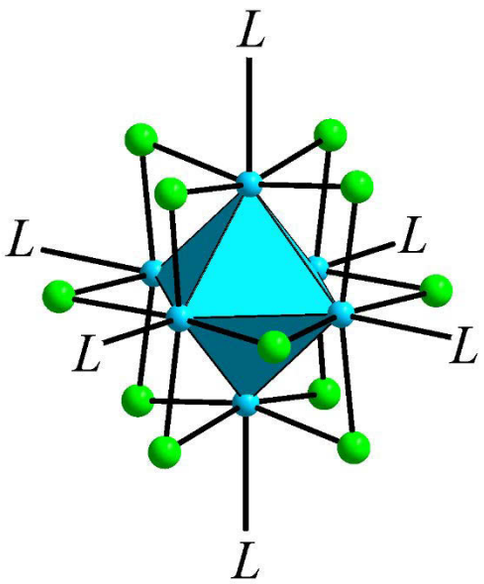
Universität Rostock

Traditio et Innovatio

Die Umsetzung von $[Nb_6Cl_{12}]$-Cluster-Komplexverbindungen mit Neutralliganden



Synthesen, Strukturen, intermolekulare Wechselwirkungen und Folgereaktionen

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

vorgelegt von
M. Sc. Eric Sperlich, geb. am 05. Februar 1990 in Pritzwalk
Rostock, 2020

https://doi.org/10.18453/rosdok_id00002851

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2016 bis Januar 2020 im Arbeitskreis Anorganische Festkörperchemie des Instituts für Chemie an der Universität Rostock unter Betreuung von Prof. Dr. Martin Köckerling angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Martin Köckerling, Universität Rostock
2. Gutachter: Prof. Dr. Hans-Jürgen Meyer, Universität Tübingen
3. Gutachter: Prof. Dr. Mathias Wickleder, Universität zu Köln
4. Gutachter: Prof. Dr. Stefanie Dehnen, Universität Marburg

Datum der Verteidigung: 03.11.2020

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

Die Umsetzung von $[Nb_6Cl_{12}]$-Cluster-Komplexverbindungen
mit Neutralliganden
Synthesen, Strukturen, intermolekulare Wechselwirkungen und Folgereaktionen

selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Ich habe keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet. Stellen, die wortwörtlich aus den Quellen entnommen wurden, sind als solche gekennzeichnet.

Rostock, den Unterschrift:

Danksagung

Zu aller erst möchte ich Prof. Dr. Martin Köckerling meinen Dank aussprechen für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, das entgegengebrachte Vertrauen und die Freiheit des wissenschaftlichen Arbeitens. Ich bin sehr dankbar für die vielen lehrreichen und unterhaltsamen Treffen und die stundenlangen Diskussionen über Einkristallstrukturen und den Alltag.

Meinem Arbeitskreis danke ich für die schöne Zeit, die wir in den letzten sieben Jahren hatten. Meinen Mitstreitern Dr. Jonas Jablonski, Niels Ole Giltzau, Florian Schröder, Dr. Fanni Falk und Tobias Nickel danke ich für die gute Stimmung und die Unterstützung in Büro und Labor, den offenen und ehrlichen Umgang miteinander und die vielen Abende mit Bier, Computer und Tischtennis spielen. Loai Al Sheakh danke ich für seine fleißige Arbeit während meiner Promotion und die Anfertigung vieler Analysen.

Der „alten“ Crew, Jonas König, Dr. Antje Siegesmund, Dr. Daniel Holger Weiß, Philipp Thiele und Jessica Bronkal danke ich für die herzliche Aufnahme in den Arbeitskreis, die Einarbeitung im Labor und am Einkristalldiffraktometer und für die vielen damit verbundenen Hilfestellungen und Tipps.
Herrn Dr. Arne Pigorsch danke ich herzlichst für die Einarbeitung in die Clusterchemie und die langjährige Betreuung vom Hauptpraktikum bis zum Korrekturlesen dieser Arbeit.

Bei Herrn Dr. Alexander Villinger und Frau Isabel Schicht bedanke ich mich für die Bereitstellung und Betreuung der Einkristalldiffraktometer, außerdem danke ich Alex für die Hilfe bei der Verfeinerung einiger Strukturen und der Lösung von kristallografischen Problemen. Der gesamten analytischen Abteilung des Instituts danke ich für Durchführung der vielen Analysen.

Bei meiner Familie und meinen Freunden möchte ich mich für die Unterstützung während meines Studiums bedanken. Gleichzeitig möchte ich mich dafür entschuldigen, dass die Arbeit sehr häufig Vorrang hatte und gelobe Besserung.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Freundin Ulrike bedanken, die mir in den letzten Jahren ein großer Rückhalt war. Vielen Dank für die gemeinsame Zeit, die Rücksicht, die ein oder andere Entbehrung und die Aufmunterung in stressigen Phasen. Außerdem sei dir für die Hilfe beim Projekt- und Zeitmanagen während der Promotion und beim Layouten und Korrekturlesen dieser Arbeit gedankt.

Meiner Familie und meiner Freundin

“Sometimes science is more art than science, Morty.
A lot of people don’t get that.”

Rick Sanchez

Kurzdarstellung: Im Rahmen dieser Arbeit wird die Synthese und Charakterisierung von neuartigen Niobcluster-Komplexverbindungen mit neutralen Liganden *L* beschrieben. Es konnten 153 neue Verbindungen synthetisiert und einkristallografisch analysiert werden. Dabei handelt es sich um 91 Verbindungen mit neutraler Clustereinheit (Kap. 3.1), vier neutrale Cluster-Netzwerk-Verbindungen (Kap. 3.2), 28 Verbindungen mit Cluster-Kation (Kap. 3.3), fünf Verbindungen mit oxidierten Nitril-haltigen Clustereinheiten sowie ein Folgeprodukt (Kap. 3.4) und 24 Verbindungen mit Niobcluster-Anionen (Kap. 3.5). Ein Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Analyse der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Clustereinheiten. Neben einer Vielzahl von Wasserstoffbrücken und parallel-versetzten π-π-Wechselwirkungen wurden auch erstmalig T-förmige CH-π-, Anion-π- und Lone-Pair-π-Wechselwirkungen, Halogen-, Chalkogen- und Pnikogen-Brücken, sowie Chalkogen-Chalkogen-Wechselwirkungen in Niobcluster-Verbindungen beobachtet. Anhand der Neutralcluster-Verbindungen wurden verschiedene Einflüsse auf die Labilität der Nb-*L*-Bindung untersucht und unter Berücksichtigung von intermolekularen Wechselwirkungen die Anforderungen an einen besonders geeigneten Niobcluster-Präkursor diskutiert. Mit der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) konnte eine Ausgangsverbindung charakterisiert werden, durch die 70 neue Cluster-Verbindungen synthetisiert werden konnten. Auf Grundlage der erzielten Erkenntnisse über diese Ausgangsverbindungen konnte mit $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 3.6$ Pyr-4-CN (**8**) ein noch besserer Cluster-Präkursor synthetisiert werden, mit dem es möglich war, die ersten Schwefel- und Selen-koordinierten Niobcluster-Einheiten zu synthetisieren.

Abstract: In this thesis, the synthesis and characterization of novel niobium cluster complex compounds with neutral ligands *L* is described. A total of 153 new compounds were synthesized and analyzed by single-crystal X-ray diffraction. They are devided into 91 compounds with a neutral cluster unit (chap. 3.1), 4 neutral network compounds (chap. 3.2), 28 compounds with a cluster cation (chap. 3.3), 5 compounds with oxidized nitrile-containing cluster units and one secondary product (chap. 3.4) and 24 compounds with niobium cluster anions (chap. 3.5). One focus of this work was the analysis of the intermolecular interactions between the cluster units. In addition to a large number of hydrogen bonds and parallel-displaced π-π stacking, T-shaped CH-π, anion-π and lone-pair-π interactions, halogen, chalcogen and pnicogen bonds, as well as chalcogen-chalcogen interactions are reported for the first time, as they are observed in these cluster compounds. By analyzing the neutral cluster compounds, various influences on the lability of the Nb-*L* bond were investigated and, considering intermolecular interactions, the requirements for a particularly suitable niobium cluster precursor is discussed. With the compound $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**), it was possible to introduce a starting compound, which enabled the syntheses of more than 70 new cluster compounds. Based on the limits of this starting material **7**, a better precursor is presented with $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 3.6$ Pyr-4-CN (**8**). With this compound, it was possible to synthesize the first neutral sulfur- and selenium-coordinated niobium cluster compounds.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung ..... **iv**

Kurzdarstellung: ..... **vi**

Dezimalzeichen und vom SI-System abweichende Einheiten ..... **xix**

Abkürzungsverzeichnis ..... **xx**

Hinweise zum Aufbau dieser Arbeit ..... **xxii**

1 Einleitung **1**

1.1 Metallcluster-Verbindungen 1
1.2 Cluster-Verbindungen: Strukturtypen und Aufbau 2
1.3 Redox-Verhalten und Molekülorbitale 4
1.4 Ligandensubstitution 5
1.5 Historische Entwicklung und bekannte Verbindungen 7

2 Motivation und Zielsetzung **10**

3 Ergebnisse und Diskussion **11**

3.1 Neutrale Nb_6-Cluster-Verbindungen (1-91) 11
3.1.1 Allgemeines 11
3.1.2 Verbindungen und Strukturen 12
3.1.3 Vergleich und Auswertung 83
3.2 H-verbrückte neutrale Nb_6-Cluster-Netzwerke (92-95) 112
3.2.1 Allgemeines 112
3.2.2 Verbindungen und Strukturen 112
3.2.3 Vergleich und Auswertung 120
3.3 H-verbrückte Nb_6-Cluster-Kationen (96-123) 122
3.3.1 Allgemeines 122
3.3.2 Verbindungen und Strukturen 123
3.3.3 Vergleich und Auswertung 145
3.4 Oxidierte Nb_6-Cluster-Verbindungen (124-129) 148
3.4.1 Allgemeines 148
3.4.2 Verbindungen und Strukturen 149
3.4.3 Vergleich und Auswertung 160
3.5 Verbindungen mit Nb_6-Cluster-Anion (130-153) 163
3.5.1 Allgemeines 163

3.5.2 Verbindungen und Strukturen 164
3.5.3 Vergleich und Auswertung 179

4 Zusammenfassung und Ausblick 182

5 Anhang 187

5.1 Datenübersicht 187
5.1.1 Auflistung aller erstmals dargestellten Cluster-Verbindungen 187
5.1.2 Auftretende Oxidationsstufen und Cluster-Ladungen 190
5.1.3 Strukturformeln organischer Moleküle 191
5.1.4 Intramolekulare Bindungslängen der Cluster-Einheiten 200
5.1.5 Intermolekulare Wechselwirkungen 219
5.2 Experimentelle Details 227
5.2.1 Lösungsmittel und Chemikalien 227
5.2.2 Methoden und Analytik 230
5.3 Synthesen 233
5.3.1 Präkursor-Verbindung $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ 233
5.3.2 Präkursor-Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ 233
5.3.3 Präkursor-Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(MeOH)_4] \cdot 3$ MeOH 233
5.3.4 $[Nb_6Cl_{14}(EtOH)_4] \cdot 2$ EtOH (1) 234
5.3.5 $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-PrOH})_4] \cdot 2\ n$-PrOH (2) 234
5.3.6 $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrOH})_4] \cdot 2\ i$-PrOH (3) 235
5.3.7 $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 9$ Pyr (4) 235
5.3.8 $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_2(Pyr)_2] \cdot 6$ Pyr (5) 236
5.3.9 $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_4] \cdot 2.5\ CH_2Cl_2$ (6) 236
5.3.10 $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (7) 237
5.3.11 $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 3.6$ Pyr-4-CN (8) 238
5.3.12 $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrCN})_4] \cdot i$-PrCN (9) 239
5.3.13 $[Nb_6Cl_{14}(AcTz)_4] \cdot 2$ AcTz $\cdot 2$ AcOH (10) 239
5.3.14 $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 8$ THF (11) 239
5.3.15 $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4$ TMen (12) 240
5.3.16 $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 2$ (H-Utp)Cl $\cdot 2$ Utp $\cdot 1.7$ THF (13) 241
5.3.17 $[Nb_6Cl_{15}(H_2O)_3] \cdot 15\ t$-BuOH (14) 241
5.3.18 $[Nb_6Cl_{14}(THF)_4] \cdot$ THF (15) 242
5.3.19 $[Nb_6Cl_{14}(PyrNO)_4] \cdot 0.29$ MeCN (16) 242
5.3.20 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-PyrNO})_4] \cdot 2$ MeCN (17) 243
5.3.21 $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-ChiNO})_4] \cdot 0.36\ i$-ChiNO $\cdot 0.64$ MeCN (18) 244
5.3.22 $[Nb_6Cl_{14}(Bu_2SO)_4]$ (19) 244
5.3.23 $[Nb_6Cl_{14}(Ph_2SO)_4] \cdot 2$ THF (20) 245
5.3.24 $[Nb_6Cl_{14}(MePhSO)_4] \cdot 4$ THF (21) 245

5.3.25 $[Nb_6Cl_{14}(THTO)_4]$ (22) 246
5.3.26 $[Nb_6Cl_{14}(MePh_2PO)_4]$ (23) 247
5.3.27 $[Nb_6Cl_{14}(EtPh_2PO)_4]$ (24) 247
5.3.28 $[Nb_6Cl_{14}\{(Me_2N)_3PO\}_4]$ · 0.52 MeCN (25) 248
5.3.29 $[Nb_6Cl_{14}(Bu_3PO)_4]$ (26) 248
5.3.30 $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4]$ · 2.34 MeCN (27) 249
5.3.31 $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3AsO)_4]$ · 1.86 MeCN (28) 249
5.3.32 $[Nb_6Cl_{14}(DMF)_4]$ · 2 DMF (29) 250
5.3.33 $[Nb_6Cl_{14}(BAA)_4]$ (30) 251
5.3.34 $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_2(MeCN)_2]$ · 2 MeCN (31) 251
5.3.35 $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_4]$ · 2 MeCN (32) 252
5.3.36 $[Nb_6Cl_{14}(DMPH)_4]$ · 2 MeCN (33) 252
5.3.37 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pyr})_4]$ (34) 253
5.3.38 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Pyr})_4]$ (35) 254
5.3.39 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}NH_2\text{-Pyr})_4]$ · 2.12 MeCN (36) 254
5.3.40 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-}NH_2\text{-Pyr})_4]$ · 4 MeCN (37) 255
5.3.41 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-DMA-Pyr})_4]$ · 4 Aceton (38) 256
5.3.42 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-DMA-Pyr})_4]$ · 8 MeCN (39) 256
5.3.43 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4]$ · 1.56 MeCN (Nadeln) (40a) und
$[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4]$ · 6 MeCN (Blöcke) (40b) 257
5.3.44 $[Nb_6Cl_{14}(3,3'\text{-Bipyr})_4]$ (41) 258
5.3.45 $[Nb_6Cl_{14}(4,4'\text{-Bipyr})_4]$ · 2 MeCN (42) 259
5.3.46 $[Nb_6Cl_{14}(EDP)_4]$ · 4 MeCN (43) 259
5.3.47 $[Nb_6Cl_{14}(TMDP)_4]$ · 2 MeCN (44) 260
5.3.48 $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-Chi})_4]$ · 0.71 MeCN · Tol (45) 261
5.3.49 $[Nb_6Cl_{14}(s\text{-Nic})_4]$ · 1.23 MeCN (46) 262
5.3.50 $[Nb_6Cl_{14}(DMNA)_4]$ · 2.28 MeCN (47) 262
5.3.51 $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-Ald})_4]$ · Pyz (48) 263
5.3.52 $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-CN})_{2.9}(MeCN)_{1.1}]$ · 1.44 MeCN (49) 263
5.3.53 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-F-Pyr})_4]$ · 1.51 CH_2Cl_2 (50) 264
5.3.54 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Cl-Pyr})_4]$ · 3-Cl-Pyr (51) 265
5.3.55 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Br-Pyr})_4]$ · 1.49 MeCN (52) 265
5.3.56 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-I-Pyr})_4]$ · 2.97 CH_2Cl_2 (53) 266
5.3.57 $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$ · 2 MeCN (54) 266
5.3.58 $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$ · 2 $AsPh_3$ (55) 267
5.3.59 $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$ · 2 Chi (56) 267
5.3.60 $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$ · Pyz (57) 267
5.3.61 $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_{2.7}(MeCN)_{1.7}]$ · 2 MeCN (58) 268
5.3.62 $[Nb_6Cl_{14}(Pdz)_4]$ · 2.5 MeCN (59) 269
5.3.63 $[Nb_6Cl_{14}(HIm)_4]$ · 2 MeCN (60) 269
5.3.64 $[Nb_6Cl_{14}(2\text{-Me-Im})_{3.6}(MeCN)_{0.4}]$ · 2 MeCN (61) 270

5.3.65 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Im})_4]$ · 2 MeCN (62) 271
5.3.66 $[Nb_6Cl_{14}(HBIm)_4]$ · 2.08 MeCN (63) 271
5.3.67 $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Vinyl-Im})_4]$ · 2 MeCN (64) 272
5.3.68 $[Nb_6Cl_{14}(DImM)_4]$ · 2 MeCN (65) 273
5.3.69 $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Ad-Im})_4]$ · 3.34 CH_2Cl_2 (66) 273
5.3.70 $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4]$ · 2 HPzl (Nadeln) (67a) und
$[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4]$ · 2 HPzl · 2 MeCN (Blöcke) (67b) 274
5.3.71 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pzl})_4]$ · 4 MeCN (68) 275
5.3.72 $[Nb_6Cl_{14}(HTz)_4]$ · 2 MeCN (69) 276
5.3.73 $[Nb_6Cl_{14}(Oxz)_4]$ · 3 MeCN (70) 276
5.3.74 $[Nb_6Cl_{14}(Thz)_4]$ · 2 MeCN (71) 277
5.3.75 $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4]$ · 2 MeCN (72) 278
5.3.76 $[Nb_6Cl_{14}(EtCN)_4]$ (73) 278
5.3.77 $[Nb_6Cl_{14}(PrCN)_4]$ (74) 278
5.3.78 $[Nb_6Cl_{14}(CSN)_4]$ · 2 CSN (75) 279
5.3.79 $[Nb_6Cl_{14}(BSN)_4]$ · BSN (76) 279
5.3.80 $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}PrNH_2)_4]$ · 3 n-$PrNH_2$ (77) 280
5.3.81 $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}BuNH_2)_4]$ · 3 n-$BuNH_2$ (78) 280
5.3.82 $[Nb_6Cl_{14}(DMen)_4]$ · 4 DMen (79) 281
5.3.83 $[Nb_6Cl_{14}(Anilin)_4]$ · 11 Anilin (80) 281
5.3.84 $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrAI})_4]$ · 1.87 MeCN (81) 281
5.3.85 $[Nb_6Cl_{14}(AAI)_4]$ · 2 MeCN (82) 282
5.3.86 $[Nb_6Cl_{14}(DAI)_4]$ · 2 MeCN (83) 282
5.3.87 $[Nb_6Cl_{14}(DMTH)_4]$ · 2 DCM (84) 283
5.3.88 $[Nb_6Cl_{14}(TAA)_4]$ · 2 DCM (85) 283
5.3.89 $[Nb_6Cl_{14}(PMe_2Ph)_4]$ · Pyz (86) 284
5.3.90 $[Nb_6Cl_{14}(PEtPh_2)_4]$ · 1.48 MeCN (87) 284
5.3.91 $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_4]$ (88) 285
5.3.92 $[Nb_6Cl_{14}(DMSeH)_4]$ · 3.7 Aceton (89) 286
5.3.93 $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4][Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$ · 6 MeCN (90) 286
5.3.94 $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_{3.76}(Et_3PO)_{0.24}][Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4]$ · 4 MeCN (91) 287
5.3.95 1D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2]$ · 2 HIm (92) 288
5.3.96 2D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2]$ · 2 HIm · 2 MeCN (93) 288
5.3.97 2D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2]$ · 3 DMSO (94) 289
5.3.98 3D-$[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2]$ · DABCO · 1.66 CH_2Cl_2 (95) 290
5.3.99 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]Cl_2$ · H_2O (96) 290
5.3.100 $[Nb_6Cl_{12}(HTz)_6]Cl_2$ (97) 291
5.3.101 $[Nb_6Cl_{12}(2\text{-Me-Im})_6]Cl_2$ · 2 2-Me-Im (98) 292
5.3.102 $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6]Cl_2$ · 2 EtOH (99) 292
5.3.103 $[Nb_6Cl_{12}(HBIm)_6]Cl_2$ · 4 EtOH · 2 HBIm (100) 293
5.3.104 $[Nb_6Cl_{12}(1\text{-Ad-Im})_6]Cl_2$ (101) 294

5.3.105 $[Nb_6Cl_{13}(HIm)_5]Cl \cdot HIm \cdot 0.94\ MeCN$ (102) 294
5.3.106 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HPO_4) \cdot 2\ HIm \cdot 3\ MeOH$ (103) 295
5.3.107 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HAsO_4) \cdot 1.5\ HIm \cdot 2.32\ MeOH$ (104) 296
5.3.108 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](CrO_4) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (105) 297
5.3.109 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](SO_4) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (106) 297
5.3.110 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](S_2O_3) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (107) 298
5.3.111 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Cr_3O_8(HIm)_4] \cdot HIm \cdot 2\ MeOH$ (108) 299
5.3.112 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_3[Nb_{10}O_{28}] \cdot 9.41\ HIm \cdot 0.59\ Pyr \cdot H_2O$ (109) 299
5.3.113 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 4.84\ HIm$ (110a) und $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 2\ MeOH$ (110b) 300
5.3.114 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2[W_4O_{12}(OMe)_4] \cdot 8\ HIm$ (111) 301
5.3.115 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Cl)(OAc) \cdot 2\ MeOH$ (112) 301
5.3.116 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot 3\ MeOH$ (113) 301
5.3.117 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot (H_2Im)(OAc) \cdot 2\ AcOH$ (114) 302
5.3.118 1D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_5(Im)](OAc) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (115) 303
5.3.119 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCOO)_2 \cdot 4\ HIm$ (116) 303
5.3.120 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Ox) \cdot MeOH$ (117) 304
5.3.121 $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Ox) \cdot HCl$ (118) 304
5.3.122 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Pth) \cdot (H_2Im)_2(Pth) \cdot 2\ EtOH$ (119) 305
5.3.123 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HBTC) \cdot 7.14\ HIm \cdot 0.44\ H_2O$ (120) 306
5.3.124 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2(EDTA) \cdot HIm \cdot 2.47\ MeOH$ (121) 307
5.3.125 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCitrat) \cdot 5.51\ HIm$ (122) 307
5.3.126 $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Qdt) \cdot 4\ MeOH$ (123) 308
5.3.127 $[Nb_6Cl_{12}(EtCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ EtCN$ (124) 309
5.3.128 $[Nb_6Cl_{12}(PrCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ PrCN$ (125) 310
5.3.129 $[Nb_6Cl_{12}(i\text{-PrCN})_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ i\text{-PrCN}$ (126) 310
5.3.130 $[Nb_6Cl_{12}(Pyr)_6]_3[Nb_6Cl_{18}]_2 \cdot 6\ Pyr \cdot 2\ MeCN \cdot 0.37\ H_2O$ (127) 311
5.3.131 $[Nb_6Cl_{15}(i\text{-PrCN})_3]$ (128) 311
5.3.132 $[Nb_6Cl_{18-x}(MeCN)_x]$ $(3 < x < 4)$ (129a - g) 312
5.3.133 $(HPyr)_3[Nb_6Cl_{18}] \cdot (HPyr)Cl \cdot 4\ Dxn$ (130) 313
5.3.134 $(H_2Pyz_3)[Nb_6Cl_{18}]$ (131) 313
5.3.135 $(HTzn)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ THF$ (132) 314
5.3.136 $(HPz)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (133) 315
5.3.137 $(HPh\text{-}Pyr)_3[Nb_6Cl_{18}] \cdot (HPh\text{-}Pyr)Cl$ (134) 315
5.3.138 $(4,4'\text{-}H_2Bipyr_3)[Nb_6Cl_{18}]$ (135) 316
5.3.139 $(4,4'\text{-}H_2Bipyr)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 0.5\ MeOH$ (136) 316
5.3.140 $(H_2Im)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ THF$ (137) 317
5.3.141 $(H_2Tz)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ THF$ (138) 317
5.3.142 $(H_2Tez)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ THF$ (139) 318
5.3.143 $(H_2BIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (140) 318
5.3.144 $(HBTh)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ THF$ (141) 319

5.3.145 $(Ph_3H_2Im)_4[Nb_6Cl_{18}] \cdot 5.13\ CH_2Cl_2$ (142) 320
5.3.146 $(Ph_3H_2Im)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ EtOH (143) 320
5.3.147 (2,2'-H_3BiIm)$_2[Nb_6Cl_{18}]$ (144) 320
5.3.148 (2,2'-H_3BiIm)$[Nb_6Cl_{16}(MeOH)_2] \cdot$ (2,2'-H_3BiIm)Cl $\cdot$ 2 MeOH (145) 321
5.3.149 $(N_2CH_5)_4[Nb_6Cl_{18}] \cdot 4\ (N_2CH_5)Cl \cdot 1.46$ MeCN (146) 321
5.3.150 $(N_2CH_5)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ (N_2CH_5)Cl$ (147) 321
5.3.151 $(TAT)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 6\ CH_3NO$ (148) 322
5.3.152 $(ATPBN)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (149) 322
5.3.153 $(Ph_4P)_2[Nb_6Cl_{15.17}Br_{0.83}(EtOH)_2] \cdot 2$ EtOH (150) 323
5.3.154 (H-DABCO)$_4[Nb_6Cl_{12}(NCS)_6]$ (151) 324
5.3.155 $[K(18\text{-K-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 3$ MeOH (152) 325
5.3.156 $[K(18\text{-K-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 0.3\ H_2O$ (153) 325
5.4 Kristallographische Daten 326
5.4.1 $[Nb_6Cl_{14}(EtOH)_4] \cdot 2$ EtOH (1) 326
5.4.2 $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-PrOH})_4] \cdot 2\ n$-PrOH (2) 327
5.4.3 $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrOH})_4] \cdot 2\ i$-PrOH (3) 328
5.4.4 $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 9$ Pyr (4) 329
5.4.5 $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_2(Pyr)_2] \cdot 6$ Pyr (5) 330
5.4.6 $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_4] \cdot 2.5\ CH_2Cl_2$ (6) 331
5.4.7 $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (7) 332
5.4.8 $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 3.6$ Pyr-4-CN (8) 333
5.4.9 $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrCN})_4] \cdot i$-PrCN (9) 334
5.4.10 $[Nb_6Cl_{14}(AcTz)_4] \cdot 2$ AcTz $\cdot 2$ AcOH (10) 335
5.4.11 $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 8$ THF (11) 336
5.4.12 $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4$ TMen (12) 337
5.4.13 $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 2$ (HUtp)Cl $\cdot 2$ Utp $\cdot 1.7$ THF (13) 338
5.4.14 $[Nb_6Cl_{15}(H_2O)_3] \cdot 15\ t$-BuOH (14) 339
5.4.15 $[Nb_6Cl_{14}(THF)_4] \cdot$ THF (15) 340
5.4.16 $[Nb_6Cl_{14}(PyrNO)_4] \cdot 0.29$ MeCN (16) 341
5.4.17 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-PyrNO})_4] \cdot 2$ MeCN (17) 342
5.4.18 $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-ChiNO})_4] \cdot 0.36\ i$-ChiNO $\cdot 0.64$ MeCN (18) 343
5.4.19 $[Nb_6Cl_{14}(Bu_2SO)_4]$ (19) 344
5.4.20 $[Nb_6Cl_{14}(Ph_2SO)_4] \cdot 2$ THF (20) 345
5.4.21 $[Nb_6Cl_{14}(MePhSO)_4] \cdot 4$ THF (21) 346
5.4.22 $[Nb_6Cl_{14}(THTO)_4]$ (22) 347
5.4.23 $[Nb_6Cl_{14}(MePh_2PO)_4]$ (23) 348
5.4.24 $[Nb_6Cl_{14}(EtPh_2PO)_4]$ (24) 349
5.4.25 $[Nb_6Cl_{14}\{(Me_2N)_3PO\}_4] \cdot 0.52$ MeCN (25) 350
5.4.26 $[Nb_6Cl_{14}(Bu_3PO)_4]$ (26) 351
5.4.27 $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4] \cdot 2.34$ MeCN (27) 352

5.4.28 $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3AsO)_4] \cdot 1.86$ MeCN (28) 353
5.4.29 $[Nb_6Cl_{14}(DMF)_4] \cdot 2$ DMF (29) 354
5.4.30 $[Nb_6Cl_{14}(BAA)_4]$ (30) 355
5.4.31 $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_2(MeCN)_2] \cdot 2$ MeCN (31) 356
5.4.32 $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_4] \cdot 2$ MeCN (32) 357
5.4.33 $[Nb_6Cl_{14}(DMPH)_4] \cdot 2$ MeCN (33) 358
5.4.34 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pyr})_4]$ (34) 359
5.4.35 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Pyr})_4]$ (35) 360
5.4.36 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}NH_2\text{-Pyr})_4] \cdot 2.12$ MeCN (36) 361
5.4.37 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-}NH_2\text{-Pyr})_4] \cdot 4$ MeCN (37) 362
5.4.38 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-DMA-Pyr})_4] \cdot 4$ Aceton (38) 363
5.4.39 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-DMA-Pyr})_4] \cdot 8$ MeCN (39) 364
5.4.40 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4] \cdot 1.56$ MeCN (Nadeln) (40a) 365
5.4.41 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4] \cdot 6$ MeCN (Blöcke) (40b) 366
5.4.42 $[Nb_6Cl_{14}(3,3'\text{-Bipyr})_4]$ (41) 367
5.4.43 $[Nb_6Cl_{14}(4,4'\text{Bipyr})_4] \cdot 2$ MeCN (42) 368
5.4.44 $[Nb_6Cl_{14}(EDP)_4] \cdot 4$ MeCN (43) 369
5.4.45 $[Nb_6Cl_{14}(TMDP)_4] \cdot 2$ MeCN (44) 370
5.4.46 $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-Chi})_4] \cdot 0.71$ MeCN $\cdot$ Tol (45) 371
5.4.47 $[Nb_6Cl_{14}(s\text{-Nic})_4] \cdot 1.23$ MeCN (46) 372
5.4.48 $[Nb_6Cl_{14}(DMNA)_4] \cdot 2.28$ MeCN (47) 373
5.4.49 $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-Ald})_4] \cdot$ Pyz (48) 374
5.4.50 $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}CN)_{2.9}(MeCN)_{1.1}] \cdot 1.44$ MeCN (49) 375
5.4.51 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-F-Pyr})_4] \cdot 1.51\ CH_2Cl_2$ (50) 376
5.4.52 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Cl-Pyr})_4] \cdot 3$-Cl-Pyr (51) 377
5.4.53 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Br-Pyr})_4] \cdot 1.49$ MeCN (52) 378
5.4.54 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-I-Pyr})_4] \cdot 2.97\ CH_2Cl_2$ (53) 379
5.4.55 $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2$ MeCN (54) 380
5.4.56 $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ AsPh_3$ (55) 381
5.4.57 $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2$ Chi (56) 382
5.4.58 $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot$ Pyz (57) 383
5.4.59 $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_{2.7}(MeCN)_{1.7}] \cdot 2$ MeCN (58) 384
5.4.60 $[Nb_6Cl_{14}(Pdz)_4] \cdot 2.5$ MeCN (59) 385
5.4.61 $[Nb_6Cl_{14}(HIm)_4] \cdot 2$ MeCN (60) 386
5.4.62 $[Nb_6Cl_{14}(2\text{-Me-Im})_{3.6}(MeCN)_{0.4}] \cdot 2$ MeCN (61) 387
5.4.63 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Im})_4] \cdot 2$ MeCN (62) 388
5.4.64 $[Nb_6Cl_{14}(HBIm)_4] \cdot 2.08$ MeCN (63) 389
5.4.65 $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Vinyl-Im})_4] \cdot 2$ MeCN (64) 390
5.4.66 $[Nb_6Cl_{14}(DImM)_4] \cdot 2$ MeCN (65) 391
5.4.67 $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Ad-Im})_4] \cdot 3.34\ CH_2Cl_2$ (66) 392

5.4.68 $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4]$ · 2 HPzl (Nadeln) (67a) 393
5.4.69 $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4]$ · 2 HPzl · 2 MeCN (Blöcke) (67b) 394
5.4.70 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pzl})_4]$ · 4 MeCN (68) 395
5.4.71 $[Nb_6Cl_{14}(HTz)_4]$ · 2 MeCN (69) 396
5.4.72 $[Nb_6Cl_{14}(Oxz)_4]$ · 3 MeCN (70) 397
5.4.73 $[Nb_6Cl_{14}(Thz)_4]$ · 2 MeCN (71) 398
5.4.74 $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4]$ · 2 MeCN (72) 399
5.4.75 $[Nb_6Cl_{14}(EtCN)_4]$ (73) 400
5.4.76 $[Nb_6Cl_{14}(PrCN)_4]$ (74) 401
5.4.77 $[Nb_6Cl_{14}(CSN)_4]$ · 2 CSN (75) 402
5.4.78 $[Nb_6Cl_{14}(BSN)_4]$ · BSN (76) 403
5.4.79 $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}PrNH_2)_4]$ · 3 n-$PrNH_2$ (77) 404
5.4.80 $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}BuNH_2)_4]$ · 3 n-$BuNH_2$ (78) 405
5.4.81 $[Nb_6Cl_{14}(DMen)_4]$ · 4 DMen (79) 406
5.4.82 $[Nb_6Cl_{14}(Anilin)_4]$ · 11 Anilin (80) 407
5.4.83 $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrAI})_4]$ · 1.87 MeCN (81) 408
5.4.84 $[Nb_6Cl_{14}(AAI)_4]$ · 2 MeCN (82) 409
5.4.85 $[Nb_6Cl_{14}(DAI)_4]$ · 2 MeCN (83) 410
5.4.86 $[Nb_6Cl_{14}(DMTH)_4]$ · 2 DCM (84) 411
5.4.87 $[Nb_6Cl_{14}(TAA)_4]$ · 2 DCM (85) 412
5.4.88 $[Nb_6Cl_{14}(PMe_2Ph)_4]$ · Pyz (86) 413
5.4.89 $[Nb_6Cl_{14}(PEtPh_2)_4]$ · 1.48 MeCN (87) 414
5.4.90 $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_4]$ (88) 415
5.4.91 $[Nb_6Cl_{14}(DMSeH)_4]$ · 3.7 Aceton (89) 416
5.4.92 $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4][Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$ · 6 MeCN (90) 417
5.4.93 $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_{3.76}(OPEt_3)_{0.24}][Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4]$ · 4 MeCN (91) 418
5.4.94 1D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2]$ · 2 HIm (92) 419
5.4.95 2D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2]$ · 2 HIm · 2 MeCN (93) 420
5.4.96 2D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2]$ · 3 DMSO (94) 421
5.4.97 3D-$[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2]$ · DABCO · 1.66 CH_2Cl_2 (95) 422
5.4.98 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]Cl_2 \cdot H_2O$ (96) 423
5.4.99 $[Nb_6Cl_{12}(HTz)_6]Cl_2$ (97) 424
5.4.100 $[Nb_6Cl_{12}(2\text{-Me-Im})_6]Cl_2$ · 2 2-Me-Im (98) 425
5.4.101 $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6]Cl_2$ · 2 EtOH (99) 426
5.4.102 $[Nb_6Cl_{12}(HBIm)_6]Cl_2$ · 4 EtOH · 2 HBIm (100) 427
5.4.103 $[Nb_6Cl_{12}(1\text{-Ad-Im})_6]Cl_2$ (101) 428
5.4.104 $[Nb_6Cl_{13}(HIm)_5]Cl$ · HIm · 0.94 MeCN (102) 429
5.4.105 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HPO_4)$ · 2 HIm · 3 MeOH (103) 430
5.4.106 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HAsO_4)$ · 1.5 HIm · 2.32 MeOH (104) 431
5.4.107 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](CrO_4)$ · 2 HIm · MeOH (105) 432

5.4.108 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](SO_4) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (106) 433
5.4.109 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](S_2O_3) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (107) 434
5.4.110 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Cr_3O_8(HIm)_4] \cdot HIm \cdot 2\ MeOH$ (108) 435
5.4.111 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_3[Nb_{10}O_{28}] \cdot 9.41\ HIm \cdot 0.59\ Pyr \cdot H_2O$ (109) 436
5.4.112 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 4.84\ HIm$ (110a) 438
5.4.113 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 2\ MeOH$ (110b) 439
5.4.114 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2[W_4O_{12}(OMe)_4] \cdot 8\ HIm$ (111) 440
5.4.115 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Cl)(OAc) \cdot 2\ MeOH$ (112) 441
5.4.116 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot 3\ MeOH$ (113) 442
5.4.117 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot (H_2Im)(OAc) \cdot 2\ AcOH$ (114) 443
5.4.118 1D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_5(Im)](OAc) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (115) 444
5.4.119 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCOO)_2 \cdot 4\ HIm$ (116) 445
5.4.120 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Ox) \cdot MeOH$ (117) 446
5.4.121 $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Ox) \cdot HCl$ (118) 447
5.4.122 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Pth) \cdot (H_2Im)_2(Pth) \cdot 2\ EtOH$ (119) 448
5.4.123 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HBTC) \cdot 7.14\ HIm \cdot 0.44\ H_2O$ (120) 449
5.4.124 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2(EDTA) \cdot HIm \cdot 2.47\ MeOH$ (121) 450
5.4.125 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCitrat) \cdot 5.51\ HIm$ (122) 451
5.4.126 $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Qdt) \cdot 4\ MeOH$ (123) 452
5.4.127 $[Nb_6Cl_{12}(EtCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ EtCN$ (124) 453
5.4.128 $[Nb_6Cl_{12}(PrCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ PrCN$ (125) 454
5.4.129 $[Nb_6Cl_{12}(i\text{-PrCN})_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ i\text{-PrCN}$ (126) 455
5.4.130 $[Nb_6Cl_{12}(Pyr)_6]_3[Nb_6Cl_{18}]_2 \cdot 6\ Pyr \cdot 2\ MeCN \cdot 0.37\ H_2O$ (127) 456
5.4.131 $[Nb_6Cl_{15}(i\text{-PrCN})_3]$ (128) 457
5.4.132 $[Nb_6Cl_{18-x}(MeCN)_x]$ ($3 < x < 4$) (129a, b, c, d, e, f, g) 458
5.4.133 $(HPyr)_3[Nb_6Cl_{18}] \cdot (HPyr)Cl \cdot 4\ Dxn$ (130) 460
5.4.134 $(H_2Pyz_3)[Nb_6Cl_{18}]$ (131) 461
5.4.135 $(HTzn)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ THF$ (132) 462
5.4.136 $(HPz)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (133) 463
5.4.137 $(HPh\text{-}Pyr)_3[Nb_6Cl_{18}] \cdot (HPh\text{-}Pyr)Cl$ (134) 464
5.4.138 (4,4‘-H_2Bipyr_3)$[Nb_6Cl_{18}]$ (135) 465
5.4.139 (4,4’-$H_2Bipyr)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 0.5\ MeOH$ (136) 466
5.4.140 $(H_2Im)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ THF$ (137) 467
5.4.141 $(H_2Tz)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ THF$ (138) 468
5.4.142 $(H_2Tez)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ THF$ (139) 469
5.4.143 $(H_2BIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (140) 470
5.4.144 $(HBTh)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ THF$ (141) 471
5.4.145 $(Ph_3H_2Im)_4[Nb_6Cl_{18}] \cdot 5.13\ CH_2Cl_2$ (142) 472
5.4.146 $(Ph_3H_2Im)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ EtOH$ (143) 473
5.4.147 (2,2‘-$H_3BiIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (144) 474

5.4.148 (2,2'-H_3BiIm)[$Nb_6Cl_{16}(MeOH)_2$] · (2,2'-H_3BiIm)Cl · 2 MeOH (145) 475
5.4.149 $(N_2CH_5)_4[Nb_6Cl_{18}]$ · 4 (N_2CH_5)Cl · 1.46 MeCN (146) 476
5.4.150 $(N_2CH_5)_2[Nb_6Cl_{18}]$ · 2 (N_2CH_5)Cl (147) 477
5.4.151 $(TAT)_2[Nb_6Cl_{18}]$ · 6 CH_3NO (148) 478
5.4.152 $(ATPBN)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (149) 479
5.4.153 $(Ph_4P)_2[Nb_6Cl_{15.17(2)}Br_{0.83(2)}(EtOH)_2]$ · 2 EtOH (150) 480
5.4.154 (H-DABCO)$_4[Nb_6Cl_{12}(NCS)_6]$ (151) 481
5.4.155 [K(18-K-6)]$_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6]$ · 3 MeOH (152) 482
5.4.156 [K(18-K-6)]$_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6]$ · 0.3 H_2O (153) 483
5.5 Weitere Abbildungen 484
5.5.1 $[Nb_6Cl_{14}(EtOH)_4]$ · 2 EtOH (1) 484
5.5.2 $[Nb_6Cl_{14}$(*n*-PrOH)$_4]$ · 2 *n*-PrOH (2) 484
5.5.3 $[Nb_6Cl_{14}$(*i*-PrOH)$_4]$ · 2 *i*-PrOH (3) 485
5.5.4 $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4]$ · 9 Pyr (4) 485
5.5.5 $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_2(Pyr)_2]$ · 6 Pyr (5) 486
5.5.6 $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_4]$ · 2.5 CH_2Cl_2 (6) 486
5.5.7 $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$ · 2 CH_2Cl_2 (7) 487
5.5.8 $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4]$ · 8 THF (11) 488
5.5.9 $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4]$ · 4 TMen (12) 488
5.5.10 $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4]$ · 2 (HUtp)Cl · 2 Utp · 1.7 THF (13) 489
5.5.11 $[Nb_6Cl_{14}(PyrNO)_4]$ · 0.29 MeCN (16) 491
5.5.12 $[Nb_6Cl_{14}$(4-Me-PyrNO)$_4]$ · 2 MeCN (17) 492
5.5.13 $[Nb_6Cl_{14}$(*i*-ChiNO)$_4]$ · 0.36 *i*-ChiNO · 0.64 MeCN (18) 493
5.5.14 $[Nb_6Cl_{14}(Ph_2SO)_4]$ · 2 THF (20) 494
5.5.15 $[Nb_6Cl_{14}(MePhSO)_4]$ · 4 THF (21) 494
5.5.16 $[Nb_6Cl_{14}(THTO)_4]$ (22) 495
5.5.17 $[Nb_6Cl_{14}(MePh_2PO)_4]$ (23) 496
5.5.18 $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_2(MeCN)_2]$ · 2 MeCN (31) 497
5.5.19 $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_4]$ · 2 MeCN (32) 498
5.5.20 $[Nb_6Cl_{14}$(3-Me-Pyr)$_4]$ (34) 498
5.5.21 $[Nb_6Cl_{14}$(4-Me-Pyr)$_4]$ (35) 499
5.5.22 $[Nb_6Cl_{14}$(3-NH_2-Pyr)$_4]$ · 2.12 MeCN (36) 500
5.5.23 $[Nb_6Cl_{14}$(4-NH_2-Pyr)$_4]$ · 4 MeCN (37) 501
5.5.24 $[Nb_6Cl_{14}$(3-DMA-Pyr)$_4]$ · 4 Aceton (38) 501
5.5.25 $[Nb_6Cl_{14}$(4-DMA-Pyr)$_4]$ · 8 MeCN (39) 502
5.5.26 $[Nb_6Cl_{14}$(4-Ph-Pyr)$_4]$ · 1.56 MeCN (Nadeln) (40a) 503
5.5.27 $[Nb_6Cl_{14}$(4-Ph-Pyr)$_4]$ · 6 MeCN (Blöcke) (40b) 504
5.5.28 $[Nb_6Cl_{14}$(4,4'Bipyr)$_4]$ · 2 MeCN (42) 505
5.5.29 $[Nb_6Cl_{14}(EDP)_4]$ · 4 MeCN (43) 506
5.5.30 $[Nb_6Cl_{14}(TMDP)_4]$ · 2 MeCN (44) 507

5.5.31 $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-Chi})_4] \cdot 0.71$ MeCN · Tol (45) 508
5.5.32 $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}Ald)_4]$ · Pyz (48) 509
5.5.33 $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}CN)_{2.9}(MeCN)_{1.1}] \cdot 1.44$ MeCN (49) 510
5.5.34 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}F\text{-}Pyr)_4] \cdot 1.51\ CH_2Cl_2$ (50) 510
5.5.35 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}Cl\text{-}Pyr)_4]$ · 3-Cl-Pyr (51) 511
5.5.36 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}Br\text{-}Pyr)_4] \cdot 1.49$ MeCN (52) 511
5.5.37 $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$ · 2 MeCN (54) 512
5.5.38 $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$ · 2 Chi (56) 512
5.5.39 $[Nb_6Cl_{14}(Pdz)_4] \cdot 2.5$ MeCN (59) 513
5.5.40 $[Nb_6Cl_{14}(HIm)_4]$ · 2 MeCN (60) 514
5.5.41 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-}Me\text{-}Im)_4]$ · 2 MeCN (62) 515
5.5.42 $[Nb_6Cl_{14}(HBIm)_4] \cdot 2.08$ MeCN (63) 516
5.5.43 $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-}Vinyl\text{-}Im)_4]$ · 2 MeCN (64) 517
5.5.44 $[Nb_6Cl_{14}(DImM)_4]$ · 2 MeCN (65) 518
5.5.45 $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4]$ · 2 HPzl (Nadeln) (67a) 519
5.5.46 $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4]$ · 2 HPzl · 2 MeCN (Blöcke) (67b) 520
5.5.47 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}Me\text{-}Pzl)_4]$ · 4 MeCN (68) 522
5.5.48 $[Nb_6Cl_{14}(HTz)_4]$ · 2 MeCN (69) 523
5.5.49 $[Nb_6Cl_{14}(Oxz)_4]$ · 3 MeCN (70) 524
5.5.50 $[Nb_6Cl_{14}(Thz)_4]$ · 2 MeCN (71) 525
5.5.51 $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}PrNH_2)_4]$ · 3 n-$PrNH_2$ (77) 526
5.5.52 $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}BuNH_2)_4]$ · 3 n-$BuNH_2$ (78) 526
5.5.53 $[Nb_6Cl_{14}(Anilin)_4]$ · 11 Anilin (80) 527
5.5.54 $[Nb_6Cl_{14}(AAI)_4]$ · 2 MeCN (82) 527
5.5.55 $[Nb_6Cl_{14}(PEtPh_2)_4] \cdot 1.48$ MeCN (87) 528
5.5.56 $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_{3.76}(OPEt_3)_{0.24}][Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4]$ · 4 MeCN (91) 528
5.5.57 1D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2]$ · 2 HIm (92) 529
5.5.58 2D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2]$ · 2 HIm · 2 MeCN (93) 531
5.5.59 3D-$[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2]$ · DABCO · 1.66 CH_2Cl_2 (95) 533
5.5.60 $[Nb_6Cl_{12}(HTz)_6]Cl_2$ (97) 535
5.5.61 $[Nb_6Cl_{12}(2\text{-}Me\text{-}Im)_6]Cl_2$ · 2 2-Me-Im (98) 536
5.5.62 $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-}Me\text{-}Im)_6]Cl_2$ · 2 EtOH (99) 537
5.5.63 $[Nb_6Cl_{12}(HBIm)_6]Cl_2$ · 4 EtOH · 2 HBIm (100) 538
5.5.64 $[Nb_6Cl_{12}(1\text{-}Ad\text{-}Im)_6]Cl_2$ (101) 540
5.5.65 $[Nb_6Cl_{13}(HIm)_5]Cl$ · HIm · 0.94 MeCN (102) 541
5.5.66 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HPO_4)$ · 2 HIm · 3 MeOH (103) 543
5.5.67 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HAsO_4)$ · 1.5 HIm · 2.32 MeOH (104) 544
5.5.68 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](SO_4)$ · 2 HIm · MeOH (106) 545
5.5.69 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](S_2O_3)$ · 2 HIm · MeOH (107) 546
5.5.70 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Cr_3O_8(HIm)_4]$ · HIm · 2 MeOH (108) 547

5.5.71 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_3[Nb_{10}O_{28}] \cdot 9.41$ HIm · 0.59 Pyr · H_2O (109) 548
5.5.72 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 4.84$ HIm (110a) 551
5.5.73 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 2$ MeOH (110b) 553
5.5.74 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2[W_4O_{12}(OMe)_4] \cdot 8$ HIm (111) 555
5.5.75 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Cl)(OAc) \cdot 2$ MeOH (112) 557
5.5.76 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot 3$ MeOH (113) 559
5.5.77 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot (H_2Im)(OAc) \cdot 2$ AcOH (114) 560
5.5.78 1D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_5(Im)](OAc) \cdot 2$ HIm · MeOH (115) 562
5.5.79 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCOO)_2 \cdot 4$ HIm (116) 564
5.5.80 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Ox) \cdot$ MeOH (117) 565
5.5.81 $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Ox) \cdot$ HCl (118) 566
5.5.82 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Pth) \cdot (H_2Im)_2(Pth) \cdot 2$ EtOH (119) 567
5.5.83 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HBTC) \cdot 7.14$ HIm · 0.44 H_2O (120) 568
5.5.84 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2(EDTA) \cdot$ HIm · 2.47 MeOH (121) 569
5.5.85 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCitrat) \cdot 5.51$ HIm (122) 570
5.5.86 $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Qdt) \cdot 4$ MeOH (123) 571
5.5.87 $(HPz)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (133) 572
5.5.88 $(4,4'\text{-}H_2Bipyr_3)[Nb_6Cl_{18}]$ (135) 572
5.5.89 $(4,4'\text{-}H_2Bipyr)[Nb_6Cl_{18}] \cdot 0.5$ MeOH (136) 574
5.5.90 $(H_2BIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (140) 575
5.5.91 $(2,2'\text{-}H_3BiIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (144) 576
5.5.92 $(N_2CH_5)_4[Nb_6Cl_{18}] \cdot 4\ (N_2CH_5)Cl \cdot 1.46$ MeCN (146) 577
5.5.93 $(N_2CH_5)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ (N_2CH_5)Cl$ (147) 579
5.5.94 $(TAT)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 6\ CH_3NO$ (148) 581
5.5.95 $(ATPBN)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (149) 582
5.5.96 $[K(18\text{-K-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 3$ MeOH (152) 583
5.5.97 $[K(18\text{-K-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 0.3\ H_2O$ (153) 584

Literaturverzeichnis 586

Abbildungsverzeichnis 592

Tabellenverzeichnis 605

Schemataverzeichnis 609

Dezimalzeichen und vom SI-System abweichende Einheiten

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

Größe	**Symbol**	**Bezeichnung**	**Umrechnung in SI-Einheit**
elek. Spannung	kV	Kilovolt	1 kV = 10^3 V
elek. Stromstärke	mA	Milliampere	1 mA = 10^{-3} A
Frequenz	MHz	Megahertz	1 MHz = 10^6 s^{-1}
Länge	Å	Ångström	1 Å = 10^{-10} m
	mm	Millimeter	1 mm = 10^{-3} m
	cm	Zentimeter	1 cm = 10^{-2} m
Masse	mg	Milligramm	1 mg = 10^{-6} kg
	g	Gramm	1 g = 10^{-3} kg
Temperatur	°C	Grad Celsius	x °C = (x + 273.15) K
Volumen	ml	Milliliter	1 ml = 10^{-6} m^3
	l	Liter	1 l = 10^{-3} m^3
Wellenzahl	cm^{-1}	reziproke Zentimeter	1 cm^{-1} = 100 m^{-1}
Zeit	min	Minute	1 min = 60 s
	h	Stunde	1 h = 3600 s
	d	Tag	1 d = 86400 s
	w	Woche	1 w = 604800 s
	m	Monat	1 m = 2626·10^6 s

Abkürzungsverzeichnis

1,1‘-BiIm	1,1‘-Bi-Imidazol
1-Ad-Im	1-Adamantyl-Imidazol
1-Vinyl-Im	1-Vinyl-Imidazol
18-K-6	18-Krone-6
2,2‘-H_2BiIm	2,2-Bi-Imidazol
2-Me-HIm	2-Methyl-Imidazol
3,3’-Bipyr	3,3’-Bipyridin
3-Br-Pyr	3-Brom-Pyridin
3-Cl-Pyr	3-Chlor-Pyridin
3-DMA-Pyr	3-Dimethylamino-Pyridin
3-F-Pyr	3-Fluor-Pyridin
3-I-Pyr	3-Iod-Pyridin
3-Me-Pzl	3-Methyl-Pyrazol
3-Me-Pyr	3-Methyl-Pyridin
3-NH_2-Pyr	3-Amino-Pyridin
4,4‘-Bipyr	4,4‘-Bipyridin
4-DMA-Pyr	4-(Dimethylamino)-pyridin
4-Me-HIm	4-Methyl-Imidazol
4-Me-Pyr	4-Methyl-Pyridin
4-Me-PyrNO	4-Methyl-Pyridin-N-Oxid
4-NH_2-Pyr	4-Amino-Pyridin
4-Ph-Pyr	4-Phenyl-Pyridin
A	Anion
a, *b*, *c*	Zellkonstanten
AAI	N-(2-aminoethyl)-acet-imidamid
Ac_2O	Essigsäureanhydrid
ATPBN (Kation)	(1S,5R,7S)-7-acetoxy-4,6,8,9-tetraacetyl-2,4,6,8,9-pentaaza-bicyclo[3.3.1]-non-2-en-2-ium
BAA	N-Butylacetamid
ber.	berechnet
BSN	Bernsteinsäuredinitril
BTh	Benzothiazol
calc.	kalkuliert
CBE	cluster based electron
CC	Zentrum-Abstand (Aromaten)
CDIm	N,N’-Carbonyl-Diimidazol
Chi	Chinolin
CSN	*trans*-Crotonsäurenitril
d	Tag
DABCO	1,4-Diaza-bicyclo(2.2.2)octan
DAI	N,N-Diethyl-acet-imidamid
DEC	Diethylcarbonat
DImM	Di(Imidazol-1-yl)methan
DMen	Dimethyl-Ethylendiamin
DMF	Dimethylformamid
DMI	1,3-Dimethylimidazolidin-2-on
DMNA	N,N’-Dimethyl-Nikotinamid
DMP	Dimethoxypropan
DMPH	Dimethylpropylenharnstoff
DMSeH	Dimethylselenoharnstoff
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMTH	Dimethylthioharnstoff
Dxn	Dioxan
EDP	4,4′-Ethylen-dipyridin
EDTA (Anion)	Ethylendiamintetraacetat
en	Ethylendiamin
EtCN	Propionitril
EtOH	Ethanol
GooF	Goodness of Fit
HBIm	1,3-Benzimidazol
H_3BTC	Trimesinsäure (sym.-Benzol-tricarbonsäure)
HIm	Imidazol
H_2Im	Imidazolium-Kation
HMDS	Hexamethyldisilazan
HOMO	highest occupied molecular orbital
H_2Ox	Oxalsäure
H_2Pth	Phthalsäure (ortho-Benzol-dicarbonsäure)
HPzl	Pyrazol
H_2Qdt	Quadratsäure
HTez	Tetrazol
HTz	1,2,4-Triazol
i-BuCN	*iso*-Butyronitril
i-ChiNO	*iso*-Chinolin-N-Oxid
i-PrAI	N-isopropyl-acet-imidamid
i-$PrNH_2$	1-Propylamin
i-PrOH	2-Propanol
Im (Anion)	Imidazolat-Anion
Kat	Kation
kr.-unab.	kristallografisch-unabhängig
L	Neutralligand

LM	Lösungsmittel
Lp	Freies Elektronenpaar (Lone-Pair)
m	Monat
MeCN	Acetonitril
n-$BuNH_2$	2-Butylamin
n-$PrNH_2$	2-Propylamin
n-PrOH	1-Propanol
$(NH_4)_3$Citrat	Zitronensäure
Oxz	Oxazol
P	plane (Ebene)
Pdz	Pyridazin
Ph_3HIm	2,4,5-Triphenylimidazol
Pmd	Pyrimidin
POM	Polyoxometallat-Anion
PrCN	Butyronitril
PthA	Phthalsäureanhydrid
Pyr	Pyridin
Pyr-3-Ald	Pyridin-3-aldehyd
Pyr-3-CN	Pyridin-3-Carbonitril
Pyr-4-CN	Pyridin-4-carbonitril
PyrNO	Pyridin N-Oxid
Pyz	Pyrazin
Pz	Phenazin
RG	Raumgruppe
s	starke Bandenintensität
s-Nic	s-Nicotin
Symm.-unabh.	Symmetrie-unabhängig
t-BuOH	*tert*-Butanol
TAA	Thioacetamid
TAT (Kation)	4,4',4"-Trianilino-Tritylium
THF	Tetrahydrofuran
THTO	Tetrahydrothiophenoxid
Thz	Thiazol
$TMAc_2O$	Trimethylessigsäure-anhydrid; Pivalinsäureanhydrid
TMDP	4,4′-Trimethylen-dipyridin
TMen	Tetramethylethylendiamin
Tol	Toluol
Tzn	1,3,5-Triazin
U	Auslenkungsparameter
Utp	Urotropin
V	Zellvolumen
V/C	Volumen pro Cluster-Einheit
vs	sehr starke Bandenintensität
vw	sehr schwache Bandenintensität
w	Woche
w	schwache Bandenintensität
WW	Wechselwirkung
X^a	Äußerer Ligand
X^i	Innerer Ligand
Y	Anionischer Ligand
Z	Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
Z	Aromatenmittelpunkt
äq.	Äquivalent
α, β, γ	Winkel (Gitterparameter)

Hinweise zum Aufbau dieser Arbeit

Da die Beschreibung von Festkörperstrukturen und dreidimensionalen Molekülanordnungen in Textform wenig verständlich ist, wurde in dieser Arbeit besonderer Wert auf die grafische Darstellung der Diskussionsthemen gelegt. Zur besseren Verständlichkeit müssen deshalb zunächst einige Festlegungen getroffen werden, die sich auf den Inhalt der Grafiken beziehen. Aus Platzgründen wurde in allen Darstellungen auf die Abbildung der Legende mit den entsprechenden Atomlabels verzichtet. Aus diesem Grund sind in Abb. 1 alle Farbcodes der in dieser Arbeit auftretenden Elemente aufgeführt.

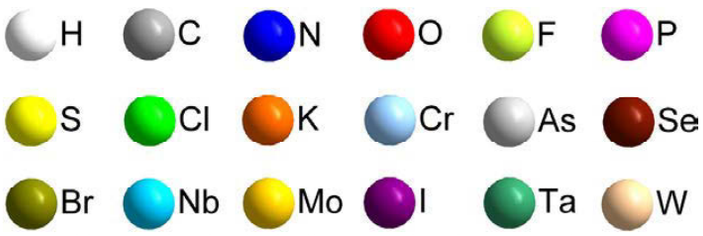


Abb. 1: Farbcodes der in dieser Arbeit auftretenden Elemente

Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte rote Linien dargestellt, π-Wechselwirkungen in gestrichelt violett und weitere Wechselwirkungen wie Sigma-Loch- und Dipol-Wechselwirkungen sind als gestrichelte blaue Linien dargestellt. Der Abstand zwischen Atomen und Ionen, zwischen denen keine intermolekularen Wechselwirkungen auftreten, wird schwarz gestrichelt illustriert. Distanzen und Winkel sind in der Grafik auch in der entsprechenden Farbe angegeben, z.B. für H-Brücken in Rot. Aus Übersichtsgründen werden in den Abbildungen für die entsprechende Diskussion nicht relevante Atome weggelassen. So werden zum Beispiel die inneren Chlorido-Liganden und die Protonen häufig nicht abgebildet, in einzelnen Fällen wird auch nur das relevante Fragment dargestellt.

In den Abbildungen sind im Normalfall mehrere Grafiken dargestellt. Falls zum richtigen Verständnis notwendig, werden Grafiken, die zu derselben Verbindung gehören, mit einer schwarzen gestrichelten Linie voneinander abgegrenzt, Grafiken, die zu unterschiedlichen Verbindungen gehören, werden durch eine schwarze durchgehende Linie begrenzt. In Abbildungen, in denen Grafiken verschiedener Verbindungen dargestellt sind, ist die Nummer der Verbindung in fetter schwarzer Schrift unter der Grafik angegeben. In Abbildungen, in denen nur eine Verbindung illustriert ist, findet man den Namen bzw. die Nummer der Verbindung in der Abbildungsbeschriftung. Wenn nicht anders angegeben, werden kristallografische Besonderheiten, wie Fehlordnungen, im Abbildungstext im Anhang unter dem Punkt „5.4. Kristallographische Daten“ erläutert. Viele weitere Abbildungen zu den Verbindungen sind im Anhang unter „5.5. Weitere Abbildungen“ aufgeführt, einige Abbildungen aus dem Diskussionsteil sind dort noch einmal in größerer Ansicht dargestellt. Sowohl die intramolekularen als auch die intermolekularen Bindungen sind im Anhang in Form von Tabellen und Diagrammen zusammengefasst. Außerdem befindet sich im Anhang unter 5.1.1 die Auslistung aller 153 darstellten Verbindungen mit Angabe der Seitenzahl für Diskussion, Synthese, kristallografische Daten und weiterer Abbildungen dieser Verbindungen.

1 Einleitung

Ungefähr 80 % aller chemischen Elemente der Erde sind Metalle. Abhängig von ihrer Erscheinungsform ergeben sich die unterschiedlichsten Eigenschaften und Anwendungsgebiete. So wird elementares Eisen aufgrund seiner ferromagnetischen Eigenschaften in Generatoren verwendet, Kupfer ist der meist genutzte elektrische Leiter und Wolfram kommt wegen seines hohen Schmelzpunktes in Glühlampen zum Einsatz. In Form von Legierungen wird Stahl (Eisen-Kohlenstoff) als formbarer Werkstoff im Bauwesen, Kupfer-Aluminium-Legierungen im Flugzeugbau und Amalgame (Quecksilber-Legierungen) in der Zahnmedizin verwendet. Übergangsmetalle sind außerdem in der Lage Komplexverbindungen zu bilden. Dabei liegt ein Metallatom oder -ion vor, das als Zentralteilchen von verschiedenen (meist organischen) Liganden umgeben ist. Anders als bei den elementaren Metallen und den Legierungen stammen die Bindungselektronen in diesen Verbindungen von den Liganden. Bekannte Komplexverbindungen aus der Natur sind das Hämoglobin, welches im roten Blutkörperchen vorkommt und die Atmung von molekularem Sauerstoff ermöglicht und der grüne Pflanzenfarbstoff Chlorophyll. Technische Anwendungen für Komplexverbindungen findet man vor allem in der analytischen und medizinischen Chemie und der Katalyse.

1.1 Metallcluster-Verbindungen

Eine oft außer Acht gelassene Erscheinungsform von Metallen sind Komplexverbindungen, in denen neben klassischen Metall-Ligand-Bindungen auch Metall-Metall-Bindungen vorliegen. Im Jahr 1964 wurde von F. A. Cotton für diese Art Verbindungen der Begriff Metallcluster eingeführt, der Verbindungen beschreibt, in denen mindestens zwei Metallatome durch eine Metall-Metall-Bindung verknüpft sind.[1] Metallcluster-Verbindungen bilden den Übergang zwischen reinen Metallen und mononuklearen Komplexverbindungen und besitzen ein ungewöhnliches Valenzverhalten. Die Metallatome zeichnen sich durch niedrige Oxidationsstufen aus, wobei die verbliebenen Valenzelektronen zur Bildung der *M*-*M*-Bindung (*M* = Metallatom) dienen. Diese Cluster können in diskreten, sogenannten „isolierten“ Cluster-Verbindungen, als auch in Liganden-verbrückten „quasi-molekularen“ Einheiten auftreten. Es sind auch Verbindungen bekannt, in denen unendlich ausgedehnte Bereiche mit aufeinanderfolgenden *M*-*M*-Bindungen auftreten.[2] Seinen wissenschaftlichen Durchbruch hatten die Metallcluster-Verbindungen in den 1970er-Jahren. An den von Chevrel und Sergent 1971 synthetisierten Verbindungen des Typs $A[Mo_6S_8]$ (*A* = Ag, Sn, Ca, Sr, Pb und Ba) konnten erstaunliche supraleitende Eigenschaften nachgewiesen werden.[3–5] So wurde bei der Verbindung $Pb[Mo_6S_8]$ die zu dieser Zeit höchste kritische Magnetfeldstärke festgestellt. Durch und in Folge der, in der renommierten Fachzeitschrift *Science* abgedruckten, Publikation unter dem Titel „High-Temperature Superconductors“ wurden die Metallcluster-Verbindungen nun auch der breiten Wissenschaftsgemeinde ein Begriff.[6]

1.2 Cluster-Verbindungen: Strukturtypen und Aufbau

Cluster-Verbindungen sind heutzutage für nahezu alle Metalle des Periodensystems bekannt und werden aufgrund ihrer außergewöhnlich großen Strukturvielfalt und ihrer interessanten physikalischen Eigenschaften, wie Magnetismus,[7–14] Lumineszenz[15–19] und Supraleitfähigkeit[3–5,12,20] sowie potentiellen Anwendungen in der Nanotechnologie[21,22] und Katalyse[23–33] seit über 100 Jahren untersucht. Die strukturelle Vielseitigkeit von Metallclustern hinsichtlich der Anzahl ihrer Metallatome zeigt sich am Element Rhenium sehr gut, welches in der Lage ist Cluster-Verbindungen mit zwei Metallatomen ($K_2[Re_2Cl_8]$[34]), mit drei Metallatomen ($[Re_3Cl_9]$[35]), mit vier Metallatomen ($(Bu_4N)_2[Re_4(CO)_{16}]$[36]) und mit sechs Rheniumatomen ($[Re_6Se_4Br_{10}]$[37]) zu bilden. Die letztgenannte Verbindung ist ein Beispiel für einen der am häufigsten vorkommenden und am besten untersuchten Metallatom-Polyeder, dem M_6-Oktaeder. Dieser wird vor allem von den frühen Übergangsmetallen der 4. bis 7. Nebengruppe (Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W und Re) gebildet. Aufgrund der geringen Valenzelektronenzahl dieser Metalle ist eine Stabilisierung des M_6-Metallkerns durch elektronenreiche Liganden (im Folgenden mit *X* bezeichnet) notwendig. Abhängig von der Größe der Liganden und der Valenzelektronenzahl des Metalls ergeben sich drei unterschiedliche Strukturtypen von Metallcluster-Verbindungen. Man unterscheidet zwischen dem (M_6X_8)-Typ (Abb. 2 - rechts), welcher hauptsächlich bei den Metallen der 6. und 7. Nebengruppe auftritt, dem (M_6X_{12})-Typ, der vorwiegend bei Metallen der 5. Nebengruppe vorkommt (mittig) und dem (ZM_6X_{12})-Typ, der bei Cluster-Verbindungen der Elemente Hafnium und Zirkonium auftritt (links). Die Positionen der acht inneren Liganden des (M_6X_8)-Strukturtyps befinden sich über den Oktaederflächen des Metallkerns. Dadurch ergibt sich eine μ_3-Verbrückung und die acht inneren Liganden ordnen sich würfelförmig um den Metallkern an. Beim (M_6X_{12})-Typ befindet sich jeder der zwölf inneren Liganden über einer Kante des Metallatom-Oktaeders, es ergibt sich eine μ_2-Verbrückung, die Liganden umgeben den M_6-Kern in Form eines Kuboktaeders.

