkristallstrukturbestimmung geeignete Kristalle werden durch Fest-Flüssig-Diffusion mehrerer Komponenten erhalten (siehe dazu Schema 3.15).



Schema 3.15: Synthese der Gerüstverbindung **14** (**14a**, **14b**).

Neben dem bereits mehrfach beschriebenen Clusteredukt $[\text{BMIm}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ (**1**), gelöst in Acetonitril, kam bei der Synthese das HgI_2 als Übergangsmetallionen-Quelle zum Einsatz. Dieses leuchtend-orangefarbene Pulver zeichnet sich durch eine sehr geringe Löslichkeit in vielen organischen Solventien aus. Lediglich N-Donoren lösen das HgI_2 auf, indem die Koordinationssphäre des Hg(II) unter Bildung eines Lösungsmitteladduktes (tetraedrische Anordnung am Hg(II) -Zentrum) im Feststoff aufgebrochen wird. So ist zum Beispiel die Verbindung $\text{HgI}_2(\text{Pyridin})_2$ vielfach untersucht worden [205, 206]. Nach mehreren erfolglosen Versuchen der Umsetzung des genannten $\text{HgI}_2(\text{Pyridin})_2$ mit dem Nb-Clusteredukt wurde deutlich, dass das Pyridin als N-Donor zu stark an das Übergangsmetallzentrum gebunden ist und keine Dissoziation unter den gegebenen Bedingungen erfolgt. Bei vielen anderen Hg(II) -Quellen, welche im Laufe dieser Arbeit untersucht wurden, zeigte sich zumeist nach kurzer Zeit das Ausfallen von schwerlöslichem $\text{Hg}(\text{NCS})_2$. Im Falle des angesprochenen HgI_2 -Pyridinaddukts erfolgte jedoch keine Fällung des Nebenproduktes, was die Annahme zulässt, dass das Pyridin zu stark gebunden ist. Die schwächer gebundenen Nitrile dieses Salzes waren nach ersten Vorversuchen vielversprechender, wobei generell nur eine mäßige Löslichkeit des HgI_2 in den untersuchten Nitrilen (Aceto-, Phenylaceto- und Propionitril) zu beobachten war. Bei den Umsetzungen zeigte sich, dass nur aus einer gesättigten Lösung des Phenylacetonitril (auch Benzylcyanid, BzCN) einkristallines Material isoliert werden konnte. Die Formel $\text{HgI}_2(\text{BzCN})_2$ impliziert hypothetisch eine tetraedrische Koordination zweier Moleküle des Lösungsmittels an die HgI_2 -Einheit, jedoch ist im Gegensatz zum Pyridinaddukt kein struktureller Beweis in der Literatur zu finden. Daher kann die Analogie zum Pyridinaddukt nur vermutet aber nicht bewiesen werden. Neben der Flüssig-Flüssig-Diffusion unter Verwendung einer gesättigten Lösung von HgI_2 in BzCN konnte durch die Fest-Flüssig-Diffusion unter Vorlage des festen HgI_2 ebenfalls die Verbindung **14a** neben einer weiteren Clusterphase **14b** dargestellt werden. Hierbei handelt es sich ebenfalls um die anionische Einheit $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6\{\text{HgI}\}_{6/3}]^{2-}$, jedoch kristallisiert **14b** im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $R\bar{3}$. Aufgrund meroe-

drischer Verzwilligung und sich daraus ergebender kristallographischer Probleme wird **14b** nur als Nebenprodukt der Synthese von Verbindung **14a** erwähnt. Für die Fest-Flüssig-Diffusion wurde das HgI_2 zunächst aus Benzylcyanid umkristallisiert, wodurch ein hochkristalliner Feststoff erhalten werden konnte. Die Verwendung dieses hochkristallinen HgI_2 ist von enormer Bedeutung für die Kristallinität der Clusterprodukte **14a** und **14b**, da bei Verwendung des mikrokristallinen, handelsüblichen HgI_2 nur mikrokristallines Clustermaterial erhalten werden konnte. Der Grund für diesen Umstand könnte an der Konzentration der Hg(II) -Spezies liegen. Wie in Schema 3.15 zu erkennen ist, wird das HgI_2 mit $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$ überschichtet, gefolgt von dem Clusterpräkursor **1** als CH_3CN -Lösung. Nach mehreren Tagen ist die Lösung vollkommen farblos und an der Oberfläche des HgI_2 kristallisieren die beiden Verbindung **14a** und **14b** aus. Durch den Einsatz des kristallinen Materials bilden sich wesentlich größere Kristalle, die

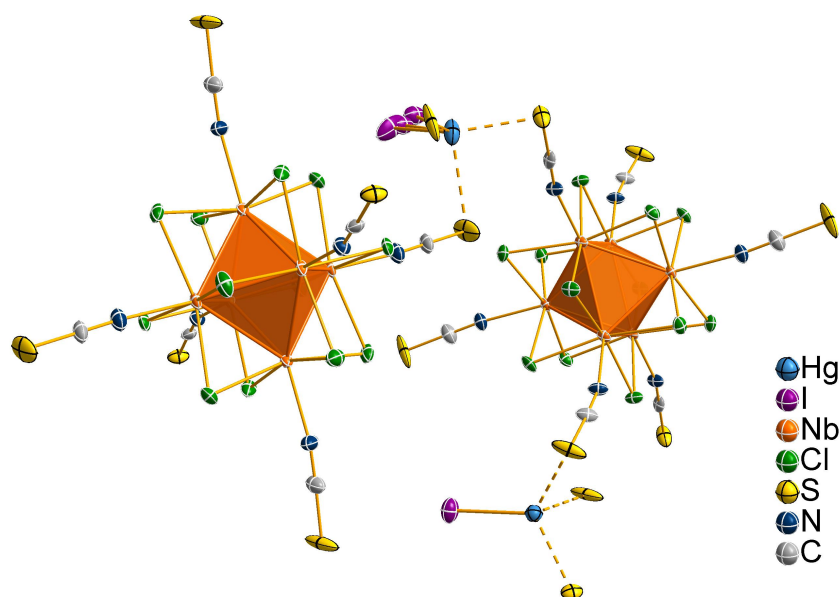


Abb. 3.51: ORTEP-Darstellung des anionischen Teilgitters in der Gerüstverbindung **14a**. Auf die Darstellung der organischen Kationen wurde der Übersichtlichkeit wegen verzichtet. Bei einem der $\{\text{HgI}\}^+$ -Kationen kommt es zu einer Fehlordnung der Iodido-Liganden. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K.

durch die hohe Kristallinität zur Einkristallstrukturbestimmung herangezogen werden können. Für **14a** ist in Abbildung 3.51 ein Ausschnitt des anionischen Teilgitters dargestellt. Die Abbildung zeigt zwei Cluster-Untereinheiten und zwei symmetrieunabhängige verknüpfende $\{\text{HgI}\}^+$ -Komplexe. Auf die Darstellung der organischen $[\text{BMIm}]^+$ -Kationen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. In dieser Verbindung liegen die Nb-Nb-Abstände zwischen 2.9090(9) und 2.9253(9) Å, also im erwarteten Bereich für 16 CBE. Auch die Nb-N-Abstände entsprechen mit 2.214(7) - 2.239(7) Å den Erwartungen. Die strukturellen Besonderheiten dieser Clusterverbindung eröffnen

sich bei Betrachtung der Koordinationsumgebung der verknüpfenden Komplexkationen. Wie in der obigen Darstellung 3.51 zu erkennen ist, findet man ein Komplexkation mit wohldefiniertem thermischen Ellipsoid des Iodido-Liganden, während das zweite symmetrieunabhängige verbrückende Kation eine Fehlordnung des Γ -Ions über drei Lagen aufweist. Für die nicht fehlgeordnete $\{\text{HgI}\}^+$ -Einheit ist in Abbildung 3.52 das verzerrte Koordinationspolyeder illustriert sowie die wichtigsten Bindungslängen angegeben.

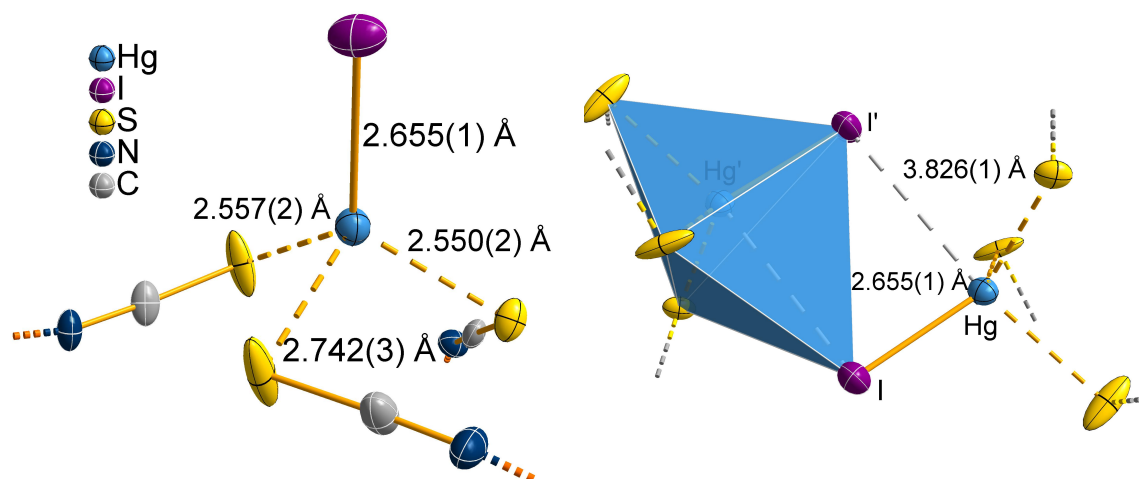


Abb. 3.52: Darstellungen der verbrückenden Untereinheit in Verbindung **14a**. links: Die primäre Koordinationsumgebung des Hg(II)-Zentrums mit den wichtigsten Bindungslängen in Å. rechts: Verzerrtes Koordinationspolyeder der erweiterten Koordinationssphäre am Hg(II).

Im linken Teil der Darstellung ist das $\{\text{HgI}\}^+$ -Komplexkation und die Koordination an die terminalen S-Atome der Clustereinheiten zu erkennen. Die Grundfläche des Tetraeders bilden die drei S-Atome, wobei die Betrachtung der Bindungslängen sehr schnell darauf schließen lässt, dass eine starke Verzerrung vorliegt. Zwei der drei Hg-S-Kontakte sind mit 2.550(2) bzw. 2.557(2) Å angegeben, während eine Hg-S-Bindung mit 2.742(3) Å deutlich verlängert ist. Vergleicht man diese Atomabstände nun mit Literaturwerten, so fällt zunächst auf, dass es relativ wenige strukturell charakterisierte thiocyanathaltige Quecksilberverbindungen gibt. Die meisten beinhalten ein anionisches Hg(II)-Komplexfragment, so z.B. $\text{K}[\text{Hg}(\text{NCS})_3]$ [207]. In dieser Verbindung finden sich mehrere Hg-S-Kontakte, von denen die kürzesten mit 2.415 bzw. 2.455 Å angegeben werden. Die in der Verbindung vorliegenden größeren Hg-S-Abstände sind wahrscheinlich durch die Koordination der NCS^- -Liganden an die Clustereinheiten und die veränderte chemische Natur am Hg(II)-Zentrum hervorgerufen. In der angegebenen Referenzverbindung findet man eine verzerrt-oktaedrische Umgebung, in der das Hg(II) nur durch S-Atome koordiniert wird. In der diskutierten Verbindung **14a** hingegen findet man eine verzerrt tetraedrische Umgebung mit nur drei S-Donoren. Dieser Einfluss der Koordinationssphäre wurde schon zu einem früheren Zeitpunkt diskutiert und soll

somit hier nicht weiter vertieft werden. Die in Verbindung **14a** als ungewöhnlich lang anzusehenden dritte Hg-S-Bindungslänge von $d = 2.742(3) \text{ \AA}$ lässt sich nur erklären, wenn man die erweiterte Koordinationssphäre des Hg(II)-Zentrums näher betrachtet. Dazu ist in Abbildung 3.52 im rechten Teil die Koordination erweitert worden. Die zwei dargestellten Hg(II)-Zentren sind kristallographisch identisch und somit symmetrieezeugt. Es lässt sich bei genauerer Betrachtung feststellen, dass die HgI-Einheiten sich mit einem Hg-Hg-Abstand von $4.715(9) \text{ \AA}$ relativ nahe kommen. Zum Vergleich wird das HgI_2 im Festkörper herangezogen. Hier liegt der Hg-Hg-Abstand bei 4.41 \AA , während die Hg-I-Bindungslängen mit 2.78 \AA vorliegen [207].

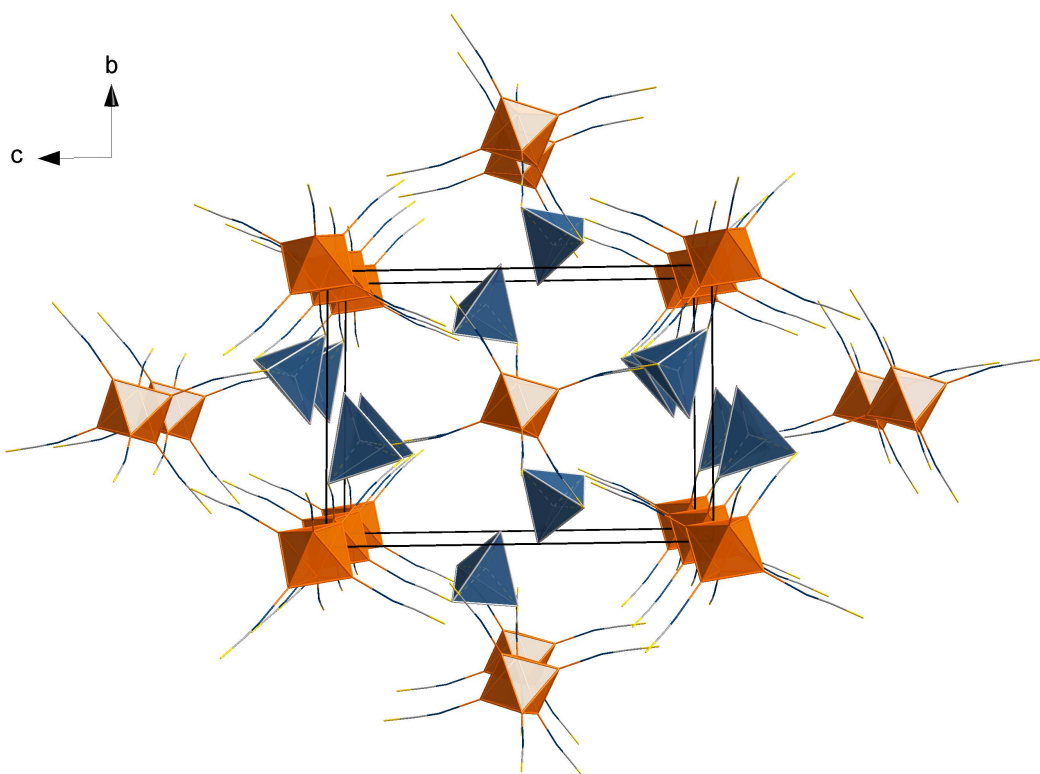


Abb. 3.53: Zellansicht der Struktur in Verbindung **14a**. Die inneren Chloride sowie die organischen Kationen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die blauen Polyeder illustrieren die Umgebung am Hg(II)-Zentrum.

Während der Metall-Metall-Abstand etwas größer ist, findet man einen verkürzten kovalenten Hg-I-Abstand. Die Kristallisation der Gerüstverbindung wird anscheinend dadurch begünstigt, dass es zu einer flexiblen Koordinationsumgebung um das Hg(II) kommen kann. So ergibt sich unter Berücksichtigung der schwachen Wechselwirkung des Hg(II) mit dem symmetrieezeugten Iodido-Liganden I^- eine verzerrt trigonalbipyramidale Koordinationsumgebung, angedeutet durch den illustrierten Polyeder. Die trigonale Grundfläche bilden demnach das Hg(II)-Zentrum, der kovalent-gebundene Iodido-Ligand sowie die S-Atome mit den kürzeren Hg-S-Kontakten. Die Spitzen des

Polyeders bilden das mit größerem Abstand gebundene S-Atom sowie der schwachkoordinierende Iodido-Ligand. Die Ausrichtung dieser $\{\text{HgI}\}^+$ -Kationen zueinander lässt sich zudem in der Zellansicht der Struktur wiederfinden. Die blau dargestellten Tetraeder deuten in der Zellansicht die Hg(II) -Komplekkationen an. In Richtung der kristallographischen a -Achse ordnen sich die Kationen an den Flächen der Einheitszelle so an, dass die gezeigten Hg(II) -Polyeder (Vgl. Abbildung 3.52, rechts) symmetrieezeugt entstehen. In Verbindung **14b** findet man im Festkörper eine vollkommen andere Situation. Die Hg(II) -Zentren in der trigonalen Modifikation liegen mit $d(\text{Hg-Hg}) = 9.875(3) \text{ \AA}$ sehr weit auseinander. Die Anordnung ist in 3.54 dargestellt.

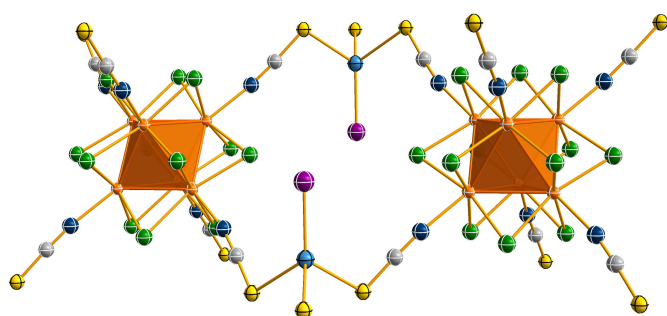


Abb. 3.54: Verknüpfung der Clustereinheiten in Verbindung **14b**.

Die Iodido-Liganden finden sich in dem Nebenprodukt **14b** auf einer speziellen Lage, bedingt durch die hohe Symmetrie im trigonalen Kristallsystem. Die zu erwartende Dreizähligkeit findet sich bei den terminalen S-Atomen wieder. Die dreizählige Achse verläuft durch die Hg-I-Bindung und führt zu einem symmetrieezeugten Tetraeder um das Hg(II) -Zentrum. Die weitere

Anordnung im Festkörper erfolgt sehr hochsymmetrisch. Nach den kristallographisch bestimmten Nb-Nb- und Nb-N-Abständen ergibt sich auch hier das 16-CBE-Clusteranion bekannter Zusammensetzung, jedoch lässt sich durch kristallographische Probleme keine Kationenlage verfeinern. Die Verbindungen **14a** und **14b** treten auf dem beschriebenen Syntheseweg immer als Phasengemisch auf, was anhand des folgenden Pulverdiffraktogramms ersichtlich ist. Die Abbildung zeigt das Ergebnis der pulverdiffraktometrischen Untersuchung eines Reaktionsproduktes, aus dem sowohl Verbindung **14a** als auch **14b** per Zellbestimmung (Einkristalldiffraktometrie) nachgewiesen werden konnten. Die Probe wurde gründlich gemörsert und als Flachpräparat im Bereich zwischen 5 und 100° in 2θ vermessen. Die aus den Einkristalldaten simulierten Reflexmuster lassen sich mit dem gemessenen Pulverdiagramm vergleichen. Es kann anhand des Diffraktogramms eindeutig bestimmt werden, dass die zwei einkristallinen Phasen **14a** und **14b** auch im Pulver vorliegen. Im Bereich kleiner 2θ -Winkel werden für die jeweilige Phase spezifische Reflexe beobachtet. Aufgrund der schlechten Qualität des gemessenen Pulverdiffraktogramms lässt sich an dieser Stelle jedoch keine Phasenanalyse mithilfe der Rietveld-Anpassung durchführen. Zur abschließenden Charakterisierung wurde von dem Phasengemisch ein IR(ATR)-Spektrum aufgenommen, um den Einfluss der

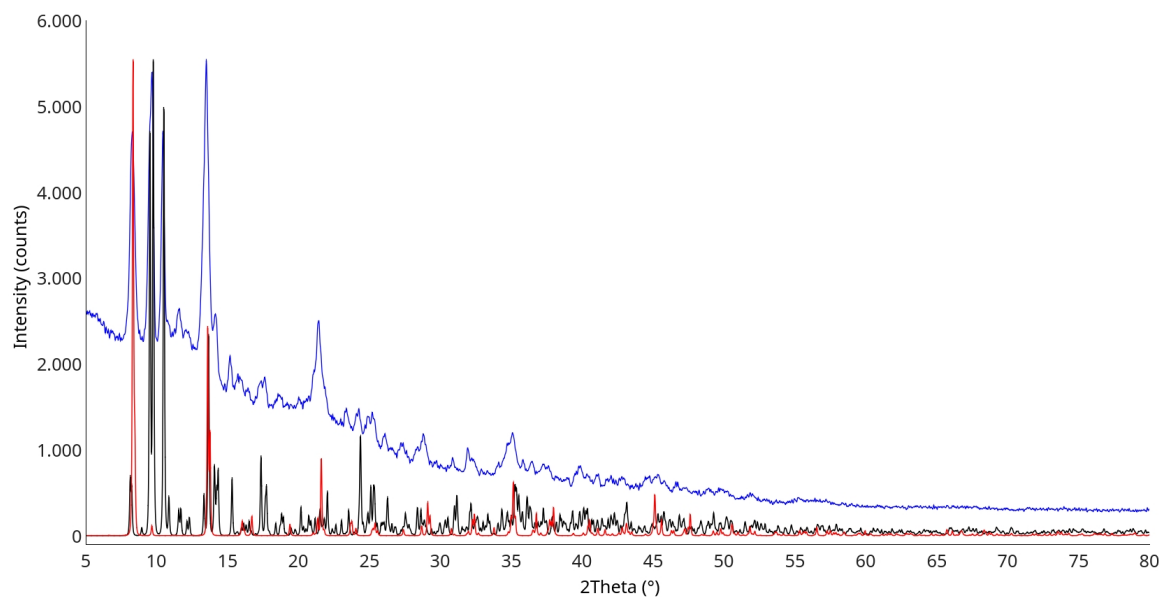


Abb. 3.55: Pulverdiagramm des Reaktionsproduktes **14** im 2θ -Bereich zwischen 5° und 80° . Die blaue Linie repräsentiert das gemessene Diagramm. Die schwarze Linie zeigt die theoretische Pulverdiagramm von **14a**, während die rote Linie das theoretische Reflexmuster der zweiten Phase **14b** darstellt.

Koordination der Hg(II)-Kationen an die terminalen S-Atome zu quantifizieren. Die in Abbildung 3.56 dargestellte sehr breite Bande der asymmetrischen C-N-Streckschwingung der NCS⁻-Liganden in Verbindung **14** hat ihr Maximum bei 2106 cm^{-1} , was einer starken Verschiebung zu höheren Wellenzahlen gegenüber dem Edukt **1** entspricht. Als Referenzverbindung wird $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ mit $\nu(\text{CN}) = 2134\text{ cm}^{-1}$ herangezogen [177]. Die Verschiebungen liegen in einem ähnlichen Bereich. Da die NCS⁻-Liganden in Verbindung **14** jedoch Nb-NCS \cdots Hg gebunden sind, wird die C-N-Streckschwingungsbande nicht so stark zu höheren Wellenzahlen verschoben wie in der Referenzverbindung, in der ausschließlich Hg-S-Kontakte vorliegen. Die Koordination an die sehr thiophilen und stark polarisierenden Hg(II)-Ionen wirkt sich sehr stark auf die Verschiebung der charakteristischen Bande aus. Mit einer Differenz von $\Delta = 60\text{ cm}^{-1}$ führt die Koordination der terminalen S-Atome an die $\{\text{HgI}\}^+$ -Komplekkationen zu einer starken Schwächung der C-S-Bindung, was wiederum die Stärkung der C-N-Dreifachbindung bewirkt. Neben der beobachteten Verschiebung von $\nu(\text{C-N})$ -Bande würde sich ohne Überlagerung der Kationenschwingungen für die C-S-Streckschwingungsbande eine starke Verschiebung in Richtung niedrigerer Wellenzahlen ergeben. Das gezeigte Spektrum wurde von einer Phasenmischung der triklinen und trigonalen Variante angefertigt. Durch die äquivalenten verbrückenden Einheiten ergibt sich nur eine beobachtbare C-N-Valenzschwingung. Auch lässt sich in diesem IR-Spektrum, wie auch in einigen

anderen IR-Spektren in dieser Arbeit, eine sehr starke Reflexion bei über 2100 cm^{-1} als Flanke der C-N-Bande beobachten. Dies kommt häufig bei der ATR-Vermessung von Feststoffen vor, da diese durch hohe Kristallinität die IR-Strahlung nicht abschwächen sondern durch Reflexion die Strahlung 'verstärken'.

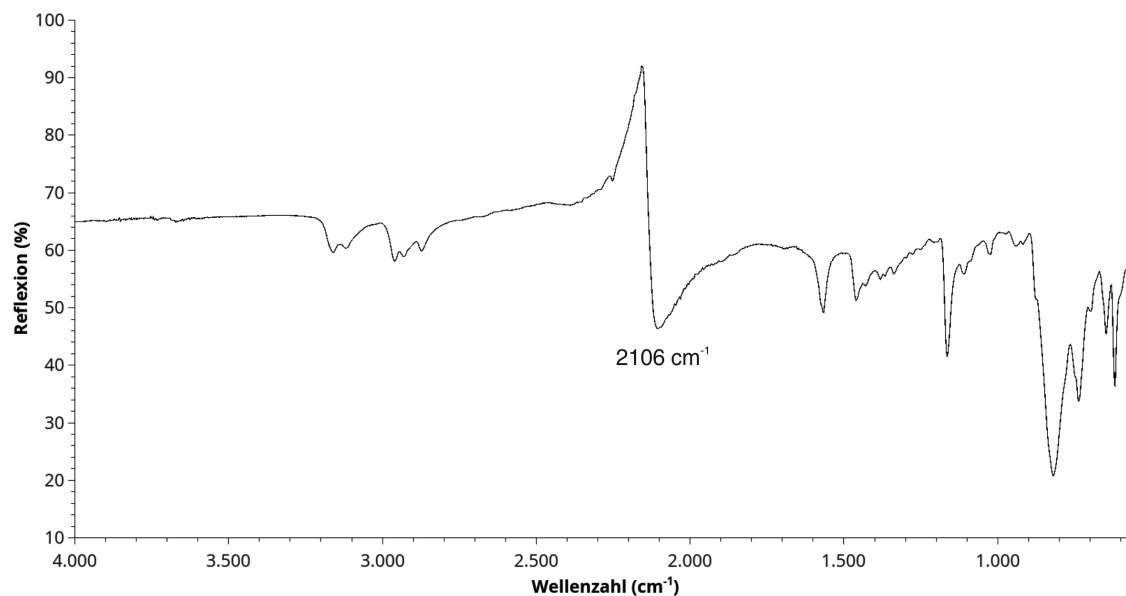


Abb. 3.56: IR(ATR)-Spektrum des Reaktionsgemisches **14**.

Zusammenfassend kann für Verbindung **14** festgehalten werden, dass es sich um eine äußerst interessante Gerüstverbindung handelt, in der die ungewöhnlichen Komplexkationen $\{\text{HgI}\}^+$ als verbrückende Elemente zwischen den 16-CBE-Clusteranionen fungieren. Dabei kommt es in der triklinen Modifikation **14a** zu kurzen Hg-Hg-Kontakten ($d(\text{Hg-Hg}) = 4.715(9)\text{ \AA}$) zwischen symmetrie-erzeugten $\{\text{HgI}\}^+$ -Kationen. Die Ausrichtung der Komplexkationen zueinander lässt sich auch anhand der Hg-S-Bindungen nachvollziehen, sodass die Ausbildung dieses Strukturelementes als Triebkraft für die Kristallisation in $P\bar{1}$ angesehen werden kann. Neben dieser Modifikation konnte eine rudimentäre Struktur einer trigonalen Variante (**14b**) als zweite Phase erhalten werden. Hier kommt es zu einer höhersymmetrischen Anordnung der Komplexkationen, wenngleich die angesprochenen kurzen Hg-Hg-Abstände nicht mehr zu finden sind. Durch meroedrische Verzwilligung kann diese Struktur jedoch nicht hinreichend verfeinert werden, sodass lediglich die Identifizierung über die Pulverdiffraktometrie erfolgt. Im IR-Spektrum ließ sich der Einfluss der Koordination der S-Atome an die Hg-Zentren deutlich sehen und mit der Literatur vergleichen. Durch die hohe Affinität des Hg(II) zu terminalen S-Atomen kommt es bei verschiedenen Reaktionsansätzen häufig zur Bildung schwerlöslicher Hg(II)-Salze, wobei dann keine Clusterphase mehr beobachtet wird. Daher sind **14a** bzw. **14b** als bisher einzige Vertreter Hg(II)-verbrückter $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{n-}$ -Einheiten anzusehen.

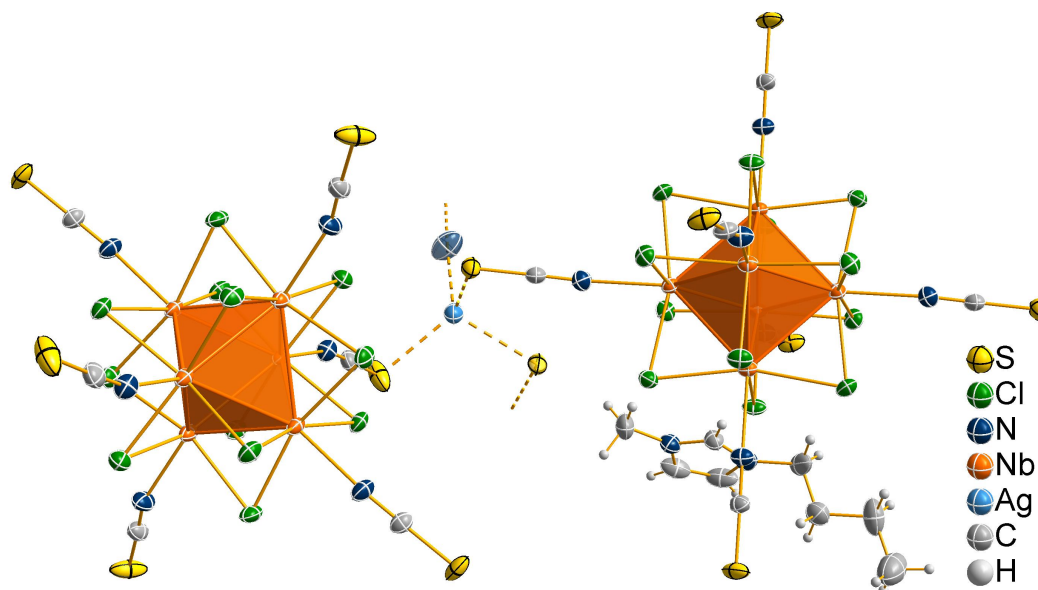


Abb. 3.57: ORTEP-Plot der strukturgebenden Untereinheiten in Verbindung **15**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 103 K.

Aufgrund der sehr großen Zelle und der sich daraus ergebenden acht Formeleinheiten pro Elementarzelle ist in Abbildung 3.58 nur ein Ausschnitt der Zelle angegeben. Die in Verbindung **15** gefundenen Nb-Clusteranionen zeigen hinsichtlich der Nb-Nb-Abstände einen weiten Bereich von 2.9097(6) bis 2.9360(5) Å, wobei alle Atomabstände im Bereich eines 16-CBE-Clusteranions liegen. Auch die Nb-N-Atomabstände rangieren mit 2.196(4) - 2.230(4) Å in einem üblichen Bereich für die 16-Elektronen-Komplexe. Die Verbrückung der Anionen zeigt sich in dieser Verbindung als sehr interessant, da sie über ein dinukleares Ag(I)-Komplexkation erfolgt. In dieser verbrückenden Untereinheit findet man ein zusätzliches Isothiocyanato-Anion, welches als μ_2 -Ligand zwischen den Ag(I)-Kationen lokalisiert ist. Dazu ist in Abbildung 3.58 die genaue Koordinationsumgebung des Kations gezeigt. Durch die Verknüpfung zweier Ag(I)-Kationen über ein NCS^- ergibt sich für das Komplexkation, dass es zwei verschiedene Ag(I)-Kationen enthalten muss. Es kommt in beiden Fällen, wie in der Abbildung zu erkennen ist, zur Ausbildung einer tetraedrischen Koordinationsumgebung. Im Fall von Ag1 ergibt sich jedoch eine homoleptische Koordination von vier terminalen S-Atomen, wohingegen das Ag2 an drei S-Atome und ein N-Atom des μ_2 -Liganden koordiniert. Dadurch ergeben sich unterschiedliche Geometrien an den Kationen. Die vier Ag1-S-Bindungen wurden zu 2.491(2), 2.515(2) (verbrückendes NCS^-), 2.563(2) und 2.694(2) Å bestimmt. Im Vergleich zu den Bindungslängen in der einfachsten Referenz-Verbindung AgNCS [209] liegen die Ag-S-Kontakte in einem relativ kleinen Bereich vor. In der angegebenen Referenz wurde die α -Modifikation des AgNCS mittels Neutronen-Pulverdiffraktometrie in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. In der genannten Modifikation werden

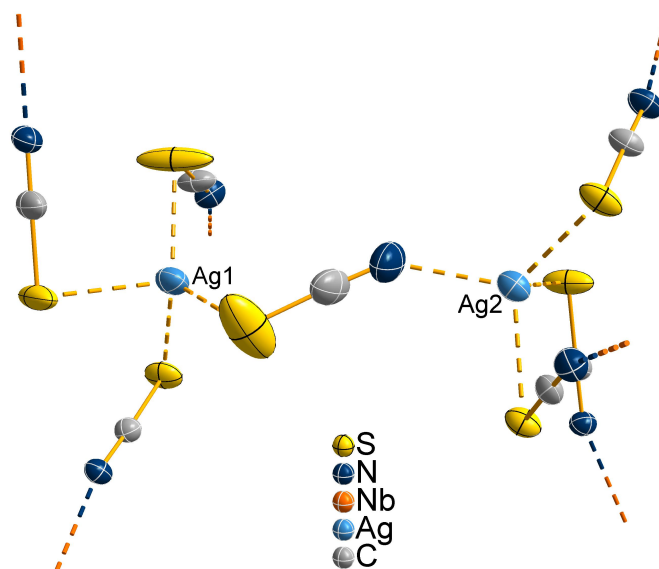


Abb. 3.58: ORTEP-Plot der verbrückenden Untereinheit in Verbindung **15**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 103 K. Die nächsten Bindungen sind mit gestrichelten Linien angedeutet.

die Ag(I)-Kationen verzerrt oktaedrisch von drei $-\text{SCN}-$ und einem $-\text{NCS}$ koordiniert. Die bei 100 K bestimmten Bindungslängen liegen bei 2.423(7), 2.766(7) und 2.957(7) Å, wobei der Ag-N-Abstand mit 2.153(4) Å angegeben ist. Der letztgenannte Atomabstand ist bei Betrachtung des Ag2-Kations relevant, da sich hier eine heteroleptische, verzerrt-tetraedrische Umgebung findet. Mit 2.537(2), 2.572(2) und 2.608(2) Å liegen hier drei relativ ähnliche Ag-S-Kontakte wie bei Ag1 vor, während der Ag-N-Abstand mit 2.280(5) Å gegenüber der Referenzverbindung um mehr als 0.1 Å aufgeweitet ist. Die am Cluster koordinierten Isothiocyanato-Liganden koordinieren mit einem C-S-Ag-Winkel im Bereich von 89.2(2) bis 98.0(2)° an die verbrückenden Kationen, wobei der $\sphericalangle(\text{C-S-Ag})$ des verbrückten NCS 104.7(2)° beträgt. Dem gegenüber steht ein $\sphericalangle(\text{C-N-Ag})$ von 143.1°, was durchaus im erwarteten Bereich liegt. Die sich durch die Ausbildung des Komplexkations ergebende räumliche Ausdehnung ist in der Zellansicht in Abbildung 3.59 zu sehen. Die Ansicht entlang der kristallographischen b -Achse zeigt, wie sich die Clusteranionen in der Elementarzelle anordnen. In der Darstellung finden sich insgesamt 27 Anionen auf den Ecken, Kanten und Flächen der Zelle sowie im Zentrum. Zwischen den Anionen finden sich die beschriebenen Komplexkationen, wobei von jedem Kation insgesamt sechs Clusteranionen verknüpft werden. Dieser als sehr hoch anzusehende Grad der Verknüpfung wird in keiner anderen in dieser Arbeit vorgestellten Gerüstverbindung erzielt. Da pro vierfach negativ geladenem Clusteranion in der Summe nur ein einfach geladenes Komplexkation resultiert, wird in der Summe pro Formeleinheit eine dreifach negativ geladene $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6\{\text{Ag}_2(\mu_2-\text{NCS})\}]^{3-}$ -Einheit erhalten. In der

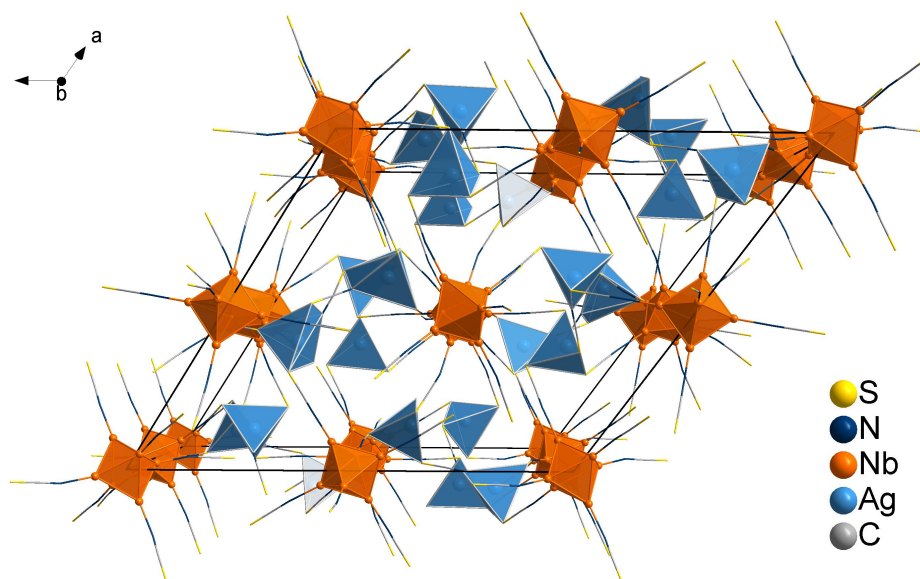


Abb. 3.59: Darstellung der Elementarzelle in Richtung der kristallographischen b -Achse. Die inneren Chlorido-Liganden sowie die organischen Kationen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die blauen Tetraeder illustrieren die Koordinationsumgebung der Ag(I)-Kationen.