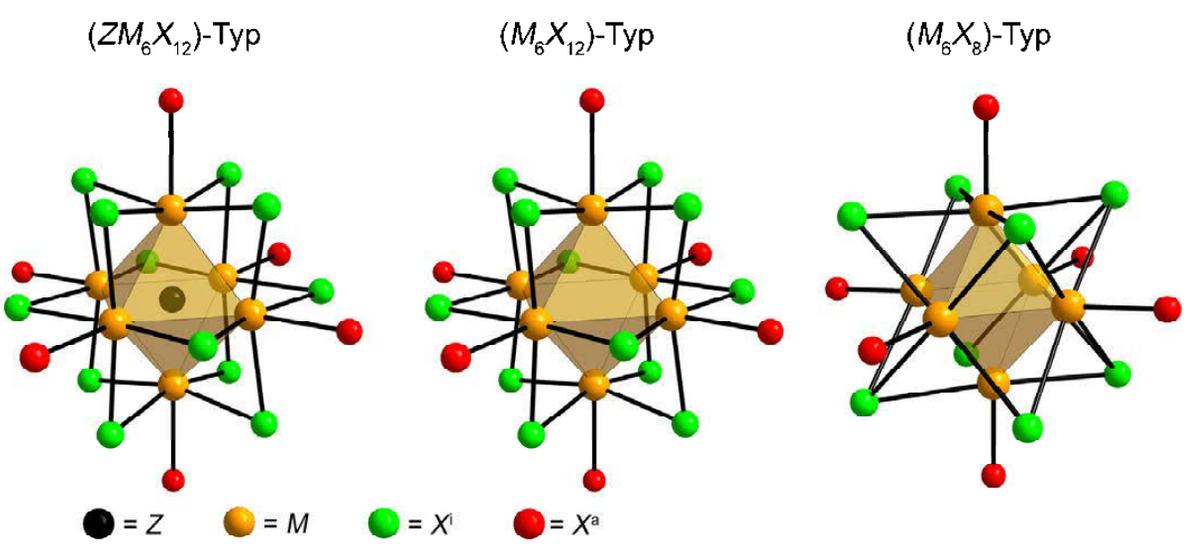
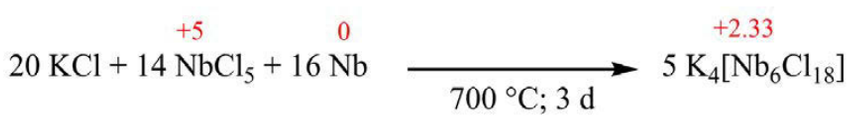


Abb. 2: Vergleich der drei möglichen Strukturtypen sechskerniger Übergangsmetallcluster

Der (ZM_6X_{12})-Typ ist geometrisch aufgebaut wie der (M_6X_{12})-Typ und enthält ein zusätzliches Atom, (z.B. H, C, N, Fe) in der Mitte des M_6-Oktaeders. Dieses sogenannte interstitielle Atom dient dem Abbau des Elektronenmangels der Cluster-Verbindung. Neben den bereits erwähnten inneren Liganden (Abb. 2 - grün dargestellt), die den M_6-Metallatomoktaeder umgeben, besitzt jeder der drei Cluster-Typen weitere sechs äußere Liganden, die sich apikal über den Metallatomen befinden (Abb. 2 - rot dargestellt). Eine anschauliche Nomenklatur zur Beschreibung solcher sechskerniger Metallcluster-Verbindungen wurde im Jahr 1964 von H. Schäfer und H. G. von Schnering eingeführt und seitdem allgemein genutzt.[38] Demnach werden die inneren Liganden mit X^i (i = innen) und die äußeren Liganden durch X^a (a = außen) bezeichnet, wodurch es möglich ist verschiedene Verknüpfungsmodi anhand der erweiterten Summenformel zu unterscheiden. So kann die Cluster-Verbindung mit der Summenformel $[Mo_6Cl_{12}]$ auch als $[(Mo_6Cl^i_8)Cl^a_2Cl^{a\text{-}a}_{4/2}]$ angegeben werden.[39] Durch diese Formel lässt sich ableiten, dass der Cluster-Kern, bestehend aus dem Mo_6-Oktaeder und den acht inneren Liganden zwar durch sechs äußere Liganden umgeben ist, aber dass vier dieser exo-Liganden außen-außen-verbrückt (a-a) zwischen jeweils zwei Cluster-Kernen liegen. Die beiden übrigen äußeren Liganden verbrücken nicht. Die Verbindung $[Mo_6Cl_{12}]$ besitzt eine Festkörperstruktur, in der die Cluster-Einheiten zweidimensional über gemeinsame exo-Chlorido-Liganden verknüpft sind. Zur eindeutigen Unterscheidung werden in dieser Arbeit die M_6-Aggregate als Metallatom-Kern oder Metallatom-Oktaeder und die ($M_6X^i_{12}$)-Aggregate, bestehend aus dem Metallatom-Oktaeder und den zwölf inneren Liganden X^i, als Metallcluster-Kern oder kurz Cluster-Kern bezeichnet. Werden sowohl die inneren als auch die äußeren Liganden angeben, $[(M_6X^i_{12})X^a_6]$, dann handelt es sich um eine Metallcluster-Einheit. Der Einfachheit halber werden die Liganden in der Summenformel oft zusammengefasst, so wird die Verbindung $K_4[(Nb_6Cl^i_{12})Cl^a_6]$ als $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ bezeichnet.[40] Zum besseren Verständnis der Struktur und Bindungssituation soll die Hochtemperatursynthese sechskerniger Metallcluster-Verbindungen anhand dieser Substanz kurz erläutert werden. Im Allgemeinen erfolgt die Metallcluster-Bildung durch eine Synproportionierungsreaktion aus einem Metallhalogenid und dem entsprechenden Metall. Durch das Hinzufügen weiterer Salze wie z.B. Alkalihalogenide und das Einhalten exakter Stöchiometrie lassen sich Cluster-Verbindungen unterschiedlicher Strukturen und Verknüpfungsmodi in sehr hohen Ausbeuten generieren. Die Reaktionen werden dabei in evakuierten Quarzampullen bei hohen Temperaturen über einen großen Zeitraum durchgeführt. Schema 1 zeigt die Festkörpersynthese der



Schema 1: Festkörpersynthese von $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ mittels Synproportionierung

Verbindung $K_4[Nb_6Cl_{18}]$. Aufgrund der außergewöhnlichen Strukturvielfalt der M_6-Cluster-Verbindungen der frühen Übergangsmetalle und der beachtlichen Forschungsleistung der letzten 100 Jahre in diesem Bereich, soll im Folgenden hauptsächlich auf die Verbindungen mit dem Cluster-Kern $Nb_6X^i_{12}$ eingegangen werden. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit von Niob zum schwereren

Homologen dem Tantal, ausgelöst durch die Lanthanoiden-Kontraktion, werden verschiedene Grundlagen und Untersuchungen am bisher besser untersuchten ($Ta_6X^i_{12}$)-Kern erläutert.

1.3 Redox-Verhalten und Molekülorbitale

Der ($Nb_6X^i_{12}$)- bzw. ($Ta_6X^i_{12}$)-Cluster-Kern besitzt ein interessantes Redox-Verhalten mit drei stabilen, reversibel zugänglichen Oxidationsstufen. In Abb. 3 ist das Redox-Verhalten der unterschiedlichen Cluster-Kerne dargestellt. Die Empfindlichkeit dieses Redoxsystems deutet sich schon durch die Oxidation mittels Luftsauerstoff[41] an und wurde seitdem vor allem an sechskernigen Tantalclustern vielfach untersucht.[42] Zur Ein-Elektronen-Oxidation des $(Ta_6X_{12})^{2+}$-Kerns eignen sich die Ionen Fe^{3+},[43] $HCrO_4^-$[44] und Co^{2+},[45] zur zweifachen Oxidation wurden Cer^{4+},[45] BrO_3^- [46] und VO_2^+,[47]

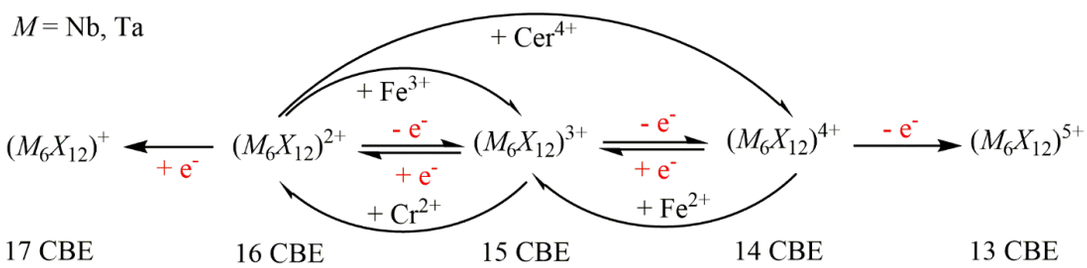


Abb. 3: Redox-Verhalten sechskerniger Tantal- bzw. Niobcluster-Verbindungen

verwendet. Eine Ein-Elektronen-Reduktion des $(Ta_6X_{12})^{4+}$-Kerns zum $(Ta_6X_{12})^{3+}$-Kern erfolgt durch Fe^{2+}-Ionen,[43] die weitere Reduktion des $(Ta_6X_{12})^{3+}$-Kerns zum $(Ta_6X_{12})^{2+}$-Kerns gelingt durch stöchiometrische Mengen Cr^{2+}-Ionen.[48] Neben den drei hier vorgestellten Cluster-Kernen wurden für das Element Niob auch die Kerne $(Nb_6X_{12})^{5+}$ [13] und $(Nb_6X_{12})^{+}$ [49–51] nachgewiesen, die jedoch nicht sehr stabil sind. Anders als in mononuklearen Komplexverbindungen liegen in den Cluster-Verbindungen des Typs Nb_6X_{12} keine ganzzahligen Oxidationszahlen vor. Es ergeben sich der Reihe nach, vom reduziertesten $(Nb_6X_{12})^{2+}$- über den $(Nb_6X_{12})^{3+}$- zum oxidiertesten $(Nb_6X_{12})^{4+}$-Kern die Werte $+2.\overline{3}$, +2.5 und $+2.\overline{6}$. Es ist zur Konvention geworden, dass diese Kerne nicht anhand ihrer Oxidationsstufen, sondern anhand ihrer CBE (cluster based electrons), bzw. vereinzelt auch VEC (cluster valence electron concentration) bezeichnet werden. Jeder Nb_6-Metallatomoktaeder besitzt 30 Valenzelektronen, durch die Koordination der zwölf inneren Liganden und die entsprechende Ladung des Cluster-Kerns ergeben sich der Reihe nach, vom reduziertesten zum oxidiertesten Kern die CBE-Zahlen 16, 15 und 14. Diese Werte geben an, wie viele Elektronen für die Bildung der Nb-Nb-Bindungen zur Verfügung stehen. In Abb. 3 sind die entsprechenden CBE des Tantal- bzw. Niob-Cluster-Kerns $(M_6X_{12})^{n+}$ dargestellt. Durch Linearkombination der Atomorbitale der Metallatome ergibt sich eine Vielzahl an Gruppenorbitalen für das System ($Nb_6X^i_{12}$). In Abb. 4 sind die acht höchsten besetzten Orbitale[52,53] und das MO-Diagramm[53,54] des $(Nb_6X^i_{12})^{+2}$-Kerns dargestellt. Die Orbitale sind entlang der Dreiecksflächen des Metallatomoktaeders gerichtet, wodurch acht 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen gebildet werden. Für die vollständige Besetzung dieser Orbitale sind 16 Elektronen notwendig. Das a_{2u}-Orbital, welches beim 16-CBE-Cluster das HOMO (das höchstbesetze Gruppenorbital) ist, liegt im nicht-bindenden

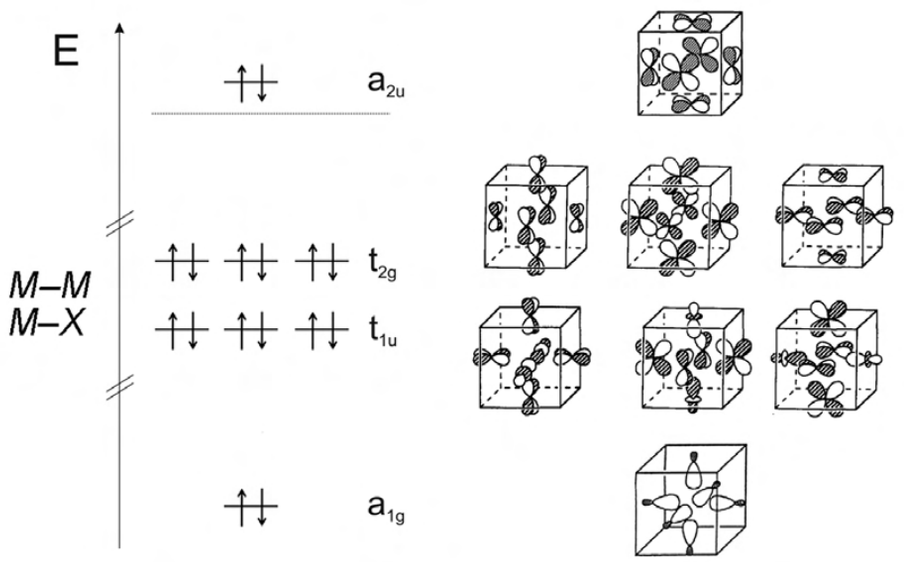


Abb. 4: Orbitalschema (links) und Molekülorbitale (rechts) des $(Nb_6X^i_{12})^{+2}$-Cluster-Kerns

Energiebereich und besitzt für die Nb-Nb-Bindung bindenden und für die Nb-*X*-Bindung antibindenden Charakter.[53] Das Entfernen eines Elektrons aus dem a_{2u}-Orbital führt zur Bildung des $(Nb_6X^i_{12})^{+3}$-Cluster-Kerns (15 CBE), welcher im Gegensatz zu den Cluster-Kernen mit 16 bzw. 14 CBE paramagnetisch ist.[55] Außerdem führt die Oxidation zur Schwächung der Nb-Nb- und zur Stärkung der Nb-X^i- und Nb-X^a-Bindungen. Das erneute Entfernen eines Elektrons überführt das a_{2u}-Orbital zum neuen LUMO (das niedrigste unbesetzte Gruppenorbital) und das t_{2g}-Orbital wird zum HOMO. Dadurch bildet sich der $(Nb_6X^i_{12})^{+4}$-Cluster-Kern. Es kommt erneut zur Schwächung der Nb-Nb- und zur Stärkung der Nb-X^i- und Nb-X^a-Bindungen, was sich gut anhand der intramolekularen Abstände zeigt. So liegen in der 16-CBE-Verbindung $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ die durchschnittlichen Bindungsabstände für Nb-Nb bei 2.92 Å, für Nb-Cl^i bei 2.48 Å und für Nb-Cl^a bei 2.60 Å, in der 14-CBE-Verbindung $(Me_4N)_2[Nb_6Cl_{18}]$ liegen sie für Nb-Nb bei 3.02 Å, für Nb-Cl^i bei 2.42 Å und für Nb-Cl^a bei 2.46 Å. Ein weiterer wichtiger Unterschied, der sich durch die verschiedenen Oxidationszustände der drei stabilen Cluster-Kerne ergibt, betrifft die Lewis-Acidität und das Koordinationsverhalten. So lässt sich auf Grundlage des von Pearson eingeführten HSAB-Konzepts[56] verstehen, dass der $[Nb_6X_{12}]^{2+}$-Cluster-Kern als Lewis-Säure durch die Oxidation an positiver Ladungsdichte zunimmt und das Kation „härter“ wird. Diese Aussage bestätigt sich mit der Tatsache, dass beim „weichen“ 16-CBE $[Nb_6X_{12}]^{2+}$-Cluster-Kern die Koordination von relativ weichen äußeren Liganden (Lewis-Basen) wie PPr_3[51] und Pyridin[57] bekannt ist. Bei dem etwas „härteren“ 15-CBE $[Nb_6X_{12}]^{3+}$-Cluster-Kern ist fast ausschließlich die Koordination durch Halogenide bzw. Nitrile, also relativ harte Liganden, bekannt. Beim „härtesten“ Cluster-Kern (14-CBE-$[Nb_6X_{12}]^{4+}$) findet fast ausschließlich die Koordination durch harte Halogenido-Liganden statt.

1.4 Ligandensubstitution

Bei der Ligandensubstitution von M_6-Cluster-Komplexverbindungen kommt es, bis auf ein paar wenige Beispiele,[58–63] nur zum Austausch der sechs äußeren Liganden. Der M_6X_{12}-Kern kann deshalb auch als

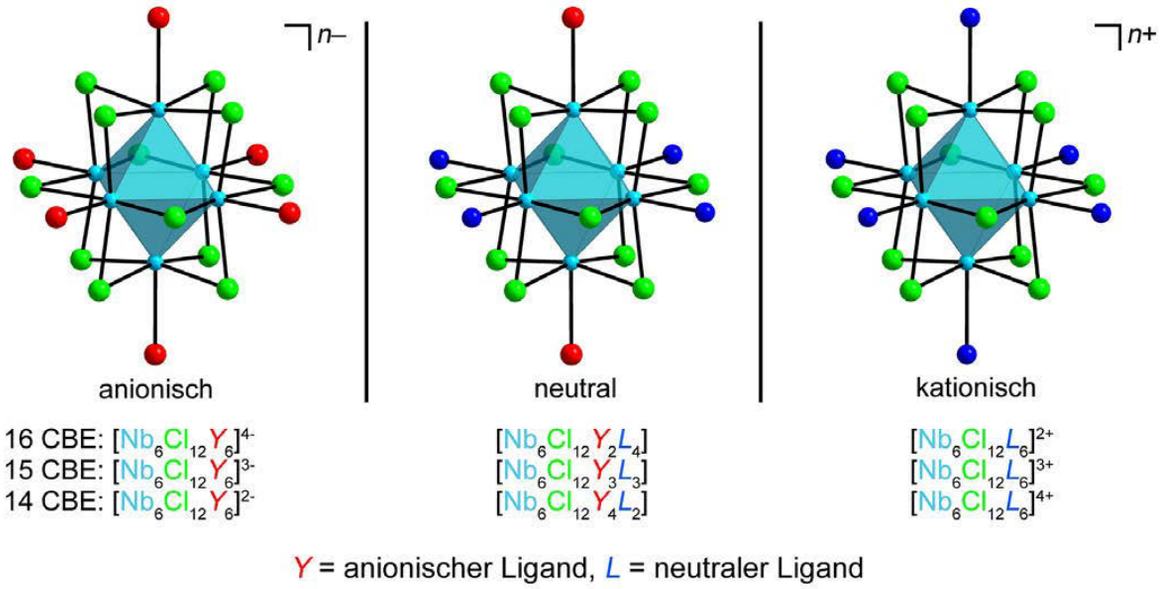


Abb. 5: Vergleich der verschiedenen Cluster-Einheiten mit $[Nb_6Cl_{12}]$-Kern

großes Komplexkation mit sechs Koordinationsstellen angesehen werden. Da sowohl das Auftreten des Cluster-Kerns in verschiedenen Oxidationsstufen (16 CBE bis 14 CBE) als auch die Möglichkeit der Substitution von anionischen (*Y*) und neutralen Liganden (*L*) auf den äußeren Positionen besteht, ist die Ladung und Substitution der Niobcluster-Einheit nicht trivial. Anhand von Abb. 5 sollen die verschiedenen möglichen Cluster-Einheiten kurz erläutert werden. Generell unterscheidet man zwischen Niobcluster-Anionen (links), neutralen Niobclustern bzw. Neutralclustern (mittig) und Niobcluster-Kationen (rechts). Niobcluster-Anionen entstehen durch das Besetzen aller sechs äußeren Ligandenpositionen mit anionischen Liganden *Y*. Die Koordination des $(Nb_6Cl_{12})^{2+}$-Kerns mit 16 CBE führt zu Cluster-Einheiten mit vier negativen Ladungen, beim 15-CBE-Cluster ergibt sich das dreifach negativ geladene $[Nb_6Cl_{12}Y_6]^{3-}$-Anion und der oxidierte 14-CBE-$(Nb_6Cl_{12})^{4+}$-Kern bildet das $[Nb_6Cl_{12}Y_6]^{2-}$-Anion. Werden alle sechs Positionen durch neutrale Liganden *L* substituiert, so entsteht ein Niobcluster-Kation. Je nach Cluster-Kern-Ladung, besitzen die $[Nb_6Cl_{12}L_6]$-Kationen beim 16-CBE-Kern zwei positive, beim 15-CBE-Kern drei positive und beim 14-CBE-Kern vier positive Ladungen. Etwas komplizierter ist es bei den Neutralclustern, denn dort sind sowohl anionische, als auch neutrale Liganden vorhanden. Je nach Kern-Ladung ergibt sich das Verhältnis zwischen anionischen und neutralen Liganden so, dass insgesamt eine neutrale Cluster-Einheit entsteht. Dadurch ist der 16-CBE-$[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$-Kern durch zwei anionische und vier neutrale Liganden, der 15-CBE-$[Nb_6Cl_{12}]^{3+}$-Kern durch drei anionische und drei neutrale Liganden und der 14-CBE-$[Nb_6Cl_{12}]^{4+}$-Kern durch vier anionische und zwei neutrale Liganden besetzt. Die neun vorgestellten Möglichkeiten der Nb_6-Cluster-Substitution sind die häufigsten, aber nicht die einzigen Formeltypen, so werden in dieser Arbeit auch Verbindungen mit $[Nb_6Cl_{12}Y_1L_5]^-$-, $[Nb_6Cl_{12}Y_4L_2]^-$- und $[Nb_6Cl_{12}Y_4L_2]^{2-}$-Cluster-Anionen vorgestellt.

1.5 Historische Entwicklung und bekannte Verbindungen

Im Laufe der vergangenen 100 Jahre konnte eine Vielzahl neuer Nb_6-Cluster-Verbindungen synthetisiert werden, deren vollständige Aufzählung den Rahmen dieser Einleitung übersteigen würde. Aus diesem Grund soll hier nur ein kurzer historischer Abriss erfolgen, der den Fokus der Forschungsschwerpunkte der jeweiligen Zeit wiederspiegelt und die Literaturnachweise der wichtigsten Arbeiten enthält. In diesem Abschnitt soll größtenteils auf die bereits bekannten, für diese Arbeit relevanten, (Nb_6Cl_{12})-Verbindungen eingegangen werden. Das betrifft 1. neutrale Niobcluster-Verbindungen, 2. Verbindungen mit Niobcluster-Kationen und 3. Verbindungen bestehend aus Niobcluster-Anionen und protonierten Neutralliganden als Kationen.

Die erste wissenschaftliche Erwähnung einer Niobcluster-Verbindung erfolgte im Jahr 1913 durch Harned.[64] Er stellte auf Grundlage des drei Jahre zuvor entdeckten $[Ta_6Cl_{14}] \cdot 7\ H_2O$[65] die Verbindung $[Cb_6Cl_{14}] \cdot 7\ H_2O$ (Niob wurde damals noch als Columbium bezeichnet) vor. Anhand von Metathesereaktionen und Elementaranalysen wurde der (M_6X_{12})-Kern bereits postuliert, die vorliegenden Bindungsverhältnisse waren jedoch lange unklar. Erst im Jahr 1950 konnte die Verbindung $[Nb_6Cl_{14}] \cdot 7\ H_2O$ im Labor von Linus Pauling anhand von Beugungsexperimenten nachgewiesen werden.[66] Durch Fortschritte in der röntgenographischen Kristallstrukturanalyse in Kombination mit der Entwicklung leistungsstarker Großrechner begannen in den 1960er-Jahren mehrere Arbeitskreise mit den Untersuchungen der Metallcluster-Verbindungen. Das Forschungsinteresse unterteilte sich in die Bereiche der Festkörpersynthese neuer bzw. der Syntheseoptimierung bekannter Niobcluster-Verbindungen,[40,67–82] der Analyse ihrer Eigenschaften[8,43–47,83–95] und der Untersuchung der Bindungsverhältnisse in solchen Verbindungen.[1,38,96–106] Im Jahr 1967 berichteten Field und Kepert von den ersten Neutralcluster-Verbindungen des Niobs mit organischen Liganden. Inspiriert durch Forschungsarbeiten im Bereich der Re- und Mo-Cluster-Chemie, präsentierten sie Verbindungen mit Ph_3PO-, Ph_3AsO-, Pyr-NO-, DMSO- und DMF-Liganden.[107] Sie beschrieben die Synthesen sowie spektroskopische und magnetische Eigenschaften der Verbindungen. Die ersten Niobcluster-Verbindungen mit protonierten Neutralliganden als Kationen wurden 1969 von Spreckelmeyer publiziert, der durch das Protonieren von Pyridin verschiedene Verbindungen des Typs $(HPyr)_2[M_6X_{18}]$ (M = Nb, Ta; X = Cl, Br) synthetisierte und analysierte,[108–110] deren Einkristallstruktur 2008 vom Arbeitskreis Köckerling ergänzt werden konnte.[111] Weitere Verbindungen mit substituierten Pyridin- und Pyridin-N-Oxiden als Liganden wurden 1970 von Field und Kepert präsentiert,[57] hier wurde erstmals die Verzerrung des Metallatom-Oktaeders durch die Koordination unterschiedlicher Liganden berichtet. Drei Jahre später berichteten sie über die Synthese und Struktur der Verbindung $(Ph_3AsOH)_2[Nb_6Cl_{18}]$, die sie durch Protonierung des Triphenylarsenoxids erhielten.[112] Anfang der 1980er-Jahre veröffentlichten Klendworth und Walton eine Arbeit über Cluster-Verbindungen des Tantals bzw. Niobs die durch tertiäre Phosphan-Liganden enthalten.[113] Zu dieser Zeit begann die Arbeitsgruppe um Brničević das Verhalten der Neutalcluster-Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4]$ in

Wasser/Alkohol-Gemischen zu untersuchen und publizierte in den folgenden Jahren u. a. die Verbindungen $[Nb_6Cl_{12}(H_2O)_6](OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ und $[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2]$.[114–119] Im Jahr 1990 stellten Imoto et al. erstmals die Kristallstruktur eines Neutralclusters mit dem (Nb_6Cl_{12})-Kern, anhand der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(P(n\text{-}Bu_3))_4]$, vor.[120] Über die ersten Verbindungen mit Niobcluster-Kationen, $[Nb_6Cl_{12}(ROH)_6]Cl_2$ mit R = Me, Et, *i*-Pr oder *i*-Bu, wurde 1991 berichtet.[121] Außerdem erschienen in dieser Zeit einige Veröffentlichungen zu $[Nb_6Cl_{18}]$-Cluster-Anionen mit organischen,[13,49,122,123] Seltenerd-[9,10,124–126] und Hauptgruppenmetall-Kationen[127,128] und es wurden neue Niobcluster-Verbindungen mit anionischen Liganden wie den Pseudohalogeniden,[58,129–140] verschiedenen Säureanionen,[50,141–144] Alkoholaten[58,59,145,146] und Phenolat[15,144] publiziert. Im Jahr 1995 stellten Širac et al. Neutralcluster-Verbindungen mit den koordinierten N-Donor-Liganden, Ammoniak, Acetonitril und Pyridin, vor.[147] Die Synthese gelang ihnen durch das Lösen der Präkursorverbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\,H_2O$ in Ethanol und das anschließende Umsetzen von $[Nb_6Cl_{14}(EtOH)_6]Cl_2$ mit dem entsprechenden Stickstoff-Donor. Drei Jahre später berichtete der gleiche Arbeitskreis von neuen Untersuchungen an DMF-koordinierten Niobcluster-Verbindungen.[148] Im selben Jahr, 1998, berichteten Bašic et al. von der Verbindung $[Nb_6Cl_{12}(EtOH)_6][Mo_6Cl_{14}]$, bestehend aus einem Niobcluster-Kation und einem Molybdäncluster-Anion. Es gelang ihnen sogar die Einkristallstruktur dieser geladenen Doppelcluster-Verbindung zu analysieren.[149] Im Jahr 2001 publizierten Ströbele und Meyer eine weitere Verbindung mit protoniertem Kation, $[(18\text{-K-}6)_2(H_5O_2)]_3[Nb_6Cl_{18}]$.[150] Der Arbeitskreis von Brničević berichtete 2002 von einer Reihe Nitril-koordinierter Neutralcluster-Verbindungen, die sie erneut durch das Umsetzen von $[Nb_6Cl_{14}(EtOH)_6]Cl_2$ im entsprechenden Nitril erhielten.[151] Die Einkristallstrukturen der dort erwähnten Verbindungen $[Nb_6Cl_{14}(RCN)_4]$ (R = Et, *n*-Pr, *n*-Bu) werden im Rahmen dieser Dissertation ergänzt. Ein neuer interessanter Forschungsschwerpunkt der Niobcluster-Chemie wurde ab 2003 von Lachgar et al. bearbeitet. Durch die Umsetzung von $K_4[Nb_6Cl_{12}(CN)_6]$ mit verschiedenen Metallkationen und Liganden gelang es ihnen mehrdimensionale Koordinationsnetzwerke zu synthetisieren.[152–168] Zehn Jahre später wurden ähnliche Verbindungen im Arbeitskreis Köckerling synthetisiert. Hier wurden die Koordinationsnetzwerke aus dem Cluster-Anion $[Nb_6Cl_{12}(NCS)_6]^{x-}$ (x = 3-4) und verschiedenen Übergangsmetallkationen wie Cu^+, Ag^+ bzw. Hg^{2+} gebildet.[139,140] Im Jahr 2006 wurde im Arbeitskreis Köckerling die Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(MeOH)_4] \cdot 6\,MeOH$ vorgestellt, die erst der zweite Neutralcluster des Niobs ist, der einkristallografisch analysiert werden konnte.[169] Im selben Jahr wurde von Tarasenko et al. eine weitere Verbindung mit Niobcluster-Kation berichtet und einkristallografisch analysiert. Sie erhielten die Verbindung $[Nb_6Cl_{12}(H_2O)_6]Cl_2 \cdot 3$ 2,2‘-Bipyridin durch das Erhitzen von $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ und 2,2‘-Bipyridin in Ethanol und anschließendes Abkühlen.[170] Wenige Jahre später wurden die Einkristallstrukturen weiterer Verbindungen mit Niobcluster-Kation publiziert. So synthetisierten Flemming et al. Verbindungen bestehend aus den Kationen $[Nb_6Cl_{12}L_6]^{n+}$ (L = EtCN, n = 3; L = NMP, Pyr, n = 2) und den Anionen $[SbCl_6]^-$, $[GaCl_4]^-$ und $[AlCl_4]^-$. In den darauffolgenden Jahren wurde im Arbeitskreis Köckerling an der Koordination organischer Liganden[63,142,143] und der Generierung von

Cluster-Verbindungen, die sich gut in unpolaren Lösungsmitteln lösen,[171,172] geforscht. Kürzlich wurden sechs weitere Neutralcluster-Verbindungen $[Nb_6Cl_{14}L_4]$, mit L = Pyrimidin (**6**), 1-Methyl-Imidazol, *iso*-Propylnitril (**9**), *iso*-Propanol (**3**), Dimethylsulfoxid und Triphenylphosphanoxid einkristallografisch charakterisiert und publiziert. Die Synthese erfolgte mittels Entwässerung der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$. Weitere Forschungsschwerpunkte im Bereich der sechskernigen Niobcluster-Chemie der letzten 20 Jahren waren die Synthese und Untersuchungen an Oxoniobaten,[132,173–185] die Generierung von Niobcluster-Verbindungen mit gemischt-halogenider Ligandensphäre[37,138,186–192] und die Darstellung von Verbindungen des Typs $M_x[Nb_6Cl_{18}]$ (M = Metallkation; x = 2-4).[193–202] Im Laufe der Zeit entstand eine Reihe Review-Artikel zu Übergangsmetallcluster-Verbindungen, auf die an dieser Stelle hingewiesen werden soll.[203–213] Im Rahmen dieser Arbeit sind Nb_6-Cluster-Verbindungen untersucht worden, die sich in drei Gruppen einteilen lassen: 1. Neutralcluster-Verbindungen, 2. Verbindungen mit Cluster-Kationen und 3. Verbindungen mit Cluster-Anionen und protonierten Neutralliganden als Kationen. Innerhalb dieser drei Gruppen sind bisher relativ wenige Verbindungen mit aufgeklärter Einkristallstruktur bekannt. In Tab. 1 sind alle bis 2018 publizierten Verbindungen dieser drei Gruppen mit (Nb_6Cl_{12})-Kern aufgeführt.

Tab. 1: Literaturbekannte Niobcluster-Verbindungen mit publizierter Einkristallstruktur: 1. Neutralcluster, 2. mit Cluster-Kationen, 3. mit Cluster-Anionen und protoniertem Kation (Stand 09.2018)

1. Neutralcluster	**2. mit Cluster-Kationen**	**3. Cluster-Anionen mit HL^+**
$[Nb_6Cl_{14+x}L_{4-x}]$ (x = 0-2)	$[Nb_6Cl_{12}L_6]A_x$ (x = 2-4)	$(HL)_x[Nb_6Cl_{18}]$ (x = 2-4)
$[Nb_6Cl_{14}(PBu_3)_4]$[69]	$[Nb_6Cl_{12}(H_2O)_6](OH)_2$[68]	$(HPyr)_2[Nb_6Cl_{18}]$ [59-61]
$[Nb_6Cl_{14}(MeOH)_4]$[94]	$[Nb_6Cl_{12}(EtOH)_6][Mo_6Cl_{14}]$[90]	$(Ph_3AsOH)_2[Nb_6Cl_{18}]$ [63]
	$[Nb_6Cl_{12}(H_2O)_6]Cl_2$[95]	$[(18\text{-K-}6)_2(H_5O_2)]_3[Nb_6Cl_{18}]$[91]
	$[Nb_6Cl_{12}(EtCN)_6][SbCl_6]_3$[103]	
	$[Nb_6Cl_{12}(NMP)_6][GaCl_4]_2$[104]	
	$[Nb_6Cl_{12}(Pyr)_6][AlCl_4]_2$[104]	

2 Motivation und Zielsetzung

Im Vergleich zu z.B. der Koordinationschemie von 3d-Übergangsmetall-Kationen ist die Koordinationschemie von M_6-Cluster-Verbindungen wenig entwickelt. Das liegt auch daran, dass das Ergebnis von Syntheseversuchen neuer Cluster-Verbindungen u. a. von der Wahl der Ausgangsverbindung (Cluster-Präkursor) abhängt und hier bisher wenig variiert worden ist. So sind bisher so gut wie keine Cluster-Verbindungen mit schwachen Liganden bekannt. Für die Entwicklung und Untersuchung neuer Reaktionswege und geeigneter Präkursor-Verbindungen besteht daher andauernder Forschungsbedarf. Deshalb sollen in dieser Arbeit zum einen neue Präkursor-Verbindungen entwickelt werden, die es erlauben Cluster-Einheiten mit solchen schwachen Liganden herzustellen. Außerdem sollen Synthesestrategien (durch Variation der Lösungsmittel, Präkursor, Reaktionstemperaturen und -zeiten) entwickelt werden, die es erlauben systematisch Cluster-Komplexverbindungen herzustellen. Die neuen Verbindungen sollen möglichst vollständig charakterisiert werden, alle Verbindungen, von denen vollständige Strukturinformationen vorliegen, sollen hinsichtlich sterischer und elektronischer Einflüsse der Liganden auf die Struktur untersucht werden. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der auftretenden intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Cluster-Einheiten und die sich dadurch ergebende Anordnung der Einheiten im Festkörper. Auf Grundlage der neuen Neutralcluster-Verbindungen soll ein Konzept für die Anforderungen an sehr gute Niobcluster-Präkursor entwickelt werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Neutrale Nb_6-Cluster-Verbindungen (1-91)

3.1.1 Allgemeines

Bis zum Jahr 2018 waren zwei Verbindungen, die aus neutralen diskreten Niobcluster-Molekülen bestehen, einkristallografisch bekannt und publiziert (siehe Tab. 1). Im Jahr 1990 wurde die Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(PBu_3)_4]$ von Imoto et al. veröffentlicht[120] und 2006 berichteten Piedra-Garza und Köckerling von der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(MeOH)_4] \cdot 6$ MeOH.[169] Kürzlich publizierten wir weitere sechs $[Nb_6Cl_{14}L_4]$-Verbindungen mit den Liganden L = *i*-PrCN (**9**), 1-Me-Im, Pmd (**6**), *i*-PrOH (**3**), DMSO und Ph_3PO.[214] In diesem Kapitel erfolgt eine Unterscheidung hinsichtlich der Syntheseroute in neue Neutralcluster-Verbindungen, die durch die Entwässerung des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ synthetisiert wurden (**1**-**10**) und in Verbindungen, die durch Ligandenaustausch an den neu vorgestellten Verbindungen $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) und $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 3.6$ Pyr-4-CN (**8**) erhalten wurden (**11**-**91**). Ein besonderes Highlight bilden dabei die Verbindungen **84** und **85**, sowie **89**, da sie die ersten Niobcluster mit koordinierten neutralen Schwefel- bzw. Selen-Donor-Liganden darstellen. In den meisten Verbindungen liegt die neutrale Cluster-Einheit $[Nb_6Cl_{14}L_4]$ (L = Neutralligand) mit 16 Cluster-basierten Elektronen vor. In **14** ist die einfach-oxidierte Cluster-Einheit $[Nb_6Cl_{15}(H_2O)_3]$ mit 15 CBE vorhanden. Bei **5** und **31** handelt es sich um tris-heteroleptische Verbindungen mit der Cluster-Einheit $[Nb_6Cl_{14}L^1{}_2L^2{}_2]$. Hier sind zwei verschiedene Arten neutraler Liganden (L^1 und L^2) an eine Cluster-Einheit koordiniert. In den Verbindungen **90** und **91** liegen zwei verschiedene Cluster-Einheiten $[Nb_6Cl_{14}L^1{}_4]$ und $[Nb_6Cl_{14}L^2{}_4]$ im Verhältnis 1:1 vor, wodurch sich neutrale Doppelcluster-Verbindungen $[Nb_6Cl_{14}L^1{}_4][Nb_6Cl_{14}L^2{}_4]$ ergeben. In den Verbindungen **49**, **58** und **61** sind die neutralen Ligandenpositionen durch L und das Lösungsmittel MeCN mischbesetzt.

3.1.2 Verbindungen und Strukturen

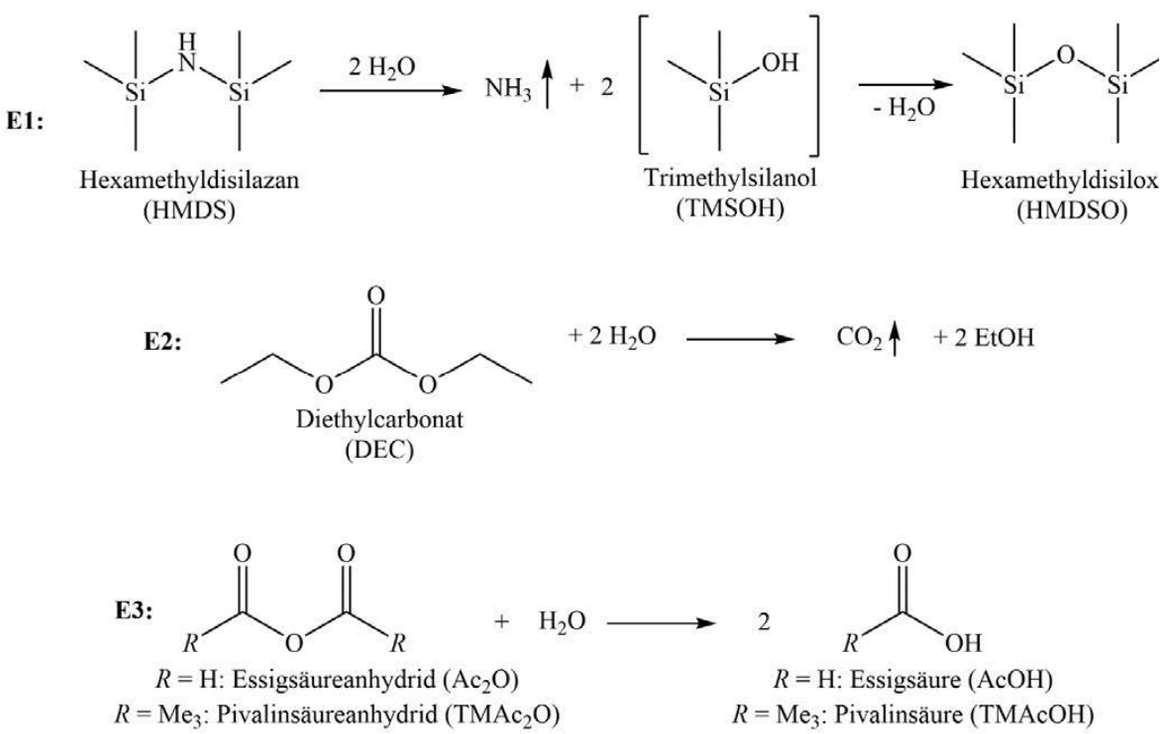
3.1.2.1 Verbindungen aus Entwässerungsreaktionen

Alle in Kapitel 3.1.2.1 vorgestellten Verbindungen wurden durch Entwässerungsreaktionen aus der Präkursor-Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ hergestellt. Die gewählte Cluster-Ausgangsverbindung ist seit über einem Jahrhundert bekannt[64] und zeichnet sich durch eine gute Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie Alkoholen aus.[121,151] Über die Umsetzung von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit Entwässerungsreagenzien zur Generierung neuer Niobcluster-Verbindungen wurde schon häufig berichtet und sie erfolgt nach einem simplen Schema.[171,214] Die Präkursor-Verbindung und ein geeigneter neutraler Ligand *L* werden in einem Solvens (LM) gelöst und eine bestimmte Menge Entwässerungsreagenz (*Y*) hinzugefügt. Gelegentlich stellen die Solvens-Moleküle die Liganden dar, d.h. *LM* gleich *L*. Die terminal gebundenen Wasser-Liganden der Cluster-Einheit $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4]$

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 4\ L + 8\ Y \xrightarrow{LM} [Nb_6Cl_{14}L_4] + 8\ Z$$

Schema 2: Allgemeine Reaktionsgleichung der Entwässerung von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$

werden durch das Entwässerungsreagenz *Y* unter Bildung einer stabilen Verbindung *Z* zersetzt und der Ligand *L* besetzt die vier freigewordenen Ligandenpositionen am Niobcluster (siehe Schema 2). Die anschließende Kristallisation der neuen Cluster-Substanz erfolgt je nach System durch z.B. Abdampfen des Lösungsmittels, Abkühlen der Lösung oder durch Eindiffundieren eines unpolaren Lösungsmittels. Bei den Synthesen der Verbindungen $[Nb_6Cl_{14}(EtOH)_4] \cdot 2$ EtOH (**1**) und $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-PrOH})_4] \cdot 2\ n\text{-PrOH}$ (**2**) wurde als Entwässerungsreagenz die Verbindung



Schema 3: Die verwendeten Entwässerungsreagenzien *Y*: **E1** = HMDS, **E2** = DEC, **E3** = Ac_2O bzw. $TMAc_2O$ (Edukte) und die entstehenden Produkte *Z*: **E1** = NH_3 und HMDSO, **E2** = CO_2 und EtOH, **E3** = AcOH bzw. TMAcOH

Hexamethyldisilazan (HMDS) verwendet, die beim Kontakt mit Wasser zu Ammoniak und Trimethylsilanol (TMSOH) reagiert. Das Trimethylsilanol reagiert dann in einem weiteren Schritt unter Abspaltung von Wasser weiter zum Hexamethyldisiloxan (HMDSO) (siehe Schema 3 **- E1**). Die Synthese der Verbindungen $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 9$ Pyr (**4**) und $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_2(Pyr)_2] \cdot 6$ Pyr (**5**) erfolgte ebenfalls durch die Umsetzung mit HMDS. Jedoch kam es bei **4** lediglich zu einem Austausch des co-kristallinen Lösungsmittels und bei **5** nur zur Zersetzung von zwei Wasser-Liganden. Die Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrOH})_4] \cdot 2$ *i*-PrOH (**3**) wurde durch die Umsetzung mit der Entwässerungsreagenz Diethylcarbonat (DEC) unter Bildung von Kohlenstoffdioxid und Ethanol nach Schema 3 **- E2** generiert. Die Synthese der $[Nb_6Cl_{14}L_4]$-Verbindungen **6** (*L* = Pmd), **7** (*L* = Pyz), **8** (*L* = Pyr-4-CN) und **10** (*L* = AcTz) erfolgte durch die Entwässerung von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit Essigsäureanhydrid bei gleichzeitigem Überschuss des jeweiligen Liganden. Dabei wird das Wasser zu Essigsäure, gemäß Schema 3 **- E2**, umgesetzt. Die Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrCN})_4] \cdot i$-PrCN (**9**) wurde durch die Reaktion der Wasser-koordinierten Präkursor-Verbindung mit Pivalinsäureanhydrid generiert. Die Entwässerungsreaktion gleicht der des Essigsäureanhydrids, jedoch ist die Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der sperrigen Trimethyl-Substituenten geringer und das Entwässerungsreagenz etwas unpolarer als Ac_2O, was Auswirkungen auf die Kristallisation hat.

3.1.2.1.1 Niobcluster mit O-Donor-Liganden (1-5)

$[Nb_6Cl_{14}(EtOH)_4] \cdot 2$ EtOH (1), $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-PrOH})_4] \cdot 2$ *n*-PrOH (2) und $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrOH})_4] \cdot 2$ *i*-PrOH (3)

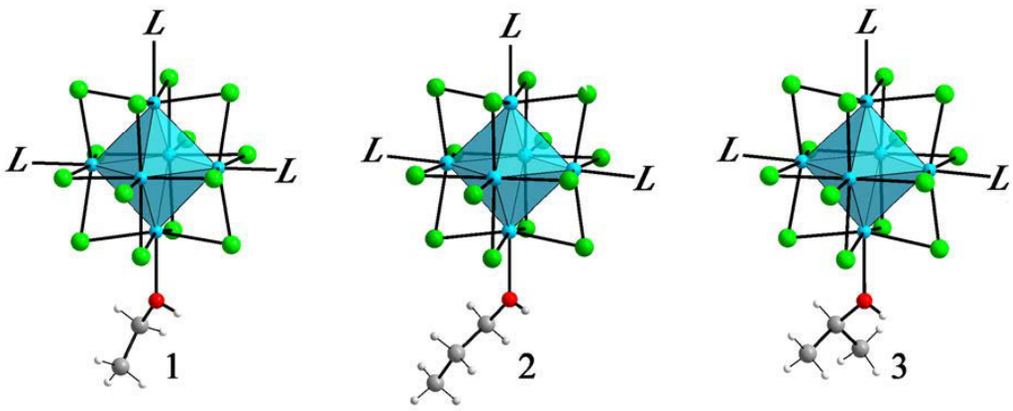


Abb. 6: Struktur der Alkohol-koordinierten Cluster-Einheiten von **1-3**

Bei den ersten drei in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen handelt es sich um die durch Alkohol-koordinierten Niobcluster-Verbindungen $[Nb_6Cl_{14}(ROH)_4] \cdot 2$ *R*OH mit *R* = Et (**1**), *n*-Pr (**2**) und *i*-Pr (**3**) (Abb. 6). Sie bilden die längerkettigen Homologen zu der bereits 2006 publizierten Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(MeOH)_4] \cdot 6$ MeOH.[169] Die Darstellung der Verbindungen **1-2** erfolgte durch die Entwässerung der Präkursorverbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ in einem Lösungsmittelgemisch aus dem entsprechenden Alkohol und HMDS (siehe Schema 2 und Schema 3 - **E1**). Die Verfärbung der Lösung erfolgt erst nach mehreren Tagen, bei den Umsetzungen kam es nicht zum vollständigen Lösen des Cluster-Präkursors, sodass im Probenglas ein Feststoffgemisch aus $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ und $[Nb_6Cl_{14}(ROH)_4] \cdot 2$ *R*OH vorliegt. In der Literatur wurde bereits mehrfach über die Verbindung $[Nb_6Cl_{12}(EtOH)_6]Cl_2$ berichtet, die trotz häufiger Verwendung als Cluster-Präkursor noch nie einkristallografisch analysiert werden konnte. Diese Tatsache deutet die großen Schwierigkeiten bei der Synthese von Einkristallen solcher Cluster-Verbindungen an. Der Versuch der Kristallisation, durch Abdampfen oder das Einbringen unpolarer Lösungsmittel führt schnell zur Fällung der Zielverbindung als amorpher Feststoff. Die Kristallisation von $[Nb_6Cl_{14}(ROH)_4] \cdot 2$ *R*OH mit *R* = Et (**1**); *R* = 1-Pr (**2**) in dieser Arbeit erfolgte vermutlich durch eine über mehrere Wochen stattfindende Abnahme der Polarität der Cluster-Lösung. Denn zusätzlich zur Zersetzung des Wassers durch HMDS kommt es bei Raumtemperatur auch zu einer langsamen Reaktion zwischen dem Alkohol und HMDS. Dabei wird das polare Lösungsmittel (Alkohol), unter Abspaltung von gasförmigem Ammoniak, zum unpolareren Trimethylsilylalkoholat umgesetzt. Die unterschiedlichen Kristallisationszeiten von **1** und **2** lassen sich mit der abnehmenden Cluster-Löslichkeit bei den längerkettigen Alkoholen erklären. Es zeigte sich, dass Einkristalle der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(MeOH)_4] \cdot 6$ MeOH[169] auf diese Weise innerhalb weniger Tage entstehen, Einkristalle von $[Nb_6Cl_{14}(EtOH)_4] \cdot 2$ EtOH (**1**) wurden erst nach Wochen und Einkristalle von $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-PrOH})_4] \cdot 2$ *n*-PrOH (**2**) nach einigen Monaten erhalten. Die Umsetzung in *iso*-Propanol führte zwar zu Verbindung **3** $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrOH})_4] \cdot 2$ *i*-PrOH, jedoch konnten nur sehr

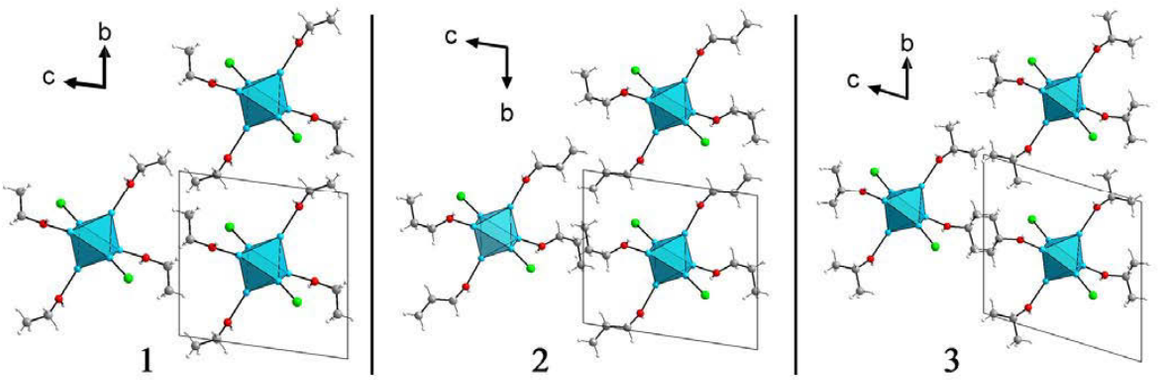


Abb. 7: Elementarzellen der Verbindungen **1** (*L* = EtOH), **2** (*L* = *n*-PrOH) und **3** (*L* = *i*-PrOH)

kleine Kristalle erhalten werden, wodurch eine Analyse mittels Einkristalldiffraktometrie nicht möglich war und die Verbindung nur mittels Pulverdiffraktometrie nachgewiesen werden konnte. Die erfolgreiche Generierung von Einkristallen der Verbindung **3** gelang jedoch mit Hilfe eines anderen Entwässerungsreagenz, dem Kohlensäurediethylesters (DEC). Dieses zersetzt Wasser unter Bildung von CO_2 und EtOH (Schema 3 - **E2**). Aufgrund der geringeren Hydrolysegeschwindigkeit von Kohlensäurediethylester im Vergleich zum Hexamethyldisilazan konnte die Umsetzung bei 110 °C durchgeführt werden, was zu einer besseren Löslichkeit des Cluster-Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ in *i*-PrOH führte. Die Kristallisation von $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrOH})_4] \cdot 2$ *i*-PrOH (**3**) erfolgte dabei innerhalb mehrerer Tage in Form großer schwarzer Kristalle. In Abb. 7 sind die Elementarzellen von $[Nb_6Cl_{14}(EtOH)_4] \cdot 2$ EtOH (**1**), $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-PrOH})_4] \cdot 2$ *n*-PrOH (**2**) und $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrOH})_4] \cdot 2$ *i*-PrOH (**3**) zum Vergleich abgebildet. Dabei liegt bei allen Verbindungen die zentrosymmetrische Neutralcluster-Einheit in der Mitte der Zelle. Die inneren Liganden und die co-kristallinen Lösungsmittel sind der Übersicht halber weggelassen. Man erkennt, dass Verbindung **1**, **2** und **3** isotyp zueinander kristallisieren. Die Orientierung der Cluster-Einheiten in der Elementarzelle ist in den drei Festkörperstrukturen identisch, die Zellen werden mit zunehmender Kettenlänge der Liganden größer. In Tab. 2 sind die Zellparameter der vier Alkohol-koordinierten Niob-Cluster-Verbindungen zusammengefasst. Die Struktur der literaturbekannten Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(MeOH)_4] \cdot 6$ MeOH[169] weicht von den Verbindungen **1-3** hinsichtlich der Lage der Cluster-Einheit in der Zelle und der Anzahl der co-kristallinen Lösungsmittel-Moleküle ab. Dadurch ist das Zellvolumen auch größer als bei Verbindung **1**, obwohl die Kettenlänge der Liganden zunimmt. In den Verbindungen **1-3** liegen pro Cluster-Einheit weitere zwei co-kristalline Alkohol-Moleküle vor. In Abb. 8 (links) sind die Cluster-Einheit von **3** mit den H-verbrückten co-kristallinen *iso*-Propanol-Liganden und die auftretenden

Tab. 2: Kristallographische Daten von $[Nb_6Cl_{14}(MeOH)_4] \cdot 6$ MeOH und **1-3**

	$[Nb_6Cl_{14}(MeOH)_4]$ · 6 MeOH	$[Nb_6Cl_{14}(EtOH)_4]$ · 2 EtOH (**1**)	$[Nb_6Cl_{14}(n\text{-PrOH})_4]$ · 2 *n*-PrOH (**2**)	$[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrOH})_4]$ · 2 *i*-PrOH (**3**)
RG	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a, b, c [Å]	9.9648 (8), 10.0443 (9), 12.0320 (11)	9.0578(7), 10.051(1), 10.4979(8)	8.8780(3), 10.2264(5), 11.8163(5)	9.054(1), 10.927(2), 11.494(2)
α, β, γ [°]	67.530 (7), 89.104 (7), 65.392 (6)	82.138(5), 84.189(4), 89.763(5)	98.480(2), 93.615(2), 91.974(2)	73.017(5), 81.396(5), 89.228(5)
V [Å³], *Z*	996.9 (2), 1	941.9(1), 1	1057.92(8), 1	1074.8(3), 1

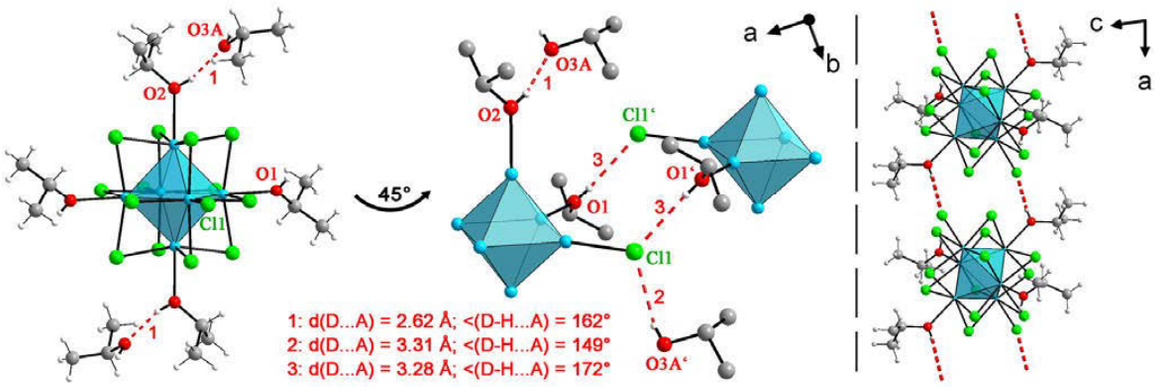


Abb. 8: Cluster-Einheit von **3** mit co-kristallinem LM (links) und auftretende Wasserstoffbrücken (rechts)

Wasserstoffbrücken zwischen den Clustereinheiten (mittig) dargestellt. Alle sechs äußeren Ligandenpositionen sind in H-Brücken involviert. Der Protonen-Akzeptor O3A verbrückt mit dem Proton am O2 des *i*-PrOH-Liganden, wobei sich eine Donor-Akzeptor-Distanz von 2.62 Å und ein O2-H···O3A-Bindungswinkel von 162° ergeben (**1**). Der äußere Chlorido-Ligand Cl1 bildet eine Wasserstoffbrücke in Richtung des O1‘ des *i*-PrOH-Liganden (**2**) und des O3A‘ des co-kristallinen *i*-PrOH-Moleküls (**3**) aus. Die Donor-Akzeptor-Distanzen sind in etwa gleich groß. Betrachtet man die Wasserstoffbrücke **3** (Abb. 8 - mittig), so sieht man, dass jede Cluster-Einheit über das O1-Atom Protonen-Donor und über das Cl1-Atom Protonen-Akzeptor dieser Bindung ist. Dadurch bilden sich zwischen benachbarten Cluster-Einheiten Wasserstoff-verbrückte Ketten entlang der kristallografischen a-Achse aus (Abb. 8 - rechts). An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass die Positionen der Protonen am O1 und O2 frei verfeinert wurden, die Protonen am O3A jedoch aufgrund der Fehllage des Moleküls in idealisierter Geometrie (AFIX 83) fixiert sind. Dadurch ergibt sich der relativ kleine O3A-H···Cl1-Winkel von 149°. Für die nicht dargestellte Molekülage liegt der O3B-H···Cl1-Winkel bei 173°. Alle auftretenden D-A-Abstände stimmen gut mit literaturbekannten Werten überein.[215] Die in Abb. 8 dargestellten Wasserstoffbrücken treten ebenfalls in den Verbindungen **1** und **2** auf, in der literaturbekannten Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(MeOH)_4] \cdot 6\ MeOH$[169] können solche H-verbrückten Cluster-Ketten nicht beobachtet werden.

$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 9$ Pyr (4) und $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_2(Pyr)_2] \cdot 6$ Pyr (5)

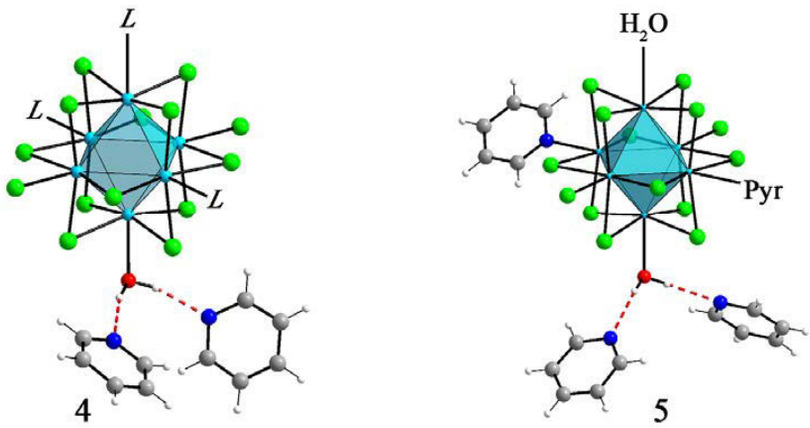


Abb. 9: Struktur der Cluster-Einheiten von **4** und **5** und der co-kristallinen Pyridin-Moleküle

Die Darstellung der Verbindungen **4** und **5** erfolgte durch die Umsetzung des Niobcluster-Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ in einem Gemisch aus Pyridin und Hexamethyldisilazan (HMDS). Geplant war die vollständige Entwässerung durch HMDS und die anschließende Koordination der Cluster-Einheit durch Pyridin-Liganden, analog zu Schema 2 und Schema 3 (**E1**). Jedoch kam es selbst nach zwei Tagen bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C nicht zur vollständigen Entwässerung der Niobcluster-Einheiten. Stattdessen wurden auf dem Boden des Reaktionsgefäßes viele schwarze balkenförmige Kristalle der Verbindung **4** erhalten. Hier wurden in Bezug auf die Ausgangssubstanz lediglich die vier co-kristallinen Wassermoleküle durch neun co-kristalline Pyridin-Moleküle ausgetauscht. Da beim Öffnen des Probenglases eine Gasentwicklung und typischer NH_3-Geruch zu bemerken war, kann zumindest von einer teilweisen Zersetzung des Wassers mit HMDS zu Ammoniak und Hexamethyldisiloxan (HMDSO) ausgegangen werden. Es wird vermutet, dass das Hexamethyldisilazan die co-kristallinen Wassermoleküle zersetzt und die Protonen der am Cluster gebundenen Wasserliganden anschließend Wasserstoffbrücken zum Pyridin ausbilden, so wie sie in der Kristallstruktur vorliegen. Aufgrund des räumlichen Bedarfs der HMDS-Moleküle und der co-kristallinen Pyridin-Hülle um die Cluster-Einheiten ist eine Entwässerung der Wasser-Liganden sterisch nicht so einfach möglich, die $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4]$-Cluster-Einheit ist durch das co-kristalline Pyridin geschützt. Die erfolgreiche Kristallisation von Verbindung **4** ist äußerst interessant, da die enthaltene Cluster-Einheit $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4]$ bereits seit 1913 bekannt ist und die am besten untersuchte Niobcluster-Verbindung darstellt.[64] Im Laufe der letzten 100 Jahre wurde diese, durch Wasser koordinierte Neutralcluster-Verbindung, in unzähligen Reaktionen als Präkursor genutzt. Trotzdem konnten bisher noch nie Einkristalle einer Verbindung mit $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4]$-Cluster-Einheiten erhalten werden. Bei höheren Temperaturen ist es scheinbar dennoch möglich die Wasser-Liganden zu zersetzen, so wurden wenige Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_2(Pyr)_2] \cdot 6$ Pyr (**5**) auf Höhe der Flüssigkeitsgrenze gefunden. Hier wurden wie bei **4** alle co-kristallinen Wassermoleküle durch Pyridin ausgetauscht und zusätzlich noch zwei der am Cluster koordinierten Wasser-Liganden durch zwei Pyridin-Liganden ersetzt. Bei Verbindung **5** handelt es sich um die erste bisher bekannte tris-heteroleptische Niobcluster-Verbindung, also die erste Verbindung, bei der drei unterschiedliche Liganden auf den exo-Positionen

vorhanden sind. Von allen hier vorgestellten Verbindungen besitzen **4** und **5** die längsten Nb-O-Bindungsabstände. Interessanterweise sind diese signifikant länger als die Abstände in den ebenfalls durch Wasser koordinierten Verbindungen **11-13.** Im Abschnitt 3.1.3.1.3 wird näher auf die Nb-*L*-Bindungslänge in den Neutralcluster-Verbindungen eingegangen. Sowohl in Verbindung **4** als auch in Verbindung **5** kommt es zu Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasser-Liganden und den co-kristallinen Pyridin-Molekülen. Diese sind mit Donor-Akzeptor-Abständen zwischen 2.95 Å und 3.27 Å länger als der in der Literatur beschriebene Abstand zwischen Pyridin und Wasser (2.79 Å).[216] Die Ausbildung der relativ schwachen Wasserstoffbrücken lässt sich auf mehrere Gründe zurückführen. So handelt es sich bei dem Protonen-Donor nicht um ein freies Wassermolekül, wie in der Literaturstelle, sondern um ein Protonen-Donor, der an ein Metallzentrum, dem $[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$-Cluster-Kern, koordiniert ist. Die Koordination verringert die Elektronendichte am Sauerstoff-Atom und führt damit zu einer geringeren Wasserstoffbrückenbindungsstärke. Außerdem gibt es aufgrund der geometrischen Gestalt der Cluster-Einheit $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4]$ nur einen sehr kleinen Winkelbereich, in dem die H-Brücken ausgebildet werden können. Dieser ist durch die Abstoßung der Elektronenhüllen der Pyridin-Liganden mit den Elektronenhüllen der großen inneren Chlorido-Liganden eingeschränkt. Ein weiterer Grund für die Bindungsschwächung der H-Brücken könnte das Auftreten von π-Wechselwirkungen sein. In Abb. 10 sind diese intermolekularen Wechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_2(Pyr)_2] \cdot 6$ Pyr (**5**) dargestellt. Man sieht, dass sich die Pyridin-Liganden mit N1 und die co-kristallinen Pyridin-Moleküle mit N2 alternierend in Richtung der kristallografischen a-Achse überlagern (Abb. 10 - links). Aufgrund der Abstände zwischen den Pyridin-Mittelpunkten (3.588 Å und 3.632 Å) und der nahezu parallelen Anordnung (∠ = 3.96° und 5.36°) kann davon ausgegangen werden, dass zwischenmolekulare π-π-Wechselwirkungen auftreten. Es wäre möglich, dass die Schwächung der Wasserstoffbrücke und die damit verbundene Zunahme der Distanz zwischen O1 und N2 dazu führt, dass eine Maximierung der π-Wechselwirkungs-Energie erfolgt. In Abschnitt 3.1.3.2.2 wird ausführlicher auf π -Wechselwirkungen eingegangen. Die H-Brücken in $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 9$ Pyr (**4**) und $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_2(Pyr)_2] \cdot 6$ Pyr (**5**) sind im Anhang 5.5 auf den Seiten 485 und 486 dargestellt.

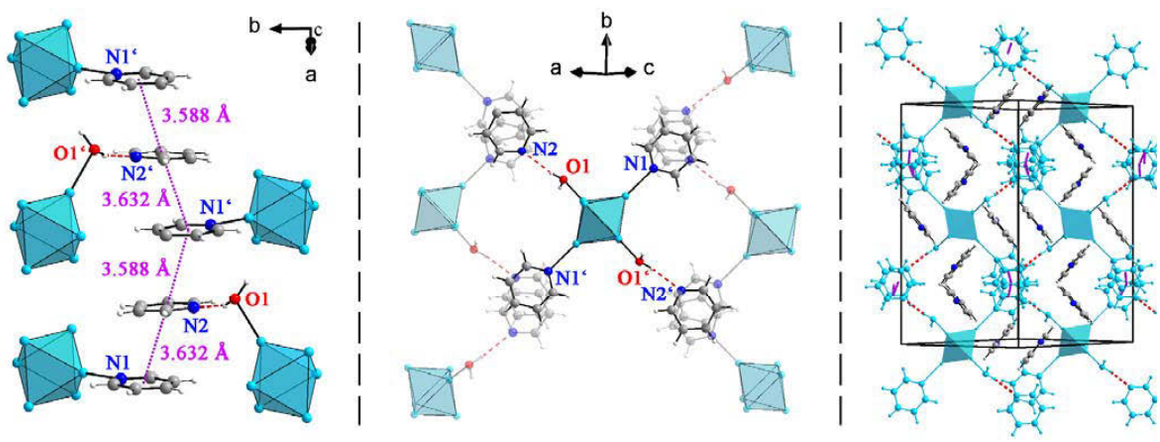


Abb. 10: Auftretende π-π-Wechselwirkungen (links), Anordnung der Cluster-Einheit (mittig) und Elementarzelle mit co-kristallinen Pyridin-Molekülen (rechts) in **5**

3.1.2.1.2 Niobcluster mit N-Liganden (6-10)

$[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_4] \cdot 2.5\ CH_2Cl_2$ (6) und $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (7)

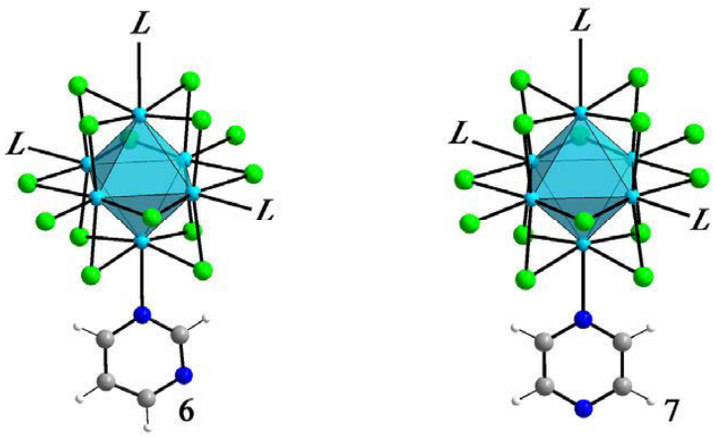


Abb. 11: Struktur der Cluster-Einheiten **6** und **7**

Die Verbindungen **6** und **7** stellen die ersten bisher bekannten Diazin-koordinierten Niobcluster-Verbindungen dar. Die Synthese beider Verbindungen erfolgte durch die Entwässerung der Präkursor-Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit Ac_2O in einem Lösungsmittelgemisch aus Ac_2O und Dichlormethan bei Anwesenheit von Pyrimidin (Pmd) bzw. Pyrazin (Pyz) (siehe Schema 2 und Schema 3 - **E3**). Interessanterweise war es mittels Entwässerungsreaktion nicht möglich eine Cluster-Verbindung mit dem dritten Isomer, Pyridazin (1,2-Diazin), als Ligand zu generieren. Die Pyridazin-koordinierte Verbindung **59** konnte erst unter Verwendung von **7** als Präkursor erhalten werden (siehe 3.1.2.2.8). Obwohl es sich bei **6** und **7** um Cluster-Verbindungen mit isomeren Neutralliganden handelt, unterscheidet sich ihre Löslichkeit entscheidend voneinander. So löst sich **7** innerhalb von Sekunden bei Raumtemperatur in DMSO und es kristallisiert nach wenigen Tagen eine neue Cluster-Verbindung mit DMSO-Liganden aus, Verbindung **6** löst sich nur zu kleinen Teilen, ein DMSO-koordiniertes Cluster-Produkt wurde nicht beobachtet. Wie in 3.1.2.2 beschrieben, eignet sich die Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) sehr gut als Präkursor zur Generierung neuer neutraler Niobcluster-Verbindungen. In Abschnitt 3.1.3.3.2 wird die Eignung von **7** als neue Präkursor-Verbindung diskutiert. Folgereaktionen, wie sie für **7** beschrieben sind, konnten mit **6** als Edukt nicht beobachtet werden. Vergleicht man die Festkörperstrukturen, so bemerkt man, dass sich in **6** relativ starke parallel-versetzte π-π-Wechselwirkungen (**1**) zwischen den Cluster-Einheiten bilden (siehe Abb. 12 - links). Durch diese π-WW ergeben sich in Verbindung **6** in Richtung der kristallografischen b-Achse Neutralcluster-Ketten, die in der kristallografischen ab-Ebene in zwei Orientierungen vorliegen können (siehe Abb. 12 - rechts). Diese **A**- und **B**-Stränge bilden ein gut verflochtenes Netz, woraus eine sehr dicht gepackte Festkörperstruktur resultiert. Dadurch ist Verbindung **6** selbst in DMSO nicht besonders gut löslich. Interessanterweise bilden sich in der ebenfalls durch Pyrimidin-koordinierten Cluster-Verbindung **58** keine π-π-WW, diese Verbindung ist in DMSO löslich und es konnte die Entstehung von DMSO-koordinierten Cluster-Einheiten beobachtet werden. Abgesehen von den

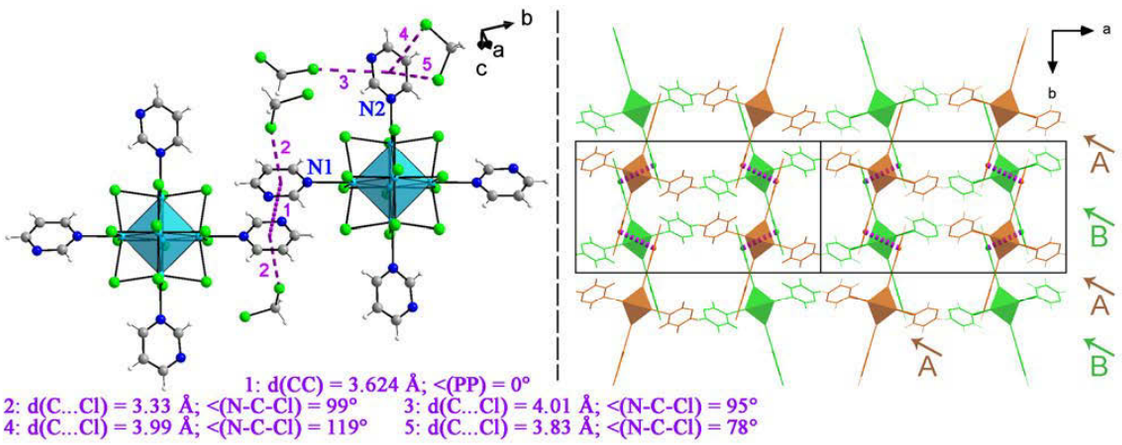


Abb. 12: Auftretende π-π-Wechselwirkungen, Aromaten-Chlor-Kontakte (links) und Packungsbild von **6** mit Blick in Richtung der c-Achse (rechts) - die Cluster-Einheiten sind in einer Schichtfolge ABAB angeordnet.

π-π-WW in **6** ergeben sich bei allen Aromatenmittelpunkten Z relativ kurze Abstände zu den Chlor-Atomen der co-kristallinen Dichlormethan-Moleküle (Abb. 12 - links, **2**-**5**). Es ist bekannt, dass es zwischen aromatischen π-Systemen und Anionen zu attraktiven Wechselwirkungen, Anion-π-Wechselwirkungen, kommen kann.[217] Weniger bekannt sind intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Aromaten und freien Elektronenpaaren neutraler Moleküle. Diese nicht-kovalenten Bindungen, die als „Lone-Pair-π-Interactions" oder „Lp-π-Wechselwirkungen“ bezeichnet werden und bei denen eine Bindungsassoziation zwischen einem neutralen elektronenreichen Molekül und einem elektronenarmen π-Ring auftritt, sind schwächer als Kation-π- und Anion-π-Wechselwirkungen. Dennoch scheinen sie für die Stabilisierung biologischer Makromoleküle von großer Bedeutung zu sein.[218,219] In einer Veröffentlichung aus dem Jahr 2008 wurde eine CSD-Analyse zu Lp-π-WW bei sechsgliedrigen N-Heteroaromaten durchgeführt, in der auch 65 Verbindungen mit solchen Kontakten zwischen Pyrimidin und organischen Chloriden analysiert wurden.[220] Der veröffentlichte durchschnittliche Bindungsabstand zwischen dem aromatischen Zentrum des Pyrimidins Z und dem Chlor-Atom beträgt in dieser Publikation 3.419 Å. Es wird davon ausgegangen, dass es sich zumindest bei Kontakt **2** (Abb. 12 - links) um eine solche Lp-π-WW handelt, da der *Z*-Cl-Abstand mit 3.33 Å kürzer als der berichtete Mittelwert ist. Die Abstände von **3**-**5** sind länger, der N-Z-Cl-Winkel von **3** von annähernd 90° und die Winkel von **4** und **5** mit 78° und 119° (Mittelwert ~90°) lassen zumindest eine gewisse Wechselwirkung zwischen den Teilchen vermuten. In der Pyrazin-koordinierten Verbindung **7** liegen isolierte Neutralcluster-Einheiten und keine π-π-WW vor (siehe 5.5.7), was die bessere Löslichkeit und die höhere Bereitschaft zu Ligandenaustauschreaktionen von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) im Vergleich zur chemisch ähnlichen Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_4] \cdot 2.5\ CH_2Cl_2$ (**6**) erklärt. Doch lassen sich auch hier relativ kurze Abstände zwischen den Aromatenmittelpunkten und den Chlor-Atomen des co-kristallinen Dichlormethan-Moleküls feststellen. In der Veröffentlichung von Mooibroek et al. wurden 55 Verbindungen mit solchen Lp-π-Wechselwirkungen zwischen Pyrazin und organischen Chloriden untersucht.[220] Der veröffentlichte durchschnittliche Bindungsabstand zwischen dem aromatischen Zentrum des Pyrazins und dem Chlor-

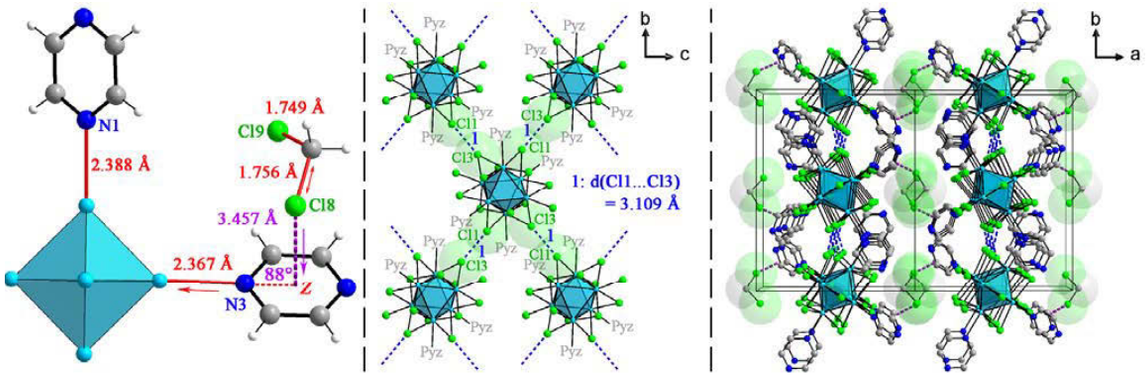


Abb. 13: Lone-Pair-π-Wechselwirkung (links), Cl-Cl-Kontakte (mittig) und Packungsbild (rechts) von **7**

Atom beträgt dort 3.371 Å und ist damit etwas kleiner als der in **7** ermittelte Abstand von 3.457 Å. Die Tatsache, dass eine schwache Wechselwirkung zwischen den Teilchen vorliegt, ist in Abb. 13 (links) illustriert. Das Chlor-Atom befindet sich mittig über dem Aromaten, was zu einem nahezu rechten Winkel zwischen N3-Z-Cl8 (88°) führt. Die Lp-π-Wechselwirkung erhöht die Elektronendichte im aromatischen System, wodurch das koordinierte N3-Atom partiell negativer geladen und die Nb-N3-Bindung dadurch kürzer ist als die Nb-N1-Bindung. Das bedeutet, dass die starke Abweichung der beiden Nb-N-Bindungen (2.367 Å und 2.388 Å) in Verbindung **7** auf das Vorhandensein der Lp-π-WW zurückzuführen ist. Durch diesen Kontakt wird auch die Cl8-C-Bindung geschwächt und ist somit länger als die Cl9-C-Bindung (siehe Abb. 13 - links). Zusätzlich zu dieser Lp-π-WW liegen in **7** sehr kurze Cl···Cl-Abstände zwischen den inneren Chlorido-Liganden benachbarten Cluster-Einheiten vor, die deutlich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien (r_{Cl} = 1.75 Å) sind (siehe Abb. 13 - mittig).[221] Die Abstände zwischen den Cl1- und Cl3-Liganden in **7** betragen 3.11 Å und jede Cluster-Einheit bildet vier dieser Kontakte aus. Es kann nicht genau gesagt werden, ob es sich dabei um attraktive Wechselwirkungen handelt, jedoch liegen die Cl···Cl-Abstände in Verbindungen, in denen Halogenbrücken diskutiert werden, ebenfalls in einem Bereich von 2.8 Å bis 4.0 Å.[222] Es wird vermutet, dass es sich um ähnliche Wechselwirkungen handelt, wie sie bereits zwischen S-Atomen bekannt sind. Diese S···S-Wechselwirkungen werden in Kapitel 3.1.3.2.4 ausführlicher diskutiert.

$[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 3.6$ Pyr-4-CN (8) und $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-}PrCN)_4] \cdot i$-PrCN (9)

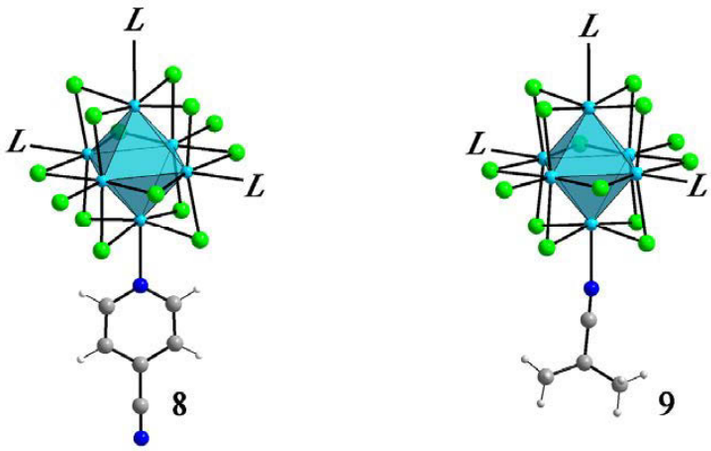


Abb. 14: Struktur der Cluster-Einheiten von **8** und **9**

Die Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 3.6$ Pyr-4-CN (**8**) und $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-}PrCN)_4] \cdot i$-PrCN (**9**) erfolgte durch die Zersetzungsreaktion von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit Essigsäureanhydrid bei **8** bzw. Pivalinsäureanhydrid bei **9** (siehe Schema 2 und Schema 3 - **E3**). Abb. 14 zeigt die Cluster-Einheiten von **8** und **9**. Interessanterweise findet die Koordination des Liganden in **8** über das Pyridin-Stickstoff-Atom statt, obwohl die Nitrilgruppe sowohl sterisch, als auch elektronisch bevorzugt sein sollte. Die Diskussion dieser beiden Verbindungen findet an anderer Stelle statt. Die Struktur von Verbindung **8** wird in Kapitel 3.1.2.2.7 zusammen mit den anderen Verbindungen, die durch ein Pyridin-Derivat koordiniert sind, diskutiert und die Präkursor-Eigenschaften von **8** werden in Kapitel 3.1.3.3.3 behandelt. Verbindung **9** wird in Kapitel 3.1.2.2.10 zusammen mit den anderen Nitril-koordinierten Niobcluster-Verbindungen diskutiert.

$[Nb_6Cl_{14}(AcTz)_4] \cdot 2$ AcTz $\cdot 2$ AcOH (10)

Verbindung **10** ist ein Nebenprodukt bei der Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HTz)_6]Cl_2$ (**97**). Es wurde in Form weniger, kleiner Kristalle bei der Entwässerung von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit Essigsäureanhydrid in Methanol im Beisein von Triazol beobachtet. Die Kristallisation erfolgte erst nach mehreren Monaten.

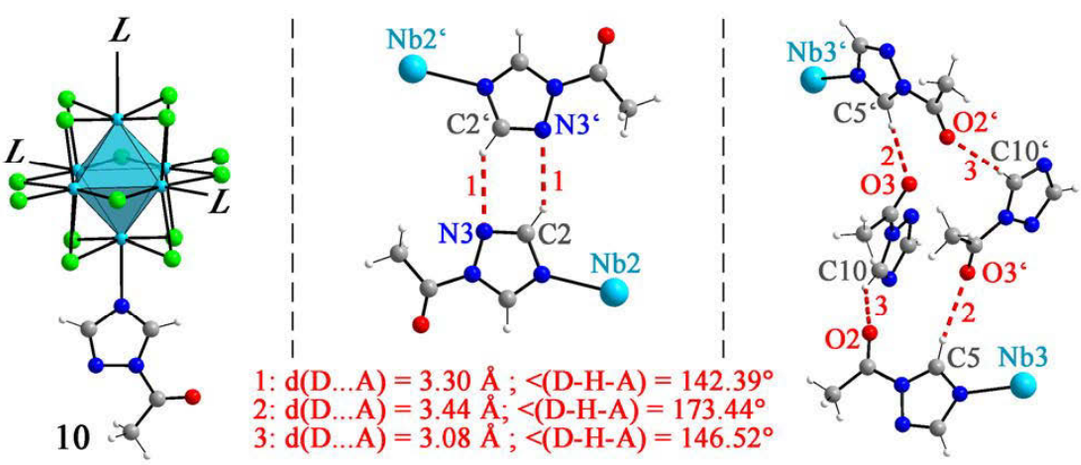
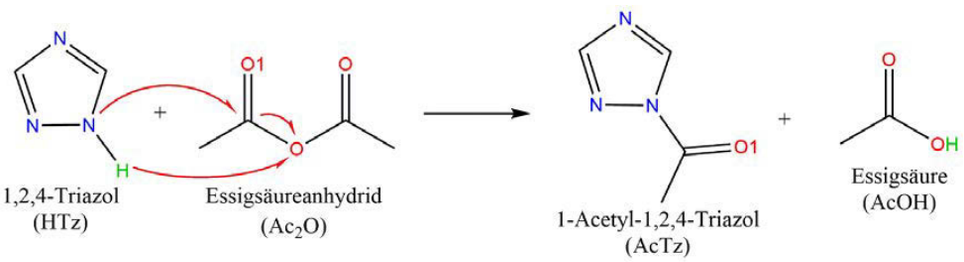


Abb. 15: Struktur der Cluster-Einheiten (links), und Wasserstoffbrücken in **10**



Schema 4: Acylierung von HTz mit Ac_2O zu AcTz

Bei dem Neutralliganden in **10** handelt es sich um 1-Acetyl-1,2,4-triazol, welcher durch eine Reaktion von 1,2,4-Triazol mit Essigsäureanhydrid entstanden ist (siehe Schema 4). Der Ligand enthält sowohl saure Protonen (am Ringkohlenstoff) als auch Protonen-Akzeptoren (Carbonylsauerstoff und Ringstickstoff) wodurch es zur Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Cluster-Einheiten kommt. Das N3 einer Cluster-Einheit bildet eine Wasserstoffbrücke mit dem Proton am C2‘ einer benachbarten Einheit (siehe Abb. 15, **1**). Zusätzlich bildet sich zwischen dem Proton am C2 und dem N3‘ eine weitere Wasserstoffbrücke (**1**). Die Ausbildung von ringförmigen Wasserstoffbrücken-Dimeren wird häufig bei Verbindungen beobachtet, die sowohl Protonen-Akzeptor, als auch -donor enthalten. Dieses Phänomen wird als H-Brücken-Kooperativität bezeichnet und führt dazu, dass sich die beiden Wasserstoffbrücken gegenseitig verstärken. Ähnliche H-Brücken-Muster wurden bereits bei den Alkohol-koordinierten Verbindungen **1-3** beobachtet (siehe Abb. 8 - mittig) und werden auch in Verbindung **84** gebildet (siehe Abb. 72 - links, S. 74). Diese Bindungen führen in **10** zur eindimensionalen Vernetzung von Cluster-Einheiten durch die Liganden am Nb2. Der zweite Symmetrie-unabhängige AcTz-Ligand verbrückt zu zwei co-kristallinen AcTz-Molekülen. Dabei fungiert das Carbonyl-Sauerstoff O2 als Akzeptor des C10-Protons (**3**) und das C5 bildet als Protonen-Donor eine Wasserstoffbrücke mit dem O3‘ aus (**2**). Die co-kristallinen Lösungsmittel bilden jeweils eine weitere Bindung zur nächsten Cluster-Einheit aus (siehe Abb. 15 - **2** und **3**). Das führt dazu, dass die AcTz-Liganden am Nb3 durch zwei co-kristalline AcTz-Moleküle mit der nächsten Cluster-Einheit verbunden sind. In der Literatur sind für Wasserstoffbrücken zwischen N-H···N Donor-Akzeptor-Abstände von 2.85 Å und für (N,N)C-H···O Abstände von 3.54 Å angegeben.[215,223]

3.1.2.2 Folgeprodukte aus Reaktionen mit $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (7) bzw. $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 3.6$ Pyr-4-CN (8) als Präkursor

Alle in diesem Unterkapitel vorgestellten Verbindungen wurden mit Hilfe von Ligandenaustausch-Reaktionen an den Cluster-Ausgangsverbindungen $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) bzw. $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 3.6$ Pyr-4-CN (**8**) dargestellt. Dabei wurde der Cluster-Präkursor mit einer mindestens 12-fachen Menge des Liganden *L* in ein Probenglas gegeben und gelöst. Bei flüssigen Liganden wurden diese als Lösungsmittel verwendet, wenn sie den Ausgangscluster komplett auflösten (siehe Schema 5 - **R1**). Bei festen Liganden und flüssigen Liganden, die den Cluster nicht lösten, wurde Acetonitril, oder in einzelnen Fällen Tetrahydrofuran, als Lösungsmittel verwendet. Für starke Lewis-Donor-Liganden ($DS_L > DS_{MeCN}$; DS = Donorstärke bezogen auf die verwendeten Reaktionsbedingungen) führte diese Reaktion bei erschütterungsfreier Lagerung und Raumtemperatur innerhalb weniger Tage zu sehr kristallinen Produktverbindungen in hoher Ausbeute (**R2**). Vereinzelt wurden, um die Löslichkeit des Liganden oder die Kristallisation der Zielverbindung zu verbessern, kleine Mengen unpolarer Lösungsmittel wie Toluol oder Dichlormethan hinzugegeben. Bei ähnlicher Ligandenstärke ($DS_L \approx DS_{MeCN}$) kam es des Öfteren zu Mischbesetzungen zwischen Acetonitril und dem Liganden (**R3**). Umsetzungen, in denen der gewünschte Ligand ein schwächerer Donor als das Nitril war ($DS_L < DS_{MeCN}$), führten zur Bildung der Acetonitril-koordinierten Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 2$ MeCN (**72**) (**R4**). In diesen Fällen wurden bei den Umsetzungen schlecht koordinierende Lösungsmittel wie Dichlormethan verwendet (**R5**). Dies führte oft zur Kristallisation der Zielverbindungen, jedoch waren aufgrund der schlechteren Löslichkeit des Cluster-Präkursors in diesen Lösungsmitteln sehr lange Kristallisationszeiten notwendig und es kam währenddessen vermehrt zur Zersetzung der Cluster-Einheiten.

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] + 4\ L \xrightarrow[-4\ Pyr\text{-}4\text{-}CN]{L} \textbf{R1: } [Nb_6Cl_{14}L_4] \qquad DS = \text{Donorstärke}$$

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] + 4\ L \xrightarrow[-4\ Pyr\text{-}4\text{-}CN]{MeCN} \begin{cases} \textbf{R2: } [Nb_6Cl_{14}L_4]\ (DS_L > DS_{MeCN}) \\ \textbf{R3: } [Nb_6Cl_{14}L_{4-x}(MeCN)_x] + x{\cdot}L\ (DS_L \approx DS_{MeCN}) \\ \textbf{R4: } [Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] + 4\ L\ (DS_L < DS_{MeCN}) \end{cases}$$

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] + 4\ L \xrightarrow[-4\ Pyr\text{-}4\text{-}CN]{CH_2Cl_2} \textbf{R5: } [Nb_6Cl_{14}L_4]\ (DS_L > DS_{CH_2Cl_2})$$

Schema 5: Mögliche Reaktionsverläufe des Ligandenaustauschs

3.1.2.2.1 Niobcluster mit H_2O-Liganden (11-14)

$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 8$ THF (11), $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4$ TMen (12), $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 2$ (HUtp)Cl $\cdot 2$ Utp $\cdot 1.7$ THF (13) und $[Nb_6Cl_{15}(H_2O)_3] \cdot 15$ *t*-BuOH (14)

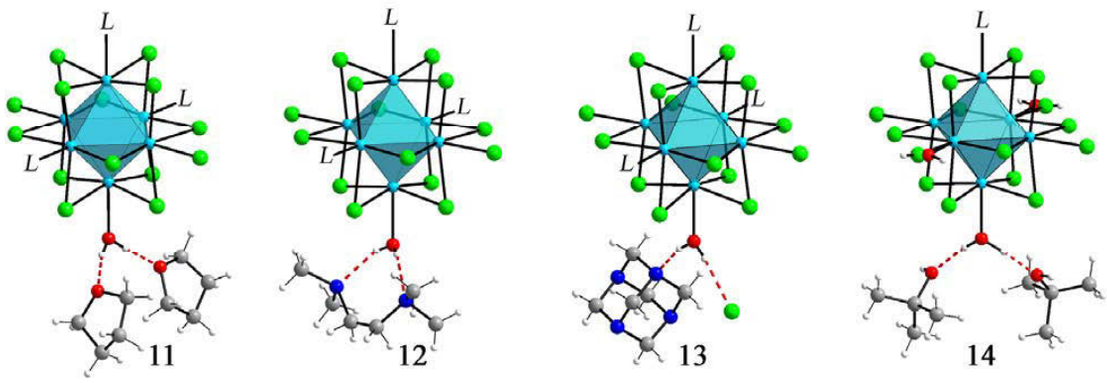


Abb. 16: Struktur der Cluster-Einheiten von **11-14** - die Wasserstoffbrücken eines H_2O-Liganden sind angezeigt

Die in Abb. 16 gezeigten Verbindungen **11-13** enthalten die neutrale Niobcluster-Einheit $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4]$, die schon in $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 9$ Pyr (**4**) auftritt. Unterschiede ergeben sich lediglich hinsichtlich der co-kristallisierten Moleküle bzw. Ionen. Wie bereits erwähnt, ist die Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4$ H_2O seit über einem Jahrhundert bekannt, einer der am besten untersuchten Niobcluster und eine häufig genutzte Ausgangsverbindung. So wurden sogut wie alle in dieser Arbeit präsentierten Verbindungen entweder direkt aus $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4$ H_2O oder über einen Zwischenschritt dargestellt. Trotz der intensiven Nutzung dieser Verbindung, konnte die Einkristallstruktur bisher nicht aufgeklärt werden. Anhand der Verbindungen **4**, **11, 12** und **13**, die analytisch die gleichen Clustereinheiten aufweisen, wie sie für $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4$ H_2O angenommen wird, kann die Struktur dieser Cluster-Einheit, 106 Jahre nach ihrer ersten wissenschaftlichen Erwähnung, endlich einkristallografisch charakterisiert werden. Die Synthese der Verbindungen **11-13** erfolgte interessanterweise nicht direkt aus $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4$ H_2O, sondern aus der bereits vorgestellten Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2$ CH_2Cl_2 (**7**). Dabei wurde der Präkursor im Falle von **11** mit feuchtem THF, bei **12** in einem Gemisch aus handelsüblichem Acetonitril und Tetramethylethylendiamin (TMen) und bei **13** mit einer kleinen Menge Urotropin (Utp), in leicht

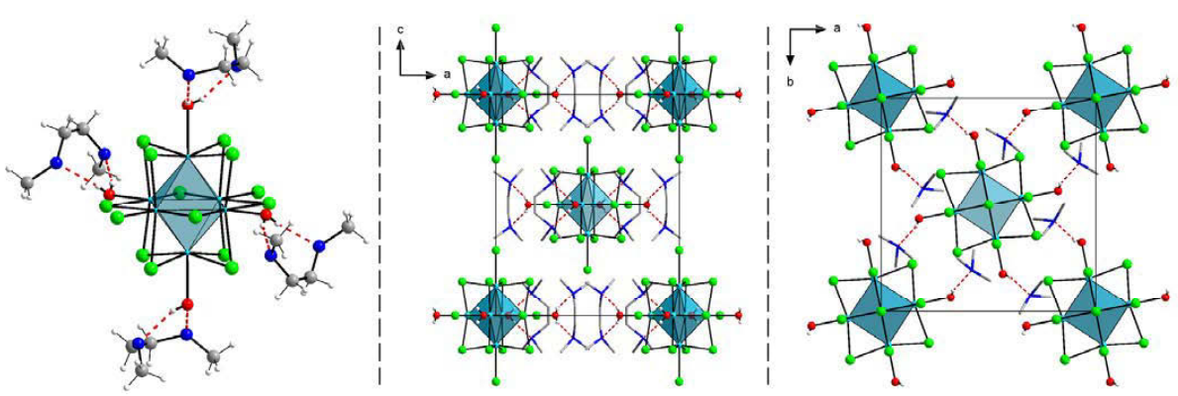


Abb. 17: Cluster-Einheiten und Packungsbilder von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4$ TMen (**12**)

salzsaurem THF umgesetzt. Nach wenigen Tagen bei Raumtemperatur erfolgte die Kristallisation der entsprechenden Produktverbindungen. Auffällig ist, dass alle sauren Protonen der Wasser-Liganden in den Verbindungen Wasserstoffbrücken zu co-kristallinen Protonen-Akzeptoren ausbilden. Bei **11** kommen auf jede Cluster-Einheit (d.h. auf acht Protonen) insgesamt acht H-verbrückte THF-Moleküle, in **12** wird jeder Wasser-Ligand durch ein Tetramethylethylendiamin-Molekül verbrückt, wobei beide in TMen enthaltenen Stickstoff-Atome als Akzeptoren auftreten. Dadurch ergeben sich pro Cluster-Einheit vier co-kristalline TMen-Moleküle. Die Fixierung aller Protonen durch jeweils ein Akzeptor-Atom führt dazu, dass im Festkörper zwischen den Cluster-Einheiten in den Verbindungen **11** und **12** keine weitere Wechselwirkung existiert, siehe Abb. 17 (mittig). Sie lassen sich als H-verbrückte, diskrete Neutralcluster verstehen. Anders verhält es sich bei Verbindung **13**. Hier liegen neben der Cluster-Einheit zwei neutrale Urotropin-Moleküle (Utp) und zwei Formeleinheiten des Salzes (HUtp)Cl vor. Die Verbindung enthält außerdem co-kristallines THF, welches keine Wasserstoffbrücken ausbildet und auf eine Besetzung von 1.7 Molekülen pro Cluster-Einheit verfeinert wurde. Auch in Verbindung **13** sind alle Protonen per H-Brückenbindung fixiert. So kommt es zur Verbrückung eines Protons durch das Stickstoff-Atom eines neutralen Urotropins, das andere Proton des Wasser-Liganden bildet eine Wasserstoffbrücke zu einem Chlorid-Anion aus. Die Tatsache, dass jedes Urotropin-Molekül mehrere Akzeptoratome besitzt und, dass Cl^- aufgrund seiner negativen Ladung und der Kugelsymmetrie zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken in alle Raumrichtungen befähigt ist, führt dazu, dass sich ein ausgedehntes Wasserstoffbrücken-Netzwerk bildet. Betrachtet man lediglich die Cluster-Einheiten, die Chlorid-Anionen und die neutralen Urotropin-Moleküle, so ergibt sich ein zweidimensionales H-Brücken-Netzwerk, wie es in Abb. 18 dargestellt ist. Zwei Chlorid-Anionen verbrücken zwei Cluster-Einheiten entlang der a-Achse zu unendlichen Strängen (Abb. 18 - roter Kasten). Entlang der kristallografischen b-Achse bilden je zwei Urotropin-Moleküle mit jeweils zwei Cluster-Einheiten ebenfalls Ketten (Abb. 18 - gelber Kasten). Kombiniert man beide Ketten, ergibt sich ein H-verbrücktes 2D-Netzwerk innerhalb der kristallografischen ab-Ebene (Abb. 18 - rechts). In Verbindung **14** liegt die, um ein Elektron oxidierte, neutrale Cluster-Einheit $[Nb_6Cl_{15}(H_2O)_3]$ vor. Die Synthese erfolgt durch die Umsetzung von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) in handelsüblichem *tert*-Butanol. Es wird davon

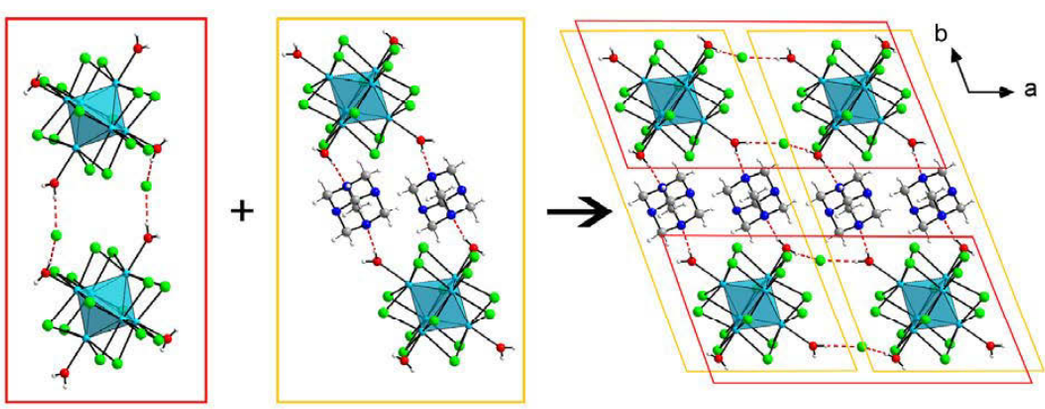


Abb. 18: Wasserstoffbrücken in $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 2$ (H-Utp)Cl $\cdot$ 2 Utp $\cdot$ 1.7 THF (**13**) - links: H-Brücken der Cl-Anionen, mittig: H-Brücken der neutralen Urotropin-Moleküle, rechts: 2D-Wasserstoffbrücken-Netzwerk

ausgegangen, dass die Zersetzung einiger Niobcluster-Einheiten als Reduktionsmittel und Chlorid-Ionen-Lieferant dient. Nach mehreren Wochen bei Raumtemperatur erfolgte die Kristallisation weniger, großer, hell-roter Kristalle der Verbindung $[Nb_6Cl_{15}(H_2O)_3] \cdot 15$ *t*-BuOH (**14**). In der Struktur liegen insgesamt 15 co-kristalline *t*-BuOH-Moleküle pro Cluster-Einheit vor, was zu einer geringen Clusterdichte im Festkörper führt und die relativ schwache Färbung der Kristalle erklärt. Das Zellvolumen pro Cluster-Einheit in dieser Verbindung beträgt 2832.65 $Å^3$, zum Vergleich findet man in der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_2(Pyr)_2] \cdot 6$ Pyr (**5**), welche ebenfalls in $P2_1/c$ kristallisiert ein Zellvolumen von 1411.36 $Å^3$ pro Cluster-Einheit. In Verbindung **14** sind jeweils zwei exo-Positionen vollständig durch Wasser- und Chlorido-Liganden besetzt, auf den anderen beiden Positionen befinden sich Wasser- und Chlorido-Liganden mit einer Mischbesetzung von 50/50. Alle sauren Protonen der Wasser-Liganden sind durch *tert*-Butanol-Moleküle fixiert, die sauren Protonen von *t*-BuOH sind ebenfalls durch weitere *t*-BuOH-Moleküle verbrückt, wobei die *tert*-Butyl-Gruppen vieler Moleküle stark fehlgeordnet sind. Werte und weitere Abbildungen zu den Wasserstoffbrücken in den Verbindungen **11-14** sind im Anhang (5.1 und 5.5) aufgeführt.

3.1.2.2.1 Niobcluster mit THF-Liganden: $[Nb_6Cl_{14}(THF)_4] \cdot THF$ (15)

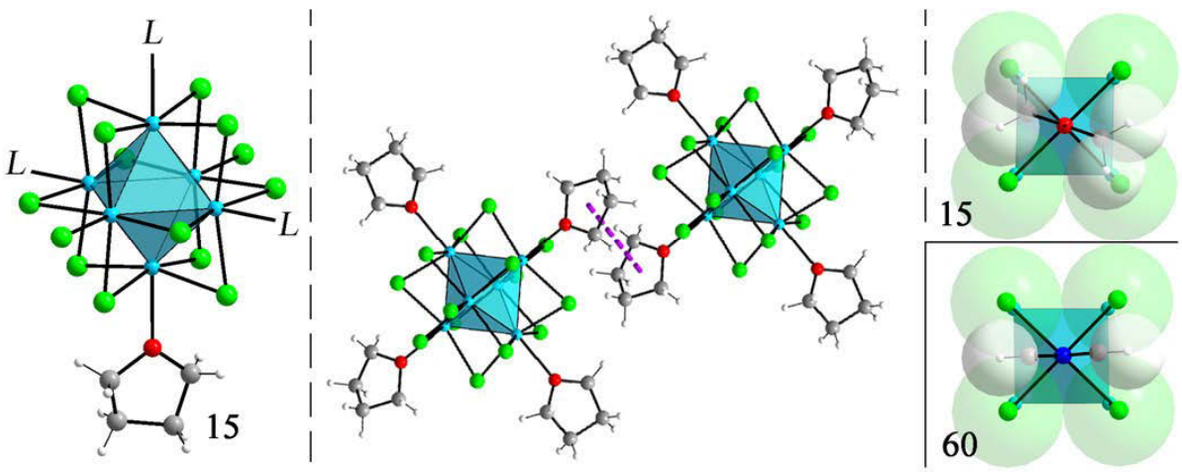


Abb. 19: Struktur der Cluster-Einheit von $[Nb_6Cl_{14}(THF)_4] \cdot THF$ (**15**) (links), Stapel-Wechselwirkungen (mittig) und sterische Hinderung zwischen Cl^i und H (rechts) für **15** (oben) und **60** (unten)

Die Tetrahydrofuran-funktionalisierte Niobcluster-Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(THF)_4] \cdot THF$ (**15**) konnte in Form weniger kleiner schwarzer Kristalle bei einer Umsetzung des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) in einer Mischung aus Tetrahydrofuran und Essigsäureanhydrid (Ac_2O) gewonnen werden. Versuche ohne Ac_2O führten zur bereits vorgestellten Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 8$ THF (**11**). Verbindung **15** stellt den ersten und bisher einzigen Vertreter einer Niobcluster-Verbindung mit koordiniertem O-Heterocyclus dar. Zwei der THF-Liganden sind auf zwei verschiedenen kristallografischen Lagen fehlgeordnet. Darüber hinaus befindet sich ein weiteres co-kristallines THF-Molekül in der Elementarzelle. Betrachtet man die Distanz der Ringmittelpunkte von 5.521 Å, den Offset von 16.50° und den Winkel von 0° den die nicht-fehlgeordneten THF-Liganden benachbarter Cluster-Einheiten zueinander einnehmen (siehe Abb. 19 - mittig), so kann zumindest

vermutet werden, dass zwischen den cyclischen Liganden der Cluster-Einheiten attraktive Stapel-Wechselwirkungen auftreten. Im Abschnitt 3.1.3.2.2.2 werden Stapel-Wechselwirkungen bei nicht aromatischen Liganden intensiver diskutiert. Mit einem gemittelten Nb-O-Bindungsabstand von 2.312 Å besitzt diese Verbindung den drittlängsten Nb-O-Abstand in allen untersuchten Niobclustern dieser Arbeit. Länger ist der Nb-O-Abstand nur in den Verbindungen **4** und **5**. In Abschnitt 3.1.3.1.3.1 wird unter anderem der Einfluss des Donor-Atoms auf die Länge der Nb-*L*-Bindung untersucht. Es zeigt sich, dass die Bindungslänge in der Reihenfolge *L* = O-, N-, Cl-, S-, P-, Se-Donor-Ligand zunimmt. Vergleicht man die beiden Verbindungen $[Nb_6Cl_{14}(THF)_4] \cdot THF$ (**15**) und $[Nb_6Cl_{14}(HIm)_4] \cdot 2\ MeCN$ (**60**), in denen *L* jeweils ein 5-gliedriger Heterocyclus ist, so zeigt sich, dass der Nb-N-Abstand in **60** mit 2.301 Å kürzer als der Nb-O-Abstand (2.312 Å) in **15** ist. Trotz ähnlicher Sterik kommt es beim Imidazol-koordinierten Cluster zu einer stärkeren Nb-*L*-Bindung. Diese Tatsache lässt sich auf die höhere Basizität des Aromaten und die bessere Orientierung des freien Elektronenpaares in Richtung des Clusterkerns zurückführen. Es wird außerdem vermutet, dass die Abstoßung zwischen den inneren Chlorido-Liganden des Clusters und den Wasserstoff-Atomen des Neutralliganden ein weiterer Grund für die unterschiedlichen Abstände ist. Die Wasserstoff-Atome am C1 und C3 des Imidazol-Liganden liegen in der Ebene des Aromaten und befinden sich somit auf Lücke zwischen den inneren Chloriden. Diese Anordnung ist aufgrund der gesättigten Zustände der Kohlenstoff-Atome C1 und C4 des THF-Liganden in **15** nicht möglich. Es kommt zu der in Abb. 19 (rechts oben) dargestellten Überlagerung und Abstoßung zwischen den H-Atomen des THF-Liganden und den inneren Chlorido-Liganden.

3.1.2.2.2 Niobcluster mit N-Oxid-Liganden (16-18)

$[Nb_6Cl_{14}(PyrNO)_4] \cdot 0.29\ MeCN$ (16), $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-}Me\text{-}PyrNO)_4] \cdot 2\ MeCN$ (17) und $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-}ChiNO)_4] \cdot 0.36\ i\text{-}ChiNO \cdot 0.64\ MeCN$ (18)

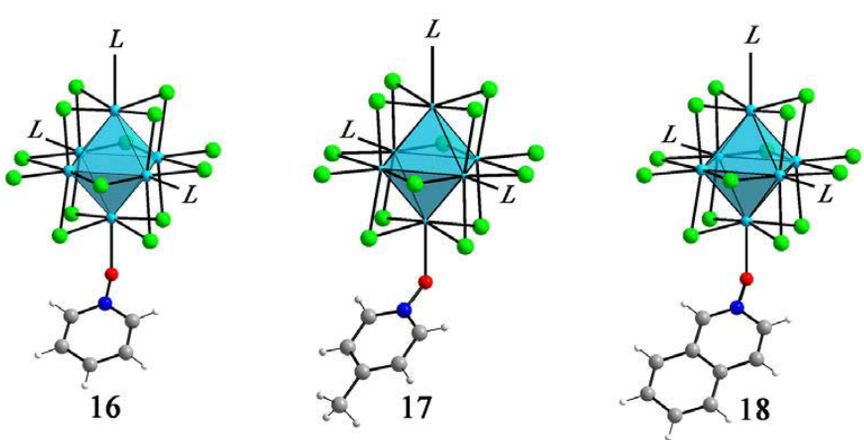


Abb. 20: Struktur der Cluster-Einheiten von **16-18**

Bei den Verbindungen **16-18** handelt es sich um die ersten einkristallografisch charakterisierten N-Oxid-funktionalisierten Niobcluster-Verbindungen der Form $[Nb_6Cl_{14}L_4]$. Die erste Niobcluster-Verbindung mit koordiniertem Pyridin-N-Oxid der Zusammensetzung $[Nb_6Cl_{14}(PyrNO)_4]$ wurde 1967

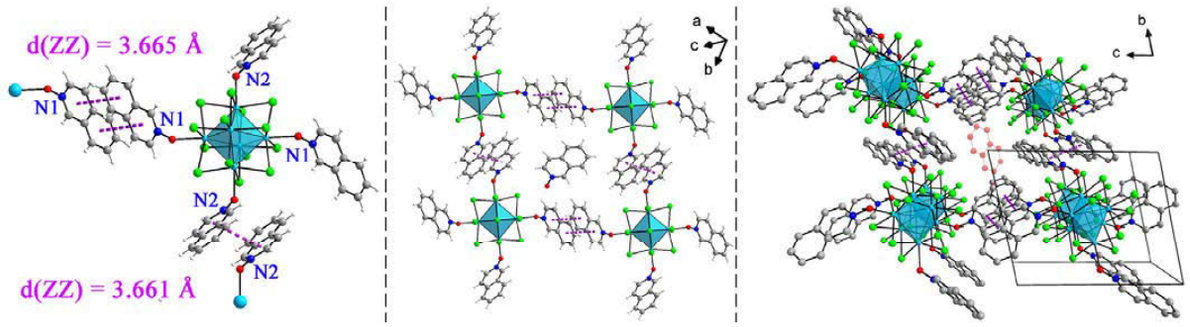


Abb. 21: π-Wechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-ChiNO})_4] \cdot$ LM (**18**) und Kristallpackung

veröffentlicht,[107] eine umfangreichere Arbeit mit verschiedenen N-Oxiden als Liganden wurde 1970 publiziert,[57] Einkristallstrukturen wurden in beiden Veröffentlichungen nicht berichtet. Bisher konnte lediglich die Einkristallstruktur der Verbindung $[Nb_6Cl_{12}(PyrNO)_6](PF_6)_2$ im Arbeitskreis Köckerling ermittelt werden, in der ein Niobcluster-Kation vorliegt.[139] Die Synthese der Verbindungen **16-18** erfolgte nach Schema 5 - R2. In allen drei Verbindungen können π-Wechselwirkungen zwischen den Cluster-Einheiten beobachtet werden, in $[Nb_6Cl_{14}(PyrNO)_4] \cdot 0.29$ MeCN (**16**) gibt es jedoch keine Wechselwirkungen (WW), in denen die aromatischen Pyridin-N-Oxid-Liganden parallel zueinander liegen. In Verbindung **17** ordnen sich die Cluster-Einheiten so an, dass sich zwei starke π-Wechselwirkungen mit einem Aromaten-Aromaten-Abstand von 3.778 Å und zwei schwächere π-Wechselwirkungen mit einem Abstand von 5.219 Å zu den vier benachbarten Cluster-Einheiten ergeben. Die Aromaten liegen dabei parallel-versetzt zueinander vor. In der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-ChiNO})_4] \cdot 0.36$ *i*-ChiNO $\cdot$ 0.64 MeCN (**18**) kommt es insgesamt zur Ausbildung von sechs π-WW pro Cluster-Einheit. Dabei überlagern sich die Aromaten der *iso*-Chinolin-N-Oxid-Liganden mit N1 so, dass jeder aromatische Ring eine Bindung, also jeder Ligand zwei Bindungen, ausbildet (siehe Abb. 21 - links). Der Ligand mit N2 bildet lediglich eine π-WW aus, sodass sich jeweils zwischen den aromatischen Ringen mit dem N2 ein Abstand von 3.661 Å und einem Offset der Aromaten von 16.42° ergibt. Denkbar wäre auch die Ausbildung von zwei π-WW analog dem Verhalten am N1-Liganden. In diesem Fall würden sich zwei Wechselwirkungen mit einem Abstand von 4.552 Å und einem Offset-Winkel von 35.28° ergeben. Da systematische Untersuchungen zu parallel-versetzten π-π-WW bei N-Aromaten jedoch zeigen, dass sich bevorzugt Abstände von 3.3 Å bis 3.8 Å zwischen solchen Molekülen ergeben,[224,225] wird hier davon ausgegangen, dass sich zwischen den Liganden mit N2 lediglich eine π-Wechselwirkung ausbildet. Auf die π-Wechselwirkungen wird noch einmal vergleichend im Kapitel „3.1.3.2.2 π-Wechselwirkungen“ eingegangen. Die sich ergebende 2D-Anordnung der Cluster-Einheiten führt in der Festkörperstruktur zu relativ großen Poren, in denen das co-kristalline *iso*-Chinolin N-Oxid bzw. das co-kristalline MeCN eingelagert ist (siehe Abb. 21 - mittig). Das co-kristalline N-Oxid befindet sich auf einem Inversionszentrum und ist zu je 50 % auf zwei Lagen fehlgeordnet. In Abb. 21 (rechts) ist die Zelle von Verbindung **18** abgebildet, dabei ist das co-kristalline N-Oxid in blassem Rot auf einer der eingezeichneten Zellkante dargestellt.

3.1.2.2.3 Niobcluster mit Sulfoxid-Liganden (19-22)

$[Nb_6Cl_{14}(Bu_2SO)_4]$ (19), $[Nb_6Cl_{14}(Ph_2SO)_4] \cdot 2$ THF (20), $[Nb_6Cl_{14}(MePhSO)_4] \cdot 4$ THF (21) und $[Nb_6Cl_{14}(THTO)_4]$ (22)

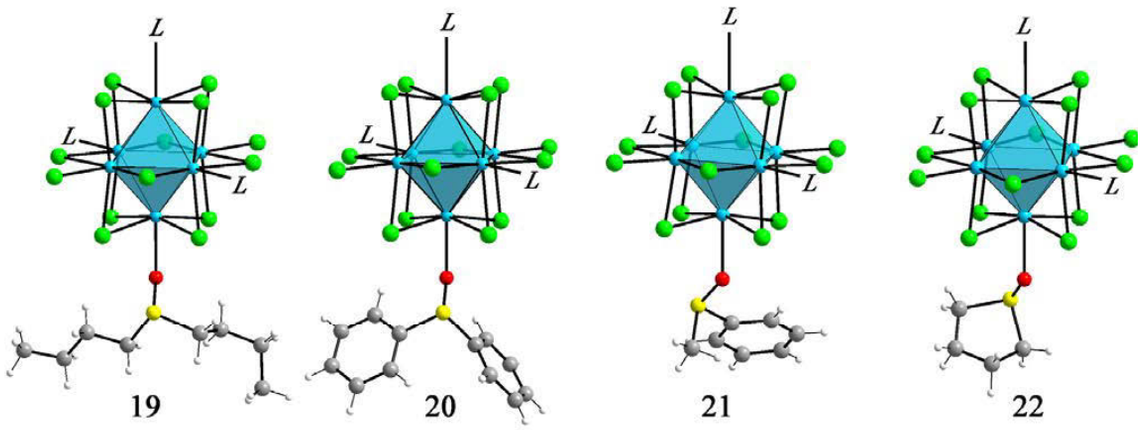


Abb. 22: Struktur der Sulfoxid-koordinierten Cluster-Einheiten von **19-22**

Die Sulfoxid-koordinierten Niobcluster-Verbindungen **19** und **22** wurden durch die Umsetzung von **7** in Acetonitril und die Verbindungen **20** und **21** durch die Umsetzung von **7** in Tetrahydrofuran mit den entsprechenden Liganden, analog Schema 5 - **R2 (**S. 24), generiert. Die Synthese der ersten Sulfoxid-funktionalisierten Niobcluster-Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(DMSO)_4]$ wurde bereits 1967 publiziert,[107] die Einkristallstruktur dieser Verbindung wurde erst 2019 veröffentlicht.[214] Trotz des Vorliegens von aromatischen Substituenten bei den Verbindungen **20** und **21** bilden sich keine parallel-versetzen π-π-Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Cluster-Einheiten aus (anders als bei den Azin- bzw. Azol-koordinierten Clustern in 3.1.2.2.7 und 3.1.2.2.9). In Verbindung **21** ordnen sich die Cluster-Einheiten so an, dass die Phenyl-Ringe der MePhSO-Liganden zweier benachbarter Cluster-Einheiten eine T-förmige Anordnung mit einem Winkel von 89.23° zueinander einnehmen, der Abstand der Ringzentren beträgt 5.1 Å. Anders als bei der parallel-versetzten π-π-Wechselwirkungsorientierung, in der die Aromaten einen Winkel von 0° zueinander einnehmen und die WW zwischen den beiden π-Systemen der Aromaten stattfindet, liegt bei der T-förmigen bzw. „point-to-face“ oder „edge-on“ Anordnung mit dem idealen Winkel von 90° eine C-H···π-Wechselwirkung zwischen den Aromaten vor. In Kapitel „3.1.3.2.2: π-Wechselwirkung“ wird detailierter auf die π-Wechselwirkung und die verschiedenen Aromatenorientierungen eingegangen. Aufgrund dieser WW bilden sich in



Abb. 23: T-förmige π-Wechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(MePhSO)_4] \cdot 4$ THF (**21**)

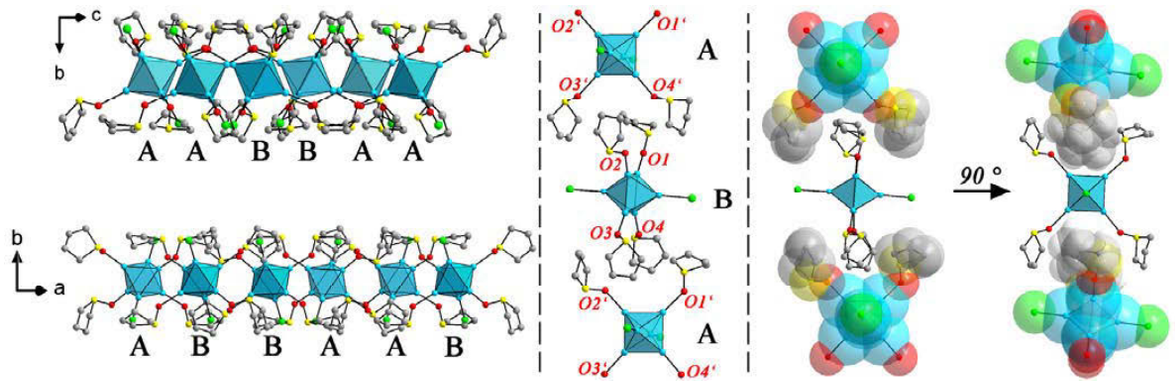


Abb. 24: AABBAA-Orientierung in $[Nb_6Cl_{14}(THTO)_4]$ (**22**) (links und mittig) und der „Verzahnung“ der Cluster-Einheiten (rechts)

$[Nb_6Cl_{14}(MePhSO)_4] \cdot 4$ THF (**21**) Ketten entlang der kristallografischen c-Achse aus (siehe Abb. 23). Eine ebenfalls interessante Festkörperstruktur ergibt sich durch die Anordnung der Niobcluster-Einheiten in $[Nb_6Cl_{14}(THTO)_4]$ (**22**). Betrachtet man die Packungsbilder der bc-Ebene und der ab-Ebene, so erkennt man, dass die Cluster-Einheiten entweder nach links (**B**) oder nach rechts (**A**) geneigt sind (Abb. 24 - links). Dadurch ergibt sich entlang der kristallografischen a- und der c-Achse eine AABBAA-Orientierung. Die in Abb. 24 (mittig) dargestellte Umgebung einer Cluster-Einheit der Orientierung **B** zeigt, dass die zwei benachbarten Einheiten der **A**-Orientierung sich genau so anordnen, dass die Liganden sich verzahnen. So können sich die Cluster-Einheiten relativ nah kommen, ohne dass sich die Liganden abstoßen. Das wird besonders gut deutlich, wenn man die Cluster-Einheiten der **A**-Orientierung in einer „space-filling“ Ansicht darstellt (Abb. 24 - rechts). Die Liganden der **B**-Orientierung liegen genau zwischen den Liganden der Einheit mit **A**-Orierierung. Wird die Ansicht um 90° gedreht, liegen die Liganden der Einheit mit **A**-Orientierung zwischen denen der Einheit mit **B**-Orientierung (mit Blickrichtung in die Blattebene). Diese Anordnung führt zu einer zweidimensionalen Verzahnung von Cluster-Einheiten der **A**- und **B**-Orientierung in der ac-Ebene, dadurch ergibt sich eine sehr dichte Packung. In Richtung der kristallografischen b-Achse überlappen sich die Liganden nicht. Außerdem bilden sich in **22** π-Lone-Pair-Wechselwirkungen und Chalkogenbrücken zwischen verschiedenen Cluster-Einheiten aus. Diese werden in Kapitel 3.1.3.1.2 im Rahmen der Diskussion um die Nb-Cl^a-Bindung und in Kapitel 3.1.3.2 bei der Diskussion der intermolekularen Wechselwirkungen näher betrachtet.

3.1.2.2.4 Niobcluster mit Phosphanoxid-Liganden (23-27)

$[Nb_6Cl_{14}(MePh_2PO)_4]$ (23), $[Nb_6Cl_{14}(EtPh_2PO)_4]$ (24), $[Nb_6Cl_{14}\{(Me_2N)_3PO\}_4] \cdot 0.52$ MeCN (25), $[Nb_6Cl_{14}(Bu_3PO)_4]$ (26) und $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4] \cdot 2.34$ MeCN (27)

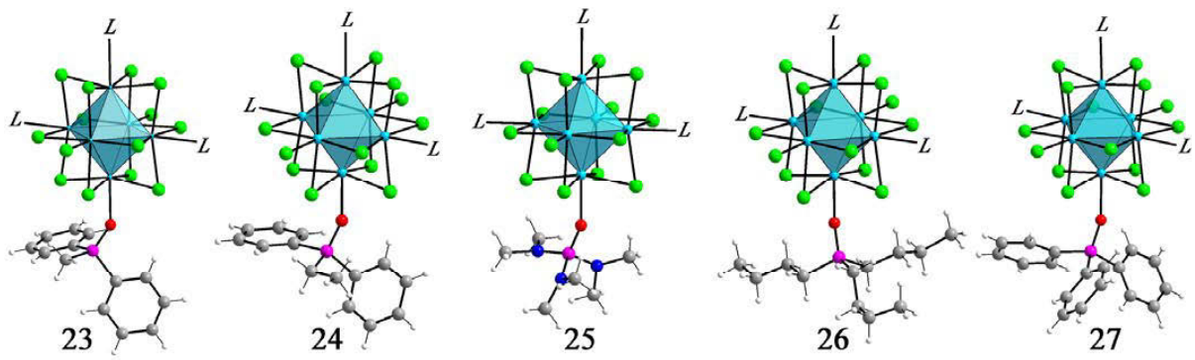


Abb. 25: Struktur der Phosphanoxid-koordinierten Cluster-Einheiten von **23**-**27**

In den Verbindungen **23**-**27** sind die Cluster-Einheiten durch Phosphanoxid-Liganden koordiniert und wurden durch die Umsetzung von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) in Acetonitril mit dem entsprechenden Liganden dargestellt (Schema 5 - **R2**, S. 24). Die bisher einzige veröffentlichte Phosphanoxid-funktionalisierte Niobcluster-Verbindung mit $[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$-Cluster-Kern ist das von Keplar und Field 1967 dargestellte $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4]$.[107] Die Synthese erfolgte damals durch Lösen der Präkursorverbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ in Ethanol und anschließendes Hinzufügen einer ethanolischen Triphenylphosphanoxid-Lösung. Im Jahr 2019 veröffentlichten wir die Kristallstruktur dieser Verbindung, die Kristallisation gelang durch die Umsetzung von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit Ph_3PO in Essigsäureanhydrid bei 60 °C.[214] Die hier vorgestellte Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4] \cdot 2.34$ MeCN (**27**) enthält dieselbe Cluster-Einheit, aber es handelt sich um eine andere räumliche Anordnung, in der zusätzlich drei co-kristalline Acetonitril-Moleküle vorliegen. Die Verfeinerung der Einkristallstruktur ergab eine Gesamtmenge von 2.34 MeCN-Molekülen pro Cluster-Einheit. Interessanterweise konnten Kristalle von **27** nur unmittelbar auf den Präkursor-Kristallen von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) gefunden werden. Auf der Gefäßwand bildeten sich Kristalle der literatur-bekannten Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4]$.[214] Nach einigen Tagen waren die Kristalle von **27** verschwunden und es lagen nur noch Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4]$ vor. Es wird vermutet, dass es zu einer Umwandlung der monoklin-primitiven Zelle von **27** in die monoklin-flächenzentrierte Zelle von

Tab. 3: Vergleich der Phosphanoxid-koordinierten Cluster-Einheiten **23**-**27**

L	$MePh_2PO$	$EtPh_2PO$	$(Me_2N)_3PO$	Bu_3PO	Ph_3PO	Ph_3PO
Verbindung	**23**	**24**	**25**	**26**	**27**	(Lit.)
RG	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$C2/m$
M(*L*) [g/mol]	216.22	230.25	179.20	218.18	278.29	278.29
V/Z [Å^3]	1645.7	1790.2	1561.9	1906	2160.9	2101
cokrist. LM*	0	0	2	0	3	0

* Anzahl Lösungsmittelpositionen pro Cluster-Einheit

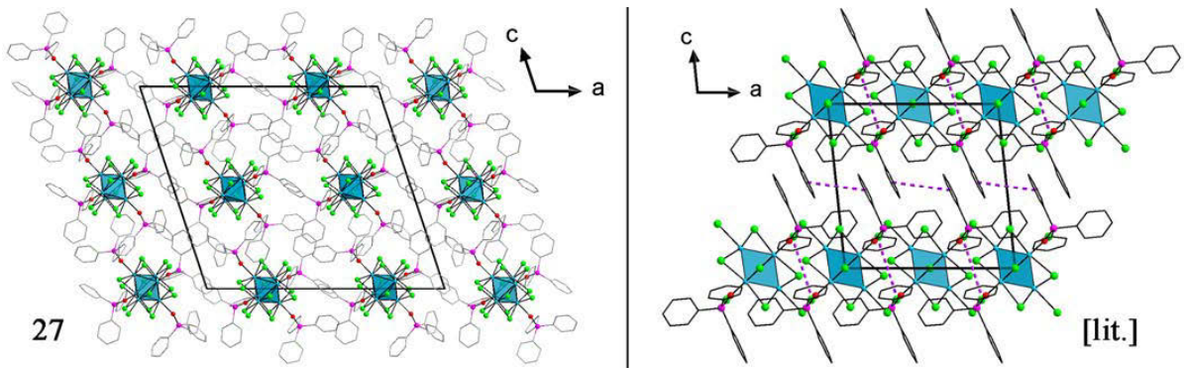


Abb. 26: Elementarzellen von $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4] \cdot 2.34$ MeCN (**27**) und $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4]$(Lit.) mit π-WW

$[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4]$ kommt. In Tab. 3 sind die Raumgruppen, die Molmassen der Liganden, das Zellvolumen pro Cluster-Einheit und die Anzahl der Lösungsmittel-Moleküle pro Cluster-Einheit der Verbindungen **23**-**27** und der literaturbekannten Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4]$[214] zusammengefasst. Keine der Verbindungen kristallisiert isotyp zu einer der anderen Phosphanoxid-funktionalisierten Niobcluster-Verbindungen. Die Trends entsprechen den Erwartungen. Mit zunehmender Ligandengröße steigt auch das Zellvolumen pro Cluster-Einheit an. Beim Übergang von $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4] \cdot 2.34$ MeCN (**27**) zu $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4]$ kommt es zur Entfernung der co-kristallinen Lösungsmittel-Moleküle, zur Änderung der Raumgruppe, zur Abnahme des Zellvolumens und zur Ausbildung von parallel-versetzten π-π-Wechselwirkungen. Diese treten in **27** nicht auf. In Abb. 26 sind die Elementarzellen von Verbindung **27** und der literaturbekannten Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4]$ abgebildet, die π-Wechselwirkungen sind als violett-gestrichelte Linien dargestellt. Aufgrund der auftretenden Symmetrieoperationen besitzen alle vier Ph_3PO-Liganden in $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4]$ dieselbe räumliche Umgebung. Jeder Ph_3PO-Ligand bildet zwei relativ starke parallel-versetzte π-WW mit Zentrum-Zentrum-Abständen von 3.89 Å und 4.47 Å zu den Phenylringen benachbarter Cluster-Einheiten aus. Daraus ergeben sich pro Cluster-Einheit insgesamt acht π-WW zu vier benachbarten Cluster-Einheiten. Diese Bindungssituation könnte die Stabilität der literaturbekannten Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4]$ und die Umwandlung von **27** erklären. In der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(MePh_2PO)_4]$ (**23**) findet man ebenfalls intermolekulare Wechselwirkungen (siehe Abb. 27). Es bilden sich parallel-versetzte π-π-Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen benachbarter Cluster-Einheiten (**1**). Dabei ordnen sich die übrigen Phenylringe des Neutralliganden so an, dass sich T-förmige CH-π-Wechselwirkungen mit einem Winkel von 78° ergeben (**2**). Das führt in **23** zu einer Kettenstruktur

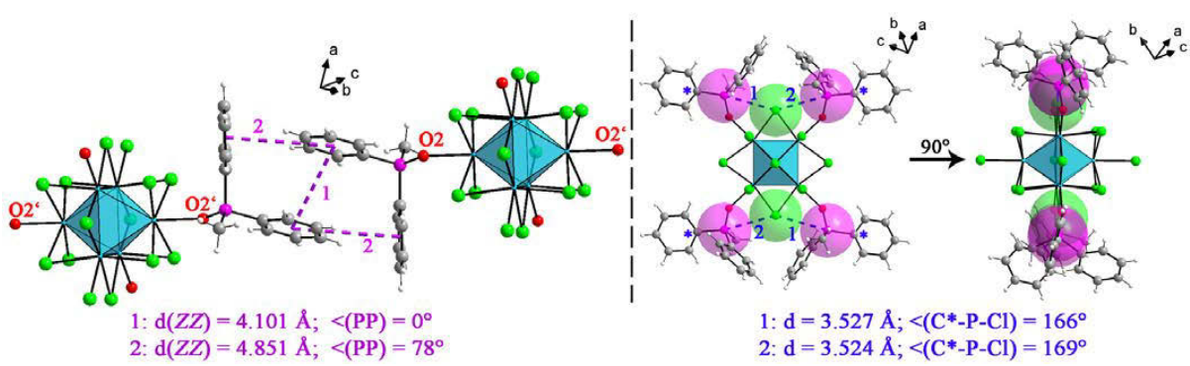


Abb. 27: π-Wechselwirkungen (links) und Pnikogenbrücken (rechts) in $[Nb_6Cl_{14}(MePh_2PO)_4]$ (**23**)

der Cluster-Einheiten. Zusätzlich kommt es zwischen den Phosphor-Atomen des Neutralliganden und den inneren Chlorido-Liganden derselben Cluster-Einheit zur Ausbildung von intramolekularen Pnikogenbrücken (**1** und **2**). Solche Brücken gehören zu den σ-Loch-Wechselwirkungen und werden in Kapitel 3.1.2.2.9 anhand der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Thz)_4] \cdot 2$ MeCN (**71**) und in Kapitel 3.1.3.2.3 näher erläutert. Die Wechselwirkungen führen dazu, dass in Verbindung **23** der Abstand der P- und Cl-Atome etwas kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von P und Cl (3.55 Å) ist.[221] Ein weiteres Indiz für das Auftreten attraktiven Wechselwirkungen zwischen den P- und Cl-Atomen zeigt sich anhand der Orientierung der P-Atome. Diese liegen mit den entsprechenden Cl-Liganden in einer Ebene (siehe Abb. 27 - rechts), in allen anderen Phosphanoxid-koordinierten Verbindungen ordnen sich die Atome auf Lücke, d.h. in einem möglichst großen Abstand zueinander, an und der P-Cl-Abstand ist deutlich größer als die Summe der van-der-Waals-Radien.

3.1.2.2.5 Niobcluster mit Arsenoxid-Liganden: $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3AsO)_4] \cdot 1.86$ MeCN (28)

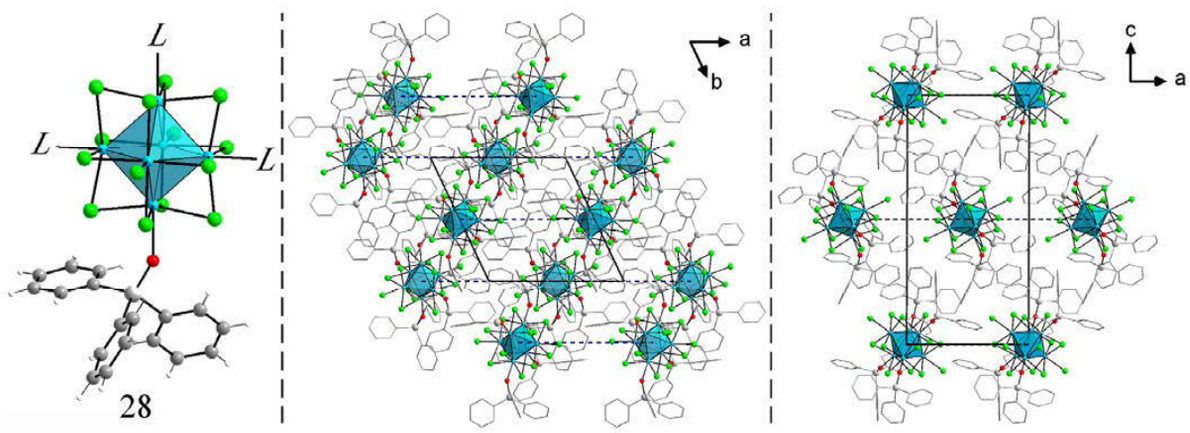


Abb. 28: Struktur der Cluster-Einheit von **28** (links) und Packungsbild von **28** mit, in blau gestrichelt dargestellten, kürzesten Clustermittelpunkt-Abständen von 13.55 Å (rechts)

Die Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3AsO)_4] \cdot 1.86$ MeCN (**28**) enthält zwei kristallografisch unabhängige Triphenylarsenoxid-koordinierte Niobcluster-Einheiten und drei co-kristalline Acetonitril-Positionen mit einer verfeinerten Gesamtbesetzung von 1.86 Molekülen pro Cluster-Einheit. In Abb. 28 (links) ist eine der beiden Cluster-Einheiten dargestellt. Die Synthese erfolgte durch die Umsetzung der Präkursorverbindung **7** mit Triphenylarsenoxid in einer Mischung aus Acetonitril und Toluol im Volumenverhältnis 4:1. Versuche der Darstellung von **28** in reinem Acetonitril führten bereits nach wenigen Stunden zur Bildung kleiner, sehr runder Kristalle, die aufgrund ihrer Große und Form nicht für die Strukturanalyse mittels Einkristalldiffraktometrie geeignet waren. Durch die Verwendung von Toluol als co-Solvens wurden nach wenigen Tage große braune, noch immer etwas rundliche Kristalle erhalten, die einkristallografisch analysiert werden konnten. Vermutlich wurde durch das Einbringen des unpolaren Toluols die Löslichkeit des Cluster-Präkursors verringert, was zu einer geringeren Kristallisationsgeschwindigkeit von **28** und in Folge dessen zur besseren Kristallinität führte. In der bereits zitierten Publikation von Keplar und Field von 1967[107] wurde auch die Synthese der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3AsO)_4]$ beschrieben, die Einkristallstruktur einer Verbindung mit Arsenoxid-koordinierter

Cluster-Einheit wurde bisher noch nicht veröffentlicht. Trotz der Phenylgruppen in Verbindung **28** treten keine parallel-versetzten π-π-Wechselwirkungen zwischen den Aromaten auf. Aufgrund des großen sterischen Raumbedarfs der Liganden und der Ausrichtung der kristallografisch unabhängigen Cluster-Einheiten zueinander ist **28** die hier vorgestellte Neutralcluster-Verbindung mit dem größten Abstand zwischen benachbarten Cluster-Einheiten (siehe Abb. 28 - rechts). Der Abstand zweier Clustermittelpunkte zueinander beträgt 13.55 Å. Zum Vergleich: in $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-ChiNO})_4] \cdot 0.4\ i\text{-ChiNO}$ (18) beträgt der Abstand 9.10 Å, in $[Nb_6Cl_{14}(THTO)_4]$ (**22**) 10.32 Å, und in $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4] \cdot 2.34$ MeCN (**27**) 13.15 Å. Interessanterweise ist das Zellvolumen pro Cluster-Einheit von $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3AsO)_4] \cdot 1.86$ MeCN (**28**) mit 2123 $Å^3$ etwas kleiner als das von $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4] \cdot 2.34$ MeCN (**27**) mit 2160 $Å^3$. Das lässt sich möglicherweise darauf zurückführen, dass in **28** zwei kristallografisch-unabhängige Lösungsmittel-Moleküle pro Cluster-Einheit und in **27** drei solcher Moleküle vorliegen.