Elementarzelle findet man somit 24 organische $[\text{BMIm}]^+$ -Kationen, wobei durch die in $P\bar{1}$ vorliegende Inversionssymmetrie nur zwölf symmetrieunabhängige Kationen erhalten werden. Durch den hohen Grad der Vernetzung und die Anzahl der co-kristallisierten Kationen findet man in der Kristallstruktur keinerlei Hohlräume, die eine potentielle Porosität zur Folge hätten. Die Überprüfung der Reinheit des sehr schwer löslichen Clusterproduktes erfolgte mittels Pulverdiffraktometrie. Das Pulverdiagramm ist in Abbildung 3.60 dargestellt. Das Pulverdiagramm der Verbindung **15** zeigt wenige starke Reflexe im 2θ -Bereich zwischen 7° und 20° . Darüber hinaus finden sich viele schwache Reflexe, wobei oberhalb von 60° keine Reflexe mehr zu erkennen sind. Die Phasenidentifizierung lässt sich anhand der guten Übereinstimmung von theoretischem und gemessenen Diagramm durchführen. Aus spektroskopischer Sicht ist die Charakterisierung mittels IR- und Raman-Spektroskopie interessant, da in dieser Verbindung zwei koordinativ verschiedene Isothiocyanato-Liganden vorliegen. Daher liegt die Vermutung nahe, dass für die C-N-Streckschwingungsbanden der NCS^- -Liganden unterschiedliche Verschiebungen erhalten werden. Abbildung 3.61 zeigt die für **15** aufgenommenen Schwingungsspektren. Im IR(ATR)-Spektrum lässt sich neben der intensivsten Bande bei 2071 cm^{-1} , im Gegensatz zum Raman-Spektrum, eine Bandenschulter bei 2025 cm^{-1} erkennen. Das legt den Schluss nahe, dass diese niederenergetische Schwingungsbande von dem im Komplexkation gefundenen NCS^- hervorgerufen wird. Generelle Trends zeigen, dass die C-N-Valenzschwingungsbande einer N-gebundenen Isothiocyanat-Gruppe meist im

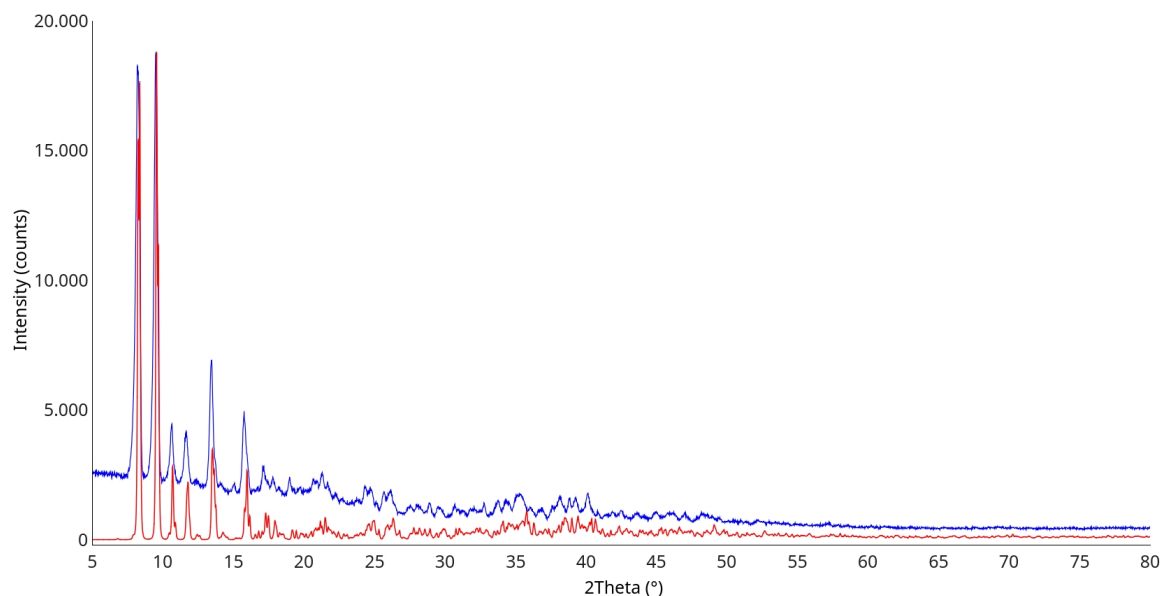


Abb. 3.60: Pulverdiagramm (blaue Linie) von Verbindung **15** im 2θ -Bereich zwischen 5° und 80° sowie das theoretische Reflexmuster aus den Einkristalldaten (rote Linie).

Bereich unterhalb 2050 cm^{-1} zu finden ist. Für S-gebundene NCS^- -Gruppen findet man hingegen die Bande bei Wellenzahlen im Bereich zwischen 2050 und 2100 cm^{-1} [177]. Da es sich bei dem in dieser Komplexkation gefundenen Thiocyanat-Ion um einen verbrückenden Liganden handelt, wird keine ausgeprägte Verschiebung der Bande erwartet. Bei der Unterscheidung der genannten Koordinationsmodi lässt sich weiterhin die C-S-Schwingungsbande heranziehen, da diese stärker von den koordinierten Schweratomen beeinflusst wird. In dieser Verbindung lässt sich der Nachweis nicht führen, da es, wie schon häufiger erwähnt, zu einer Überlagerung der C-S-Valenzschwingungsbande durch die Imidazolium-Kationen im Bereich zwischen 700 und 900 cm^{-1} kommt. Der Vergleich in Abbildung 3.61 zeigt, dass mit einem Unterschied von ca. 6 cm^{-1} die C-N-Valenzschwingungsbande in beiden Spektren gefunden werden kann. Die Anregung im Raman-Spektrum ist jedoch wesentlich schwächer ausgeprägt. Nur die Anregung mit blauem Laserlicht der Wellenlänge $\lambda = 473\text{ nm}$ bei gleichzeitiger hoher Belichtungszeit ($> 120\text{ s}$) der Kristalle führt überhaupt zur Detektion einer C-N-Schwingungsbande. Neben der C-N-Bande findet man im Raman-Spektrum im Bereich unterhalb von 500 cm^{-1} mehrere Banden, von denen die mittlere bei ca. 250 cm^{-1} der Atmungsschwingung des Clusterkerns zuzuordnen ist. Diese Schwingung ist jedoch nicht als besonders charakteristisch anzusehen, da die Ligandensphäre keinen großen Einfluss auf die Lage der Bande hat. Somit trägt diese Schwingung nicht zur Charakterisierung bei und soll nur in diesem Fall kurz Erwähnung finden. Zusammenfassend ist für Verbindung **15** festzuhalten, dass es sich um eine sehr interessante Gerüstverbindung handelt, die in größerem Maßstab einkristallin darstellbar ist. Es findet sich ein hoher Grad der Ver-

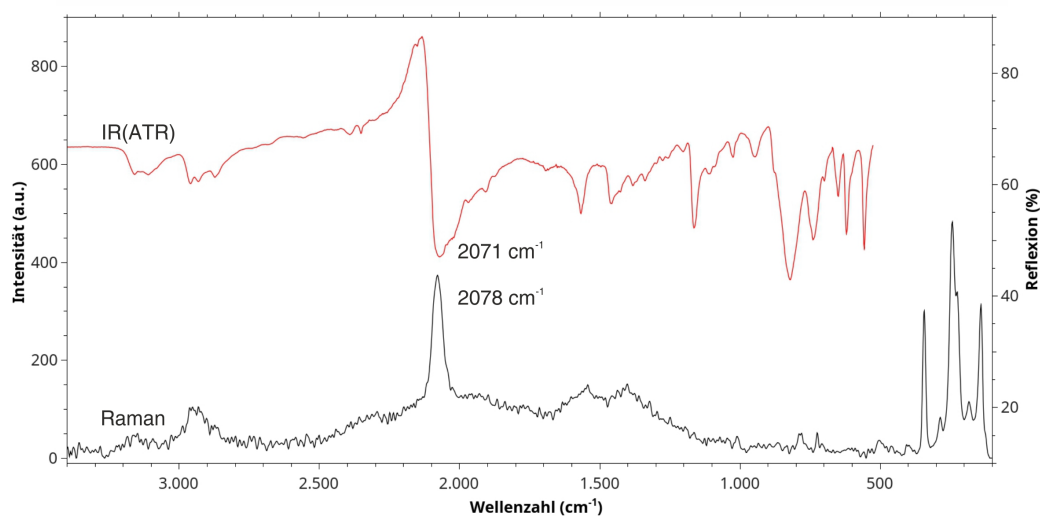


Abb. 3.61: Vergleich des IR- und Ramanspektrums von Verbindung **15** im Bereich zwischen 100 und 3400 cm^{-1} . Die C-N-Streckschwingungsbande ist für beide Spektren angegeben.

netzung zwischen den Clusteranionen durch die $\text{Ag}_2(\mu_2\text{-NCS})$ -Komplekationen. Aus spektroskopischer Sicht lässt sich anhand der vorgestellten Spektren nicht zweifelsfrei bestätigen, ob die verbrückenden NCS^- -Einheiten eine signifikant unterschiedliche C-N- bzw. C-S-Valenzschwingungsbande aufweisen. Eine Erhöhung der spektroskopischen Auflösung im IR-Spektrum könnte hier zu einer eindeutigen Aussage führen.

3.4.5 $[\text{BMIm}]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6\{\text{Ag}_2(\mu_2\text{-Cl})\}] \cdot 2\text{ CH}_3\text{CN}$ (**16**)

Neben der im vorherigen Abschnitt vorgestellten Gerüstverbindung **15** konnte im Zuge der Untersuchung zu Ag(I)-Kationen als verbrückende thiophile Lewis-Säuren ein Cluster-Netzwerk isoliert werden, in dem sich ein weiteres aus kristallographischer Sicht hochinteressantes Komplexkation finden lässt. Wie in der Summenformel schon angedeutet ist, werden die Nb-Clustereinheiten in dieser Verbindung über ein $\{\text{Ag}_2(\mu_2\text{-Cl})\}^+$ -Komplexkation zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft. Dieses bildet sich während der langsamen Diffusion und führt dazu, dass die Verbindung **16** in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1cd$ in Form hochkristalliner schwarz-scheinender Kristalle ausfällt. Die strukturgebenden Untereinheiten sind in Abbildung 3.62 dargestellt. Im Gegensatz zu Verbindung **15** findet man in dieser Struktur das 15-CBE-Clusteranion als zentralen Baustein. Die spezifischen Nb-Nb-Abstände liegen mit $2.957(3) - 2.966(2)\text{ \AA}$ im erwarteten Bereich. Die Anbindung der Isothiocyanato-Liganden über die N-Atome erfolgt mit $2.18(2) - 2.21(2)\text{ \AA}$ ebenfalls mit erwarteten Atomabständen. Das Anion wird in Form des $[\text{BMIm}]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ (**5**) in den Diffusionsansatz eingebracht. Als Ag(I)-Quelle fungiert hier, wie auch in Verbindung **15**, das $\text{Ag}(\text{O}_2\text{CCF}_3) \cdot 0.5\text{ C}_6\text{H}_6$ (im

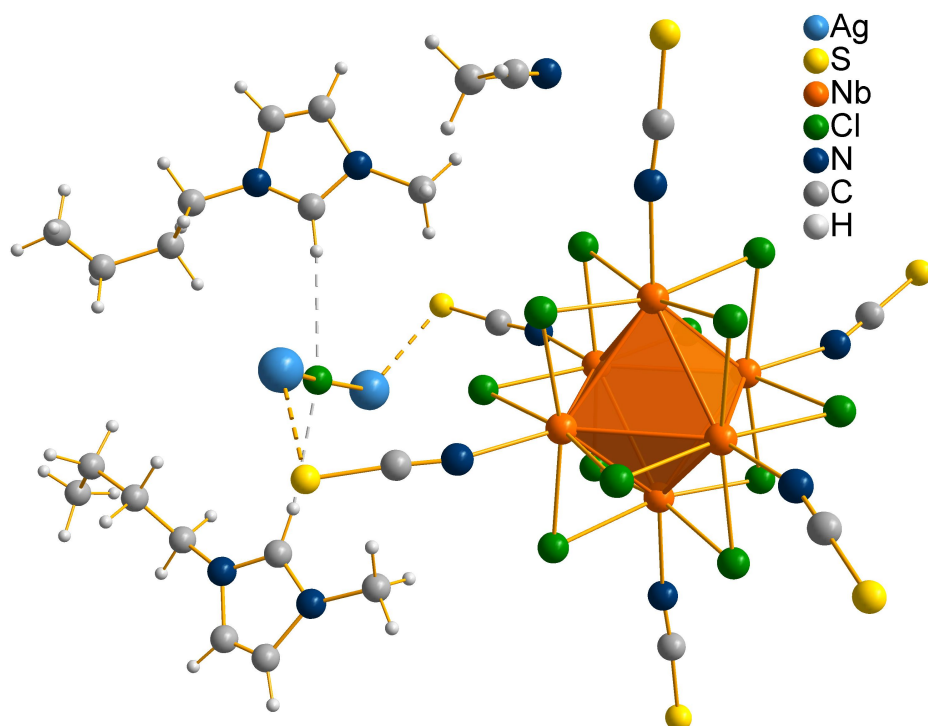
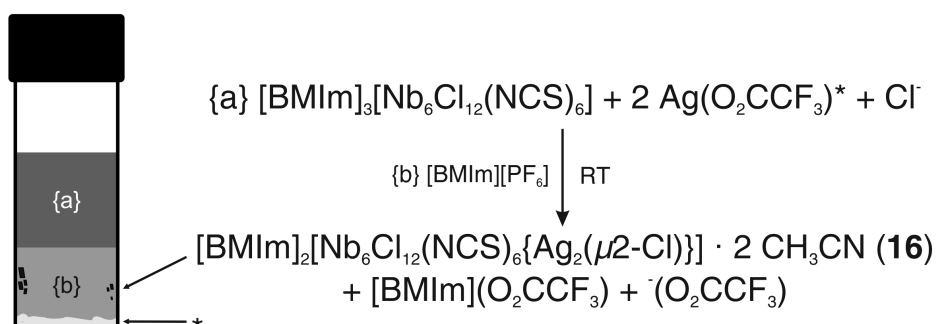


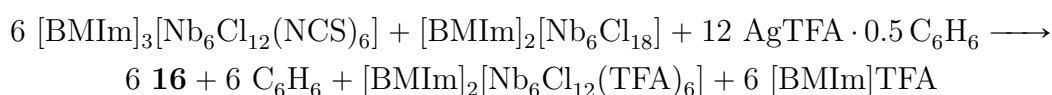
Abb. 3.62: Ball-and-Stick-Darstellung der strukturgebenden Untereinheiten in Verbindung 16.

Folgenden Ag(I)TFA). Die zugrundeliegende Reaktionsgleichung ist in Schema 3.17 angegeben. Das Ag(I)-Salz wurde in ersten Versuchen stets als Acetonitril-Lösung für die Diffusion eingesetzt. Diese führte jedoch, trotz sehr langsamer Reaktionsführung, zu einer massiven Bildung von Nebenprodukten. Es lassen sich elementares Silber sowie das schwerlösliche Ag(I)SCN identifizieren. Um diese Nebenreaktionen zu unterdrücken, wurde das Ag(I)TFA in Analogie zum vorigen Abschnitt als Feststoff eingesetzt. Dabei ist davon auszugehen, dass sich an der Grenzfläche zwischen Feststoff und Ionischer



Schema 3.17: Diffusionsaufbau und Reaktionsgleichung der Synthese von Verbindung 16.

Flüssigkeit ein Lösungsgleichgewicht einstellt, in dem Ag(I)-Ionen in geringer Konzentration in die ionische Flüssigkeit übergehen. Dieses formal als Ag[PF₆] anzusehende Zwischenprodukt wird dann in der Nähe der Fest-Flüssig-Grenzfläche verbraucht, wobei die Verbindung **16** entsteht. Neben den organischen [BMIm]⁺-Kationen, den Nb-Clustereinheiten und den Ag(I)-Ionen finden sich als Bestandteil der Komplexkationen Chlorid-Ionen. Die Herkunft dieser Chlorid-Ionen kann im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig geklärt werden, wenngleich mehrere Möglichkeiten in Betracht zu ziehen sind. Zum einen sind Chlorid-Verunreinigungen in der ionischen Flüssigkeit [BMIm][PF₆] anzunehmen, da diese aus der Metathese von [BMIm]Cl und K[PF₆] resultieren. Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass sich Chlorid-Ionen in der Lösung des Nb-Clusterpräkursoren befinden oder dass der Cluster selbst durch Zersetzung als Chlorid-Quelle fungiert. Der Einsatz sehr reiner Edukte führt zu einer Ausbeute im Bereich weniger Kristalle. Um die Synthese zu verbessern, wurden verschiedene Chlorid-Quellen in den Diffusionsansatz integriert. So kam zum Beispiel eine Mischung aus [BMIm][PF₆] und [BMIm]Cl zum Einsatz. Hierbei konnte jedoch lediglich die rasche Bildung großer Mengen an AgCl festgestellt werden. Das Vorhandensein gelöster Chlorid-Ionen hemmt somit eher die Kristallisation der Zielverbindung, da die Ag(I)-Ionen verbraucht werden. Aus diesem Grund wurde ein neuer synthetischer Ansatz erarbeitet, in dem die Chlorid-Ionen zunächst am Cluster gebunden eingebracht werden. Die Abstraktion der exo-Liganden durch die Ag(I)-Ionen hat sich bei Verbindung **15** schon als wichtiger Zwischenschritt bei der Kristallisation erwiesen. Die Chlorid-Ionen wurden in Analogie dazu als [Nb₆Cl₁₈]ⁿ⁻ mit $n = 2, 3, 4$ in die Diffusionsansätze eingebracht, indem die [BMIm]-Salze nach folgender Stöchiometrie, hier am Beispiel von [BMIm]₂[Nb₆Cl₁₈], eingesetzt wurden.



Das Einbringen der [Nb₆Cl₁₈]ⁿ⁻ bedingt eine geringe Konzentration an freien Chlorid-Ionen in Lösung. Das wiederum unterdrückt Nebenreaktionen und führt dazu, dass die isolierte Ausbeute auf bis zu 20% erhöht werden kann. Es kommt jedoch selbst unter optimierten Bedingungen zu den bekannten Nebenreaktionen. Daher besteht hier noch weiterer Verbesserungsbedarf. Die unter den angegebenen Bedingungen erhaltene Verbindung **16** setzt sich, wie bei allen in dieser Arbeit diskutierten Gerüststrukturen, aus einem anionischen Teilgitter und organischen Kationen zusammen. Das verbrückende Komplexkation ist in Abbildung 3.63 detailliert dargestellt. Der linke Teil der unteren Abbildung zeigt einen Teil eines Nb₆-Oktaeders, wobei an diesem zwei Isothiocyanato-Liganden sowie ein innerer Chlorido-Ligand koordiniert vorliegen. Die terminalen S-Atome S1 bzw. das symmetrieeerzeugte S1' koordinieren an je ein Ag(I)-Zentrum. Diese

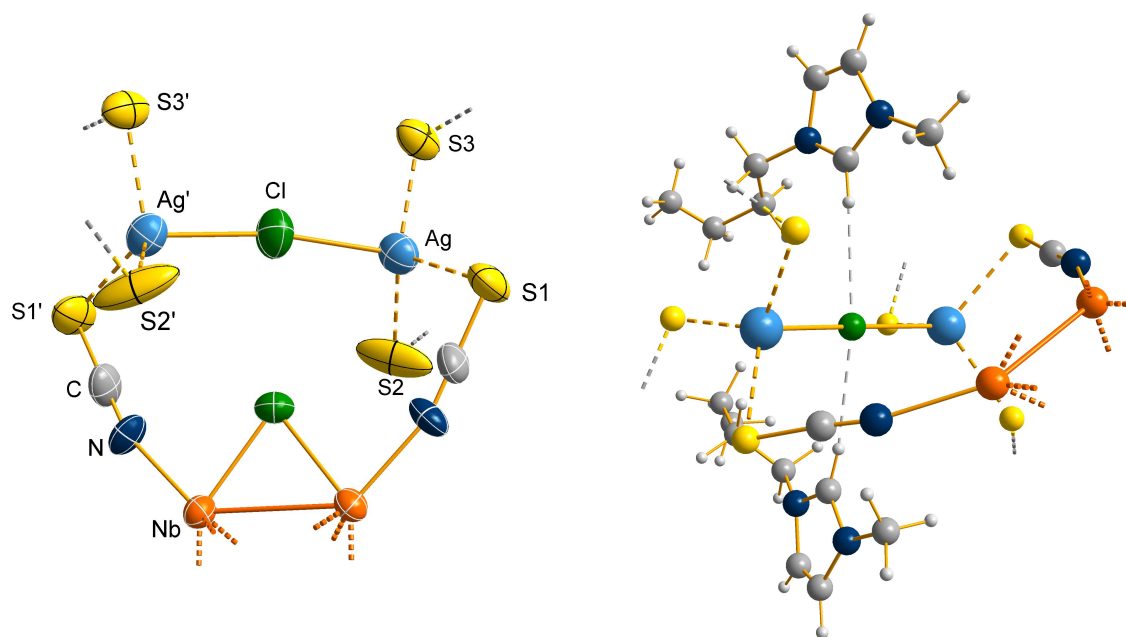


Abb. 3.63: links: ORTEP-Plot des Komplexkations in Verbindung **16**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Die erweiterte Koordinationssphäre ist durch gestrichelte Bindungen angedeutet. rechts: Darstellung der Wechselwirkung der organischen Kationen mit dem Komplexkation.

Metallkationen sind ihrerseits wiederum durch einen Chlorido-Liganden verbrückt. Nun gibt es mehrere Besonderheiten, die an dieser Stelle diskutiert werden sollen. Zum einen ist in dieser Darstellung der erste Vertreter eines anorganischen chelatartigen Liganden illustriert (siehe Abbildung 3.63 linker Teil, rote Linie), der in der Chemie der frühen Übergangsmetall-Clusterverbindungen zu finden ist. Das Strukturmotiv, in dem zwei äußere Liganden des selben Metallatom-Oktaeders verknüpft sind, kann an dieser Verbindung zum ersten mal diskutiert werden. Möglich wird dieser neue 'Koordinationsmodus' durch die Verknüpfung der Ag(I)-Zentren über das illustrierte Chlorid-Ion. Hierdurch ergibt sich eine optimale geometrische Anordnung sowohl für die Isothiocyanato-Liganden als auch für die Metall-Zentren. Im Allgemeinen lassen sich für das Ag(I)-Ion verschiedene bevorzugte bzw. mögliche Koordinationssphären finden, so z.B. linear im polymeren AgCN und komplexen $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, gewinkelt in AgSCN und tetraedrisch in AgN_3 [207]. So verwundert es nicht, dass sich um die Ag(I)-Ionen eine tetraedrische Koordinationssphäre ausbildet, die durch die unterschiedlichen Atomsorten eine leichte Verzerrung erfährt. Hierzu ist in Tabelle 3.4 eine kurze Übersicht der wichtigsten Bindungslängen und -winkel gegeben. Die Verzerrung des Koordinationspolyeders um das Ag(I)-Zentrum soll anhand der kristallographisch ermittelten Tetraederwinkel kurz beschrieben werden (siehe Tabelle 3.4, letzte Zeile). Die Abweichung dieser Winkel vom idealen Tetraederwinkel von 109.5° ist für zwei der drei Winkel signifikant und soll die relativ große Flexibilität verdeutlichen, mit der ein solches recht starres Gerüst

Tab. 3.4: Zusammenfassung der wichtigsten Bindungslängen und -winkel in Verbindung **16**. Die Atomabstände sind in Å und die Winkel in ° angegeben.

16	
Nb-Nb	2.957(3)-2.966(2)
Nb-N	2.18(2) - 2.21(2)
N-C	1.12(2), 1.10(2), 1.14(2)
C-S	1.60(2), 1.62(2), 1.66(2)
Ag-Cl	2.548(2)
Ag-S	2.556(5), 2.570(6), 2.577(5)
∠(Nb-N-C)	171.7(2), 161.6(2), 161.5(2)
∠(Ag-Cl-Ag)	169.9(4)
∠(S-Ag-S)	103.38(4), 111.77(2), 124.34(7)

kristallisieren kann. Die relativ starke Verzerrung der Koordinationsgeometrie erfolgt zugunsten der Koordination an den verbrückenden Chlorido-Liganden, wodurch sich ein chelatartiger Zehn-gliedriger Ring ausbildet (siehe Abb. 3.63, linker Teil). Die Koordinationsumgebung des $\mu 2$ -Chlorido-Liganden zwischen den Ag(I)-Zentren hingegen scheint ungewöhnlich, da die Halogenid-Ionen im Allgemeinen eine tetraedrische Koordination bevorzugen. Um den Grund für diese Koordinationsgeometrie zu verdeutlichen, sind in Abbildung 3.64 die van der Waals-Radien der Chlorido-Liganden angedeutet. Diese betragen jeweils ca. 1.75 Å, was in der Summe einen Abstand von 3.5 Å zwischen den Atomen

erlaubt. Genau dieser minimale Abstand wird in dieser Verbindung erhalten. Daher kommt es hier zu keiner repulsiven Wechselwirkung zwischen den Halogenido-Liganden. Die Summe der vdW-Radien reicht jedoch als alleinige Erklärung nicht aus, da ansonsten der Ag-Cl-Ag-Winkel, der in der Struktur gefunden wird, kleiner sein könnte. Dadurch würde der Abstand zwischen den Cl⁻-Ionen größer werden. Dies ist jedoch nicht der Fall, da ein dirigierender Effekt durch die organischen Kationen zu finden ist. Dieser ist in Abbildung 3.62 angedeutet und im rechten Teil von Abbildung 3.63 erneut verdeutlicht. Die organischen Kationen bilden Wasserstoffbrücken-Bindungen zu dem verbrückenden Chlorido-Liganden aus und fixieren so das Cl⁻ im Festkörper in der nahezu linearen Koordination zwischen den Ag(I)-Zentren. Der Abstand zwischen dem Kohlenstoffatom des organischen Kations (N-C(H)-N) und dem Chlorid liegt mit 3.59 Å im Bereich einer schwachen nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindung, trägt jedoch zur Bildung des Komplexkations $\{Ag_2(\mu 2-Cl)\}^+$ bei. Dieses ungewöhnliche Kation zeichnet sich jedoch nicht nur durch die Verknüpfung zweier exo-Positionen des Clusters aus, sondern führt durch die beschriebene Koordination mehrerer terminaler S-Atome zu einer dreidimensional ausgedehnten Festkörperstruktur, die im Folgenden näher beschrieben werden soll. Wie in Abbildung 3.62 zu sehen ist, findet die Verknüpfung der exo-Positionen eines Clusteranions stets über die Isothiocyanato-Liganden mit der Nummerierung NCS1 statt. Neben diesen finden sich zwei weitere kristallographisch

unabhängige NCS^- -Liganden, die der Verknüpfung der Cluster-Untereinheiten dienen. Die Abbildung 3.64 soll die gefundenen Verknüpfungen illustrieren. Zunächst findet sich ein Oktaeder im Zentrum der Darstellung, um den die verknüpfenden Komplexkationen als Polyeder dargestellt sind. Die erwähnte **intra-** bzw. **inter-**Clusterverknüpfung ist mithilfe verschiedener Farben unterlegt. Der graue Vielflächener zeigt die Verbrückung zweier *exo*-Positionen eines Cluster, wobei die Koordination an die nächsten Cluster vernachlässigt wurde. Die hellblauen Polyeder zeigen, dass die NCS2 -Liganden die Verknüpfung in Richtung der kristallographischen *b*-Achse bewirken, während das NCS3 zur räumlichen Ausdehnung in Richtung der *a*-Achse dient. Anhand dieser Abbildung soll kurz die sich ergebende Summenformel der Verbindung **16** erläutert werden, da sich, wie in der Einleitung bereits ausgeführt, die stöchiometrische Zusammensetzung durch den Verknüpfungsmodus ergibt. Das Komplexkation $\{\text{Ag}_2(\mu_2\text{-Cl})\}^+$ verknüpft pro Formel-

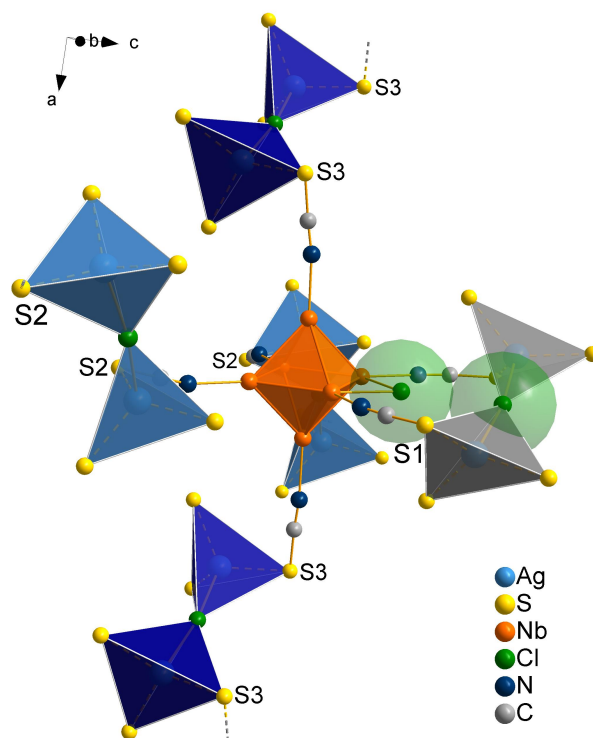


Abb. 3.64: Darstellung der Verknüpfung der einzelnen Cluster-Untereinheiten. Die um die Chlorido-Liganden dargestellten Polyeder verdeutlichen die $\{\text{Ag}_2(\mu_2\text{-Cl})\}^+$ -Kationen. Verknüpfung über NCS1 : grau, NCS2 : hellblau und NCS3 : dunkelblau.

einheit fünf Clustereinheiten. Diese zunächst ungewöhnliche Anzahl ergibt sich dadurch, dass von den sechs am $\{\text{Ag}_2(\mu_2\text{-Cl})\}^+$ -Kation koordinierten Isothiocyanato-Liganden vier eine **inter-**Clusterverknüpfung ausbilden, während zwei NCS^- -Liganden die schon beschriebene **intra-**Clusterkonnektivität zeigen. Zur Vereinfachung werden diese zwei Liganden-Positionen als äquivalent betrachtet. Dadurch ergibt sich vereinfacht für die 'fünf' *exo*-Positionen eine Verknüpfung von je fünf Clustereinheiten, was einer Anzahl von $\frac{5}{5}$ Komplexkationen pro Clustereinheit gleichkommt. Das führt pro Formeleinheit zu einem zweifach negativ geladenen $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6\{\text{Ag}_2(\mu_2\text{-Cl})\}_{5/5}]^{2-}$ -Anion. In Analogie zu den bisher vorgestellten Gerüstverbindungen wurde ein IR(ATR)-Spektrum der Verbindung im Bereich zwischen 550 und 4000 cm^{-1} aufgenommen (siehe Abbildung 3.65). Bei 2059 cm^{-1} erkennt man deutlich die stark verbreiterte Bande der C-N-Streckschwingung. Dieses Signal liegt somit etwas zu niederen Wellenzahlen ver-

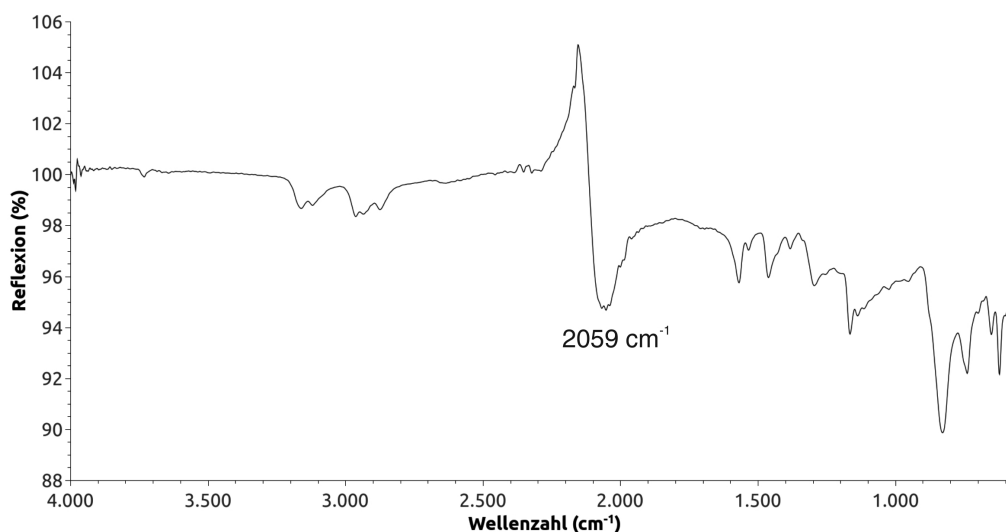


Abb. 3.65: IR(ATR)-Spektrum der Verbindung **16** im Bereich zwischen 550 und 4000 cm^{-1} .

schofen als die C-N-Schwingung der Verbindung **15** ($\Delta\nu(\text{CN}) = 12 \text{ cm}^{-1}$). Wie schon bei den Cu(I)-basierten Gerüststrukturen findet sich auch hier der Effekt der Verschiebung der genannten Bande zu niederen Wellenzahlen, sobald man von einem **16** zu einem 15-CBE-Clusteranion übergeht. Der Vergleich der Verbindungen **15** und **16** muss jedoch unter Vorbehalt geführt werden, da sich in den Festkörperstrukturen eine unterschiedliche Koordinationssphäre der Komplexkationen zeigt. Neben der diskutierten Schwingung findet man die [BMIm]⁺-spezifischen Vibrationen sowohl im Bereich hoher Wellenzahlen ($3000 \pm 200 \text{ cm}^{-1}$) als auch unterhalb von 1500 cm^{-1} , wobei hier erneut die C-S-Streckschwingung überlagert wird. Zusammenfassend konnte mit dieser hochkristallinen, jedoch nur in sehr geringer Ausbeute anfallenden, Cluster-Gerüstverbindung der erste Vertreter der Gruppe chelatkoordinierter Clusterverbindungen dargestellt werden. Die aus Ag(I)-Ionen aufgebauten Komplexkationen verknüpfen hierzu sowohl zwei äußere Liganden-Positionen als auch die Clustereinheiten untereinander, wodurch in Verbindung **16** erstmals die Verknüpfungsmodi **inter-** und **intra-**Clusterverbrückung zu finden sind. Anhand des kristallographisch bestimmten Abstandes zwischen dem Komplexkation und der Clustereinheit lassen sich Informationen für das Design und die gezielte Synthese weiterer Chelat-Ligand-komplexierter Clustereinheiten gewinnen.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, die Gruppe Isothiocyanato-substituierter Nb₆-Clusterverbindungen eingehend zu untersuchen, die bekannten Synthesen zu optimieren bzw. zu erweitern und die Cluster in Hinblick auf ihren Einsatz als Bausteine in der Chemie dreidimensional-ausgedehnter Gerüststrukturen zu untersuchen. Dazu wurden zunächst die bekannten Salz-Metatheserouten näher beleuchtet und die auf diesem Weg synthetisierten Clusterprodukte analysiert. Schnell zeigte sich, dass die Reinheit der auf diesem Weg gewonnenen Clusteredukte für die weiteren Umsetzungen nicht ausreichte. Daher wurde die Syntheseroute basierend auf dem Cl-NCS-Austausch mithilfe von TMSNCS entwickelt und eingehend untersucht. Anhand einer Vielzahl von Verbindungen konnte der Nutzen dieser Synthese aufgezeigt werden, wenngleich das Potential der Reaktion noch nicht vollends ausgeschöpft ist. Neben einfachen Salzen in den Abschnitten 3.1 und 3.2 wurden auch Verbindungen präsentiert, die sich durch sehr interessante Liganden-Konfigurationen im Festkörper auszeichnen, darunter der erste Vertreter *cis*-konfigurierter heteroleptischer Clusterverbindungen mit unterschiedlichen anionischen Liganden auf den äußeren Ligandenpositionen (Verbindung **9**). Die Clusterverbindungen **1** und **5** konnten weiterhin für Folgereaktionen eingesetzt werden, wobei der Einsatz als Edukt für die Kristallisation dreidimensional-ausgedehnter Clusternetzwerke fokussiert wurde. Die Verbrückung der [Nb₆Cl₁₂(NCS)₆]ⁿ⁻-Anionen im Festkörper gelang über das Einbringen verschiedener Lewis-saurer Übergangsmetallkationen. Hierbei wurden Clusterverbindungen mit Cu(I), Ag(I) sowie Hg(II)-basierten Linkern erhalten und ausführlich diskutiert. Die Synthese erfolgte nach Ausarbeitung verschiedener experimenteller Aufbauten, wobei stets diffusive Prozesse in Lösung sowie an der Grenzfläche zwischen fester und flüssiger Phase eine Rolle spielten. Die Verbindungen **12** und **13**, zwei Gerüstverbindungen auf der Basis eines Cu(I)-Komplexkations, zeigten bis auf die Anzahl Cluster-basierter Elektronen sehr viele Ähnlichkeiten hinsichtlich ihrer Löslichkeit und ihres strukturellen Aufbaus. Das konnte zur Evaluierung der Nb-N-Bindungsstärke auf Grundlage der IR(ATR)-Spektren herangezogen werden. Der Einfluss der Anzahl Cluster-basierter Elektronen auf die Verschiebung der asymmetrischen C-N-Streckschwingung der NCS⁻-Liganden wurde durch die Fixierung der terminalen S-Atome erst validierbar. Dieser Einfluss konnte durch den Vergleich der

Verbindungen **15** und **16** erneut bestätigt werden. Weiterhin wurde, an den Verbindungen **12** und **13**, im Rahmen einer Kooperation mit Enric Canadell und Pere Alemany, DFT-basierte Kalkulationen zu den Bandstrukturen der Festkörper durchgeführt, wobei die Ergebnisse nach Verifizierung durch Magnetmessungen im Arbeitskreis von Prof. W. Bensch (Universität Kiel) veröffentlicht werden sollen. Die vorgestellten Gerüstverbindungen zeigen, welche strukturelle Variationsbreite diese Gruppe von Verbindungen bietet. Hier ergibt sich für zukünftige Arbeiten noch viel Potential hinsichtlich der Variation sowohl der Lewis-sauren Metallkationen als auch der bifunktionellen exo-Liganden. Ein Beispiel wäre die Umsetzung Cyanat-kordinierter Clusterpräkursoren mit härteren Lewis-Basen, wie z.B. Fe^{3+} . Die Darstellung poröser Gerüstverbindungen, in denen keine externen Kationen einkristallisieren, stellt den nächsten wichtigen Schritt bei der Weiterentwicklung der Gruppe Nb-Cluster basierter Gerüststrukturen dar. Die angestrebte Porosität würde dann die mögliche Anwendung als Gasspeicher oder heterogener Katalysator eröffnen.