3.1.2.2.6 Niobcluster mit Amid-Liganden (29-33)

$[Nb_6Cl_{14}(DMF)_4] \cdot 2$ DMF (29) und $[Nb_6Cl_{14}(BAA)_4]$ (30)

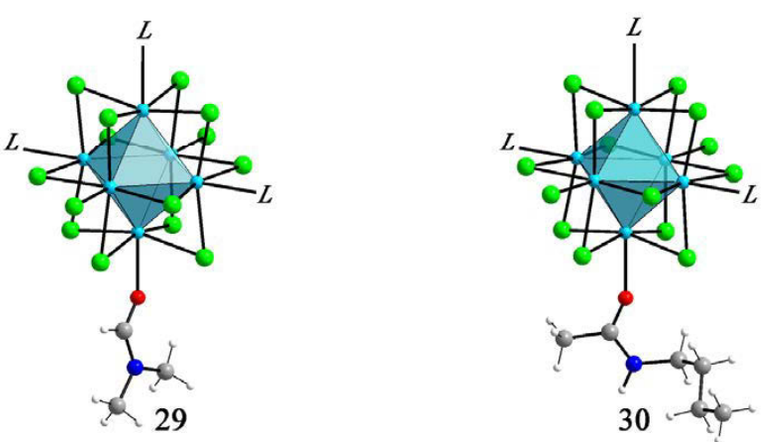
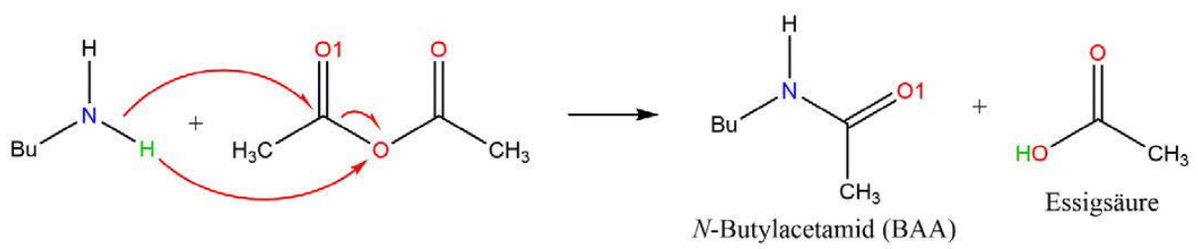


Abb. 29: Struktur der Cluster-Einheiten von **29**-**30**

Die Amid-koordinierten Niobcluster-Verbindungen **29** und **30** wurden auf unterschiedlichen Wegen synthetisiert. Beiden ist die Präkursorverbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) gemein, jedoch wurde Verbindung **29** durch Lösen von **7** in Dimethylformamid (DMF) (siehe Schema 5 - R1) und Verbindung **30** durch die Umsetzung von **7** in einer Mischung aus *n*-Butylamin (*n*-$BuNH_2$) und Essigsäureanhydrid



Schema 6: Synthese von N-Butylacetamid aus Essigsäureanhydrid und Butylamin

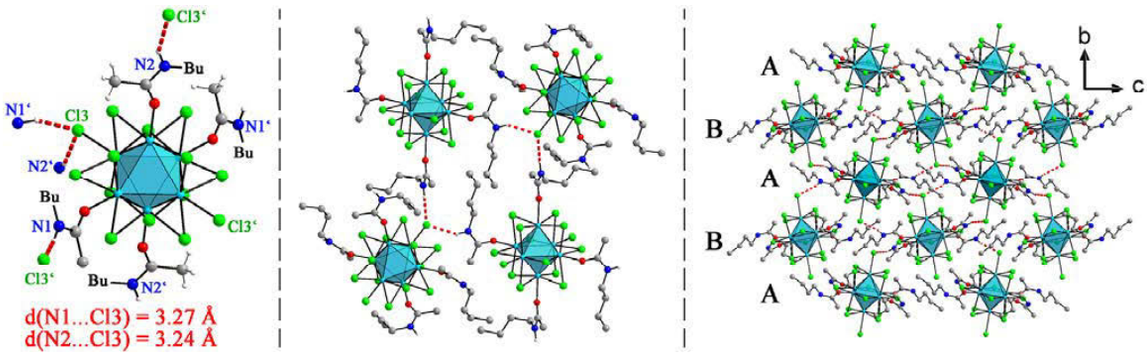


Abb. 30: Wasserstoffbrücken in $[Nb_6Cl_{14}(BAA)_4]$ (**30**) und der ABAB-Schichtfolge entlang der b-Achse

(Ac_2O) im Volumenverhältnis 2:1 erhalten. Somit erfolgte die Synthese von **29** durch eine einfache Ligandenaustauschreaktion mit dem Lösungsmittel, wohingegen der in **30** koordinierte Butylacetamid-Ligand (BAA) erst durch eine Reaktion von Ac_2O mit *n*-$BuNH_2$ unter Bildung von Essigsäure entstanden ist (siehe Schema 8). In beiden Verbindungen bilden sich im Festkörper Wasserstoffbrücken zwischen den sauren Protonen und Chlorido-Liganden aus. In $[Nb_6Cl_{14}(DMF)_4] \cdot 2$ DMF (**29**) bilden die $(ON)C_{sp2}$-H-Protonen zweier *trans*-ständiger DMF-Liganden gegabelte Wasserstoffbrücken intermolekular zu einem exo-Chlorid einer anderen Cluster-Einheit und intramolekular zu einem endo-Chlorid derselben Cluster-Einheit aus. Die vorliegenden C···Cl-Abstände von 3.429 Å (∠ 131°) für den Kontakt mit dem exo-Chlorid und 3.19 Å (∠ 118°) für die Bindung zum endo-Chlorid sind etwas kürzer als die von Steiner publizierten Donor-Akzeptor-Abstände zwischen $(NN)C_{sp2}$···Cl, die mit einem Durchschnittswert von 3.57 Å angegeben sind.[226] Literaturwerte für Wasserstoffbrücken zwischen $(ON)C_{sp2}$···Cl konnten nicht gefunden werden. Die in $[Nb_6Cl_{14}(BAA)_4]$ (**30**) auftretenden gegabelten Wasserstoffbrücken sind im Vergleich zu denen in **29** stärker gerichtet (∠ 147° und 151°) und führen zu einer sehr dicht gepackten Festkörperstruktur mit ABAB-Schichtfolge entlang der kristallografischen b-Achse. Zum besseren Verständnis der Bindungssituation ist in Abb. 30 (links) eine Cluster-Einheit von **29** mit den auftretenden Wasserstoffbrücken für je einen Symmetrie-unabhängigen Liganden dargestellt. Jedes exo-Chlorid Cl3 verbrückt zu je einem N1-Proton und einem N2-Proton einer benachbarten Cluster-Einheit (Abb. 30 - mittig). Im Festkörper ergeben sich dadurch, in Abb. 30 (rechts) dargestellte, nach rechts-geneigte Cluster-Einheiten (Schicht **A**) und nach links-geneigte Cluster-Einheiten (Schicht **B**). Entlang der kristallografischen b-Achse kommt es zu einer alternierenden

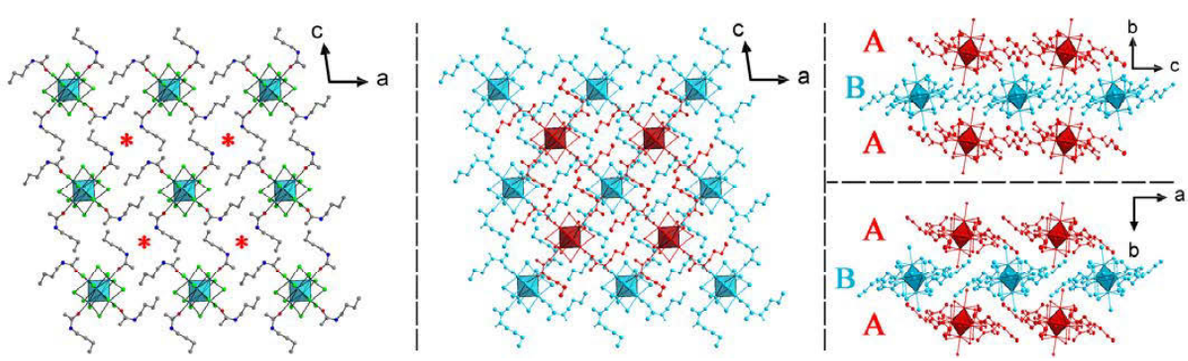


Abb. 31: B-Schicht und Hohlräume * (links), Auffüllung der Hohlräume durch A (mittig) und Schichtfolge mit Blickrichtung entlang der a-Achse (rechts oben) und der c-Achse (rechts unten) in **29**

Stapelung zwischen den Schichten **A** und **B** (Abb. 30 - rechts). Betrachtet man eine dieser (**B**-)Schichten, so erkennt man, dass sich die Liganden innerhalb der ac-Ebene so anordnen, dass zwischen je vier Cluster-Einheiten ein Hohlraum (*) entsteht (Abb. 31 - links). Fügt man eine **A**-Schicht hinzu, so zeigt sich, dass diese Hohlräume durch die exo-Chloride besetzt werden (Abb. 31 - mittig). Ähnliche Wasserstoffbrücken zwischen den sauren Protonen und Chlorido-Liganden, wie sie in den Amid-koordinierten Verbindungen **29** und **30** auftreten, werden auch in der Thioamid-funktionalisierten Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(TAA)_4] \cdot 2$ DCM (**85**) und in der Selenamid-funktionalisierten Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(DMSeH)_4] \cdot 3.7$ Aceton (**89**) beobachtet.

$[Nb_6Cl_{14}(DMI)_2(MeCN)_2] \cdot 2$ MeCN (31), $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_4] \cdot 2$ MeCN (32) und $[Nb_6Cl_{14}(DMPH)_4] \cdot 2$ MeCN (33)

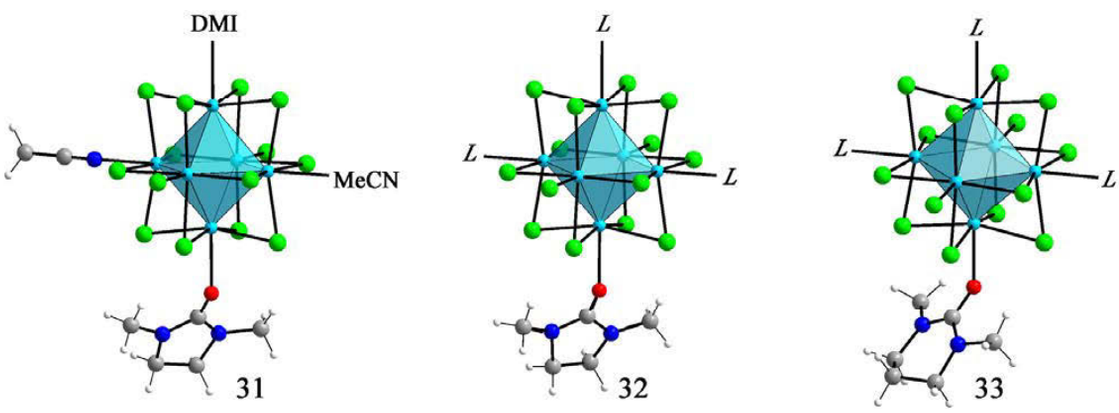


Abb. 32: Struktur der Cluster-Einheiten von **31**-**33** - es ist lediglich ein Neutralligand jeder Sorte abgebildet

Die Niobcluster-Verbindungen **31**-**33** sind durch cyclische Harnstoffderivate koordiniert. Die Synthese von **32** und **33** erfolgte nach Schema 5 - R2 (S. 24), Verbindung **31** wurde in Form weniger sehr kleiner Kristalle bei der Umsetzung von **7** in MeCN mit geringen Mengen 1,3-Dimethylimidazolidin-2-on (Cluster/Ligand-Verhältnis = 1:4) erhalten. Bei $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_2(MeCN)_2] \cdot 2$ MeCN (**31**) handelt es sich (nach Verbindung **5**) um die zweite tris-heteroleptische Niobcluster-Verbindung, die in dieser Arbeit vorgestellt wird. Es wird davon ausgegangen, dass **31** ein Übergangsprodukt bei der Synthese von **32** ist, da die Kristalle von **31** nach mehreren Tagen verschwunden waren und nur noch Kristalle von **32** gefunden werden konnten. Vergleicht man die Elementarzellen von **31** und **32** (Abb. 33 - links und mittig) so erkennt man, dass die Orientierung der Cluster-Einheiten in **31** bereits gut mit der Orientierung der Einheiten in **32** übereinstimmt (Ketten entlang der kristallografischen c-Achse), was die Vermutung bestärkt. Anders als bei den bereits vorgestellten Amid-koordinierten Cluster-Verbindungen **29** und **30** lässt sich die Anordnung der Cluster-Einheiten in den Verbindungen **31**-**33** nicht auf Wasserstoffbrücken zurückführen, da keine sauren Protonen vorhanden sind. Betrachtet man die in Abb. 33 dargestellten Elementarzellen, erkennt man, dass die Cluster-Einheiten aller drei Verbindungen Ketten bilden, in denen sich die Liganden parallel-versetzt zueinander anordnen. Wie bereits in 3.1.2.2.1 bei der Diskussion der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(THF)_4] \cdot$ THF (**15**) erwähnt, werden Stapel-Wechselwirkungen nicht ausschließlich zwischen aromatischen Systemen beobachtet, sondern

sie scheinen eine generelle Wechselwirkung cyclischer Moleküle zu sein. Im Abschnitt „3.1.3.2.2.2: Parallel-versetzte Stapel-Wechselwirkung bei nicht-aromatischen Heterocyclen“ wird dieses Thema ausführlicher diskutiert. Dass es in den Verbindungen **31**-**33** zu Wechselwirkungen zwischen den Liganden benachbarter Cluster-Einheiten kommt, lassen die Abstände und Offset-Winkel der Liganden-Zentren vermuten. In **31** ergibt sich ein Abstand von 4.39 Å und eine Versetzung von 34.8°, in **32** sind es 4.86 Å und 30.2° und in **33** sind die Zentren der Liganden in einem Abstand von 5.57 Å mit einem Winkel von 57.4° versetzt (Abb. 33 - gestrichelte violette Bindungen). Die Werte von **31** und **32** stimmen gut mit den π-Wechselwirkungswerten überein, die bei Niobcluster-Verbindungen mit Azin-Liganden beobachtet werden (Kapitel 3.1.2.2.7).

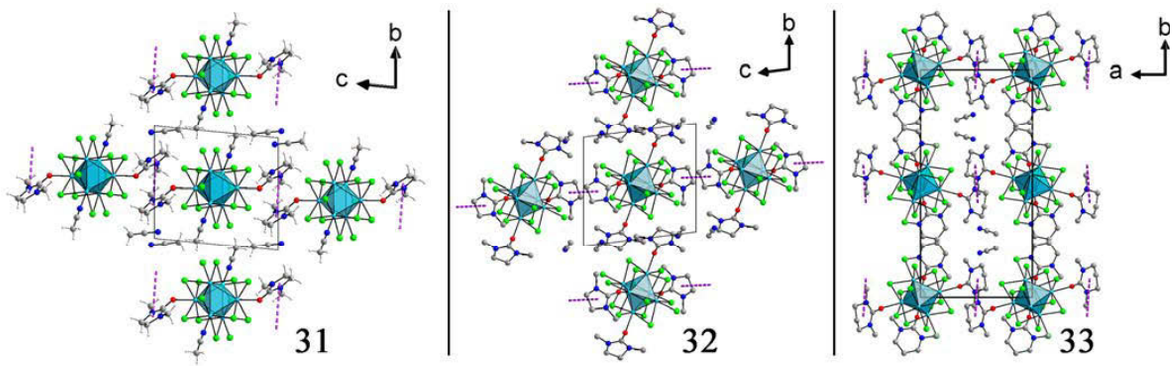


Abb. 33: Elementarzellen und π-Wechselwirkungen in den Verbindungen **31**–**33**

3.1.2.2.7 Niobcluster mit Azin-Liganden (34-53)

Die Azin-koordinierten Niobcluster-Verbindungen stellen die größte Gruppe neuer Neutralcluster-Verbindungen in dieser Arbeit dar. Insgesamt konnten 21 Niobcluster mit koordiniertem Azin-Liganden einkristallografisch charakterisiert werden. In der Fachliteratur wurden bisher keine Kristallstrukturen von Azin-koordinierten neutralen Niobcluster-Verbindungen berichtet, die Synthese von Niobclustern mit Pyridin, 4-Methyl-Pyridin, 4-Benzylpyridin und Pyridin-4-CN als Liganden wurde bereits beschrieben.[107,147] In den meisten der hier vorgestellten Verbindungen **34-53** werden starke π-Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Azin-Liganden verschiedener Cluster-Einheiten ausgebildet. Wenn nicht anders angegeben, handelt es sich dabei um parallel-versetzte π-π-WW, in denen die Liganden einen Winkel von 0° zueinander einnehmen. Zur besseren Verständlichkeit werden die Azin-koordinierten Cluster-Strukturen in vier Abschnitten diskutiert. Zunächst werden die Verbindungen, die durch Methyl-, Amino- bzw. Dimethylamino-substituierte Pyridin-Liganden koordiniert sind, behandelt. Es folgt die Diskussion der Verbindungen mit aromatisch-substituierten Pyridin-Liganden. Im dritten Abschnitt werden Verbindungen mit Pyridin-Liganden, die durch elektronenziehende Gruppen substituiert sind, behandelt und im letzten Abschnitt werden die vier Niobcluster-Verbindungen diskutiert, die durch 3-Halogenid-Pyridin-Liganden funktionalisiert sind.

$[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pyr})_4]$ (34), $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Pyr})_4]$ (35), $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}NH_2\text{-Pyr})_4] \cdot 2.12$ MeCN (36), $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-}NH_2\text{-Pyr})_4] \cdot 4$ MeCN (37), $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-DMA-Pyr})_4] \cdot 4$ Aceton (38) und $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-DMA-Pyr})_4] \cdot 8$ MeCN (39)

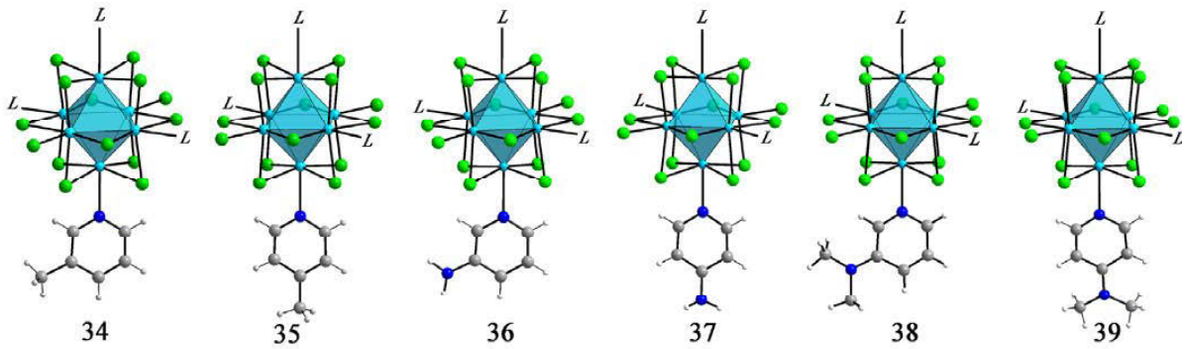


Abb. 34: Struktur der Cluster-Einheiten von **34**-**39**

Die Verbindungen **34-37** und **39** wurden durch die Umsetzung von **7** mit dem entsprechenden Azin in Acetonitril dargestellt, analog Schema 5 - R2 (S. 24). Lediglich **38** konnte auf diese Weise nicht kristallisiert werden. Die Synthese dieser Verbindung erfolgte durch die Umsetzung von **8** mit 3-Dimethylaminopyridin (3-DMA-Pyr) in Aceton (ähnlich Schema 5 - R4). In allen Verbindungen, außer in $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-}NH_2\text{-Pyr})_4] \cdot 4$ MeCN (**37**), bilden sich π-Wechselwirkungen zwischen den Cluster-Einheiten. In **37** sind alle sauren Protonen über Wasserstoffbrücken verbrückt, wie in Abb. 496 (S. 501) dargestellt. Durch diese Wasserstoffbrücken ist eine Anordnung der Cluster-Einheiten unter Ausbildung von parallel-versetzten oder T-förmigen π-Wechselwirkungen scheinbar nicht möglich. Anders ist es bei Verbindung **36**. Hier bilden zwei Neutralliganden starke H-Brücken aus, die anderen beiden Neutralliganden ordnen sich parallel-versetzt zueinander an (siehe 5.5.22 - S. 500). In Abb. 35 sind die parallel-versetzten π-π-WW der Verbindungen **34**, **36** und **38** dargestellt. Die Verbindungen $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pyr})_4]$ (**34**) und $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}NH_2\text{-Pyr})_4] \cdot 2.12$ MeCN (**36**) sind isotyp, sie besitzen ähnliche Zellparameter, aufgrund der Protonen in **36** liegen dort jedoch zusätzliche co-kristalline MeCN-Moleküle vor. Die Ähnlichkeit der Verbindungen ist auch in Abb. 35 (links und mittig) zu erkennen. Jede Cluster-Einheit von **34** und **36** bildet zweidimensional mit allen vier neutralen Liganden π-WW zu benachbarten Einheiten aus. Dieses zweidimensionale Netzwerk (A) wurde bereits in

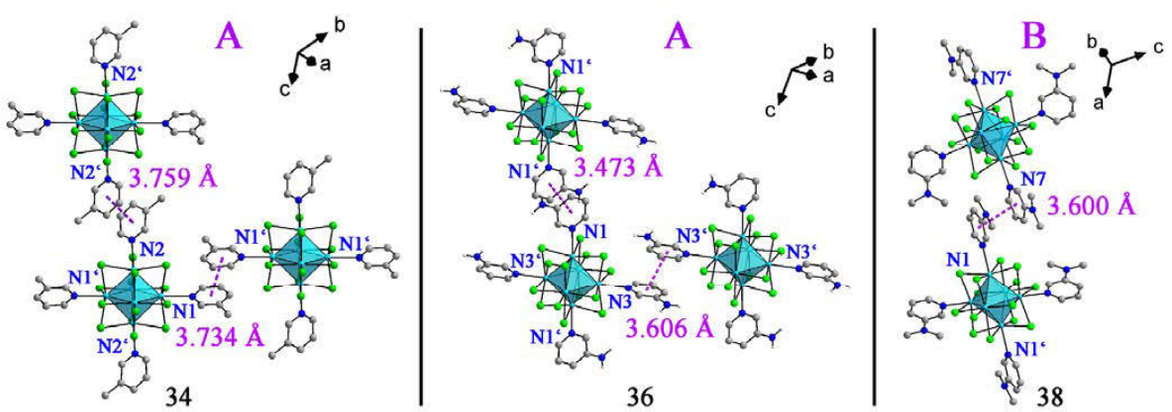


Abb. 35: π-Wechselwirkungen in **34** (links), in **36** (mittig) und in **38** (rechts), in **34** und **36** bindet jede Cluster-Einheit zu vier benachbarten Clustern über je eine π-WW (2D-Muster A), in **38** jede Cluster-Einheit zu zwei benachbarten Einheiten mit je zwei π-WW (1D-Muster B)

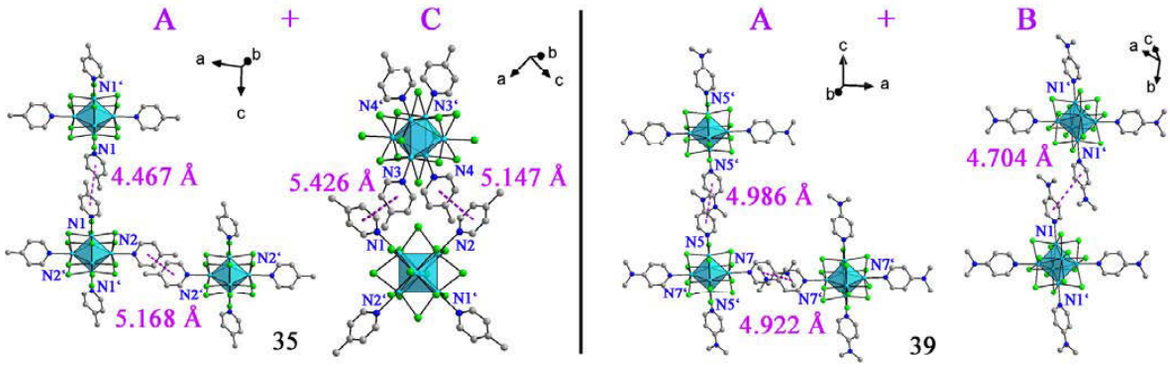


Abb. 36: π-Wechselwirkungen in **35** (links) und in **39** (rechts): In beiden Verbindungen liegen zwei Symmetrie-unabhängige Cluster-Einheiten vor, in **35** bildet die erste Einheit Netz **A** und die zweite Einheit verknüpft über zwei T-förmige π-WW mit der ersten Einheit zur Kette **C**, in **39** bildet die erste Einheit ebenfalls Netz **A** und die zweite Einheit verknüpft mit symmetrieerzeugten Einheiten zur Kette **B**

Verbindung **18** beobachtet (siehe Abb. 21 - S. 29). In Verbindung **38** liegen ebenfalls meta-substituierte Pyridin-Liganden vor, jedoch kommt es aufgrund des größeren räumlichen Bedarfs der Me_2N-Substituenten nicht zu einer isotypen Struktur. In **38** liegen zwei kristallografisch-unabhängige Cluster-Einheiten vor, die alternierend über zwei π-WW miteinander verknüpft sind. Solche Ketten (**B**) wurden bereits in **6** beobachtet (siehe Abb. 12 - S. 20). Interessant wird es, wenn man sich die Festkörperstrukturen der Verbindungen **35** und **39** anschaut. Hier sind die Cluster-Einheiten durch para-substituierte Pyridin-Liganden koordiniert. Zunächst fällt auf, dass in beiden Verbindungen jeweils zwei Symmetrie-unabhängige Cluster-Einheiten vorliegen und die π-WW-Distanzen abnehmen. Diese Abnahme erscheint plausibel, da es bei kürzeren Distanzen zu Abstoßungen zwischen den Substituenten der Liganden und den inneren Chlorido-Liganden der benachbarten Cluster-Einheit kommen würde. In beiden Verbindungen bildet eine der Symm.-unabh. Cluster-Einheiten durch π-Wechselwirkungen ein zweidimensionales Netzwerk **A** (siehe Abb. 36). In $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Pyr})_4]$ (**35**) ordnet sich die zweite Symmetrie-unabhängige Cluster-Einheit so an, dass jede dieser Einheiten vier T-förmige π-WW ($\angle = 81°$ und 88°) zu zwei anderen Symmetrie-unabhängigen Cluster-Einheiten ausbildet (Netzwerk **C**). So eine Verknüpfung wurde bereits bei der Verbindung **21** beobachtet (Abb. 23 - S. 30). In **39** formt die zweite Cluster-Einheit Ketten **B** (siehe Abb. **36** - rechts). Das bedeutet in Verbindung **39** (*L* = 4-DMA-Pyr) bildet eine Symmetrie-unabhängige Cluster-Einheit genau die Netzwerkstruktur, die auch in **34** (*L* = 3-Me-Pyr) vorliegt (**A**) und die zweite Symmetrie-unabhängige Cluster-Einheit

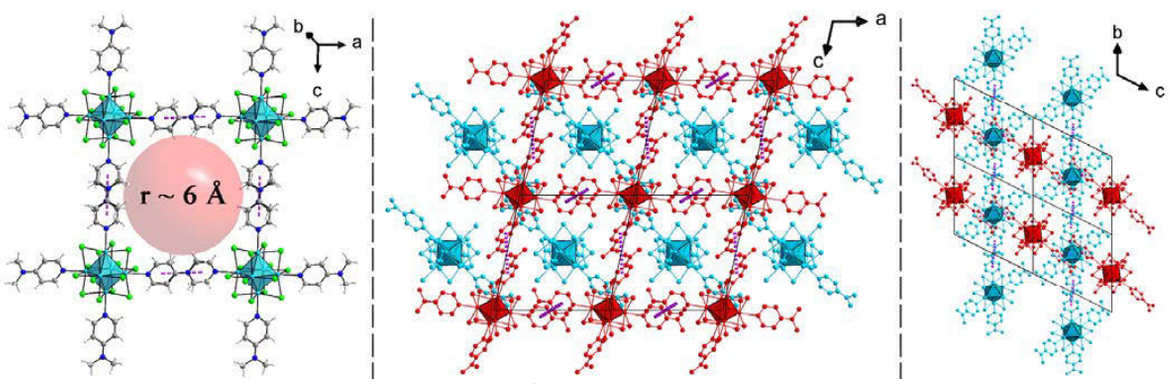


Abb. 37: Poren in **39** und Porenfüllung durch H-verbrückte Clusterketten **B**

bildet die Netzwerkstruktur, die in **38** (*L* = 3-DMA-Pyr) gebildet wird (**B**). In Abb. 37 (links) sieht man, dass sich die Poren zwischen dem Netz (**A**) aufgrund der sperrigeren Liganden so vergrößern, dass ein Hohlraum mit einem Radius von ungefähr 6 Å entsteht. Dieser Platz ist groß genug, dass sich die Cluster-Ketten **B** einlagern können. In Abb. 37 (mittig und rechts) sieht man, dass das Netz **A** in der ac-Ebene liegt (in rot dargestellt) und die Ketten **B** (in blau dargestellt) entlang der kristallografischen b-Achse genau durch die Poren von **A** verlaufen.

$[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4]$ · 1.56 MeCN (Nadeln) (40a), $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4]$ · 6 MeCN (Blöcke) (40b), $[Nb_6Cl_{14}(3,3'\text{-Bipyr})_4]$ (41), $[Nb_6Cl_{14}(4,4'\text{-Bipyr})_4]$ · 2 MeCN (42), $[Nb_6Cl_{14}(EDP)_4]$ · 4 MeCN (43), $[Nb_6Cl_{14}(TMDP)_4]$ · 2 MeCN (44) und $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-Chi})_4]$ · 0.71 MeCN · Tol (45)

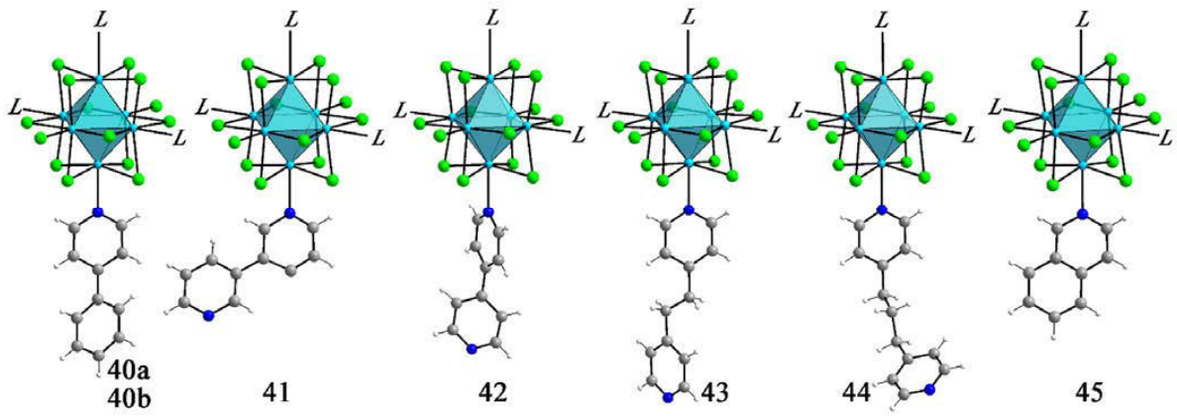


Abb. 38: Struktur der Cluster-Einheiten von **40a-45**

Die Verbindungen **40a-45** wurden nach Schema 5 - R2 (S. 24) dargestellt. Zur Verbesserung der Kristallinität wurde bei der Synthese von **45** ein Lösungsmittelgemisch aus MeCN/Toluol im Volumenverhältnis 4:1 verwendet. Bei der Umsetzung von **7** mit 4-Phenyl-Pyridin in MeCN kristallisieren bereits nach wenigen Stunden nadelförmige Kristalle von **40a**. Nach mehreren Tagen sind außerdem blockartige Kristalle von **40b** zu erkennen. Ein Bild der verschiedenen Kristalle ist auf S. 258 (Abb. 222) dargestellt. Die Verbindungen enthalten dieselben Cluster-Einheiten und unterscheiden sich hinsichtlich der Anzahl co-kristalliner Lösungsmittel-Moleküle und der Anzahl kristallografisch-unabhängiger Cluster-Einheiten. In **40a** liegen zwei kr.-unabh. Cluster-Einheiten (Raumgruppe $P2_1/n$) und in **40b** liegen drei solcher Einheiten (Raumgruppe $P\bar{1}$) vor. In **40a** wird ein ausgedehntes π-WW-Netzwerk gebildet, in dem sich die Liganden der Cluster-Einheiten parallel-versetzt zueinander anordnen, in **40b** liegen die Einheiten weniger geordnet zueinander vor. Es wird vermutet, dass sich Verbindung **40a** zunächst aufgrund der hohen Konzentration an 4-Phenyl-Pyridin-Molekülen bildet, dann mit abnehmender Ligandenkonzentration und dem damit gestiegenen Verhältnis MeCN zu 4-Phenyl-Pyridin erfolgt vermehrt die Bildung von **40b**. Außerdem liegt in **40b**, trotz der größeren Anzahl an co-kristallinen Lösungsmittel-Molekülen, ein kleineres Volumen/Cluster-Verhältnis (1485 $Å^3$) im Vergleich zu **40a** (1582 $Å^3$) vor. Das bedeutet **40b** besitzt die größere Packungsdichte. Das Phänomen der kinetisch kontrollierten Bildung verschiedener Verbindungen in einem Kristallisationsansatz wurde auch bei den Neutralcluster-Verbindungen **27** und der literaturbekannten

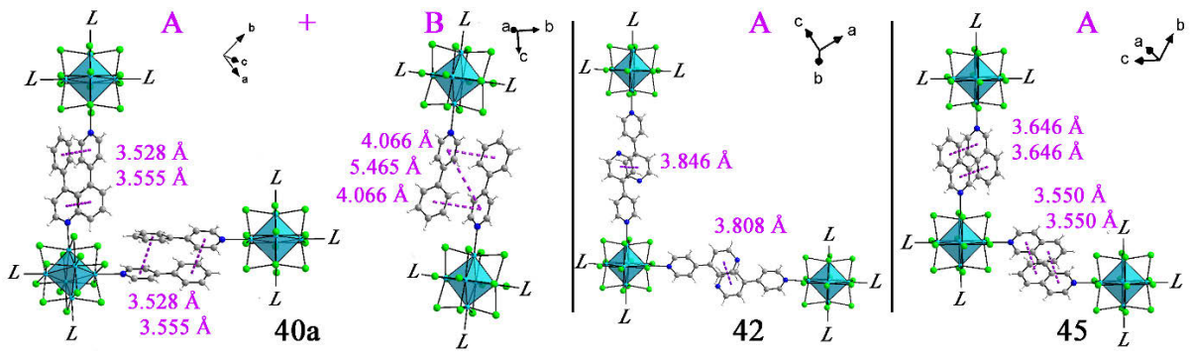


Abb. 39: π-Wechselwirkungen in **40a** (links), in **42** (mittig) und in **45** (rechts): In **40a** liegen zwei Symmetrie-unabhängige Cluster-Einheiten vor, die erste Einheit bildet Netz A und die zweite Einheit verknüpft zu einer Kette B, in **39** liegen lediglich Verknüpfungen zu Netz A vor

Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4]$[214] (3.1.2.2.4) bei **67a** und **67b** (3.1.2.2.9), sowie bei den Cluster-Kation-Verbindungen **110a** und **110b** (3.3.2.1.3) beobachtet. Aufgrund der starken parallel-versetzten π-π-WW soll in diesem Abschnitt lediglich auf die Struktur von **40a** eingegangen werden, die einzigen auftretenden interatomaren WW in **40b** sind in Abb**.** 501 (S. 504) abgebildet. In Abb. 39 sind die π-WW der Verbindungen **40a**, **42** und **45** dargestellt. In allen drei Verbindungen wird ein zweidimensionales Netzwerk **A** geformt, in dem jede Cluster-Einheit über alle vier Neutralliganden π-WW mit benachbarten Cluster-Einheiten eingeht. Die Abstände der Aromatenmittelpunkte sind relativ klein, was auf eine starke Wechselwirkung zwischen den parallel-versetzten Pyridin-Ringen schließen lässt. Die zweiten kr.-unabh. Cluster-Einheiten in **40a** sind zu Ketten (**B**) vernetzt. Wie in den Verbindungen **35** und **39** verlaufen diese durch die Poren des Netzwerks **A**. Vergleicht man die Netzwerke **A** von **40a** und **42** (Abb. 39 - links und mittig), so erkennt man, dass die Poren des Netzes von **42** größer sind. Trotzdem kommt in dieser Verbindung nicht zur Bildung von Cluster-Ketten (**B**), die diese Hohlräume auffüllen. Stattdessen ordnet sich die nächste Schicht des Netzes genau in die entstandenen Lücken, was zu einer sehr dichten Clusterpackung im Festkörper von **42** führt. Trotz ähnlich großer Liganden und nahezu gleicher Anzahl an co-kristallinen Lösungsmittel-Molekülen ergibt sich für **40a** ein Volumen pro Cluster-Einheit (V/C) von 1581 $Å^3$ und für **42** ein V/C von 1397 $Å^3$. Fasst man die bisherigen Beobachtungen zusammen, lässt sich sagen, dass bei Pyridin-koordinierten Niobcluster-Verbindungen mit kleinen Substituenten am Pyridin-Ring die Bildung von zweidimensionalen Netzwerken **A** (wie in **34**, **36** und **45**) häufig beobachtet wird. Nimmt der sterische Anspruch des Substituenten zu, nimmt auch die Porengröße von **A** zu (aufgrund der Abstoßung mit der benachbarten Cluster-Einheit). Das führt dazu, dass in der Verbindung vermehrt zwei kr.-unabh. Cluster-Einheiten vorliegen, von denen eine ein Netzwerk **A** bildet und die zweite Ketten **B** formt, die durch die Poren von **A** reichen (wie in **35**, **39** und **40a**). Es ist zu vermuten, dass das gleichzeitige Vorliegen von **A** und **B** in einer Verbindung besonders mit Liganden funktioniert, die an der para-Position substituiert sind und einen wenig sperrigen Substituenten enthalten, da die entstehenden Ketten **B** kleiner, bezogen auf den Kettendurchmesser, sind und damit besser durch die Poren passen. Entsprechend werden bei Verbindung **41** die Netzwerke **A** und **B** gebildet, in **45** liegt nur **A** vor. Werden die Poren des Netzwerks **A** so groß, wie es in **42** der Fall ist, führt das wiederum dazu, dass nur eine kr.-unabh. Cluster-Einheit in der Verbindung vorliegt und

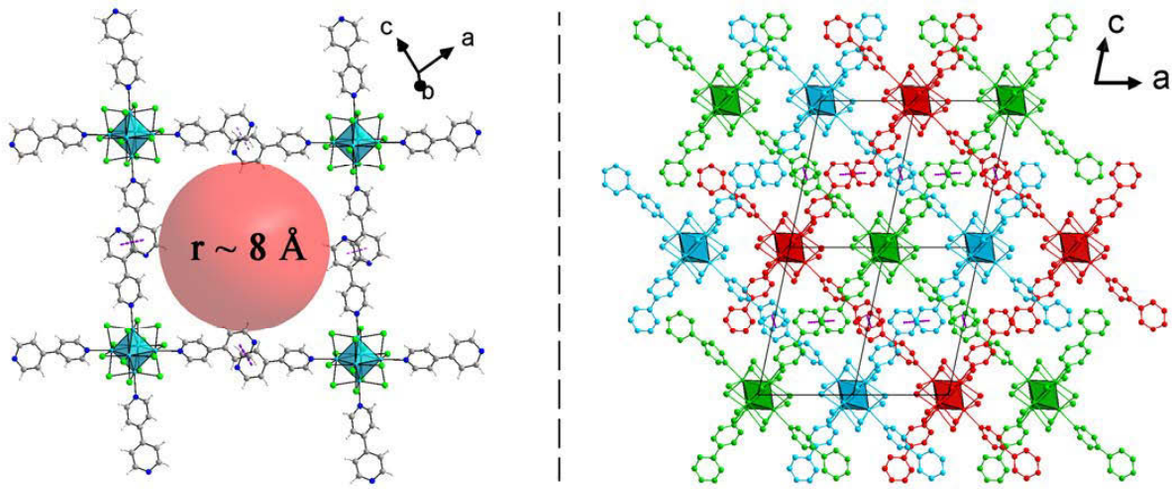


Abb. 40: π-WW in **42**: Hohlraum in Muster **A** (links), und Porenfüllung durch zwei weitere Schichten **A** (rechts)

die Hohlräume durch die darüber und darunter liegenden Schichten von **A** aufgefüllt werden (siehe Abb. 40). Dieses Auffüllen der z.B. roten Netzporen in Abb. 40 durch benachbarte grüne und blaue Netze wird auch bei den Wasserstoff-verbrückten Netzwerk-Verbindungen **93** und **94** beobachtet (siehe Abb. 104 - S. 116). Vergrößert man die Substituenten weiter, wie in den Verbindungen **43** und **44**, kommt es nicht mehr zur Bildung der Netzstruktur **A**, sondern zur Bildung ungeordneterer Strukturen, in denen die Ausbildung möglichst kurzer π-WW angestrebt wird. Für die Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(TMDP)_4] \cdot 2$ MeCN (**44**) sind die vorliegenden π-Wechselwirkungen in Abb. 41 dargestellt. In der Verbindung liegt nur eine kristallografisch-unabhängige Cluster-Einheit vor, zwischen den Cluster-Einheiten werden zwei kristallografisch-unabhängige parallel-versetzte π-WW ausgebildet (Abb. 41 - links und mittig), wodurch jede Cluster-Einheit mit vier benachbarten Einheiten verbunden ist (rechts). Zu Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(3,3'\text{-Bipyr})_4]$ (**41**) kann aufgrund der Fehlordnung aller neutralen Liganden keine Aussage über auftretende π-Wechselwirkungen getroffen werden.

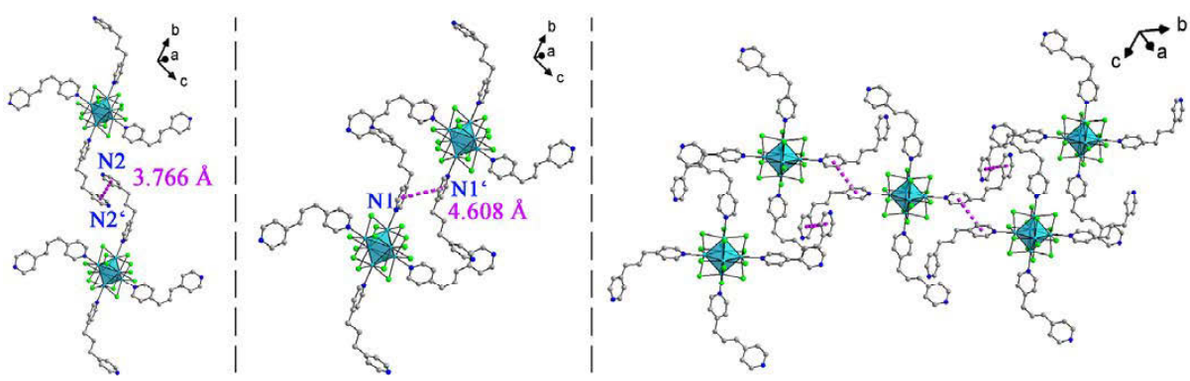


Abb. 41: π-Wechselwirkungen in der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(TMDP)_4] \cdot$ LM (**44**)

$[Nb_6Cl_{14}(s\text{-Nic})_4] \cdot 1.23$ MeCN (46), $[Nb_6Cl_{14}(DMNA)_4] \cdot 2.28$ MeCN (47), $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}Ald)_4] \cdot$ Pyz (48) und $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}CN)_{2.9}(MeCN)_{1.1}] \cdot 1.44$ MeCN (49)

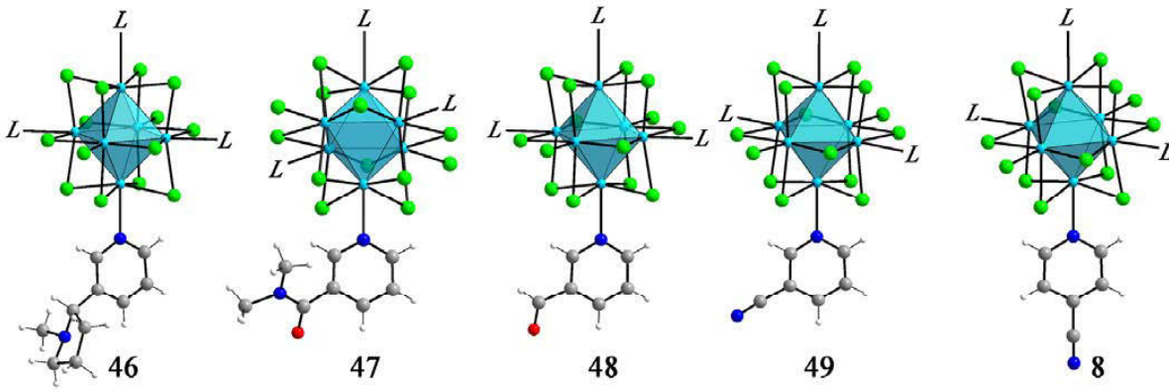


Abb. 42: Struktur der Cluster-Einheiten von **46**-**49** und **8**

Die Verbindungen **46-48** wurden durch die Umsetzung von **7** mit dem entsprechenden Azin in Acetonitril dargestellt (Schema 5 - R2, S. 24). Verbindung **49** wurde durch die Umsetzung von **8** mit Pyridin-3-Carbonitril (Pyr-3-CN) in Acetonitril synthetisiert. Alle Verbindungen sind über den Pyridin-Stickstoff an den Cluster-Kern koordiniert. Außerdem kommt es in Verbindung **49** zur Mischbesetzung einer kr.-unabh. Ligandenposition durch Pyr-3-CN und MeCN im Verhältnis 45:55. Im Gegensatz zu allen anderen Azin-koordinierten Niobcluster-Verbindungen kommt es in den Verbindungen **46** und **47** weder zur Ausbildung von H-Brücken, noch zur Bildung von parallel-versetzten oder T-förmigen π-WW. Außerdem liegen die Substituenten des Pyridin-Rings in beiden Verbindungen in mehreren kristallografischen Lagen vor. Trotz der Abwesenheit intermolekularer Wechselwirkungen erfolgte die Kristallisation von **46** und **47** innerhalb weniger Tage, in hoher Ausbeute und führte zu sehr interessanten Festkörperstrukturen. Im Vergleich zu den anderen Verbindungen kristallisieren **46** und **47** in höhersymmetrischen Raumgruppen und besitzen relativ große Elementarzellen (**46**: $R\bar{3}$, $V = 15036$ Å^3, $Z = 9$; **47**: $P4_2/ncm$, $V = 6781$ Å^3, $Z = 4$). In Abb. 43 (links) sind die beiden kristallografischen Lagen der fehlgeordneten Neutralliganden in **46** dargestellt. Die Verfeinerung der beiden Split-Lagen ergab eine Besetzung der Hauptlage von 58 % und der Nebenlage von 42 % (Atome rot-gelb eingefärbt dargestellt). Da das Vorliegen einer bestimmten Lage nicht systematisch ist, wurde in Abb. 43 (mittig) die Elementarzelle für $[Nb_6Cl_{14}(s\text{-Nic})_4] \cdot 1.23$ MeCN (**46**) mit vollbesetzter

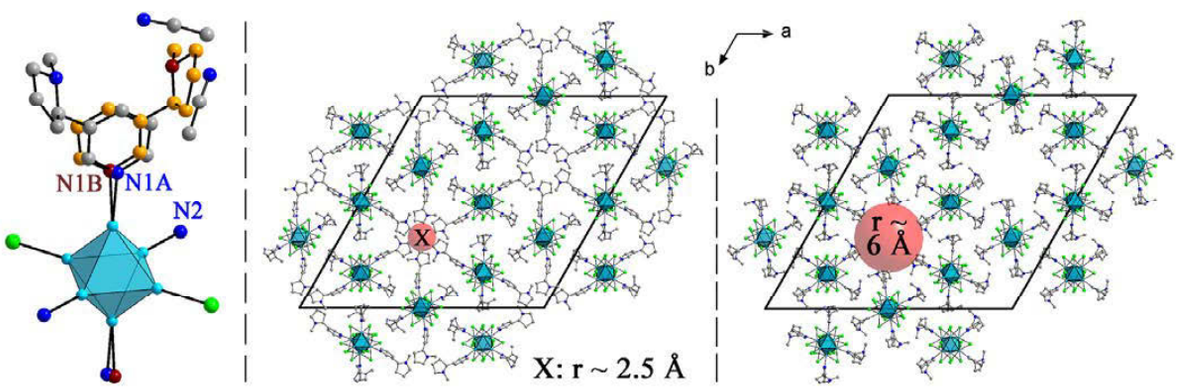


Abb. 43: Ligandenfehlordnung in **46**, dabei sind die Atome der Nebenlage gelb-rot eingefärbt (links) und Elementarzelle der Hauptlage (mittig) und der Nebenlage (rechts) von **46**

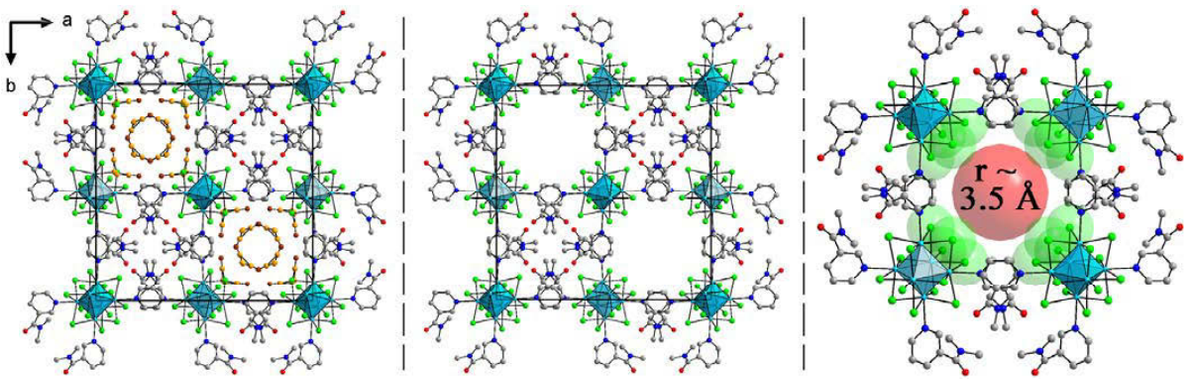


Abb. 44: Zellansicht mit eingefärbten LM (links) und ohne LM (mittig), sowie eine Pore (rechts) in **47**

Hauptlage und auf der rechten Seite mit vollbesetzter Nebenlage dargestellt. In der Abbildung sind die co-kristallinen Lösungsmittel-Moleküle nicht abgebildet und man erkennt, dass sich auf den Inversionszentren Hohlräume ergeben (in rot dargestellt). Für die Zelle, in der nur die Liganden-Hauptlage an den Cluster-Einheiten vorliegt, ergeben sich relativ kleine Poren mit einem Radius von ungefähr 2.5 Å, bei vollständig vorliegender Nebenlage ergeben sich zwischen den Cluster-Einheiten Poren mit r ~ 6 Å. Aufgrund der statistischen Besetzung der Ligandenpositionen durch Haupt- und Nebenlage ist davon auszugehen, dass die reale Porengröße zwischen diesen beiden Werten liegt. In $[Nb_6Cl_{14}(DMNA)_4] \cdot 2.28$ MeCN (**47**) bildet sich ebenfalls eine Festkörperstruktur, in der große Hohlräume zwischen den Cluster-Einheiten vorliegen. Hier haben die auf zwei Lagen, mit einem Besetzungsverhältnis von 55:45, fehlgeordneten Neutralliganden keinen Einfluss auf die Größe der Poren. Da sich die Positionen der beiden Lagen auch kaum unterscheiden, wird **47** im Folgenden nur mit Hauptlage diskutiert. In Abb. 44 (links) ist die Elementarzelle von **47** mit den co-kristallinen MeCN-Molekülen (rot-gelb eingefärbt) dargestellt, das Bild in der Mitte zeigt die Elementarzelle ohne das Lösungsmittel. Im rechten Bild ist eine Pore mit einem Radius von 3.5 Å abgebildet. Im Rahmen einer Masterarbeit soll **47**, hinsichtlich der Stabilität nach dem Entfernen des Lösungsmittels untersucht und das Adsorptionsverhalten der Poren ermittelt werden. In den Verbindungen **48**, **49** und $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 3.6$ Pyr-4-CN (**8**) sind π-Wechselwirkungen zwischen den Liganden benachbarter Cluster-Einheiten vorhanden. Dabei bildet **48** ein zweidimensionales Netzwerk (**A**) aus, wie es bereits bei $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}Me\text{-}Pyr)_4]$ (**34**) diskutiert wurde. Die Verbindungen **49** und **8** verbrücken lediglich eindimensional, was zu Cluster-Ketten (**B**) führt, wie sie bei $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}DMA\text{-}Pyr)_4] \cdot 4$ Aceton (**38**) vorliegen. In Abb. 45 sind die π-Wechselwirkungen in **48**, **49** und **8** dargestellt. Aufgrund der relativ großen Aromaten-Abstände in **49** und **8** stellt sich die Frage bis zu welcher Distanz eine attraktive π-WW zwischen den Liganden tatsächlich stattfindet und ab wann die parallel-versetzte Anordnung von Liganden lediglich auf die periodische Wiederholung der Elementarzelle im Kristall zurückzuführen ist. Die Bindungsverhältnisse in **49** lassen vermuten, dass es bei einem Aromaten-Abstand von etwa 5.5 Å noch zu π-WW zwischen den Liganden benachbarter Cluster-Einheiten kommt. Denn bei einer isolierten Cluster-Einheit mit der Formel $[Nb_6Cl_{14}L_4]$, in der keine intermolekularen Wechselwirkungen auftreten, würde man erwarten, dass die vier

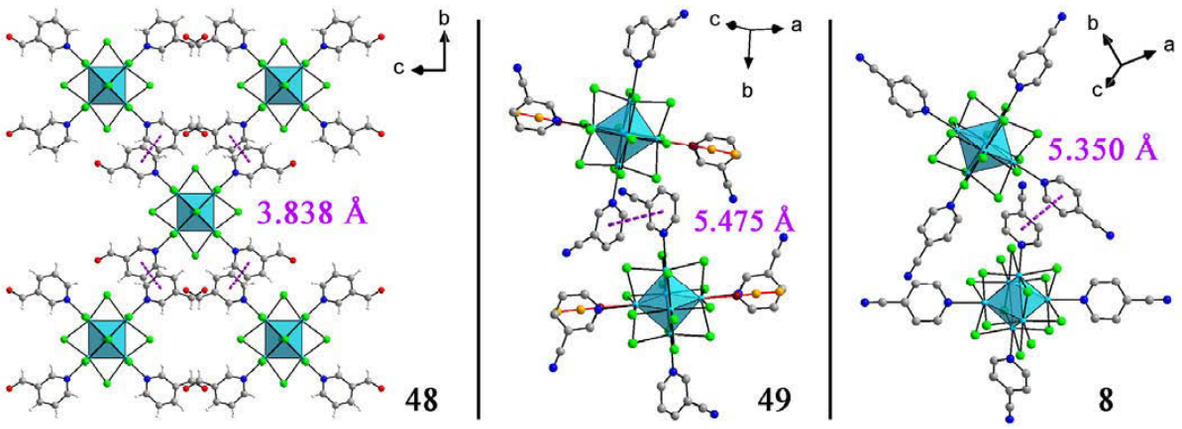


Abb. 45: π-Wechselwirkungen in **48** (links), in **49** (mittig) und in **8** (rechts), zur Verdeutlichung der Mischbesetzung in **49** sind die MeCN-Liganden gelb-rot-eingefärbt dargestellt

Neutralliganden *L* alle gleich stark an den Cluster-Kern gebunden sind. Entsprechend würde man bei solchen Verbindungen eine Mischbesetzung mit dem Lösungsmittel auch auf allen vier Positionen erwarten. In Verbindung **49** tritt die Mischbesetzung jedoch nur auf zwei der vier Neutralliganden-Positionen auf. Die beiden Positionen, die π-WW zu benachbarten Einheiten ausbilden, sind vollständig durch Pyr-3-CN-Liganden besetzt, die beiden Positionen, die keine π-WW ausbilden, sind durch MeCN- und Pyr-3-CN-Liganden mischbesetzt (siehe Abb. 45 - mittig). Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit alle parallel-versetzten WW bis zu einem Aromaten-Abstand von 5.5 Å diskutiert. Somit lassen sich auch in Verbindung **8** schwache parallel-versetzte π-WW feststellen (siehe Abb. 45 - rechts).

$[Nb_6Cl_{14}(3\text{-F-Pyr})_4] \cdot 1.51\ CH_2Cl_2$ (50), $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Cl-Pyr})_4] \cdot$ 3-Cl-Pyr (51), $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Br-Pyr})_4] \cdot 1.49$ MeCN (52) und $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-I-Pyr})_4] \cdot 2.97\ CH_2Cl_2$ (53)

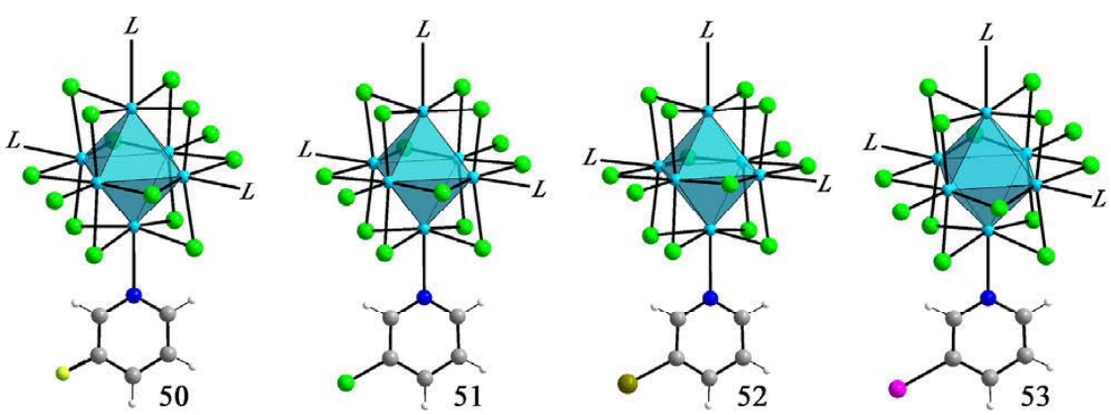


Abb. 46: Struktur der Cluster-Einheiten von **50**-**53**

Die Cluster-Verbindungen **50-53** wurden durch die Umsetzung der Präkursorverbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 3.6$ Pyr-4-CN (**8**) mit dem entsprechenden Pyridin-3-Halogenid-Liganden dargestellt. Dabei wurde die Reaktionen von **50** und **53** in Dichlormethan durchgeführt, bei der Synthese von **51** und **52** wurde Acetonitril als Lösungsmittel verwendet. Die Liganden bestehen aus einem Pyridin-Ring, an dem in meta-Position ein Halogen-Atom substituiert ist. In der Reihenfolge **50-53** nimmt die Größe des Halogen-Atoms stetig zu, entsprechend nimmt auch der sterische Anspruch des

Liganden zu und damit die Fähigkeit zur Bildung möglichst kurzer parallel-versetzter π-π-Wechselwirkungen ab. Die Struktur der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-F-Pyr})_4] \cdot 1.51\ CH_2Cl_2$ (**50**) ist isotyp zu denen in **34** (*L* = 3-Me-Pyr) und **36** (*L* = 3-NH_2-Pyr), was aufgrund der ähnlichen Atomgrößen von F und C bzw. N wenig überraschend ist. Vergleicht man die Zellparameter der Verbindungen **50-53** miteinander (siehe 5.4, S. 376-379), so fällt auf, dass sich die Werte für **50-52** ähneln und die der Verbindung **53** (*L* = 3-I-Pyr) sich stark von denen der anderen Verbindungen unterscheiden. In den Verbindungen **50-52** bildet jede Cluster-Einheit vier π-π-Wechselwirkungen zu benachbarten Cluster-Einheiten aus, wodurch ein zweidimensionales Netz **A** erzeugt wird (siehe Abb. 47). In den Poren dieser Netze befinden sich die co-kristallinen Moleküle. Zu Vergleichszwecken wird die Aromaten-Distanz von 5.950 Å in **51** hier als π-WW diskutiert, auch wenn in der im Anhang aufgeführten π-WW-Übersicht (siehe 5.1.5.2) nur Wechselwirkungen bis 5.5 Å angegeben sind. Interessanterweise stimmen die Anordnungen der vernetzten Cluster-Einheiten und die Zellparameter von **50** (*L* = 3-F-Pyr) und **52** (*L* = 3-Br-Pyr) besser überein, als sie es mit der Struktur und den Werten von **51** (*L* = 3-Cl-Pyr) tun. So werden die Aromaten-Distanzen von **50** zu **51** zunächst größer und nehmen dann für **52** wieder ab. Eine gleichmäßige Zunahme wäre zu erwarten gewesen. Wie in Abb. 47 (mittig) dargestellt, liegen zwischen den Liganden in **51** relativ große Abstände von 5.950 Å vor. Betrachtet man nun die Darstellung in Abb. 48 (links), so sind diese Wechselwirkungen mit **2** gekennzeichnet. Jeder dieser Liganden bildet jedoch noch eine weitere π-WW mit dem co-kristallinen 3-Cl-Pyr-Liganden aus, die kürzer als **2** ist. So ergeben sich für die Wechselwirkungen **3** und **4** Abstände von 3.839 Å und 5.563 Å, wobei die beiden Aromaten jedoch keine parallel-versetzte Anordnung, sondern einen Winkel von 18°, zueinander einnehmen. Solche nicht-parallelen π-WW sind seltener als die Parallelen, wurden in der von Hunter durchgeführten systematischen Untersuchung jedoch auch berichtet.[224] Es wird angenommen, dass vor allem die Ausbildung der Wechselwirkung **3** dazu führt, dass **2** geschwächt wird und die Netzstruktur von **51** so sehr von denen in **50** und **52** abweicht. Wie bereits eingangs in diesem Unterabschnitt berichtet, unterscheidet sich die Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-I-Pyr})_4] \cdot 2.97\ CH_2Cl_2$ (**53**) signifikant von denen der anderen drei Verbindungen. Zum einen liegen in **53** zwei kristallografisch-unabhängige Cluster-Einheiten vor und außerdem treten keine π-Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Liganden auf. Da auch keine sauren Protonen in der Verbindung enthalten sind, wurde zunächst angenommen,

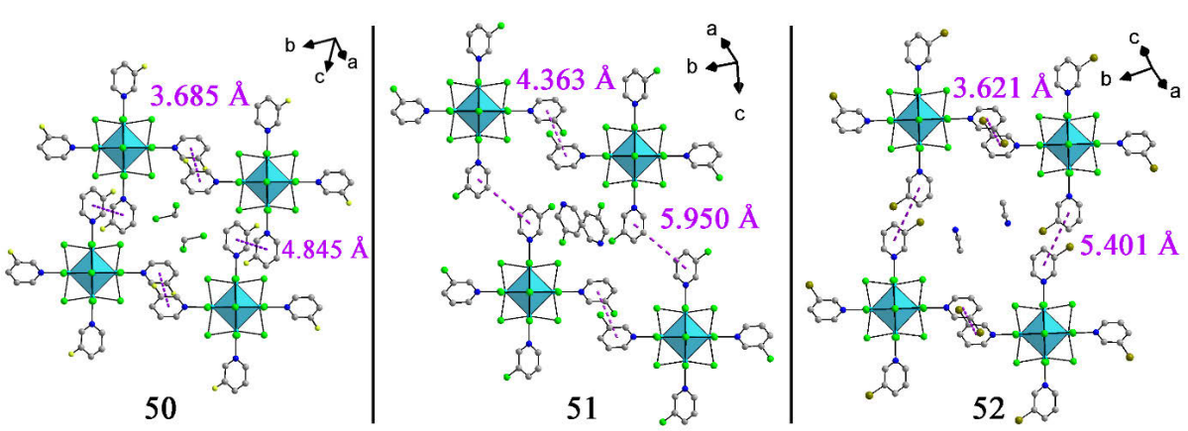


Abb. 47: π-Wechselwirkungen und co-kristalline Moleküle in den Verbindungen **50-52**

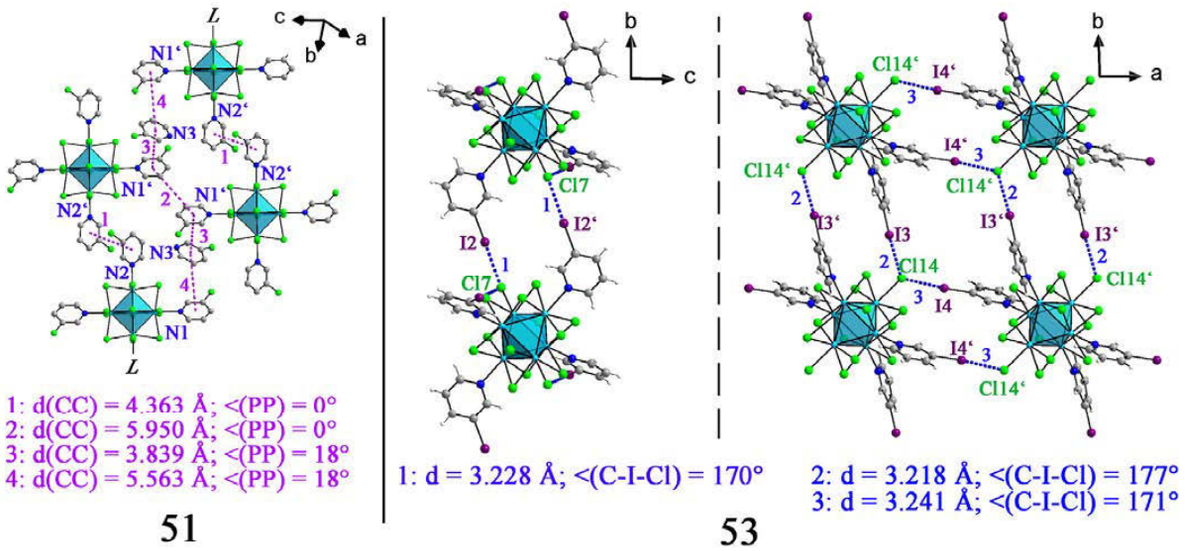


Abb. 48: π-WW mit dem co-kristallinen 3-Cl-Pyr-Molekülen in **51** (links) und Kontakte zwischen Cl und I in **53** (rechts)

dass keine interatomaren Wechselwirkungen vorliegen und sich die Cluster-Einheiten so anordnen, dass eine möglichst dichte Packung gebildet wird (ähnlich wie bei Verbindung **40b**). Überraschenderweise erfolgt die Anordnung der Cluster-Einheiten im Festkörper nicht ungeordnet, es bildeten sich Ketten und Netze zwischen den jeweils Symmetrie-abhängigen Cluster-Einheiten (siehe Abb. 48 mittig und rechts). Die Abstände und die Winkel, die die Iod-Atome der Liganden und die exo-Chloride benachbarter Cluster-Einheiten zueinander einnehmen, lassen eine Wechselwirkung im Sinne von Halogenbrücken vermuten. Halogenbrücken, mit XB abgekürzt, sind nicht-kovalente Wechselwirkungen, in denen ein Halogen-Atom als Elektronenakzeptor auftritt. Die erste Erwähnung solcher Interaktionen erfolgte bereits im 19. Jahrhundert,[227] jedoch wurden solche Donor-Akzeptor-Komplexe erst in den letzten 20 Jahren intensiver untersucht.[228] Analog zu Wasserstoffbrücken können XBs als *D*···*X*-*Y*-Wechselwirkungen aufgefasst werden. Dabei ist *X* ein elektrophiles Halogen-Atom (Lewis-Säure und XB-Donor), *Y* ein Kohlenstoff-, Stickstoff- oder Halogen-Atom und *D* ein Elektronenpaar-Donor (Lewis-Base und XB-Akzeptor). In organischen Halogenverbindungen (wie z.B. 3-Iod-Pyridin) ist die Elektronendichte um die Halogen-Atome anisotrop verteilt, der Bereich, der dem kovalent-gebundenen Kohlenstoff-Atom nicht zugewandt ist, besitzt ein positives elektrostatisches Potential. Dieser Bereich wird auch als σ-Loch bezeichnet. Dieses σ-Loch richtet ein freies Elektronenpaar von *D* aus, welches sich *X* nähert. Das positive Potential steigt mit zunehmender Polarisierbarkeit des Halogen-Atoms von Fluor zu Iod und mit zunehmender Stärke des elektronenziehenden Effekts der Nachbargruppe an. Aus diesem Grund wurden Halogenbrücken vor allem an Iod- und Bromperfluor-Kohlenwasserstoffen mit harten Elektronenpaardonatonen untersucht. Neben XBs wurde in den letzten Jahren auch von Chalkogen-, Pnikogen-, und Tetrelbrücken berichtet.[229–231] Charakteristisch für Halogenbrücken ist, dass der *X*···*D*-Abstand kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien ist und sie sehr gerichtet sind. Die in **53** vorliegenden Abstände zwischen Iod und Chlor **1-3** sind mit 3.228 Å, 3.218 Å und 3.241 Å um einiges kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von Iod und Chlor (3.96 Å).[221] Auch die C-I···Cl-Winkel von 170°, 171° und

177° deuten auf eine Wechselwirkung zwischen den beiden Halogen-Atomen hin. In einer Untersuchung von Dehnicke et al. zu Halogenbrücken in Verbindungen mit zentrosymmetrischen $[Cl\cdots I\text{-}C_6F_4\text{-}I\cdots Cl]^{2-}$-Dianionen wurden Abstände von 3.09 Å, 3.28 Å und 3.02 Å gefunden.[232] Es handelt sich bei dem Elektronen-Donor in **53** jedoch um eine neutrale Komplexverbindung, wodurch die Elektronendichte am Cl-Atom geringer und die sterische Hinderung zwischen Halogenbrücken-Donor und -Akzeptor größer ist. Dadurch erscheinen die etwas längeren Bindungsabstände im Vergleich zur Literaturquelle plausibel. Im Anschluss an diese Untersuchungen wurde auch eine Verbindung mit 4-Iod-Pyridin-Liganden synthetisiert, die jedoch aus zeitlichen Gründen nicht in diese Arbeit mit aufgenommen wurde. Auch dort treten starke Halogenbrücken zwischen den Iod-Atomen und den Chlorido-Liganden anderer Cluster-Einheiten auf. Die Beschreibung dieser Verbindung soll in einer geplanten Publikation zum Thema Halogenbrücken in Niobcluster-Verbindungen erfolgen.