A Anhang

A.1 Experimentelle Details

A.1.1 Arbeitstechniken

Die im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurden, je nach Reaktionsart und Empfindlichkeit der Edukte gegenüber Wasser und Sauerstoff, sowohl unter inerten Bedingungen (Schlenk-Technik, Ar-gefüllte DryBox) als auch unter Laborbedingungen durchgeführt. Sobald von einer starken Hygroskopie und/oder Oxidationsempfindlichkeit auszugehen war, wurden für die Reaktionen getrocknete Lösungsmittel sowie ausgeheizte und mit Argon gefüllte Glasgefäße verwendet. Die für die einzelnen Lösemittel verwendeten Trockenverfahren sind in Unterabschnitt A.1.2 angegeben. Die für die Verwendung innerhalb der GloveBox vorgesehenen Glasgeräte und andere Hilfsmittel wurden zunächst für mehrere Stunden bei 120 °C im Trockenschrank gelagert, um anhaftendes Wasser weitestgehend zu eliminieren. Daraufhin wurde es unter mehrmaligem Spülen mit Inertgas und anschließendem Evakuieren innerhalb von 1 - 1.5 h in die GloveBox eingeschleust.

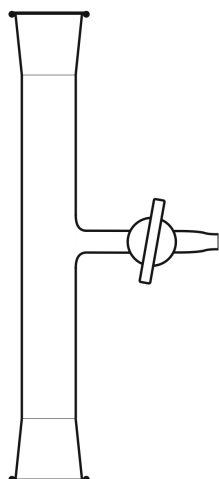


Abb. A.1: Schlenk-Ansatz für das Absmelzen von Glasampullen.

Die benötigten Edukte wurden mithilfe einer Präzisionswaage (0.1 mg Ungenauigkeit) eingewogen und die Schlenkgefäße anschließend unter Ar-Atmosphäre ausgeschleust und mit Lösungsmittel befüllt. Die für viele Reaktionen benötigten Glasampullen (Borosilikatglas 3.3) wurden mithilfe eines Erdgas-Sauerstoff-Brenners hergestellt, wobei ein einseitig abgeschmolzenes Glasrohr mit einem Schliff (üblicherweise ein Kern) versehen wurde. Nach analogem Einschleusen in die DryBox wurden die Edukte abgefüllt und der Schliff mit einem aus Gummi bestehenden Stopfen verschlossen, wobei sich an diesem Stopfen ein Haken befand. Die so präparierte Ampulle wurde dann mit einem Schlenk-Ansatz versehen, wobei sich durch Abnehmen eines Glasstopfens sowohl der Hakenstopfen entfernen (erster Schritt) als auch das Lösungsmittel oder auch TMSNCS im Argon-Gegenstrom zugeben lässt (schematisch in Abbildung A.1 dargestellt). Nach dem Einfüllen der flüssigen Reaktanden

oder Lösemittel wurde die Glasampulle auf 10^{-2} mbar evakuiert und mithilfe des schon erwähnten Brenners abgeschmolzen. Die so präparierten Reaktionscontainer wurden dann vorzugsweise bei 60 °C oder 110 °C temperiert. Je nach Reaktivität der erhaltenen Produkte wurden die Ampullen nach erfolgter Reaktion in eine Ar-gefüllte DryBox eingeschleust, in der das Arbeiten mit trockenen Lösungsmitteln möglich war. Die Produkte konnten auf diesem Weg sowohl inert als auch an Laborluft isoliert und analysiert werden. Die Synthese der Gerüstverbindungen in Abschnitt 3.4 verlief üblicherweise unter Verwendung gut getrockneter Edukte und Lösungsmittel, jedoch nicht unter inerten Bedingungen, sondern in gut verschlossenen Gefäßen außerhalb der DryBox.

A.1.2 Lösungsmittel und Chemikalien

Die während der experimentellen Arbeiten verwendeten Lösungsmittel sowie deren Reinheit und Trocknung sind in Tabelle A.1 aufgelistet.

Tab. A.1: Verwendete Lösungsmittel, Angaben zum Hersteller sowie zu Reinheit und Trocknung.

Lösungsmittel	Hersteller	Reinheit; Trocknung
Aceton	Laborbestand	chem. rein; destilliert über Molsiebe 3 Å
Acetonitril	Chemsolute	> 99.9 %; über CaH ₂ destilliert
Acetonitril-d3	Sigma-Aldrich	> 99 %; über CaH ₂ destilliert
Benzol	Wacker	> 98 %; -
Chloroform-d1	Sigma-Aldrich	> 99 %; über CaH ₂ destilliert
Dichlormethan	Laborbestand	> 99 %; über CaH ₂ destilliert
Diethylether	Laborbestand	> 95 %; über Na/Benzophenon refluxiert
DMSO	Roth	Roti solv; 2 h bei 100 °C, $3 \cdot 10^{-3}$ mbar
DMSO-d6	Sigma-Aldrich	> 98.5 %; über Molsiebe 3 Å gelagert
<i>n</i> -Hexan	Laborbestand	zur Spektroskopie; -
Methanol	Laborbestand	zur Spektroskopie; refluxiert über Mg/I ₂
Petrolether	Laborbestand	> 97 %; -
Pyridin	Laborbestand	z. A.; -
Toluol	Sigma-Aldrich	z. A.; über CaH ₂ destilliert

Je nach Reaktion und Oxidationsempfindlichkeit der Edukte wurden die Lösungsmittel entweder handelsüblich eingesetzt, vor der Reaktion frisch destilliert oder, wie in Tabelle A.1 angegeben, getrocknet. Die Verwendung der dem Substitutionsgebot unterliegenden Lösungsmittel Benzol sowie *n*-Hexan erfolgte nur in Fällen, in denen sich die Lösungsmittel als essentiell erwiesen. Der Einsatz erfolgte, wie auch bei allen anderen aufgeführten

Lösungsmittel, stets in gut belüfteten Abzugshauben oder unter inerten Bedingungen.

Tab. A.2: Verwendete Chemikalien, Angaben zum Hersteller sowie zu Reinheit und Trocknung.

Chemikalie	Hersteller	Reinheit; Trocknung
Nb _(s)	Chempur	≤ 65 micron, 99.9 %; entgast, in DryBox gelagert
NbCl ₅	Laborbestand	-; Destillation bei 240 °C
KCl	Apolda	z. A.; Sublimation bei 750 °C, 10 ⁻⁶ mbar
KSCN	Bernd Kraft	> 99 %; 250 °C, 10 ⁻³ mbar, 3 h
N-Methylimidazol	Roth	99 %, z. Synthese; destilliert
<i>n</i> -Butylchlorid	Fluka	> 99 %; destilliert
[BMIm]Cl	synthetisiert	-; 100 °C, 10 ⁻⁶ mbar, 3 h
[BMIm]SCN	synthetisiert [210]	-; 50 °C, 10 ⁻³ mbar, 3 h
[BMIm][PF ₆]	synthetisiert [202]	-; 100 °C, 10 ⁻⁶ mbar, 8 h
TMSNCS	synthetisiert [191]	-; Vakuumdestillation, 10 ⁻³ mbar
[TMGH]Cl	synthetisiert	-; 70 °C, 10 ⁻³ mbar, 2 h
[TMGH][BF ₄]	synthetisiert	-; 70 °C, 10 ⁻³ mbar, 2 h
[BzEt ₃ N]Cl	Laborbestand	-; 60 °C, 10 ⁻³ mbar, 2 h
[Me ₄ N]Cl	Fluka	> 98 %; 50 °C, 10 ⁻³ mbar, 4 h
[Me ₄ N]SCN	Laborbestand	-; 50 °C, 10 ⁻³ mbar, 2 h
[Cu(CH ₃ CN) ₄][PF ₆]	synthetisiert [199]	-; 40 °C, 10 ⁻³ mbar, 1 h
AgTFA · 0.5 C ₆ H ₆	synthetisiert [208]	-; 80 °C, 10 ⁻³ mbar, 2 h
HgI ₂	Reactivul	z. A.; umkristallisiert aus BzCN
[Hg(ONC ₅ H ₅) ₆][PF ₆] ₂	synthetisiert [197]	-; -
Benzylcyanid	Chempur	98+ %; -
2,2'-Dimethoxypropan	Merck-Schuchardt	z. Synthese, 98 %; -
18-Krone-6	Merck	z. Synthese; Destillation bei 100 °C im Vakuum

Die in den Experimenten verwendeten Chemikalien sind in Tabelle A.2 angegeben. Die erforderlichen Grundsubstanzen wurden über den Chemikalienhandel sowie das institutseigene Chemikalienlager bezogen. Für die eigens synthetisierten Verbindungen sind die Literaturvorschriften, sofern die Synthese nicht angepasst wurde, mit angegeben. Die getrockneten Edukte wurden zum Schutz vor Feuchtigkeit nach dem Trocknen in eine Ar-gefüllte DryBox eingeschleust und dort unter inerten Bedingungen gelagert.

A.1.3 Methoden und Analytiken

A.1.3.1 Einkristalldiffraktometrie

Die während der experimentellen Arbeiten anfallenden Kristalle wurden mit Hilfe verschiedener Einkristalldiffraktometer analysiert. So standen ein Bruker-Nonius Apex X8, ein Bruker Apex KappaII sowie ein Bruker Apex D8 Quest Diffraktometer zur Verfügung. Das X8 ist mit einem Apex-Smart CCD Detektor und Graphit-monochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) ausgestattet. Des Weiteren verfügt das X8 über eine Kristallkühlung der Firma Oxford-Cryosystems, mit dessen Hilfe die Kristalle (sofern nicht anders angegeben) für die Zellbestimmung sowie die Messung auf $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt wurden. Das Apex KappaII ist mit einem KappaII CCD-Detektor ausgestattet, wobei die Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) mit Hilfe einer Fein-Fokus-Anode erzeugt wurde. Auch hier kam die bereits erwähnte Kristallkühlung der Firma Oxford Cryosystems zum Einsatz. Die Messungen auf den beiden Geräten erfolgten mit einer Spannung von 50 KV und einer Stromstärke von 30 mA. Das Apex D8 Quest ist mit einer Mikro-Fokus-Anode ausgestattet, wodurch mit 50 kV und 1 mA gemessen wurde. Die Erfassung der Reflexe erfolgte auf einem Metall-Oxid-basierten Photon-Flächendetektor, wobei die Messung unter Verwendung des Programms Apex3 durchgeführt wurden. Auch hier war die Möglichkeit der Kristallkühlung gegeben, wobei hier stets mit einer Temperatur von $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen wurde. Vor jeder Messung, unabhängig vom verwendeten Gerät, wurden repräsentative Proben der jeweiligen Ansätze unter Zuhilfenahme eines Mikroskops (STEMI-2000) der Firma Zeiss auf einkristallines Material untersucht. Geeignete Kristalle wurden mittels hochviskosem Fett isoliert und so für die Messung vorbereitet. Die Präparation oxidationsempfindlicher Kristalle erfolgte innerhalb einer Ar-gefüllten DryBox der Firma MBraun, wobei diese Trockenbox mit einem Mikroskop ausgestattet ist. Auch hier wurde zunächst eine Probe des Feststoffes unter Ar untersucht und auf eventuelle Inhomogenitäten überprüft. Zur Messung geeignete Kristalle wurden auch hier mit Hilfe von entgastem, hochviskosen Fett (Apiezon) isoliert und, nach Benetzen der Kristalle mit entgastem perfluorierten Ether (Solvay-Solexis, Fomblin) zum Schutz vor Oxidation, aus der Trockenbox ausgeschleust. Nach dem Aufbringen ('mounten') auf dem Goniometerkopf wurden, im Fall des X8 und KappaII, 36 Beugungsbilder aus den drei Richtungen des reziproken Raums aufgenommen. Auf dem D8 Quest wurden zum Zweck der Zellbestimmung 24 Beugungsbilder aufgenommen. Anhand der erhaltenen Reflexmuster wurde die Orientierungsmatrix des Kristalls sowie das Bravais-Gitter bestimmt. Nach der Aufnahme des vollständigen Satzes an Beugungsbildern wurden die Reflexe integriert und skaliert. Es erfolgte eine Absorptions-, Lorentz- sowie Polarisationskorrektur der Daten (SADABS [211]). Die Bestimmung

der Raumgruppe wurde mithilfe von XPrep durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte über direkte Methoden mittels SHELXS, während die Verfeinerung mit *full-matrix least-squares* Methoden (SHELXL) durchgeführt wurde [212]. Als grafische Oberfläche kamen sowohl das Programmpaket WinGX [213] als auch ShelXle [214] zum Einsatz. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden, sofern nicht anders angegeben, anisotrop verfeinert. Fehlordnungen wurden über Split-Site-Modelle verfeinert, wobei die Gesamtbesetzung stets auf 100 % fixiert wurde. Die Darstellungen der Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen erfolgten unter Verwendung des Programms Diamond 3.2 [215], wobei die Darstellung der Ellipsoide generell mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit erfolgte. In Abschnitt A.3 dieser Arbeit sind die kristallographisch relevanten Daten der vorgestellten Verbindungen zusammengefasst. Die Angaben zu den Residualwerten basieren auf folgenden mathematischen Zusammenhängen:

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

$$w = 1/[(\sigma^2(F_o^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P)]; P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

A.1.3.2 Pulverdiffraktometrie

Die aus den Reaktionen erhaltenen Clusterprodukte wurden hinsichtlich ihrer Kristallinität sowie der Phasenreinheit mittels Pulverdiffraktometrie untersucht. Die Messungen wurden auf einem Stoe Stadi-P in horizontaler Transmissions/Debye-Scherrer Geometrie durchgeführt, wobei mit Germanium-monochromatisierter Cu-K α -Strahlung der Wellenlänge 1.5418 Å gemessen wurde. Die Detektion der Röntgenstrahlung erfolgte mit einem positions-sensitiven Detektor im 2 θ -Bereich zwischen 5° und 100°. Sofern andere Messbereiche vermessen wurden, ist dies bei den jeweiligen Diagrammen mit angegeben. Die erforderliche Spannung von 40 kV bzw. Stromstärke von 40 mA wurde mit einem Hochspannungsgenerator der Firma Seifert (Gerät: ID 3003) erzeugt. Die software-seitige Bedienung erfolgte mit dem Programmpaket WinXPow der Firma Stoe. Die Position des 2 θ - und ω -Kreises wurde mithilfe des (111)-Reflexes von kristallinem Silizium (2 θ = 28.44°) eingestellt. Der Vermessung der Proben erfolgte zumeist als Flachpräparat. Dazu wurde ein dünne Polyacetat-Folie mit wenig Silikon-basiertem Fett bestrichen, die im Achat-Mörser fein gemörserte Probe in der Mitte der kreisrunden Folie platziert und eine zweite Folie aufgebracht. Die so vorbereitete Probe wurde dann in einen Flachpräparat-Halter eingebracht und so auf dem Goniometer fixiert. Während

der Messung wurde die Probe um ihren Mittelpunkt gedreht, um mögliche Inhomogenitäten auszugleichen. Aufgrund der Geometrie des Goniometerkopfes wurde der ω -Kreis mit $1/2\ 2\theta$ während der Messung ebenfalls gedreht. Für oxidationsempfindliche Proben wurde die Messung unter Luftausschluss als Kapillare verwendet. Die Präparation der Kapillaren erfolgte unter Schutzgas in der GloveBox, wobei Kapillaren der Firma Hilgenberg mit Innendurchmessern von 0.3 und 0.5 mm benutzt wurden. Diese wurden nach Einfüllen des Feststoffes mit hochviskosem Fett verschlossen, ausgeschleust und sofort mithilfe einer schmalen Erdgas-Sauerstoff-Flamme abgeschmolzen. Die Schmelzstelle wurde durch Verkleben mit Pizein versiegelt. Die so präparierten Kapillaren wurden auf dem Diffraktometer unter ständiger Rotation vermessen. Die aus den Messungen erhaltenen Pulverdiagramme wurden dann auf eventuell bekannte Phasen und Nebenprodukte untersucht. Dazu wurde mithilfe der Programme FindIt bzw. Conquest die ICSD bzw. CCDC-Datenbank durchsucht und die nötigen Information in Form von cif-Dateien abgespeichert. Sofern Einkristalldaten vorlagen, wurden die theoretischen und praktischen Pattern visuell auf Übereinstimmung überprüft. Sobald ersichtlich war, dass die theoretischen und praktischen Reflexe übereinstimmten, wurden die Einkristalldaten unter Verwendung des Programms BRASS [186] angepasst. Die gerätespezifischen Parameter wurden anhand der Referenz LaB_6 ermittelt und für die jeweiligen Verfeinerungen herangezogen. Für die Anpassung wurde zunächst das gemessene Diagramm zugrunde gelegt und der Untergrund durch das manuelle Einfügen von 15 bis 20 'setpoints' vorgegeben. Daraufhin wurde die theoretische Phase aus den Einkristalldaten in Form der cif-Datei eingelesen. Danach wurde der Untergrund sowie ein Skalierungsfaktor und der Temperaturfaktor verfeinert. Im weiteren Vorgehen wurden dann die Zellkonstanten sowie der 'constant-zero'-Parameter verfeinert. Die Lorentz- und Gauss-Anteile für die Profilanpassung wurden daraufhin der Verfeinerung unterzogen. Die Ergebnisse der Anpassungen finden sich in den jeweiligen Unterabschnitten des Hauptteils sowie in Abschnitt A.3 (Kristallographische Daten).

A.1.3.3 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden unter Verwendung eines Flash EA 1112 Analysators der Firma Thermo Quest sowie eines C/H/N/S-Mikroanalysators TruSpec-932 der Firma Leco angefertigt.

A.1.3.4 IR(ATR)-Spektroskopie

Die IR(ATR)-Spektren wurden auf einem Nicolet 380 FT-IR-Spektrometer aufgenommen, welches mit einer Smart Orbit ATR-Einheit ausgestattet war.

A.1.3.5 Raman-Spektroskopie

Für die Aufnahme der Raman-Spektren kam ein LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON zum Einsatz, welches mit einem BX40 Mikroskop (Fokus 1 μm) oder einer Olympus Mplan 50xNA 0.70 Linse verwendet wurde. Die Aufnahme der Spektren erfolgte unter Verwendung verschiedener Laserquellen. So standen ein IR-Laser der Wellenlänge $\lambda = 785 \text{ nm}$ (100 mW, luftgekühlter Diodenlaser), ein roter Laser ($\lambda = 633 \text{ nm}$, 17 mW, HeNe-Laser), ein grüner Laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$, 50 mW, frequenzverdoppelter Nd:YAG Laser) sowie ein blauer Laser ($\lambda = 473 \text{ nm}$, 20 mW, Festkörper-Laser) zur Verfügung.

A.1.3.6 Thermische Analysen - TG und DSC

Für reine Schmelzpunktbestimmungen wurde ein DSC-Gerät 823e der Firma Mettler-Toledo mit einer Heizrate von 10 K/min verwendet. Die Analysen der Reaktionsprodukte hinsichtlich thermischer Stabilität sowie Lösungsmittelverlust wurden mithilfe einer TG/DSC-Einheit der Firma Setaram angefertigt. Das Gerät Labsys 1600 TG-DSC wurde üblicherweise mit einer Heizrate von 10 K/min unter Argon-Atmosphäre genutzt, wobei die Aufnahme des Massenverlustes sowie des Wärmestroms simultan erfolgte. Die Messungen wurden als Differenzmessungen zu einem leeren Al_2O_3 -Tiegel mit 100 μl Volumen durchgeführt. In einem üblichen Experiment wurden 20 - 25 mg der zu untersuchenden Clusterverbindung in einen 100 μl -Korundtiegel eingefüllt, je nach Oxidationsempfindlichkeit auch in der DryBox, und auf dem Waagenarm positioniert. Nach einer halbstündigen (oder länger) Relaxationsphase der Waage wurde der Temperaturbereich von 25 bis 750 $^\circ\text{C}$ in 10 K/min-Schritten gescannt. Massenverluste wurden über die Ableitung der TG-Kurve bestimmt, während die Temperaturen durch Integration der dTG-Kurven erhalten wurden. Die bestimmten Temperaturen wurden als Schnittpunkte der Tangenten an den Wendepunkten mit der interpolierten Basislinie erhalten. Die Auswertung der erhaltenen Kurven erfolgte mit der Hersteller-Software Setsoft2000, während die in der Arbeit illustrierten Kurven mithilfe des Programms QtiPlot dargestellt wurden.

A.1.3.7 NMR-Spektroskopie

Für die Untersuchung NMR-aktiver Kerne standen ein Bruker AVANCE 250, 300 und 500 zur Verfügung. Es wurden im Verlauf der Arbeit ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si sowie ^{31}P -Spektren aufgenommen. Bei stabilen Proben wurden die deuterierten Lösungsmittel CD_3CN (^1H : 1.93 ppm (CD_2HCN), ^{13}C : 1.3 ppm, 118.3 ppm), $\text{d}_6\text{-DMSO}$ (^1H : 2.5 ppm ($\text{d}_5\text{-DMSO}$), ^{13}C : 39.5 ppm), CDCl_3 (^1H : 7.26 ppm (CHCl_3), ^{13}C : 77.0 ppm) sowie D_2O (^1H : 4.79 ppm (HDO)) zum Feststoff bzw. zur Lösung hinzugegeben. Die Vermes-

sung empfindlicher Proben erfolgte unter Verwendung der getrockneten, deuterierten Lösungsmittel CD_3CN sowie CDCl_3 (beides über CaH_2 refluxiert und über Molsiebe 3 \AA gelagert) oder, sofern der Zusatz eines Lösungsmittels unerwünscht war, unter Zuhilfenahme eines abgeschmolzenen Schmelzröhrchens gefüllt mit $d_6\text{-DMSO}$, welches beim Ausheizen des NMR-Rohres hinzugegeben wurde. Signale eventuell auftretender Verunreinigungen sowie die Verschiebungen der genutzten Lösungsmittel wurden der Literatur entnommen [216].

A.1.3.8 Massenspektrometrie

Die Anfertigung der Massenspektren für Verbindung **1** wurden im Arbeitskreis von Rosa Llusar an der Universität Jaumes, Spanien durchgeführt. Hierbei wurde eine Quattro LC (Quadrupol-Hexapol-Quadrupol) Spektrometer verwendet, welches mit einer orthogonalen Z-Spray Elektronenspray Einheit (Micromass, Manchester, U.K.) ausgerüstet war. Die von der Verbindung **1** hergestellten Lösungen wurden mit einer Flussgeschwindigkeit von $10 \mu\text{l}/\text{min}$ mittels einer Pumpe in die ESI-Einheit eingetragen, wobei N_2 als Trägergas Verwendung fand. Die erhaltenen Spektren wurden mit der Software MassLynx 4.1 interpretiert und ausgewertet.

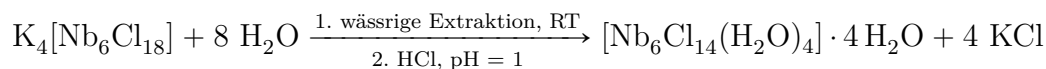
A.2 Synthesen

A.2.1 Synthese der Präkursorverbindung $K_4[Nb_6Cl_{18}]$



Die Synthese des Hochtemperatur-Präkursors $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ erfolgt nach Literaturangaben [24]. In einer typischen Reaktion werden 8.5 g (113.9 mmol) zweifach-sublimiertes KCl, 9.2 g (99 mmol, 10 %-iger Stoffmengenüberschuss) elementares Nb als feines Pulver (≤ 65 micron) sowie 21.5 g (79.6 mmol) $NbCl_5$ in einer Ar-gefüllten Trockenbox eingewogen und mithilfe eines Mörsers fein gemahlen und vermischt. Daraufhin wird die Mischung in Portionen zu je ca. 13 g in drei zuvor vorbereitete Quarzglasampullen (15 cm Länge, 15 mm Durchmesser) überführt. Nach Verschließen der Ampullen mit einem Ansatz mit Sackhahn und Kugelschliff werden die so vorbereiteten Reaktionsgefäße ausgeschleust, an der Schenkline auf 10^{-3} mbar vorevakuiert und anschließend an einer Öldiffusionspumpe auf 10^{-6} mbar evakuiert. Die Ampullen werden so an einem Sauerstoff-Wasserstoff-Brenner abgeschmolzen. Die Reaktion wird in einem Rohrofen durchgeführt, wobei die Ampullen langsam innerhalb von 2 Tagen auf 750 °C erhitzt werden. Diese Temperatur wird für einen Tag gehalten. Nach Abkühlen der Reaktionscontainer werden 35 g des schwarz-scheinenden Clusterproduktes innerhalb der GloveBox isoliert. Die Reaktion führt zu einem Festkörperprodukt, in dem die Verbindung $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ mit ca. 90 % Gehalt vorliegt. Der unvollständige Umsatz ist auf die Reaktion des elementaren Nb mit der Glaswandung der Ampullen zurückzuführen. Daher wird auch ein 10 %-iger Stoffmengenüberschuss an Nb eingesetzt. Die Identifizierung der Zielverbindung $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ erfolgt mithilfe der Pulverdiffraktometrie. Der Gehalt an $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ lässt sich beruhend auf der Folgeumsetzung (Abschnitt A.2.2) des Reaktionsproduktes hin zu $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ abschätzen. So ergibt sich im folgenden Abschnitt die isolierte Ausbeute des Folgeproduktes $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ zu 27.5 g (22.96 mmol) bei 35 g eingesetztem Festkörperedukt. Der Gehalt des Ausgangsstoffes $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ im Edukt ergibt sich bei Annahme der vollständigen Extraktion ebenfalls zu 22.96 mmol, was einer Masse von 31.04 g entspricht. Somit kann bei Bezug auf die 35 g Ausgangsmenge ein Massenanteil von 88.7 % errechnet werden. Da die isolierte Ausbeute an $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ aufgrund von Verlusten während der Aufarbeitung nicht der theoretischen Menge entspricht, kann man den Gehalt des Eduktes $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ auf ca. 90 % abschätzen. Dieser äquivalente Massenanteil wird bei den Reaktionen in diesem Abschnitt stets mit angegeben.

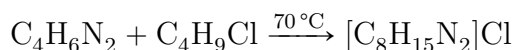
A.2.2 Synthese der Verbindung $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$



In einer typischen Synthese werden 35 g des Eduktes $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ in einem dickwandigen 1l-Gefäß zusammen mit einem Rührstab vorgelegt und 1l bidestilliertes Wasser hinzugefügt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Rühren eingestellt und der Feststoff absitzen gelassen. Die erhaltene intensiv grün gefärbte Lösung wird daraufhin vorsichtig in ein hartes Faltenfilter dekantiert und die filtrierte Lösung für die weitere Aufarbeitung aufbewahrt. Der Feststoff wird erneut mit einem Liter bidest. H_2O versetzt und gerührt. Die so erhaltene Lösung ist etwas weniger intensiv gefärbt und wird auf gleichem Wege vom Feststoff abgetrennt und mit der bestehenden Lösung vereinigt. Nach insgesamt 6 Zyklen dieser Extraktionsprozedur wird auch nach langem Rühren nur noch eine fahl grüne Lösung erhalten, sodass die Aufarbeitung der vereinigten wässrigen Lösungen durchgeführt werden kann. Hierzu wird langsam konzentrierte Salzsäure zu der grünen Produktlösung hinzugegeben, bis der pH auf 1 eingestellt ist. Hier kann das Ausfallen von sehr feinem grau-schwarz-scheinenden Produkt beobachtet werden. Dieser Feststoff wird über ein quantitatives Faltenfilter isoliert und anschließend bei 60°C im Trockenschrank für mehrere Stunden getrocknet. Man erhält 27.5 g (22.96 mmol) $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ als feines Pulver.

C/H/N-Analyse % gefunden (berechnet) $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}\text{O}_8\text{H}_{16}$, $1197.7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$: H 1.52 (1.35).

A.2.3 Synthese von $[\text{BMIm}]\text{Cl}$

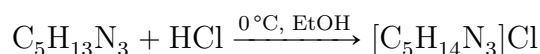


Die Synthese der Ionischen Flüssigkeit $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ wird ohne Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Dazu werden 181.3 g (2.2 mol) frisch destilliertes N-Methylimidazol und 213.9 g (2.3 mol) destilliertes *n*-Chlorbutan in einem 1 L Rundkolben vereint. Nach Zugabe eines Rührstabes wird der Kolben mit einem Rückflusskühler sowie mit einem mit CaCl_2 gefüllten Trockenrohr ausgestattet. Die Reaktionsmischung wird für 5 h auf 70°C erwärmt, wobei das im leichten Überschuss vorliegende *n*-Chlorbutan siedet. Nach Beendigung der Reaktion wird das hoch-viskose Reaktionsgemisch auf RT abkühlen gelassen und anschließend das *n*-Chlorbutan im Schlenk-Vakuum entfernt. Man erhält quantitativ (mit Bezug auf die eingesetzte Stoffmenge N-Methylimidazol)

das Produkt [BMIm]Cl als hoch-viskose Flüssigkeit. Die Aufreinigung erfolgt an der Hochvakuum-Anlage, mit deren Hilfe über mehrere Stunden bei 100 °C und 10⁻⁶ mbar Spuren von *n*-Chlorbutan sowie Wasser eliminiert werden. Beim Abkühlen kristallisiert das Produkt im Kolben aus und wird anschließend in einer Ar-gefüllten Trockenbox isoliert und zum Schutz vor Feuchtigkeit dort gelagert. Man erhält so sehr reines [BMIm]Cl in $\eta = 95$ %iger Ausbeute als beigen Feststoff. Die Analyse des Produktes erfolgt mittels Elementaranalyse.

C/H/N-Analyse % gefunden (berechnet) ClN₂C₈H₁₅, M = 174.67 g·mol⁻¹: C 54.82 (55.01), H 8.51 (8.66), N 15.78 (16.04).

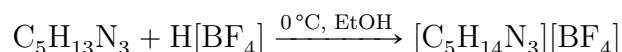
A.2.4 Synthese von [TMGH]Cl



Die Synthese von 1,1',3,3'-Tetramethylguanidiniumchlorid erfolgt durch die Neutralisationsreaktion zwischen 1,1',3,3'-Tetramethylguanidin (TMG) und ethanolischer HCl. Dazu werden in einem Rundkolben mit Rührstab 1.336 g (11.6 mmol) 1,1',3,3'-Tetramethylguanidin vorgelegt. Unter ständigem Rühren und Kühlen im Eisbad wird eine ethanolische Lösung von HCl langsam hinzugegeben. Dabei wird zu Beginn nach jedem mL der pH-Wert kontrolliert. In der Nähe des Äquivalenzpunktes wird der pH-Wert engmaschiger kontrolliert. Sobald pH = 7 eingestellt ist, wird die Zugabe der HCl beendet und die Reaktionslösung auf RT erwärmt. Nach 2 h Rühren wird das organische Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält ein gelbes Produkt, das zur Aufreinigung in 10 mL Acetonitril aufgenommen wird. Die Fällung des Salzes aus CH₃CN erfolgt durch Zugabe von handelsüblichem Aceton. So erhält man ein rein-weißes Produkt in $\eta = 85$ %iger Ausbeute (1.495 g, 9.86 mmol), welches im Vakuum getrocknet und zur Lagerung in eine Ar-gefüllte DryBox eingeschleust wird. Die Analyse erfolgt mittels NMR sowie Elementaranalyse.

C/H/N-Analyse % gefunden (berechnet) ClN₃C₅H₁₄, M = 151.64 g·mol⁻¹: C 39.21 (39.60), H 9.00 (9.31), N 27.42 (27.71). ¹H-NMR (300 K, CH₃CN, d6-DMSO extern, 300 MHz): $\delta = 2.91$ (s, 12H, CH₃), $\delta = 7.8$ (s, br, 2H, NH₂). ¹³C{¹H}-NMR (300 K, CH₃CN, d6-DMSO extern, 75.47 MHz): $\delta = 40.66$ (s, 4C, CH₃), $\delta = 162.45$ (s, 1C, C_{quart.}).

A.2.5 Synthese von [TMGH][BF₄]



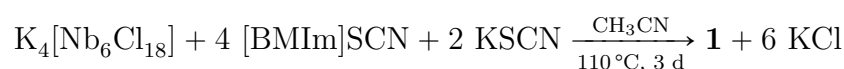
Die Darstellung von [TMGH][BF₄] erfolgt über die Neutralisationsreaktion von 1,1',3,3'-Tetramethylguanidin in Ethanol mit wässriger 34 %iger Tetrafluoridoborsäure. In dieser Reaktion werden 5 mL ($\rho = 1.35 \text{ g/mL}$, $n(\text{H}[\text{BF}_4]) = 26.1 \text{ mmol}$) der Säure in einem Kolben mit Rührstab vorgelegt. Von der organischen Base wird eine ethanolische Lösung hergestellt ($c = 5 \text{ mmol/mL}$, 0.576 g/mL) und diese dann unter Kühlen langsam zugetropft. Über die Kontrolle des pH-Wertes lässt sich der Äquivalenzpunkt gut einstellen, wobei hier ein leichter Überschuss des TMG eingesetzt wird. Nach beendeter Reaktion wird das Gemisch auf RT erwärmt und kurze Zeit gerührt. Durch Entfernen des Ethanols sowie der überschüssigen Base wird eine sehr reine, farblose Flüssigkeit in guter Ausbeute von $\eta = 80 \%$ (4.238 g, 20.88 mmol) erhalten. Die Analyse erfolgt mithilfe der Elementaranalyse sowie der IR-Spektroskopie.

C/H/N-Analyse % gefunden (berechnet) $\text{F}_4\text{N}_3\text{C}_5\text{BH}_{14}$, $M = 202.99 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$: C 29.65 (29.58), H 7.14 (6.95), N 20.8 (20.7). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 717 (w), 764 (w), 870 (m), 999 (vs, br), 1047 (sh), 1198 (w), 1284 (w), 1319 (w), 1414 (m), 1458 (m), 1562 (s), 1610 (s), 1653 (m), 2823 (vw), 2920 (w), 2949 (w), 3271 (w), 3369 (m), 3444 (w).

A.2.6 Synthese von [BMIm]₄[Nb₆Cl₁₂(NCS)₆] - Verbindung 1

Die Synthese von Verbindung 1 kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen.