3.1.2.2.8 Niobcluster mit Diazin-Liganden (54-59)

$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ MeCN$ (54), $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ AsPh_3$ (55), $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2$ Chi (56), $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot Pyz$ (57), $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_{2.7}(MeCN)_{1.3}] \cdot 2\ MeCN$ (58) und $[Nb_6Cl_{14}(Pdz)_4] \cdot 2.5\ MeCN$ (59)

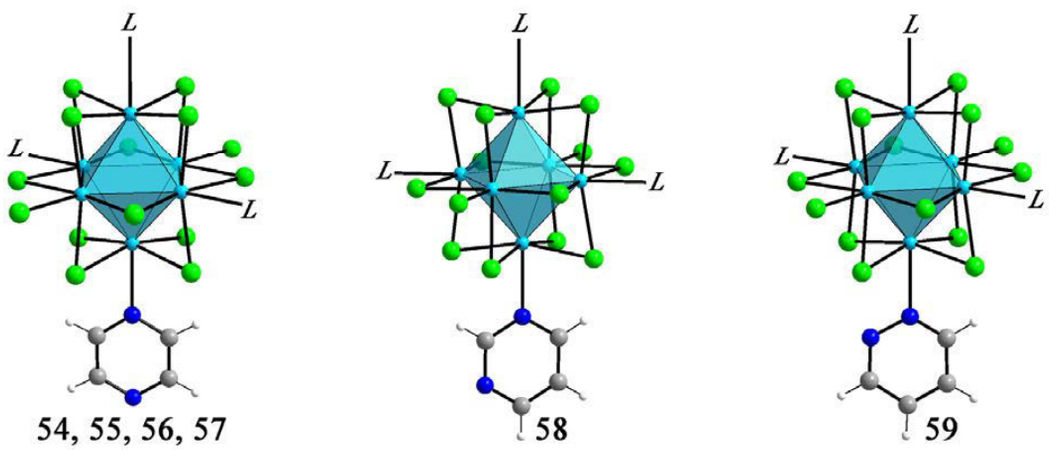


Abb. 49: Struktur der Diazin-koordinierten Cluster-Einheiten von **54-59**

Die Cluster-Einheiten in den Verbindungen **54-59** sind durch die drei verschiedenen Diazin-Isomere koordiniert. Dabei enthalten die Verbindungen **54-57** die Neutralcluster-Einheit $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$ und unterscheiden sich nur hinsichtlich der Art der co-kristallinen Moleküle. Das Vorliegen eines zusätzlichen Stickstoff-Atoms im aromatischen Ring in den Diazinen im Vergleich zum Pyridin führt zu einer Abnahme des Dipolmoments in der Reihenfolge Pyridin > Pyridazin > Pyrimidin > Pyrazin. Auch wenn im Pyrazin-Molekül aufgrund der 1,4-Stellung der Stickstoff-Atome kein Dipolmoment vorliegt, bildet sich durch die Koordination an ein Metallzentrum ein schwaches Dipolmoment im Aromaten aus. Da große Dipolmomente die Ausbildung von π-π-WW begünstigen, kann davon ausgegangen werden, dass auch die Stärke der vorliegenden π-π-WW in dieser Reihenfolge abnimmt. Diese Annahme kann mit Verweis auf die bereits diskutierten Verbindungen

$[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_4] \cdot 2.5\ CH_2Cl_2$ (**6**) und $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) bestätigt werden (siehe 3.1.2.1.2). Bei Verbindung **7** zeigte sich, dass anstelle von π-π-WW, die Ausbildung von „Lone-Pair-π-Wechselwirkungen" erfolgte. Die hier vorgestellten Pyrazin-koordinierten Verbindungen sind bei der Reaktion von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) mit verschiedenen Molekülen entstanden, wobei die eigentliche Koordination dieser Moleküle geplant war. Es kristallisierte jedoch die Präkursor-Cluster-Einheit in einer neuen Verbindung. Einschließlich der Verbindungen **7** und **90** liegen in dieser Arbeit die Kristalldaten von sechs unterschiedlichen Verbindungen mit der $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$-Cluster-Einheit vor. Anhand dieser sechs Verbindungen soll in Kapitel 3.1.3.1.1 ermittelt werden, in welchem Maße die intramolekularen Bindungen in ein und derselben Cluster-Einheit variieren können. Dieses Wissen ist wichtig, um bewerten zu können, welche Bindungsunterschiede zwischen verschiedenen Cluster-Einheiten diskutabel sind. Trotz der Abwesenheit von sauren Protonen und dem Vorliegen eines geringen Dipolmomentes im Liganden lassen sich in einigen der Pyrazin-koordinierten Cluster-Verbindungen Wasserstoffbrücken und π-Wechselwirkungen finden. In Verbindung **54** bildet einer der kristallografisch-unabhängigen Pyrazin-Liganden eine parallel-versetzte π-π-WW zu benachbarten Einheiten aus (d_{ZZ} = 5.234 Å). In **55** liegen keine π-π-WW zwischen den Einheiten vor und in **56** kommt es zu einer nicht parallelen π-π-WW zwischen einem Liganden und dem co-kristallinen Chinolin-Molekül (d_{ZZ} = 3.529 Å; $<_{PP}$ = 7°). In Verbindung **57** liegt eine parallel-versetzte π-π-WW zwischen den Liganden vor (d_{ZZ} = 4.129 Å) und in **7** und **90** treten keine parallel-versetzten π-π-Wechselwirkungen auf. Das bedeutet, anders als bei den Azin-koordinierten Niobcluster-Verbindungen, in denen jede Cluster-Einheit meist vier π-π-WW ausbildet, kommt es bei den Pyrazin-koordinierten Clustern nur zu maximal zwei parallel-versetzten π-π-WW pro Cluster-Einheit, deren Abstände und damit auch Wechselwirkungsenergien deutlich geringer als bei den Azinen sind. Da die π-π-WW aufgrund des geringen Dipolmomentes abgeschwächt sind, ist der Einfluss anderer intermolekularer Wechselwirkungen in den Pyrazin-koordinierten Verbindungen zu beobachten. In **54** kommt es zur Ausbildung kurzer Abstände **1** (3.424 Å) zwischen den Pyrazin-Liganden und den inneren Chlorido-Liganden benachbarter Cluster-Einheiten (Abb. 50 - links). Dabei sind die Abstände etwas kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von Cl und C, die etwa 3.45 Å beträgt.[221] In der Literatur wurden Lone-Pair-π-Abstände von durchschnittlich 3.371 Å zwischen Pyrazin und organischen Chloriden berichtet.[220] Interessanterweise sind an diesen Wechselwirkungen in **7** nur die Pyrazin-Liganden beteiligt, die keine π-π-WW ausbilden, weshalb vermutet wird, dass die „Lone-Pair-π-Wechselwirkungen" (siehe auch 3.1.2.1.2) für diese Liganden energetisch günstiger sind. Die Anordnung erfolgt so, dass jede Cluster-Einheit insgesamt vier dieser Kontakte mit insgesamt zwei benachbarten Cluster-Einheiten eingeht, wodurch es zu einer eindimensionalen Stapelung von Einheiten kommt (Abb. 50 - links). Zwischen dem koordinierten N-Atom, dem Aromatenmittelpunkt Z und dem Chlorido-Liganden ergibt sich ein Winkel $<_{N\text{-}Z\text{-}Cl}$ von 82°. In der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ AsPh_3$ (**55**) ordnen sich die Arsen-Atome mit einem N-*Z*-As-Winkel von 91° und einem Abstand von 3.855 Å genau über den Aromatenmittelpunkt eines Pyrazin-

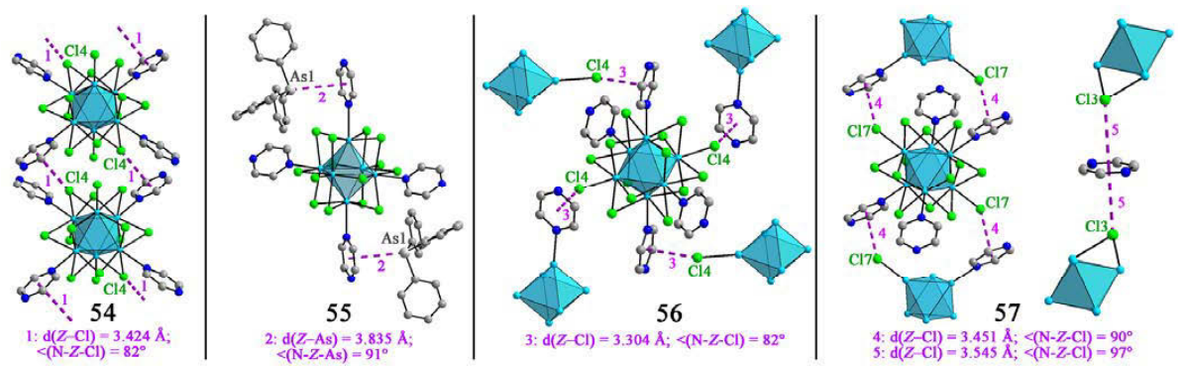


Abb. 50: Lone-Pair-π-Wechselwirkungen in den Pyrazin-koordinierten Verbindungen **54-57**

Liganden an (**2**) (siehe Abb. 50). Obwohl die Summe der Radien von As und C mit 3.55 Å deutlich kleiner als der Abstand ist, wird aufgrund der idealen Anordnung über dem Aromatenmittelpunkt von einer Wechselwirkung ausgegangen. Sehr starke Lp-π-Wechselwirkungen bilden sich in Verbindung **56** aus (**3**). Dabei ergibt sich zwischen den exo-Chloriden und den Aromatenmittelpunkten eines kristallografisch-unabhängigen Pyrazin-Liganden ein Abstand von 3.304 Å, der N-Z-Cl-Winkel beträgt 82° (siehe Abb. 50 - dritte von links). In jeder Cluster-Einheit sind zwei Pyrazin-Liganden und beide exo-Chloride an diesen Kontakten beteiligt, sodass pro Einheit vier Lone-Pair-π-WW (**3**) zu insgesamt vier benachbarten Cluster-Einheiten ausgebildet werden. In Verbindung **57** bildet ebenfalls jede Cluster-Einheit vier kurze Aromaten-Cl-Kontakte (**4**) mit Abständen von 3.451 Å und einem idealen N-*Z*-Cl-Winkel von 90° aus. Diese vier Kontakte zu benachbarten Cluster-Einheiten ergeben sich durch zwei Pyz-Liganden und zwei exo-Chloride pro Cluster-Einheit. Jedoch treten in Verbindung **57**, anders als in **56**, jeweils zwei Kontakte zwischen benachbarten Cluster-Einheiten auf, wodurch sich eine eindimensionale Stapelung der Einheiten ergibt. Zusätzlich liegt das co-kristalline Pyrazin-Molekül genau zwischen den endo-Chloriden zweier Cluster-Einheiten, sodass sich ein Aromaten-Cl-Abstand von 3.545 Å und ein N-*Z*-Cl-Winkel von 97° ergibt (**5**) (siehe Abb. 50 - rechts). Zusätzlich zum Vorliegen dieser Kontakte, die die Ausbildung von Lone-Pair-π-Wechselwirkungen vermuten lassen, kommt es in den Verbindungen **55-57** zu einer weiteren Art schwacher intermolekularer Wechselwirkungen. Wie in Abb. 51 dargestellt, ordnen sich die Pyrazin-Liganden (und das co-kristalline Pyrazin-Molekül in **57**) so an, dass sich C-H···N-Wasserstoffbrücken-Dimere zwischen je zwei Pyrazinen ergeben.[233] Wasserstoffbrücken mit C-Donatoren sind nicht besonders stark und werden meist nur bei Verbindungen beobachtet, in denen das Proton sehr sauer ist z.B. beim C2-H des Imidazols (siehe Abb. 111 - rechts, S. 125). Es wird vermutet, dass die Dimeren-Bildung dazu führt, dass diese Bindungen durch Bindungskooperativität nicht-additiv verstärkt werden.[215] In Verbindung **55** sind alle Pyrazin-Liganden in diese intermolekularen Bindungen involviert (**1** und **2**), was zu einem zweidimensionalen Wasserstoffbrücken-Netzwerk führt. In den Hohlräumen dieses Netzwerkes lagern sich die co-kristallinen Triphenylarsen-Moleküle ein. In Verbindungen **56** sind nur zwei der vier Pyrazin-Liganden an diesen Wasserstoffbrücken beteiligt (**3**), wodurch sich aus den Cluster-Einheiten Wasserstoff-verbrückte Ketten bilden. In Verbindung **57** bilden ebenfalls nur zwei Pyrazin-Liganden der Cluster-Einheit Wasserstoffbrücken aus. Anders als in Verbindung **55**, in der Intercluster-

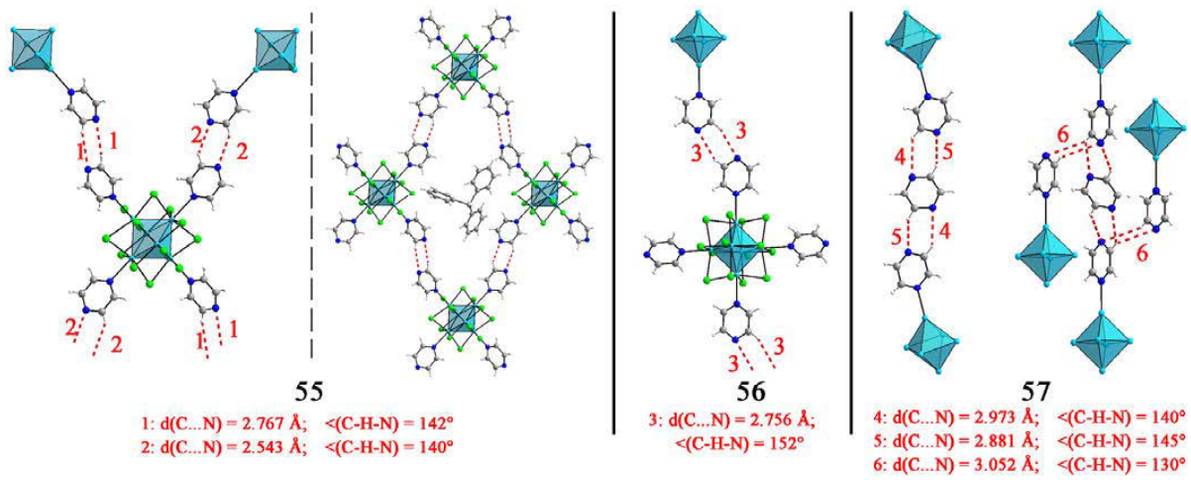


Abb. 51: C-H···N-Wasserstoffbrücken-Dimere in den Verbindungen **55-57**

Wasserstoffbrücken vorliegen, erfolgt die Verknüpfung der Cluster-Einheiten in **57** über das co-kristalline Pyrazin-Molekül (**4** und **5**) (siehe Abb. 51 - rechts). In Verbindung **57** liegen außerdem gegabelte Wasserstoffbrücken vor, neben der Hauptkomponente (**4** und **5**) gibt es noch eine etwas schwächere Wasserstoffbrücke (**6**), die zwei Cluster-Einheiten über Intercluster-H-Brücken verbindet. In der Literatur werden für C-H···N-Wasserstoffbrücken Donor-Akzeptor-Abstände von 2.52 - 2.72 Å berichtet.[234] Die Wasserstoffbrücken **1** stimmen gut mit den Literaturwerten überein, **2** und **3** sind etwas länger als berichtet und die Wasserstoffbrücken **4**-**6** sind aufgrund der Gabelung deutlich länger als in der Literatur angegeben. Es muss angemerkt werden, dass in den vorgestellten Verbindungen, wie bereits diskutiert, auch andere intermolekulare Wechselwirkungen auftreten. Es kann sein, dass es energetisch günstiger ist, schwächere Wasserstoffbrücken auszubilden, die es ermöglichen in der Festkörperstruktur stärkere π-π- oder Lone-Pair-π-WW zu bilden. Die Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_{2.7}(MeCN)_{1.3}] \cdot 2$ MeCN (**58**) wurde durch die Umsetzung von **7** in Acetonitril kristallisiert. Anders als in der ebenfalls Pyrimidin-koordinierten Verbindung **6** liegen keine π-π-WW zwischen benachbarten Cluster-Einheiten vor. Es kommt auf vier Ligandenpositionen zu einer Mischbesetzung im Verhältnis von 2.7:1.3 zwischen Pyrimidin und Acetonitril. In der Verbindung lassen sich Z-Cl-Kontakte mit einer Distanz von 3.551 Å und eine ganze Reihe von C-H···Cl-Kontakten mit Abständen von etwa 2.75 Å finden. Aufgrund der Mischbesetzung wird diese Struktur jedoch nicht ausführlicher beschrieben. Wie bereits in 3.1.2.1.2 diskutiert, lässt sich **58** anders als **6** in DMSO lösen. Vermutlich ist die Löslichkeit aufgrund der Abwesenheit der π-π-WW erhöht. Die Synthese der 1,2-Diazin-koordinierten Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pdz)_4] \cdot 2.5$ MeCN (**59**) erfolgte durch die Umsetzung von **7** mit Pyridazin in MeCN. Auch die Umsetzung von $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_{2.7}(MeCN)_{1.7}] \cdot 2$ MeCN (**58**) mit Pyridazin in Acetonitril führte zur Bildung einer Cluster-Einheit mit koordinierten Pdz-Liganden. In beiden Fällen erfolgte die Kristallisation bereits nach wenigen Stunden bei Raumtemperatur. Die stärkere Donor-Eigenschaft von Pyridazin im Vergleich zu Pyrazin und Pyrimidin lässt sich u. a. darauf zurückführen, dass der Ligand eine kürzere Nb-N-Bindung (2.338 Å) knüpfen kann, da sich direkt neben dem Donor-N ein weiteres Stickstoff-Atom befindet. In Pyrazin (Nb-N = 2.379 Å) und Pyrimidin (Nb-N = 2.371 Å) befindet sich an dieser Stelle das sterisch anspruchsvollere C-H-Fragment (siehe vgl.

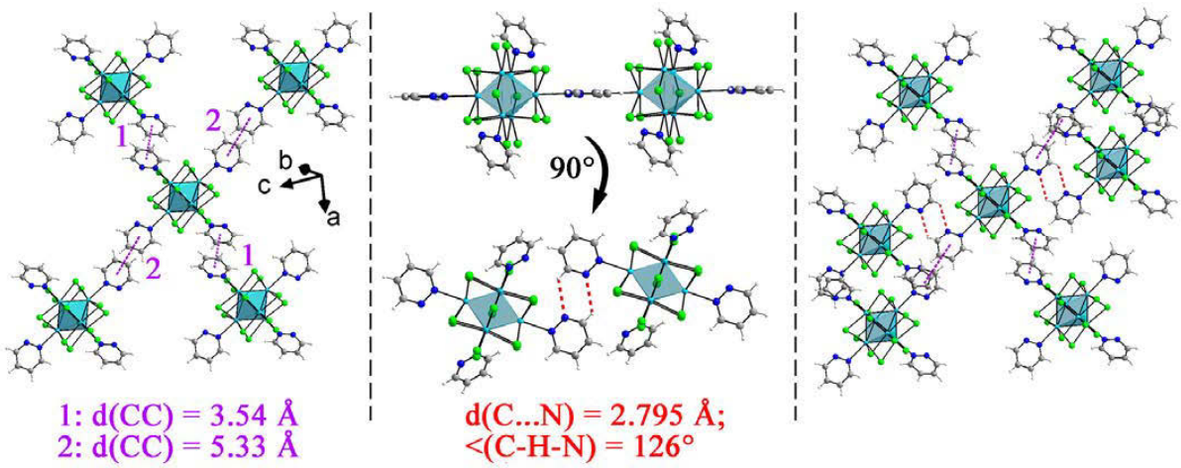


Abb. 52: Struktur des, durch π-WW gebildeten, 2D-Netzwerks (links), der C-H···N-Wasserstoffbrücken-Dimere (mittig) und der 3D-Verknüpfung (rechts) in **59**

Pyz und Pdz in Abb. 84, S. 89). Außerdem besitzt das 1,2-Diazin (Pyridazin) das größte Dipolmoment aller Diazin-Isomere, was die Ausbildung von π-π-Wechselwirkungen begünstigt. Wie bereits bei vielen Azin-koordinierten Verbindungen beobachtet, bildet sich in **59** ein zweidimensionales Netzwerk **A**, in dem eine Cluster-Einheit insgesamt vier π-π-WW zu vier benachbarten Einheiten ausbildet (siehe Abb. 52). Außerdem ergibt sich im Festkörper von **59** eine weitere strukturelle Besonderheit. Wie in Abb. 52 (mittig) dargestellt, ordnen sich zwei Pyridazin-Liganden so zueinander an, dass sie parallel in einer Ebene liegen. Eine ähnliche Ligandenlage wurde bei den Pyrazin-koordinierten Verbindungen **55-57** beobachtet. Ein Energiegewinn im Sinne einer π-π-Wechselwirkung kann bei einer solchen Ligandenpositionierung nicht erfolgen. Dreht man diese Ansicht um 90°, sieht man, dass sich eine Anordnung ergibt, in der die beiden Stickstoff-Atome den Protonen der benachbarten Einheit sehr nahe kommen. Es bilden sich wie bereits bei den Pyrazin-koordinierten Verbindungen **55-57** diskutiert C-H···N-Wasserstoffbrücken zwischen den Cluster-Einheiten aus. Ein gemeinsames Vorliegen von π-π-WW und C-H···N-Wasserstoffbrücken wurde zwischen N-Heterocyclen bereits beobachtet.[233] Die C···N-Abstände von 2.80 Å sind etwas länger als die von Taylor et al. berichteten Werte (2.52-2.72 Å).[234] Da diese Kontakte in **59** als Dimere vorliegen, werden die Wasserstoffbrücken durch Bindungskooperativität nicht-additiv verstärkt.[215] Außerdem sind die Pdz-Liganden, die diese Wasserstoffbrücken ausbilden, auch an π-WW mit anderen Liganden beteiligt. Dabei ergibt sich ein relativ großer Aromaten-Abstand von 5.33 Å. Würden die beiden Liganden, die die H-Brücke bilden, sich voneinander entfernen, würde diese π-π-WW verkürzt und damit gestärkt werden. Es scheint so, als ob eine geschwächte π-π-WW und zwei C-H···N-Wasserstoffbrücken gegenüber einer starken π-WW für diesen Liganden energetisch bevorzugt sind.

3.1.2.2.9 Niobcluster mit Azol-Derivaten (60-71)

$[Nb_6Cl_{14}(HIm)_4] \cdot 2$ MeCN (60), $[Nb_6Cl_{14}(2\text{-Me-Im})_{3.6}(MeCN)_{0.4}] \cdot 2$ MeCN (61), $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Im})_4] \cdot 2$ MeCN (62) und $[Nb_6Cl_{14}(HBIm)_4] \cdot 2.08$ MeCN (63)

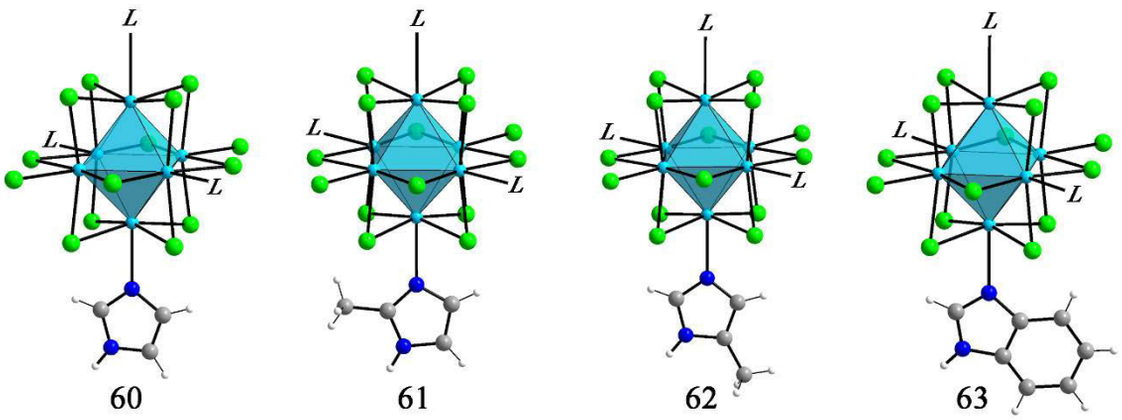


Abb. 53: Struktur der Imidazol-koordinierten Cluster-Einheiten von **60-63**

Die Verbindungen **60-63** sind durch 1H-Imidazol-Derivate koordiniert und unterscheiden sich hinsichtlich der Substituentenart und -position. Die Synthese der Verbindung erfolgte durch die Umsetzung des Präkursors **7** mit dem entsprechenden Imidazol-Liganden in MeCN (Schema 5 - R2, S. 24). In Verbindung **61** findet auf zwei Neutralliganden-Positionen eine Mischbesetzung von 2-Methyl-Imidazol mit dem Lösungsmittel MeCN in einem Verhältnis von 4:1 statt. Die Restelektronendichte auf den beiden anderen Neutralliganden-Positionen lässt ebenfalls eine geringe Mischbesetzung vermuten, die jedoch nicht verfeinert wurde. Diese Mischbesetzung lässt sich möglicherweise darauf zurückführen, dass es in Verbindung **61** nicht zur Ausbildung starker intermolekularer Wechselwirkungen kommt. In Abb. 54 sind die intermolekularen Wechselwirkungen in den Verbindungen **60-63** dargestellt. Die Festkörperstrukturen der Verbindungen **60** (L = HIm), **62** (L = 4-Me-Im) und **63** (L = HBIm) sind sehr ähnlich zueinander, hier sind die Cluster-Einheiten eindimensional über π-π-WW verknüpft. Es zeigt sich derselbe Trend, der bereits bei den Azin-koordinierten Verbindungen beobachtet werden konnte. Die Vergrößerung des Liganden durch den Substituenten führt dazu, dass die Distanzen der Aromatenzentren sich vergrößern. Dementsprechend wird der Abstand der Imidazol-Ringe von 3.700 Å in **60** zu 4.420 Å in **62** bis 4.947 Å in Verbindung **63** stetig größer. Vermutlich kommt es bei größeren Substituenten am Imidazol zu einer Abstoßung mit den inneren Chlorido-Liganden der benachbarten Cluster-Einheit, weshalb der Abstand der Aromaten zueinander wächst. Anders als bei den meisten Azin-koordinierten Verbindungen und den Azol-koordinierten Verbindungen **64, 65, 68, 70** und **71** kommt es in **60**, **62** und **63** nicht zur Ausbildung eines zweidimensionalen π-π-Wechselwirkungsnetzwerks. Es wird davon ausgegangen, dass die Bildung der energetisch stärkeren Wasserstoffbrücken ein solches Netzwerk verhindert. In allen vier Verbindungen sind mehrere Wasserstoffbrücken zwischen den Protonen der Imidazol-Liganden und den Chlorido-Liganden benachbarter Einheiten bzw. den co-kristallinen MeCN-Molekülen ausgebildet. In

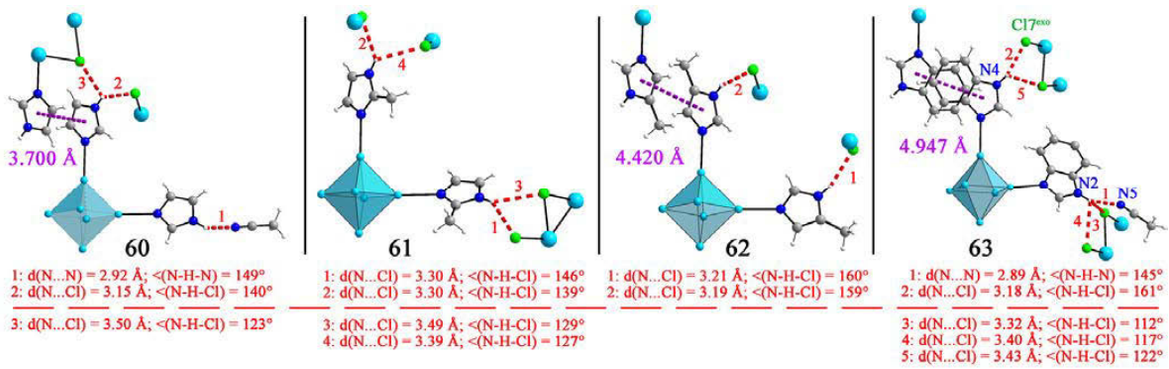


Abb. 54: H-Brücken-Umgebungen und π-π-Wechselwirkungen in den Verbindungen **60**-**63**

der Literatur sind die Abstände von Wasserstoffbrücken zwischen Azolen und Chlorid-Anionen mit 3.181 Å angegeben, wobei bedacht werden muss, dass in den Verbindungen **60**-**63** keine Chlorid-Anionen vorliegen.[226] Für N-H···N-Wasserstoffbrücken mit trigonalen N-Donoren wurden Abstände von durchschnittlich 2.99 Å publiziert.[235] Beim Vergleich mit den Literaturwerten fällt auf, dass jedes Proton in den Verbindungen **60**, **62** und **63** eine starke Wasserstoffbrücke aufweist (**1** und **2**, Abb. 54). Die Längen dieser H-Brücken weisen ähnliche, zum Teil kürzere, Distanzen als in der Literatur angegeben auf, die D-H···A-Winkel weichen jedoch relativ stark von 180° ab. Das liegt daran, dass in den Verbindungen eine hohe Akzeptorkonzentration aufgrund der 14 Chlorido-Liganden pro Cluster-Einheit vorliegt, wodurch es bei nahezu allen Liganden zur Ausbildung von gegabelten Wasserstoffbrücken kommt (**3**-**5**). In Verbindung **63** liegt eine doppelt-gegabelte Wasserstoffbrücke (**1**, **3**, **4**) vor und in Verbindung **62** wird nur eine Wasserstoffbrücke pro Proton ausgebildet, diese ist jedoch gerichteter als in den anderen Verbindungen. Es ist davon auszugehen, dass der Methyl-Substituent an der vierten Position die Ausbildung weiterer H-Brücken verhindert, da in den Verbindungen **60** und **61** die H-Brücken aus dieser Richtung gebildet werden. Die Wasserstoffbrücken in der mischbesetzten Verbindung **61** sind schwächer als in den anderen Verbindungen. Ein Grund für die starke Abweichung der Festkörperstruktur von Verbindung **61** zu den anderen drei Verbindungen kann nicht eindeutig angegeben werden. Zum einen könnte es sein, dass ein Imidazol, das an der zweiten Position substituiert ist, schlechter an den Cluster bindet, da es zu einer starken Abstoßung zwischen dem Substituenten und den inneren Chlorido-Liganden kommt. Das führt zu einer Konkurrenzsituation mit dem Acetonitril-Liganden, in Folge dessen auf allen Positionen Mischbesetzung auftritt. Diese Besetzung durch MeCN könnte die Wasserstoffbrücken abschwächen und π-π-Wechselwirkungen verhindern, da MeCN beide intermolekularen Wechselwirkungen nicht ausbilden kann. Zum anderen könnte es sein, dass die $[Nb_6Cl_{14}(2\text{-Me-Im})_4]$-Cluster-Einheiten aufgrund ihrer Sterik einfach keine idealen Positionen zueinander einnehmen können, um starke Wasserstoffbrücken und π-π-Wechselwirkungen auszubilden. In Folge dessen kommt es zur Konkurrenzsituation mit dem Lösungsmittel und zur Kristallisation der Cluster-Einheit mit Mischbesetzung. Um zu beantworten, ob die Mischbesetzung aufgrund starker Abstoßung zwischen dem Liganden und den inneren Chloriden oder aufgrund schwacher Wechselwirkungen zwischen den Cluster-Einheiten erfolgt, wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht die Liganden 2-Ethyl-Imidazol bzw. 2,4-Dimethyl-Imidazol an den Cluster-Kern

zu koordinieren. Da keine Verbindungen mit diesen Liganden erhalten werden konnten, wird vermutet, dass die Abstoßung des Methyl-Substituenten mit den inneren Chlorido-Liganden der Hauptgrund für die Mischbesetzung in **61** ist.

$[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Vinyl-Im})_4] \cdot 2\ MeCN$ (64), $[Nb_6Cl_{14}(DImM)_4] \cdot 2\ MeCN$ (65) und $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Ad-Im})_4] \cdot 3.34\ CH_2Cl_2$ (66)

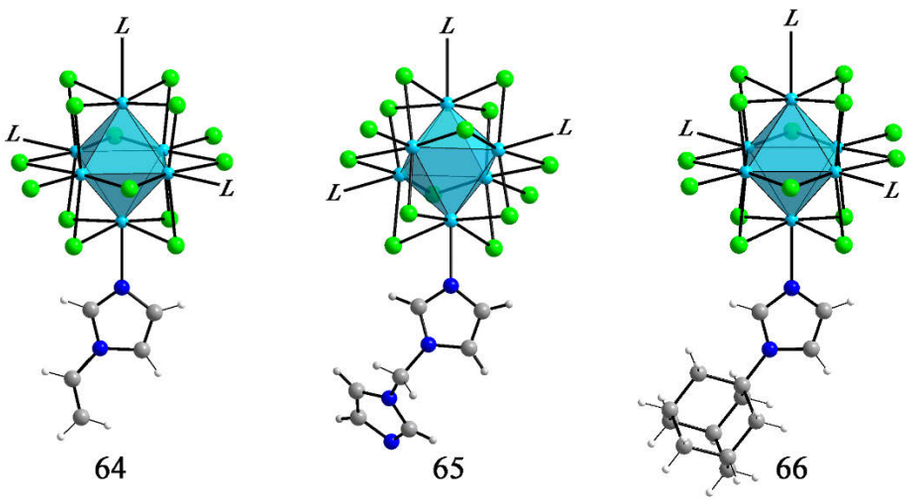


Abb. 55: Struktur der Cluster-Einheiten von **64**-**66**

Die Verbindungen **64-66** sind durch N-substituierte Imidazol-Liganden koordiniert, wodurch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken, wie sie in **60**-**63** auftreten, nicht möglich ist. Die Synthese der Verbindungen **64** und **65** erfolgte ebenfalls durch die Umsetzung von Verbindungen **7** mit dem entsprechenden Liganden in MeCN. Eine analoge Umsetzung mit dem Liganden 1-Adamantyl-Imidazol führte nicht zur Bildung einkristallografisch analysierbarer Kristalle, erst durch die Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel konnten Kristalle von **66** erhalten werden. In den Verbindungen **64** und **65** ordnen sich die Cluster-Einheiten so an, dass jeder Azol-Ligand parallel-versetzte π-π-Wechselwirkungen mit den Azol-Liganden benachbarter Einheiten ausbildet (siehe Abb. 56 - links und mittig). Die Ausbildung der vier π-π-WW pro Cluster-Einheit führt zur Bildung von zweidimensionalen Clusterschichten wie es auch bei vielen Azin-koordinierten Cluster-Verbindungen beobachtet wurde (siehe 3.1.2.2.7, S. 38). Das bekräftigt die Vermutung, dass die Wasserstoffbrücken in den Verbindungen **60**, **62** und **63** der Grund dafür sind, dass sich dort nur π-π-WW-Ketten bilden. Ein weiterer, bereits beobachteter Trend ist die Zunahme des Aromatenabstands der π-π-WW bei zunehmender Größe der Aromatensubstituenten. Diese Zunahme kann anhand von Verbindung **64** bestätigt werden. So beträgt der Abstand in **62** zwischen den 4-Me-Im-Liganden 4.420 Å und zwischen den um eine Kettenlänge größeren 1-Vinyl-Im-Liganden in **64** bereits 5.132 Å bzw. 5.464 Å. In Verbindung **65** werden wider Erwarten keine großen Abstände zwischen den parallel-versetzten Liganden beobachtet. Vielmehr kommt es zu einer relativ kurzen Anordnung, die, mit den Abständen von 3.677 Å und 4.272 Å, eher den Abständen in **60** (*L* = HIm) ähnelt. Da in dieser Verbindung acht Aromaten pro Cluster-Einheit vorliegen, ergeben sich mehr Möglichkeiten eine Kristallpackung mit

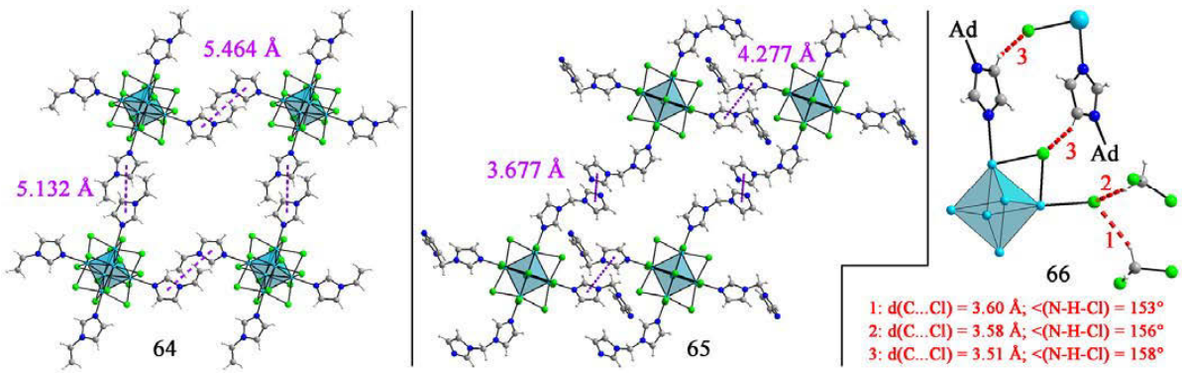


Abb. 56: π-π-Wechselwirkungen in den Verbindungen **64** und **65**, sowie Wasserstoffbrücken-Umgebungen in **66**

starken π-π-Wechselwirkungen zu bilden. Tatsächlich wird die kürzere der beiden π-π-WW durch die Überlagerung der Substituenten-Imidazole gebildet, die längere WW erfolgt durch Überlagerung der Aromaten, die das koordinierte N-Atom enthalten (siehe Abb. 56 - mittig). In der Verbindung **66** sind Neutralliganden (1-Ad-Im) an die Cluster-Einheit koordiniert, die den sehr sperrigen Adamantyl-Substituenten enthalten. Durch den großen sterischen Anspruch der Adamantyl-Gruppe ist es scheinbar nicht möglich, dass sich die Cluster-Einheiten unter Ausbildung von π-π-Wechselwirkungen zueinander anordnen. Die Anordnung der Cluster-Einheiten erfolgt hier unter Ausbildung von C-H···Cl-Wasserstoffbrücken. Die exo-Chloride bilden gegabelte Wasserstoffbrücken zu den CH_2-Gruppen beider co-kristalliner Dichlormethan-Moleküle aus (siehe Abb. 56 - rechts, **1** und **2**). Die Tatsache, dass laut Elementaranalyse von **66** nach dem Waschen der Kristalle und mehrtägiger Lagerung unter Luft noch drei co-kristalline CH_2Cl_2-Moleküle pro Cluster-Einheit enthalten sind, lässt auf das Vorliegen relativ starker C-H···Cl-Brücken schließen. In den meisten hier vorgestellten Verbindungen wurde kein co-kristallines Lösungsmittel bei der Elementaranalyse ermittelt. Zusätzlich kommt es in **66** zu einer Anordnung, in der sich zwei Cluster-Einheiten über zwei Wasserstoffbrücken zwischen den C-H-Atomen im Imidazol-Ring und den inneren Chlorido-Liganden zu Dimeren verbinden **3**. Die Donor-Akzeptor-Abstände von **1** und **2** sind mit 3.60 Å bzw. 3.58 Å etwas länger als die mit 3.57 Å in der Literatur angegeben Abstände[226] zwischen Dichlormethan und Chlorid-Anionen, was auf die Ausbildung von gegabelten Wasserstoffbrücken und die geringere Elektronendichte des exo-Chlorids im Vergleich zum Cl-Anion zurückzuführen ist. Der D-A-Abstand von **3** mit 3.51 Å ist um einiges kürzer als der mit 3.66 Å in der Literatur angegebene Wert für Wasserstoffbrücken zwischen $(NC)C_{sp2}$-H und Chlorid-Anionen. Der geringe Abstand könnte auf die Kooperativität der beiden Wasserstoffbrücken (**3**) hinweisen, was zu Nicht-Additivität d.h. zur Verstärkung beider Wasserstoffbrücken führt.

$[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4]$ · 2 HPzl (Nadeln) (67a), $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4]$ · 2 HPzl · 2 MeCN (Blöcke) (67b) und $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pzl})_4]$ · 4 MeCN (68)

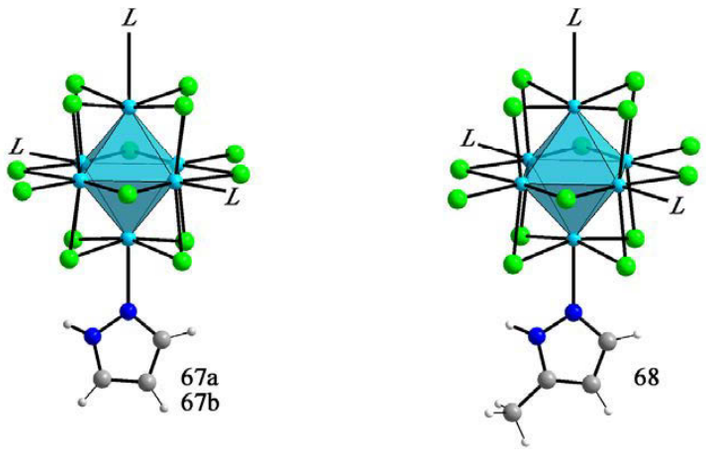


Abb. 57: Struktur der Cluster-Einheiten von $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4]$ · 2 HPzl (**67a**), $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4]$ · 2 HPzl · 2 MeCN (**67b**) und $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pzl})_4]$ · 4 MeCN (**68**)

Die bisherigen Kristallstruktur-Untersuchungen der Azol-koordinierten Niobcluster-Verbindungen **60-66** zeigen zum einen, dass ein saures Proton am unkoordinierten N-Atom zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken in den Verbindungen führt, was die Bildung von π-π-WW erschwert. Außerdem zeigt sich, dass die Aromaten-Abstände bei π-π-WW mit größer werdenden (nicht aromatischen) Substituenten am unkoordinierten N schwächer werden. Es wird vermutet, dass die Ausbildung der Wasserstoffbrücken ähnlich wirkt wie ein großer Substituent. Aufgrund dieser H-Brücken und der sich dadurch ergebenden räumlichen Entfernung benachbarter Cluster-Einheiten zueinander können sich die Aromaten nicht mehr so anordnen, dass starke π-π-WW erfolgt. Betrachtet man die Energien der beiden intermolekularen Wechselwirkungsarten, liegen Wasserstoffbrücken je nach beteiligtem Element und Umgebung in einem Bereich von 0.2-40 $kJ \cdot mol^{-1}$ [215] und parallel-versetzte π-π-Wechselwirkungen für Benzen im Bereich von 8-12 $kJ \cdot mol^{-1}$ und für große Aromaten bei Energien bis zu 50 $kJ \cdot mol^{-1}$.[236] Da es sich bei den verwendeten Azol-Liganden um relativ kleine Aromaten handelt und die Wasserstoffbrücken in den Verbindungen **60-63** relativ stark sind, wird es im Falle einer Konkurrenzsituation der beiden intermolekularen Wechselwirkungsarten vermutlich bevorzugt zur Bildung von Wasserstoffbrücken kommen. Durch die Funktionalisierung des Liganden lassen sich die Energien der beiden Wechselwirkungen (H-Brücken und π-Wechselwirkungen) jedoch variieren, wodurch die Konkurrenzsituation beeinflusst werden kann. Dadurch kann man direkten Einfluss auf die, in der Festkörperstruktur vorliegende, intermolekulare Bindungssituation nehmen. Vergleicht man 1H-Imidazol (HIm, 1,3-Diazol) und 1H-Pyrazol (HPzl, 1,2-Diazol) miteinander, so fällt auf, dass das Dipolmoment im HPzl aufgrund der Position der elektronegativen N-Atome größer als beim HIm ist, wodurch die Ausbildung stärkerer π-π-WW zwischen HPzl-Molekülen zu erwarten ist. Bedenkt man außerdem die Ergebnisse in Kapitel 3.1.2.2.7, die zeigten, dass aufgrund der Sterik der Liganden zwischen 3-substituierten Azinen stärkere π-π-WW ausgebildet werden als zwischen 4-substituierten Azinen und betrachtet man Wasserstoffbrücken formal als große Substituenten, so lässt sich ableiten,

dass die Wasserstoffbrücken im 1,2-Diazol (HPzl) π-π-Wechselwirkungen sterisch weniger stark behindern. D.h. tauscht man den 1H-Imidazol-Liganden durch den 1H-Pyrazol-Liganden am Cluster aus, so sollten die π-π-WW aufgrund des größeren Dipolmomentes und aufgrund der Richtung der entstehenden Wasserstoffbrücken gestärkt werden. Zur Überprüfung dieser These wurden die Verbindungen **67a-68** durch die Umsetzung der Präkursorverbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) mit dem entsprechenden Liganden in MeCN synthetisiert. Dabei kommt es bei der Umsetzung mit dem Liganden 1H-Pyrazol bereits nach relativ kurzer Zeit zur Bildung von nadelförmigen Kristallen der Verbindung **67a**. Nach mehreren Tagen ist die Bildung einer anderen Kristallphase in Form von schwarzen Blöcken zu bemerken, die einkristallografisch als Verbindung **67b** charakterisiert wurde. Die Bildung verschiedener Kristallphasen im selben Reaktionsgefäß wurde bereits für die Verbindung **27** und die literaturbekannte Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4]$[214] (3.1.2.2.4) für **40a** und **40b** (3.1.2.2.7) sowie für die Cluster-Kation-Verbindungen **110a** und **110b** (3.3.2.1.3) beobachtet. Wie vermutet, kommt es in der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot 2$ HPzl (Nadeln) (**67a**), anders als in den 1H-Imidazol-koordinierten Verbindungen, tatsächlich zur Ausbildung von vier π-π-WW pro Cluster-Einheit, was zu zweidimensionalen Clusterschichten führt (siehe Abb. 58 - links). Die Aromatenabstände von 3.523 Å und 3.941 Å sind dabei jeweils kleiner bzw. größer als der in $[Nb_6Cl_{14}(HIm)_4] \cdot 2$ MeCN (**60**) gefundene Abstand von 3.734 Å. Auch die Wasserstoffbrücken sind mit $d_{N\cdots N} = 2.85$ Å, $<_{N\text{-}H\text{-}N} = 159°$ und $d_{N\cdots Cl} = 3.12$ Å, $<_{N\text{-}H\text{-}Cl} = 144°$ stärker als in **60** mit $d_{N\cdots N} = 2.92$ Å, $<_{N\text{-}H\text{-}N} = 149°$ und $d_{N\cdots Cl} = 3.15$ Å, $<_{N\text{-}H\text{-}Cl} = 140°$. Daraus lässt sich schließen, dass es durch den Austausch der Liganden von HIm (**60**) zu HPzl (**67a**) sowohl zur Stärkung der π-π-WW, als auch zur Stärkung der Wasserstoffbrücken kommt. Wahrscheinlich ist auch die Bildung der zweiten Kristallphase **67b** auf die Ausbildung starker Wasserstoffbrücken zurückzuführen. Denn vergleicht man die intermolekularen Wechselwirkungen in den Verbindungen **67a** und **67b**, in denen dieselben Cluster-Einheiten in unterschiedlicher Umgebung vorliegen (Abb. 58 - links und mittig), so verändern sich sowohl die π-π-WW als auch die Wasserstoffbrücken. Liegen in **67a** noch vier parallel-versetzen π-π-WW pro Cluster-Einheit mit einem

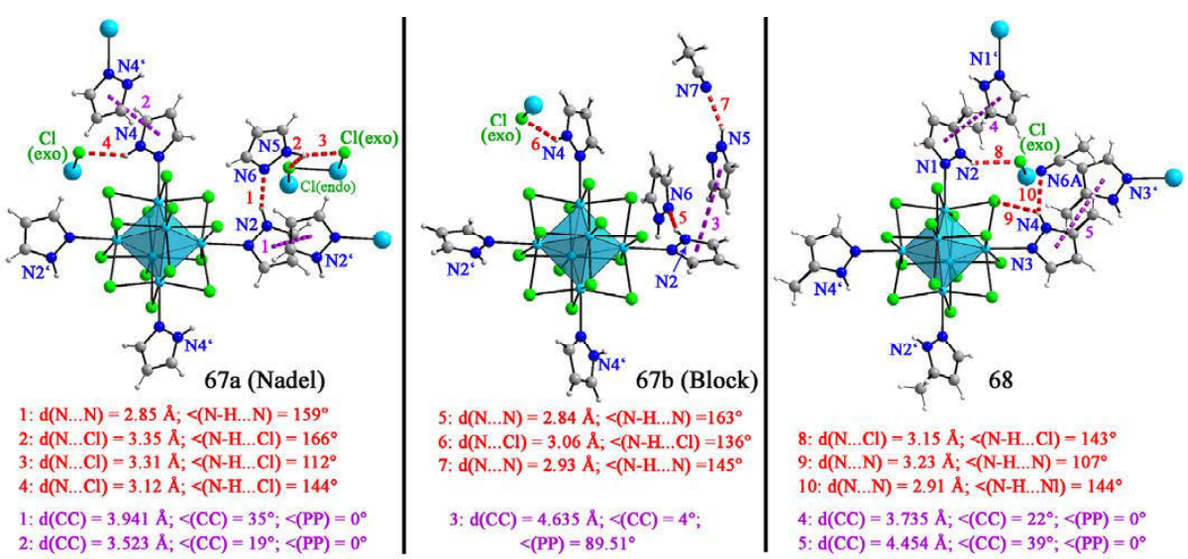


Abb. 58: Wasserstoffbrücken und π-π-Wechselwirkungen in den Verbindungen **67a-68**

Abstand von 3.523 Å und 3.941 Å vor, so bilden sich in **67b** nur zwei T-förmige CH-π-Wechselwirkungen mit einem Abstand der Aromatenzentren von 4.635 Å. Aufgrund der Anzahl und der Abstände wird vermutet, dass in **67a** die energetisch günstigere π-Wechselwirkungssituation vorliegt. Dafür sind die Wasserstoffbrücken in **67b** stärker. Anhand der Anordnungen der Cluster-Einheiten in Abb. 58 lassen sich die Wasserstoffbrücken der Verbindungen sehr gut miteinander vergleichen. So ist die Umgebung der Cluster-Einheiten in beiden Verbindungen sehr ähnlich. Die Wasserstoffbrücke **1** in **67a** mit $d_{N\cdots N} = 2.85$ Å, $<_{N\text{-}H\text{-}N} = 159°$ ist etwas schwächer als die äquivalente Bindung **5** in **67b** mit $d_{N\cdots N} = 2.84$ Å, $<_{N\text{-}H\text{-}N} = 163°$. Die H-Brücke **4** in **67a** mit $d_{N\cdots Cl} = 3.12$ Å, $<_{N\text{-}H\text{-}Cl} = 144°$ ist ebenfalls schwächer als die Bindung **6** in **67b** mit $d_{N\cdots Cl} = 3.06$ Å, $<_{N\text{-}H\text{-}Cl} = 136°$. Es scheint so, als ob zunächst relativ schnell die Kristallisation von **67a** aufgrund der Ausbildung starker π-π-Wechselwirkungen erfolgt, nach mehreren Tagen kommt es dann fast ausschließlich zur Kristallisation der Verbindung **67b**, in der die π-π-WW energetisch schwächer, die Wasserstoffbrücken jedoch stärker und damit die dominante Kraft bei der Anordnung im Festkörper sind. Auch die zeitversetzte Bildung der Kristalle erscheint plausibel, da π-π-WW relativ einfach durch parallele Überlagerung entstehen und weniger gerichtet als Wasserstoffbrücken sind. Beim Vergleich der Verbindungen $[Nb_6Cl_{14}(HIm)_4] \cdot 2$ MeCN (**60**) und $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Im})_4] \cdot 2$ MeCN (**62**) fiel auf, dass die Substitution der 4. Aromatenposition in Verbindung **62** zu schwächeren Wasserstoffbrücken führte, da die Ausbildung gegabelter H-Brücken nicht möglich ist. Um die Konkurrenzsituation der beiden intermolekularen Wechselwirkungen weiter in Richtung π-π-WW zu verschieben, wurde in Verbindung **68** der Ligand 3-Methyl-Pyrazol an den Niobcluster koordiniert. Tatsächlich kommt es in dieser Verbindung wieder zur Bildung von vier π-π-WW pro Cluster-Einheit (zwei starke und zwei etwas schwächere) und auch die Wasserstoffbrücken werden wie erwartet im Vergleich zu **67a** und **67b** schwächer. Die Bildung einer zweiten Kristallphase, die durch starke Wasserstoffbrücken geprägt ist, bleibt auch mehrere Wochen nach der Umsetzung aus. Das bestätigt die anfängliche These, dass durch die richtige Wahl des Liganden die Konkurrenzsituation zwischen π-π-WW und Wasserstoffbrücken so beeinflusst werden kann, dass es bevorzugt zur Bildung einer Kristallstruktur mit starken π-π-Wechselwirkungen kommt.

$[Nb_6Cl_{14}(HTz)_4] \cdot 2$ MeCN (69), $[Nb_6Cl_{14}(Oxz)_4] \cdot 3$ MeCN (70) und $[Nb_6Cl_{14}(Thz)_4] \cdot 2$ MeCN (71)

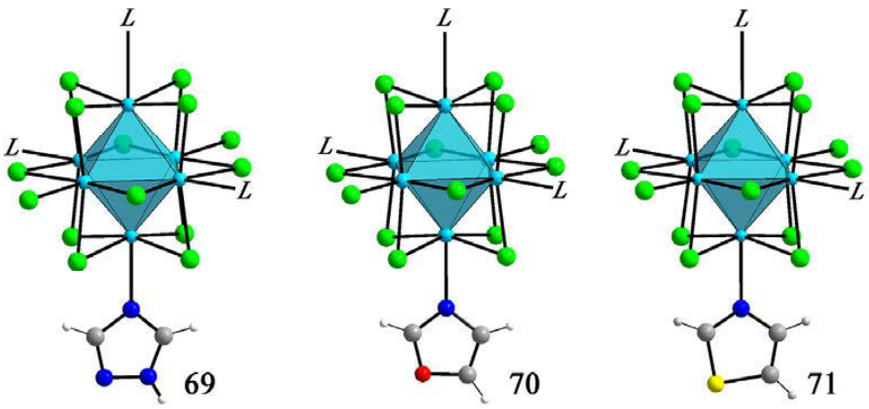


Abb. 59: Struktur der Cluster-Einheiten von **69-71**

Die Verbindungen **69-71** wurden nach Schema 5 - R2 (S. 24) dargestellt und in kurzer Zeit in hoch-kristalliner Form erhalten. Obwohl alle drei Verbindungen durch fünfgliedrige Heteroaromaten koordiniert sind, unterscheiden sich die zwischen den Cluster-Einheiten auftretenden intermolekularen Wechselwirkungen und die dadurch entstehenden Festkörperstrukturen deutlich voneinander. Bei dem in Verbindung **69** koordinierten Liganden 1,2,4-Triazol (HTz) handelt es sich um eine amphoteres Molekül, entsprechend kann der Ligand Wasserstoffbrücken als Donor und auch als Akzeptor ausbilden. In Abb. 60 (links) ist die Wasserstoffbrücken-Umgebung der zentrosymmetrischen Cluster-Einheit von **69** dargestellt. Hier sind alle für die Diskussion relevanten Bindungslängen und -winkel aufgeführt. Insgesamt bildet jede Cluster-Einheit zehn Wasserstoffbrücken zu benachbarten Cluster-Einheiten aus, von denen nur die Symmetrie-unabhängigen Bindungen in Abb. 60 dargestellt sind. Interessanterweise ist keines der co-kristallinen Acetonitril-Moleküle in eine H-Brücke eingebunden. Zwischen dem Proton des N2, dem N6‘ und dem $Cl1^{exo}$ zweier benachbarter Cluster-Einheiten werden gegabelte Wasserstoffbrücken (**1** und **2**, Abb. 60) ausgebildet. Das Proton am N5 bildet ebenfalls eine gegabelte Wasserstoffbrücke (**3** und **4**) zu einem $Cl1^{exo}$ und einem $Cl2^{endo}$ derselben benachbarten Cluster-Einheit aus. Die Winkel aller Bindungen sind typisch für solche verzweigten H-Brücken.[215] Außerdem bildet das N6 den Akzeptor einer Wasserstoffbrücke mit einer benachbarten Cluster-Einheit. Zusätzlich

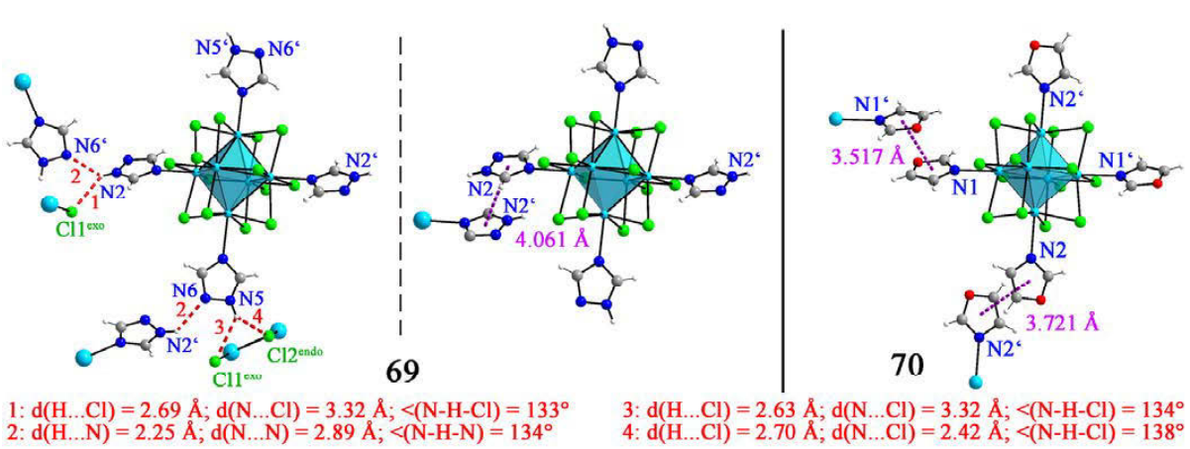


Abb. 60: Wasserstoffbrücken (links) und π-π-Wechselwirkungen in **69** (mittig) und in **70** (rechts)

werden in **69** auch π-π-Wechselwirkungen ausgebildet (Abb. 60 - mittig). Diese verknüpfen die Cluster-Einheiten eindimensional über die HTz-Liganden (mit N2) mit einem Aromaten-Abstand von 4.061 Å. Es wird vermutet, dass die Funktion des N6-Atoms als Protonen-Akzeptor dafür sorgt, dass über diese Liganden keine π-π-WW ausgebildet wird. Denn sowohl in **70** als auch in **71** (in denen kein H-Akzeptor vorliegt) werden zweidimensionale π-π-Wechselwirkungen ausgebildet. In Abb. 60 (rechts) sind die in **70** auftretenden Wechselwirkungen abgebildet. Ähnlich wie bei den Azinen bilden sich durch die Verknüpfung zweidimensionale Netze **A**. Die Abstände der Aromaten-Mittelpunkte betragen 3.517 Å und 3.721 Å und sind damit ähnlich stark wie die in den Azin-koordinierten Verbindungen **34**, **36** und **38** (siehe Abb. 35 - S.39). Die Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Thz)_4] \cdot 2$ MeCN (**71**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*m*. Es liegt nur ein Symmetrie-unabhängiger Neutralligand in der Cluster-Einheit vor. Aus diesem Grund werden die in Abb. 61 (links) dargestellten π-π-Wechselwirkungen von allen Neutralliganden ausgebildet, was zu einem zweidimensionalen Netzwerk führt. Somit ist jede Cluster-Einheit über π-π-WW mit vier benachbarten Einheiten verknüpft. Sowohl der Abstand der Liganden als auch der Versetzungswinkel deutet auf relativ starke intermolekulare Wechselwirkungen hin. Zusätzlich zu diesen Wechselwirkungen kommt es in **71** zu weiteren, sehr interessanten, Bindungssituationen. Betrachtet man die Umgebung der Schwefel-Atome im Festkörper, so fällt auf, dass diese relativ kurze Abstände zu den exo-Chloriden benachbarter Cluster-Einheiten und zu den N-Atomen co-kristalliner Acetonitril-Moleküle aufweisen. Aufgrund der Symmetrie nehmen jeweils die Schwefel-Atome zweier Cluster-Einheiten dieselbe Position zu einem exo-Chlorid und einem N-Atom ein (Abb. 61 - rechts). Diese vier Atome sind an den Ecken einer Raute angeordnet. Zwischen den S- und Cl-Atomen ergibt sich ein Abstand von 3.309 Å und die S- und N-Atome sind 3.194 Å voneinander entfernt (**1** und **2**). Interessanterweise betragen die Summen der van-der-Waals-Radien von S und Cl 3.55 Å und von S und N 3.35 Å.[221] Diese kurzen Abstände weisen darauf hin, dass es zwischen den S-Atomen und den Cl- bzw. N-Atomen zu attraktiven Wechselwirkungen im Sinne von Chalkogen-Brücken (ChB‘s) kommt.[229] Solche Wechselwirkungen wurden bereits mehrfach zwischen leicht polarisierbaren Chalkogen-Atomen und harten Elektronen-Donoren beobachtet (vor allem intramolekular). Die Untersuchung dieser nicht-kovalenten Kräfte ist ein relativ neues Forschungsgebiet.[237,238] Diese Wechselwirkungen basieren, wie die besser untersuchten

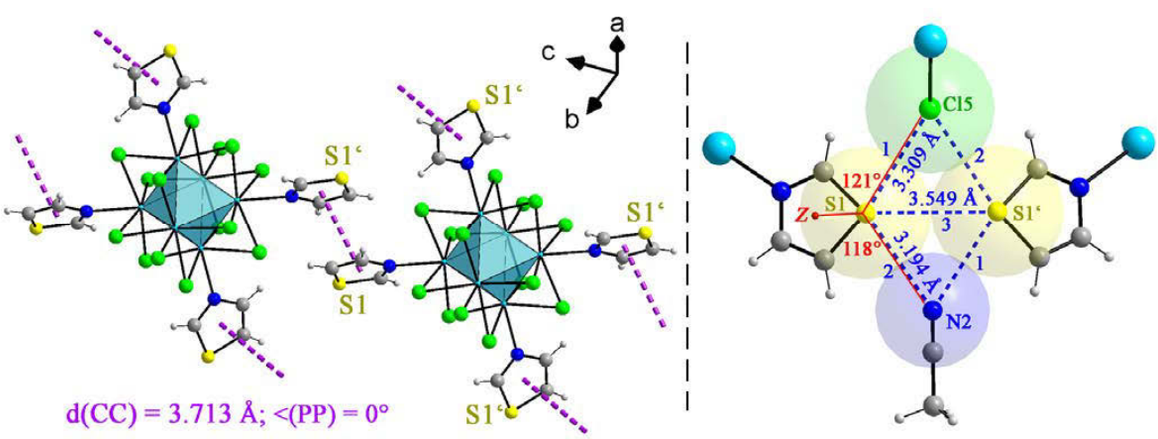


Abb. 61: π-π-Wechselwirkungen (links) und Ch-Brücken bzw. Ch-Ch-Wechselwirkungen (rechts) in **71**

Halogenbrücken (die bereits bei der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-I-Pyr})_4] \cdot 2.97\ CH_2Cl_2$ (**53**) in Kapitel 3.1.2.2.7 (siehe Abb. 48) diskutiert wurden) auf anisotroper Ladungsverteilung und der Bildung von σ-Löchern.[228,239] Man geht davon aus, dass ein kovalent-gebundenes Chalkogen *Ch* (ChB-Donor, Elektronen-Akzeptor) in Richtung des kovalenten Bindungspartners *Y* partiell negativer geladen ist, wodurch auf der gegenüberliegenden Seite von *Ch* ein partiell positiv geladener Bereich (σ-Loch) entsteht.[240] Auf dieses richtet sich das freie Elektronenpaar eines harten Elektronen-Donors *D* (ChB-Akzeptor, Elektronen-Donor, Lewis-Base) aus. Je stärker elektronenziehend der Substituent am Chalkogen ist und je leichter das Chalkogen zu polarisieren ist, umso elektropositiver wird das σ-Loch. Charakteristisch für solche Bindungen ist ein Abstand zwischen ChB-Donor und -akzeptor, der geringer als die Summe der van-der-Waals-Radien ist und einen nahezu idealen Winkel zwischen den Teilchen bildet. Besitzt *Ch* einen Substituenten, so entsteht ein σ-Loch und *Y-Ch···D* nehmen einen Winkel nahe 180° ein.[241] Besitzt *Ch* zwei Substituenten, wie es auch im Liganden von **71** (Thiazol) ist, so bilden sich zwei σ-Löcher und es kommt bevorzugt zur Bildung von gegabelten Chalkogen-Brücken.[240,242] Die Tatsache, dass die entsprechenden Abstände in **71** kürzer sind als die Summen der Radien und die Winkel dem Zentrum des Thiazol-Aromaten Z, dem S- und dem Cl-Atom 121° bzw. Z-S1-N2 118° beträgt, lässt darauf schließen, dass zwischen den Thiazol-Liganden als Donoren und den Cl5- bzw. N2-Atomen als Akzeptoren gegabelte Chalkogen-Brücken gebildet werden. Der S···Cl-Abstand in **71** (d = 3.55 Å) ist länger als die in dem Literaturnachweis angegeben Werte, $d_{S\cdots Cl}$ = 3.097 Å, was aber damit zusammenhängt, dass in der literaturbekannten Verbindung eine intramolekulare CB gebildet wird.[240] Dadurch ist das Cl-Atom sterisch besser gelegen und kann stärker mit dem *Ch* wechselwirken. Für intermolekulare Chalkogenbrücken wurden von derselben Forschungsgruppe S···Cl-Abstände von 3.451 Å bis 3.499 Å berichtet.[243] Diese Werte sind etwas kürzer als der Abstand in **71**, man muss jedoch bedenken, dass das Cl-Atom in Verbindung **71** Elektronen-Donor für zwei Schwefel-Atome ist, wodurch die Donorstärke im Vergleich zu den literaturbekannten Verbindungen geringer ist. Aus demselben Grund ist der S···N-Abstand in **71** (d = 3.35 Å) auch etwas größer als der mittels ab-initio-Rechnungen ermittelte Wert (3.308 Å).[244] Experimentelle *Ch*-Abstände zwischen C-S···N konnten bei der Literaturrecherche nicht gefunden werden. Zusätzlich zu diesen Chalkogenbrücken ergibt sich zwischen den beiden äquivalenten Schwefel-Atomen ein Abstand von 3.549 Å (Abb. 61 - **3**), der etwas kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien beider Atome (3.6 Å) ist. Es wird vermutet, dass es zwischen den beiden Schwefel-Atomen zu sogenannten Chalkogen-Chalkogen-Wechselwirkungen kommt. Solche elektrostatischen Wechselwirkungen werden auch in der Verbindung **141** beobachtet (S-S-Abstand = 3.425 Å) und in den Kapiteln 3.1.3.2.4 und 3.5.2.1.2 etwas ausführlicher diskutiert.