Variante 1:



In einem typischen Ansatz werden 1.33 g ($m_{\text{Äq}} = 1.2 \text{ g}$, 0.8875 mmol) $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$, 4 Äquivalente (690 mg, 3.49 mmol) 1-Butyl-3-methylimidazoliumthiocyanat ([BMIm]SCN) sowie 168 mg (1.73 mmol) KSCN (2 Äquivalente) innerhalb einer mit Ar gefüllten Trockenbox in eine Glasampulle mit $V(\text{gesamt}) = 30 \text{ mL}$ eingefüllt. Nach Verschließen der Ampulle mit einem Hakenstopfen (elastischer Gummistopfen mit am oberen Ende befindlichem Haken) wird der so vorbereitete Reaktionsbehälter ausgeschleust und unter Zuhilfenahme eines Schlenkansatzes mit zwei Glasschliffen (siehe Abbildung A.1) vorbereitet. Nun wird im Ar-Gegenstrom mit einer Spritze das getrocknete Lösungsmittel, in diesem Fall 15 mL Acetonitril, in die Ampulle gegeben. Nach Verschließen

des Schlenk-Ansatzes mit einem Glasstopfen wird der Aufbau über den Hahn-Ansatz auf 10^{-2} mbar evakuiert, verschlossen und an der vorhandenen Verjüngung mit einem Erdgas-Sauerstoff-Brenner abgeschmolzen. Die so präparierte und vor Luft und Wasser geschützte Reaktionsmischung wird nun für mehrere Tage bei $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Sandbad erhitzt, wobei darauf zu achten ist, dass sich an der Schmelzstelle keine Spannungen aufbauen oder Risse im Glas entstehen, da ansonsten akute Explosionsgefahr besteht oder das Lösungsmittel langsam entweichen kann. Nach Beendigung der Reaktion, die Lösung ist nun tief dunkel-gelb gefärbt, wird die Ampulle unter Argon-Atmosphäre geöffnet. Dazu wird der Reaktionsbehälter zunächst in eine für die Arbeit mit trockenen Lösungsmitteln geeignete Trockenbox eingeschleust und mithilfe eines Glasschneiders geöffnet. Anschließend wird die enthaltene Lösung über ein quantitatives Faltenfilter filtriert, wobei im Filter gefälltes KCl sowie aus dem Clusteredukt stammendes Nb verbleibt. Bereits in der Ampulle kristallisiertes Produkt von Verbindung **1** wird mithilfe von trockenem Acetonitril gelöst und ebenfalls filtriert. Die erhaltene Lösung wird unter vermindertem Druck zur Trockene eingedampft, wobei ein schmieriger, schwarz-scheinender Feststoff resultiert. Je nach Umsatz der Reaktion und eingestellter Stöchiometrie können am Feststoff Reste von [BMIm]Cl oder [BMIm]NCS verbleiben, welche sich aufgrund der sehr ähnlichen Lösungseigenschaften mit Verbindung **1** nicht ohne Weiteres abtrennen lassen. Die Rekristallisation erfolgt durch Lösen des erhaltenen Feststoffes in Dichlormethan, anschließender Filtration über eine G4-Fritte sowie Entfernen des CH_2Cl_2 am Rotationsverdampfer. Es wird ein hoch-viskoses Öl erhalten, aus dem sich über mehrere Wochen große Kristallplatten von Verbindung **1** (1.09 g, 0.577 mmol, 65.04 %) abscheiden.

C/H/N-Analyse % gefunden (berechnet) $\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{S}_6\text{N}_{14}\text{C}_{38}\text{H}_{60}$, $1888.24\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$: C 24.45 (24.17), H 3.04 (3.2), N 10.57 (10.38), S 9.89 (10.19). **IR** ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 617 (vs), 644 (s), 652 (s), 696 (m), 727 (s), 746 (s), 818 (s), 837 (s), 881 (m), 953 (m), 960 (m), 984 (m), 1020 (m), 1087 (s), 1101 (s), 1161 (s), 1205 (m), 1257 (m), 1275 (m), 1313 (m), 1334 (m), 1379 (s), 1427 (s), 1456 (s), 1560 (s), 1601 (m), 1699 (m), 1917 (sh), 2042 (vs), 2872 (m), 2939 (m), 2958 (m), 3066 (m), 3107 (m), 3136 (m).

Variante 2:



Die Umsetzung von 556 mg ($m_{\text{Äq}} = 500\text{ mg}$, 0.369 mmol) $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ mit 4 Äquivalenten [BMIm]Cl (261 mg, 1.323 mmol) in Gegenwart eines Überschusses an TMSNCS (1.5 mL) und unter Verwendung des äquivalenten Volumens CH_3CN führt zur Bildung

der Zielverbindung **1**. Dazu werden die festen Edukte unter inerten Bedingungen in eine vorbereitete Ampulle eingewogen und analog zu **Variante 1** an der Schlenkline unter Ar-Atmosphäre vorbereitet. Das Lösungsmittel Acetonitril wird daraufhin direkt aus der Trocknungsanlage im Argon-Gegenstrom mittels Spritze entnommen und in die Ampulle überführt. Das benötigte TMSNCS wird aus einem Schlenkkolben mittels Spritze entnommen und ebenfalls in die Ampullen gegeben. Nach Abschmelzen des leicht evakuierten Reaktionsbehälters wird die Ampulle für mehrere Tage bei 60 °C im Sandbad erhitzt. Die erhaltene dunkle Lösung wird, analog zum ersten Syntheseweg, unter Ar filtriert und die flüchtigen Bestandteile (CH₃CN, TMSNCS sowie TMSCl) im Vakuum entfernt. Es wird ein schmieriger Feststoff erhalten, welcher sich in Analogie zur **Variante 1** aufarbeiten lässt. So erhält man **1** in guter Rohausbeute von 82 %, während nach der Rekrystallisation die Ausbeute mit 69.4 % (484 mg, 0.256 mmol) im moderaten Bereich liegt.

C/H/N-Analyse % gefunden (berechnet) Nb₆Cl₁₂S₆N₁₄C₃₈H₆₀, M = 1888.24 g·mol⁻¹: C 24.03 (24.17), H 3.23 (3.2), N 10.05 (10.38), S 10.25 (10.19). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm⁻¹): 617 (vs), 650 (s), 696 (m), 729 (s), 746 (s), 819 (s), 879 (m), 960 (s), 1020 (s), 1088 (s), 1101 (s), 1159 (vs), 1205 (m), 1275 (s), 1335 (s), 1379 (s), 1425 (s), 1443(s), 1456 (s), 1560 (s), 1599 (s), 1790 (m), 1917 (sh), 2040 (vs), 2872 (m), 2929 (m), 2958 (m), 3076 (m), 3103 (m), 3142 (m).

A.2.7 Synthese von [TMGH]₄[Nb₆Cl₁₂(NCS)₆] - Verbindung 2

Die Verbindung **2** wurde erstmals als Nebenprodukt in einem Diffusionsansatz isoliert. Die hierbei anfallenden Einkristalle* wurden untersucht. Auf Grundlage dessen wurde die gezielte Synthese nach folgender Reaktionsgleichung durchgeführt:



Die gezielte Synthese von Verbindung **2** wird in Analogie zur Reaktionsführung in Verbindung **1** (**Variante 2**, Abschnitt 5.4.1) durchgeführt. Dazu werden 111 mg K₄[Nb₆Cl₁₈] (m_{Aq} = 100 mg, 73.96 μmol) und 44 mg (290 μmol) [TMGH]Cl in Anwesenheit von TMSNCS / CH₃CN (je 1 mL) bei 110 °C in einer abgeschmolzenen Ampulle erhitzt. Nach 5 Tagen wird eine dunkle Lösung erhalten, aus der sich bei Raumtemperatur kleine Kristalle von Verbindung **2** abscheiden. Die Lösung wird unter inerten Bedingungen filtriert und zur Trockne eingedampft. Das erhaltene Produkt **2**, 110 mg (61.24 μmol, 82.8 %) schwarz-scheinender Feststoff, wird mittels IR- und Raman-Spektroskopie,

Pulverdiffraktometrie, Einkristallstrukturanalytik (Zellbestimmung und Vergleich mit vorliegender Einkristallstrukturanalyse*) sowie Elementaranalyse untersucht.

C/H/N-Analyse % gefunden (berechnet) $\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{S}_6\text{N}_{18}\text{C}_{26}\text{H}_{56}$, $1796.11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$: C 18.21 (17.39), H 3.4 (3.14), N 14.5 (14.04), S 11.76 (10.71). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 542 (s), 567 (s), 573(s), 633 (s), 650 (s), 667 (s), 692 (s), 712 (s), 746 (s), 812 (s), 827 (m), 867 (s), 892 (m), 981 (vs), 1038 (s), 1057 (vs), 1068 (vs), 1099 (vs), 1118 (vs), 1180 (s), 1230 (vs), 1306 (s), 1377 (m), 1408 (s), 1431 (s), 1448 (s), 1552 (s), 1614 (s), 1707 (m), 1911 (sh), 2017 (sh), 2058 (vs), 2092 (vs), 2806 (m), 2852 (m), 2919 (m), 3018 (m), 3176 (m), 3205 (m), 3286 (m), 3363 (m). **Raman** (25 °C, 473 nm, 20 mW, 3 Scans, 60 s, cm^{-1}): 158 (6), 198 (1), 259 (10), 303 (1), 358 (7), 513 (2), 727 (3), 812 (1), 2064 (4), 2083 (4), 2100 (sh, 2), 2827 (1), 2945 (4).

A.2.8 Synthese von $[\text{BzEt}_3\text{N}]_2[(\text{CH}_3\text{CN})\text{K@18-Krone-6}]_2$ - $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ - Verbindung **3**

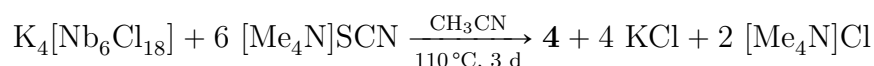


Für die obige Reaktion werden 111 mg ($m_{\text{Äq}} = 100 \text{ mg}$, $73.96 \mu\text{mol}$) $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$, zwei Äquivalente 18-Krone-6-Ether (38 mg, $143.8 \mu\text{mol}$) sowie 33 mg ($144.9 \mu\text{mol}$) $[\text{BzEt}_3\text{N}]\text{Cl}$ innerhalb der GloveBox abgewogen, in eine Glasampulle mit Verjüngung überführt und mit einem Hakenstopfen verschlossen. Nach Ausschleusen und Ansetzen eines Schlenkhahns (siehe Abschnitt A.1.1, Arbeitstechniken) werden je 0.5 mL TMSNCS sowie trockenes Acetonitril im Ar-Gegenstrom hinzugegeben. Die Ampulle wird evakuiert, abgeschmolzen und die Reaktion bei 110 °C für eine Woche im Sandbad geführt. Während dieser Zeit kommt es in der Ampulle zur Kristallbildung an der Glaswandung, wobei die Reaktion nach 7 Tagen beendet wird. Die über dem Feststoff stehende Lösung wird nach Öffnen der Ampulle mit einer Spritze entnommen und der Feststoff aus der Ampulle isoliert. So erhält man **3** in guter Ausbeute (83 %, 147 mg, $61.4 \mu\text{mol}$) als kristallinen Feststoff, welcher mithilfe der Einkristallstrukturanalyse, der Pulverdiffraktometrie sowie der IR(ATR)-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert wird.

C/H/N-Analyse % gefunden (berechnet) $\text{Nb}_6\text{K}_2\text{Cl}_{12}\text{S}_6\text{O}_{12}\text{N}_{10}\text{C}_{60}\text{H}_{98}$, $M = 2404.94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$: C 28.82 (29.97), H 3.76 (4.11), N 5.21 (5.82), S 7.1 (8.0). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 528 (s), 555 (s), 563 (s), 575 (s), 588 (s), 604 (s), 621 (s), 627 (s), 638 (s), 648 (s), 667 (s), 700 (vs), 748 (s), 777 (s), 789 (s), 806 (s), 833 (s), 868 (m), 899 (m),

957 (s), 1005 (m), 1032 (m), 1099 (vs), 1130 (m), 1153 (m), 1213 (m), 1250 (m), 1282 (m), 1350 (m), 1392 (m), 1435 (m), 1460 (m), 1471 (m), 2050 (s), 2825 (w), 2901 (w), 2843 (w).

A.2.9 Synthese von $[\text{Me}_4\text{N}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ - Verbindung 4

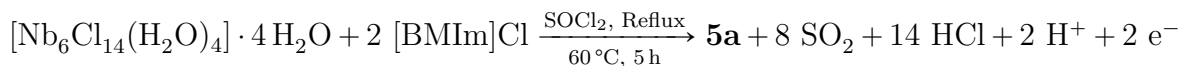


Für die obige Reaktion werden 333 mg ($m_{\text{Äq}} = 300 \text{ mg}$, $221.9 \mu\text{mol}$) $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ und sechs Äquivalente $[\text{Me}_4\text{N}]\text{SCN}$ (176.2 mg, 1.33 mmol) innerhalb der GloveBox in eine Glasampulle eingewogen und mit einem Hakenstopfen verschlossen. Nach dem Ausschleusen werden nach bekannter Prozedur (siehe Abschnitt 5.1, allgemeine Arbeitsweisen) 6 mL trockenes Acetonitril im Ar-Gegenstrom hinzugegeben. Nach Evakuieren und Abschmelzen der Ampulle wird der Reaktionsbehälter für 3 Tage im Sandbad auf 110°C erhitzt, wobei sich die Lösung intensiv dunkel gelb färbt und sichtliche Mengen von KCl und $[\text{Me}_4\text{N}]\text{Cl}$ ausfallen. Nach Beendigung der Reaktion wird die Ampulle unter Schutzgasatmosphäre geöffnet, die Lösung filtriert und das Lösungsmittel zur Trockne verdampft. Man erhält so in 78%iger Ausbeute (282 mg, $173.1 \mu\text{mol}$) die Verbindung 4 als schwarz-scheinenden Feststoff. Erneutes Lösen und Filtrieren in trockenem Acetonitril führt zu weiterem Ausfallen von KCl sowie $[\text{Me}_4\text{N}]\text{Cl}$. Mehrere Zyklen dieser Prozedur führen zu einem saubereren Produkt in nunmehr geringerer Ausbeute von $\eta = 50\%$ (180 mg, $111 \mu\text{mol}$). Die Analyse der Verbindung 4 erfolgt mittels Einkristallstrukturanalyse, IR(ATR)-Spektroskopie und Elementaranalyse.

C/H/N-Analyse % gefunden (berechnet) $\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{S}_6\text{N}_{10}\text{C}_{22}\text{H}_{48}$, $M = 1627.95 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$: C 15.99 (16.23), H 3.28 (2.97), N 8.61 (8.60), S 11.25 (11.82). **IR** (25°C , ATR, 32 Scans, cm^{-1} , Lösung in Aceton): 528 (s), 621 (w), 816 (w), 906 (w), 949 (m), 1020 (w), 1092 (w), 1146 (w), 1180 (m), 1221 (s), 1358 (s), 1417 (m), 1487 (m), 1616 (w), 2071 (s), 2920 (w), 2972 (w), 3001 (w). **$^1\text{H-NMR}$** (300 K, CH_3CN , d6-DMSO extern, 250.13 MHz): $\delta = 3.079$ (s, 12H, CH_3). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (300 K, CH_3CN , d6-DMSO extern, 62.89 MHz): $\delta = 56.65$ (t, 4C, CH_3).

A.2.10 Synthese von $[\text{BMIm}]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ - Verbindung 5a

Die Synthese von Verbindung 5a erfolgt nach einem Protokoll aus dem Arbeitskreis Köckerling [187]. Der Reaktion liegt folgende Gleichung zugrunde:



In einem typischen Ansatz werden 1.5 g (1.252 mmol) $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und 437 mg (2.502 mmol, 2 Äquivalente) $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ in einem 25 mL Schlenkkolben unter Rühren mit 15 mL Thionylchlorid (SOCl_2) in der Siedehitze (ca. 60°C) zur Reaktion gebracht. Der zunächst dispergierte Feststoff löst sich durch Reaktion des Wassers mit dem Entwässerungsreagenz SOCl_2 schnell auf und es bildet sich eine dunkel-grüne Lösung. Nach Beendigung der Reaktion wird das überschüssige Thionylchlorid unter vermindertem Druck entfernt. Es resultiert ein schwarz-scheinender Feststoff, der zur Entfernung des anhaftenden SOCl_2 mehrfach mit Petrolether gewaschen wird. Die isolierte Ausbeute von Verbindung **5a** beträgt $\eta = 96\%$ (1.77 g, 1.202 mmol). Die Identifizierung erfolgt mit Einkristall- und Pulverdiffraktometrie sowie Elementaranalyse.

C/H/N-Analyse % gefunden (berechnet) $\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}\text{N}_4\text{C}_{16}\text{H}_{30}$, $M = 1473.9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$:
C 12.68 (13.04), H 1.75 (2.05), N 3.65 (3.8).

A.2.11 Synthese von $[\text{BMIm}]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ - Verbindung **5**

Die Synthese von Verbindung **5** kann, wie in Abschnitt 3.2.1 erläutert wurde, über mehrere Wege erfolgen.

Variante 1:



Die Synthese über die klassische Salzmetathese erfolgt ausgehend von 1 g (695 μmol) $[\text{BMIm}]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$, 121 mg (692 μmol , 1 Äquivalent) $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ und sechs Äquivalenten KSCN (403 mg, 4.147 mmol) unter Schutzgasatmosphäre bei 60°C in getrocknetem Aceton. Nach beendeter Reaktion wird die dunkel-gelbe Lösung filtriert und so von ausgefallenem KCl abgetrennt. Das Lösungsmittel Aceton wird unter vermindertem Druck entfernt und der resultierende Feststoff bei erhöhter Temperatur (ca. 60°C) im Vakuum getrocknet. Um letzte Spuren des Lösemittels Aceton zu entfernen, wird das Produkt in wenig trockenem Acetonitril gelöst, für mehrere Minuten gerührt und daraufhin das Lösungsmittel erneut abgezogen. Nach mehrmaligem Durchlaufen dieser Prozedur wird **5** in guter Ausbeute (92.7%, 1.127 g, 644 μmol) als schwarz-scheinender Feststoff isoliert. Die Charakterisierung erfolgt mittels Einkristall- und Pulverdiffraktometrie, IR(ATR)-Spektroskopie sowie Elementaranalyse.

C/H/N-Analyse % gefunden (berechnet) Nb₆Cl₁₂S₆N₁₂C₃₀H₄₅, M = 1748.9 g·mol⁻¹: C 19.52 (20.6), H 2.55 (2.59), N 8.46 (9.61), S 8.55 (11). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm⁻¹): 615 (vs), 648 (s), 698 (s), 733 (s), 818 (s), 962 (s), 1022 (s), 1086 (s), 1103 (s), 1159 (s), 1211 (m), 1336 (s), 1379 (s), 1454 (s), 1562 (s), 2040 (s), 2870 (m), 2929 (m), 2956 (s), 3103 (m), 3140 (m).

Variante 2:



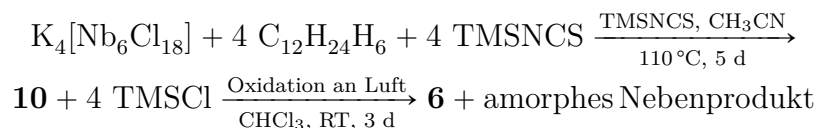
Die Synthese der Verbindung **5** wurde nach Erarbeitung der TMS-Umsetzung stets nach der angegebenen Reaktion durchgeführt. **Variante 2** ist durch eine höherer Reinheit gekennzeichnet.

Das Clusteredukt [BMIm]₂[Nb₆Cl₁₈] (150 mg, 101.8 μmol) und 20 mg (101.4 μmol) [BMIm]SCN werden abgewogen und in eine vorbereitete Ampulle überführt. Diese wird daraufhin an der Schlenk-Anlage für mindestens 10 min evakuiert, mit Argon gespült und erneut für 5 min evakuiert. Nachdem der Druckausgleich mittels Argon hergestellt wurde, können je 2.5 mL TMSNCS sowie getrocknetes Acetonitril mittels Spritze im Ar-Gegenstrom hinzugefügt werden. Nach kurzem Evakuieren und anschließendem Abschmelzen der Ampulle wird diese im Sandbad bei 60 °C für 3 Tage gelagert. Das Fortschreiten der Reaktion wird durch die Intensivierung der Färbung der Lösung angezeigt, wobei sich sehr kleine Kristalle bilden. Die nach mehrere Tagen gelb-rot gefärbte Lösung liegt neben sehr viel unlöslichem Feststoff, dem Polythiocyanogen (SCN)_x, vor. Die Aufreinigung erfolgt durch Filtration und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum. Es wird Verbindung **5** als schwarz-scheinender Feststoff in moderater Ausbeute (74.6 %, 132.7 mg, 75.9 μmol) erhalten. Die Charakterisierung erfolgt wie in **Variante 1** angegeben.

C/H/N-Analyse % gefunden (berechnet) Nb₆Cl₁₂S₆N₁₂C₃₀H₄₅, M = 1748.9 g·mol⁻¹: C 21.94 (20.6), H 2.95 (2.59), N 9.99 (9.61), S 11.09 (11). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm⁻¹): 615 (vs), 648 (s), 733 (vs), 797 (s), 868 (s), 964 (s), 1020 (s), 1084 (s), 1095 (s), 1128 (s), 1161 (s), 1257 (s), 1315 (s), 1377 (s), 1423 (s), 1439 (s), 1456 (s), 1537 (s), 1562 (s), 1583 (s), 1850 (s), 1882 (s), 1909 (s), 2031 (vs), 2872 (s), 2929 (s), 2958 (s), 3101 (s), 3140 (m).

A.2.12 Synthese von $[K@18\text{-Krone-6}]_3[Nb_6Cl_{12}(NCS)_6] \cdot 2 CH_3CN$ - Verbindung 6

Die Darstellung von Verbindung **6** erfolgt durch Oxidation einer Reaktionslösung der Synthese von Verbindung **10**:

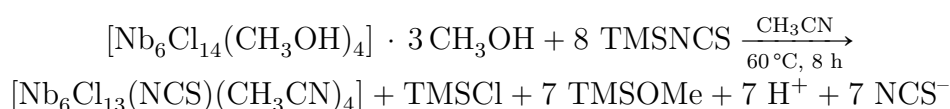


Die zweistufige Synthese von Verbindung **6** beginnt mit der Reaktion des Hochtemperatur-Clusterpräkursors $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ mit vier Äquivalenten 18-Krone-6-Ether unter Verwendung einer Mischung aus je 50 Vol% TMSNCS und CH_3CN . Die genaue Durchführung sowie die eingesetzten Mengen sind in Abschnitt A.2.16 für die Darstellung der Verbindung **10** angegeben. Nimmt man nach beendeter erster Reaktion die dunkel-gefärbte Lösung ab und gibt 0.5 mL handelsübliches $CHCl_3$ hinzu, so erhält man bei offenem Stehen an Luft nach 3 Tagen große schwarz-scheinende Kristallplatten in kristalliner Ausbeute neben viel amorphem Nebenprodukt, vorrangig $(NCS)_x$. Von dem kristallinen Produkt wird sowohl eine Einkristallstrukturanalyse als auch ein IR(ATR)-Spektrum als Aceton-Lösung sowie als Feststoff angefertigt.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1} , Feststoff): 717 (w), 741 (w), 831 (m), 870 (w), 957 (m), 984 (w), 1093 (vs), 1130 (w, sh), 1236 (m), 1246 (m), 1282 (w, sh), 1309 (w), 1350 (m), 1404 (w), 1450 (m), 1467 (m), 1506 (w), 1531 (w), 1606 (w), 2021 (vs), 2823 (m), 2897 (m), 3045 (w), 3120 (w). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1} , Lösung in Aceton): 528 (s), 744 (vw), 835 (w), 903 (vw), 960 (m), 982 (m), 1105 (s), 1221 (vs), 1308 (vw), 1352 (s), 1417 (w), 1512 (vw), 1616 (vw), 2052 (s), 2906 (m), 3004 (vw).

A.2.13 $[Nb_6Cl_{12}(NCS)_2(CH_3CN)_4]$ - Verbindung 7

Die Verbindung **7** wurde als Nebenprodukt in einkristalliner Form erhalten. Die gezielte Synthese dieser Verbindung gelang aufgrund der sehr geringen Löslichkeit des Produktes nicht. Bei dem Versuch, ausgehend von $[Nb_6Cl_{14}(CH_3OH)_4] \cdot 3 CH_3OH$ den Cl-NCS- sowie den CH_3OH - CH_3CN -Austausch zu bewerkstelligen, wurde laut Elementaranalyse eine Verbindung der Zusammensetzung $[Nb_6Cl_{13}(NCS)(CH_3CN)_4]$ in mikrokristalliner Form erhalten. Für diese Verbindung ist im Folgenden die Reaktionsgleichung angegeben:

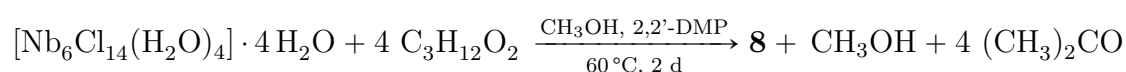


Die Reaktion von 58 mg (45.4 μmol) $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{CH}_3\text{OH})_4] \cdot 3 \text{CH}_3\text{OH}$ mit TMSNCS (100 μl , ca. 12 Äquivalente) führt in Anwesenheit von 0.5 mL getrocknetem CH_3CN bei 60 °C im Sandbad innerhalb von 8 h zu einer blass-gelb gefärbten Lösung über schwarz-scheinendem, mikro-kristallinen Feststoff (quantitativer Umsatz, nahezu quantitative isolierte Ausbeute). Das Clusterprodukt, welches nahezu unlöslich in allen Lösungsmitteln ist, wird mithilfe der Pulverdiffraktometrie untersucht und unter Zuhilfenahme der vorhandenen Einkristalldaten identifiziert. Die Elementaranalyse ergibt eine Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{13}(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{CN})_4]$.

C/H/N-Analyse % gefunden (berechnet) $\text{Nb}_6\text{Cl}_{13}\text{SN}_5\text{C}_9\text{H}_{12}$, $M = 1240.6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$:
C 8.58 (8.71), H 1.0 (0.98), N 5.66 (5.65), S 2.72 (2.58).

A.2.14 Synthese von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{CH}_3\text{OH})_4] \cdot 3 \text{CH}_3\text{OH}$ - Verbindung 8

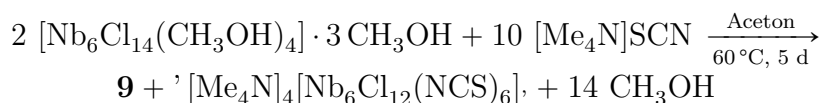
Die Verbindung **8** wird als hochkristalliner Feststoff aus folgendem Ansatz isoliert:



In einem typischen Ansatz werden 2 g (1.67 mmol) $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in eine Ampulle mit 20 mL Gesamtvolumen eingewogen. Daraufhin werden 3 mL handelsübliches Methanol sowie 7 mL 2,2'-Dimethoxypropan ($\text{C}_3\text{H}_{12}\text{O}_2$) in den Reaktionsbehälter eingefüllt. Nach Abschmelzen des Glascontainers wird die Reaktion bei 60 °C im Sandbad durchgeführt. Nach kurzer Zeit wird eine tief-grüne Lösung erhalten. Während der Reaktion kristallisiert das Clusterprodukt an der Glaswandung aus, wobei sich die Lösung stetig entfärbt. Das Produkt $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{CH}_3\text{OH})_4] \cdot 3 \text{CH}_3\text{OH}$ wird nach zwei Tagen als kristalliner Feststoff in guter Ausbeute (1.78 g, 83.4 %) isoliert, wobei sich die überstehende Lösung nicht vollständig entfärbt. Die Charakterisierung erfolgt mit Einkristall- und Pulverdiffraktometrie, Elementaranalyse, IR(ATR)-Spektroskopie sowie TG/DSC-Analyse.

Zersetzung (10 K/min, Ar-Atmosphäre): 180.9 °C (TG/DSC). **C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet) $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}\text{O}_7\text{C}_7\text{H}_{28}$ $M = 1278.03, \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$: C 6.46 (6.58), H 1.96 (2.21). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 995 (s), 1124 (m), 1361 (m), 1392 (m), 1441 (m), 1610 (m), 1983 (w), 2517 (w), 2766 (m), 2835 (w), 2947 (m), 3091 (w), 3394 (w).

A.2.15 Synthese von $[\text{Me}_4\text{N}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{NCS})_4] \cdot 2 [\text{Me}_4\text{N}]\text{Cl}$ - Verbindung **9**



Die Synthese von Verbindung **9** folgt der angegebenen Reaktionsgleichung. Dazu werden 150 mg (117.4 μmol , 2 Äquivalente) der Verbindung **8** mit 155 mg (1.17 mmol) $[\text{Me}_4\text{N}]\text{SCN}$ in 3 mL getrocknetem Aceton innerhalb einer abgeschmolzenen Glasampulle bei 60 °C zur Reaktion gebracht. Nach mehreren Tagen Reaktionszeit kristallisiert Verbindung **9** an der Glaswandung in Form kleiner schwarz-scheinender ellipsenförmiger Kristalle aus, wobei sich die Lösung nicht sichtlich entfärbt. Die Reaktion wird nach 5 Tagen beendet, indem die Ampulle nach dem Abkühlen geöffnet wird. Die dunkelgelb gefärbte Lösung wird mittels einer Spritze entfernt und der Feststoff mit 3 mL einer Mischung aus Aceton und *n*-Hexan im Volumenverhältnis 2 mL : 1 mL gewaschen. Die so gereinigten Kristalle können mechanisch isoliert werden. Man erhält 49 mg (27.2 μmol , 23.2 %) der Verbindung **9** in kristalliner Form. Die Charakterisierung erfolgt über TG/DSC (Zersetzungstemperatur), Elementaranalyse, IR(ATR)- und Raman-Spektroskopie sowie über XRD- und PXR.

Zersetzung (5 K/min, Ar-Atmosphäre): 248 - 415 °C (mehrstufige Zersetzung). **C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet) $\text{Nb}_6\text{Cl}_{16}\text{S}_4\text{N}_{10}\text{C}_{28}\text{H}_{72}$, $M = 1801.85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$: C 18.88 (18.66), H 4.26 (4.03), N 7.38 (7.77), S 5.69 (7.12). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 816 (w), 943 (vs), 984 (m), 1066 (m), 1169 (m), 1282 (m), 1414 (m), 1446 (m), 1483 (vs), 1637 (m), 2040 (s), 2955 (m), 3005 (m), 3020 (m). **Raman** (25 °C, 473 nm, 20 mW, 2 Scans, 200 s, cm^{-1}): 160 (8), 202 (6), 234 (2, sh), 265 (10), 301 (1), 553 (8), 829 (1), 2051 (3).

A.2.16 Synthese von $[\text{K@18-Krone-6}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{NCS})_4]$ - Verbindung **10**



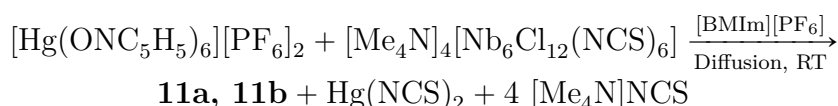
Die Verbindung **10** kann als kristalliner Feststoff nach obiger Gleichung synthetisiert werden. Dazu werden 111 mg ($m_{\text{Äq}} = 100 \text{ mg}$, 73.96 μmol) $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ und 78 mg (4 Äquivalente, 73.8 μmol) getrockneter 18-Krone-6-Ether ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$) unter inerten Bedingungen (DryBox) in eine trockene Ampulle abgefüllt und der Schliff mit einem

Hakenstopfen verschlossen. Nach dem Ausschleusen und Anbringen eines mit Argon gefüllten Schlenkhahns werden je 0.5 mL trockenes Acetonitril sowie TMSNCS mittels Spritze im Ar-Gegenstrom in die Ampulle überführt. Diese wird anschließend evakuiert und abgeschmolzen. Die Reaktion wird bei 110 °C im Sandbad für mehrere Tage geführt, wobei nach wenigen Stunden bereits kleine Kristalle an der Ampullenwand wachsen. Nach beendeter Reaktion wird die Ampulle unter inerten Bedingungen geöffnet und die Lösung zunächst über ein hartes Faltenfilter aufgereinigt. Eventuell im Filter verbleibendes Produkt wird mithilfe von trockenem Acetonitril gelöst und zur Reaktionslösung hinzugegeben. Der an der Ampullenwand kristallisierte Feststoff wird zunächst mechanisch isoliert. Das verbleibende Produkt wird dann in Acetonitril gelöst und, wie schon beschrieben, filtriert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels sowie des überschüssigen TMSNCS und des gebildeten TMSCl werden die beiden Feststoffe vereint und so wird Verbindung **10** in einer Roh-Ausbeute von 86.5 % (160 mg) erhalten. Zur weiteren Aufreinigung wird der gesamte Feststoff in wenig trockenem Acetonitril gerührt, anschließend filtriert und erneut zur Trockene eingeeengt. Nach dem Trocknen bei 60 °C wird eine isolierte Ausbeute von 80.9 % (149.6 mg) erreicht. Die Charakterisierung der Verbindung **10** erfolgt mittels Einkristall- und Pulverdiffraktometrie, TG/DSC sowie Elementaranalyse und IR(ATR)-Spektroskopie.

Zersetzung (10 K/min, Ar-Atmosphäre): 306 °C. **C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet) Nb₆K₄Cl₁₄S₄N₄C₅₂H₉₆, M = 2499.7 g·mol⁻¹: C 24.48 (24.99), H 3.72 (3.87), N 2.12 (2.24), S 4.72 (5.13). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm⁻¹): 530 (m), 804 (m), 833 (s), 866 (m), 874 (m), 959 (s), 1097 (vs), 1132 (m), 1248 (m), 1284 (m), 1350 (s), 1435 (w), 1452 (m), 1470 (m), 1539 (w), 2052 (s, br), 2825 (m, sh), 2868 (m), 2887 (m, br).

A.2.17 Synthese von [Nb₆Cl₁₂(ONC₅H₅)₆][PF₆]₂ · x CH₃CN - Verbindung **11a** (x = 2), **11b** (x = 3)

Die Verbindung **11** kann in Form ihrer Solvate **11a** bzw. **11b** durch folgende Reaktion erhalten werden:

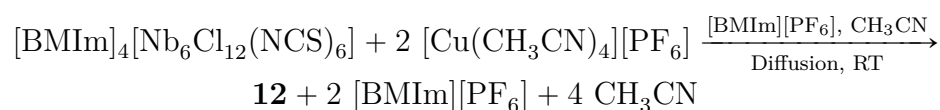


Die Umsetzung der Edukte erfolgt als Diffusionsansatz. Dazu werden zunächst Lösungen der Ausgangsstoffe hergestellt. Das [Hg(ONC₅H₅)₆][PF₆]₂ wird als 200 mg/mL-Lösung (c = 188 μmol/mL) in Acetonitril eingesetzt, während der Clusterpräkursor

[Me₄N]₄[Nb₆Cl₁₂(NCS)₆] als 20 mg/mL-Lösung ($c = 12.2 \mu\text{mol/mL}$) zum Einsatz kommt. Dadurch ist ein Überschuss an Hg(II)-Präkursor gewährleistet. Die Diffusion wird bei Raumtemperatur in einem 8 mL Präparateglas durchgeführt, wobei die räumliche Trennung der Edukte mittels eines inneren Glasröhrchens mit Verjüngung am unteren Ende erfolgt. Zunächst werden 2 mL der Ionischen Flüssigkeit [BMIm][PF₆] als Diffusionsbarriere und Ionenquelle in dem Glas vorgelegt. Daraufhin wird das innere Glasröhrchen platziert und die zuvor frisch hergestellten Lösungen eingefüllt. Dabei wird 1 mL der Hg(II)-haltigen Lösung in das innere Röhrchen gegeben, während 3 mL der Cluster-Lösung im äußeren Teil über das [BMIm][PF₆] geschichtet werden. Der so präparierte Reaktionsansatz wird nun verschlossen und bei Raumtemperatur gelagert. Durch Diffusion kommt es nun zu einem langsamen Durchmischen der Lösungen in Gegenwart der Ionischen Flüssigkeit. Hierbei entfärbt sich die dunkel-gelb gefärbte Cluster-Lösung und es bilden sich schwarz-scheinende Kristalle der Acetonitril-Solvate **11a** (rhombenförmige Kristalle) sowie **11b** (stabförmige Kristalle). Nach beendeter Reaktion resultiert eine farblose flüssige Phase, viel helles Nebenprodukt am Boden des Reaktionsgefäßes sowie die Kristalle. Aufgrund massiver Nebenreaktionen werden die Solvate **11a** und **11b** nur in kristalliner Ausbeute erhalten. Die Charakterisierung erfolgt mithilfe der Einkristallstrukturanalytik.

A.2.18 Synthese von [BMIm]₂[Nb₆Cl₁₂(NCS)₆{Cu(CH₃CN)}₂] · 2 CH₃CN - Verbindung 12

Die Verbindung **12** kann in einkristalliner Form aus einem Diffusionsansatz erhalten werden, der folgender Reaktion folgt:



Variante 1:

Die Reaktion wird in einem 8 mL Präparateglas durchgeführt, welches sich mit einem Deckel dicht verschließen lässt. Für die Umsetzung werden Stammlösungen der einzelnen Präkursoren frisch hergestellt. [BMIm]₄[Nb₆Cl₁₂(NCS)₆] wird als Acetonitril-Lösung mit 40 mg/mL (21.18 μmol/mL) Gehalt eingesetzt, während für die Acetonitril-Lösung von [Cu(CH₃CN)₄][PF₆] ein Gehalt von 200 mg/mL ($c = 536.6 \mu\text{mol/mL}$) gewählt wird. Dadurch ist stets ein Überschuss an Cu(I)-Ionen vorhanden. Das als Diffusionsbarriere eingesetzte [BMIm][PF₆] (2 mL) wird im Präparateglas vorgelegt. Daraufhin wird ein am unteren Ende verjüngtes Glasröhrchen im Reaktionsbehälter platziert.