3.1.2.2.10 Niobcluster mit Nitril-Liganden (72-76)

$[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 2$ MeCN (72), $[Nb_6Cl_{14}(EtCN)_4]$ (73), $[Nb_6Cl_{14}(PrCN)_4]$ (74), $[Nb_6Cl_{14}(CSN)_4] \cdot 2$ CSN (75) und $[Nb_6Cl_{14}(BSN)_4] \cdot$ BSN (76)

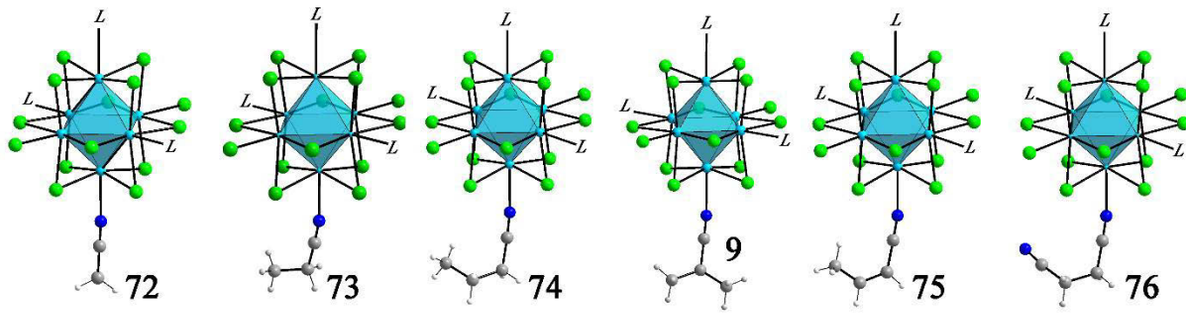


Abb. 62: Struktur der Cluster-Einheiten von **72-76** und **9**

Bei den Verbindungen **72-76** und **9** handelt es sich um die ersten einkristallografisch charakterisierten Nitril-koordinierten neutralen Niobcluster-Verbindungen. Für die hier vorgestellten Verbindungen lässt sich keine allgemeine Kristallisationsroute aufstellen, da die Bildung von Einkristallen auf unterschiedlichen Arten gelang. So wurden Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 2$ MeCN (**72**) durch die Umsetzung von **7** in MeCN, mehrminütiges Schütteln und anschließendes Filtrieren der Lösung erhalten. Die Verbindungen **73** und **74** wurden bei der Reaktion von **7** im entsprechenden Nitril unter Zusatz von großen Mengen Coffein erhalten. Eigentliches Ziel war die Koordination des Coffein-Liganden am Niobcluster. Es zeigte sich jedoch, dass in diesen Ansätzen wenige schwarze Kristalle der Nitril-koordinierten Verbindung kristallisierten. Es wird vermutet, dass es durch die gelösten Coffein-Moleküle zu einer Übersättigung der Lösung und in Folge dessen zur Kristallisation der Verbindungen **73** und **74** kommt. Verbindung **75** wurde erst nach mehreren Wochen bei der Umsetzung von **7** in *trans*-Crotonsäurenitril in Form weniger großer Kristalle erhalten (alle anderen Nitril-koordinierten Neutralcluster kristallisierten nach wenigen Tagen). Verbindung **76** konnte nicht aus der Präkursor-Verbindung **7** generiert werden. Die Synthese erfolgte aus $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 3.6$ Pyr-4-CN (**8**) in Dichlormethan mit kleinen Mengen Bernsteinsäuredinitril. Die Synthese von **9** erfolgte aus $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ in einer Mischung aus Pivalinsäureanhydrid und *iso*-Propylnitril in Form weniger Kristalle und wurde bereits in Kapitel 3.1.2.1.2 erläutert. Im Vergleich zu den bereits vorgestellten Cluster-Verbindungen fällt auf, dass bei den Umsetzungen mit Nitrilen zwar relativ dunkle Cluster-Lösungen entstehen, wobei von einer guten Löslichkeit des Clusters ausgegangen wird. Die Kristallisation der Produktcluster erfolgt jedoch sehr langsam und wenn, dann nur in Form weniger Kristalle. Die Nitrile gehören zu den meist genutzten Lösungsmitteln für Niob- und Tantalcluster-Verbindungen. Der geringe sterische Anspruch und die hohe Elektronendichte des Donor-Stickstoff-Atoms begünstigen die Lösungseigenschaften. Die Abwesenheit protischer Wasserstoff-Atome und die thermische Stabilität der Nitrile kommen der Cluster-Stabilität zugute. Die Kombination aus der Präkursor-Verbindung $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ und Acetonitril wurde in der Vergangenheit vielfach verwendet, um Substitutionsreaktionen mit anionischen Liganden wie den Halogeniden und

Pseudohalogeniden durchzuführen.[58,133,139,140,192] Unter Zugabe von Lewissäuren gelang die Koordination des Nitrils am Cluster-Kern unter Bildung eines Niobcluster-Kations $[Nb_6Cl_{12}(RCN)_6]^{2+}$ und eines Lewissäureanions.[58,245] Dabei wurde auch die Oxidation zum $[Nb_6Cl_{12}(RCN)_6]^{3+}$-Cluster-Kation beobachtet.[246] Neutralcluster-Verbindungen mit Nitril-Liganden wurden zwar 2001 von McCarley et al. berichtet,[151] jedoch konnten bisher, trotz intensiver Nutzung als Lösungsmittel, keine Einkristallstrukturen ermittelt werden. Untersuchungen von Brničević zur Umsetzung von Nitrilen mit sechskernigen Tantalclustern führten ebenfalls nicht zur Bildung von 16-CBE-Neutralcluster-Verbindungen, sondern zur Bildung geladener Cluster-Paare der Zusammensetzung $[Ta_6Cl_{12}(PrCN)_6][(Ta_6Cl_{12})Cl_6] \cdot 2\ PrCN$, in denen ein Nitril-koordiniertes Cluster-Kation vorliegt.[247] Des Weiteren wurden oxidierte Neutralcluster-Einheiten wie in $[Ta_6Cl_{15}(n\text{-}BuCN)_3]_2 \cdot [Ta_6Cl_{16}(n\text{-}BuCN)_2] \cdot n\text{-}BuCN$ synthetisiert, in dem ein 15-CBE und zwei 14-CBE-Neutralcluster vorliegen.[248] Die Bildung von geladenen Cluster-Paaren mit Nitril-koordinierten Niobcluster-Verbindungen und oxidierten Nitril-koordinierten Neutralclustern werden auch im Rahmen dieser Arbeit in Kapitel 3.4 vorgestellt. Die bisherigen Untersuchungen lassen vermuten, dass sich bei der Koordination durch Nitrile bevorzugt Cluster-Kationen bzw. oxidierte Cluster-Verbindungen bilden. Beides deutet darauf hin, dass die Koordination der sehr harten Nitril-Liganden am $[Nb_6Cl_{14}]$-Cluster-Fragment wenig stabil ist und deshalb die Bildung eines härteren Cluster-Kations $[Nb_6Cl_{12}(RCN)]^{2+}$ bzw. die Oxidation zum härteren $[Nb_6Cl_{12}]^{3+}$-Kern favorisiert ist. Diese Überlegungen würden die Syntheseprobleme der Verbindungen **72-76** und die Ergebnisse in Kapitel 3.4 erklären. Ein weiterer Grund für die geringe Kristallisationsbereitschaft der Nitril-koordinierten Neutralcluster ist die Tatsache, dass Alkyl-Nitrile aufgrund der Abwesenheit von sauren Protonen und aromatischen Ringen keine intermolekularen Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrücken, π-π- oder Lp-π-WW ausbilden können. Vergleicht man die Kristalldaten der Verbindungen **72-76** und **9** (siehe Tab. 4 und 5.4: Kristallographische Daten) fällt auf, das keine kristallografische Isotypie zwischen den Verbindungen auftritt. So unterscheiden sich u. a. die Raumgruppen und die Anzahl co-kristalliner Lösungsmittel. Im Vergleich kristallisierten die Alkohol-koordinierten Verbindungen **1-3** und die im nächsten Kapitel vorgestellten Amin-koordinieren Verbindungen **77** und **78** aufgrund von Wasserstoffbrücken isotyp zueinander. Es wird vermutet, dass die dominante Triebkraft der Kristallisation bei den Nitril-koordinierten Niobcluster-Verbindungen die Bildung einer möglichst dichten Packung ist. Vergleicht man die Zellgröße pro Cluster-Einheit von $[Nb_6Cl_{14}(EtOH)_4] \cdot 2\ EtOH$ (**1**) mit 941.9 Å^3 und $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 2\ MeCN$ (**72**) mit 865 Å^3 (gleiche

Tab. 4: Vergleich der Nitril-koordinierten Cluster-Einheiten **72-76** und **9**

L (Verb.)	MeCN (**72**)	EtCN (**73**)	PrCN (**74**)	*i*-PrCN (**9**)	CSN (**75**)	BSN (**76**)
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$Pbcn$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
M(*L*) [g/mol]	41.05	55.08	69.11	69.11	67.09	80.09
V/Z [Å^3]	865	847.7	941.5	1150	1108.2	1068
cokrist. LM	2	0	0	1	2	1

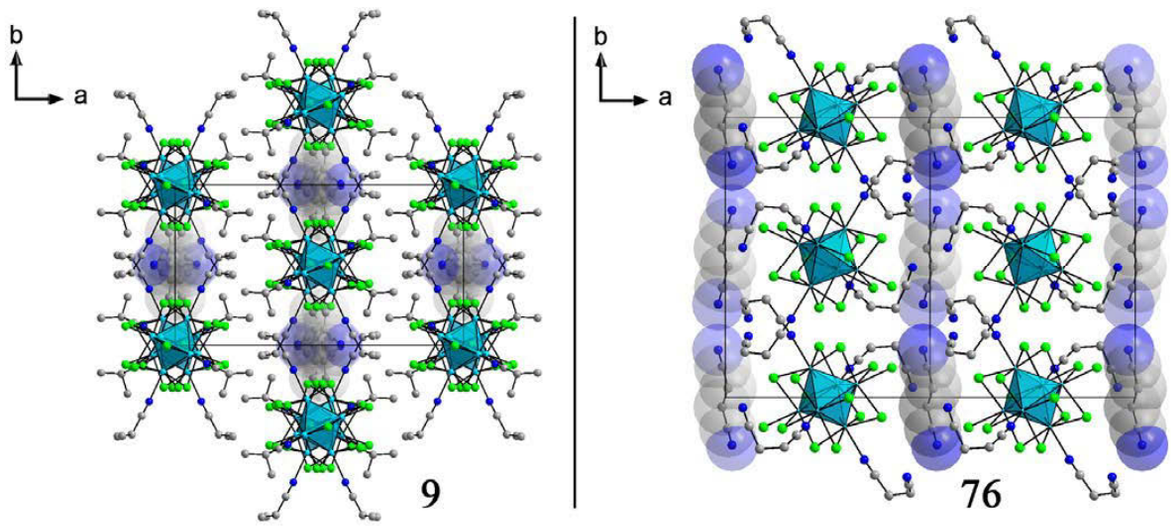


Abb. 63: Packungsbilder von **9** (links) und **76** (rechts), co-krist. Lösungsmittel sind mit „space-filling"-Ansicht dargestellt

Raumgruppe, Kettenlänge und Anzahl co-kristalliner LM), zeigt sich, dass **72** tatsächlich im Vergleich zu **1** deutlich dichter gepackt ist. In Tab. 4 sind die Molmassen der Liganden, die V/Z-Werte und die Anzahl der co-kristallinen Lösungsmittel der Nitril-koordinierten Niobcluster-Verbindungen gegenübergestellt. Wie erwartet, steigt mit zunehmender Ligandengröße und Anzahl co-kristalliner Lösungsmittel auch das Volumen pro Cluster-Einheit, eine Ausnahme bildet Verbindung **76**. Vergleicht man die Werte von Verbindung **9** (*L* = *i*-PrCN, *iso*-Propylnitril) und Verbindung **76** (*L* = BSN, Bernsteinsäuredinitril), sieht man, dass der BSN-Ligand zwar die größere Molmasse als der *i*-PrCN-Ligand besitzt, das Zellvolumen pro Cluster-Einheit in **76** ist jedoch, bei gleicher Anzahl co-kristallisiertem LM, kleiner als in **9**. Das bedeutet, in **76** liegt die größere Packungsdichte vor. In Abb. 63 sind die Packungsbilder der beiden Verbindungen dargestellt, die co-kristallinen Lösungsmittel-Moleküle wurden dabei in raumfüllender Darstellung abgebildet. Anhand dieser Gegenüberstellung lassen sich die hohe Packungsdichte in **76** und die geringere Dichte in **9** anhand der Lösungsmittel-Positionen erklären. In **76** ordnen sich die co-kristallinen BSN-Moleküle linear zwischen den Cluster-Einheiten an, sodass sich kaum Hohlräume ergeben. In **9** ergeben sich aufgrund der sperrigen *i*-PrCN-Liganden größere Hohlräume zwischen den Cluster-Einheiten. Dadurch liegen die co-kristallinen *i*-PrCN-Moleküle in **9** in zwei kristallografischen Lagen vor. Betrachtet man die direkte Umgebung der co-kristallinen BSN-Molekülen in **76** (Abb. 64 - links), so fällt auf, dass diese so zwischen den Cluster-Einheiten angeordnet sind, dass es zu sehr kurzen Abständen zwischen den Nitril-Kohlenstoff-Atomen (C^{Nitril}) und den Chlorido-Liganden der Cluster-Einheit kommt (**1** = 3.30 Å und **2** = 3.53 Å). Dabei ist Abstand **1** sogar kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien von C und Cl, die nach Bondi etwa 3.45 Å beträgt.[221] Auch die N-C-Cl-Winkel von **1** (84°) und **2** (96°) (Abb. 64) deuten auf eine gerichtete Wechselwirkung zwischen dem Kohlenstoff-Atom und dem Chlorido-Liganden hin. Diese Kontakte **1** und **2** führen zu einer alternierenden Anordnung von co-kristallinen BSN-Molekülen und den Cluster-Einheiten in Richtung der kristallografischen a-Achse (siehe Abb. 64 - zweite von links). Aufgrund des Elektronegativtäts-Unterschied zwischen den N- und C-Atomen handelt es sich bei Nitrilen um dipolare Moleküle, durch die Bindung an ein Metallzentrum wird die

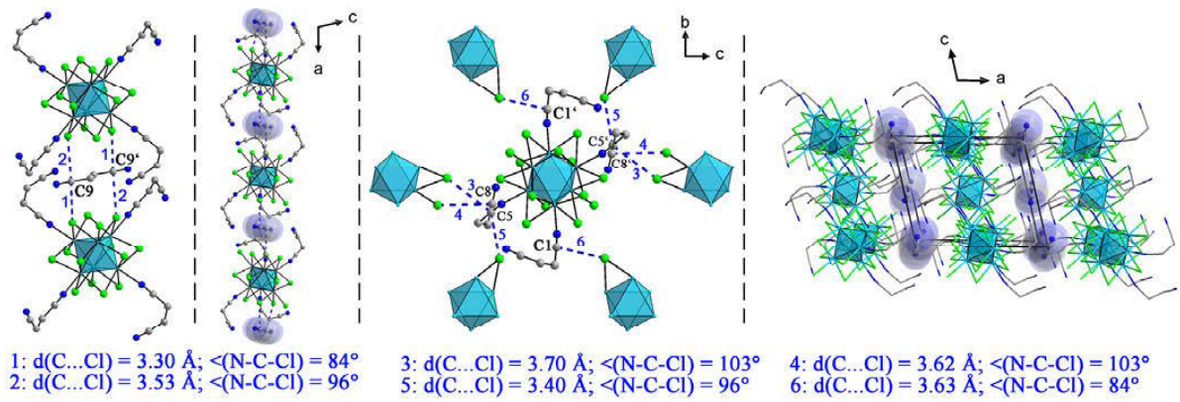


Abb. 64: C-Cl-Kontakte der co-kristallinen BSN-Molekülen (links), der Cluster-Einheiten (mittig) und Packung von **76**

partielle positive Ladung auf dem C^{Nitril} noch erhöht.[249] Es ist zu vermuten, dass es in Verbindung **76** zu elektrostatischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen dem partiell positiv geladenen Nitril-Kohlenstoff-Atom und dem partiell negativ geladenen Chlorido-Liganden kommt. Ähnliche Anordnungen bei denen es zu Dipol-Dipol-Wechselwirkungen kommt, wurden bei Nitrilen bereits mehrfach beobachtet. Dabei ordnen sich die elektronegativen Nitril-Stickstoff-Atome genau antiparallel oder senkrecht zu den elektropositiven C^{Nitril}-Atomen eines anderen Nitrils an.[250] In der Verbindung **90** (3.1.2.2.16) werden solche senkrechten Anordnungen beobachtet (siehe Abb. 80 - links). In Abb. 64 (mittig) sind alle C^{Nitril}-Cl-Abstände bis 3.70 Å in der Kristallstruktur von **76** abgebildet. Insgesamt bildet jede Cluster-Einheit acht dieser Kontakte aus. Aufgrund der Zentrosymmetrie der Cluster-Einheit kommt es zu vier Symmetrie-unabhängigen Abständen (**3**-**6**). Die Abstände variieren von 3.40 Å bis 3.70 Å und die N-C-Cl-Winkel liegen im Bereich von 84° bis 103°. Es ist interessant, dass diese Kontakte (**3**-**6**) nur in der kristallografischen bc-Ebene zwischen den Cluster-Einheiten auftreten. Aufgrund der zum Teil kurzen Abstände und der gerichteten Anordnung von C^{Nitril} und Chlorido-Liganden wird von einer schwachen intermolekularen Wechselwirkung zwischen diesen Atomen ausgegangen. Die Anordnung der Cluster-Einheiten in der Festkörperstruktur lässt sich ebenfalls auf diese elektrostatischen Dipol-Dipol-Kräfte zurückführen. So kommt es entlang der kristallografischen a-Achse durch zum Teil sehr kurze C^{Nitril}-Cl-Abstände zu einer alternierenden Anordnung von co-kristallinen BSN-Molekülen und Cluster-Einheiten und in der kristallgrafischen bc-Ebene werden alle C^{Nitril}-Cl-Kontakte zwischen den Cluster-Einheiten geknüpft. Das führt zu dem in Abb. 64 (rechts) abgebildeten Packungsbild. Auf Grundlage dieser Untersuchungen wurden in Abb. 65 alle C^{Nitril}-Cl-Abstände zwischen den Cluster-Einheiten in den Verbindungen **72-75** und **9** aufgeführt (**1**-**11**). Auch hier kommt es vereinzelt zu Kontakten, die kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien sind und die N-C-Cl-Winkel liegen in einem Bereich zwischen 92° und 103°. Es fällt auf, dass die Werte vermehrt im Winkel-Bereich von 99-103° auftreten. Es wird vermutet, dass ein idealer 90°-Winkel aufgrund der Abstoßung der Chlorido-Liganden wechselwirkender Cluster-Einheiten meist nicht möglich ist, weshalb nahezu alle Winkel-Werte zwischen Cluster-Einheiten über 90° liegen. Im Gegensatz dazu kommen in den Verbindungen **90** und **91** (Kapitel 3.1.2.2.16), in denen elektrostatische Wechselwirkungen zwischen co-kristallinen Nitrilen und den Chlorido-Liganden auftreten, fast

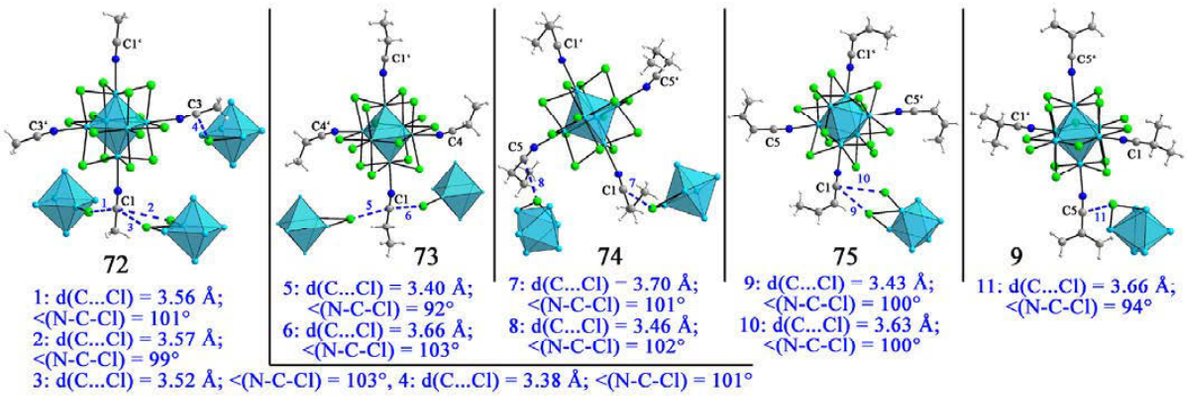


Abb. 65: C-Cl-Kontakte in den Verbindungen **72-75** und **9**

ausschließlich Winkel nahe 90° vor. Außerdem fällt auf, dass die Anzahl der C^{Nitril}-Cl-Kontakte bei den Verbindungen **72-75** und **9** mit zunehmender Kettenlänge bzw. Substituentenvolumen abnehmen und die Distanzen der Kontakte zunehmen. Liegen in der MeCN-koordinierten Verbindung noch vier Symmetrie-unabhängige Kontakte vor, sind es bei den EtCN-, PrCN- und CSN-koordinierten Verbindungen nur noch zwei Kontakte und bei der *i*-PrCN-koordinierten Cluster-Verbindung **75** liegt aufgrund des sterisch anspruchsvollen *iso*-Propyl-Substituenten nur noch ein Symmetrie-unabhängiger Kontakt vor. Der in Verbindung **76** koordinierte Bernsteinsäuredinitril-Ligand ist zwar größer, jedoch liegen hier zwei Nitril-Gruppen pro Ligand vor und es kommt zur Ausbildung von vier Symmetrie-unabhängigen Kontakten pro Cluster-Einheit.

3.1.2.2.11 Niobcluster mit Amin-Liganden (77-80)

$[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}PrNH_2)_4] \cdot 3\ n\text{-}PrNH_2$ (77), $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}BuNH_2)_4] \cdot 3\ n\text{-}BuNH_2$ (78), $[Nb_6Cl_{14}(DMen)_4] \cdot 4$ DMen (79) und $[Nb_6Cl_{14}(Anilin)_4] \cdot 11$ Anilin (80)

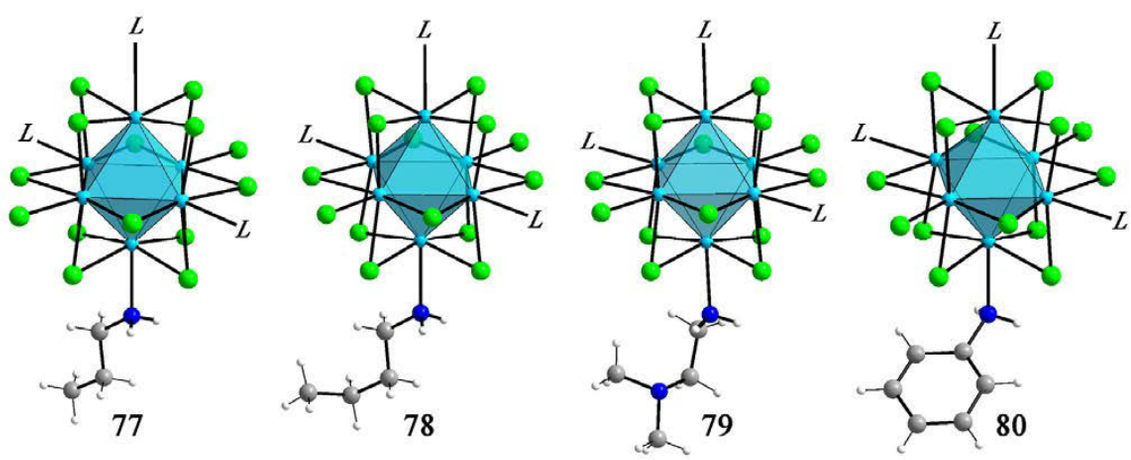


Abb. 66: Struktur der Cluster-Einheiten von **77-80**

Die Cluster-Kerne der Verbindungen **77-80** sind durch primäre Amin-Liganden funktionalisiert. Die Synthese aller vier Verbindungen erfolgte durch das Lösen von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) im entsprechenden Amin (Schema 5 - R1, S. 24). Versuche, auf ähnliche Weise Cluster-Verbindungen mit

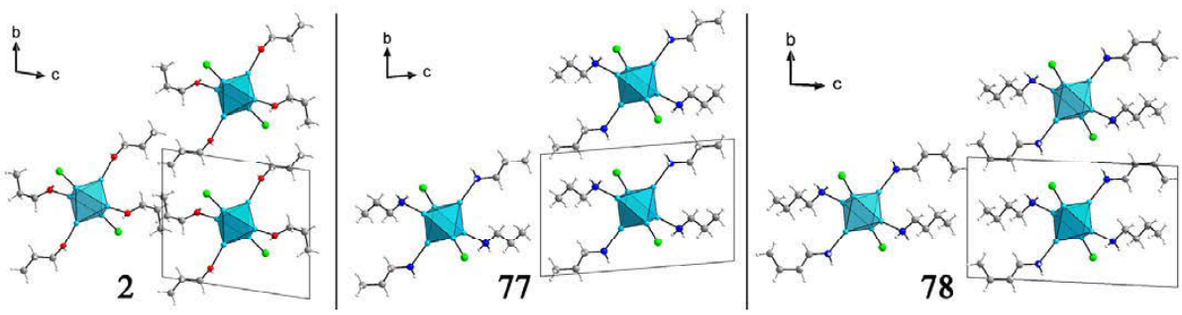


Abb. 67: Elementarzellen der Verbindungen $[Nb_6Cl_{14}L_4]$: L = *n*-PrOH (**2**), *n*-$PrNH_2$ (**77**) und L = *n*-$BuNH_2$ (**78**)

sekundären oder tertiären Amin-Liganden zu generieren waren nicht erfolgreich. Die hier vorgestellten Verbindungen stellen die ersten Beispiele kristallografisch charakterisierter Amin-koordinierter Cluster-Verbindungen mit $[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$-Kern dar. Bisher wurde lediglich die Synthese (nicht aber die Einkristallstruktur) der Verbindung $[Nb_6Cl_{12}(NH_3)_6]Cl_2$ berichtet, in der ein durch Ammoniak koordiniertes Cluster-Kation vorliegt.[147] Die Verbindungen **77** (L = *n*-$PrNH_2$) und **78** (L = *n*-$BuNH_2$) kristallisieren isotyp zu den Cluster-Verbindungen **1**-**3**, in denen primäre Alkohol-Liganden vorliegen. In Abb. 67 sind die Elementarzellen von **2**, **77** und **78** mit Blickrichtung entlang der kristallografischen a-Achse gegenübergestellt. Die Amin-koordinierten Cluster-Verbindungen unterscheiden sich hinsichtlich der Anzahl an co-kristallinen Lösungsmittel-Molekülen pro Cluster-Einheit, so findet man bei **77** und **78** jeweils drei zusätzliche Amin-Moleküle, bei den Alkohol-koordinierten Verbindungen **1**-**3** sind es zwei Moleküle pro Cluster-Einheit. Wie in 3.1.2.1.1 diskutiert, bilden auch bei den Amin-koordinierten Verbindungen alle sauren Protonen Wasserstoffbrücken. Das Einkristallisieren eines weiteren co-kristallinen Lösungsmittel-Moleküls (im Vergleich zu den Alkohol-koordinierten Verbindungen) lässt sich darauf zurückführen, dass bei den Amin-Liganden jeweils zwei saure Protonen vorliegen, die durch Wasserstoffbrücken verbrückt werden. In $[Nb_6Cl_{14}(Anilin)_4] \cdot 11$ Anilin (**80**) liegen elf co-kristalline Lösungsmittel-Moleküle vor, entsprechend zahlreich sind die in der Verbindung auftretenden Wasserstoffbrücken. Wider Erwarten kommt es in der Verbindung **80** nicht zur Bildung von parallel-versetzten π-π-Wechselwirkungen. Es wird davon ausgegangen, dass die Ausbildung von H-Brücken im Vergleich zur Bildung von π-WW energetisch bevorzugt ist. Eine ähnliche Situation konnte schon bei der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-}NH_2\text{-}Pyr)_4] \cdot 4$ MeCN (**37**) beobachtet werden. Vergleicht man die Synthesen der Verbindungen **77**-**80**, so zeigt sich, dass $[Nb_6Cl_{14}(Anilin)_4] \cdot 11$ Anilin (**80**) erst nach Wochen, **77** und **78** nach mehreren Tagen und $[Nb_6Cl_{14}(DMen)_4] \cdot 4$ DMen (**79**) bereits nach wenigen Stunden kristallisiert. Dieser Trend lässt sich mit den in den Verbindungen auftretenden Wasserstoffbrücken erklären. Bei **80** handelt es sich um eine Verbindung mit relativ großer Elementarzelle mit vielen co-kristallinen Lösungsmittel-Molekülen. Diese sind zum Teil fehlgeordnet, die auftretenden Wasserstoffbrücken sind zahlreich und variieren in ihrer Stärke ($d_{D\cdots A}$ = 3.01 Å - 3.52 Å) und ihrer Ausrichtung ($<_{D\text{-}H\cdots A}$ = 118°-174°), dabei bilden nicht alle sauren Protonen H-Brücken. Aufgrund des sterisch anspruchsvollen Benzolrings im Anilin ist die Ausbildung eines starken Wasserstoffbrücken-Netzwerks in dieser Verbindung räumlich scheinbar nicht möglich. Bei **77** und **78** gibt es lediglich drei co-kristalline Lösungsmittel-Moleküle, von denen zwei Moleküle

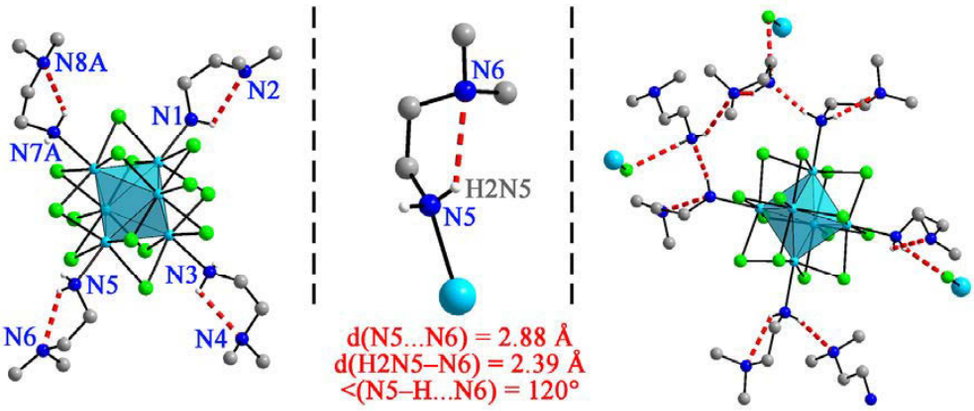


Abb. 68: Intramolekulare Wasserstoffbrücken (links und mittig) und H-Brücken-Netzwerks (rechts) in $[Nb_6Cl_{14}(DMen)_4] \cdot 4$ DMen (**79**)

starke Wasserstoffbrücken zum Liganden ausbilden ($d_{D\cdots A}$ = 3.00 Å; $<_{D\text{-}H\cdots A}$ = 168°). Das dritte Molekül ist fehlgeordnet und bildet etwas schwächere H-Brücken ($d_{D\cdots A}$ = 3.58 Å in **77** und 3.19 Å in **78**) zu den Liganden aus. In $[Nb_6Cl_{14}(DMen)_4] \cdot 4$ DMen (**79**) ist der Ligand 1,1'-Dimethylethylendiamin (DMen) am Cluster koordiniert, in dem sowohl ein Protonen-Donor (die NH_2-Gruppe), als auch ein Protonen-Akzeptor (das N der Me_2N-Gruppe) vorliegt. Das führt dazu, dass jeder DMen-Ligand eines seiner sauren Protonen über eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung verbrücken kann (siehe Abb. 68 - links und mittig). Die Tatsache, dass alle vier Symmetrie-unabhängigen Neutralliganden eine gewinkelte Molekülanordnung einnehmen, in der ein relativ kurzer N-H···N-Kontakt ermöglicht wird, spricht dafür, dass eine starke intramolekulare Wechselwirkung ausgebildet wird. Mit Ausnahme der Protonen an den, auf zwei Lagen fehlgeordneten, Stickstoff-Atomen N7A und N7B wurden die Positionen aller sauren Protonen aus der Differenzelektronendichtekarte entnommen und mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Protonen an N7A und N7B wurden auf idealisierte Positionen berechnet und als „riding-model" verfeinert. Mit H···N-Abständen von 2.381 Å bis 2.525 Å und N-H···N-Winkeln von 108° bis 120° sind die intramolekularen H-Brücken etwas stärker als die in einer Veröffentlichung von Lough et al. berichteten Wasserstoffbrücken ($d_{H\cdots N}$ = 2.74 Å; $\angle_{N\text{-}H\cdots N}$ = 116°).[251] In der Publikation werden ebenfalls intramolekulare Wasserstoffbrücken im Dimethylethylendiamin-Molekül beobachtet. Alle weiteren sauren Protonen der Liganden werden entweder über Wasserstoffbrücken zu den co-kristallinen Lösungsmitteln oder zu den Chlorido-Liganden anderer Cluster-Einheiten verbrückt (Abb. 68 - rechts). Die Ausbildung der H-Brücken zu den Cl^a-Liganden und die Auswirkungen auf die Nb-Cl^a-Bindungen werden in Kapitel 3.1.3.1.2 diskutiert.

3.1.2.2.12 Niobcluster mit Amidin-Liganden (81-83)

$[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrAI})_4] \cdot 1.87$ MeCN (81), $[Nb_6Cl_{14}(AAI)_4] \cdot 2$ MeCN (82) und $[Nb_6Cl_{14}(DAI)_4] \cdot 2$ MeCN (83)

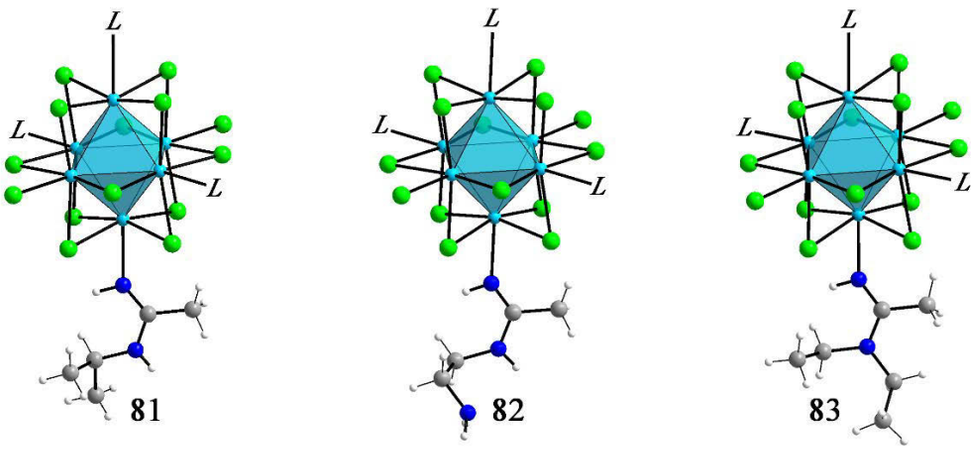
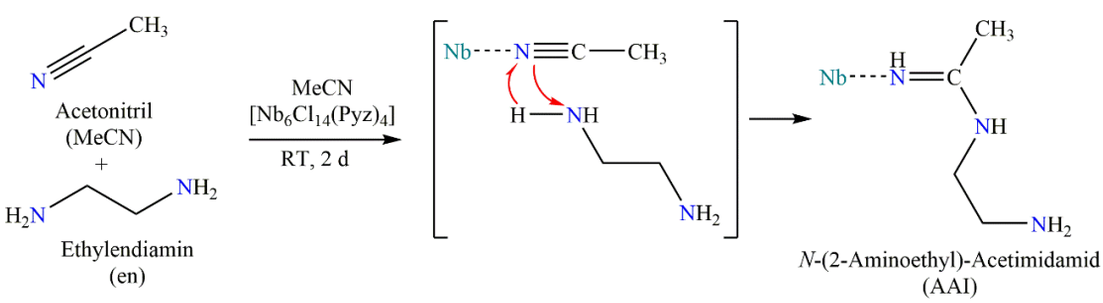
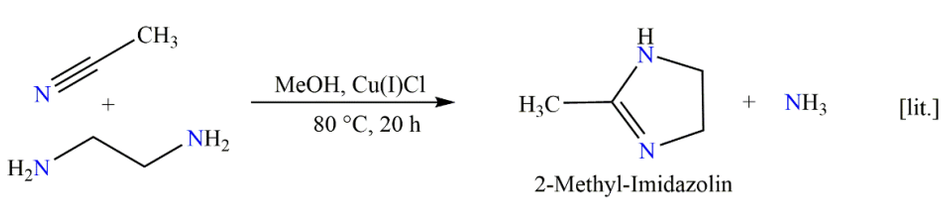


Abb. 69: Struktur der Cluster-Einheiten von **81-83**

Bei den Verbindungen **81-83** handelt es sich um Acetamidin-koordinierte Niobcluster-Verbindungen. Der Amidin-Ligand entsteht in allen drei Umsetzungen erst durch die Reaktion des Lösungsmittels Acetonitril mit einem Amin bei Raumtemperatur. Dabei kommt es zum Transfer eines sauren Amin-Protons an das Nitril-Stickstoff-Atom und zur Bindungsknüpfung zwischen dem Nitril-Kohlenstoff-Atom und dem Amin-Stickstoff-Atom. Dadurch wird die Dreifachbindung der Nitril-Gruppe in eine Zweifachbindung überführt. In Schema 7 ist diese Reaktion für den in **82** koordinierten Liganden N-(2-Aminoethyl)-Acetimidamid (AAI) dargestellt. Interessanterweise findet man in der Fachliteratur kaum Informationen zum AAI-Liganden. Bisher wurde lediglich die Bildung eines cyclischen Amidins (2-Methyl-Imidazolin) aus den Edukten Acetonitril und Ethylendiamin berichtet (siehe Schema 8).[252] Die Reaktion erfolgt in Methanol innerhalb von 20 Stunden bei 80 °C. Katalysiert wird sie durch Kupfer(I)-Chlorid. Es wird vermutet, dass es in der in Schema 7 dargestellten Reaktion nicht zum



Schema 7: Synthese des AAI-Liganden aus Acetonitril und Ethylendiamin



Schema 8: Literaturbekannte Synthese von 2-Methyl-Imidazolin aus Acetonitril und Ethylendiamin[107]

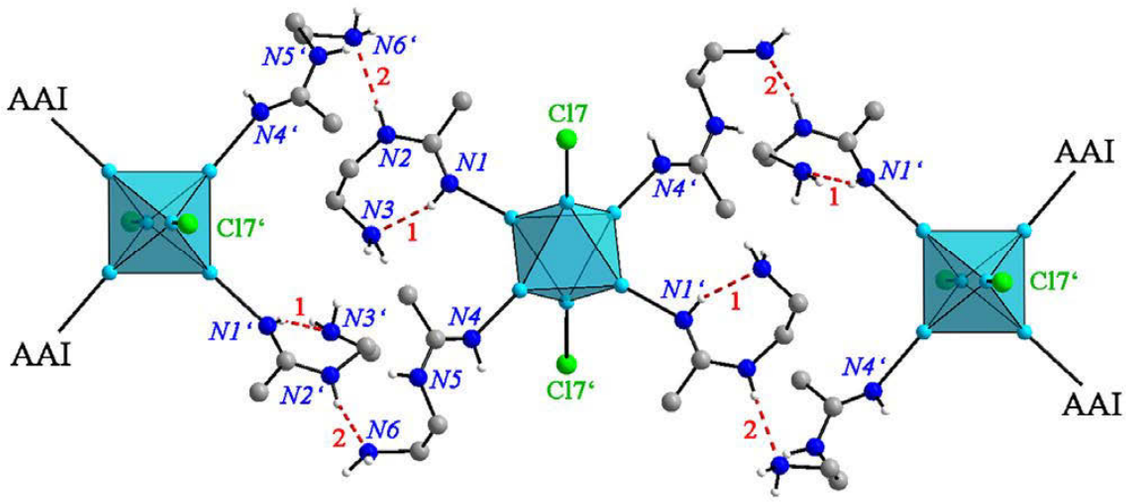


Abb. 70: Cluster-Einheiten von **82** mit intra- und intermolekularen Wasserstoffbrücken

Ringschluss kommt, weil der AAI-Ligand an die Niobcluster-Einheit koordiniert. Ob der Niobcluster auch einen katalytischen Einfluss auf die Reaktion hat, kann derzeit noch nicht gesagt werden. In Kooperation mit dem Leibnitz-Institut für Katalyse (LIKAT) in Rostock soll diese Frage in Zukunft geklärt werden. Interessant an der Einkristallstruktur von **82** sind die auftretenden Wasserstoffbrücken. Wie bereits in Verbindung **79** kommt es zu intramolekularen Wasserstoffbrücken innerhalb eines Liganden (**1**), in denen eine Amin-Gruppe (N1) als Protonen-Donor, eine andere als Akzeptor (N3) fungiert. Das ebenfalls in diesem Liganden enthaltene N2-Atom bildet als Protonen-Donor eine Wasserstoffbrücke zum N6‘ einer benachbarten Cluster-Einheit aus (**2**). Dadurch besitzt jede Cluster-Einheit zwei intramolekulare H-Brücken (**1**) und ist über insgesamt vier intermolekulare Wasserstoffbrücken (**2**) mit zwei benachbarten Einheiten verbunden. Diese H-Brücken führen zur Ausbildung von Cluster-Ketten. Weitere Wasserstoffbrücken liegen zwischen den Protonen an N5 und N6 mit dem exo-Chlorid Cl7 vor, sind jedoch aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in Abb. 70 dargestellt. Dadurch ergibt sich im Festkörper ein ausgedehntes dreidimensionales Wasserstoffbrücken-Gerüst.

3.1.2.2.13 Niobcluster mit Thioamid-Liganden (84-85)

$[Nb_6Cl_{14}(DMTH)_4] \cdot 2\ DCM$ (84) und $[Nb_6Cl_{14}(TAA)_4] \cdot 2\ DCM$ (85)

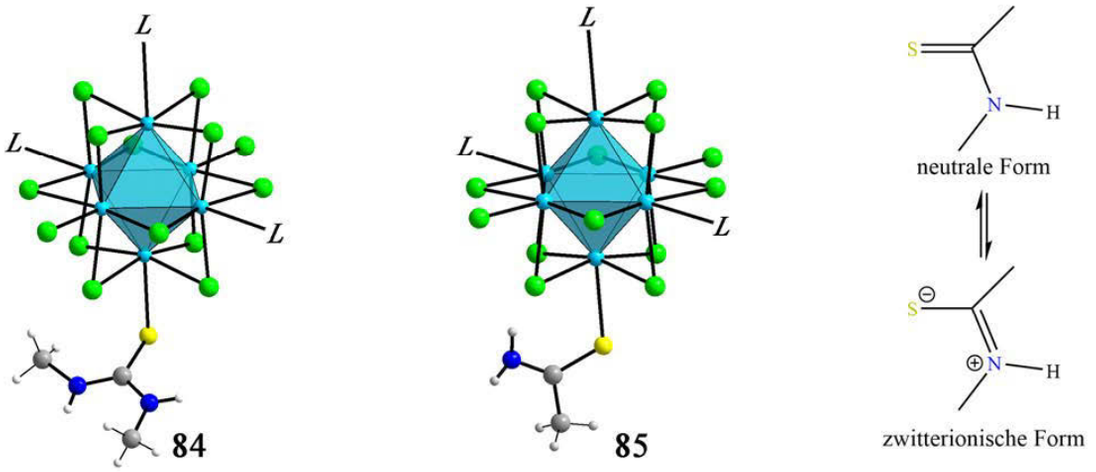


Abb. 71: Struktur der Cluster-Einheiten von **84**-**85** und Resonanzformen der Thioamid-Gruppe (rechts)

Über Niob- und Tantalcluster-Verbindungen mit organischen Schwefel-Donor-Liganden wurde bisher noch nicht berichtet. Bisher sind nur Niobcluster-Verbindungen mit Sulfid-Liganden bekannt. H.-J. Meyer publizierte 1991 die Einkristallstruktur der Verbindung $[Nb_6I_9S]$[253] und 1994 die Einkristallstruktur von $Rb_3[Nb_6SBr_{17}]$.[254] Die Verbindungen **84** (Dimethylthioharnstoff-koordiniert) und **85** (Thioacetamid-koordiniert) stellen damit die ersten Vertreter neutraler Niobcluster-Verbindungen mit organischen Schwefel-Liganden dar. Die Synthese erfolgte nach Schema 5 - R5 (S. 24), durch die Umsetzung der Präkursor-Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 3.6$ Pyr-4-CN (**8**) mit dem entsprechenden S-Donor-Liganden in Dichlormethan. Syntheseversuche in Acetonitril führten zur MeCN-koordinierten Verbindung **72** gemäß Schema 5 - R4, Umsetzungen mit der Präkursor-Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) führten zur Kristallisation der Cluster-Paar-Verbindung **90**. Erst die Verwendung einer Cluster-Ausgangsverbindung mit dem sehr labilen Pyr-4-CN-Liganden und die Verwendung des schlecht koordinierenden Lösungsmittels Dichlormethan führten zur erfolgreichen Darstellung. Das deutet darauf hin, dass die S-Donor-Liganden in **84** und **85** ebenfalls sehr labil am Cluster-Kern koordiniert sind. Versuche auf ähnliche Weise weitere Verbindungen mit S-Donor-Liganden wie Thioharnstoff, Diethylthioharnstoff, Diphenylthioharnstoff und Triphenylphosphansulfid zu synthetisieren und einkristallografisch zu charakterisieren, waren nicht erfolgreich. Die Umsetzung von **8** mit Diisopropylthioharnstoff (DIPTH) in CH_2Cl_2 führte zur Kristallisation einer Verbindung mit der Cluster-Einheit $[Nb_6Cl_{14}(DIPTH)_4]$. Jedoch konnte die Verbindung aufgrund starker Fehlordnungen und der Mischbesetzung zwei exo-Liganden-Positionen durch Cl und DIPTH nicht ausreichend verfeinert werden. Durch den Wechsel des Lösungsmittels zu Chloroform konnte die Einkristallstruktur einer Verbindung mit DIPTH-Liganden erhalten werden. Da dies erst gelang, als diese Arbeit bereits nahezu fertig gestellt war, wird die Struktur nicht in die Arbeit mit aufgenommen. Die Verbindung wird jedoch in einer geplanten Publikation zu S- und

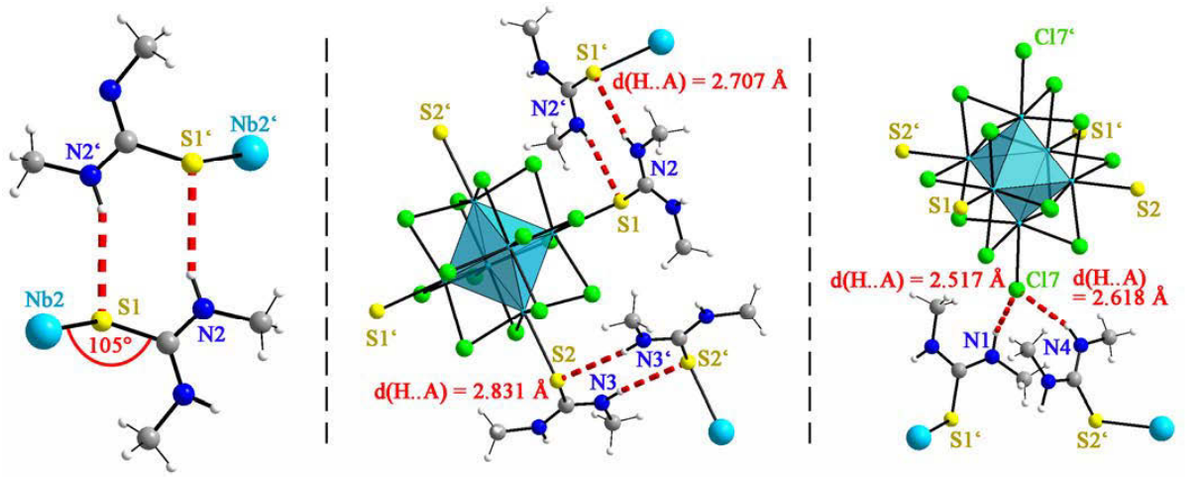


Abb. 72: Wasserstoffbrücken (links) und Wasserstoffnetzwerk (mittig und rechts) in **84**

Se-koordinierten Niobcluster-Verbindungen beschrieben. Es ist überraschend, dass die Koordination des Liganden Dimethylthioharnstoff zur Bildung von einkristallografisch analysierbaren Kristallen von **84** führt, eine analoge Umsetzung mit Diethylthioharnstoff jedoch nicht. Es wird vermutet, dass die Verlängerung der Alkylkette die Ausbildung eines Wasserstoffbrücken-Netzwerks, wie es in **84** vorliegt, verhindert. In $[Nb_6Cl_{14}(DMTH)_4] \cdot 2$ DCM (**84**) sind alle protischen Wasserstoff-Atome über Wasserstoffbrücken verknüpft. Interessanterweise fungiert in **84** das, an das Nb koordinierte, S-Donor-Atom als Protonen-Akzeptor. Durch die duale Donor-Akzeptorkapazität jedes Thioamid-Liganden kommt es zwischen je zwei Liganden zur Bildung von ringförmigen Wasserstoffbrücken-Dimeren (siehe Abb. 72 - links).[255] Dieses Bindungsschema wird häufig in den Sekundärstrukturen von Proteinen beobachtet und setzt ein resonanzfähiges π-System im Liganden voraus. Dieser spezielle Fall, in dem sich zwei Liganden gegenseitig über Wasserstoffbrücken stabilisieren, wird als π-Bindungskooperativität bezeichnet und führt zur Nicht-Additivität der beiden Wasserstoffbrücken.[215] Das bedeutet die beiden vernetzten Wasserstoffbrücken sind stärker als die Summe der beiden einzelnen H-Brücken, sie verstärken sich gegenseitig. Der Grund für diesem Energiegewinn liegt in der Stabilisierung der zwitterionischen Resonanzform des Thioamid-Liganden (siehe Abb. 71 - rechts). Für weitere Informationen zum Thema Nicht-Additivität von Wasserstoffbrücken sei auf die Publikation von Steiner verwiesen.[215] In **84** bilden alle vier Thioamid-Liganden einer Cluster-Einheit solche Wasserstoffbrücken zu den Liganden benachbarter Cluster-Einheiten aus (siehe Abb. 72 - mittig), dabei ergeben sich H···S-Abstände von 2.707 Å und 2.831 Å. Die Protonenpositionen wurden der Differenzelektronendichtekarte entnommen und mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Verglichen mit den, in der Literatur angegebenen, Bindungslängen von 2.27 Å bis 2.75 Å sind die in **84** auftretenden Wasserstoffbrücken relativ schwach.[256] Dabei muss beachtet werden, dass die S-Protonen-Akzeptoren in **84** auch als Elektronen-Donoren für die Nb-S-Bindung dienen und die Elektronendichte am Schwefel dadurch geringer als bei unkoordinierten Thioamid-Molekülen ist. Die N-H···S-Bindungen führen zu einem ausgedehnten zweidimensionalen Wasserstoffbrücken-Netzwerk (siehe Abb. 73 - mittig). In die beschriebenen Bindungen sind zwei der vier Symmetrie-unabhängigen sauren Wasserstoff-Atome eingebunden, die beiden anderen Protonen werden über Wasserstoffbrücken

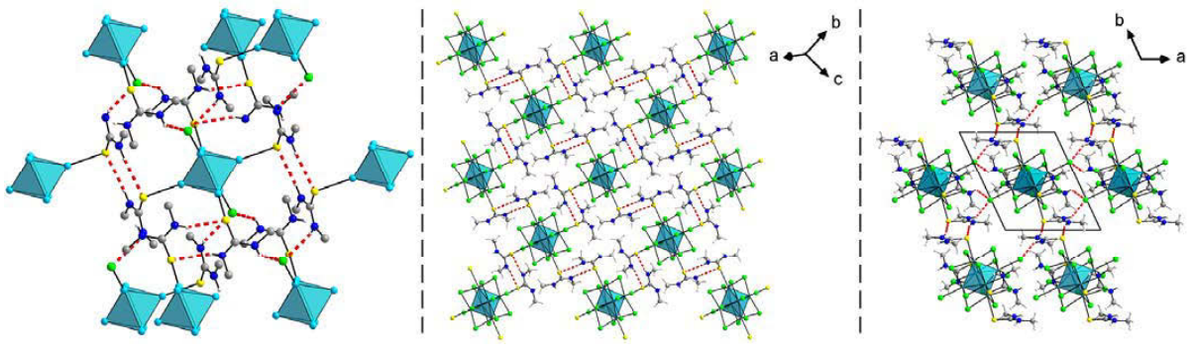


Abb. 73: Wasserstoffbrücken-Umgebung einer Cluster-Einheit (links), N-H···S-Netzwerk und Elementarzelle von **84**

zum exo-Chlorid einer anderen Cluster-Einheit verbrückt (siehe Abb. **72** - rechts). Die auftretenden H···Cl-Abstände sind mit 2.517 Å und 2.618 Å deutlich länger als die in der Literatur angegeben Werte (2.221 Å).[215] Zusammengefasst ergeben sich pro Cluster-Einheit insgesamt zwölf Wasserstoffbrücken (vier als H-Donor und vier als H-Akzeptor durch die vier Thioamid-Liganden und vier als H-Akzeptor durch die beiden exo-Chlorido-Liganden). In Abb. 73 sind die Wasserstoffbrücken einer Cluster-Einheit (links) und die Umgebung der Elementarzelle (rechts) dargestellt. Die Ausbildung der dimeren N-H···S-Brücken hat einen weiteren interessanten Effekt auf die Bindungssituation in **84**. So ergibt sich aufgrund der starken Abwinklung der Thioamid-Liganden ein sehr kleiner Nb-S-C-Winkel von 105° (siehe Abb. 72 - links). Dieser ist deutlich geringer als der in der ebenfalls Thioamid-koordinierten Verbindung **85** (~117°) oder in den Amid-koordinierten Verbindungen **29** (~133°) und **30** (~152°). Der kleine Winkel führt dazu, dass sich die Thioamid-Liganden und die endo-Chlorido-Liganden der Cluster-Einheit räumlich sehr nahe kommen. Unter Maximierung der Orbitalüberlappung kommt es zur Ausbildung eines Nb-S-Gleichgewichtsabstands und um die Abstoßung von Ligand und Cluster-Kern zu minimieren, kommt es zu einer Aufweitung der Nb-Nb-Bindungen in Richtung der Thioamide. Das bedeutet der Metallatomoktaeder stabilisiert sich durch Streckung in Richtung der Neutralliganden. Diese Oktaeder-Verzerrung, die zur Stauchung in Richtung der *trans*-koordinierten exo-Chloride führt, ist einmalig in den hier vorgestellten Verbindungen beobachtet worden. In allen anderen Neutralcluster-Verbindungen kommt es zu einer Oktaeder-Verzerrung mit Streckung in Richtung der *trans*-Chloride. In der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(TAA)_4] \cdot 2$ DCM (**85**) liegt ebenfalls ein ausgedehntes Wasserstoffbrücken-Netzwerk vor, wobei dieses durch Bindungen zwischen den sauren Protonen und den Chlorido-Liganden entsteht, N-H···S-Bindungen liegen nicht vor. Die H-Brückenbindungssituation ist identisch zu der in $[Nb_6Cl_{14}(DMSeH)_4] \cdot 3.7$ Aceton (**89**) (siehe Kapitel 3.1.2.2.15). Eine Veranschaulichung dieser H-Brücken ist in Kapitel 3.1.3.2.1.2 in Abb. 91 (rechts) illustriert.

3.1.2.2.14 Niobcluster mit Phosphan-Liganden (86-88)

$[Nb_6Cl_{14}(PMe_2Ph)_4] \cdot Pyz$ (86), $[Nb_6Cl_{14}(PEtPh_2)_4] \cdot 1.48\ MeCN$ (87) und $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_4]$ (88)

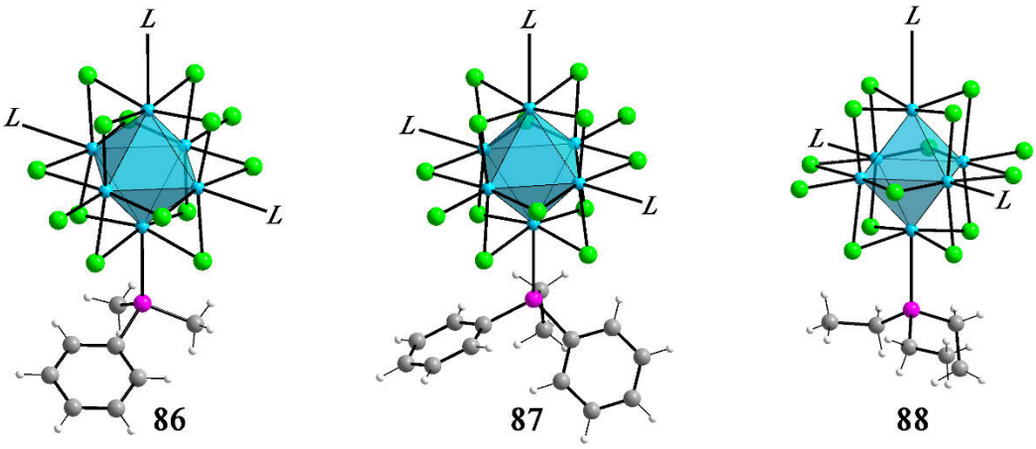


Abb. 75: Struktur der Cluster-Einheiten von **86-88**

Die Phosphan-koordinierten Niobcluster-Verbindungen **86** und **87** wurden durch die Umsetzung von **7** mit Acetonitril und dem entsprechenden Phosphan nach Schema 5 - R2 (S. 24) innerhalb weniger Tage dargestellt. Verbindung **88** konnte auf diese Weise nicht synthetisiert werden, da sich die neutrale Cluster-Paar-Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_{3.76}(Et_3PO)_{0.24}][Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 4\ MeCN$ (**91**) bildete (siehe Kapitel 3.1.2.2.16). Die Darstellung von **88** gelang durch die Umsetzung von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) mit einer Mischung aus EtOH und PEt_3 im Volumenverhältnis 20:1, die Kristallisation erfolgte nach mehreren Wochen bei Raumtemperatur. Phosphan-koordinierte Niobcluster-Verbindungen wurden erstmalig 1981 von Walten et al. publiziert,[113] die erste Kristallstruktur solcher Verbindungen wurde 1990 von Imoto, Saito und Mitarbeitern veröffentlicht.[120] In diesem Artikel wurden neben der Verbindung *trans*-$[Nb_6Cl_{14}(PBu_3)_4]$ auch *cis*-Isomere von Phosphan-koordinierten Tantalcluster-Verbindungen beschrieben. Bisher wurden keine *cis*-konfigurierten Niobcluster-Verbindung publiziert, im Arbeitskreis Köckerling konnte 2016 eine solcher Verbindungen (*cis*-$[Nb_6Cl_{14}(MeOH)_4] \cdot 3\ MeOH$) einkristallografisch aufgeklärt werden.[139] Auch bei den hier vorgestellten Verbindungen handelt es sich um die *trans*-Isomere. In den Verbindungen **86** und

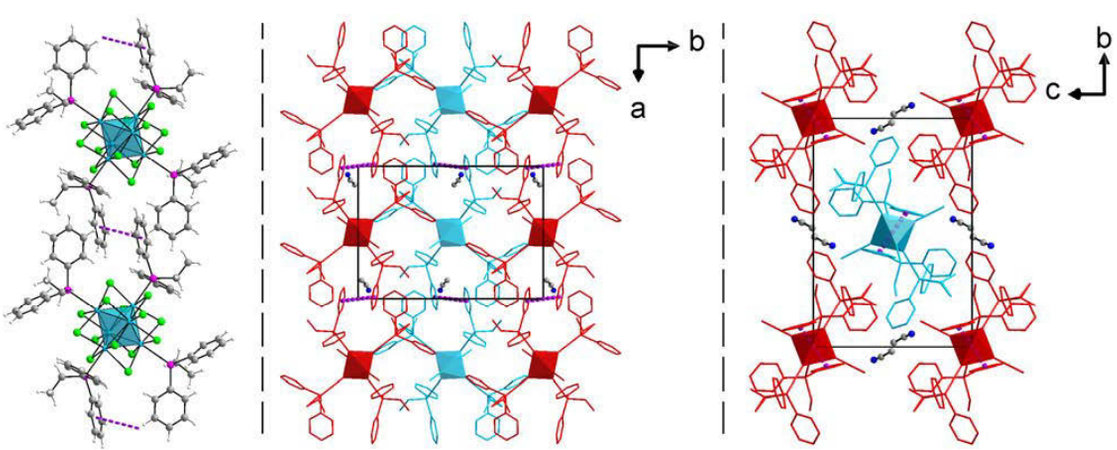


Abb. 74: π-Wechselwirkungen (links) und Packungsbilder von **87** mit Schicht A (rot) und B (blau)

88 konnten keine intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Cluster-Einheiten gefunden werden, die Anordnung der Einheiten im Festkörper erfolgt unter Bildung einer möglichst dichten Packung. In Verbindung **87** kommt es zu parallel-versetzten π-Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen unterschiedlicher Cluster-Einheiten mit einem Zentrum-Zentrum-Abstand von 4.359 Å und einem Versetzungswinkel (Offset) von 31° (Abb. 74 - links). Die dadurch entstehenden Cluster-Ketten verlaufen entlang der kristallografischen a-Achse, im Festkörper liegen zwei verschiedene Anordnungen dieser Cluster-Ketten, Schicht A (rot) und Schicht B (blau) vor (Abb. 74). Entlang der b-Achse und entlang der c-Achse kommt es zur alternierenden Schichtfolge ABAB.

3.1.2.2.15 Niobcluster-Komplex mit Selenoamid-Liganden: $[Nb_6Cl_{14}(DMSeH)_4] \cdot LM$ (89)

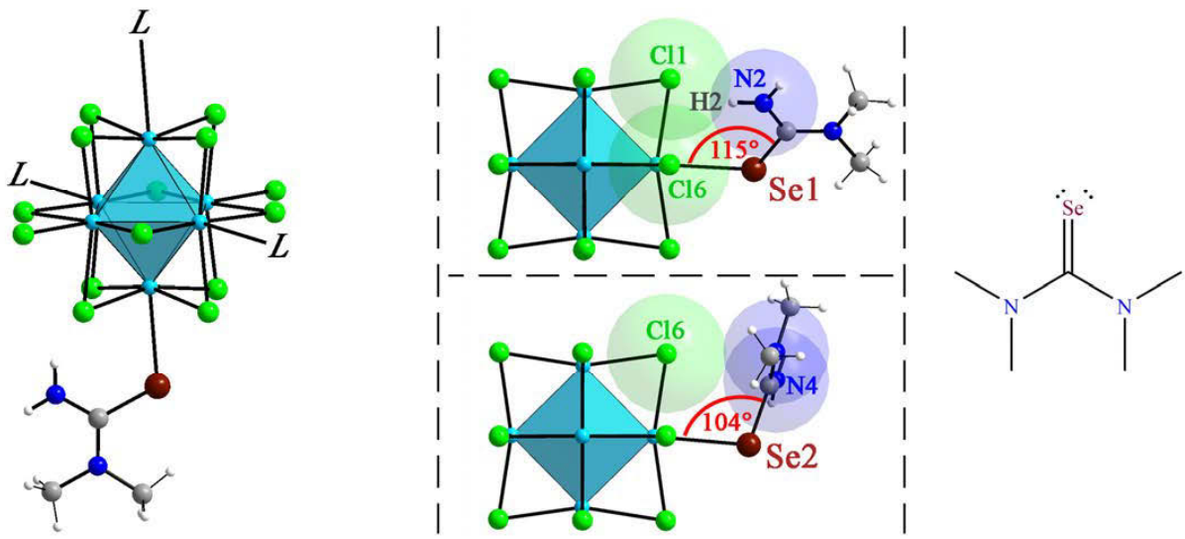


Abb. 76: Struktur der Cluster-Einheiten von **89** (links),
Nb-Se-C-Bindungswinkel der beiden Symm.-unabh. Liganden (mittig) und Strukturformel des DMSeH-Liganden (rechts)

Die Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(DMSeH)_4] \cdot 3.7$ Aceton (**89**) stellt den ersten Vertreter einer Niobcluster-Komplexeinheit mit koordiniertem Selen-Donor-Neutralliganden (1,1-Dimethylselenoharnstoff) dar. Auch für die besser untersuchten sechskernigen Ta, Mo, W und Re-Cluster-Verbindungen wurde die Koordination eines solchen Liganden bisher nicht berichtet. Verbindung **89** ist daher die erste M_6-Cluster-Verbindung mit neutralem Selen-Liganden auf den exo-Positionen. Die Umsetzung von **8** mit DMSeH wurde auf Grundlage der Ergebnisse von Kapitel 3.1.2.2.13 (Niobcluster mit S-Donor-Liganden) durchgeführt, jedoch erfolgte die Kristallisation einer Cluster-Verbindung nicht auf analoge Weise. Erst durch den Austausch des Lösungsmittels Dichlormethan durch Aceton konnten Einkristalle der Verbindung **89** generiert werden. Neben den großen schwarzen Clusterkristallen entstand auch gelber und roter amorpher Feststoff (siehe Anhang - Abb. 263), der vermutlich auf die teilweise Zersetzung von Cluster-Substanz und die Bildung von Nioboxiden und elementarem Selen zurückzuführen ist. Die Anordnung der beiden Symm.-unabh. Neutralliganden um die zentrosymmetrische $[Nb_6Cl_{12}]$-Einheit unterscheiden sich signifikant. Während die mittlere Ebene durch alle Atome der beiden jeweils symmetrie-äquivalenten Liganden um Se1 genau durch das Zentrum des

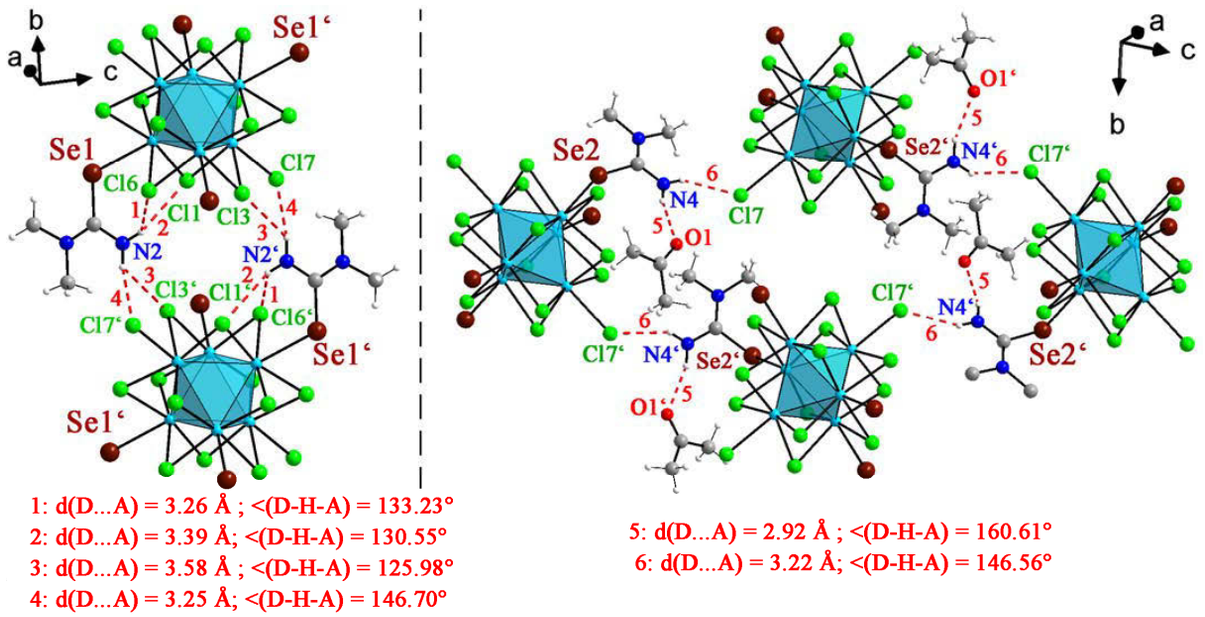


Abb. 77: Cluster-Einheit (links) und Wasserstoffbrücken in **89**

Clusters geht (Abb. 76, rechts oben), schließen die beiden parallel verlaufenden Ebenen durch die symmetrie-äquivalenten Atome des Liganden um Se2 die Cluster-Einheit ein (Abb. 76 - rechts unten). Für den Liganden mit Se1 ergibt sich ein Bindungswinkel (Nb-Se1-C) von 115°, für den Liganden mit Se2 ergeben sich 104°. Die signifikant voneinander verschiedenen Winkel lassen sich zum einen auf die Ausrichtung der Liganden und damit auf die unterschiedlich starke Abstoßung von den inneren Chlorido-Liganden und zum Anderen auch auf die Wechselwirkungen von H2 mit Cl1 und Cl6 zurückführen (Abb. 76 - rechts oben). Die Anordnung der Cluster-Einheiten von **89** im Festkörper erfolgt so, dass alle sauren Protonen Wasserstoffbrücken ausbilden. Anders als in **84** kommt es in **89** jedoch nicht zur Ausbildung einer π-Bindungskooperativität. So bilden die beiden Protonen des N2 gegabelte Wasserstoffbrücken zu vier Chlorido-Liganden aus. Eines der beiden Protonen verbrückt mit zwei endo-Chlorido-Liganden (Cl1 und Cl6) derselben Cluster-Einheit (Abb. 77 - links, **1** und **2**), das anderen Proton verbrückt mit einem endo- und einem exo-Chlorido-Liganden (Cl3‘ und Cl7‘) einer benachbarten Cluster-Einheit (**3** und **4**). Es ergeben sich Bindungsabstände, die gut mit den in der Literatur angegebenen Abständen zwischen N-H_2···Cl übereinstimmen (d = 3.299 Å).[226] Lediglich die Abstände von **2** und **4** sind etwas größer als in der Literatur angegeben. An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass die Literaturwerte nicht für gegabelte Wasserstoffbrücken, sondern für H-Brücken mit nur einem Akzeptor gelten. Gegabelte Wasserstoffbrücken haben generell etwas größere Bindungslängen. Die Wasserstoffbrücken **1**-**4** werden auch von der benachbarten Cluster-Einheit ausgebildet, wodurch die beiden Cluster-Einheiten durch insgesamt acht Wasserstoffbrücken miteinander vernetzt sind. Dieser Verknüpfungsmodus wird in Richtung der kristallografischen b-Achse immer weitergeführt. Die Protonen am N4 bilden keine gegabelten H-Brücken aus, sondern binden jeweils nur an einen Akzeptor. Ein Proton ist mit dem Sauerstoff-Atom eines co-kristallinem Aceton-Moleküls mit einem N···O-Abstand von 2.92 Å (**5**) verbrückt. In der Literatur werden Durchschnittswerte von 2.90 Å für solche Bindungen angegeben.[257] Das zweite Proton hat eine

Wasserstoffbrücke zu dem exo-Chlorid (Cl7) einer benachbarten Cluster-Einheit mit einem N···Cl-Abstand von 3.22 Å ausgebildet (**6**). Insgesamt ist jede Cluster-Einheit in 22 Wasserstoffbrücken eingebunden (zwölf als H-Donor durch die Selenoamid-Liganden und zehn als H-Akzeptor durch die Chlorido-Liganden).