Dann wird 1 mL der Cu(I)-haltigen Stammlösung in das innere Glasröhrchen und 3 mL der Cluster-haltigen CH₃CN-Lösung in den äußeren Teil eingebracht. Hierbei sollte eine Durchmischung über Konvektion vermieden werden, um Nebenreaktionen zu unterdrücken. Die Vermischung der Lösungen erfolgt durch Diffusion, wobei sich nach mehreren Tagen schwarz-scheinende Kristalle mit einer maximalen Kantenlänge von 0.7 cm bilden. Durch die Kristallisation erhält man eine nahezu vollständig entfärbte Lösung, was auf einen hohen Umsatz schließen lässt. Die Isolierung der Kristalle erfolgt auf mechanischem Weg, wobei mit Ethanol aus- und nachgewaschen wird. Durch die Isolierung der Kristalle verringert sich die Ausbeute auf $\eta = 65\%$. Die Verwendung von Ethanol zur Isolierung der Kristalle führt zu einem teilweisen Verlust von co-kristallisiertem CH₃CN.

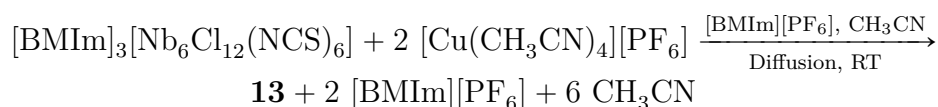
Variante 2:

Ein leicht veränderter Diffusionsaufbau folgt ebenfalls der oben angegebenen Reaktionsgleichung. Im Unterschied zur **Variante 1** wird hier als Diffusionsbarriere CH₃CN eingesetzt. Zunächst wird ein einseitig abgeschmolzenes Glasrohr (ca. 1 mL Volumen) in ein 8 mL Präparateglas gegeben. Daraufhin erfolgt die Zugabe von 3 mL der Clusterpräkursorverbindung in den äußeren Teil des Aufbaus. Das innere Glasrohr wird mit je 0.5 mL [Cu(CH₃CN)₄][PF₆] als Acetonitril-Lösung und [BMIm][PF₆] bis zum oberen Rand gefüllt. Abschließend wird die Cluster-Lösung solange mit getrocknetem CH₃CN überschichtet, bis beide Lösungen ineinander diffundieren können. Die diffusionskontrollierte Reaktion wird für mehrere Tage erschütterungsfrei bei Raumtemperatur gelagert. Das Ende der Umsetzung ist durch die Entfärbung der eingangs tief-gelben Lösung ersichtlich. Es werden analog zu **Variante 1** Kristalle erhalten. Das kristalline Produkt neigt zur Abgabe des co-kristallisierten Lösungsmittels, wodurch die Charakterisierung mittels Pulverdiffraktometrie entfällt. Die Verbindung **12** kann mit Hilfe der Einkristallstrukturanalytik, Elementaranalyse (die erhaltenen Abweichungen ergeben sich aufgrund von Lösungsmittelverlust) sowie der IR(ATR)-Spektroskopie charakterisiert werden.

C/H/N-Analyse % gefunden (berechnet) Nb₆Cu₂Cl₁₂S₆N₁₄C₃₀H₄₂, M = 1901.07 g·mol⁻¹: C 16.05 (18.95), H 1.94 (2.23), N 8.15 (10.32), S 10.98 (10.12). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm⁻¹): 552 (s), 604 (s), 646 (s), 733 (s), 793 (m), 818 (s), 926 (m), 945 (m), 1022 (m), 1103 (m), 1159 (m), 1335 (m), 1379 (m), 1454 (m), 1558 (m), 1583 (m), 2085 (vs), 2177 (w), 2866 (m), 2956 (m), 3151 (m).

A.2.19 Synthese von [BMIm][Nb₆Cl₁₂(NCS)₆{Cu(CH₃CN)}₂] - Verbindung 13

Die Synthese der Verbindung **13** erfolgt auf Grundlage der nachfolgenden Reaktion:

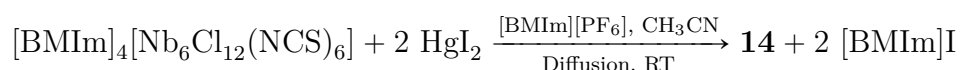


Die einkristalline Darstellung von Verbindung **13** erfolgt analog zu den **Varianten 1 und 2** aus dem vorigen Abschnitt. Hierbei führt die Umsetzung von 1 mL einer 40 mg/mL-Acetonitril-Lösung ($c = 22.9 \mu\text{mol/mL}$) des 15-CBE-Clusteredukts **5** mit 1 mL $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ ($c = 536.6 \mu\text{mol/mL}$) in Anwesenheit von 1-2 mL $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$ zu einer Entfärbung der gelb-rot gefärbten Lösung und der Kristallisation von Verbindung **13** in Form schwarz-scheinender Kristalle. Die Ausbeute nach Isolierung mittels Ethanol liegt im Bereich zwischen $\eta = 50 - 60 \%$. Die Charakterisierung erfolgt mittels Einkristall- und Pulverdiffraktometrie, Elementaranalyse sowie IR(ATR)-Spektroskopie.

C/H/N-Analyse % gefunden (berechnet) Nb₆Cu₂Cl₁₂S₆N₁₀C₁₈H₂₁, $M = 1679.75 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$: C 11.93 (12.87), H 1.25 (1.26), N 7.51 (8.34), S 11.11 (11.45). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 555 (vs), 621 (s), 650 (s), 739 (s), 820 (vs), 953 (m), 1026 (m), 1111 (m), 1167 (s), 1338 (m), 1385 (m), 1431 (m), 1464 (m), 1568 (m), 1614 (m), 2027 (w, sh), 2069 (s), 2875 (m), 2937 (m), 2962 (m), 3122 (m), 3167 (m).

A.2.20 Synthese von [BMIm]₂[Nb₆Cl₁₂(NCS)₆{HgI}₂] - Verbindung 14

Die Verbindung **14**, genauer das Gemisch beider Phasen **14a** und **14b**, kann durch folgende Reaktion erhalten werden:



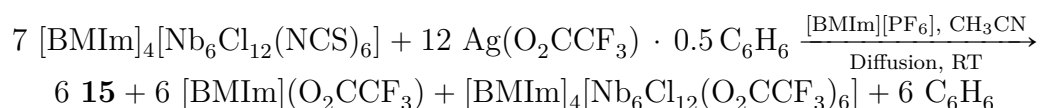
Die diffusionskontrollierte Umsetzung wird in einem mit Deckel verschließbaren Präparateglas mit 6 mL Gesamtvolumen durchgeführt. Zunächst werden 64 mg (140.8 μmol) festes, aus Benzylcyanid umkristallisiertes HgI₂ vorgelegt. Anschließend werden 2 mL reines $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$ überschichtet. Als abschließende Schicht werden 3 mL einer Acetonitril-Lösung von Verbindung **1** ($c = 21.18 \mu\text{mol/mL}$, $m = 120 \text{ mg}$, entspricht

einem 10%-igen Unterschuss in Bezug auf HgI_2) mittels Spritze aufgebracht. Die Diffusion erfolgt langsam durch die Ionische Flüssigkeit, wobei sich die Verbindung **14** als kristalliner Feststoff auf der Oberfläche des festen HgI_2 bildet. Der Unterschuss an Cluster-präkursor führt zur kompletten Entfärbung der Lösung. Nach Abtrennen der überstehenden Lösung mittels Spritze werden die beiden Clusterphasen **14a** und **14b** in nahezu quantitativer isolierter Ausbeute ($\eta = 94.5\%$, 136 mg, 60.3 μmol) erhalten, nachdem das anhaftende HgI_2 mithilfe von Pyridin entfernt wurde. Der verbleibende Feststoff wird mittels Einkristall- und Pulverdifraktometrie, Elementaranalyse sowie IR(ATR)-Spektroskopie charakterisiert.

C/H/N-Analyse % gefunden (berechnet) $\text{Hg}_2\text{I}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{S}_6\text{N}_{10}\text{C}_{22}\text{H}_{30}$, $M = 2264.7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$: C 11.66 (11.67), H 1.36 (1.34), N 6.00 (6.18), S 8.03 (8.49). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 555 (vs), 619 (s), 648 (s), 696 (w, sh), 737 (s), 820 (vs), 918 (m), 939 (m), 1024 (m), 1109 (m), 1165 (s), 1336 (m), 1367 (m), 1381 (m), 1429 (m), 1460 (m), 1566 (s), 2106 (s), 2874 (m), 2929 (m), 2960 (m), 3118 (m), 3161 (m).

A.2.21 Synthese von $[\text{BMIm}]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6\{\text{Ag}_2(\mu\text{-NCS})\}]$ - Verbindung **15**

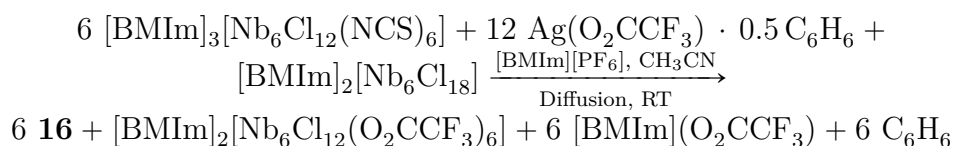
Die Synthese von Verbindung **15** folgt der nachstehenden Reaktionsgleichung:



In einem typischen Ansatz werden 100 mg (385 μmol) $\text{AgO}_2\text{C}_2\text{F}_3 \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_6$ in einem 8 mL Präparateglas mit Schraubdeckel als Feststoff vorgelegt. Dann wird mit 2 mL $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$ überschichtet. Daraufhin werden 3 mL einer 40 mg/mL Acetonitril-Lösung von **1** langsam überschichtet. Die Wahl der Stöchiometrie führt zu einem Überschuss an AgTFA . Die Diffusion der Cluster-haltigen Lösung durch die Ionische Flüssigkeit führt zu einer langsamen Kristallisation an der Oberfläche des Feststoffes, wodurch nach mehreren Wochen schwarz-scheinender Feststoff auf der Oberfläche des Ag(I) -Präkursors zu finden ist. Die zunächst dunkel-gelbe Lösung verblasst während der Kristallisation und verfärbt sich zunehmend grün. Das Produkt kann in Form schwarz-scheinender Kristalle in geringer isolierter Ausbeute von $\eta = 20\%$ erhalten werden. Die Charakterisierung erfolgt mithilfe der Einkristall- und Pulverdifraktometrie, Elementaranalyse sowie der IR(ATR)-Spektroskopie.

C/H/N-Analyse % gefunden (berechnet) $\text{Ag}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{S}_7\text{N}_{13}\text{C}_{31}\text{H}_{45}$, $M = 2022.8$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: C 18.29 (18.41), H 2.00 (2.24), N 8.88 (9.00), S 10.47 (11.10). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 555 (s), 619 (s), 648 (s), 698 (m), 739 (s), 820 (vs), 945 (m), 1024 (m), 1163 (s), 1201 (m), 1338 (m), 1381 (s), 1456 (s), 1566 (s), 1907 (s), 2020 (w, sh), 2071 (vs), 2872 (m), 2931 (m), 2958 (s), 3109 (m), 3159 (s). **Raman** (25 °C, 473 nm, 1/10 Blende, 20 mW, 1 Scan, 20 s, 100 - 3400 cm^{-1}): 139 (7), 182 (3), 224 (8, sh), 241 (10), 284 (2, sh), 341 (7), 724 (1), 785 (1), 1401 (4), 1542 (4), 2078 (9), 2931 (2), 2962 (2).

A.2.22 Synthese von $[\text{BMIm}]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6\{\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})\}] \cdot 2$ CH_3CN - Verbindung 16



Die Verbindung **16** kann nach der obigen Reaktionsgleichung erhalten werden.

Variante 1:

In einem typischen Experiment werden 50 mg (192.5 μmol) $\text{Ag}(\text{I})\text{TFA} \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_6$ in ein dünnes Glasrohr mit Gesamtvolumen 1 mL eingebracht. Die 15-CBE-Clusterverbindung **5** wird als Acetonitril-Lösung (insgesamt 3 mL) mit einem Gehalt von 40 mg/mL in ein 8 mL Präparateglas eingebracht. Die Kristallisation der Zielverbindung wird durch die Zugabe eines Äquivalents der Verbindung $[\text{BMIm}]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ begünstigt, wobei auch $[\text{BMIm}]_n[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ mit $n = 3, 4$ als Chlorid-Quelle verwendet werden können. Das $[\text{BMIm}]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ wird im molaren Verhältnis von 1 : 6 mit Bezug auf Verbindung **5** in der Clusterpräkursor-Lösung vorgelegt. Das mit dem $\text{Ag}(\text{I})$ -Präkursor gefüllte innere Röhrchen wird in dem Präparateglas platziert. Nun werden je 2 mL $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$ und getrocknetes CH_3CN in einem separaten Gefäß vermischt. Diese Reaktionslösung wird nun langsam in das Reaktionsgefäß überführt. Die Diffusion in flüssiger Phase beginnt, wenn sowohl im äußeren als auch im inneren Teil des Aufbaus die Reaktionslösung bis zum oberen Rand aufgefüllt ist. Nach mehreren Tagen kann in der Nähe des Feststoffes ($\text{Ag}(\text{I})$ -Präkursor) das Kristallwachstum beobachtet werden. Einzelne Kristalle können mechanisch isoliert werden. Die Ausbeute liegt mit max. $\eta = 20\%$ im niedrigen Bereich.

Variante 2:

Die Ansatzgröße sowie die Stöchiometrie entspricht **Variante 1**, jedoch wird in **Variante 2** das 8 mL Präparateglas ohne inneres Glasröhrchen verwendet. Das feste $\text{Ag(I)TFA} \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_6$ wird zunächst vorgelegt und mit 2 mL $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$ überschichtet. Die Cluster-haltige Lösung, bestehend aus Verbindung **5** sowie 1/6 **5a**, wird über die Ionische Flüssigkeit geschichtet. Durch langsame Diffusion entstehen in der Nähe des Feststoffes wenige Kristalle von Verbindung **16**. Die Charakterisierung erfolgt mittels Einkristallstrukturanalyse sowie IR(ATR)-Spektroskopie.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 557 (m), 621 (m), 650 (w), 739 (w), 827 (vs), 1165 (w), 1296 (vw), 1462 (m), 1568 (m), 2050 (s), 2875 (w), 2931 (w), 2962 (w), 3118 (w), 3159 (w).

A.3 Kristallographische Daten

A.3.1 [BMIm]₄[Nb₆Cl₁₂(NCS)₆] - Verbindung 1

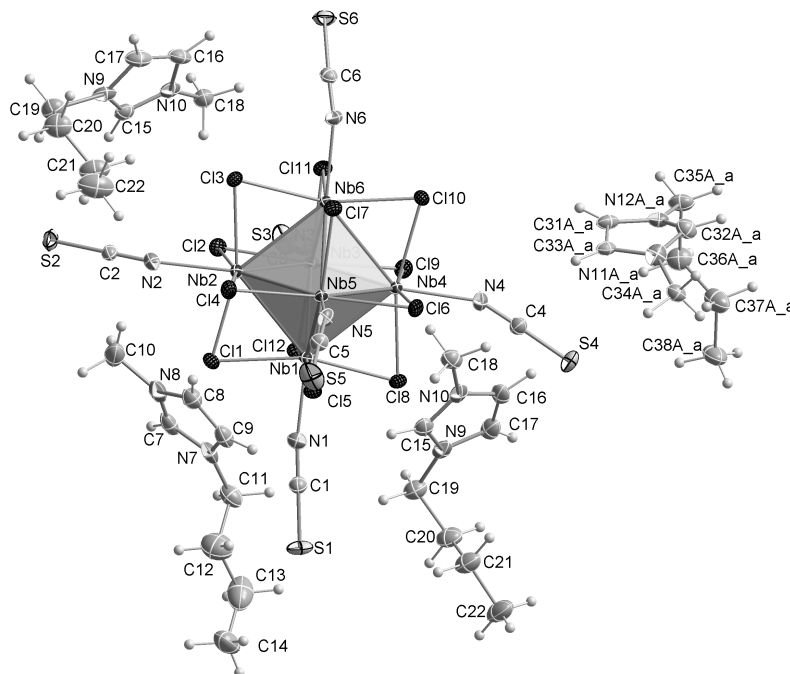


Abb. A.2: ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung 1. Thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Für [BMIm]-Kation 4 ist nur die kristallographische Hauptlage illustriert.

Tab. A.3: Kristallographische Daten zu Verbindung 1.

Molmasse	1888.22	μ [mm ⁻¹]	1.680
Kristallsystem	orthorhombisch	Reflexe (gesamt)	76241
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁ , Nr. 33	Reflexe (unab.)	27567
<i>Z</i>	4	2 θ -Bereich [°]	4.83 - 68.89
<i>a</i> [Å]	24.6034(5)	Bereich <i>hkl</i> -Indizes	-39 ≤ <i>h</i> ≤ 35, -28 ≤ <i>k</i> ≤ 28, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
<i>b</i> [Å]	17.9757(4)	Parameter	714
<i>c</i> [Å]	15.1288(3)	GooF on F ²	1.011
α [°]	90	R1/ <i>w</i> R2 (F ² > 2 σ (F ²))	0.0437/0.0746
β [°]	90	R1/ <i>w</i> R2 (gesamt)	0.0748/0.0863
γ [°]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.0262/1.74841
<i>V</i> [Å ³]	6690.9(2)	ρ_{calc} [g/cm ³]	1.874
Restelektronendichte (max./min.) [e/Å ³]		2.013 / -1.545	

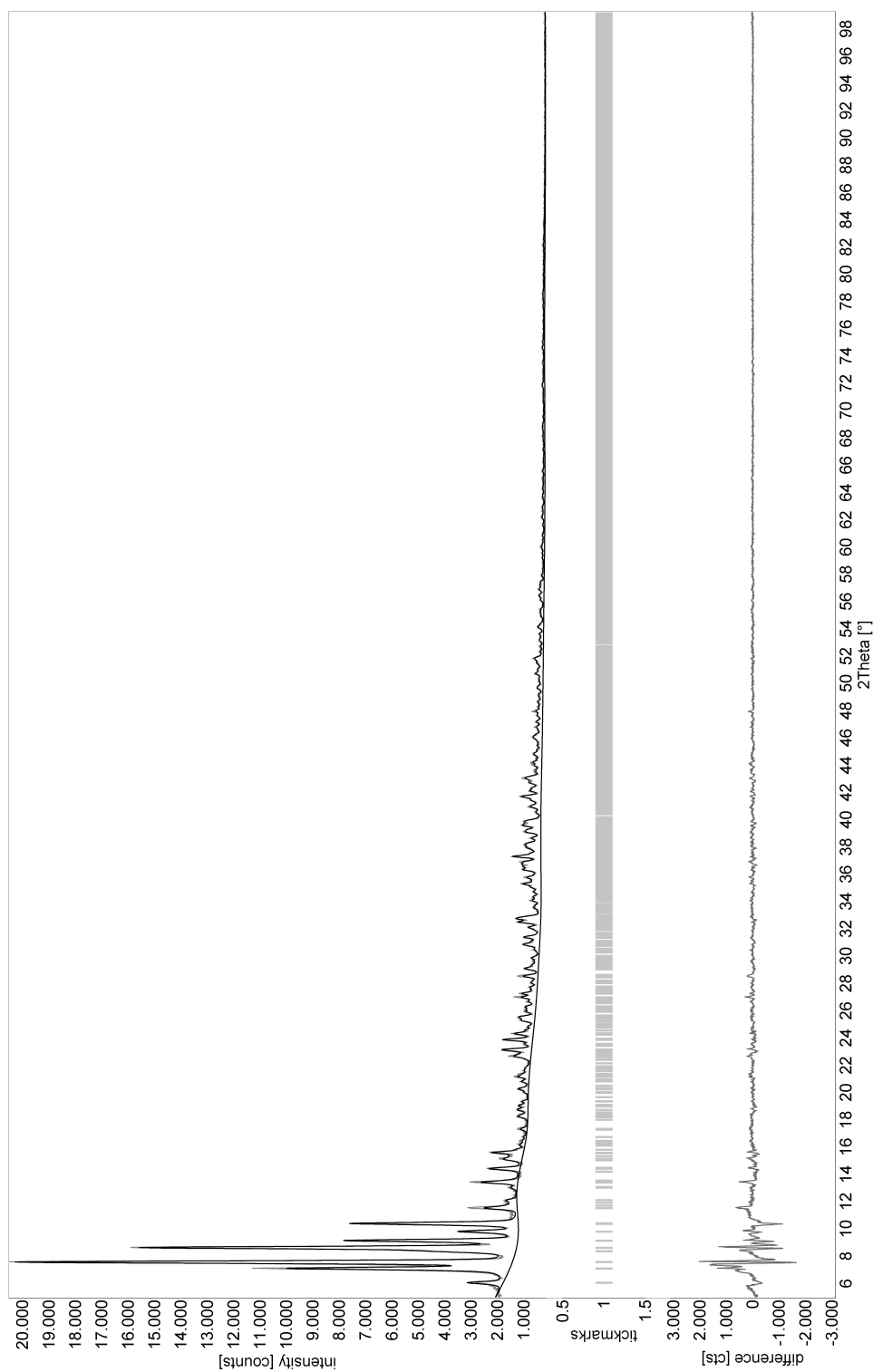


Abb. A.3: Pulverdiagramm der Verbindung **1**. Das aus den Einkristalldaten angepasste Pattern ist in schwarz dargestellt. Kenndaten in [%]: $R(\text{exp}) = 3.61$, $R(\text{P}) = 6.22$, $R(\text{wP}) = 7.92$, $R(\text{P}') = 14.61$, $\text{Goof} = 4.81$, 29 verfeinerte Parameter.

A.3.2 [TMGH]₄[Nb₆Cl₁₂(NCS)₆] - Verbindung 2

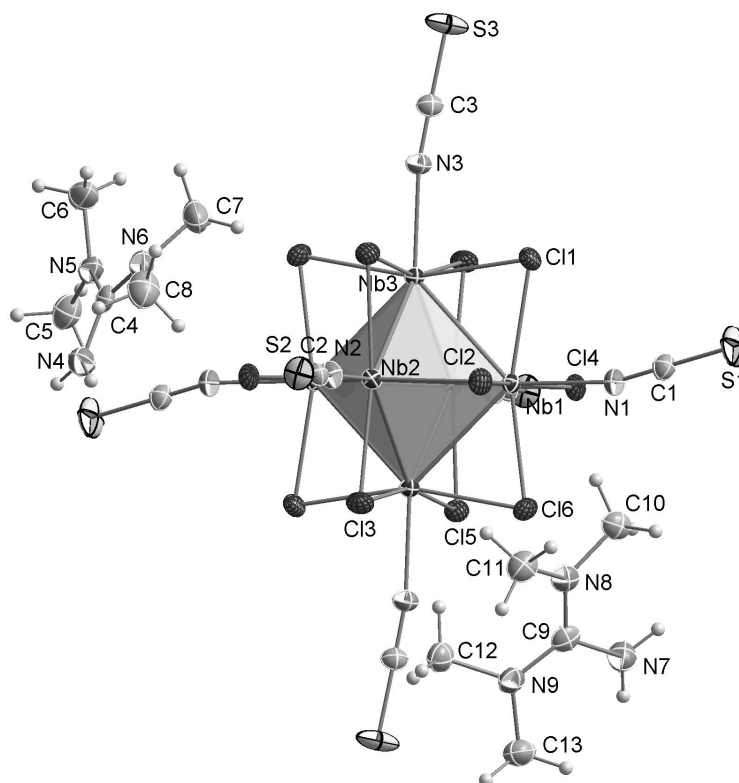


Abb. A.4: ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung 2. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K dargestellt.

Tab. A.4: Kristallographische Daten zu Verbindung 2.

Molmasse	1796.1	μ [mm ⁻¹]	1.855
Kristallsystem	monoklin	Reflexe (gesamt)	68792
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> , Nr. 14	Reflexe (unab.)	16030
<i>Z</i>	2	2 θ -Bereich [°]	4.09 - 75.14
<i>a</i> [Å]	13.1070(4)	Bereich <i>hkl</i> -Indizes	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 22, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
<i>b</i> [Å]	13.5775(3)	Parameter	315
<i>c</i> [Å]	17.2808(5)	GooF on F ²	0.981
α [°]	90	R1/ <i>w</i> R2 (F ² > 2 σ (F ²))	0.0377/0.0639
β [°]	95.373(1)	R1/ <i>w</i> R2 (gesamt)	0.0813/0.0758
γ [°]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.0241/-
<i>V</i> [Å ³]	3061.8(2)	ρ_{calc} [g/cm ³]	1.948
Restelektronendichte (max./min.) [e/Å ³]		0.822 / -0.987	

A.3.3 $[\text{BzEt}_3\text{N}]_2[(\text{CH}_3\text{CN})\text{K}@18\text{-Krone-6}]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ - Verbindung 3

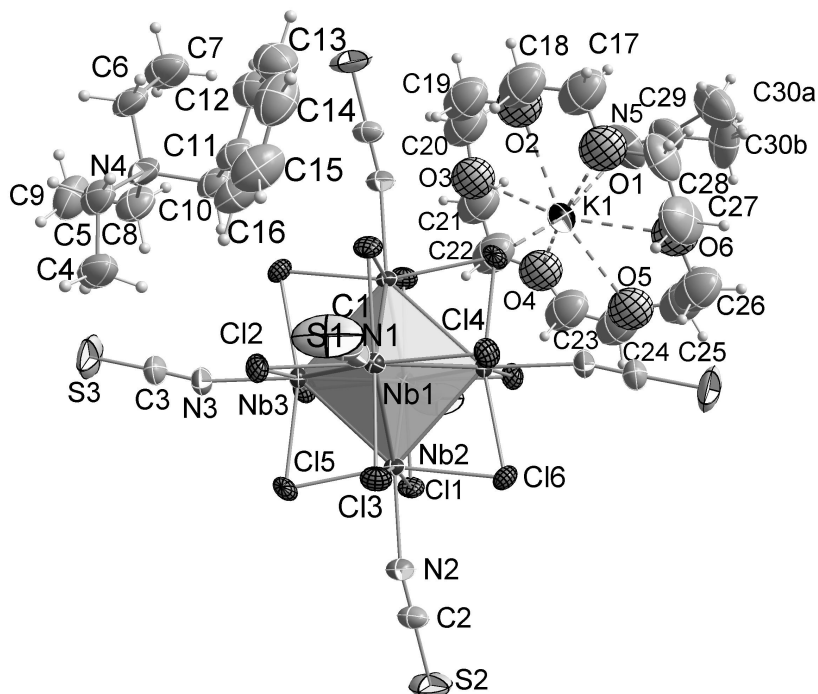


Abb. A.5: ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung 3. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K dargestellt.

Tab. A.5: Kristallographische Daten zu Verbindung 3.

Molmasse	2404.9	μ [mm^{-1}]	1.337
Kristallsystem	monoklin	Reflexe (gesamt)	67421
Raumgruppe	$P2_1/c$, Nr. 14	Reflexe (unab.)	12384
Z	2	2θ -Bereich [$^\circ$]	3.72 - 58.0
a [\AA]	13.3154(3)	Bereich hkl -Indizes	$-18 \leq h \leq 15, -29 \leq k \leq 29, -22 \leq l \leq 20$
b [\AA]	21.7987(5)	Parameter	502
c [\AA]	16.8409(4)	GooF on F^2	1.017
α [$^\circ$]	90	$R1/wR2$ ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	0.0582/0.1242
β [$^\circ$]	107.554(1)	$R1/wR2$ (gesamt)	0.1080/0.1524
γ [$^\circ$]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.0523/22.5702
V [\AA^3]	4660.6(3)	$\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm^3]	1.714
Restelektronendichte (max./min.) [e/\AA^3]		2.066 / -1.472	

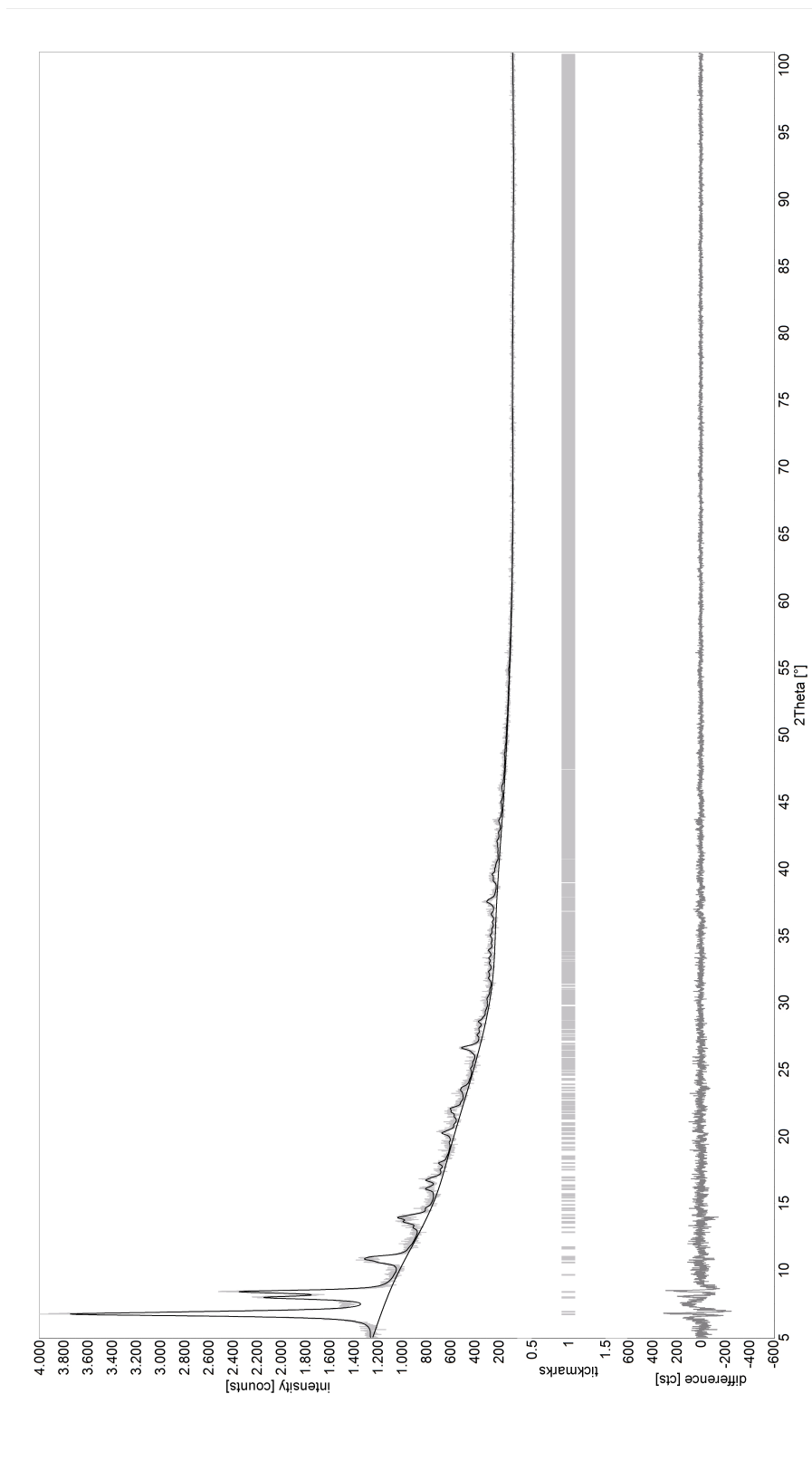


Abb. A.6: PXRD der Verbindung **3**. Das aus den Einkristalldaten angepasste Pattern ist in schwarz dargestellt. Kenndaten in [%]: $R(\text{exp}) = 5.68$, $R(\text{P}) = 4.53$, $R(\text{wP}) = 6.09$, $R(\text{P}') = 32.18$, $\text{Goof} = 1.15$, 23 verfeinerte Parameter.

A.3.4 $[\text{Me}_4\text{N}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ - Verbindung 4

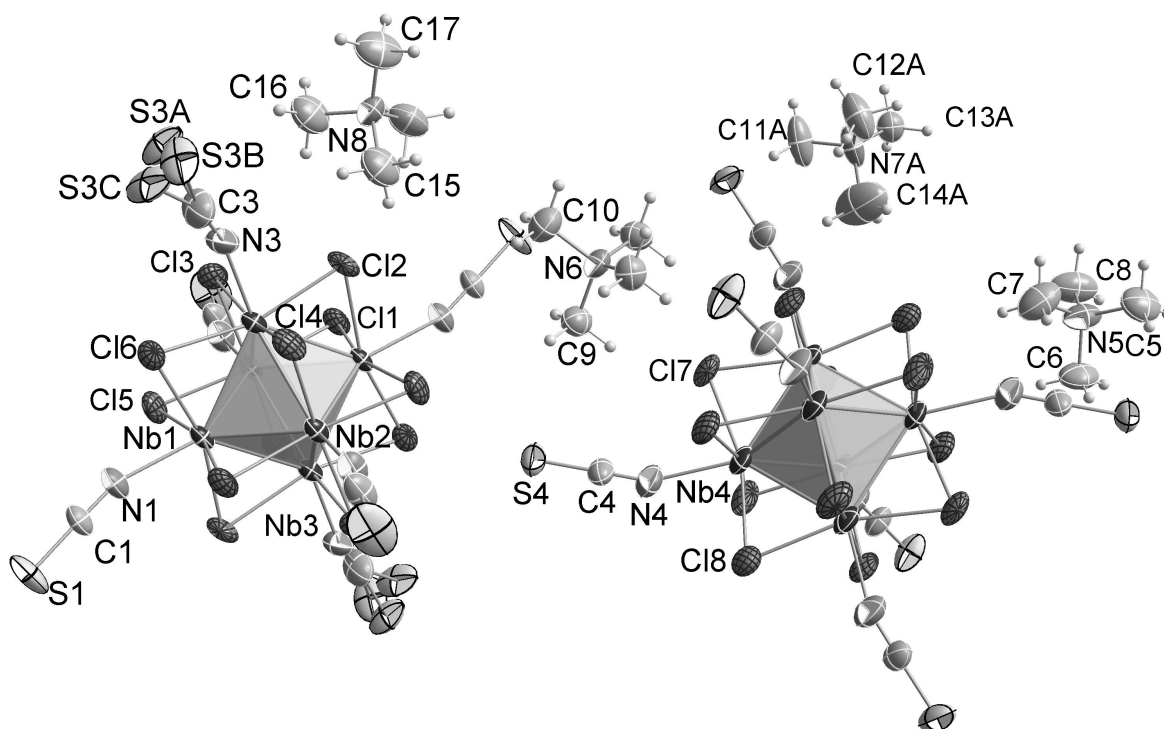


Abb. A.7: ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung 4. Die thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K dargestellt. Für das organische $[\text{Me}_4\text{N}]^+$ -Kation mit der Bezeichnung N7A ist nur eine von zwei kristallographischen Lagen dargestellt.

Tab. A.6: Kristallographische Daten zu Verbindung 4.

Molmasse	1627.95	μ [mm^{-1}]	2.012
Kristallsystem	trigonal	Reflexe (gesamt)	103333
Raumgruppe	$R\bar{3}$, Nr. 148	Reflexe (unab.)	13525
Z	12	2θ -Bereich [$^\circ$]	3.22 - 64.99
a [\AA]	24.9157(6)	Bereich hkl -Indizes	$-37 \leq h \leq 35$, $-37 \leq k \leq 37$, $-47 \leq l \leq 46$
b [\AA]	24.9157(6)	Parameter	388
c [\AA]	31.2756(9)	Goof on F^2	1.061
α [$^\circ$]	90	R1/wR2 ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	0.0472/0.1014
β [$^\circ$]	90	R1/wR2 (gesamt)	0.0807/0.1168
γ [$^\circ$]	120	Wichtungsfaktoren A/B	0.0381/129.4935
V [\AA^3]	16814.4(9)	ρ_{calc} [g/cm^3]	1.929
Restelektronendichte (max./min.) [$\text{e}/\text{\AA}^3$]		2.884 / -1.321	

A.3.5 [BMIm]₃[Nb₆Cl₁₂(NCS)₆] - Verbindung 5

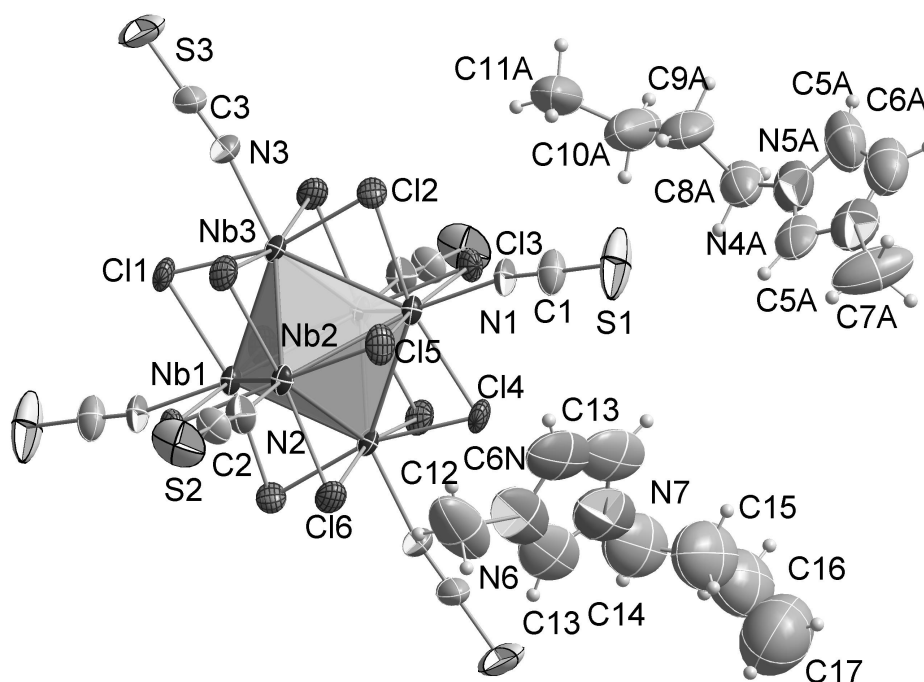


Abb. A.8: ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung 5. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K dargestellt.

Tab. A.7: Kristallographische Daten zu Verbindung 5.

Molmasse	1749.0	μ [mm ⁻¹]	1.902
Kristallsystem	tetragonal	Reflexe (gesamt)	58992
Raumgruppe	<i>P</i> 4 ₂ /n, Nr. 86	Reflexe (unab.)	5312
<i>Z</i>	4	2 θ -Bereich [°]	3.13 - 50.48
<i>a</i> [Å]	17.4937(4)	Bereich <i>hkl</i> -Indizes	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 20
<i>b</i> [Å]	17.4937(4)	Parameter	340
<i>c</i> [Å]	19.4618(7)	GooF on F ²	1.091
α [°]	90	R1/wR2 (F ² > 2 σ (F ²))	0.0523/0.1090
β [°]	90	R1/wR2 (gesamt)	0.0867/0.1296
γ [°]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.0364/42.6331
<i>V</i> [Å ³]	5955.9(3)	$\rho_{calc.}$ [g/cm ³]	1.951
Restelektronendichte (max./min.) [e/Å ³]		1.577 / -0.821	

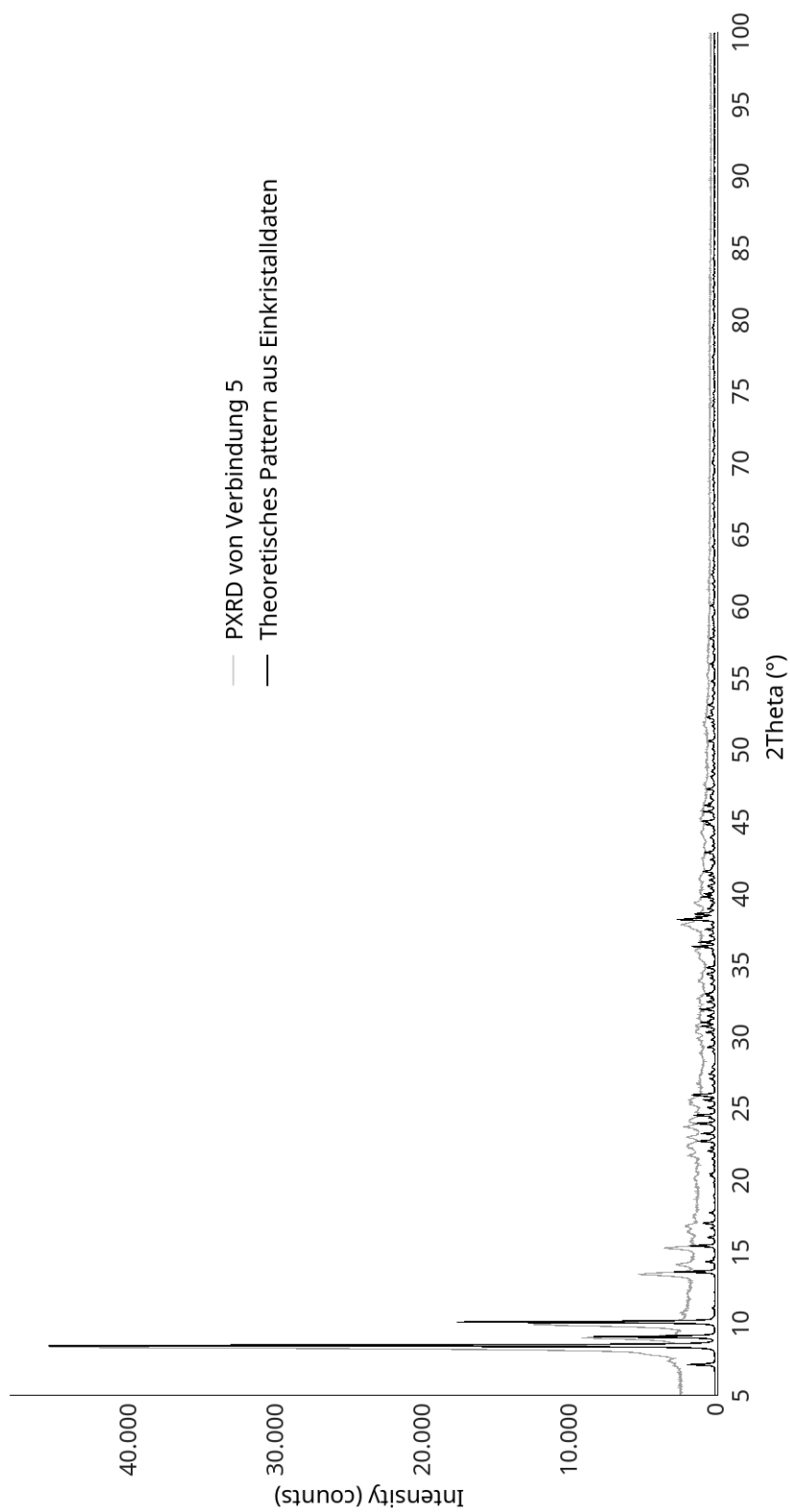


Abb. A.9: PXRD der Verbindung 5. Das aus den Einkristalldaten berechnete Pattern ist in schwarz dargestellt.

A.3.6 [BMIm]₂[Nb₆Cl₁₈] - Verbindung 5a

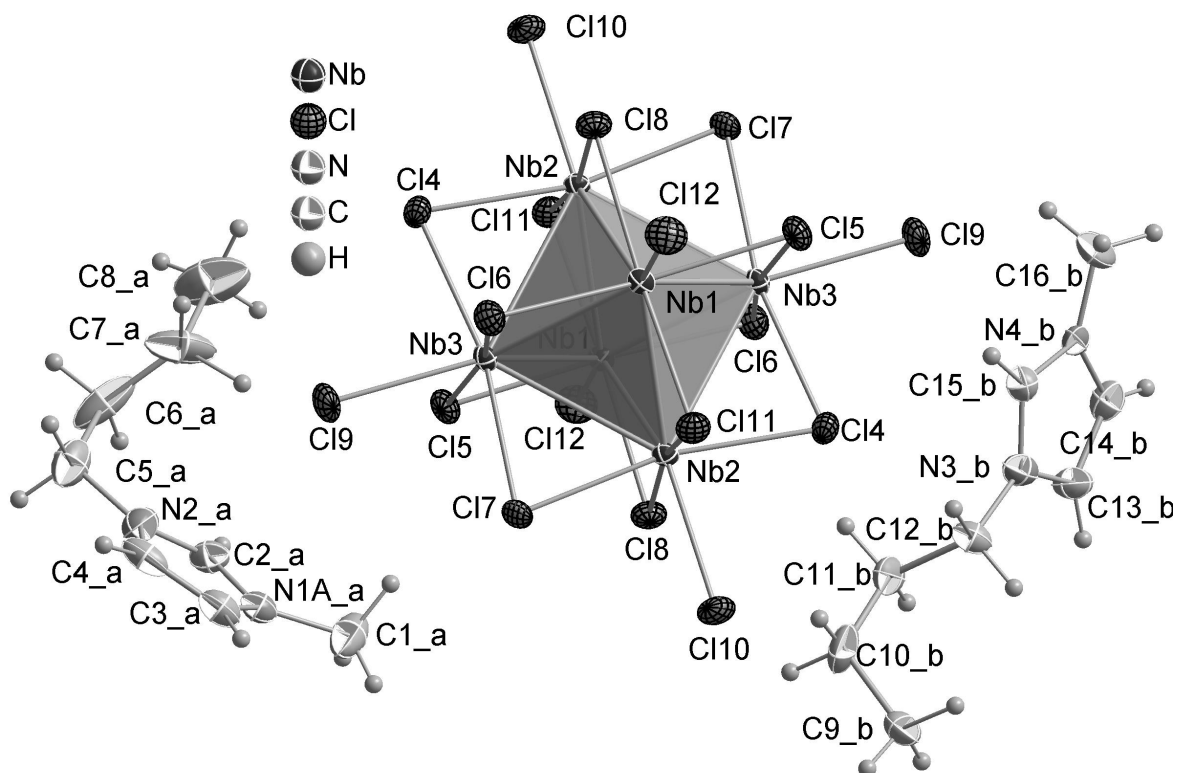


Abb. A.10: ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung 5a. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K dargestellt.

Tab. A.8: Kristallographische Daten zu Verbindung 5a.

Molmasse	1474.00	μ [mm ⁻¹]	2.793
Kristallsystem	triklin	Reflexe (gesamt)	24900
Raumgruppe	$P\bar{1}$, Nr. 2	Reflexe (unab.)	7037
Z	1	2 θ -Bereich [°]	6.48 - 64.5
a [Å]	8.8118(2)	Bereich hkl-Indizes	-10 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 10, -17 ≤ l ≤ 17
b [Å]	11.2442(3)	Parameter	288
c [Å]	11.8235(3)	GooF on F ²	1.132
α [°]	108.212(1)	R1/wR2 (F ² > 2σ(F ²))	0.0382/0.0641
β [°]	101.182(1)	R1/wR2 (gesamt)	0.0565/0.07
γ [°]	103.880(1)	Wichtungsfaktoren A/B	0.0136/2.5669
V [Å ³]	1033.37(5)	ρ_{calc} [g/cm ³]	2.369
Restelektronendichte (max./min.) [e/Å ³]		0.797/-0.915	

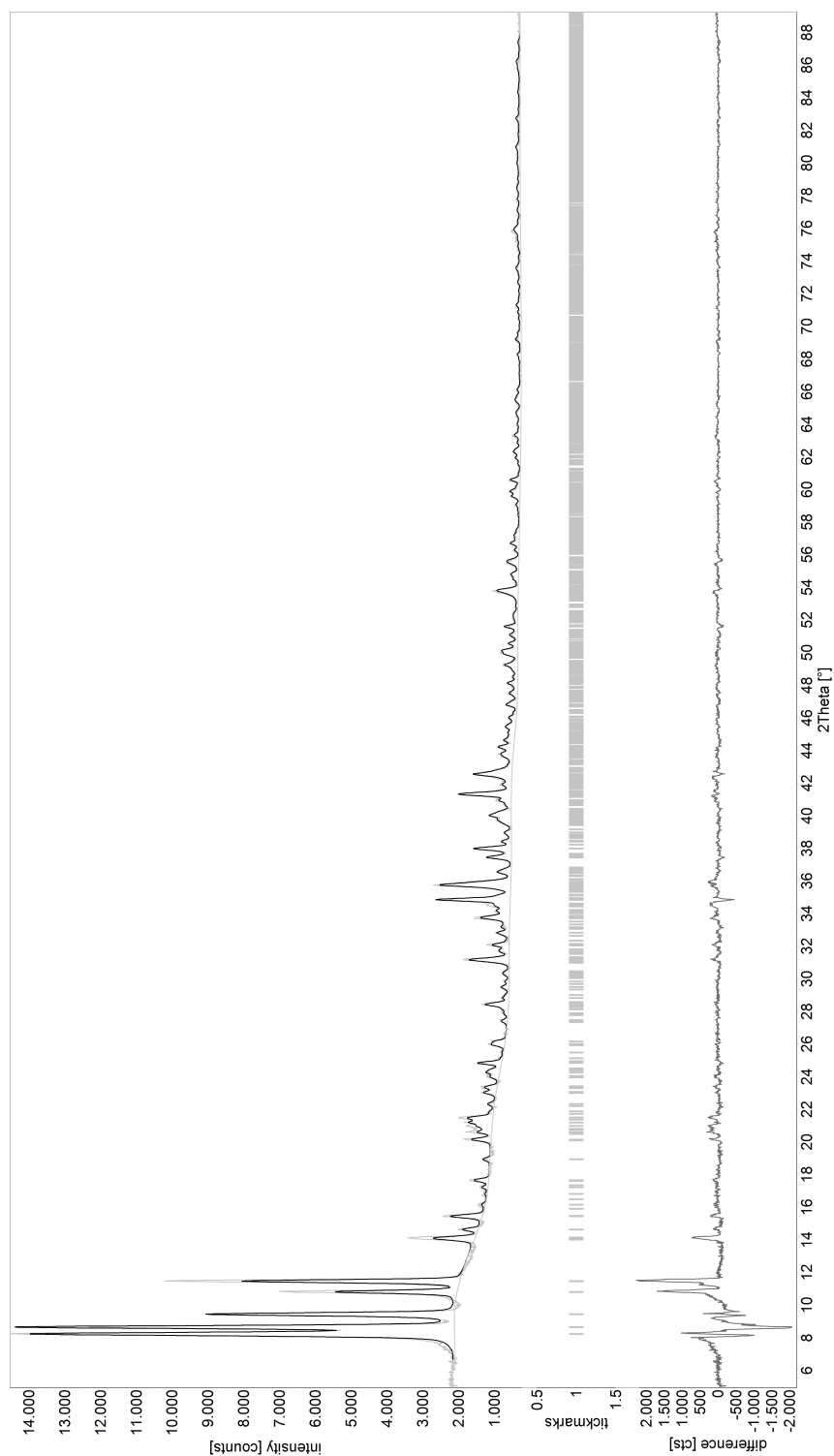


Abb. A.11: PXRD der Verbindung **5a**. Das aus den Einkristalldaten angepasste Pattern ist in schwarz dargestellt. Kenndaten in [%]: $R(\text{exp}) = 3.26$, $R(\text{P}) = 6.30$, $R(\text{wP}) = 8.30$, $R(\text{P}^2) = 19.46$, $\text{Goof} = 6.48$, 28 verfeinerte Parameter.

A.3.7 [K@18-Krone-6]₃[Nb₆Cl₁₂(NCS)₆] · 2 CH₃CN - Verbindung 6

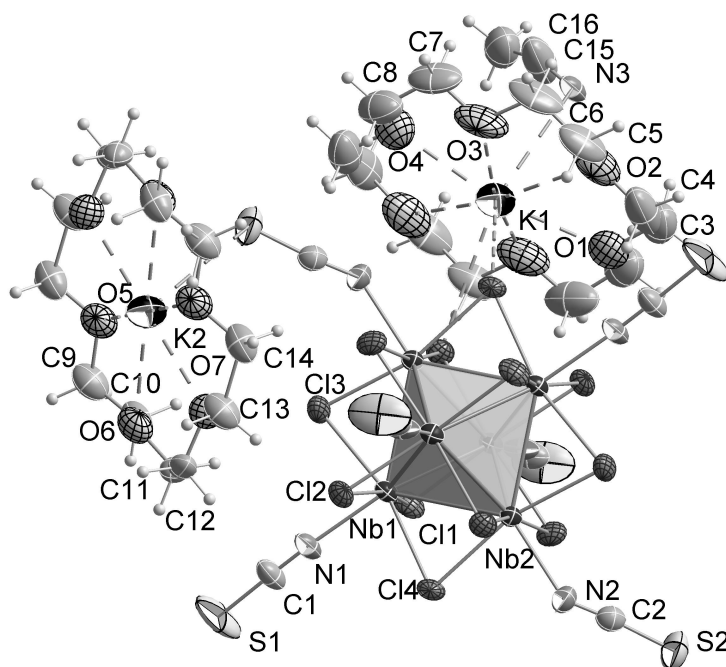


Abb. A.12: ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung 6. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K dargestellt.

Tab. A.9: Kristallographische Daten zu Verbindung 6.

Molmasse	2323.68	μ [mm ⁻¹]	1.428
Kristallsystem	monoklin	Reflexe (gesamt)	49221
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>m</i> , Nr. 12	Reflexe (unab.)	7121
<i>Z</i>	2	2 θ -Bereich [°]	5.22 - 61.08
<i>a</i> [Å]	22.679(1)	Bereich <i>hkl</i> -Indizes	-32 ≤ <i>h</i> ≤ 32, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
<i>b</i> [Å]	14.8643(6)	Parameter	258
<i>c</i> [Å]	15.3375(7)	GooF on F ²	1.05
α [°]	90	R1/ <i>w</i> R2 (F ² > 2 σ (F ²))	0.0573/0.1575
β [°]	119.366(2)	R1/ <i>w</i> R2 (gesamt)	0.0982/0.1896
γ [°]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.0939/22.742
<i>V</i> [Å ³]	4506.0(3)	ρ_{calc} [g/cm ³]	1.713
Restelektronendichte (max./min.) [e/Å ³]		3.338/-1.748	

A.3.8 $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4]$ - Verbindung 7

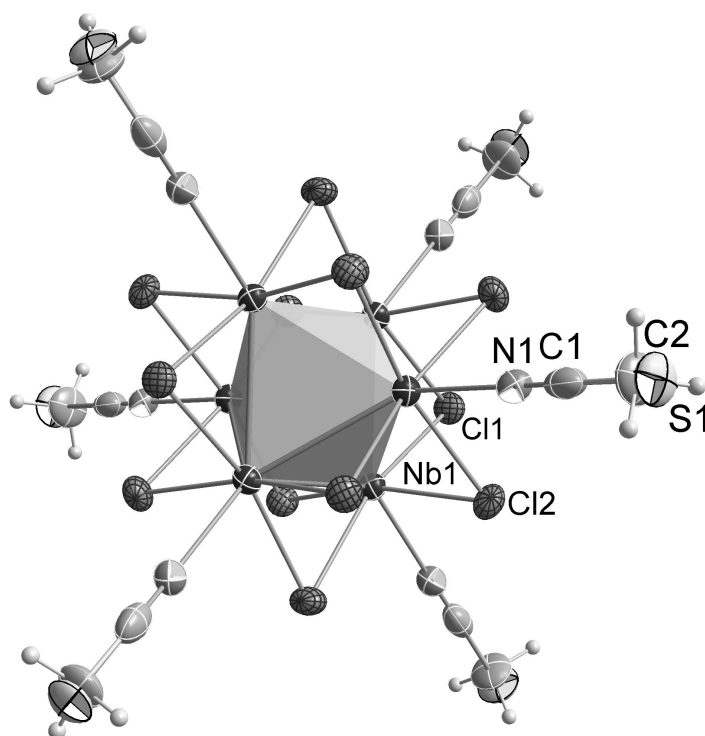


Abb. A.13: ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung 7. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K dargestellt. Die Gemischtbesetzung über alle sechs äußeren Ligand-Positionen ist gezeigt.

Tab. A.10: Kristallographische Daten zu Verbindung 7.

Molmasse	1263.24	μ [mm ⁻¹]	3.368
Kristallsystem	trigonal	Reflexe (gesamt)	6490
Raumgruppe	$R\bar{3}$, Nr. 148	Reflexe (unab.)	1766
Z	3	2θ -Bereich [°]	4.45 - 64.11
a [Å]	13.2314(15)	Bereich hkl -Indizes	$-19 \leq h \leq 12, -10 \leq k \leq 19, -22 \leq l \leq 22$
b [Å]	13.2314(15)	Parameter	59
c [Å]	15.1684(18)	GooF on F^2	0.798
α [°]	90	R1/wR2 ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	0.0410/0.0574
β [°]	90	R1/wR2 (gesamt)	0.0954/0.0658
γ [°]	120	Wichtungsfaktoren A/B	0.0080/-
V [Å ³]	2299.8(6)	$\rho_{calc.}$ [g/cm ³]	2.736
Restelektronendichte (max./min.) [e/Å ³]		1.036 / -1.076	

A.3.9 $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{CH}_3\text{OH})_4] \cdot 3 \text{CH}_3\text{OH}$ - Verbindung 8

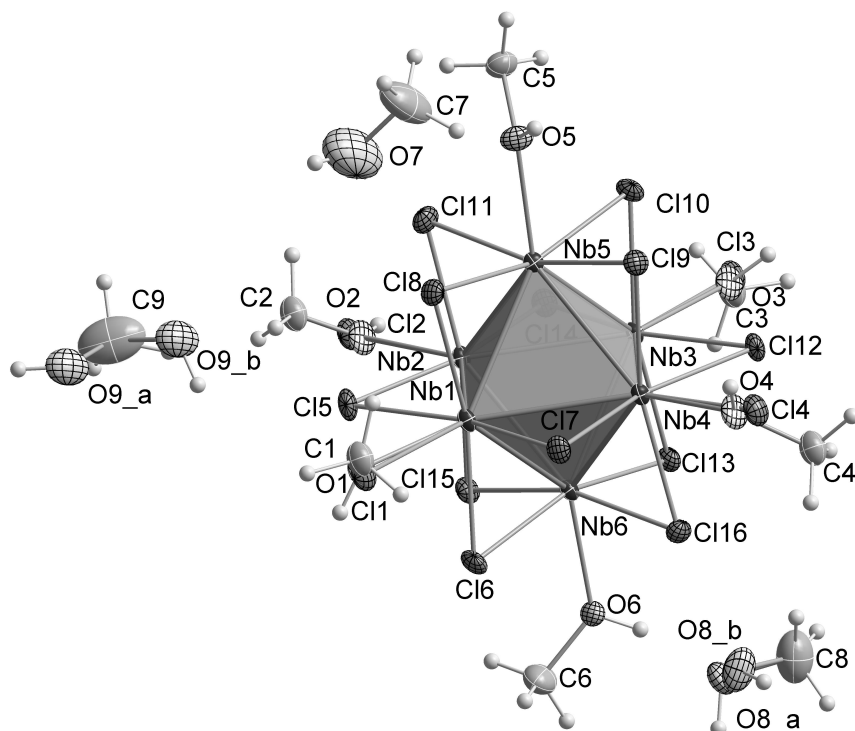


Abb. A.14: ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung 8. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K dargestellt.

Tab. A.11: Kristallographische Daten zu Verbindung 8.

Molmasse	1278.05	μ [mm^{-1}]	3.189
Kristallsystem	triklin	Reflexe (gesamt)	49223
Raumgruppe	$P\bar{1}$, Nr. 2	Reflexe (unab.)	14353
Z	2	2θ -Bereich [$^\circ$]	3.77 - 70.37
a [\AA]	10.8725(3)	Bereich hkl -Indizes	$-17 \leq h \leq 17, -17 \leq k \leq 17, -23 \leq l \leq 23$
b [\AA]	10.8931(3)	Parameter	342
c [\AA]	14.335(1)	GooF on F^2	0.798
α [$^\circ$]	74.205(1)	R1/wR2 ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	0.0339/0.0495
β [$^\circ$]	84.729(2)	R1/wR2 (gesamt)	0.0856/0.0545
γ [$^\circ$]	84.672(1)	Wichtungsfaktoren A/B	0.0134/0
V [\AA^3]	1622.67(8)	$\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm^3]	2.616
Restelektronendichte (max./min.) [e/\AA^3]		1.468/-1.854	

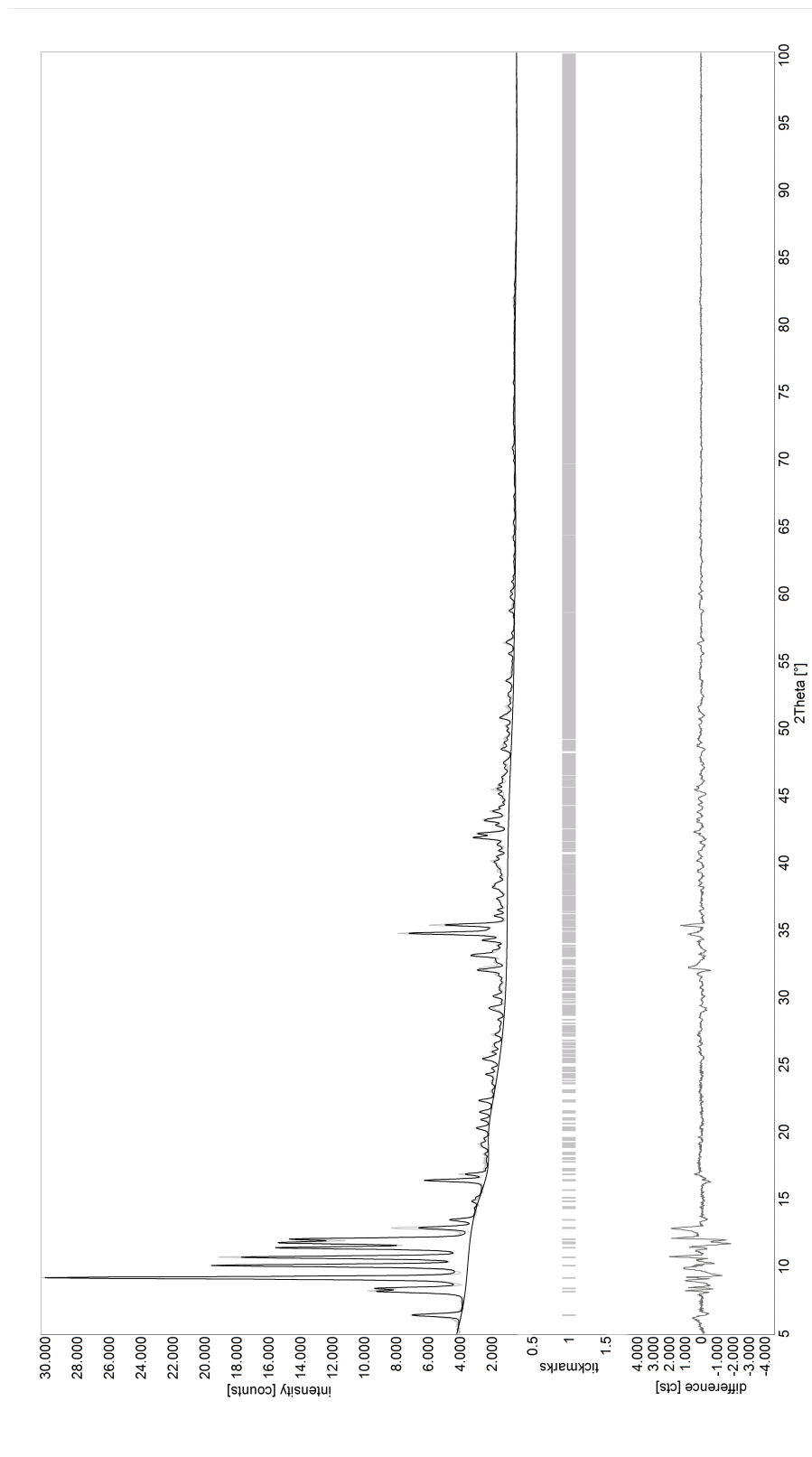


Abb. A.15: PXRD der Verbindung **8**. Das aus den Einkristalldaten angepasste Pattern ist in schwarz dargestellt. Kenndaten in [%]: $R(\text{exp}) = 2.43$, $R(\text{P}) = 5.46$, $R(\text{wP}) = 7.33$, $R(\text{P}^2) = 16.85$, $\text{Goof} = 9.13$, 30 verfeinerte Parameter.

A.3.10 $[\text{Me}_4\text{N}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{NCS})_4] \cdot 2 [\text{Me}_4\text{N}]\text{Cl}$ - Verbindung 9

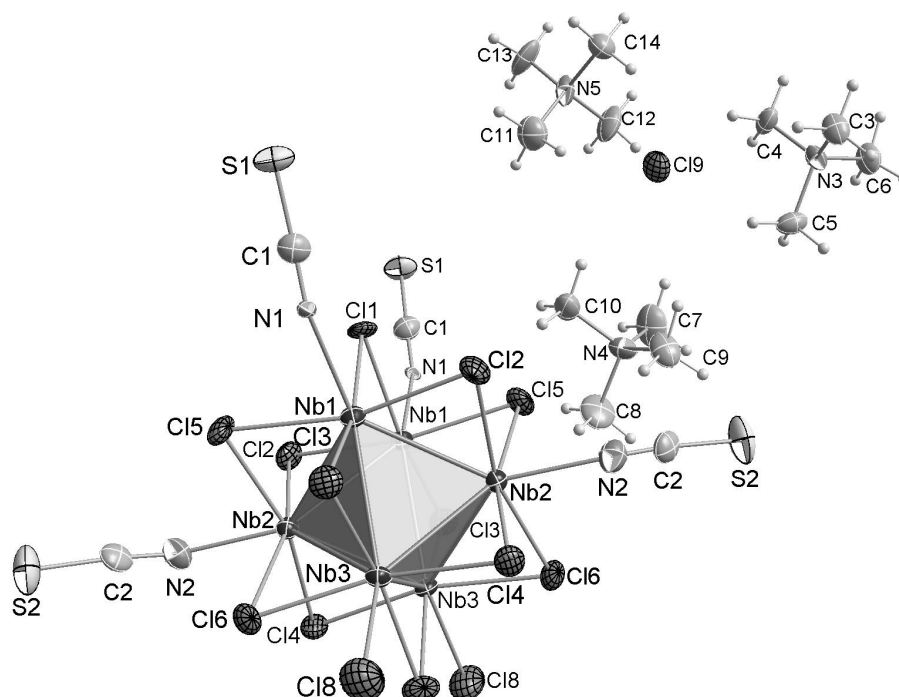


Abb. A.16: ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung 9. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K dargestellt.

Tab. A.12: Kristallographische Daten zu Verbindung 9.

Molmasse	1801.85	μ [mm^{-1}]	1.843
Kristallsystem	orthorhombisch	Reflexe (gesamt)	68251
Raumgruppe	<i>Pba</i> 2, Nr. 32	Reflexe (unab.)	9389
<i>Z</i>	2	2θ -Bereich [$^\circ$]	3.29 - 60.0
<i>a</i> [\AA]	23.2035(7)	Bereich <i>hkl</i> -Indizes	$-32 \leq h \leq 32, -15 \leq k \leq 15, -16 \leq l \leq 17$
<i>b</i> [\AA]	11.3467(2)	Parameter	303
<i>c</i> [\AA]	12.3787(4)	GooF on F^2	1.084
α [$^\circ$]	90	R1/ <i>w</i> R2 ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	0.0312/0.0625
β [$^\circ$]	90	R1/ <i>w</i> R2 (gesamt)	0.039/0.0657
γ [$^\circ$]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.0137/5.1281
<i>V</i> [\AA^3]	3259.1(2)	$\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm^3]	1.836
Restelektronendichte (max./min.) [e/\AA^3]		1.369 / -0.607	

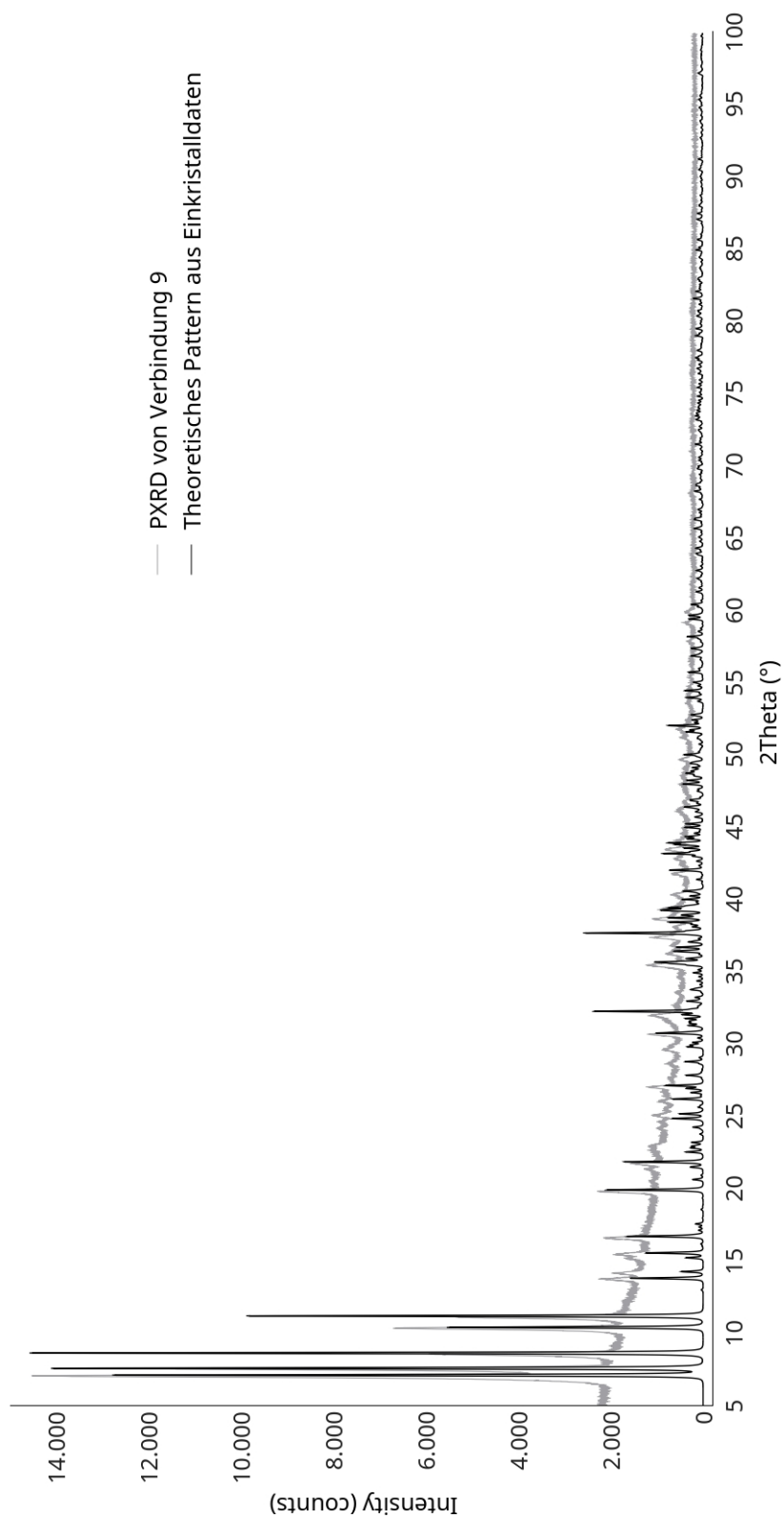


Abb. A.17: Pulverdiagramm der Verbindung **9**. Das aus den Einkristalldaten berechnete Pattern ist in schwarz dargestellt.

A.3.11 [K@18-Krone-6]₄[Nb₆Cl₁₄(NCS)₄] - Verbindung 10

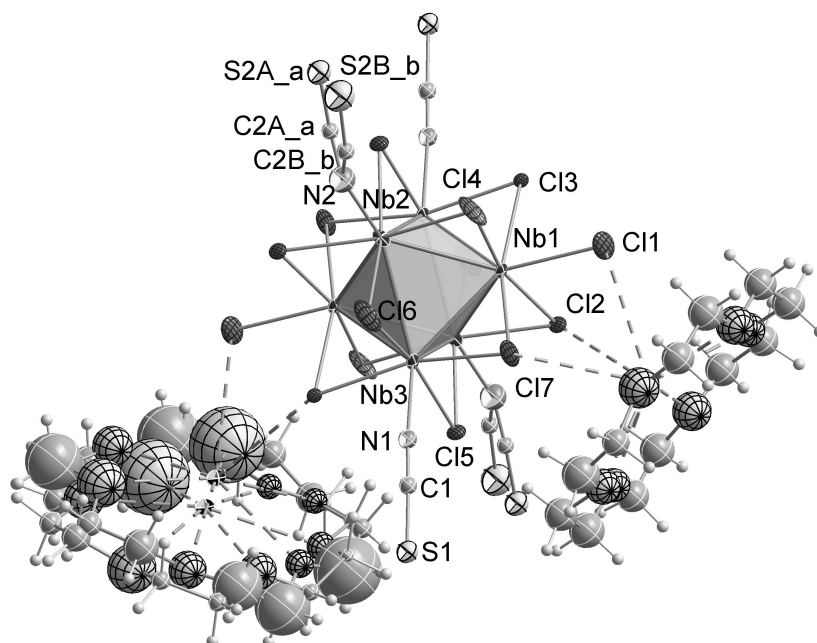


Abb. A.18: Grundlegende Einheiten der Kristallstruktur von Verbindung 10. Die thermischen Ellipsoide für die Schweratome entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K. Die koordinierenden Komplexkationen sind stark fehlgeordnet. Durch ein bisher ungelöstes kristallographisches Problem resultiert lediglich eine rudimentären Struktur, in der nur das Clusteranion akzeptabel beschrieben werden kann.

Tab. A.13: Kristallographische Daten zu der rudimentären Struktur von Verbindung 10.