3.1.2.2.16 Neutralcluster-Paare (90-91)

$[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4][Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 6$ MeCN (90) und
$[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_{3.76}(Et_3PO)_{0.24}][Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 4$ MeCN (91)

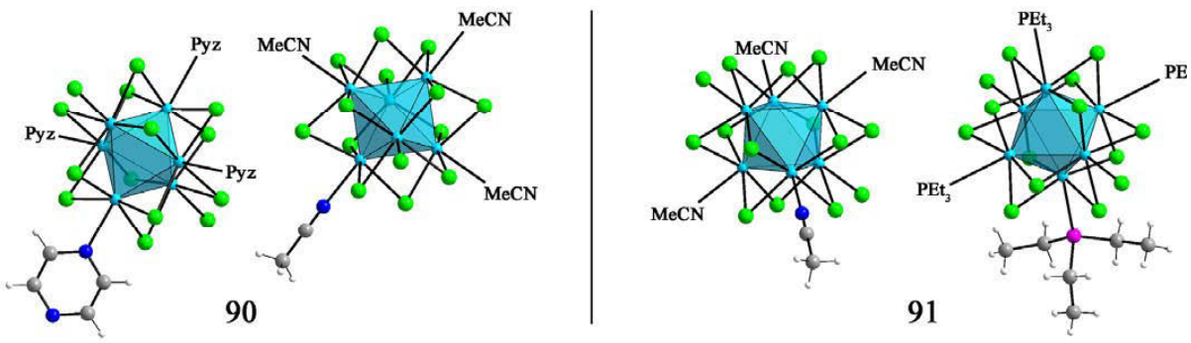


Abb. 78: Struktur der Cluster-Einheiten von **90-91**

Die Verbindungen **90** und **91** sind die ersten bekannten neutralen Niobcluster-Paare, in denen zwei Cluster-Einheiten der Form $[Nb_6Cl_{14}L^1{}_4][Nb_6Cl_{14}L^2{}_4]$ mit unterschiedlichen Neutralliganden L^1 und L^2 in einem Verhältnis von 1:1 vorliegen. Die einzige bisher publizierte Cluster-Verbindung der 5. Gruppe, in der zumindest verschiedene Neutralcluster-Einheiten mit unterschiedlichen Oxidationszahlen vorliegen, ist das 2005 beschriebene $[Ta_6Cl_{15}(n\text{-BuCN})_3]_2 \cdot [Ta_6Cl_{16}(n\text{-BuCN})_2] \cdot n\text{-BuCN}$. Diese Verbindung besteht aus zwei 15-CBE-Cluster-Einheiten und einer 14-CBE-Cluster-Einheit, die im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 vorliegen. Alle Cluster-Einheiten sind durch neutrale Butyronitril-Liganden koordiniert. In Verbindung **90** sind jedoch die Hälfte aller Cluster-Einheiten durch Pyrazin und die andere Hälfte durch Acetonitril bzw. in **91** sind 50 % der Einheiten durch Acetonitril und die restlichen 50 % durch eine Mischbesetzung von Triethylphosphan und Triethylphosphanoxid im Verhältnis 94:6 koordiniert. Aufgrund des geringen Anteils an Triethylphosphanoxid-Liganden wurde die Verbindung zwar der Mischbesetzung entsprechend verfeinert, in dieser Auswertung werden jedoch nur die PEt_3-Liganden diskutiert. Verbindung **90** wurde relativ häufig als unerwartetes Cluster-Produkt bei Umsetzungen identifiziert, in denen $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) als Präkursor und Acetonitril als Lösungsmittel mit einem Liganden versetzt wurde, der sich entweder nicht gut im Lösungsmittel löst oder (scheinbar) ein schlechterer Elektronen-Donor als Pyrazin und Acetonitril ist. Dabei kristallisiert $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4][Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 6$ MeCN (**90**) meist auf dem Probenglasboden, direkt auf den Eduktkristallen. Neben der Bildung von **90** konnten in diesen Probenansätzen auch häufig die Verbindungen $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 2$ MeCN (**72**) und $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2$ MeCN (**54**) gefunden werden, **72** kristallisierte dabei meist auf Höhe der Lösungsmittelgrenze, **54** kristallisierte in Form weniger

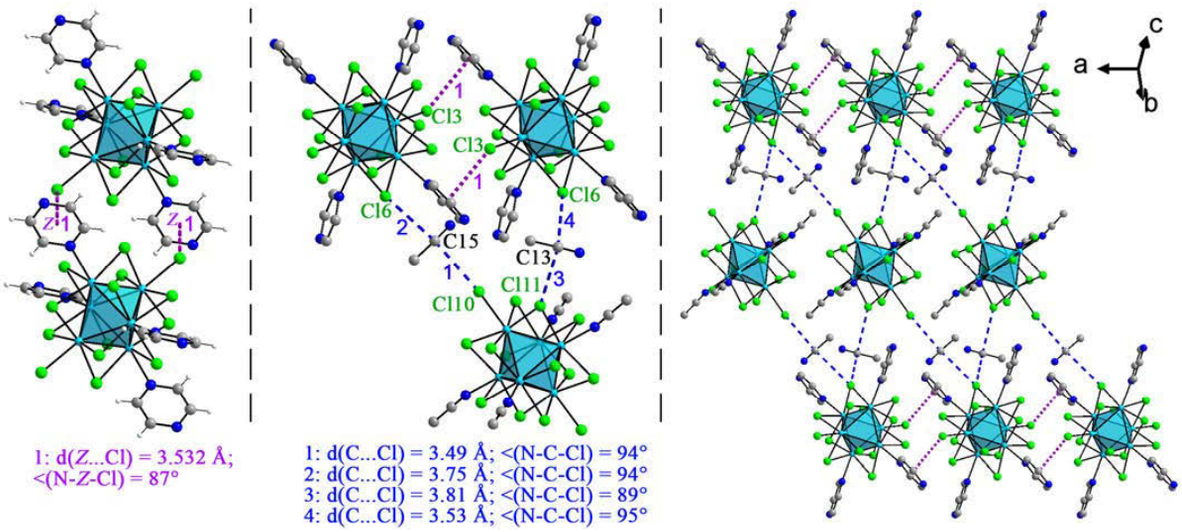


Abb. 79: Lp-π-WW (links), C^{Nitril}-Cl-Kontakte (mittig) und Packungsbild (rechts) in Verbindung **90**

Kristalle im Bereich zwischen **90** und **72**. Aufgrund der Abwesenheit von sauren Protonen sind in **90** keine Wasserstoffbrücken zu finden und auch die Ausbildung von π-π-WW zwischen den Pyrazin-Liganden benachbarter Cluster-Einheiten wird nicht beobachtet. Jedoch kommt es, wie bei den bereits vorgestellten Pyrazin-koordinierten Cluster-Verbindungen (3.1.2.2.8), zur Bildung von schwachen Lone-Pair-π-Wechselwirkungen (d = 3.537 Å; $<_{N\text{-}Z\text{-}C}$ = 87°) zwischen den Pyrazin-Liganden und den exo-Chloriden der $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$-Cluster-Einheit (**1**) (siehe Abb. 79 - links). Dabei wechselwirkt jede $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$-Cluster-Einheit über vier Kontakte (je zwei Pyrazin- und zwei Chlorido-Liganden sind beteiligt) mit zwei benachbarten Pyrazin-koordinierten Cluster-Einheiten. Das führt zu einer eindimensionalen Anordnung der $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$-Cluster-Einheiten. Außerdem kommt es, wie bereits bei den Nitril-koordinierten Niobcluster-Verbindungen diskutiert (siehe 3.1.2.2.10), in **90** zur Ausbildung sehr kurzer Abstände zwischen den elektropositiven Nitril-Kohlenstoff-Atomen (C^{Nitril}) co-kristalliner MeCN-Moleküle und den Chlorido-Liganden beider Cluster-Einheiten (**1**-**4**) (siehe Abb. 79 - mittig). Dabei ordnen sich die co-kristallinen MeCN-Moleküle nahezu orthogonal mit Bezug zum N-C-Cl-Winkel an. Aufgrund dieser sehr gerichteten Anordnung zwischen den elekto-positiven C^{Nitril}- und den elektro-negativen Cl-Atomen wird von einer elektrostatischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den co-kristallinen Lösungsmittel-Molekülen und den Cluster-Einheiten ausgegangen. Durch die Lp-π- und die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ordnen sich die verschiedenen Neutralcluster-Einheiten zu Schichten an, wie sie in Abb. 79 (rechts) dargestellt sind. Verbindung **91** kristallisiert bei der Umsetzung von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) in einem Gemisch aus MeCN und PEt_3 im Volumenverhältnis 20:1. Dabei bildete sich ein Zweiphasengemisch und die untere Phase (MeCN) verfärbt sich stärker, als es bei anderen Ansätzen mit MeCN als Lösungsmittel geschieht. Das lässt eine bessere Löslichkeit des Cluster-Präkursors aufgrund des Vorhandenseins von PEt_3 vermuten. Die Kristalle wachsen jedoch relativ langsam im Vergleich zu ähnlichen Umsetzungen mit **7** in MeCN. Daher wird davon ausgegangen, dass die PEt_3-Moleküle zwar gute Donor-Liganden für den $[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$-Cluster-Kern sind, die Kristallisation aber gehemmt ist. Erst durch die Koordination der Hälfte aller Cluster-Einheiten durch MeCN ergibt sich eine Kristallstruktur, die unter diesen Reaktionsbedingungen

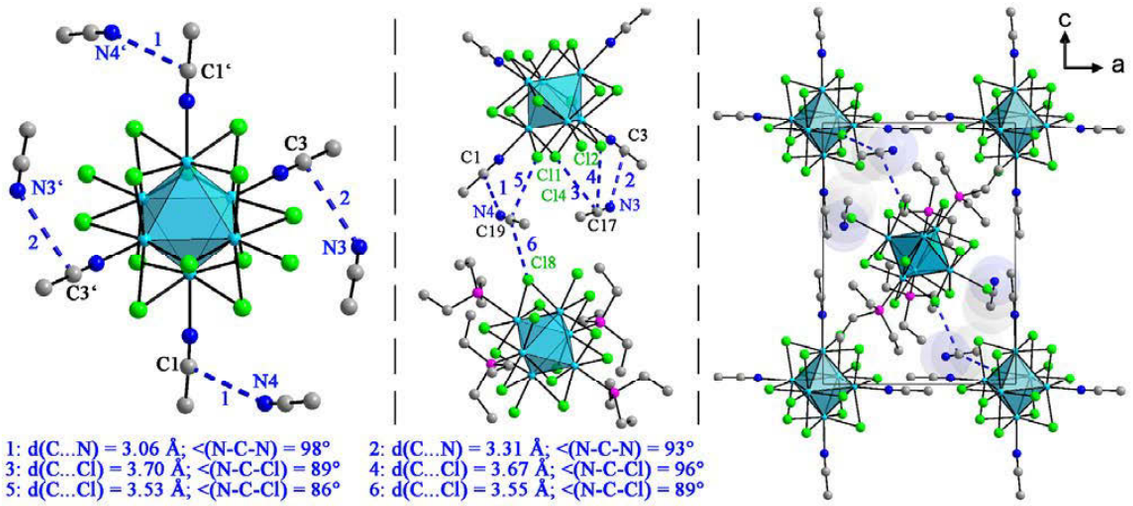


Abb. 80: Packungsbilder von $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_{3.76}(Et_3PO)_{0.24}][Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 4$ MeCN (**91**)

bevorzugt kristallisiert. Die kristallisierte Verbindung **91** konnte selbst mit verschiedenen MeCN/PEt_3-Verhältnissen reproduziert und als einziges Cluster-Produkt identifiziert werden. Bisher ist relativ wenig über das Verhalten von Niobcluster-Verbindungen in Lösung bekannt. Von Preetz et al. 1991 durchgeführte ^{19}F-NMR-Untersuchungen des Ligandenaustauschs zwischen den, in Acetonitril gelösten, Cluster-Einheiten $[(Mo_6Cl_8)F_6]^{2-}$ und $[(Mo_6Cl_8)X_6]^{2-}$ (X = Cl, Br, I) zeigten, dass alle Spezies von $[(Mo_6Cl_8)F_nX_{6-n}]^{2-}$ (X = Cl, Br, I) zu beobachten waren.[258] Ähnliche Ergebnisse erhielten Hughbanks et al. 1998 beim Lösen der Bor-zentrierten Cluster-Einheit $Rb_5[(Zr_6BCl_{12})Cl_6]$, sowie Köckerling et al. beim Lösen von $K_2[(Zr_6BCl_{12})Cl_3]$ in Acetonitril. Im aufgenommenen ^{11}Bor-NMR-Spektrum konnten sie alle zehn möglichen Spezies $[(Zr_6BCl_{12})Cl_{6-x}(MeCN)_x]^{x-5}$ (x = 0-6) identifizieren.[259,260] Auf Grundlage dieser Untersuchungen wird davon ausgegangen, dass bei der Synthese von **91** ein Gemisch aus allen möglichen Cluster-Einheiten zwischen den Extremfällen $[(Nb_6Cl_{12})(PEt_3)_6]^{2+}$, $[(Nb_6Cl_{12})(MeCN)_6]^{2+}$ und $[(Nb_6Cl_{12})Cl_6]^{4-}$ vorliegt. Es kristallisiert die Cluster-Spezies, deren Löslichkeit am geringsten ist. Welche das ist, hängt von vielen Parametern, u. a. von der Konzentration der Liganden und Temperatur, ab. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen handelt es sich dabei um die Verbindung **91**. Ein Grund dafür könnten die auftretenden elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Cluster-Einheiten und den co-kristallinen Acetonitril-Liganden sein. Auch in **91** kommt es wie in **90** zu sehr kurzen C^{Nitril}-Cl- bzw. C^{Nitril}-N-Abständen und N-C-Cl(N)-Winkeln nahe 90° (**1**-**6**) (siehe Abb. 80). Diese Anordnung bei der sich das N-Atom eines Nitrils senkrecht zu dem C1-Atom eines anderen Nitril positioniert, wie es bei **1** und **2** der Fall ist (Abb. 80 - links), wurde bereits mehrfach bei Nitrilen beobachtet und auf elektrostatische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Atomen zurückgeführt.[250] In Verbindung **91** nehmen die co-kristallinen MeCN-Moleküle Lagen ein, in denen das Stickstoff-Atom mit dem C^{Nitril} eines Cluster-Liganden wechselwirken kann (**1** und **2**). Gleichzeitig ergeben sich sehr kurze Abstände zwischen den C^{Nitril}-Atomen der co-kristallinen MeCN-Moleküle mit den Chlorido-Liganden der Cluster-Einheiten mit N-C-Cl-Winkeln nahe 90° (**3**-**6**). Es wird vermutet, dass es dabei zu nicht-additiver Verstärkung der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, ähnlichen wie bei den

Wasserstoffbrücken zwischen den Diazin-, Azol- und Thioamid-koordinierten Verbindungen, kommt. Das co-kristalline MeCN-Molekül mit dem C19-Atom (siehe Abb. 80 - mittig) kristallisiert so, dass es genau zwischen einer $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4]$-Einheit und einer $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_{3.76}(Et_3PO)_{0.24}]$-Einheit liegt. Dabei ergeben sich relativ kurze Abstände zu den endo-Chloriden beider Cluster-Einheiten mit N-C-Cl-Winkeln nahe 90° (**5** und **6**). Eine ähnliche Anordnung der co-kristallinen MeCN-Moleküle zwischen den Cluster-Einheiten wurde bereits bei Verbindung **90** (siehe Abb. 79 - mittig) beobachtet. Interessant ist die Anordnung der verschiedenen Cluster-Einheiten in der kristallografischen ac-Ebene (siehe Abb. 80 - rechts). Die co-kristallinen MeCN-Moleküle sind in raumfüllender Ansicht dargestellt und die Wechselwirkungen **5** und **6** abgebildet. Hier sieht man, wie jeweils vier $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4]$-Einheiten eine Art Käfig um die $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_4]$-Einheiten bilden. Dabei kommt es entlang der kristallografischen b-Achse zu einer Stapelfolge gleicher Neutralcluster-Einheiten. Ein Packungsbild mit 2x2x2-Zellen ist im Anhang unter „5.5 Weitere Abbildungen“ auf der Seite 528 abgebildet. Die Ausbildung dieser Cluster-Paar-Anordnung und die zahlreichen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit den co-kristallinen MeCN-Molekülen könnten der Grund für die unvorhergesehene Kristallisation dieses Cluster-Paares sein. Im Vergleich zu der bereits vorgestellten Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_4]$ (**88**), in der alle Einheiten durch PEt_3-Liganden koordiniert sind, besitzen die Kristalle von **91** eine höhere Kristallinität und Wachstumsrate als die von **88**. An dieser Stelle sei auf die Kristallbilder in „5.3: Synthesen“ auf den Seiten 285 und 287 verwiesen.

3.1.3 Vergleich und Auswertung

Da bisher erst zwei Neutralcluster-Verbindungen mit Nb_6-Oktaeder publiziert wurden, ($[Nb_6Cl_{14}(PBu_3)_4]$[120] und $[Nb_6Cl_{14}(MeOH)_4] \cdot 6\ MeOH$[169]), erfolgt der Vergleich der neu dargestellten Verbindungen **1-91** nicht wie üblich mit den literaturbekannten Cluster-Verbindungen. Stattdessen werden die neuen Verbindungen miteinander verglichen und auf verschiedene Trends hin untersucht. Als erstes werden die intramolekularen Bindungen in den Cluster-Einheiten verglichen, dann wird auf die auftretenden intermolekularen Wechselwirkungen eingegangen. Als drittes erfolgt in Kapitel 3.1.3.3 die Charakterisierung der neuen Präkursor-Verbindungen. Anhand der Nb-*L*-Bindungslängen und der auftretenden Wechselwirkungen werden verschiedene Überlegungen zur Donor-Stärke der verwendeten Liganden geäußert. Ziel ist ein besseres Verständnis zum Koordinationsverhalten von Neutralliganden am $[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$-Cluster-Kern.

3.1.3.1 Intramolekulare Bindungssituation

Aufgrund der M_6-Cluster-Verzerrung[214] in Neutralcluster-Verbindungen werden die Nb-Nb-Bindungen in zwei verschiedene Gruppen unterteilt. Zum einen in Bindungen, die zwischen zwei Neutralligand-koordinierten Nb-Atomen bestehen, mit Nb(*L*)-Nb(*L*) bezeichnet, und in Bindungen zwischen einem *L*-koordinierten Nb-Atom und einem Cl^a-koordinierten Nb-Atom, mit Nb(*L*)-Nb(Cl) bezeichnet. Die Diskussion der Nb-*L*-Bindung erfolgt im Hinblick auf die Untersuchungen in „3.1.3.3. Charakterisierung neuer Cluster-Präkursor-Verbindungen“ etwas ausführlicher. So wird der Nb-*L*-Abstand hinsichtlich sterischer, elektronischer und intermolekularer Einflüsse untersucht. Um einschätzen zu können, wie sehr die intramolekularen Bindungsabstände innerhalb einer Cluster-Einheit variieren können, soll zunächst eine Abschätzung der Bindungsvarianz an den Cluster-Einheiten $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$ und $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4]$ durchgeführt werden.

3.1.3.1.1 Abschätzung der Bindungsvarianz - Atomabstände in $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$- und $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4]$-Cluster-Einheiten

Es ist zu vermuten, dass gleiche Neutralcluster-Einheiten unabhängig von der Einkristallstruktur gleiche Atomabstände aufweisen. Abweichungen können jedoch durch das Auftreten von intermolekularen Kräften zwischen den Cluster-Einheiten bzw. mit den Lösungsmittel-Molekülen oder durch Packungseffekte, d.h. die Bildung einer möglichst dicht-gepackten Kristallstruktur unter Verformung der Cluster-Einheiten, auftreten. Zur Überprüfung in welchem Größenbereich die intramolekularen Bindungen variieren können, werden die Atomabstände der sechs Verbindungen mit $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$-Cluster-Einheit und die fünf Symmetrie-unabhängigen $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4]$-Cluster-Einheiten in den Verbindungen **40a** und **40b** verglichen. Im Anhang (5.1.4.1, S. 200) in Tab. 18 sind die gemittelten

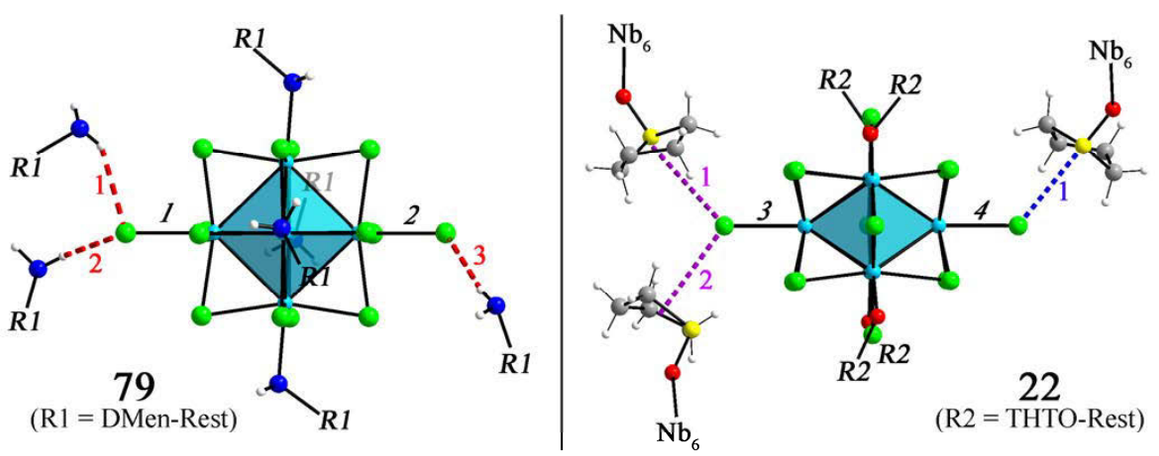
Nb(*L*)-Nb(*L*)-, Nb(*L*)-Nb(Cl)-, Nb-Cl^i- und Nb-*L*-Bindungslängen, sowie die Symmetrie-unabhängigen Nb-Cl^a- und Nb-*L*-Distanzen der sechs Pyz-koordinierten Niobcluster-Einheiten aufgeführt. Dabei sind die jeweils kleinsten Werte einer Bindung mit einem blauen und die jeweils größten Werte einer Bindung mit einem roten Kästchen gekennzeichnet. Zunächst zeigt sich, dass die Nb(*L*)-Nb(*L*)- und die Nb(*L*)-Nb(Cl)-Bindungen sehr voneinander abweichen, wodurch sich die Entscheidung, die Nb-Nb-Bindungen in zwei Arten zu unterscheiden, als sinnvoll erweist. So ergibt sich für die Nb(*L*)-Nb(*L*)-Bindungen ein Gesamtmittelwert von 2.902 Å, für die Nb(*L*)-Nb(Cl)-Bindungen ergibt sich ein Wert von 2.943 Å. Die Abweichungen zwischen den Nb(*L*)-Nb(*L*)-, Nb(*L*)-Nb(Cl)- und Nb-Cl^i-Bindungslängen der unterschiedlichen Cluster-Einheiten in Tab. 18 sind nicht sehr groß, so beträgt der Mittelwertbereich von Nb(*L*)-Nb(*L*)-Bindungen 2.897 Å - 2.907 Å, der von Nb(*L*)-Nb(Cl)-Bindungen 2.938 Å - 2.947 Å und der von Nb-Cl^i-Bindungen 2.454 Å - 2.461 Å. Dadurch kann man davon ausgehen, dass diese Bindungen weniger durch intermolekulare Wechselwirkungen und Packungseffekte beeinflusst werden. Die auftretenden Unterschiede werden größtenteils aufgrund der abweichenden sterischen und elektronischen Situation der Neutralliganden ausgelöst. Anders verhält es sich bei den Nb-Cl^a- und Nb-*L*-Bindungen der verschiedenen $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$-Cluster-Einheiten in Tab. 18. Hier kommt es zu relativ großen Abweichungen der Bindungslängen, so beträgt der Mittelwertbereich der Nb-Cl^a-Bindungen 2.496 Å - 2.539 Å, der Bereich der Nb-*L*-Bindungen liegt bei 2.369 Å - 2.383 Å. Diese Abweichungen sind mit großer Wahrscheinlichkeit auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen. Als Beispiel ist hier die Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) zu nennen, bei der die beiden Symmetrie-unabhängigen Nb-N-Abstände 2.369(3) Å und 2.388(3) Å betragen. Dieser relativ große Unterschied wurde bereits bei der Beschreibung der Struktur von **7** in Kapitel 3.1.2.1.2 bemerkt und konnte auf Lone-Pair-π-Wechselwirkungen zwischen einem der Pyz-Liganden mit einem co-kristallinen Dichlormethan-Molekül zurückgeführt werden (siehe Abb. 13, S. 21). Eine ähnliche Situation ergibt sich bei der nicht-zentrosymmetrischen Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(DMen)_4] \cdot 4$ DMen (**79**). Hier liegen zwei Symmetrie-unabhängige Nb-Cl^a-Bindungen vor, deren Abstände sich mit 2.538 Å und 2.557 Å signifikant voneinander unterscheiden. Diese Abweichung ist auf eine unterschiedliche Wasserstoffbrücken-Umgebung zurückzuführen und wird in 3.1.3.1.2 diskutiert. Betrachtet man die Bindungsabstände der fünf verschiedenen $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4]$-Cluster-Einheiten in Tab. 19 (S. 200), erkennt man einen ähnlichen Trend. Die Werte der Nb(*L*)-Nb(*L*)-, Nb(*L*)-Nb(Cl)- und Nb-Cl^i-Bindungslängen der unterschiedlichen Cluster-Einheiten variieren nicht sehr stark voneinander, bei den Nb-Cl^a- und Nb-*L*-Bindungen kommt es zu größeren Abweichungen. Das bedeutet, sowohl die Nb-Nb-, als auch die Nb-Cl^i-Abstände verschiedener Cluster-Einheiten können sehr gut miteinander verglichen werden, beim Vergleich der Nb-Cl^a- und Nb-*L*-Abstände muss immer auch die direkte Umgebung der Liganden und das mögliche Auftreten von intermolekularen Wechselwirkungen betrachtet werden.

3.1.3.1.2 Abstände zwischen Nb-Nb, Nb-Cl^i und Nb-Cl^a

Im Anhang (5.1.4.2) sind die gemittelten Bindungsabstände aller Neutralcluster-Verbindungen **1-91** aufgeführt, in 5.1.4.3 werden diese Werte, mit Ausnahme der 15-CBE-Verbindung $[Nb_6Cl_{15}(H_2O)_3] \cdot 15$ *t*-BuOH (**14**), grafisch verglichen. Dabei wurden die Verbindungen in eine Reihenfolge mit abnehmender Distanz für jede Bindungsart eingeordnet. Auf der x-Achse ist der Bindungsabstand aufgetragen, auf der y-Achse erfolgt die Aufreihung der Neutralcluster-Verbindungen. Aufgrund der großen Anzahl an Verbindung erstreckt sich jedes Diagramm über zwei Seiten. Der Übersicht halber sind die Verbindungen nur durch ihre Nummer und den jeweiligen Liganden in Klammern dargestellt. Das bedeutet, die Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Vinyl-Im})_4] \cdot 2$ MeCN (**64**) ist in den Diagrammen als „64 (1-Vinyl-Im)“ angegeben. In Verbindungen, in denen mehr als eine Symmetrie-unabhängige Cluster-Einheit vorliegt, sind die verschiedenen Cluster-Einheiten mit einer weiteren Zahl angegeben, so gibt es sowohl in der Bindungstabelle (5.1.4.2) als auch in den Diagrammen (5.1.4.3) für die Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3AsO)_4] \cdot 1.86$ MeCN (**28**) zwei Einträge „ 28 (1) (Ph_3AsO)“ und „28 (2) (Ph_3AsO)“. Bei Cluster-Einheiten, die mehrfach vorkommen, wie $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4]$ und $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$, wurden zur besseren Unterscheidung die co-kristallinen Lösungsmittel mit angegeben, so wird $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 8$ THF (**11**) in den Diagrammen mit „11 (H_2O@THF)“ angegeben. Zusätzlich zu diesen Angaben ist in den Diagrammen rechts neben jeder Verbindung ein Farbcode dargestellt, der angibt welche Art von Donor-Atom vorliegt. Die Farbcodes entsprechen den Atomfarben, die in Abb. 1 (S. xxii) festgelegt wurden (**Stickstoff**, **Sauerstoff**, **Schwefel**, **Phosphor**, **Selen**). Dadurch ist es leichter Trends aufgrund unterschiedlicher Donor-Atome zu erkennen. Die Verfeinerung der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Ad-Im})_4] \cdot 3.34$ CH_2Cl_2 (**66**) erfolgte an verzwillingten Kristallen. Da alle Bindungslängen der Verbindung ungewöhnlich groß ausfallen, werden diese bei der Diskussion vernachlässigt.

In Abb. 176 und Abb. 177 (S. 207-208) sind alle Neutralcluster-Verbindungen mit abnehmender Nb(*L*)-Nb(Cl)-Distanz (in blau) aufgeführt. Um mögliche Abhängigkeiten zu erkennen, ist der jeweilige Nb(*L*)-Nb(*L*)-Abstand (in orange) ebenfalls mit angegeben. Es zeigt sich, dass die Koordination von Sauerstoff-Donor-Liganden eher zu kürzeren und die Koordination von Stickstoff-Donor-Liganden eher zu längeren Nb(*L*)-Nb(Cl)-Bindungen führt. Vergleicht man nun die verschiedenen Stickstoff-Donor-Verbindungen miteinander, so sieht man, dass die Nitril-koordinierten Verbindungen kurze, die durch die etwas sperrigeren Azole koordinierten Verbindungen etwas längere und die durch die sehr sperrigen Azine koordinierten Verbindungen die längsten Nb(*L*)-Nb(Cl)-Bindungen aufweisen. Das deutet darauf hin, dass der sterische Anspruch des Neutralliganden einen Einfluss auf die Aufweitung der Nb(*L*)-Nb(Cl)-Bindung besitzt. Diese Beobachtung wurde bereits von John D. Corbett im Jahr 1981 gemacht und damals als Matrix-Effekt bezeichnet.[261] Dieser Begriff beschreibt die Aufweitung des Nb-Nb-Abstands unter Ausbildung eines energetisch möglichst günstigen Nb-*L*-Bindungsabstands (Gleichgewichtsabstand). Betrachtet man die Cluster-Einheit $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4]$, so handelt es sich bei dem Neutralliganden um ein lineares Molekül, wodurch die sterische Hinderung zwischen den inneren

Chlorido-Liganden der Cluster-Einheit und dem Donor-Stickstoff-Atom, verglichen mit denen anderer Liganden, relativ gering ist. Die Ausbildung des Nb-*L*-Gleichgewichtsabstands erfolgt also ohne starke Verzerrung des Nb_6-Oktaeders. Betrachtet man nun die Cluster-Einheit $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$, so liegt hier ein sterisch sehr anspruchsvoller Neutralligand vor. Bei einer Annäherung des Pyrazin-Liganden an die Cluster-Einheit kommt es zur Abstoßung zwischen den Elektronenhüllen der inneren Chlorido-Liganden der Cluster-Einheit und den Wasserstoff- und Kohlenstoff-Atomen des aromatischen Pyrazin-Liganden. Die Ausbildung des Gleichgewichtsabstands ist nur möglich, wenn das entsprechende Nb-Atom sich dem Liganden nähert. Sortiert man die 16-CBE-Neutralcluster-Verbindungen nach abnehmender Nb(*L*)-Nb(*L*)-Bindungen, so zeigt sich, wie zu erwarten, ein ähnlicher Trend. Die kürzesten Bindungen treten bei den Verbindungen mit linearen, sterisch wenig anspruchsvollen Liganden (Nitrile, Alkohole) auf, lange Bindungen kommen vor allem bei den Azinen vor, bei denen es zur starken Nb_6-Verzerrung kommt. Auch die Nb-Cl^i-Abstände fallen für N-Donor-Liganden kleiner als für O-Donor-Liganden aus (siehe Abb. 180 und Abb. 181, S. 211-212), dabei sind die Abweichungen jedoch nicht sehr groß. Wie bereits erklärt, wird die Nb-Cl^a-Bindung stark durch das Auftreten von intermolekularen Wechselwirkungen beeinflusst. Dadurch lässt sich in den Abb. 182 und Abb. 183 (S. 213-214) ein Trend erkennen. Bei Verbindungen ohne saure Protonen z.B. mit *L* = Azin, Nitril und P-Donor-Ligand, kommt es zu relativ kurzen Nb-Cl^a-Bindungen, bei Verbindungen in denen saure Protonen vorliegen, z.B. mit *L* = Alkohol, Azol, Amin, Amidin, S- und Se-Donor-Liganden, bilden sich relativ lange Nb-Cl^a-Bindungen aus. Interessant für die Diskussion der Nb-Cl^a-Bindungen ist die Betrachtung von Neutralcluster-Verbindungen, in denen kein zentrosymmetrischer Cluster vorliegt, da dort zwei Symm.-unabh. Nb-Cl^a-Bindungen auftreten. Dadurch lässt sich der Einfluss von intermolekularen Wechselwirkungen genauer beobachtet. In Abb. 81 (links) ist die nicht-zentrosymmetrische Cluster-Einheit der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(DMen)_4] \cdot 4$ DMen (**79**) dargestellt. Die beiden Nb-Cl^a-Bindungen ***1*** und ***2*** unterscheiden sich deutlich voneinander, was auf die unterschiedlichen Wasserstoffbrücken-Umgebungen der beiden exo-Chlorido-Liganden



1: d(Nb-Cl^a) = 2.557 Å; ***2***: d(Nb-Cl^a) = 2.538 Å
1: d(N...Cl) = 3.47 Å <(C-H-Cl) = 160°
2: d(N...Cl) = 3.45 Å <(C-H-Cl) = 146°
3: d(N...Cl) = 3.45 Å <(C-H-Cl) = 170°

3: d(Nb-Cl^a) = 2.556 Å; ***4***: d(Nb-Cl^a) = 2.528 Å
1: d(Cl...*Z*) = 3.56 Å <(S-*Z*-Cl) = 82°
2: d(Cl...*Z*) = 3.53 Å <(S-*Z*-Cl) = 90°
1: d(N...Cl) = 3.30 Å <(O-S-Cl) = 175°

Abb. 81: Einfluss von intermolekularen Wechselwirkungen auf die Nb-Cl^a-Bindungslängen

zurückzuführen ist. Die Nb-Cl^a-Bindung ***1*** wird durch das Auftreten von gegabelten H-Brücken (**1** und **2**) deutlich stärker geschwächt als Bindung ***2***, die nur durch **3** beeinflusst wird. In Abb. 81 (rechts) ist die nicht-zentrosymmetrische Cluster-Einheit der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(THTO)_4]$ (**22**) dargestellt. Hier sind die exo-Chlorido-Liganden ebenfalls in intermolekulare Wechselwirkungen involviert. Dabei wird die Nb-Cl^a-Bindung ***3*** aufgrund der Ausbildung von zwei π-Lone-Pair-Wechselwirkungen (**1** und **2**) stärker geschwächt, als die Nb-Cl^a-Bindung ***4***, die nur durch eine Chalkogenbrücke zwischen dem Chlorido-Liganden und dem Schwefel-Atom einer andere Cluster-Einheit (**1**) geschwächt wird.

3.1.3.1.3 Abstände zwischen Nb-*L*

Die gemittelten Bindungslängen der Nb-*L*-Bindungen der Verbindungen **1-91** sind im Anhang in Kapitel 5.1.4.2 (S. 201) aufgeführt, die grafische Darstellung ist in Kapitel 5.1.4.3 (ab S. 207) abgebildet. Die Diskussion der Nb-*L*-Bindungslänge erfolgt zunächst hinsichtlich des sterischen und des elektronischen Einflusses des Neutralliganden und anschließend im Hinblick auf vorliegende intermolekulare Wechselwirkungen. Die Erkenntnisse in diesem Kapitel sind interessant, da sie in einem gewissen Rahmen aussagen, welche Neutralliganden überhaupt für die Koordination an den $[Nb_6Cl_{14}]$-Kern in Frage kommen. Außerdem ergibt sich die Möglichkeit einen Liganden gezielt so zu funktionalisieren, dass er mit hoher Wahrscheinlichkeit an den Cluster-Kern koordiniert. Zusätzlich lassen sich mit diesen Untersuchungen die guten Präkursor-Eigenschaften der Pyrazin- und Pyridin-4-Carbonitril-koordinierten Cluster-Verbindungen **7** und **8** verstehen und eine Idee für noch bessere Cluster-Ausgangsverbindungen entwickeln. Die in diesem Kapitel erarbeiteten Erkenntnisse werden auch für die Diskussion der Ligandenlabilität in 3.1.3.3 benötigt.

3.1.3.1.3.1 Sterischer Einfluss des Liganden *L* auf die Nb-*L*-Bindung

Anders als bei den bereits diskutierten intramolekularen Bindungen, liegen bei den Nb-*L*-Bindungen der Verbindungen **1-91** verschiedene Donor-Atome vor. Betrachtet man die grafische Darstellung der Bindungslängen (Abb. 184 und Abb. 185) auf den Seiten 215 und 216, so sieht man, dass so gut wie alle O-Donor-Liganden die kürzesten Nb-*L*-Bindungen ausbilden, gefolgt von N-, S-, P- und Se-Donor-Liganden. Diese Reihenfolge war zu vermuten, da die Bindungslänge zu allererst vom Atomradius des Donor-Atoms abhängt. In Abb. 82 sind Verbindungen mit verschiedenen Donor-Atomen miteinander verglichen, dabei entspricht die beobachtete Reihenfolge der Bindungslängenzunahme auch der Reihenfolge der Atomradienzunahme der Donor-Atome.[221] Die attraktive Wechselwirkung, die zur Bildung der Nb-*L*-Bindung führt, entsteht durch Orbital-Orbital-Überlappung des Niob- und des Liganden-Donor-Atoms. Je ähnlicher sich diese Orbitale sind, umso besser können sie überlappen. Die Stärke der Nb-*L*-Bindung ist ebenfalls von der Nukleophilie des Donors anhängig, diese nimmt mit zunehmender Größe des Donor-Atoms ab. Einen sehr großen Einfluss auf die Nb-*L*-Bindungstärke haben die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen *L* und den inneren Chlorido-Liganden der Cluster-

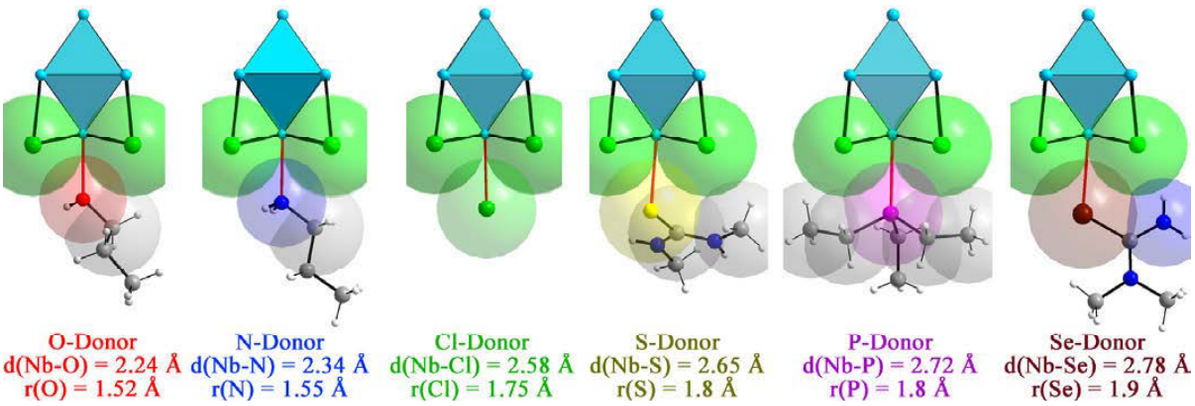


Abb. 82: Nb-*L*-Bindungsabstände verschiedener Donor-Atome

Einheit. Je kleiner die Atomradien der Donor-Atome sind, umso geringer ist die Abstoßung dieser mit den inneren Chlorido-Liganden der Cluster-Einheit, umso höher ist die Ladungsdichte und umso kürzer und stärker ist die Bindung zum Nb-Atom. Das erklärt auch, wieso bisher nahezu ausschließlich Verbindungen mit O-, bzw. N-Donor bekannt sind und kaum Niobcluster mit P-Donor-Liganden. Verbindungen mit S- bzw. Se-Donor-Liganden werden erstmalig in dieser Arbeit vorgestellt. Es wird vermutet, dass die Kristallisation der Verbindungen mit S- bzw. Se-Donor-Liganden stark damit zusammen hängt, dass intra- und intermolekulare H-Brücken ausgebildet werden (siehe 3.1.3.1.3.3). Die Koordination von Arsen-Donor-Liganden war in dieser Arbeit nicht erfolgreich, es wird jedoch erwartet, dass die Bildung solcher Niobcluster-Verbindungen generell möglich ist. Zusätzlich zum Donor-Atom haben auch die Substituenten einen sowohl sterischen als auch elektronischen Einfluss auf die Koordination des Liganden (siehe Abb. 83). Den geringsten sterischen Einfluss findet man bei den Nitrilen, da es dort zu keiner Abstoßung zwischen den Substituenten und den inneren Chlorido-Liganden kommt (siehe Abb. 83 - links). Trotz intensiver Bemühungen konnten in dieser Arbeit keine sekundären Alkohole oder sekundären Amine am Niobcluster koordiniert werden. Die Vermutung liegt nahe, dass die Abstoßung zwischen den Substituenten und den inneren Chlorido-Liganden der Cluster-Einheit die Koordination verhindert. Betrachtet man die Koordination des EtOH- bzw. *n*-$PrNH_2$-Liganden in Abb. 83, so sieht man, dass sich der Alkyl-Substituent immer auf Lücke zu den inneren Chlorido-Liganden anordnet. Dadurch liegen die Protonen bzw. das freie Elektronenpaar über der Nb-Cl^i-Bindung. Tauscht man nun ein Proton durch eine Alkylkette aus, so kommt es zur stärkeren Abstoßung und die Koordination wird verhindert. In der Amidin-koordinierten Verbindung (*L* = *i*-PrAI), in der nur zwei Substituenten am Donor-Atom vorliegen, ordnen sich sowohl der Amidin-Rest als auch das Proton genau auf Lücke zwischen den Chlorido-Liganden an. Betrachtet man die

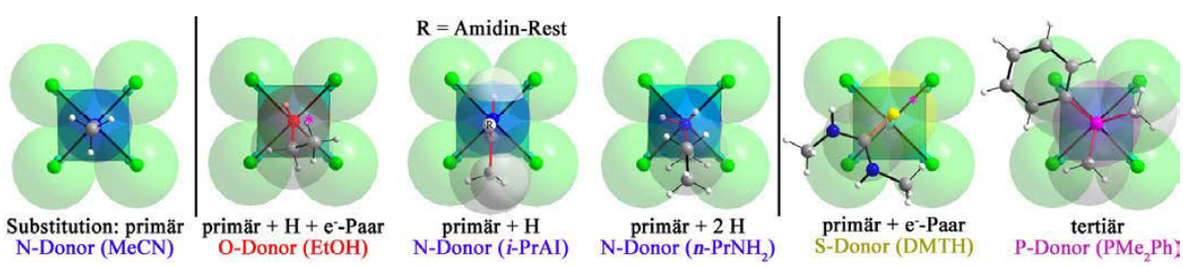


Abb. 83: Sterischer Einfluss der Ligandensubstituenten

Verbindungen mit größeren Donor-Atomen (Abb. 83 - rechts), so sieht man, dass keine Abstoßung mehr zwischen den Substituenten und den inneren Chlorido-Liganden erfolgt. In der DMTH-koordinierten Verbindung mit S-Donor-Atom liegt der Substituent genau über der Nb-Cl^i-Bindung und aufgrund der Größe des P-Donor-Atoms ist sogar die Koordination von tertiären Phosphanen ohne Abstoßung möglich. Das bestätigt die Annahme, dass die Koordination von sekundären und tertiären O- bzw. N-Donor-Liganden aufgrund der Abstoßung mit den inneren Liganden nicht so leicht möglich ist. Sollte die Koordination sekundärer oder tertiärer O- bzw. N-Donor-Liganden wider Erwarten funktionieren, kann davon ausgegangen werden, dass diese Verbindungen aufgrund der Labilität der Nb-*L*-Bindung sehr gute Präkursor-Verbindungen für Ligandenaustauschreaktionen sind.

Aufgrund der großen Anzahl von Verbindungen mit verschiedenen N-Donor-Liganden, bietet es sich an, den Einfluss der sterischen Verhältnisse zwischen Neutralligand und den inneren Chlorido-Liganden auf die Nb-N-Bindungslänge zu untersuchen. In Abb. 84 ist die Bindungssituation von sieben sterisch unterschiedlichen N-Donor-Liganden dargestellt. Wie bereits diskutiert, kommt es bei der Koordination von Nitrilen zu einer relativ geringen sterische Wechselwirkung zwischen Ligand und Cluster, da hier ein lineares Molekül vorliegt. Daher ergibt sich für die Nitril-koordinierten Cluster-Verbindungen die kürzeste Nb-N-Distanz. Geht man zu den Amidinen über, so steigt der sterische Anspruch des Liganden, aufgrund des sauren Protons am N-Donor-Atom. Eine lineare Anordnung zwischen Nb-N-Amidinrest ist nicht mehr möglich, es kommt zur leichten Abwinklung des Liganden (Abb. 84, zweite von links). Dabei ordnet sich der Ligand so an, dass das Proton und der Amidin-Rest genau zwischen den Chlorido-Liganden (auf Lücke) liegen (siehe auch Abb. 83), der Nb-N-Abstand nimmt im Vergleich zur Nitril-koordinierten Verbindung zu. Bei der Imidazol-koordinierten Verbindung steigt der sterische Anspruch erneut, die beiden C-H-Substituenten (C1-H und C4-H) liegen ebenfalls auf Lücke, der Nb-N-Abstand nimmt zu. Wie erwartet führt die Substitution des Imidazol-Liganden an der vierten Ringposition zu einer Abnahme der Nb-N-Bindungslänge. Geht man zu den sechsgliedrigen N-Aromaten über, kommt es aufgrund des größeren Winkels, den die Ring-Atome zueinander einnehmen, auch zu einer größeren sterischen Hinderung verglichen mit den fünfgliedrigen Azolen. Dadurch ist der Nb-N-Abstand in der Pyridazin-koordinierten Verbindung größer, als bei den Azol-koordinierten Verbindungen. Etwas überraschend ist, dass der Nb-N-Abstand der *n*-$PrNH_2$-koordinierten Verbindung in Abb. 84 größer als der Abstand in den Azol- und Pdz-koordinierten Verbindungen ist. Das kann damit begründet werden,

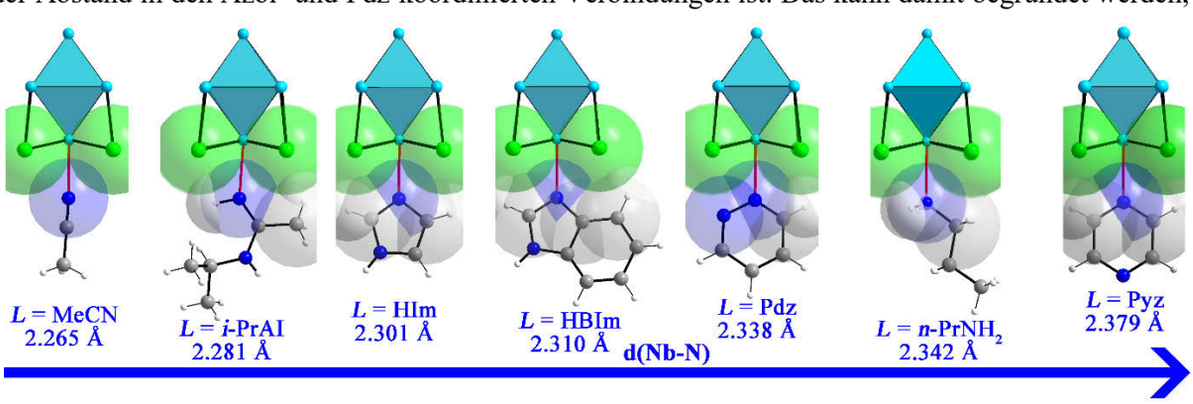


Abb. 84: Sterischer Einfluss verschiedener N-Donor-Liganden auf die Nb-*L*-Bindungslänge

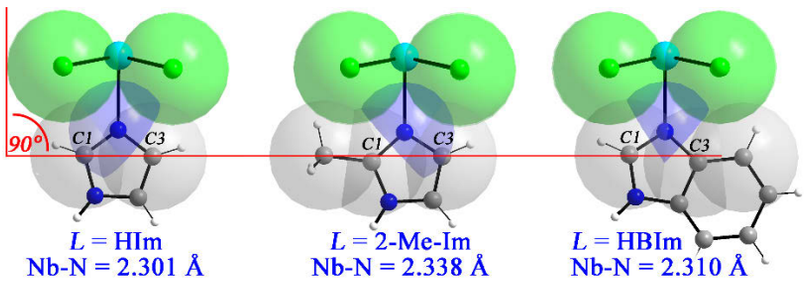


Abb. 85: Vergleich der Nb-N-Distanz verschieden-substituierter Azol-koordierter Cluster-Verbindungen

dass sich sowohl die fünf- als auch die sechsgliedrigen Liganden immer auf Lücke zu den inneren Chlorido-Liganden anordnen, was beim primären Amin aber aufgrund der dreifachen Substitution nicht möglich ist. Zwar ordnet sich der Alkyl-Rest auf Lücke zwischen den Chlorido-Liganden an, das führt jedoch dazu, dass es zu einer Abstoßung zwischen den beiden Amin-Protonen und den Chlorido-Liganden kommt (siehe Abb. 83). Den größten Nb-N-Abstand weist die Pyrazin-koordinierte Verbindung auf. Auch hier liegt ein sechsgliedriger Aromat vor, anders als im Pyridazin sind hier die zweite und fünfte Aromatenposition durch zwei C-H-Gruppen besetzt. Das führt zu einer deutlich größeren sterischen Hinderung, als bei der Pyridazin-koordinierten Verbindung, bei der sich an diesen Positionen eine C-H-Gruppe und ein N-Atom befinden. Zum Abschluss der Untersuchungen des sterischen Einflusses des Neutralliganden auf die Nb-N-Bindung sollen an dieser Stelle die Liganden erwähnt werden, die trotz intensiven Bemühung nicht an den Cluster-Kern koordiniert werden konnten. In allen Fällen wird davon ausgegangen, dass der Grund im sterischen Anspruch des Liganden und damit in der Abstoßung zu den inneren Chlorido-Liganden zu finden ist. Es war in dieser Arbeit nicht möglich sekundäre und tertiäre Alkohole und Amine zu koordinieren, wie bereits erwähnt wurde. Bei den Azolen war es möglich, sowohl C1-substituierte als auch C3-substituierte Vertreter zu koordinieren, die Bildung einer Cluster-Verbindung mit C1,C3-substituierten Azolen war jedoch nicht möglich. Tatsächlich konnte beobachtet werden, dass bei der Koordination von 2-Me-Im (C1-substituiert) eine Abwinklung des Liganden erfolgte, die Nb-C1-Distanz nahm im Vergleich zur HIm-koordinierten Verbindung zu, die Nb-C3-Distanz nahm leicht ab (siehe Abb. 85). Ähnliches wurde bei der Benzimidazol-koordinierten Verbindung **63** beobachtet. Die Nb-C3-Distanz nahm zu, die Nb-C1-Distanz leicht ab. In beiden Verbindungen nahm der Nb-N-Bindungsabstand verglichen mit der Imidazol-koordinierten Verbindung zu. Es wird vermutet, dass der Nb-N-Abstand in einer C1,C3-substituierten Azol-koordinierten Verbindung deutlich größer und die Nb-N-Bindung damit schwächer wird. Das könnte ein Grund dafür sein, dass die Koordination einer solchen Verbindung innerhalb dieser Untersuchungen nicht gelang. Bei den Azinen war es nicht möglich einen Liganden zu koordinieren, der an der zweiten bzw. sechsten Aromatenposition substituiert war. Selbst der Versuch den Liganden 2-F-Pyridin an den Cluster zu koordinieren gelang nicht. Daher wird vermutet, dass sich aus sterischen Gründen an diesen Positionen nur ein Proton befinden darf.

3.1.3.1.3.2 Elektronischer Einfluss des Liganden *L* auf die Nb-*L*-Bindung

Neben der unterschiedlichen sterischen Situation in diesen N-Donor-koordinierten Verbindungen variiert in den Liganden natürlich auch die Elektronendichte des Donor-Atoms, was ebenfalls einen Einfluss auf die Nb-N-Bindungslänge hat. Es ist nicht möglich, die sterische Situation von Liganden zu vergleichen, die dieselbe elektronische Situation aufweisen, der Vergleich sterisch ähnlicher Liganden mit unterschiedlicher elektronischer Situation ist jedoch möglich und soll im Folgenden an den Azin-koordinierten Verbindungen gezeigt werden. Betrachtet man die Nb-N-Bindungslänge der Verbindung mit dem unsubstituierten Azin-Liganden (Pyridin) in Abb. 86, so ergibt sich ein Abstand von 2.356 Å. Dieser Wert liegt sowohl in $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_2(Pyr)_2] \cdot 6$ Pyr (**5**), als auch in der bisher nicht publizierten Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyr)_4] \cdot 4$ MeCN[262] vor. Substituiert man nun elektronenschiebende Gruppen wie Amin- oder Dimethylamin-Gruppen an das Azin, so erhöht sich die Elektronendichte am Donor-Stickstoff-Atom und die Nb-N-Bindungen in den entsprechend koordinierten Cluster-Verbindungen nehmen ab. Dadurch ergeben sich für die 4-Dimethylaminopyridin- und 3-Aminopyridin-koordinierten Cluster-Verbindungen **39** und **36** Nb-N-Bindungslängen von 2.348 Å und 2.330 Å (Abb. 86 - links), welche wesentlich kleiner als die in der Pyridin-koordinierten Verbindung sind. Substituiert man elektronenziehende Gruppen, so nimmt die Elektronendichte am Donor-Atom ab. Durch den -I-Effekt des Iods ergibt sich in der 3-Iod-Pyridin-koordinierten Verbindung **53** ein Nb-N-Abstand von 2.370 Å. Auch das Einbringen eines weiteren Heteroatoms in den aromatischen Ring führt zu einer Abnahme der Elektronendichte am Donor-Atom. Entsprechend ergibt sich bei der Pyrazin-koordinierten Verbindung **57** ein Nb-N-Abstand von 2.379 Å. Die größten Nb-N-Abstände ergaben sich bei Azinen, deren Substituenten einen negativen mesomeren Effekt ausbilden, wie Pyridin-3-Carbonitril und Pyridin-3-Aldehyd. In den entsprechenden Verbindungen **49** und **48** liegen Nb-N-Abstände von 2.383 Å und 2.391 Å vor (Abb. 86 - rechts). Interessanterweise konnte die Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 3.6$ Pyr-4-CN (**8**) nicht aus Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) synthetisiert werden, sondern wurde mittels Entwässerung von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)]_4 \cdot 4\ H_2O$ erhalten. Die Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}Ald)_4] \cdot$ Pyz (**48**) erfolgte zwar aus **7**, jedoch nur in Form weniger Kristalle und die Reproduktion war nicht immer erfolgreich. Diese Tatsache und die Beobachtung, dass alle Folgeprodukte von **7**, deren Darstellung gut reproduzierbar ist, kürzere Nb-N-Abstände aufweisen als

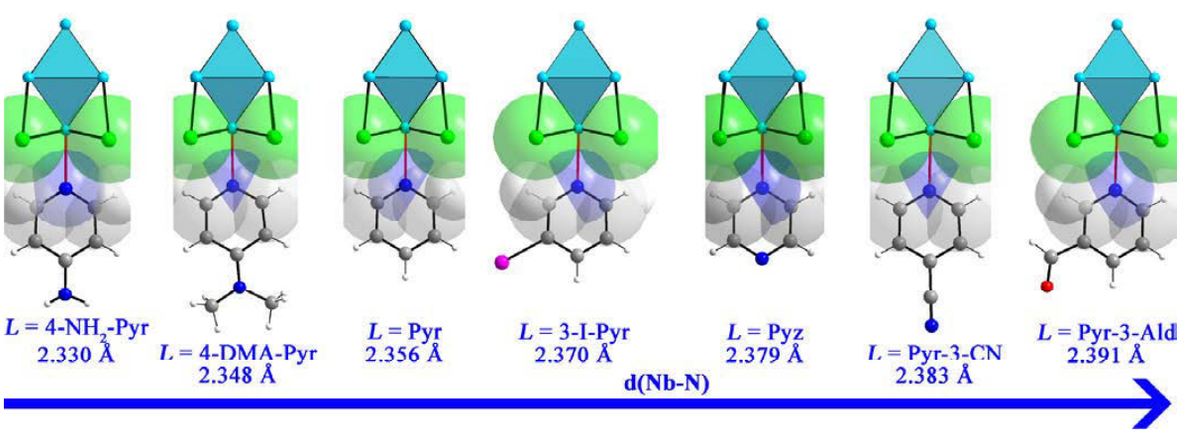


Abb. 86: Elektronischer Einfluss verschiedener Azin-Substituenten auf die Nb-*L*-Bindungslänge

die in $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\,CH_2Cl_2$ (**7**) vorliegenden, deutet auf einen Zusammenhang zwischen der Ligandenlabilität und der Nb-N-Bindungsdistanz hin. Das heißt, je länger die Nb-N-Bindung ist, umso schwächer bzw. labiler ist der entsprechende Ligand an den Cluster gebunden und umso besser lässt er sich durch andere Neutralliganden austauschen. Diese Überlegung wird in Abschnitt 3.1.3.3.1 weitergeführt.

3.1.3.1.3.3 Einfluss intermolekularer Wechselwirkungen auf die Nb-*L*-Bindung

Neben den beiden bereits diskutierten Einflüssen (sterisch und elektronisch), die sich direkt auf den Liganden beziehen, wirken sich aber auch intermolekulare Wechselwirkungen auf die Nb-*L*-Bindungslänge aus. In Abb. 87 sind verschiedene Bindungssituationen der $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4]$-Cluster-Einheit dargestellt. In allen Verbindungen bilden die Protonen Wasserstoffbrücken aus. In der linken Cluster-Einheit von Verbindung **13** wird der H_2O-Ligand durch ein Urotropin-Molekül und ein Chlorid-Anion verbrückt, dabei kommt es zu keiner sterischen Hinderung zwischen den co-kristallinen Teilchen und den inneren Chlorido-Liganden der Cluster-Einheit. Der Nb-O-Abstand beträgt 2.199 Å. Bei der zweiten Einheit bilden beide Protonen mit dem Tetramethylethylendiamin (TMen) H-Brücken, es kommt zu einer leichten Abstoßung der Kohlenstoff-Atome des TMen-Moleküls mit den Cl^i der Cluster-Einheit, der Nb-O-Abstand beträgt 2.239 Å. Der zweite Symmetrie-unabhängige H_2O-Ligand in **13** verbrückt ebenfalls mit einem Urotropin und einem Chlorid-Anion. In diesem Fall kommt es jedoch zur sterischen Hinderung zwischen den co-kristallinen Teilchen und den Cl^i-Liganden der Cluster-Einheit. Um Wasserstoffbrücken bilden zu können, muss der H_2O-Ligand den Akzeptorteilchen entgegenrücken, was durch die Zunahme der Nb-O-Distanz geschieht. Obwohl in Verbindung **13** an beiden Symm.-unabh. Neutralliganden dieselbe chemische Situation vorliegt, sorgt die unterschiedliche Anordnung in der Kristallstruktur dafür, dass sich die Nb-O-Bindungslängen signifikant unterscheiden. In Verbindung **11** führt die sterische Hinderung der co-kristallinen THF-Moleküle mit den Cl^i-Liganden zur Ausbildung einer Nb-O-Bindungslänge von 2.245 Å, in Verbindung **4** ergibt sich sogar ein Nb-O-Abstand von 2.317 Å. In diesen Verbindungen erfolgt der Einfluss der co-kristallinen Teilchen auf die Nb-*L*-Distanz vor allem aufgrund von sterischer Hinderung. Anders sieht es bei den Cluster-Einheiten aus, zwischen denen parallel-versetzten π-π-

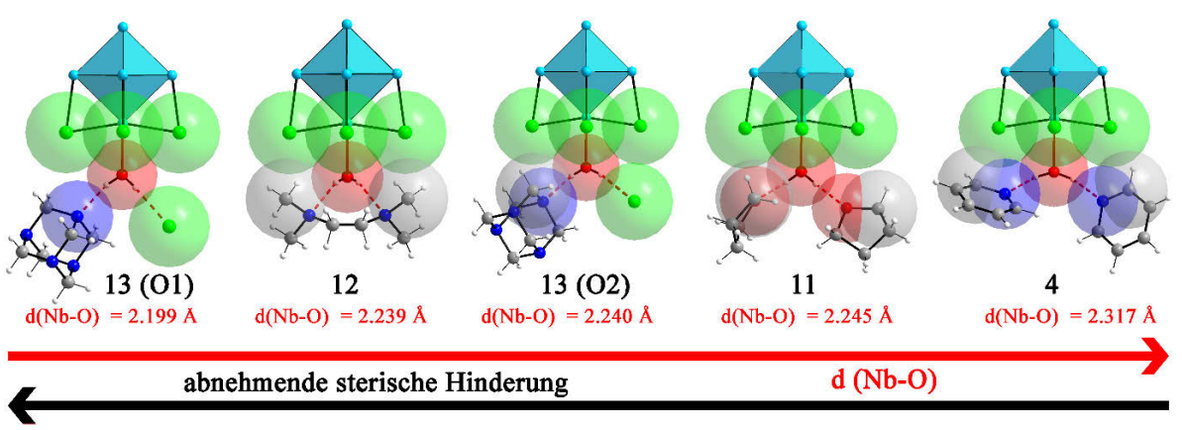


Abb. 87: Einfluss der Wasserstoffbrücken auf die Nb-O-Distanz in $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4]$-Cluster-Einheiten

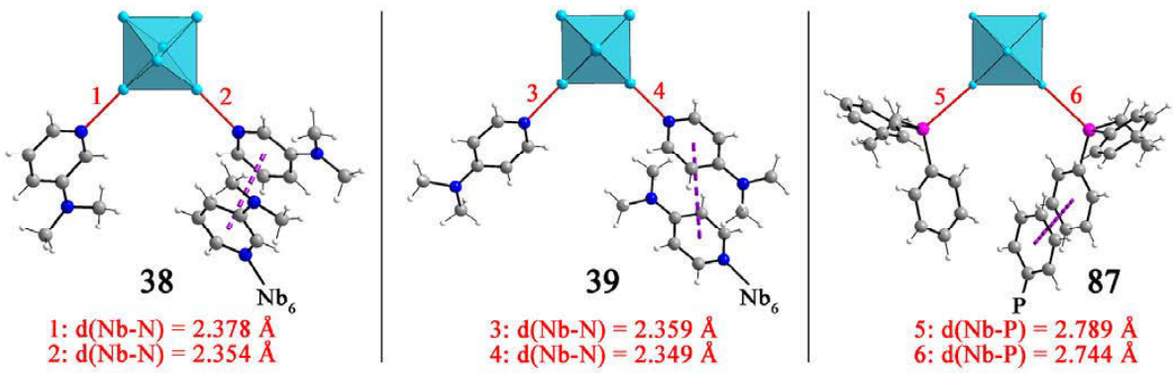


Abb. 88: Einfluss von parallel-versetzten π-π-Wechselwirkungen auf die Nb-*L*-Distanz

Wechselwirkungen vorliegen. Dort wird kein sterischer, sondern ein elektronischer Einfluss auf die Nb-*L*-Bindung ausgeübt. In Abb. 88 sind drei Verbindungen dargestellt, in denen jeweils nur einer der Symm.-unabh. Neutralliganden parallel-versetzten π-π-Wechselwirkungen ausbildet. Es zeigt sich, dass die Liganden, die an diesen Wechselwirkungen beteiligt sind, kürzere und damit stärkere Nb-*L*-Bindungen ausbilden. Diese Beobachtung erscheint sinnvoll, wenn man bedenkt, dass die Ausbildung solcher parallel-versetzten π-π-Wechselwirkungen dazu führt, dass sich die partiell negativen Bereiche des einen Liganden mit den partiell positiven Bereichen des anderen Liganden überlagern und umgekehrt. Das führt zu einer stärkeren Polarisierung innerhalb des Liganden, wodurch die Elektronendichte am Donor-Atom des π-wechselwirkenden Liganden etwas zunimmt.

3.1.3.2 Intermolekulare Wechselwirkungen

Bei den bisher literaturbekannten Verbindungen mit Niobcluster-Anionen erfolgt die Anordnung der Cluster-Einheiten und der Kationen im Festkörper hauptsächlich unter Ausbildung sehr starker Coulomb-Wechselwirkungen. Da die in Kapitel 3.1 vorgestellten Verbindungen nicht aus ionischen, sondern aus neutralen Cluster-Einheiten bestehen, sind diese elektrostatischen Kräfte deutlich schwächer und es lässt sich der Einfluss anderer intermolekularer Wechselwirkungen auf die Cluster-Anordnung im Festkörper beobachten. Im Folgenden werden die in **1-91** auftretenden Wechselwirkungen erläutert, dabei werden zunächst verschiedene Arten von Wasserstoffbrücken und π-Wechselwirkungen beschrieben und anschießend wird auf die Sigma-Loch-Wechselwechselwirkungen (Halogen-, Chalkogen- und Pnikogenbrücken) eingegangen. Als letztes werden Wechselwirkungen zwischen $C^{Nitril}\cdots Cl$, S···S und Cl···Cl diskutiert.

3.1.3.2.1 Wasserstoffbrücken

Unter den gerichteten intermolekularen Wechselwirkungen sind die Wasserstoffbrücken die wohl bekanntesten. Sie werden seit über 100 Jahren untersucht und ihre Dissoziationsenergien von 0.2 bis 40 kcal/mol überschreiten mehr als zwei Größenordnungen.[215] Wasserstoffbrücken in Niobcluster-Verbindungen wurden bereits mehrfach diskutiert[59,149,171] und auch in der Festkörperstruktur der bereits literaturbekannten Neutralcluster-Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(MeOH)_4] \cdot 3\ MeOH$ kommt es zur Anordnung der Cluster-Einheiten unter Ausbildung starker H-Brücken.[169] In den hier erstmalig vorgestellten Cluster-Verbindungen bilden ebenfalls alle sauren Protonen starke Wasserstoffbrücken. Das betrifft die Cluster-Einheiten mit koordinierten Alkohol-, Wasser-, Amid-, Aminopyridin-, Azol-, Amin-, Amidin-, Thioamid- und Selenoamid-Liganden. Im Anhang (5.1.5.1) sind die D···A-Distanzen und D-H···A-Winkel dieser Wasserstoffbrücken aufgeführt, in Abb. 89 sind diese jeweiligen Donor-Akzeptor-Distanzen gegen die D-H-A-Bindungswinkel aufgetragen. Zusätzlich zu den in 5.1.5.1 aufgeführten H-Brücken kam es bei den Verbindungen mit Diazin-Liganden zur Ausbildung von relativ schwachen kooperativen C-H···N-Wasserstoffbrücken. In den untersuchten Cluster-Verbindungen erfolgt die Verbrückung der sauren Protonen durch drei verschiedene Akzeptortypen, durch co-kristalline Lösungsmittel-Moleküle, durch Chlorido-Liganden und durch die Neutralliganden benachbarter Cluster-Einheiten. In einigen Verbindungen findet sowohl die Verbrückung mit co-kristallinen Lösungsmittel-Molekülen, als auch mit Chlorido-Liganden statt.

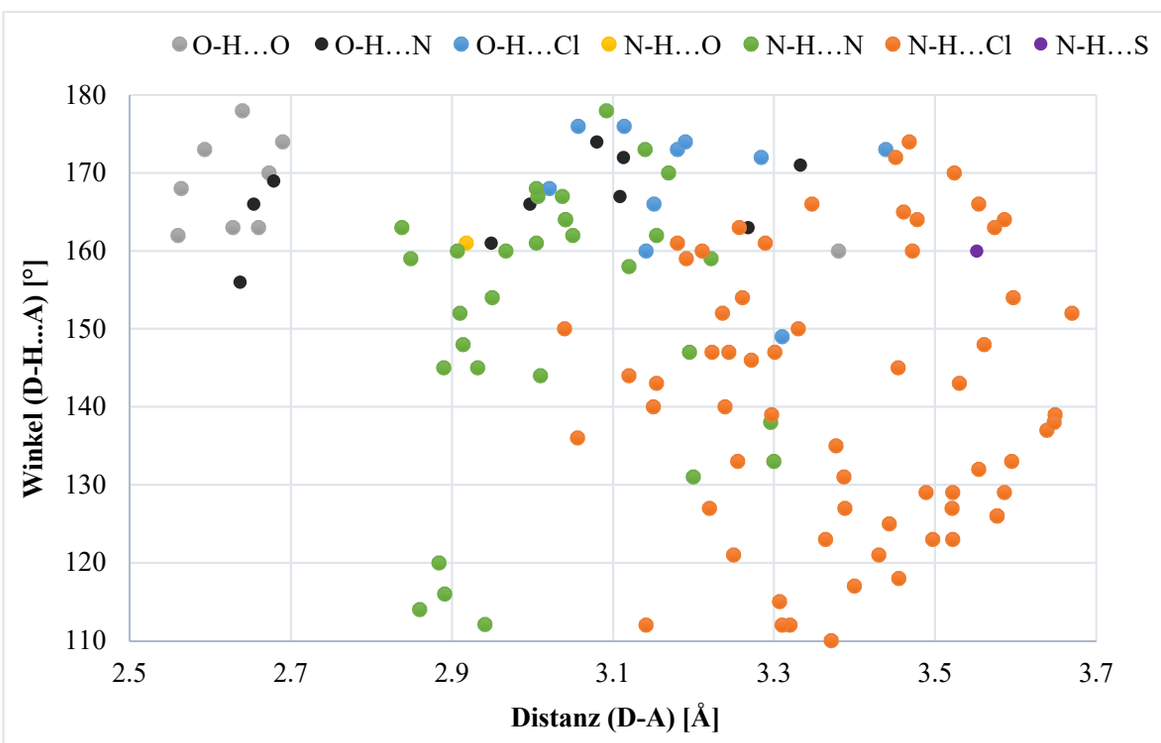


Abb. 89: Vergleich der D-H···A-Distanzen und D-H-A-Winkel der Wasserstoffbrücken in den Verbindungen **1-91**

3.1.3.2.1.1 H-Brücken mit co-kristallinen Lösungsmittel-Molekülen als Akzeptoren

Die Verbrückung der sauren Protonen mit co-kristallinen Lösungsmittel-Molekülen wird vermehrt bei Verbindungen beobachtet, die in Lösungsmitteln mit großer Akzeptorstärke oder in amphoteren Lösungsmitteln dargestellt wurden. Diese H-Brücken werden vor allem bei den Wasser-koordinierten Verbindungen festgestellt. Hier treten Akzeptor-Moleküle wie Pyridin, Tetramethylethyldiamin oder Tetrahydrofuran auf (siehe Abb. 90, links). Es wird vermutet, dass der Grund für die vollständige Verbrückung mit Lösungsmittel-Molekülen in dem guten Zugang zu den Protonen und dem Winkel, den beide Protonen zueinander einnehmen, liegt. Aufgrund dieses Winkels sind Wasserstoffbrücken mit den Chlorido-Liganden benachbarter Cluster-Einheiten sterisch nicht möglich, weil es zur Abstoßung zwischen den Clustern kommen würde. Dadurch entstehen bei diesen Verbindungen H-verbrückte, diskrete Cluster-Einheiten im Festkörper und es kommt zu keiner intermolekularen Wechselwirkungen zwischen benachbarten Cluster-Einheiten. In den meisten Verbindungen, in denen die sauren Protonen mit co-kristallinen Lösungsmitteln H-Brücken bilden, kommt es aber auch zu Wasserstoffbrücken mit benachbarten Chlorido-Liganden und damit zur Bildung von Wasserstoff-Netzwerken. Zum Beispiel werden in den Alkohol- und Amin-koordinierter Verbindungen einige Protonen mit co-kristallinen Alkoholen bzw. Aminen verbrückt und bei vielen Azol-koordinierten Verbindungen treten Acetonitril-Moleküle als Akzeptoren auf, es liegen jedoch auch immer Wasserstoffbrücken zwischen den Cluster-Einheiten über Chlorido-Liganden als Akzeptoren vor (siehe Abb. 90, mittig und rechts).