Molmasse	2499.7	μ [mm ⁻¹]	1.455
Kristallsystem	monoklin	Reflexe (gesamt)	138309
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> , Nr. 14	Reflexe (unab.)	14292
<i>Z</i>	2	2 θ -Bereich [°]	4.29 - 63.19
<i>a</i> [Å]	16.345(2)	Bereich <i>hkl</i> -Indizes	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -30 ≤ <i>l</i> ≤ 28
<i>b</i> [Å]	13.5538(8)	Parameter	360
<i>c</i> [Å]	20.962(2)	Goof on F ²	1.233
α [°]	90	R1/wR2 (F ² > 2 σ (F ²))	0.2293/0.4690
β [°]	93.748(2)	R1/wR2 (gesamt)	0.2533/0.4813
γ [°]	90	Wichtungsfaktoren A/B	-
<i>V</i> [Å ³]	4633.8(5)	ρ_{calc} [g/cm ³]	1.792
Restelektronendichte (max./min.) [e/Å ³]		6.433/-6.678	

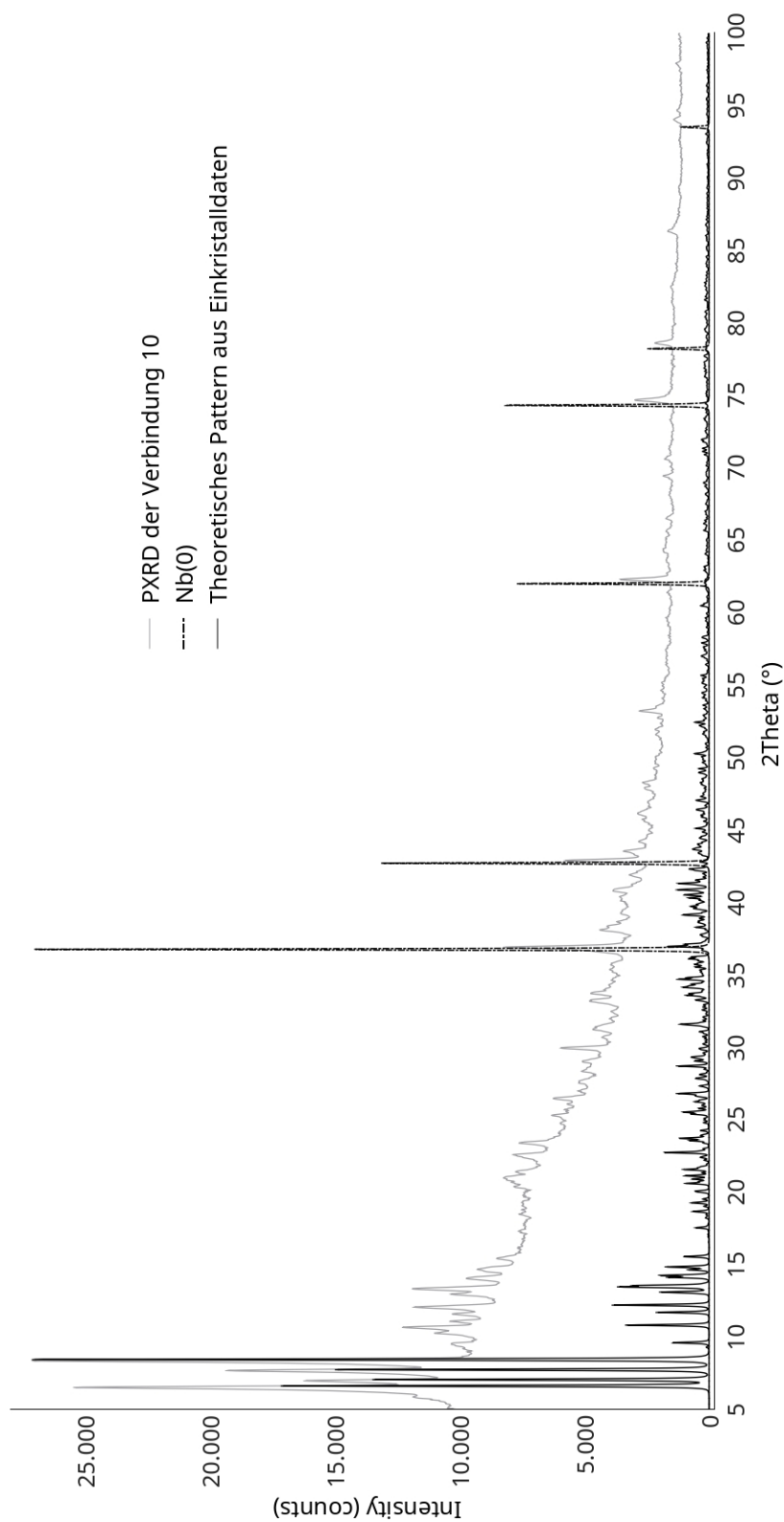


Abb. A.19: Pulverdiagramm der Verbindung **10**. Das aus den Einkristalldaten berechnete Pattern ist in schwarz dargestellt. Neben dem Clusterprodukt wurde elementares Nb (ICSD-Nr.: 41512) identifiziert und in das theoretische Pattern eingefügt.

A.3.12 $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{ONC}_5\text{H}_5)_6][\text{PF}_6]_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ - Verbindung 11a

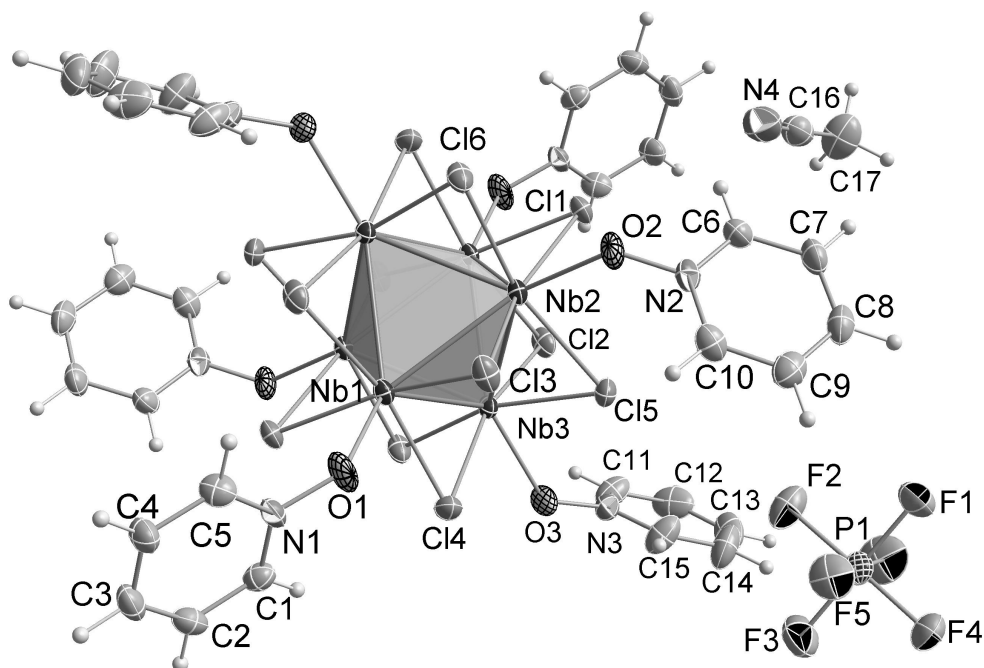


Abb. A.20: ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung 11a. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K dargestellt.

Tab. A.14: Kristallographische Daten zu Verbindung 11a.

Molmasse	1925.1	μ [mm ⁻¹]	1.847
Kristallsystem	monoklin	Reflexe (gesamt)	47831
Raumgruppe	$P2_1/c$, Nr. 14	Reflexe (unab.)	10740
Z	2	2θ -Bereich [°]	3.86 - 65.66
a [Å]	13.5497(8)	Bereich hkl -Indizes	$-20 \leq h \leq 20, -27 \leq k \leq 25, -18 \leq l \leq 18$
b [Å]	17.760(2)	Parameter	362
c [Å]	12.4240(8)	GooF on F^2	1.011
α [°]	90	R1/wR2 ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	0.0429/0.0711
β [°]	104.649(4)	R1/wR2 (gesamt)	0.0891/0.0838
γ [°]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.0242/1.425
V [Å ³]	2892.5(3)	$\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm ³]	2.211
Restelektronendichte (max./min.) [e/Å ³]		1.403 / -1.156	

A.3.13 $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{ONC}_5\text{H}_5)_6][\text{PF}_6]_2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$ - Verbindung 11b

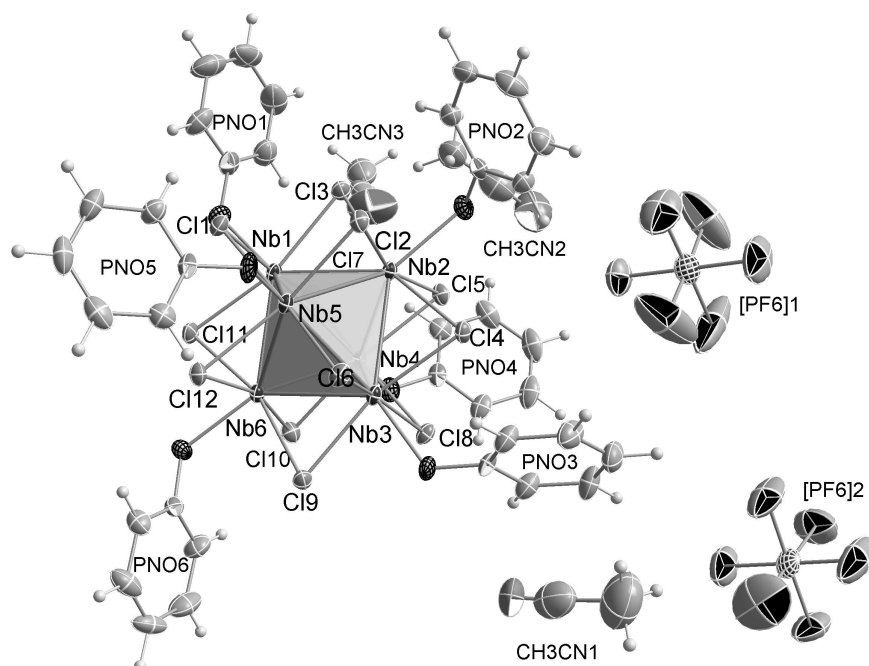


Abb. A.21: ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung **11b**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K dargestellt. Auf die vollständige Nummerierung der organischen Liganden, Anionen sowie Lösungsmittelmoleküle wird aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Tab. A.15: Kristallographische Daten zu Verbindung **11b**.

Molmasse	1966.56	μ [mm^{-1}]	1.770
Kristallsystem	monoklin	Reflexe (gesamt)	60324
Raumgruppe	$P2_1/c$, Nr. 14	Reflexe (unab.)	15576
Z	4	2θ -Bereich [$^\circ$]	4.06 - 57.41
a [\AA]	10.9421(3)	Bereich hkl -Indizes	$-14 \leq h \leq 14$, $-35 \leq k \leq 37$, $-27 \leq l \leq 26$
b [\AA]	27.9209(7)	Parameter	751
c [\AA]	20.1429(6)	GooF on F^2	1.02
α [$^\circ$]	90	R1/wR2 ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	0.0386/0.0793
β [$^\circ$]	100.647(1)	R1/wR2 (gesamt)	0.0668/0.0899
γ [$^\circ$]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.0283/8.3928
V [\AA^3]	6048.0(3)	$\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm^3]	2.160
Restelektronendichte (max./min.) [$\text{e}/\text{\AA}^3$]		1.403 / -1.156	

A.3.14 $[\text{BMIm}]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2\}_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ -
Verbindung 12

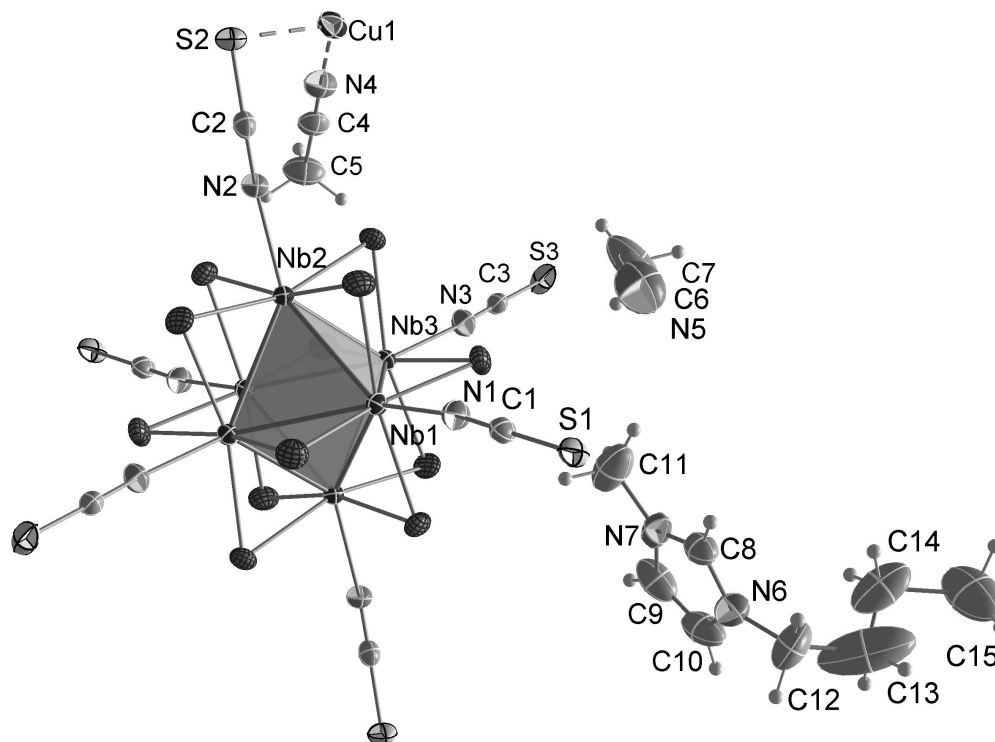


Abb. A.22: ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung 12. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K dargestellt.

Tab. A.16: Kristallographische Daten zu Verbindung 12.

Molmasse	1901.07	μ [mm ⁻¹]	2.498
Kristallsystem	monoklin	Reflexe (gesamt)	54393
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ /n, Nr. 14	Reflexe (unab.)	7861
<i>Z</i>	2	2θ -Bereich [°]	6.29 - 57.13
<i>a</i> [Å]	12.3431(3)	Bereich <i>hkl</i> -Indizes	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 25
<i>b</i> [Å]	12.9544(3)	Parameter	320
<i>c</i> [Å]	19.3934(5)	GooF on F ²	1.044
α [°]	90	R1/ <i>w</i> R2 (F ² > 2σ(F ²))	0.0414/0.0812
β [°]	91.944(1)	R1/ <i>w</i> R2 (gesamt)	0.0778/0.093
γ [°]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.0301/8.6096
<i>V</i> [Å ³]	3099.2(3)	$\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm ³]	2.037
Restelektronendichte (max./min.) [e/Å ³]		1.617 / -0.990	

A.3.15 [BMIm][Nb₆Cl₁₂(NCS)₆{Cu(CH₃CN)}₂] - Verbindung 13

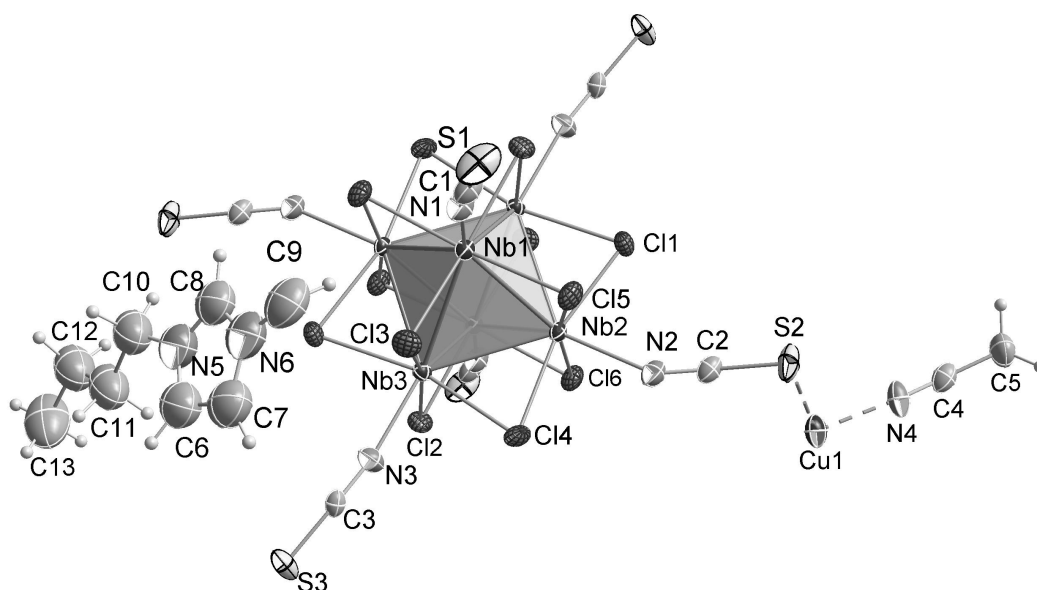


Abb. A.23: ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung 13. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K dargestellt. Für das Kation ist nur eine kristallographische Lage gezeigt.

Tab. A.17: Kristallographische Daten zu Verbindung 13.

Molmasse	1679.75	μ [mm ⁻¹]	3.213
Kristallsystem	monoklin	Reflexe (gesamt)	37873
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> , Nr. 14	Reflexe (unab.)	5228
<i>Z</i>	2	2 θ -Bereich [°]	6.21 - 54.06
<i>a</i> [Å]	8.8591(4)	Bereich <i>hkl</i> -Indizes	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
<i>b</i> [Å]	13.9346(5)	Parameter	291
<i>c</i> [Å]	19.4040(8)	GooF on F ²	1.008
α [°]	90	R1/ <i>w</i> R2 (F ² > 2 σ (F ²))	0.0410/0.0624
β [°]	90.568(2)	R1/ <i>w</i> R2 (gesamt)	0.0887/0.0737
γ [°]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.0264/1.1658
<i>V</i> [Å ³]	2395.3(2)	ρ_{calc} [g/cm ³]	2.329
Restelektronendichte (max./min.) [e/Å ³]		0.668 / -0.713	

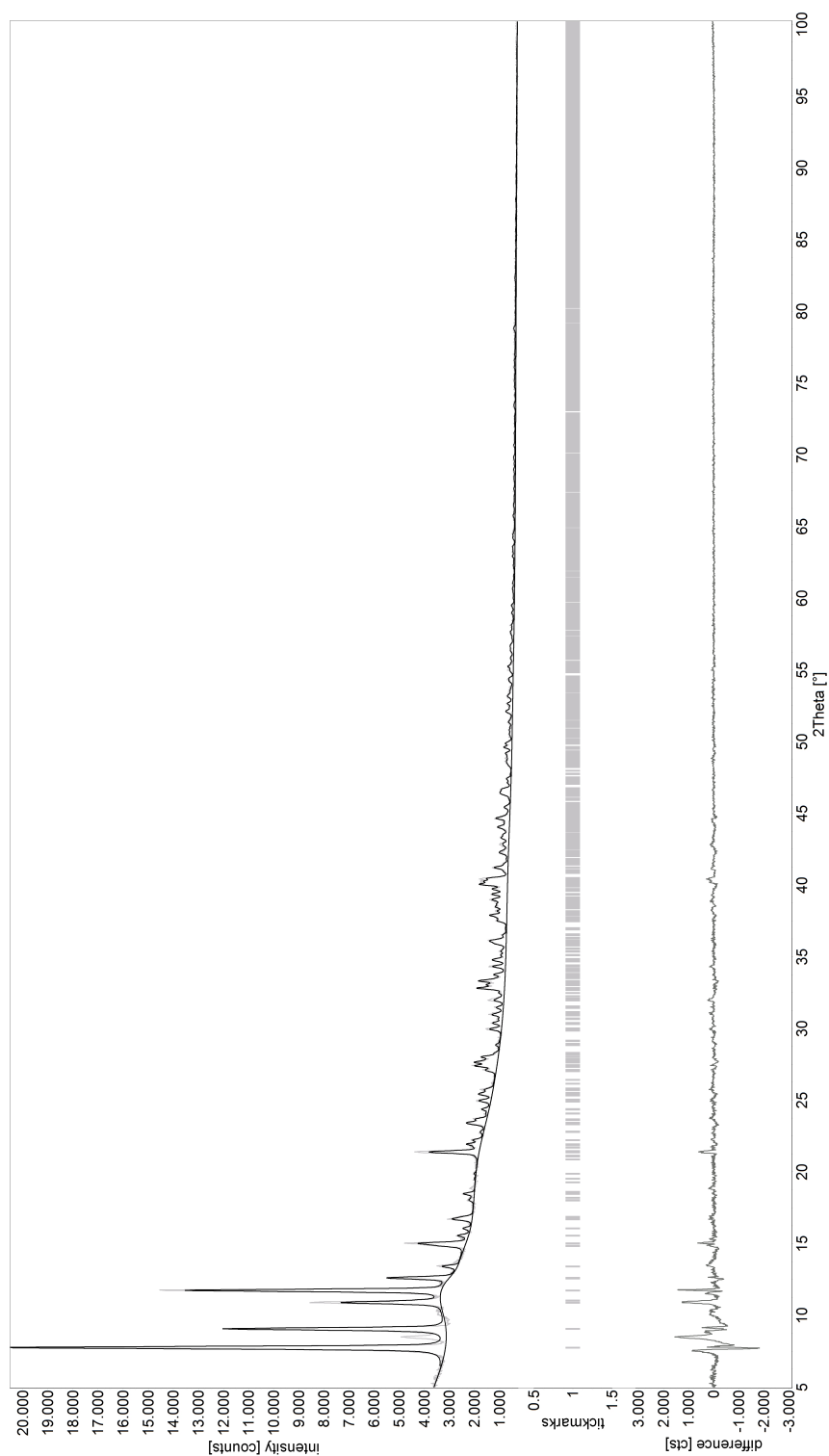
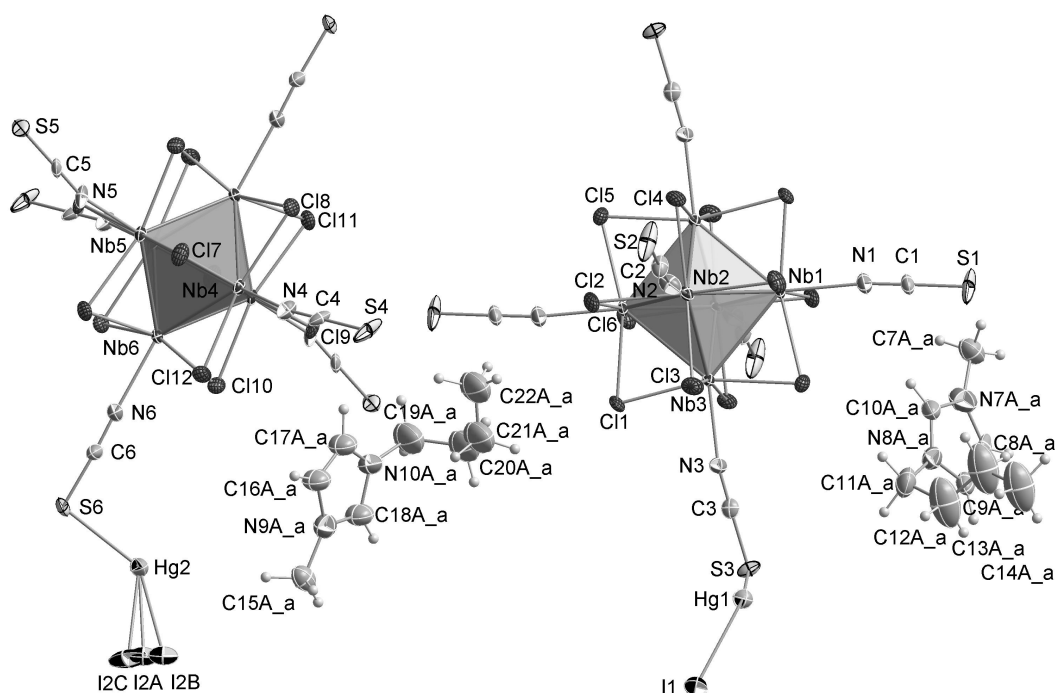


Abb. A.24: PXRD der Verbindung **13**. Das aus den Einkristalldaten angepasste Pattern ist in schwarz dargestellt. Kenndaten in [%]: $R(\text{exp}) = 2.94$, $R(\text{P}) = 4.32$, $R(\text{wP}) = 5.97$, $R(\text{P}^2) = 20.19$, $\text{GoF} = 4.12$, 31 verfeinerte Parameter.

A.3.16 $[\text{BMIm}]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6\{\text{HgI}\}_2]$ - Verbindung 14a



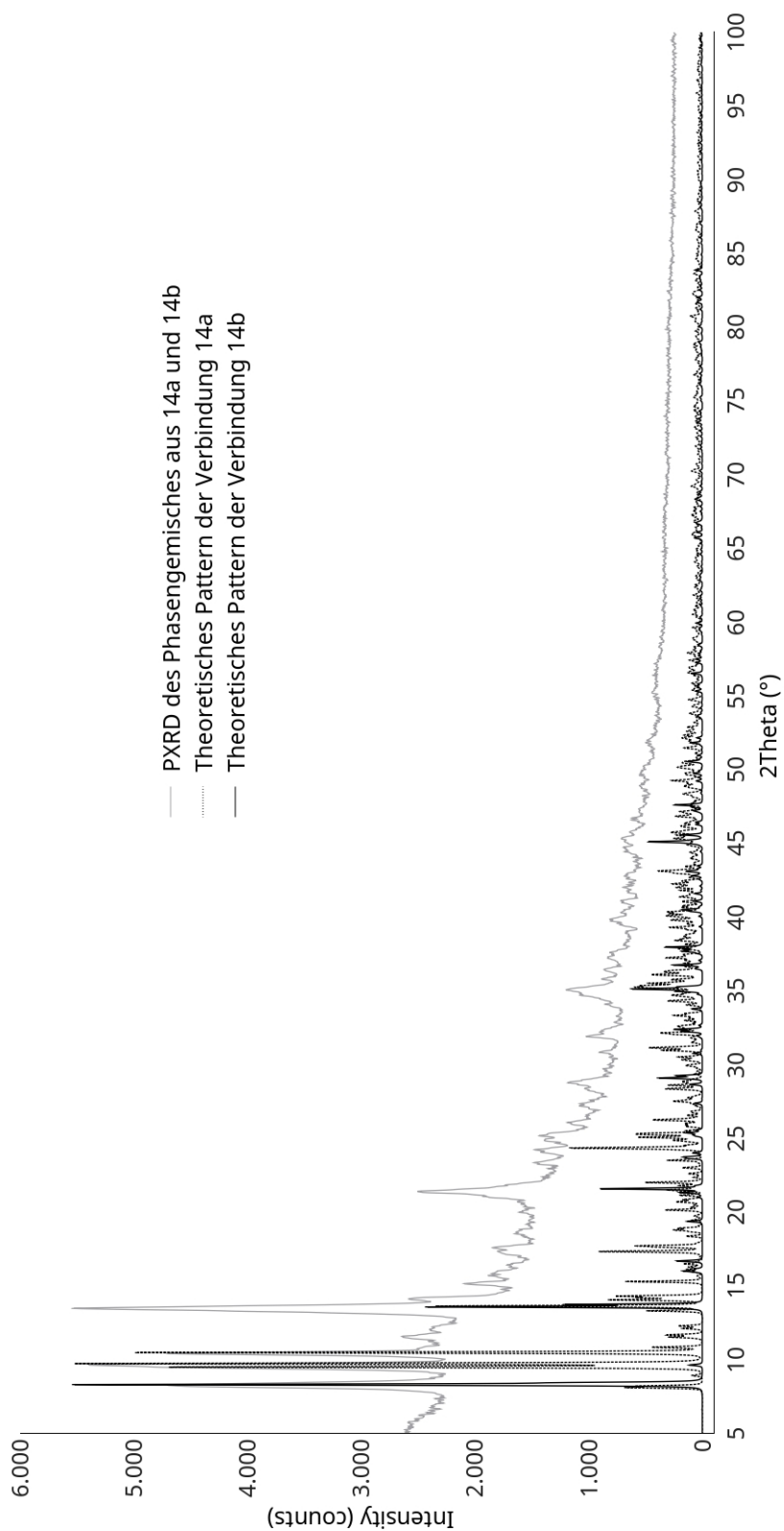


Abb. A.26: Pulverdiagramm des Phasengemisches **14a** und **14b**. Die aus den Einkristalldaten berechneten theoretischen Pattern sind in schwarz und grau dargestellt.

A.3.17 $[\text{BMIm}]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6\{\text{Ag}_2(\mu\text{-NCS})\}]$ - Verbindung 15

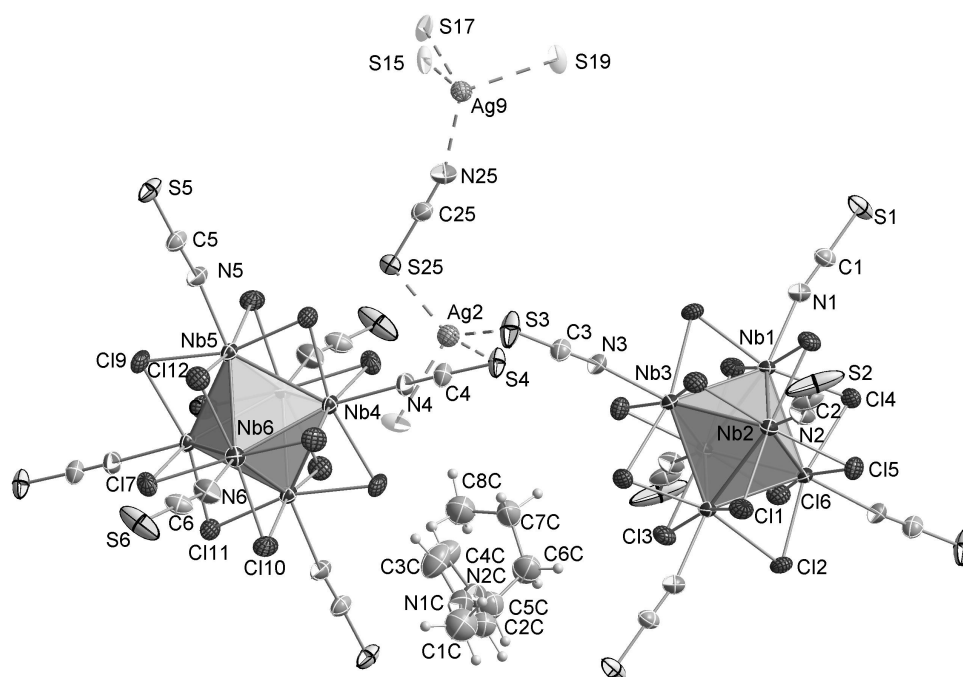


Abb. A.27: ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung 15. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 103 K dargestellt. Auf die Darstellung aller 8 symmetrie-unabhängigen Clustereinheiten sowie 12 Kationen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Tab. A.19: Kristallographische Daten zu Verbindung 15.

Molmasse	2022.82	μ [mm^{-1}]	2.442
Kristallsystem	triklin	Reflexe (gesamt)	302564
Raumgruppe	$P\bar{1}$, Nr. 2	Reflexe (unab.)	72293
Z	8	2θ -Bereich [$^\circ$]	1.91 - 60.0
a [\AA]	25.6806(8)	Bereich hkl -Indizes	$-33 \leq h \leq 36$, $-36 \leq k \leq 35$, $-36 \leq l \leq 36$
b [\AA]	25.8915(8)	Parameter	2600
c [\AA]	25.9299(7)	GooF on F^2	1.012
α [$^\circ$]	90.669(1)	R1/wR2 ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	0.0421/0.0853
β [$^\circ$]	119.122(1)	R1/wR2 (gesamt)	0.0721/0.099
γ [$^\circ$]	119.258(1)	Wichtungsfaktoren A/B	0.0291/54.7206
V [\AA^3]	12415.8(7)	$\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm^3]	2.164
Restelektronendichte (max./min.) [$\text{e}/\text{\AA}^3$]		3.034 / -2.684	

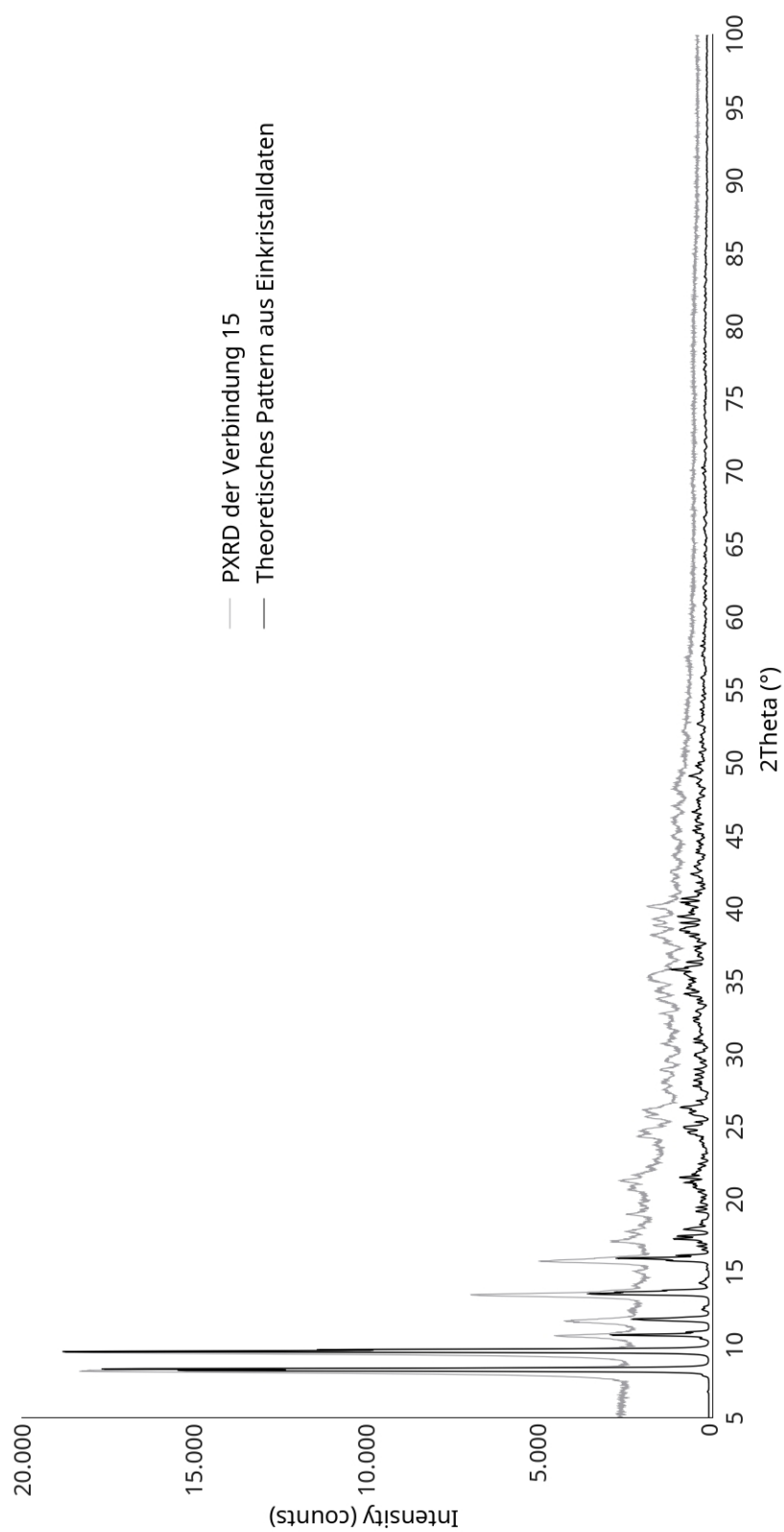


Abb. A.28: Pulverdiagramm der Verbindung **15**. Das aus den Einkristalldaten berechnete Pattern ist in schwarz dargestellt.

**A.3.18 [BMIm]₂[Nb₆Cl₁₂(NCS)₆{Ag₂(μ₂-Cl)}] · 2 CH₃CN -
Verbindung 16**

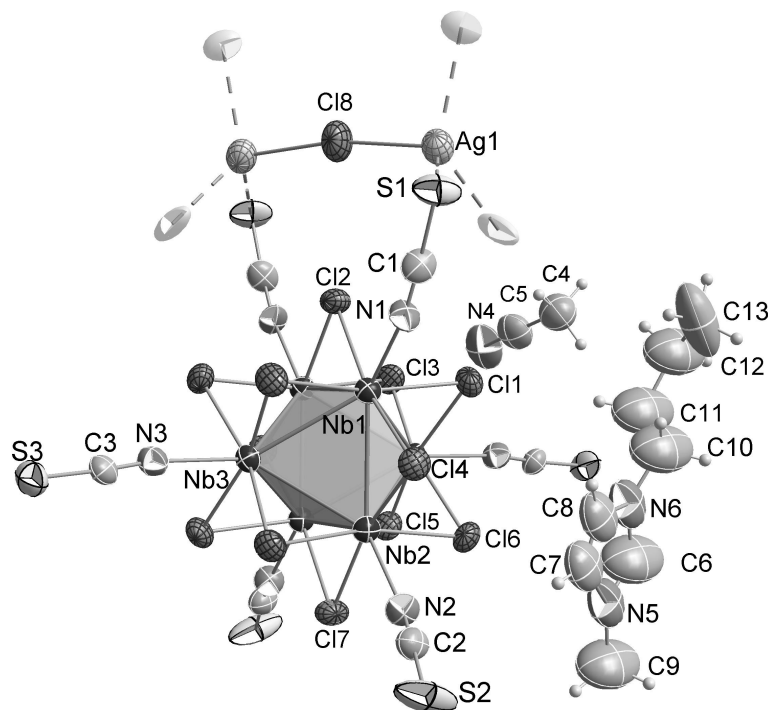


Abb. A.29: ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung 16. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K dargestellt.

Tab. A.20: Kristallographische Daten zu Verbindung 16.

Molmasse	1943.08	μ [mm ⁻¹]	2.648
Kristallsystem	tetragonal	Reflexe (gesamt)	21081
Raumgruppe	<i>I</i> 4 ₁ <i>cd</i> , Nr. 110	Reflexe (unab.)	5523
<i>Z</i>	4	2 θ -Bereich [°]	4.73 - 52.09
<i>a</i> [Å]	17.4631(3)	Bereich <i>hkl</i> -Indizes	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -47 ≤ <i>l</i> ≤ 46
<i>b</i> [Å]	17.4631(3)	Parameter	257
<i>c</i> [Å]	38.108(2)	GooF on F ²	1.014
α [°]	90	R1/ <i>w</i> R2 (F ² > 2 σ (F ²))	0.0453/0.0989
β [°]	90	R1/ <i>w</i> R2 (gesamt)	0.0757/0.1144
γ [°]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.0487/35.0694
<i>V</i> [Å ³]	11621.5(5)	ρ_{calc} . [g/cm ³]	2.221
Restelektronendichte (max./min.) [e/Å ³]		1.019 / -0.673	
Verfeinerung als Inversionszwilling		R(Flack) = 0.89(10)	

Literatur

- [1] H. S. Harned, *J. Am. Chem. Soc.* **1913**, *35*, 1078–1086.
- [2] K. Lindner, H. Feit, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1924**, *137*, 66–78.
- [3] P. A. Vaughan, J. H. Sturdivant, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5477–5486.
- [4] F. A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, *20*, 389–401.
- [5] H. Schäfer, H.-G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 833–849.
- [6] J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1981**, *39*, 56–74.
- [7] P. J. Kuhn, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1482–1486.
- [8] A. Simon, *J. Solid State Chem.* **1985**, *57*, 2–16.
- [9] A. Simon, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 163–188.
- [10] E. V. Anokhina, M. W. Essig, C. Day, A. Lachgar, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6827–6833.
- [11] R. E. McCarley, J. C. Boatman, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1486–1491.
- [12] A. Simon, H.-G. von Schnering, H. Wöhrle, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *339*, 155–170.
- [13] R. D. Burbank, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1491–1498.
- [14] P. B. Fleming, T. A. Dougherty, R. E. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 159–160.
- [15] P. B. Fleming, L. A. Mueller, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1–4.
- [16] D. Bauer, H.-G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *361*, 259–276.
- [17] B. Spreckelmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *368*, 18–24.
- [18] A. Broll, H. Schäfer, *J Less-Common MET* **1970**, *22*, 367–368.
- [19] J. G. Converse, J. B. Hamilton, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1366–1372.
- [20] B. G. Hughes, J. L. Meyer, P. B. Fleming, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1343–1346.

- [21] A. Broll, D. Juza, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *382*, 69–79.
- [22] R. A. Jacobson, C. B. Thaxton, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1460–1463.
- [23] B. Spreckelmeyer, C. Brendel, M. Dartmann, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *386*, 15–26.
- [24] F. W. Koknat, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 812–816.
- [25] H. Schäfer, B. Plautz, H. Plautz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *392*, 10–22.
- [26] H. Schäfer, H. Plautz, H. Baumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *401*, 63–84.
- [27] H. Schäfer, D. Giegling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *420*, 1–24.
- [28] N. Brničević, B. Kojić-Prodić, D. Plavsić, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *472*, 200–204.
- [29] A. N. Fitch, S. A. Barrett, B. E. F. Fender, A. Simon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 501–505.
- [30] S. P. Christiano, J. Wang, T. J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1222–1227.
- [31] F. Stollmaier, A. Simon, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 168–171.
- [32] F. Ueno, A. Simon, *Acta Crystallogr. C: Cryst. Struct. Commun.* **1985**, *41*, 308–310.
- [33] W. Bronger, J. Fleischhauer, H. Marzi, G. Raabe, W. Schleker, T. Schuster, *J. Solid State Chem.* **1987**, *70*, 29–35.
- [34] S. Ihmaïne, C. Perrin, M. Sergent, *Acta Crystallogr. C: Cryst. Struct. Commun.* **1987**, *43*, 813–816.
- [35] S. Ihmaïne, C. Perrin, M. Sergent, *Acta Crystallogr. C: Cryst. Struct. Commun.* **1989**, *45*, 705–707.
- [36] T. Hughbanks, *Prog. Solid State Chem.* **1989**, *19*, 329–372.
- [37] M. Sägebarth, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *587*, 119–128.
- [38] A. Slougui, L. Ouahab, C. Perrin, D. Grandjean, *Acta Crystallogr. C: Cryst. Struct. Commun.* **1991**, *47*, 1718–1721.
- [39] N. Brničević, P. Planinić, I. Bašić, R. E. McCarley, V. Rutar, X. Xie, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3786–3788.
- [40] S. Cordier, C. Perrin, M. Sergent, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1994**, *31*, 1049–1059.
- [41] A. Lachgar, H.-J. Meyer, *J. Solid State Chem.* **1994**, *110*, 15–19.

- [42] N. Brničević, P. Planinić, R. E. McCarley, S. Antolić, M. Luić, B. Kojić-Prodić, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1441–1446.
- [43] S. Cordier, C. Perrin, M. Sergent, *J. Solid State Chem.* **1995**, *120*, 43–48.
- [44] T. Hughbanks, *J. Alloys Compd.* **1995**, *229*, 40–53.
- [45] B. Bajan, H.-J. Meyer, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **1995**, 1373–1376.
- [46] G. J. Miller, *J. Alloys Compd.* **1995**, *229*, 93–106.
- [47] C. Perrin, S. Cordier, S. Ihmaïne, M. Sergent, *J. Alloys Compd.* **1995**, *229*, 123–133.
- [48] M. E. Sägebarth, A. Simon, H. Imoto, W. Weppner, G. Kliche, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1589–1596.
- [49] J. Sitar, A. Lachgar, H. Womelsdorf, H.-J. Meyer, *J. Solid State Chem.* **1996**, *122*, 428–431.
- [50] A. Yoshiasa, *Nihon Kessho Gakkaishi* **1996**, *38*, 167–173.
- [51] B. Bajan, G. Balzer, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1723–1728.
- [52] B. Bajan, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 791–795.
- [53] U. Beck, A. Simon, S. Širac, N. Brničević, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 59–64.
- [54] C. Perrin, *J. Alloys Compd.* **1997**, *262-263*, 10–21.
- [55] M. Vojnović, S. Antolić, B. Kojić-Prodić, N. Brničević, M. Miljak, I. Aviani, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1247–1254.
- [56] H. Womelsdorf, H.-J. Meyer, A. Lachgar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 908–912.
- [57] E. V. Anokhina, M. W. Essig, A. Lachgar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 522–525.
- [58] I. Bašić, N. Brničević, U. Beck, A. Simon, R. E. McCarley, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 725–732.
- [59] F. Ogliaro, S. Cordier, J. Halet, C. Perrin, J. Saillard, M. Sergent, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6199–6207.
- [60] N. Prokopuk, D. F. Shriver in *Advances in Inorganic Chemistry, Bd. 46*, **1998**, S. 1–49.
- [61] N. Brničević, S. Širac, I. Bašić, Z. Zhang, R. E. McCarley, I. A. Guzei, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4159–4162.

- [62] N. Brničević, M. Vojnović, S. Antolić, B. Kojić-Prodić, I. D. Desnica-Franković, **1999**, *1*, 483–495.
- [63] S. Cordier, A. Simon, *Solid State Sci.* **1999**, *1*, 199–209.
- [64] L. Le Polles, S. Cordier, C. Perrin, M. Sergent, *C. R. Acad. Sci.* **1999**, *2*, 661–667.
- [65] G. V. Vajenine, A. Simon, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3463–3473.
- [66] M. Vojnović, I. Bašić, N. Brničević, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **1999**, *214*, 435–436.
- [67] E. Anokhina, M. Essig, C. Day, A. Lachgar, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2185–2188.
- [68] E. V. Anokhina, C. Day, M. W. Essig, A. Lachgar, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1089–1091.
- [69] E. V. Anokhina, C. Day, A. Lachgar, *Chem. Commun.* **2000**, *16*, 1491–1492.
- [70] F. Gulo, C. Perrin, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1721–1724.
- [71] A. Nägele, C. Day, A. Lachgar, H.-J. Meyer, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **2001**, *56*, 1238–1240.
- [72] E. V. Anokhina, C. Day, A. Lachgar, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5072–5076.
- [73] S. Cordier, O. Hernandez, C. Perrin, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *107*, 205–214.
- [74] S. Cordier, O. Hernandez, C. Perrin, *J. Solid State Chem.* **2001**, *158*, 327–333.
- [75] F. Gulo, S. Cordier, C. Perrin, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2001**, *216*, 187–188.
- [76] M. Ströbele, H.-J. Meyer, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **2001**, *56*, 1024–1035.
- [77] M. Vojnović, N. Brničević, I. Bašić, R. Trojko, M. Miljak, I. Desnica-Franković, *Mater. Res. Bull.* **2001**, *36*, 211–225.
- [78] E. V. Anokhina, T. Duraisamy, A. Lachgar, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4111–4117.
- [79] E. V. Anokhina, C. Day, H.-J. Meyer, M. Ströbele, S. M. Kauzlarich, H. Kim, M.-H. Whangbo, A. Lachgar, *J. Alloys Compd.* **2002**, *338*, 218–228.
- [80] S. Cordier, O. Hernandez, C. Perrin, *J. Solid State Chem.* **2002**, *163*, 319–324.
- [81] T. Duraisamy, A. Lachgar, *Acta Crystallogr. C: Cryst. Struct. Commun.* **2002**, *58*, 85–86.
- [82] F. Gulo, C. Perrin, *J. Solid State Chem.* **2002**, *163*, 325–331.
- [83] D. N. T. Hay, L. Messerle, *J. Struct. Biol.* **2002**, *139*, 147–151.
- [84] N. G. Naumov, S. Cordier, C. Perrin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3002–3004.

- [85] M. Vojnović, B. Perić, P. Planinić, G. Giester, N. Brničević, *Acta Crystallogr. C: Cryst. Struct. Commun.* **2002**, *58*, 71–73.
- [86] S. Cordier, F. Gulo, T. Roisnel, R. Gautier, B. Le Guennic, J. F. Halet, C. Perrin, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8320–8327.
- [87] T. Duraisamy, A. Lachgar, *Acta Crystallogr. C: Cryst. Struct. Commun.* **2003**, *59*, 27–28.
- [88] T. Duraisamy, J. S. Qualls, A. Lachgar, *J. Solid State Chem.* **2003**, *170*, 227–231.
- [89] T. Gray, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *243*, 213–235.
- [90] S. Cordier, C. Perrin, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 1017–1022.
- [91] N. G. Naumov, S. Cordier, C. Perrin, S. B. Artemkina, *J. Struct. Chem.* **2008**, *49*, 1124–1127.
- [92] M. N. Sokolov, P. A. Abramov, M. A. Mikhailov, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, V. P. Fedin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1543–1548.
- [93] N. G. Naumov, K. A. Brylev, Y. V. Mironov, S. Cordier, V. E. Fedorov, *J. Struct. Chem.* **2014**, *55*, 1371–1389.
- [94] A. Simon, H.-G. von Schnering, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *361*, 235–248.
- [95] J. A. Parsons, A. Vongvusharintra, F. W. Koknat, *Inorg. Chem.* **1972**, *8*, 281–286.
- [96] H. S. Harned, C. Pauling, R. B. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4815–4817.
- [97] B. Spreckelmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *358*, 147–162.
- [98] N. G. Naumov, S. Cordier, F. Gulo, T. Roisnel, V. E. Fedorov, C. Perrin, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 503–510.
- [99] A. Flemming, A. Bernsdorf, M. Köckerling, *J. Cluster Sci.* **2009**, *20*, 113–131.
- [100] A. Flemming, M. Köckerling, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2605–2608.
- [101] A. Flemming, Dissertation, Universität Rostock, **2009**.
- [102] H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 921–924.
- [103] O. Reckeweg, H.-J. Meyer, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 920.
- [104] O. Reckeweg, A. Simon, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **2010**, 543–548.
- [105] M. Köckerling, “unpublished results”, **2015**.
- [106] N. Prokopuk, C. S. Weinert, V. O. Kennedy, D. P. Siska, H. Jeon, C. L. Stern, D. F. Shriver, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300-302*, 951–957.

- [107] N. Brničević, F. Muštović, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4532–4535.
- [108] N. Brničević, R. E. McCarley, S. Hilsenbeck, B. Kojić-Prodić, *Acta Crystallogr. C: Cryst. Struct. Commun.* **1991**, *47*, 315–318.
- [109] T. Xie, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 285–291.
- [110] P. Planinić, V. Rastija, S. Širac, M. Vojnović, L. Frkanec, N. Brničević, R. E. McCarley, **2002**, *13*, 215–222.
- [111] A. Flemming, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2309–2315.
- [112] A. Flemming, J. König, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2527–2531.
- [113] S. Širac, R. Trojko, L. Marić, R. E. McCarley, O. Tolstikhin, N. Brničević, *Croat. Chem. Acta* **1995**, *68*, 905–907.
- [114] A. Kashta, N. Brničević, R. E. McCarley, *Polyhedron* **1991**, *10*, 2031–2036.
- [115] D. D. Klendworth, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1151–1155.
- [116] H. Imoto, S. Hayakawa, N. Morita, T. Saito, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2007–2014.
- [117] D. J. Robbins, A. J. Thomson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 2350–2364.
- [118] S. Ihmaïne, C. Perrin, O. Peña, M. Sergent, *Physica B* **1990**, *163*, 615–617.
- [119] O. Peña, S. Ihmaïne, C. Perrin, M. Sergent, *Solid State Commun.* **1990**, *74*, 285–290.
- [120] A. Penicaud, P. Batail, P. Davidson, A. M. Levelut, C. Coulon, C. Perrin, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 117–123.
- [121] J. Köhler, A. Simon, M.-H. Whangbo, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2396–2398.
- [122] B. Perić, S. Cordier, J. Cuny, R. Gautier, T. Guizouarn, P. Planinić, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6263–6271.
- [123] R. Knoll, A. Shames, S. D. Goren, H. Shaked, S. Cordier, C. Perrin, O. Hernandez, T. Roisnel, G. André, R. K. Kremer, A. Simon, *Appl. Magn. Reson.* **2013**, *44*, 143–151.
- [124] T. Xie, A. Friedrich, S. Lochbrunner, M. Köckerling, *J. Cluster Sci.* **2015**, *26*, 223–232.
- [125] P. B. Fleming, J. L. Meyer, W. K. Grindstaff, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1769–1771.
- [126] B. Spreckelmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *365*, 225–242.

- [127] P. B. Fleming, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1347–1354.
- [128] R. Quigley, P. A. Barnard, C. L. Hussey, K. R. Seddon, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1255–1261.
- [129] C. L. Hussey, R. Quigley, K. R. Seddon, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 370–377.
- [130] T. Chihara, S. Kamiguchi, *Chem. Lett.* **2002**, 70–71.
- [131] S. Kamiguchi, M. Noda, Y. Miyagishi, S. Nishida, M. Kodomari, T. Chihara, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *195*, 159–171.
- [132] S. Kamiguchi, M. Watanabe, K. Kondo, M. Kodomari, T. Chihara, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *203*, 153–163.
- [133] S. Kamiguchi, S. Iketani, M. Kodomari, T. Chihara, *J. Cluster Sci.* **2004**, *15*, 19–31.
- [134] S. Kamiguchi, T. Mori, M. Watanabe, A. Suzuki, M. Kodomari, M. Nomura, Y. Iwasawa, T. Chihara, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *253*, 176–186.
- [135] S. Kamiguchi, I. Takahashi, H. Kurokawa, H. Miura, T. Chihara, *Appl. Catal. A* **2006**, *309*, 70–75.
- [136] S. Nagashima, S. Kamiguchi, S. Ohguchi, T. Chihara, *J. Cluster Sci.* **2011**, *22*, 647–660.
- [137] S. Nagashima, K. Kudo, H. Yamazaki, S. Kamiguchi, T. Chihara, *Appl. Catal. A* **2013**, *450*, 50–56.
- [138] S. Nagashima, H. Yamazaki, K. Kudo, S. Kamiguchi, T. Chihara, *Appl. Catal. A* **2013**, *464-465*, 332–338.
- [139] J. Wirsich, *Theor. Chim. Acta* **1974**, *34*, 67–72.
- [140] B. Reiser, *Comput. Chem. (Oxford)* **1981**, *5*, 107–110.
- [141] W. van Bronswyk, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 692–693.
- [142] R. A. Mackay, R. F. Schneider, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 549–552.
- [143] R. F. Schneider, R. A. Mackay, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 843–851.
- [144] R. E. McCarley, B. G. Hughes, F. A. Cotton, R. Zimmerman, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1491–1492.
- [145] J. H. Espenson, R. E. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1063–1064.
- [146] N. E. Cooke, T. Kuwana, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1081–1083.
- [147] R. Masse, A. Simon, *Mater. Res. Bull.* **1981**, *16*, 1007–1011.

- [148] A. Penicaud, P. Batail, C. Coulon, E. Canadell, C. Perrin, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 123–132.
- [149] M. Lin, Q. Zhang, *J. Mol. Struct.* **1991**, *228*, 139–147.
- [150] N. Prokopuk, V. O. Kennedy, C. L. Stern, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5001–5006.
- [151] O. Reckeweg, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 411–416.
- [152] F. W. Koknat, J. A. Parsons, A. Vongvusharintra, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1699–1702.
- [153] N. Prokopuk, D. F. Shriver, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1230–1236.
- [154] N. G. Naumov, S. Cordier, C. Perrin, *Chem. Commun.* **2004**, 1126–1127.
- [155] N. G. Naumov, S. Cordier, D. S. Ovoschnikov, D. Y. Naumov, S. B. Artemkina, C. Perrin, V. E. Fedorov, *J. Cluster Sci.* **2009**, *20*, 213–223.
- [156] B. Yan, H. Zhou, A. Lachgar, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8818–8822.
- [157] B. Yan, C. Day, A. Lachgar, *Chem. Commun.* **2004**, 2390–2391.
- [158] H. Zhou, C. Day, A. Lachgar, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4870–4877.
- [159] Z. Yan, C. Day, A. Lachgar, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4499–4505.
- [160] H. Zhou, A. Lachgar, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 2384–2391.
- [161] J. Zhang, A. Lachgar, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 250–251.
- [162] J. Zhang, H. Zhou, A. Lachgar, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5083–5086.
- [163] H. Zhou, A. Lachgar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 1053–1066.
- [164] H. Zhou, K. C. Strates, M. Á. Muñoz, K. J. Little, D. M. Pajerowski, M. W. Meisel, D. R. Talham, A. Lachgar, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2238–2246.
- [165] J. Zhang, Y. Zhao, S. A. Gamboa, M. Muñoz, A. Lachgar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 2982–2990.
- [166] J. Zhang, Y. Zhao, S. A. Gamboa, A. Lachgar, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 172–175.
- [167] J. Zhang, C. Day, M. D. Harvey, G. T. Yee, A. Lachgar, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 1020–1027.
- [168] J. Zhang, C. Day, A. Lachgar, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 133–137.
- [169] J. Zhang, A. Lachgar, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1082–1090.
- [170] A. Kuc, T. Heine, T. Mineva, *Struct. Chem.* **2012**, *23*, 1357–1367.

- [171] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7444–7447.
- [172] F. Cataldo, *Polyhedron* **1992**, *11*, 79–83.
- [173] W. R. Bowman, C. J. Burchell, P. Kilian, A. M. Z. Slawin, P. Wormald, J. D. Woollins, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6366–6381.
- [174] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [175] C. Pecile, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 210–214.
- [176] R. A. Bailey, S. L. Kozak, T. W. Michelsen, W. N. Mills, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *6*, 407–445.
- [177] R. A. Bailey, T. W. Michelsen, W. N. Mills, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, *33*, 3206–3210.
- [178] P. M. Boorman, B. P. Straughan, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1514–1518.
- [179] R. A. Mackay, R. F. Schneider, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 455–459.
- [180] R. Mattes, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *364*, 279–289.
- [181] T. F. Beltrán, R. Llusar, M. Sokolov, M. G. Basallote, M. J. Fernández-Trujillo, J. Á. Pino-Chamorro, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8713–8722.
- [182] A. V. Rogachev, A. L. Gushchin, P. A. Abramov, E. A. Kozlova, C. Vicent, D. Piryazev, A. Barlow, M. Samoc, M. G. Humphrey, R. Llusar, V. P. Fedin, M. N. Sokolov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 2865–2874.
- [183] M. J. Earle, K. R. Seddon, WO2001077081 A1, **2001**.
- [184] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A; Found. Crystallogr.* **1976**, *32*, 751–767.
- [185] R. A. Young, *Int. Union Crystallogr. Monogr. Crystallogr.* **1993**, *5*, 1–38.
- [186] J. Birkenstock, R. X. Fischer, T. Messner, BRASS 1.0 beta: The Bremen Rietveld Analysis and Structure Suite, Bremen, **2003**.
- [187] J. König, I. Dartsch, A. Topp, E. Guillamón, R. Llusar, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, *642*, 572–578.
- [188] *International Tables of Crystallography, Bd. A*, (Hrsg.: C. P. Brock, T. Hahn, H. Wondratschek, U. Müller, U. Shmueli, E. Prince, A. Authier, V. Kopský, D. B. Litvin, E. Arnold, D. M. Himmel, M. G. Rossmann, S. Hall, B. McMahon, M. I. Aroyo), International Union of Crystallography, Chester, England, **2015**.
- [189] L. F. Piedra-Garza, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8829–8831.
- [190] H. Shimasaki, F. C. Phillips, O. S. Privett, *J. Lipid Res.* **1977**, *18*, 540–543.

- [191] A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7276–7281.
- [192] M. S. Samples, C. H. Yoder, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, 149–153.
- [193] K. W. Hipps, U. Mazur, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5218–5224.
- [194] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *7*, 118–119.
- [195] S. Haroche, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 1–5.
- [196] J. A. Teprovich, E. Prasad, R. A. Flowers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1145–1148.
- [197] A. J. Pappas, J. F. Villa, H. B. Powell, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 550–553.
- [198] R. A. Field, D. L. Kepert, D. Taylor, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, *4*, 113–117.
- [199] G. J. Kubas, B. Monzyk, A. L. Crumblis in *Inorganic Syntheses, Bd. 28*, (Hrsg.: M. Y. Darensbourg), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **1998**, S. 68–70.
- [200] J. R. Black, W. Levason, M. Webster, *Acta. Crystallogr. C: Cryst. Struct. Commun.* **1995**, *51*, 623–625.
- [201] J. M. Knaust, D. A. Knight, S. W. Keller, *J. Chem. Crystallogr.* **2003**, *33*, 813–823.
- [202] J. Dupont, C. S. Consorti, P. A. Z. Suarez, R. F. de Souza, *Org. Synth.* **2002**, *79*, 236–239.
- [203] O. A. Babich, V. N. Kokozyay, V. A. Pavlenko, *Polyhedron* **1996**, *15*, 2727–2731.
- [204] A. Pigorsch, E. Canadell, P. Alemany, M. Köckerling, “unpublished results”, **2016**.
- [205] A. J. Canty, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 15–18.
- [206] I. Persson, M. Sandström, P. L. Goggin, A. Mosset, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1597–1604.
- [207] E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Bd. 108*, Walter de Gruyter, Berlin, 101., **1995**.
- [208] N. Yanagihara, T. Gotoh, T. Ogura, *Polyhedron* **1996**, *15*, 4349–4354.
- [209] D. J. Williams, L. L. Daemen, S. C. Vogel, T. Proffen, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 1039–1043.
- [210] H. Xing, C. Liao, Q. Yang, G. M. Veith, B. Guo, X.-G. Sun, Q. Ren, Y.-S. Hu, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2099–2103.

- [211] G. M. Sheldrick, SADABS 2, **2004**.
- [212] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A; Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- [213] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849–854.
- [214] C. B. Huebschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [215] G. Bergerhoff, M. Berndt, K. Brandenburg, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **1996**, *101*, 221–225.
- [216] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Strukturtypen der Gruppe 5-Metall-Clusterverbindungen	1
1.2	Orbitalschema	3
3.1	Symmetrieunabhängige Clustereinheit in Verbindung 1	10
3.2	Packungsbild der Festkörperstruktur in Verbindung 1	11
3.3	IR(ATR)-Spektren der Verbindung 1	12
3.4	Massenspektren von Verbindung 1 in positiver Scan-Richtung	13
3.5	Massenspektren von Verbindung 1 in negativer Scan-Richtung	15
3.6	Darstellung der symmetrieunabhängigen Clustereinheit in Verbindung 2	17
3.7	Wire-and-Stick-Darstellung der Zelle in Verbindung 2	18
3.8	IR(ATR)-Spektren der Verbindung 2	19
3.9	Ball-and-Stick-Darstellung der Anion-Kation-Wechselwirkungen in Verbindung 2	20
3.10	Vergleich des IR(ATR)- und Raman-Spektrums von Verbindung 2	21
3.11	Darstellung der Clustereinheit in Verbindung 3	23
3.12	Koordinationsumgebung des K-Kations, Zellansicht in Verbindung 3	24
3.13	PXRD-Diagramm der Verbindung 3	25
3.14	Vergleichende Darstellung zweier IR(ATR)-Spektren von Verbindung 3	26
3.15	IR(ATR)-Spektrum von Verbindung 4	28
3.16	Zwischenprodukt 5a	30
3.17	IR(ATR)-Spektrum des Nebenproduktes (SCN) _x	32
3.18	Postulierter Polymerisationsmechanismus zur Bildung des Nebenproduktes (SCN) _x	32
3.19	Vergleich der IR-Spektren für Verbindung 5	33
3.20	ORTEP-Plot der Clusterverbindung 6	35
3.21	Räumliche Ausdehnung im Festkörper von Verbindung 6	36
3.22	Zelldarstellung von Verbindung 6	37
3.23	IR(ATR)-Spektren von Verbindung 6 im Bereich von 550 - 4000 cm ⁻¹	38
3.24	ORTEP-Plot der Clustereinheit in Verbindung 7	40
3.25	Darstellung der neutralen Nb-Clustereinheit in Verbindung 8	41

3.26 Schematische Darstellung der fehlgeordneten exo-Ligand-Positionen in Verbindung 8	42
3.27 Zellansicht in Verbindung 8	43
3.28 Pulverdiffraktogramm von Verbindung 8	44
3.29 Vergleich der dTG-Kurven von Verbindung 8	45
3.30 ²⁹ Si-NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus Schema 3.9	47
3.31 Pulverdiagramm des mikrokristallinen Folgeproduktes	48
3.32 ORTEP-Plot der Verbindung 9	50
3.33 Darstellung des Clusteranions in Verbindung 9	50
3.34 Zellansicht der Verbindung 9	51
3.35 IR(ATR)- und Raman-Spektrum der Verbindung 9	52
3.36 Darstellung der Clustereinheit in Verbindung 10	55
3.37 Zellansicht der Struktur in Verbindung 10 entlang der kristallographischen <i>b</i> -Achse	56
3.38 ¹³ C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung eines Ansatzes hin zu Verbindung 10	57
3.39 Vergleich der IR(ATR)-Spektren der Verbindung 10 und 6	58
3.40 TG/DSC-Messung der Verbindung 10 im Bereich zwischen 50 und 750 °C	59
3.41 Darstellung der Clustereinheit in Verbindung 11a	61
3.42 Darstellung der symmetrieunabhängigen Clustereinheit in Verbindung 12	66
3.43 Koordinationsumgebung am verbrückenden Cu(I)-Zentrum in Verbindung 12	66
3.44 Zelldarstellung der räumlichen Struktur entlang der <i>a</i> -Achse in Verbindung 12	68
3.45 IR(ATR)-Spektrum der Gerüstverbindung 12	69
3.46 Grenzformeln des NCS ⁻ -Anions	72
3.47 Vergleichende Darstellung der IR(ATR)-Spektren von Verbindung 12 und 13	73
3.48 Ausschnitt aus der räumlichen Struktur der Verbindung 13	74
3.49 Schematische Darstellung der Fehlordnung des organischen Imidazolium-Kations	75
3.50 PXRD-Diagramm von Verbindung 13	76
3.51 ORTEP-Darstellung des anionischen Teilgitters in der Gerüstverbindung 14a	78
3.52 Darstellungen der verbrückenden Untereinheit in Verbindung 14a . . .	79
3.53 Zellansicht der Struktur in Verbindung 14a	80
3.54 Verknüpfung der Clustereinheiten in Verbindung 14b	81

3.55	Pulverdiagramm des Reaktionsproduktes 14	82
3.56	IR(ATR)-Spektrum des Reaktionsgemisches 14	83
3.57	ORTEP-Plot der strukturgebenden Untereinheiten in Verbindung 15 .	85
3.58	ORTEP-Plot der verbrückenden Untereinheit in Verbindung 15	86
3.59	Zellansicht der Verbindung 15	87
3.60	Pulverdiagramm von Verbindung 15	88
3.61	Vergleich von IR- und Ramanspektrum der Verbindung 15	89
3.62	Darstellung der strukturgebenden Untereinheiten in Verbindung 16 . .	90
3.63	Koordinationsumgebung des Komplexkations in Verbindung 16	92
3.64	Darstellung der Verknüpfung der Cluster-Untereinheiten in 16	94
3.65	IR(ATR)-Spektrum der Verbindung 16	95
A.1	Schlenkansatz für das Abschmelzen von Glasampullen.	98
A.2	ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung 1	126
A.3	Pulverdiagramm der Verbindung 1	127
A.4	ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung 2	128
A.5	ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung 3	129
A.6	PXRD der Verbindung 3	130
A.7	ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung 4	131
A.8	ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung 5	132
A.9	PXRD der Verbindung 5	133
A.10	ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung 5a	134
A.11	PXRD der Verbindung 5a	135
A.12	ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung 6	136
A.13	ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung 7	137
A.14	ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung 8	138
A.15	PXRD der Verbindung 8	139
A.16	ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung 9	140
A.17	Pulverdiagramm der Verbindung 9	141
A.18	Grundlegende Einheiten der Kristallstruktur von Verbindung 10	142
A.19	Pulverdiagramm der Verbindung 10	143
A.20	ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung 11a	144
A.21	ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung 11b	145
A.22	ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung 12	146
A.23	ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung 13	147
A.24	PXRD der Verbindung 13	148
A.25	ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung 14a	149
A.26	Pulverdiagramm des Phasengemisches 14a und 14b	150

A.27 ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung 15	151
A.28 Pulverdiagramm der Verbindung 15	152
A.29 ORTEP-Plot der Struktur von Verbindung 16	153

Verzeichnis der Schemata

1.1	Literaturbekannte Synthesen NCS-haltiger Clusterverbindungen nach [106, 150]	5
3.1	Vergleichende Darstellung zu den Syntheserouten für Verbindung 1 . .	9
3.2	Schema des Reaktionsansatzes zur Synthese von 2	17
3.3	Reaktionsgleichung für die Synthese von Verbindung 3	22
3.4	Synthese der Verbindung 4	27
3.5	Übersicht der Synthese von Verbindung 5	30
3.6	Alternative Syntheseroute der Verbindung 5	31
3.7	Synthese des Oxidationsproduktes 6	35
3.8	Reaktionsansatz zur Darstellung der Verbindung 7	39
3.9	Ligandenaustauschreaktion an Verbindung 8	46
3.10	Postulierter Syntheseweg für Verbindung 9	49
3.11	Synthese von Verbindung 10	54
3.12	Syntheseweg für Verbindung 11	60
3.13	Reaktionsgleichung der Synthese von Verbindung 12	64
3.14	Syntheseroute für die Verbindung 13	70
3.15	Synthese der Gerüstverbindung 14	77
3.16	Reaktionsgleichung der Synthese von Verbindung 15	84
3.17	Reaktionsgleichung der Synthese von Verbindung 16	90

Tabellenverzeichnis

3.1	Vergleich der Verbindungen 1 bis 4	29
3.2	Vergleich der Verbindungen 11a und 11b	62
3.3	Vergleich der Gerüstverbindungen 12 und 13	71
3.4	Wichtige Bindungslängen und -winkel in Verbindung 16	93
A.1	Liste der verwendeten Lösungsmittel	99
A.2	Liste der verwendeten Chemikalien	100
A.3	Kristallographische Daten zu Verbindung 1	126
A.4	Kristallographische Daten zu Verbindung 2	128
A.5	Kristallographische Daten zu Verbindung 3	129
A.6	Kristallographische Daten zu Verbindung 4	131
A.7	Kristallographische Daten zu Verbindung 5	132
A.8	Kristallographische Daten zu Verbindung 5a	134
A.9	Kristallographische Daten zu Verbindung 6	136
A.10	Kristallographische Daten zu Verbindung 7	137
A.11	Kristallographische Daten zu Verbindung 8	138
A.12	Kristallographische Daten zu Verbindung 9	140
A.13	Kristallographische Daten zu Verbindung 10	142
A.14	Kristallographische Daten zu Verbindung 11a	144
A.15	Kristallographische Daten zu Verbindung 11b	145
A.16	Kristallographische Daten zu Verbindung 12	146
A.17	Kristallographische Daten zu Verbindung 13	147
A.18	Kristallographische Daten zu Verbindung 14a	149
A.19	Kristallographische Daten zu Verbindung 15	151
A.20	Kristallographische Daten zu Verbindung 16	153

Liste von Veröffentlichungen

Publikationen in Fachzeitschriften

- 1 Pigorsch, Arne; Köckerling, Martin: Halide ordering in reduced mixed halides, chlorides/iodides, of zirconium: syntheses and structures of $\text{Cs}_2[(\text{Zr}_6\text{B})(\text{Cl,I})_{15}]$ cluster compounds. In: *Inorganic Chemistry* 51 (20), **2012**, p. 10723 - 10727.
- 2 Laube, Markus; Tondera, Christoph; Sharma, Sai Kiran; Bechmann, Nicole; Pietzsch, Franz-Jacob; Pigorsch, Arne; Köckerling, Martin; Wuest, Frank; Pietzsch, Jens; Kniess, Torsten: 2,3-Diaryl-substituted indole based COX-2 inhibitors as leads for imaging tracer development. In: *RSC Adv.* 4 (73), **2014**, p. 38726.
- 3 Bechmann, Nicole; Kniess, Torsten; Köckerling, Martin; Pigorsch, Arne; Steinbach, Jörg; Pietzsch, Jens: Novel (pyrazolyl)benzenesulfonamides with a nitric oxide-releasing moiety as selective cyclooxygenase-2 inhibitors. In: *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters* 25 (16), **2015**, p. 3295 - 3300.
- 4 Laube, Markus; Gassner, Cemena; Sharma, Sai Kiran; Günther, Robert; Pigorsch, Arne; König, Jonas; Köckerling, Martin; Wuest, Frank; Pietzsch, Jens; Kniess, Torsten: Diaryl-Substituted (Dihydro)pyrrolo[3,2,1-*hi*]indoles, a Class of Potent COX-2 Inhibitors with Tricyclic Core Structure. In: *The Journal of Organic Chemistry* 80 (11), **2015**, p. 5611 - 5624.
- 5 Wodtke, Robert; König, Jonas; Pigorsch, Arne; Köckerling, Martin; Mamat, Constantin: Evaluation of novel fluorescence probes for conjugation purposes using the traceless Staudinger Ligation. In: *Dyes and Pigments* 113, **2015**, p. 263 - 273.
- 6 Pigorsch, Arne; Köckerling, Martin: The Crystallization of Extended Niobium-Cluster Framework Compounds: A Novel Approach Using Ionic Liquids. In: *Crystal Growth and Design* 16, **2016**, p. 4240 - 4246.

Poster

- 1 'Utilizing [BMIm][PF₆] as Crystallization Agent in Niobium Cluster Chemistry: Room Temperature Synthesis of Extended Solid State Networks', 1. Workshop 'Synthetische Aspekte' im DFG Schwerpunktprogramm 1708, Tagung im Februar **2015**, Rostock.

Liste von Veröffentlichungen

Vorträge

- 1 'Niob-Cluster-basierte Gerüststrukturen', Vortrag zum 16. Norddeutschen Doktorandenkolloquium, September **2013**, Bremen.
- 2 'Trimethylsilylhalide-Formation as Driving Force for the Synthesis of New Niobium Cluster Compounds', 2. Workshop 'Analytische Aspekte' im DFG Schwerpunktprogramm 1708, Tagung im Juli **2015**, KIT Karlsruhe.
- 3 'Exploring the Field of Niobium Cluster Chemistry: In and with Ionic Liquids', Kolloquium im DFG Schwerpunktprogramm 1708, September **2015**, Dresden.