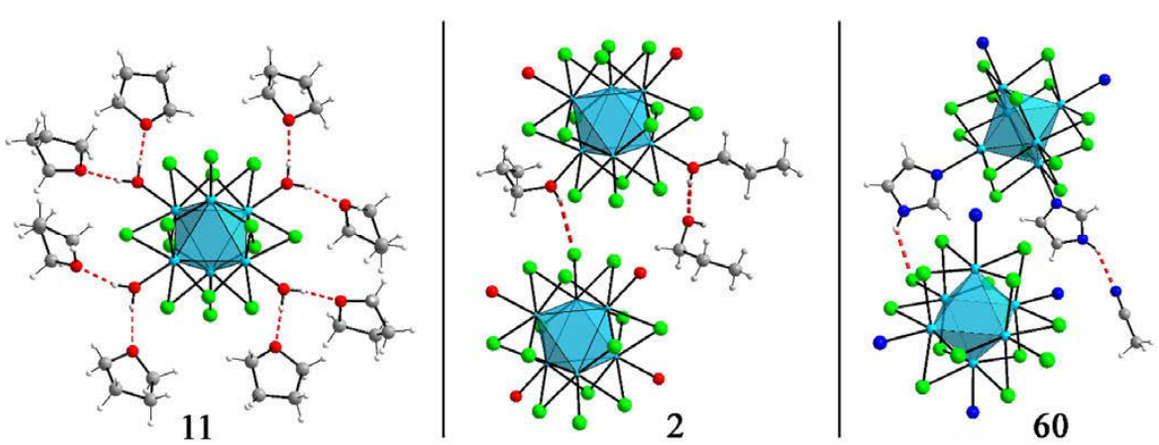


Abb. 90: Cluster-Einheiten mit Lösungsmittel-verknüpften Wasserstoffbrücken

3.1.3.2.1.2 H-Brücken mit Cl-Liganden als Akzeptoren

Die Ausbildung von Wasserstoffbrücken mit Cl-Liganden als Akzeptoren wurde bei den untersuchten Verbindungen am häufigsten beobachtet, was vor allem an der großen Chlorido-Liganden-Konzentration in den Verbindungen liegt. Besonders häufig kam es dabei zur Ausbildung von gegabelten Wasserstoffbrücken (siehe Abb. 91, links), in einzelnen Fällen konnten sogar doppeltgegabelte Wasserstoffbrücken (Abb. 91, mittig) beobachtet werden. Bei solchen Gabelungen liegen mehrere Akzeptoren für die Verbrückung des sauren Protons vor. In den meisten Verbindungen erfolgte die Bildung der H-Brücke mit Chlorido-Liganden benachbarter Cluster-Einheiten, je nach

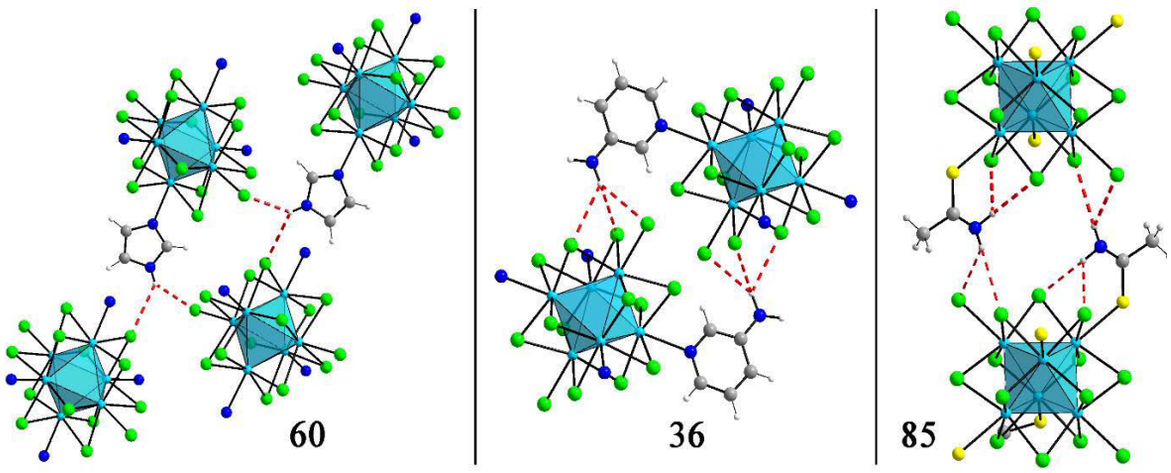


Abb. 91: Cluster-Einheiten mit gegabelten (links), doppelgegabelten (mittig) und intramolekularen Wasserstoffbrücken

Position des sauren Protons kam es aber auch zu intramolekularen Wasserstoffbrücken mit Chlorido-Liganden derselben Cluster-Einheit (siehe Abb. 91, rechts). Die häufige Bildung von gegabelten Wasserstoffbrücken mit Chlorido-Liganden als Akzeptoren lässt sich mit dem relativ großen van-der-Waals-Radius und der kugelförmig-verteilten Elektronendichte um die Cl-Liganden erklären. Man erkennt auch in Abb. 89, dass die H-Brücken mit Cl-Akzeptor relativ selten gerichtete 180°-Winkel ausbilden und sich häufig im, für gegabelte Wasserstoffbrücken charakteristischen, Bereich von 110-150° befinden. In nahezu allen Verbindungen mit Chlorido-Liganden als Akzeptoren kam es zur Ausbildung sehr komplexer mehrdimensionaler Wasserstoffbrücken-Netzwerke.

3.1.3.2.1.3 Kooperative H-Brücken mit Neutralliganden

Eine weitere Möglichkeit der Verbrückung von Cluster-Einheiten über saure Protonen ist bei Neutralliganden möglich, die sowohl über eine Protonen-Donor- als auch Protonen-Akzeptor-Funktion verfügen. Dabei bilden sich zwischen zwei Neutralliganden benachbarter Cluster-Einheiten sogenannte kooperative Wasserstoffbrücken, in denen die Akzeptorfunktion des einen Liganden mit der Donorfunktion des andere Liganden wechselwirkt und umgekehrt. Diese Wechselwirkungen sich nicht additiv, was bedeutet, dass ihre Bindungsenergie größer als die Summe beider Einzelbindungen ist.

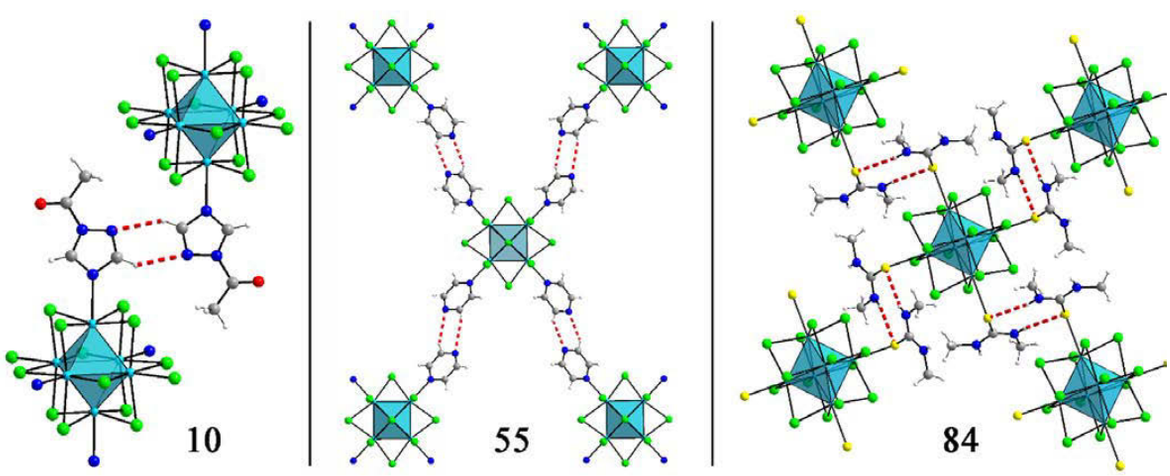


Abb. 92: Cluster-Einheiten mit kooperativen Wasserstoffbrücken

Obwohl die C-H···N-Wasserstoffbrücke allein betrachtet relativ schwach ist, gibt die Bildung der kooperativen Bindungen bei vielen der hier vorgestellten Diazin-koordinierten Cluster-Verbindungen die Anordnung der Cluster-Einheiten vor (siehe Abb. 92, mittig). Es wird vermutet, dass diese kooperativen Wasserstoffbrücken auch der Grund für die Kristallisation der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(DMTH)_4] \cdot 2$ DCM (**84**) sind (Abb. 92, rechts). Aufgrund des großen S-Donor-Atoms ist die Knüpfung der Nb-S-Bindung sterisch deutlich gehemmter als die Bildung der Nb-N-Bindung in der Präkursorverbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 3.6$ Pyr-4-CN (**8**). Erst durch die Ausbildung der starken intermolekularen Wechselwirkungen bei der Thioamid-koordinierten Verbindung **84** kommt es schließlich auch zur Kristallisation dieser Verbindung. Auf **84** wurde in Kapitel 3.1.2.2.13 etwas genauer eingegangen.

3.1.3.2.2 π-Wechselwirkungen

Als π-Wechselwirkungen werden intermolekulare Wechselwirkungen bezeichnet, an denen das π-System von (vor allem) aromatischen Molekülen beteiligt ist. Verglichen mit den Wasserstoffbrücken ist diese Wechselwirkungsart erst seit wenigen Jahren bekannt, sie wurde erstmals 1990 von Hunter und Sanders ausführlicher untersucht.[224] Bei der Wechselwirkung zwischen cyclischen Molekülen unterscheidet man drei unterschiedliche Orientierungen, die parallel-versetzte, die T-förmige und die parallele Anordnung der Moleküle zueinander. Ferner spricht man bei der parallel-versetzten und der parallelen Anordnung von π-π-Wechselwirkungen und bei der T-förmigen Anordnung von CH···π-Wechselwirkungen. Erfolgt die Wechselwirkung des π-Systems nicht mit einem anderen π-System, sondern mit Ionen oder Molekülen, so spricht man von Anion-π-, Kation-π- oder Lone-Pair-π-Wechselwirkungen. In den untersuchten Verbindungen wurde vor allem bei den Azin- und den Azol-koordinierten Verbindungen die Ausbildung von parallel-versetzten π-π-Wechselwirkungen beobachtet. Relativ selten ordneten sich die cyclischen Liganden verschiedener Cluster-Einheiten auch T-förmig an. Häufiger konnten Lone-Pair-π-Wechselwirkungen zwischen den cyclischen Liganden und den freien Elektronenpaaren von Chlorido-Liganden benachbarter Cluster-Einheiten nachgewiesen werden. Im Anhang (5.1.5.2) sind die in den Verbindungen vorliegenden parallel-versetzen und T-förmigen π-Wechselwirkungen tabellarisch zusammengefasst.

3.1.3.2.2.1 Parallel-versetzte π-π-Wechselwirkungen

Die parallel-versetzte Anordnung aromatischer Moleküle ist die am häufigsten auftretende und am besten untersuchte Form von π-Wechselwirkungen. Die Wechselwirkungsenergie dieser Anordnung kann für große aromatische Moleküle bis zu 19 kcal/mol betragen, für Benzen wurden Werte von 2 bis 3 kcal/mol publiziert.[263,264] Die wechselwirkenden Moleküle ordnen sich parallel zueinander an, wobei die Mittelpunkte der Moleküle nicht direkt übereinander liegen, sondern sich leicht zueinander versetzen (auch als Offset bezeichnet). In den untersuchten Verbindungen kam es vor allem bei den N-Oxid-,

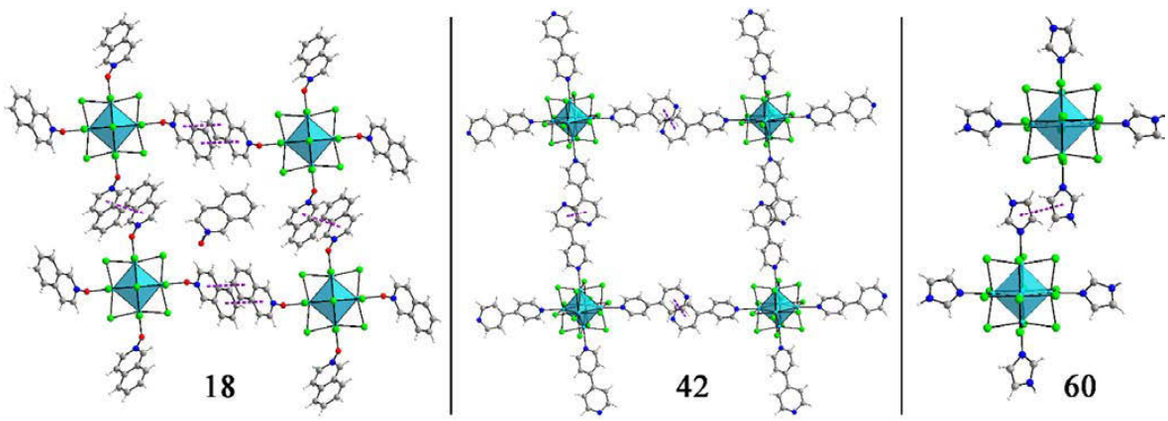


Abb. 93: Cluster-Einheiten mit parallel-versetzte π-π-Wechselwirkungen

Azin- und Azol-koordinierten Verbindungen zur Ausbildung dieser Wechselwirkungen, dabei betrug der Winkel zwischen den wechselwirkenden Liganden in nahezu allen Fällen 0°, der Abstand der Molekülmittelpunkte variierte von 3 bis 5 Å. Oft bildeten alle vier Neutralliganden einer Cluster-Einheit parallel-versetzte π-π-Wechselwirkungen aus, sodass sich zwischen vier Cluster-Einheiten kleine Poren ergaben. Je nach Abstand zwischen dem Cluster-Kern und dem wechselwirkenden aromatischen Ring variieren diese Poren in ihrer Größe. In kleinen Poren kristallisierten zumeist co-kristalline Lösungsmittel-Moleküle (siehe Abb. 93, links), größere Poren wurden oft durch Clusterketten gefüllt, die größten Poren wurden durch darüber und darunter angeordnete Cluster-Einheiten gefüllt (siehe Abb. 93, mittig und Kapitel 3.1.2.2.7). Bei den Azol-koordinierten Verbindungen kam es häufig zur Ausbildung von nur zwei parallel-versetzten π-π-Wechselwirkungen pro Cluster-Einheit, was eindeutig auf eine Konkurrenzsituation mit den ebenfalls ausgebildeten Wasserstoffbrücken zurückzuführen ist (siehe Abb. 93, rechts und Kapitel 3.1.2.2.9). Beim Übergang vom Imidazol- zum Pyrazol-Liganden ändert sich diese Konkurrenzsituation zugunsten der π-Wechselwirkungen. Zum einen liegt im Pyrazol das größere Dipolmoment vor, wodurch sich stärkere π-Wechselwirkungen ausbilden können, zum anderen befindet sich das Proton im Pyrazol an der zweiten Ringposition, wodurch die Wasserstoffbrücken-Akzeptoren sterisch dem Cluster-Kern sehr nahe kommen und die H-Brücken schwächer verglichen mit dem Imidazol werden. Dadurch kommt es in den Pyrazol-koordinierten Verbindungen zur Bildung von vier parallel-versetzten π-π-Wechselwirkungen pro Cluster-Einheit und schwächeren Wasserstoffbrücken, als in den Imidazol-koordinierten Verbindungen (siehe 3.1.2.2.9).

3.1.3.2.2.2 Parallel-versetzte Stapel-Wechselwirkung bei nicht-aromatischen Heterocyclen

In den ersten Jahren der Untersuchung von π-Wechselwirkungen wurde davon ausgegangen, dass diese intermolekularen Kräfte nur zwischen aromatischen Molekülen ausgebildet werden. In seiner Publikation mit dem Titel „Gibt es spezielle nicht-kovalente π-π-Stapelwechselwirkungen wirklich?“ stellte Stefan Grimme diese Vermutung infrage und vergleicht auf Grundlage von quantenchemischen Rechnungen die Wechselwirkungsenergien von aromatischen und gesättigten cyclischen Molekülen.[264]

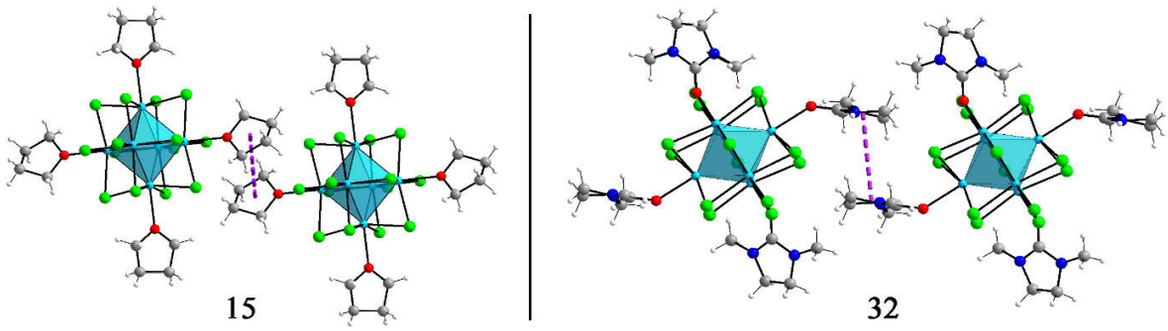


Abb. 94: Parallel-versetzte π-π-Wechselwirkungen zwischen nicht-aromatischen Liganden

Er kam zu dem Schluss, dass sowohl die parallel-versetzten als auch die T-förmigen Wechselwirkungen für aromatische und gesättigte kleine cyclische Moleküle ähnlich stark sind. Die Tatsache, dass diese Wechselwirkungen vor allem bei den aromatischen Molekülen beobachtet werden, begründet er damit, dass die geometrische Form der planaren Moleküle eine bessere Wechselwirkung zwischen den Monomeren ermöglicht, ohne gleichzeitig zu starke Pauli-Austauschabstoßung auszubilden. Auch in den untersuchten Verbindungen konnten parallel-versetzte Stapel-Wechselwirkungen zwischen nicht-aromatischen Liganden verschiedener Cluster-Einheiten beobachtet werden. Das betrifft zum einen die Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(THF)_4] \cdot THF$ (**15**) und zum anderen $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_4] \cdot 2\ MeCN$ (**32**). In beiden Fällen kam es jedoch nur zur Bildung von zwei Stapel-Wechselwirkungen pro Cluster-Einheit. Es wird vermutet, dass die Anordnung der Cluster-Einheiten unter Ausbildung von vier solcher Wechselwirkungen pro Einheit geometrisch nicht möglich ist, ohne, dass sich eine große Austauschabstoßung zwischen den Molekülen ergibt.

3.1.3.2.2.3 T-förmige CH-π-Wechselwirkungen

Bei den T-förmigen π-Wechselwirkungen kommt es zu einer Wechselwirkung der partiell positiven H-Atome der CH-Gruppe eines Moleküls mit dem partiell negativen π-System eines anderen Moleküls. Dabei ordnen sich die cyclischen Moleküle in einem 90°-Winkel zueinander an, die Wechselwirkungsenergie der T-förmigen Anordnung im Benzen wird mit 2 kcal/mol angegeben.[264] In den untersuchten Verbindungen trat diese Wechselwirkung relativ selten auf, bei den wenigen Beispielen ergaben sich nahezu perfekte rechte Winkel zwischen den Aromaten. Bemerkenswert ist, dass die T-förmige Anordnung sich vor allem in Verbindungen ausbildet, in denen eine parallel-versetzte Anordnung geometrisch erschwert ist. Sowohl in der MePhSO- als auch in der $MePh_2PO$-

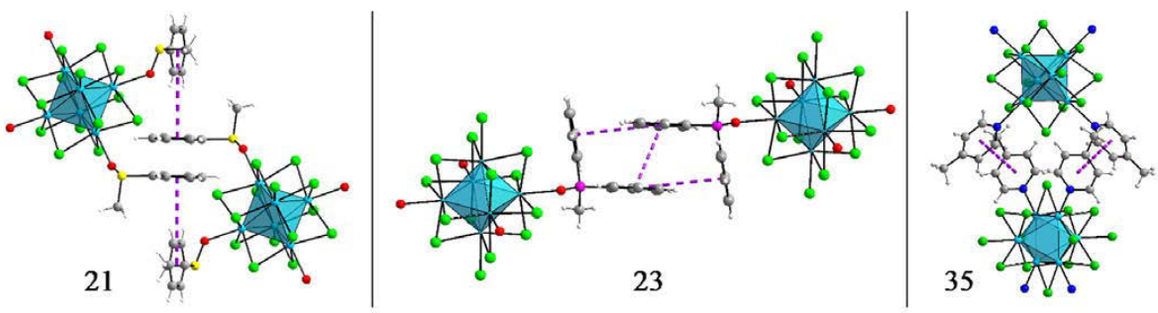


Abb. 95: Cluster-Einheiten mit T-förmigen CH-π-Wechselwirkungen

koordinierten Verbindung **21** und **23** (siehe Abb. 95, links und mittig) besitzen die Donor-Atome mehr als einen Substituenten, die Aromaten sind damit schwerer zugänglich als z.B. bei den Azolen oder Azinen. Bei der Verbindung **35** bilden sich zwischen 4-Me-Pyr-koordinierten Cluster-Einheiten T-förmige CH-π-Wechselwirkungen (was untypisch erscheint), betrachtet man jedoch die Struktur dieser Verbindung, wird diese Geometrie verständlich. Wie bereits bei den parallel-versetzten π-Wechselwirkungen erklärt, bilden sich auch in $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Pyr})_4]$ (**35**) große Poren zwischen den Cluster-Einheiten. Diese Poren sind nun durch die in Abb. 95 (rechts) dargestellten Ketten aus T-förmig verknüpften Cluster-Einheiten ausgefüllt (siehe auch Kapitel 3.1.2.2.7). In allen drei Beispielen kommt es zur Ausbildung von mehr als einer CH-π-Wechselwirkung zwischen zwei Cluster-Einheiten, wie man in Abb. 95 erkennen kann. Dabei kommt es nur in der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(MePh_2PO)_4]$ (**23**) zur Bildung einer zusätzlichen parallel-versetzten π-π-Wechselwirkung. Es ist zu vermuten, dass die Ausbildung von mehr als einer T-förmigen Wechselwirkung zwischen zwei Cluster-Einheiten einen ähnlichen nicht-additiven Effekt ausübt, wie es bei den kooperativen Wasserstoffbrücken der Fall ist.

3.1.3.2.2.4 Lone-Pair-π-Wechselwirkungen

Es ist bekannt, dass es zwischen Anionen bzw. Kationen und aromatischen π-Systemen zu attraktiven Wechselwirkungen kommen kann, auch als Anion-π- bzw. Kation-π-Wechselwirkungen bezeichnet.[217,265] Weniger bekannt ist die Tatsache, dass auch neutrale Moleküle mit freien Elektronenpaaren solche intermolekularen Wechselwirkungen mit Aromaten ausbilden können. Diese Wechselwirkungen werden als „Lone-pair-π interactions“ oder Lp-π-Wechselwirkungen bezeichnet und sind nicht-kovalente Bindungen, in denen eine Bindungsassoziation zwischen einem neutralen elektronenreichen Molekül und einem elektronenarmen π-Ring stattfinden. Sie sind schwächer als Kation-π- und Anion-π-Wechselwirkungen, scheinen jedoch trotzdem eine große Bedeutung für die Stabilisierung von Makromolekülen zu besitzen.[218,219,266,267] Bei der Lone-Pair-π-Wechselwirkung ordnen sich die Atome mit den freien Elektronenpaaren in relativ kurzem Abstand (< 4 Å) über dem Aromatenmittelpunkt an. Für Wechselwirkungen zwischen dem Sauerstoff-Atom von Wasser mit

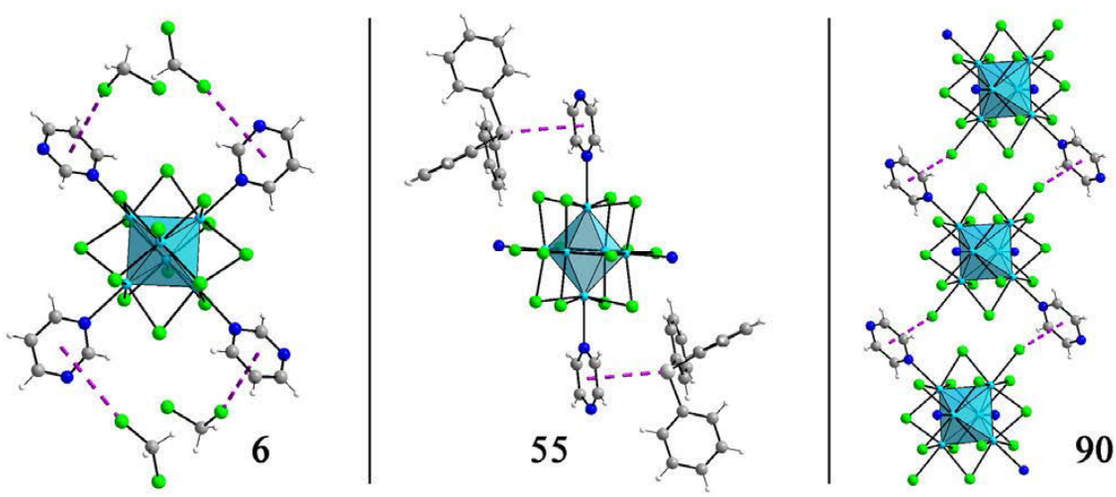


Abb. 96: Cluster-Verbindungen mit Lone-Pair-π-Wechselwirkungen

verschiedenen Aromaten wurden mittels quantenchemischer Rechnungen Wechselwirkungsenergien von durchschnittlich 1 kcal/mol bestimmt.[266] In einer 2008 veröffentlichten Publikation wurde eine CSD-Analyse zu Lp-π-Wechselwirkungen bei sechsgliedrigen Heteroaromaten durchgeführt, in der über 100 Verbindungen mit solchen Wechselwirkungen zwischen Diazinen und organischen Chloriden analysiert wurden.[220] Auch in den hier vorgestellten Diazin-koordinierten Verbindungen konnten solche Lone-Pair-π-Wechselwirkungen beobachtet werden. Es wird vermutet, dass das Vorliegen des zweiten Ringstickstoff-Atoms das Dipolmoment des Liganden verringert und damit die Stärke möglicher parallel-versetzter π-π-Wechselwirkungen reduziert, wodurch diese Wechselwirkungen nicht mehr bevorzugt ausgebildet werden. Die Wechselwirkung des aromatischen Liganden erfolgt in den Verbindungen entweder mit Chlor-haltigen Lösungsmitteln (siehe Abb. 96, links), mit Molekülen, deren Elektronenpaar leicht zugänglich ist wie $AsPh_3$ (Abb. 96, mittig) oder mit den Chlorido-Liganden benachbarter Cluster-Einheiten (Abb. 96, rechts). Dabei kommt es sehr häufig zur Ausbildung von kooperativen Bindungen ähnlich wie bei Wasserstoffbrücken zwischen Neutralliganden. Es resultiert eine ketten- oder schichtartige Vernetzung der Cluster-Einheiten über Lone-Pair-π-Wechselwirkungen.

3.1.3.2.3 Sigma-Loch-Wechselwirkungen

Die sogenannten Sigma-Loch-Wechselwirkungen basieren auf anisotrope Ladungsverteilung in einem kovalent-gebundenen, leicht polarisierbaren Atom und die Bildung von σ-Löchern.[228,239] Sigma-Löcher können von den Halogenen, den Chalkogenen und den Pnikogenen ausgebildet werden, dabei nimmt die Tendenz mit zunehmender Periodenzahl stark zu. Man geht davon aus, dass ein kovalent-gebundenes Atom *X* (*X*-Donor, Elektronen-Akzeptor) in Richtung des kovalenten Bindungspartners *Y* partiell negativer geladen ist, wodurch auf der „Rückseite“ von *X* ein partiell positiv geladener Bereich (σ-Loch) entsteht.[240] Auf dieses σ-Loch richtet sich das freie Elektronenpaar eines harten Elektronen-Donors *D* (*X*-Akzeptor, Elektronen-Donor, Lewis-Base) aus. Die Bindungssituation kann, ähnlich wie bei Wasserstoffbrücken als *Y*-*X*···*D* beschrieben werden. Je stärker elektronenziehend der Substituent *Y* am Donor *X* ist und je leichter das *X* zu polarisieren ist, umso elektropositiver wird das σ-Loch. Die entstehenden Bindungen werden, je nach *X*-Donor, als Halogen-, Chalkogen- oder Pnikogenbrücken

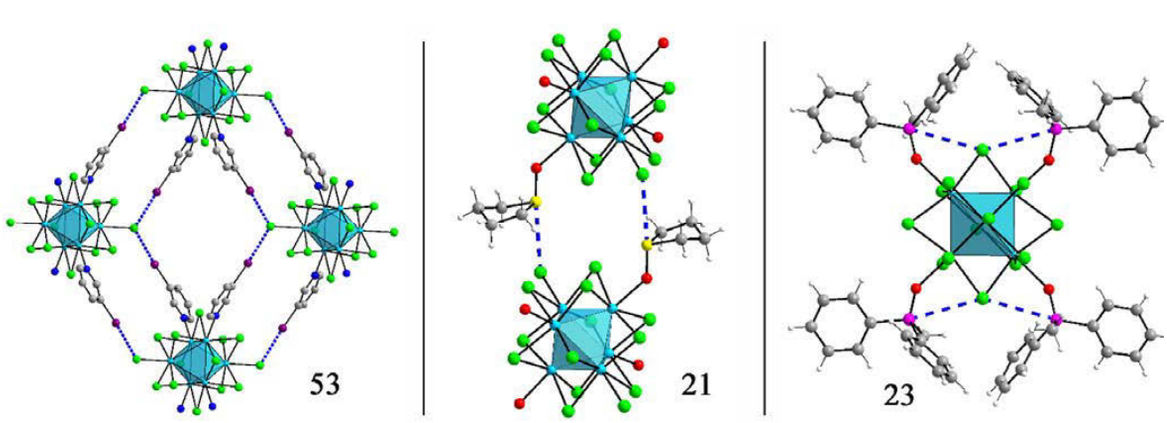


Abb. 97: Cluster-Verbindungen mit auftretenden Sigma-Loch-Wechselwirkungen

bezeichnet. Charakteristisch für solche Bindungen sind Abstände zwischen *X*-Donor und -akzeptor, die geringer als die Summe der van-der-Waals-Radien beider Atome sind sowie ein nahezu idealer Winkel zwischen den Molekülen. Besitzt *X* einen Substituenten, so entsteht ein einzelnes σ-Loch und *Y-X···D* nehmen einen Winkel von annähernd 180° ein.[241] Besitzt *X* mehrere Substituenten, kann es zur Bildung mehrerer σ-Löcher kommen. In insgesamt vier in dieser Arbeit vorgestellten Neutralcluster-Verbindungen konnten Sigma-Loch-Wechselwirkungen beobachtet werden. Neben der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Thz)_4] \cdot 2$ MeCN (**71**), die in Kapitel 3.1.2.2.9 ausführlicher diskutiert wird, wurde in der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-I-Pyr})_4] \cdot 2.97\ CH_2Cl_2$ (**53**) die Ausbildung von Halogenbrücken zwischen den kovalent-gebundenen Iod-Atomen des Pyridin-3-Iod-Liganden und Chlorido-Liganden benachbarter Cluster-Einheiten beobachtet (siehe Abb. 97, links). Es ergibt sich eine zweidimensionale Vernetzung der Cluster-Einheiten mittels Halogenbrücken. In der Tetrathiophenoxid-koordinierten Verbindung **22** kommt es zur Ausbildung von zwei Chalkogenbrücken zwischen jeweils zwei Neutralcluster-Einheiten, dabei wechselwirken die Schwefel-Atome des Neutralliganden mit den exo-Chlorido-Liganden der benachbarten Cluster-Einheit. Im Festkörper ergibt sich dadurch eine kettenförmige Anordnung der Cluster-Einheiten aufgrund der Chalkogenbrücken (Abb. 97, mittig). In der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(MePh_2PO)_4]$ (**23**) konnte die Ausbildung von intramolekularen Pnikogenbrücken zwischen den Phosphor-Atomen des Neutralliganden und den inneren Chlorido-Liganden derselben Cluster-Einheit beobachtet werden (Abb. 97, rechts). Hier kommt es zu keiner Vernetzung der Cluster-Einheiten aufgrund der Sigma-Loch-Wechselwirkung.

3.1.3.2.4 Weitere Wechselwirkungen

Bei der Untersuchung der Einkristallstrukturen der hier vorgestellten Neutralcluster-Verbindungen wurden noch weitere Wechselwirkungen identifiziert, die Einfluss auf die Orientierung der Cluster-Einheiten zueinander und die Anordnung im Festkörper haben. So konnten bei den Nitril-koordinierten Verbindungen (3.1.2.2.10) und bei Verbindungen mit co-kristallinen Nitril-Molekülen beobachtet werden, dass die Anordnung der Nitrile relativ kurze Distanzen zwischen dem Kohlenstoff-Atom des

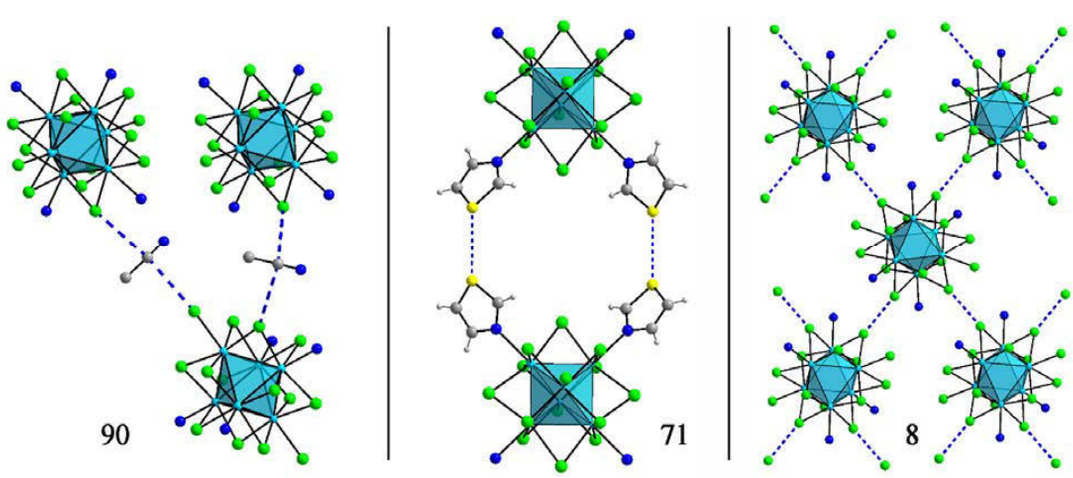


Abb. 98: Dipol-Dipol- (links), S···S- (mittig) und Cl···Cl-Wechselwirkungen (rechts)

Nitrils (C^{Nitril}) und den Chlorido-Liganden benachbarter Cluster-Einheiten ergeben (siehe Abb. 98, links). Diese Dipol-Dipol-Wechselwirkungen treten auch bei den Nitril-koordinierten Cluster-Paaren in Kapitel 3.1.2.2.16 auf und werden dort ausführlicher diskutiert. Bei der Thiazol-koordinierten Cluster-Verbindung **71**, an der bereits Chalkogenbrücken diskutiert wurden, ordnen sich die Neutralliganden so an, dass sich relativ kurze S···S-Distanzen ergeben, die kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien beider Schwefel-Atome sind (Abb. 98, mittig). Auch bei der in Kapitel 3.5.2.1.2 diskutierten Verbindung $(HBTh)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**141**) ordnen sich die Kationen so an, dass sehr kurze S···S-Distanzen entstehen. Daher wird davon ausgegangen, dass es in beiden Verbindungen zu einer attraktiven S···S-Wechselwirkung kommt. Solche S···S-Wechselwirkungen zwischen aromatischen S-haltigen Molekülen wurden bisher nicht sehr häufig beobachtet. In den wenigen Verbindungen, die in der Literatur erwähnt wurden, kommt es, wie bei den beiden Verbindungen in dieser Arbeit, zu einer nahezu planaren Anordnung beider Moleküle.[268–270] Wie in dieser Arbeit wurde auch berichtet, dass diese Wechselwirkungen zwischen Symmetrie-abhängigen Molekülen erfolgen, was dem Vorhandensein einer Elektronen-Donor-Akzeptor-Verbindung, wie es z.B. bei den Halogenbrücken der Fall ist, widerspricht. Tatsächlich ist die Ursache für die attraktive Wechselwirkung bisher nicht genau geklärt. In einer 2016 erschienenen Publikation wird davon ausgegangen, dass sich die attraktive Wechselwirkung zwischen den Molekülen zum einen aus der langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkung (Induktions- und Dispersionswechselwirkung) und den kurzreichweitigen Austausch-Abstoßungs- und Ladungs-Transferwechselwirkungen, d.h. Orbital-Orbital-Wechselwirkungen, ergibt.[271] Die Wechselwirkungsenergie der in der Publikation berechneten relativ großen Aromaten wurde mit 4 bis 7 kcal/mol bestimmt und die Dispersionswechselwirkung als Haupttriebkraft für die S···S-Wechselwirkung ausgemacht. Die kurzreichweitigen Orbital-Orbital-Wechselwirkungen wurden als insgesamt abstoßend berechnet. In einigen in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen z.B. in $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) wurden relativ kurze Cl···Cl-Abstände von bis zu 3.11 Å beobachtet, welche deutlich kürzer als die Summe der beiden Ionenradien von Cl^- sind (3.62 Å).[221] Da es sich auch hier um chemisch-äquivalente Chlorido-Liganden handelt, wird nicht davon ausgegangen, dass eine Wechselwirkung in Form von Halogenbrücken vorliegt, da auch der gefundene Bindungsabstand deutlich kleiner ist als in Cl···Cl-Halogenbrücken (3.3 Å).[222] Es wird vermutet, dass es sich auch hier um eine attraktive Anziehung, hervorgerufen durch Dispersionswechselwirkungen handelt, auch wenn an dieser Stelle keine genauen Aussagen dazu getätigt werden können und weitere Untersuchungen notwendig sind.

3.1.3.3 Charakterisierung neuer Cluster-Präkursor-Verbindungen

Die ersten Verbindungen in dieser Arbeit (**1**-**10**) wurden aus der Präkursor-Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ erhalten. Diese Verbindung ist bereits seit über 100 Jahren bekannt und bisher war keine gute Alternative zu dieser Cluster-Ausgangsverbindung bekannt. Besonders in Kombination

mit Entwässerungsreagenzien wie Essigsäureanhydrid bildet $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ einen effektiven Präkursor zur Synthese neuer Verbindungen mit neuen Festkörperstrukturen. Jedoch sorgen die auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen des Wassers, bzw. dessen Zersetzungsprodukte für eine geringe Kristallisationsgeschwindigkeit, was in vielen Fällen das Einbringen eines unpolareren Lösungsmittels zur Initiierung des Kristallisationsvorgangs notwendig macht. Des Weiteren sind die Syntheserouten oft nicht universell, so gelang es in dieser Arbeit die Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrCN})_4] \cdot i\text{-PrCN}$ (**9**) mittels Entwässerungsreaktion zu synthetisieren, die Bildung weiterer Nitril-koordinierter Verbindungen war auf diesem Wege jedoch nicht möglich. Aus diesem Grund sollen die Anforderungen an eine bessere, universelle Präkursor-Verbindung und die damit verbundene Labilität der Nb-*L*-Bindung im Folgenden diskutiert werden.

3.1.3.3.1 Ligandenlabilität und Kristallisationsvermögen

Das charakteristische an einer guten Präkursor-Verbindung ist die Tatsache, dass sich die Liganden sehr gut durch andere Liganden austauschen lassen. Dieser Austausch ist begünstigt, wenn das Aufbrechen der Nb-*L*-Bindung in der Präkursor-Verbindung mit wenig Energie verbunden ist und die Bildung der neuen Nb-*L*-Bindung viel Energie freisetzt. In diesem Fall ist der Ligand des Präkursors labiler gebunden als der neue Ligand. In Abschnitt 3.1.3.1.3 wurde bereits diskutiert, welche Effekte eine Schwächung der Nb-*L*-Bindung bewirken. Dabei wurde gezeigt, dass die Nb-*L*-Bindungslänge mit der Labilität des Liganden korreliert, d.h. mit zunehmender Labilität des Liganden nimmt auch die Nb-*L*-Bindungslänge bzw. die Nb-*L*-Bindungsenergie ab. Für die Suche nach einer „perfekten“ Präkursor-Verbindung bedeutet das, dass man den labilsten Liganden finden muss, da alle anderen Liganden, bezogen auf ihn, stabiler sind und somit der Ligandenaustausch stattfindet. Bei der Untersuchung der N-Donor-koordinierten Verbindungen in Kapitel 3.1.3.1.3.1 wurde gezeigt, dass sich die größten Nb-N-Bindungsabstände für die Azine ergeben. Das bedeutet, aufgrund des sterischen Anspruchs des aromatischen Sechsrings kommt es zur Bildung einer labileren Nb-N-Bindung, verglichen mit den weniger sterisch anspruchsvollen Azol- oder Nitril-koordinierten Verbindungen. Eine weitere Schwächung der Nb-N-Bindung innerhalb der Azin-koordinierten Verbindungen erfolgte durch die Substitution des Aromaten. In 3.1.3.1.3.2 zeigte sich, dass die Funktionalisierung des Aromaten mit einem elektronenziehenden Substituenten oder das Einbringen eines weiteren Heteroatoms in den Ring die Elektronendichte am Donor-N reduziert und damit auch die Nb-N-Bindung schwächt. Das bedeutet vor allem die Diazine sollten relativ labile Liganden für den Niobcluster-Kern sein. Dass nicht nur eine schwache Nb-*L*-Bindung für eine gute Präkursor-Verbindung wichtig ist, soll im Folgenden erläutert werden. Mittels Entwässerungsreaktion des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ wurden die Verbindungen $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_4] \cdot 2.5\ CH_2Cl_2$ (**6**) und $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) auf identische Weise synthetisiert, was nicht überraschend ist, da es sich bei den beiden Liganden um Isomere und zwar um das 1,3-Diazin (Pmd, Pyrimidin) und das 1,4-Diazin (Pyz, Pyrazin) handelt. Der Versuch beide

Cluster-Verbindungen anschließend in deuteriertem DMSO für die NMR-spektroskopische Analyse zu lösen, führte zu unterschiedlichen Ergebnissen. Die Pyrazin-koordinierte Verbindung löste sich komplett im DMSO, die Pyrimidin-koordinierte Verbindung löste sich nicht. Tatsächlich lässt sich die schlechte Löslichkeit der Verbindung **6** auf die Ausbildung von parallel-versetzten π-π-Wechselwirkungen zwischen den Cluster-Einheiten zurückführen (siehe 3.1.2.1.2). In der Verbindung **7** werden solche Wechselwirkungen aufgrund des fehlenden Dipolmoments des Liganden nicht ausgebildet. Die Verbindung löst sich sehr gut in DMSO und es kommt nach wenigen Tagen sogar zur Bildung von Kristallen der Cluster-Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(DMSO)_4] \cdot 2$ DMSO.[214] Das bedeutet, eine gute Präkursor-Verbindung sollte auch möglichst geringe intermolekulare Wechselwirkungen ausbilden, um eine gute Löslichkeit und ein schlechtes Kristallisationsverhalten aufzuweisen. Betrachtet man nun nur diese beiden besprochenen Kriterien, die Stärke der Nb-*L*-Bindung und intermolekulare Wechselwirkungen, so ergeben sich insgesamt vier verschiedene Kategorien, in die sich alle Liganden einordnen lassen.

1. Starke Nb-*L*-Bindung und starke intermolekulare Wechselwirkungen
2. Starke Nb-*L*-Bindung und schwache intermolekulare Wechselwirkungen
3. Schwache Nb-*L*-Bindung und starke intermolekulare Wechselwirkungen
4. Schwache Nb-*L*-Bindung und schwache intermolekulare Wechselwirkungen

Typische Liganden dieser Gruppen sind:

1. Wasser, Alkohole, N-Oxide, Amine und Amidine, Amide (außer DMF)
2. Phosphanoxide, Sulfoxide, Arsenoxid, DMF, Nitrile, Phosphane
3. Azole, Azine, Thioamide, Selenoamid, Pyrimidin
4. Pyrazin, Pyridin-4-Carbonitril

Die stabilsten Verbindungen werden von Liganden der Kategorie 1 gebildet. Hier liegt ein Ligand vor, der ein gut zugängliches Donor-Atom enthält, was zu starken Nb-*L*-Bindungen führt, und relativ starke intermolekulare Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrückenbindungen oder parallel-versetzten π-π-Wechselwirkungen ausbildet. In Kategorie 2 befinden sich die Liganden, die ein gut zugängliches Donor-Atom mit großer Elektronendichte besitzen, jedoch keine starken intermolekularen Wechselwirkungen ausbilden. Kategorie 3 enthält Liganden mit großen Donor-Atomen oder 5-, bzw. 6-gliedrige Heterocyclen, also Liganden, die aufgrund der sterischen Situation eine schwache Nb-*L*-Bindung bilden, zwischen deren Cluster-Einheiten aber starke intermolekulare Wechselwirkungen auftreten. Die letzte und für die Diskussion interessante Kategorie 4 enthält die Liganden Pyrazin und Pyridin-4-Carbonitril, die aufgrund eines weiteren Heteroatoms bzw. eines elektronenziehenden Substituenten eine schwache Nb-*L*-Bindung bilden und aufgrund des kleinen Dipolmoments keine starken parallel-versetzten π-π-Wechselwirkungen ausbilden.

3.1.3.3.2 $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$ (7) · LM als Präkursor

Dass es sich bei Verbindung **7** um eine sehr nützliche Präkursor-Verbindung handelt, lässt sich schon daran erkennen, dass innerhalb diese Arbeit über 70 neue Neutralcluster-Verbindungen aus ihr generiert werden konnten. Für die Eignung einer Substanz als Ausgangsverbindung für neue Niobcluster-Verbindungen gibt es jedoch zusätzlich zum Vorliegen eines labilen, leicht austauschbaren Liganden weitere wichtige Kriterien, die die Wirtschaftlichkeit und Handhabung der Verbindung betreffen. Diese sollen in diesem Kapitel für Verbindung **7** diskutiert werden. Zunächst sollte die Verbindung in guter Ausbeute und in hoher Reinheit synthetisiert werden können (**I**). Als zweites sollte sie eine gute Beständigkeit gegenüber Luft besitzen, damit sie auch nach längerer Lagerung genutzt werden kann und nicht frisch hergestellt werden muss (**II**). Da viele Substitutionsreaktionen bei erhöhten Temperaturen durchgeführt werden, sollte eine gute Präkursor-Verbindung idealerweise über eine Temperaturstabilität bis 100 °C verfügen (**III**). Außerdem sollte sie eine gute Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln besitzen (**IV**), um überhaupt für Substitutionsreaktionen zur Verfügung zu stehen (**V**). Ein letztes wichtiges Kriterium für einen guten Niobcluster-Präkursor ist die effektive Abtrennung der Produktverbindung von Lösung und Nebenprodukten (**VI**).

I. Synthese, Ausbeute und Reinheit

Die Synthese von **7** erfolgt in einer Ein-Topf-Reaktion innerhalb von 3 Tagen. Dabei konnte die Reaktion auf eine Umsatzmenge von 500 mg $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ pro Reaktionsgefäß hochskaliert werden. Man erhält $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) in Form schwarzer Kristalle mit einer Ausbeute von über 90 %. Die Ergebnisse der Analyse mittels Pulverdiffraktometrie stimmen gut mit dem theoretisch berechneten Diagramm der Titelverbindung überein (siehe Abb. 99). Es ist lediglich ein weiterer Reflex

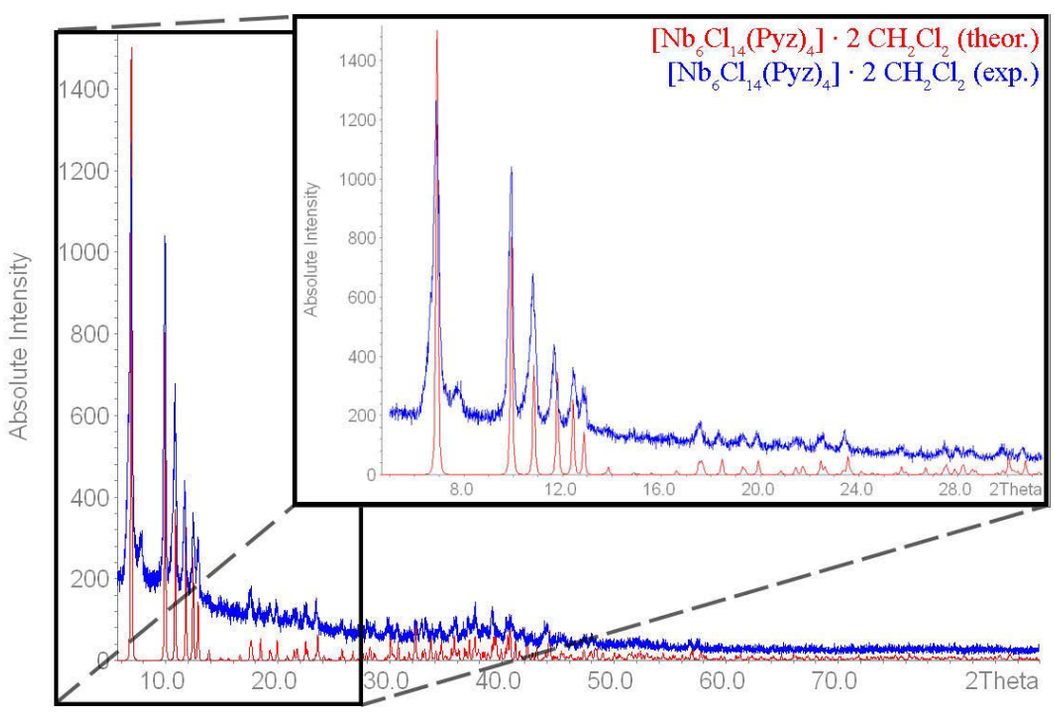


Abb. 99: Pulverdiffraktogramm von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) (blau) und theoretische Reflexe (rot)

bei 8° zu erkennen, der jedoch keiner Verbindung zugeordnet werden konnte. Die Elementaranalyse dieses Pulvers bestätigt das Vorliegen der reinen Verbindung **7**. Das bedeutet $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) lässt sich innerhalb kurzer Zeit in guter Ausbeute, einphasig und mit hoher Umsatzmenge herstellen und erfüllt damit diese Anforderung an einen guten Cluster-Präkursor.

II. Luftempfindlichkeit

Man erkennt bereits beim Beobachten der frisch synthetisierten Kristalle von **7** unter dem Mikroskop, dass diese relativ schnell ihren Glanz verlieren und amorph werden. Das lässt sich mit großer Sicherheit auf das Abdampfen der co-kristallinen Dichlormethan-Moleküle zurückführen. Die Elementaranalyse einer Probe von **7** nach zwei Monaten unter Laboratmosphäre bestätigte das Vorliegen der Cluster-Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$ und die Abwesenheit der co-kristallinen Dichlormethan-Moleküle. Das zeigt, dass Verbindung **7** unter Luft stabil ist und auch mehrere Wochen unter diesen Bedingungen aufbewahrt werden kann. Eine simple Möglichkeit, das Abdampfen des Lösungsmittels zu vermeiden ist es, die Verbindung in einem verschlossenen Probengefäß mit wenigen Millilitern Dichlormethan aufzubewahren.

III. Stabilität bei erhöhter Temperatur

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität von **7** wurden thermogravimetrische Messungen bis 650 °C durchgeführt. Da es sich bei dem co-kristallinen Lösungsmittel Dichlormethan um eine sehr flüchtige Verbindung handelt, wurden für die Messung gezielt sehr große Einkristalle (kleine Oberfläche) ausgewählt. Die Kristalle wurden in einen TGA-Tiegel eingewogen, wobei anzumerken ist, dass die Masse nicht konstant blieb. Da die Abnahme im Verhältnis der Gesamtmasse relativ gering war, wurde die Messung begonnen, nachdem die Abnahme stetig blieb. Es konnte Masseverlust in drei unterschiedlichen Temperaturbereichen festgestellt werden (siehe Abb. 100, rechts). Der erste Bereich (**A**) befindet sich zwischen 25 °C und 136 °C und der auftretende Masseverlust entspricht 11.74 wt%. Es ist nachvollziehbar, dass in diesem Bereich zunächst die co-kristallinen Dichlormethan-Moleküle aus der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2CH_2Cl_2$ (**7**) entfernt werden. Diese machen einen theoretischen Massenanteil von 11.0 wt% in Bezug auf **7** aus, welcher unwesentlich kleiner als der ermittelte Massenverlust ist. Der zweite Masseverlust (**B**) tritt im Bereich von 136 °C bis 413 °C auf und entspricht 20.24 wt%. Es wird vermutet, dass es in diesem Bereich zum Entfernen der vier Pyrazin-Liganden und zur Bildung der Cluster-Verbindung $[Nb_6Cl_{14}]$ kommt. Die vier Pyrazin-Liganden machen einen Massenteil von 20.75 wt% in Bezug auf **7** aus und stimmen damit gut mit dem ermittelten Masseverlust überein. In Abb. 100 (links) ist der vermutete thermische Abbau von Verbindung **7** in den ersten beiden Bereichen dargestellt. Die dritte Phase beginnt bei 413 °C, ab dort nimmt die Probenmasse dauerhaft ab. Vermutlich erfolgen in diesem Bereich die Zerstörung des Metallatomkerns und die Bildung von verschiedenen Zersetzungsprodukten. Mittels Pulverdiffraktometrie konnte nachgewiesen werden, dass nach dem Erhitzen auf 250 °C weiterhin eine Niobcluster-Phase zu erkennen ist, die jedoch

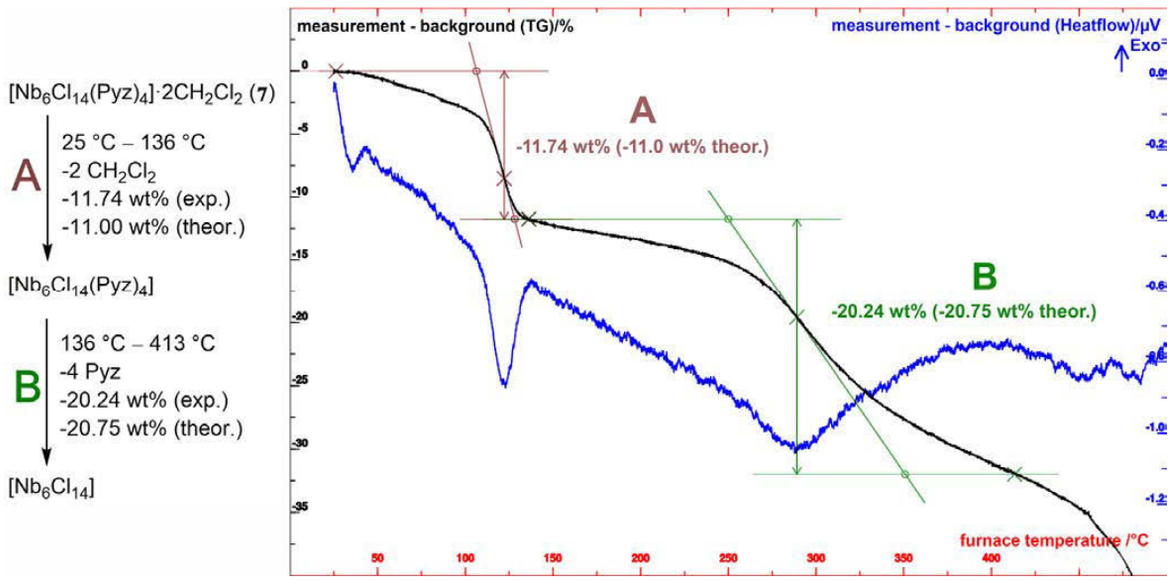


Abb. 100: Thermogravimetriemessung von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**)

nicht bestimmt werden konnte. Nach dem Erhitzen auf 650 °C konnten keine Reflexe einer Clusterphase mehr identifiziert werden. Die TGA-Analyse zeigt, dass bei der Verbindung **7** der Massenverlust **B** oberhalb von 130 °C auftritt und somit für Substitutionsreaktionen bei erhöhten Temperaturen geeignet ist.

IV. Löslichkeit

In Tab. 5 sind die qualitativen Ergebnisse der Lösungsversuche von **7** in verschiedenen Lösungsmitteln dargestellt (+ gute, ♦ moderate, - schlechte Löslichkeit). Dabei wurden 20 mg $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) mit 1 ml des entsprechenden Lösungsmittels versetzt. Verbindung **7** besitzt eine gute Löslichkeit in aprotischen polaren Lösungsmitteln (DMSO, DMF, NMP (N-Methyl-2-pyrrolidon), TMH (Tetramethylharnstoff), Aceton), in aromatischen Lösungsmitten

Tab. 5: Löslichkeit von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) in verschiedenen Lösungsmittel

LM	Löslichkeit	**LM**	Löslichkeit	**LM**	Löslichkeit
H_2O	♦	PhCN	+	Dioxan	♦
Ac_2O	♦	DMF	+	Aceton	+
AcOH	-	DMSO	+	CH_2Cl_2	-
H_2O/H_2SO_4	♦	AcOEt	-	CH_2Cl_3	-
H_2O/H_3PO_4	+	*n*-$PrNH_2$	+	CH_3NO_2	♦
MeOH	♦	Anilin	+	$SOCl_2$	♦
EtOH	♦	Et_3N	-	TMH	+
Pyridin	+	Bu_3N	+	Et_2O	-
Chinolin	+	Et_3P	-	NMP	+
MeCN	♦	Bu_3P	+	$HC(O)NH_2$	+
PrCN	+	THF	♦		

(Pyridin, Chinolin und Benzonitril) und eine etwas schlechtere Löslichkeit in protischen Lösungsmitteln (H_2O, Alkohole, Amine). In Acetonitril, THF und CH_3NO_2 ist **7** nur wenig löslich. Die Löslichkeit nimmt bei den Nitrilen, Phosphanen und Aminen mit zunehmender Kettenlänge zu, schlecht koordinierende Lösungsmittel (CH_2Cl_2, Et_2O, AcOEt) lösen **7** nicht.

V. Folgereaktionen mit Neutralliganden *L*

Wie beschrieben, besitzt Verbindung **7** eine gute Löslichkeit in vielen Lösungsmitteln, die selbst starke Donor-Liganden sind. Dabei erfolgt nach wenigen Stunden bei Raumtemperatur bereits die Bildung der Lösungsmittel-koordinierten Niobcluster-Verbindungen $[Nb_6Cl_{14}(Solvens)_4]$. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnten auf diese Weise sehr viele neue Verbindungen mit den Cluster-Einheiten $[Nb_6Cl_{14}L_4]$ mit L = Neutralligand erstmals einkristallin generiert werden. Es zeigte sich, dass es beim Lösen von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) in Acetonitril oder Tetrahydrofuran nicht sofort zur Bildung der Solvens-koordinierten Verbindungen kommt. Es wird vermutet, dass die Abwesenheit starker intermolekularer Wechselwirkungen der Grund für die ausbleibende Kristallisation ist. Dadurch ist es möglich, durch Einbringen zusätzlicher Liganden diese an den Cluster-Kern zu koordinieren. Es ergeben sich zwei Syntheserouten für Folgereaktionen mit **7**: zum einen die Umsetzung direkt in dem flüssigen Liganden und als zweites die Umsetzung mit einem (festen oder flüssigen) Liganden in den Lösungsmitteln MeCN oder THF. Im zweiten Fall lässt sich durch die Konzentration der zugegebenen Liganden die Kristallisationsgeschwindigkeit der neuen Cluster-Verbindung steuern. Auf diesen beiden Wegen gelang es eine große Anzahl neuer Niobcluster-Verbindungen mit O-, N-, oder P-Donor-Atomen zu synthetisieren und ihre Strukturen einkristallografisch zu analysieren.

VI. Effektive Abtrennung des Produktes

Bei der Umsetzung von **7** mit flüssigen, starken Donor-Liganden erfolgt innerhalb weniger Minuten ein vollständiges Lösen von **7**, anschließend kristallisieren die neuen lösungsmittel-koordinierten Verbindungen innerhalb weniger Tage. Die Lösung entfärbt sich dabei nicht vollständig. Durch das Entfernen des Lösungsmittels und anschließendes Waschen in trockenem Ethanol und Dichlormethan kann die neue Verbindung gereinigt werden. Bei der Umsetzung mit Liganden in MeCN oder THF kommt es nicht sofort zu einem vollständigen Lösen von **7**. Die Lösung färbt sich nur leicht braun und man erkennt nach mehreren Stunden die Bildung der neuen Cluster-Phase an der Glaswand und auf den Eduktkristallen. Nach mehreren Tagen ist der Feststoff von **7** vollständig zur neuen Cluster-Verbindung umgesetzt worden und die Lösung vollständig entfärbt. Die neuen Kristalle können durch Waschen in trockenem Ethanol und Dichlormethan gereinigt werden.

Fazit

Die Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) stellt sich als sehr gute Präkursor-Verbindung für die Synthese von Neutralcluster-Verbindungen der Form $[Nb_6Cl_{14}L_4]$ (L = neutrale O-, N-, P-Donor-

Liganden) heraus. Die Synthese ist in größeren Mengen phasenrein auf einem relativ simplen Weg möglich, die Stabilität gegenüber Luft und erhöhter Temperatur ermöglicht eine mehrwöchige Lagerung der Verbindung. Auch die Löslichkeit, das Substitutionsverhalten und die anschließende Abtrennung der Produktverbindungen sind unproblematisch. Jedoch kam es bei Umsetzungen mit sehr schwachen Liganden wie 3-*X*-Pyr (*X* = F, Cl, Br, I), Pyr-3-CN, Pyr-4-CN und BSN nicht zur Kristallisation der gewünschten Cluster-Verbindung, sondern zur Bildung einer neuen Verbindung, die die Cluster-Einheit des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$ enthält (ähnlich **54** und **57**). Dabei ordneten sich die Cluster-Einheiten unter Ausbildung von C-H···N-Wasserstoffbrücken, Lone-Pair-π- und schwachen parallel-versetzten π-π-Wechselwirkungen an (siehe 3.1.2.2.8). Das deutet darauf hin, dass diese Liganden labiler als Pyrazin sind bzw. die Cluster-Verbindungen schwächere Wechselwirkungen ausbilden als sie in **7** vorliegen. Deshalb ist eine Koordination dieser Liganden mit **7** als Präkursor nicht möglich.

3.1.3.3.3 $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot LM$ (8) als Präkursor

Auf der Suche nach einem labileren Liganden als Pyrazin wurden alle Liganden betrachtet, die sich unter Verwendung der Präkursorverbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) nicht an den Cluster binden ließen. Die ausgebliebene Reaktion mit **7** deutet darauf hin, dass diese Liganden eine schwächere Nb-*L*-Bindung eingehen und/oder schwächere intermolekulare Wechselwirkungen ausbilden. Betrachtet man die Struktur des Liganden Pyridin-4-Carbonitril, so lassen einige Tatsachen vermuten, dass er ein geeigneter Ligand für eine gute Präkursor-Verbindung ist. Zum einen handelt es sich um ein Azin, welches, wie bereits diskutiert, sterisch sehr anspruchsvoll ist und eine labile Nb-N-Bindung bildet. Außerdem ist Pyr-4-CN an der vierten Aromatenposition substituiert, wodurch die Ausbildung von parallel-versetzten π-π-Wechselwirkungen erschwert ist (siehe 3.1.2.2.7) und der elektronenziehende Substituent verringert die Elektronendichte am Donor-N, wodurch die Nb-N-Bindung zusätzlich geschwächt werden sollte. Außerdem fallen die positiven und negativen Partialladungen des Liganden auf den Aromatenmittelpunkt, wodurch sich ein sehr kleines Dipolmoment ergibt und die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung von π-Wechselwirkungen weiter verringert wird. Da die Synthese einer Cluster-Verbindung mit Pyr-4-CN-Liganden über **7** nicht möglich ist, wurde die Darstellung mittels Entwässerungsreaktion von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ durchgeführt. Die Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 3.6$ Pyr-4-CN (**8**) wurde bei der Umsetzung in Ac_2O innerhalb weniger Tage bei 40 °C in guter Ausbeute erhalten. Die Nb-N-Bindung wurde dabei über das Azin-Stickstoff-Atom geknüpft. Um zu überprüfen, ob Verbindung **8** eine bessere Präkursor-Verbindung als **7** ist, wurde **8** mit Pyrazin umgesetzt. Tatsächlich wurden innerhalb weniger Tage bei Raumtemperatur Kristalle der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot Pyz$ (**57**) erhalten. Auch die Folgereaktionen, die mit **7** durchgeführt wurden, konnten mit **8** reproduziert werden. Tatsächlich legen die Untersuchungen nahe, dass man $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) durch den besseren Präkursor $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 3.6$ Pyr-4-CN (**8**) ersetzten kann. Zusätzlich zu den bekannten Folgereaktionen, ließen sich mit **8** als Ausgangsverbindung auch Liganden koordinieren und entsprechende Verbindungen kristallisieren, die

mit **7** als Präkursor nicht möglich waren. Neben den Liganden 3-*X*-Pyr (*X* = F, Cl, Br, I), Pyr-3-CN und BSN konnten mit **8** als Präkursor auch erstmals S-Donor- und Se-Donor-Liganden an den Niobcluster-Kern gebunden werden. Da die S- bzw. Se-Donor-Atome sterisch deutlich anspruchsvoller als das Azin sind, wird vermutet, dass diese Verbindungen nur erhalten werden, weil sich zwischen den S- bzw. Se-koordinierten Cluster-Verbindungen sehr starke Wasserstoffbrücken bilden. Damit konnte innerhalb des Kapitels 3.1 gezeigt werden, dass die Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 3.6$ Pyr-4-CN (**8**) ein universeller Niobcluster-Präkursor für die Synthese von $[Nb_6Cl_{14}L_4]$-Verbindungen mit *L* = O-, N-, P-, S- und Se-Donor-Liganden ist.

3.2 H-verbrückte neutrale Nb_6-Cluster-Netzwerke (92-95)

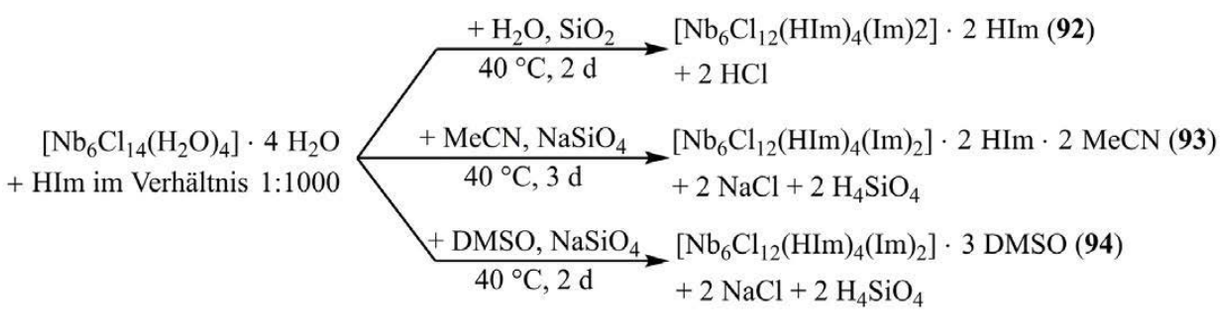
3.2.1 Allgemeines

Die in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen **92-95** zeichnen sich dadurch aus, dass die äußere Ligandensphäre der Niobcluster-Einheit durch vier Liganden *L* und zwei anionische Liganden *Y* besetzt ist. Bei den anionischen Liganden *Y* handelt es sich in allen Verbindungen um die deprotonierte Form des Neutralliganden *L*. In allen $[Nb_6Cl_{12}L_4Y_2]$-Verbindungen kommt es zu starken Intercluster-Wasserstoffbrücken zwischen den neutralen und anionischen Liganden benachbarter Cluster-Einheiten (Nb-*L*-H···*Y*-Nb), was zu ausgedehnten Wasserstoffbrücken-Netzwerken im Festkörper führt. Bisher wurde die Ausbildung solchen Intercluster-Brücken bei $[Nb_6Cl_{12}]$-basierten Verbindungen lediglich zwischen $[Nb_6Cl_{12}(H_2O)_4(OH)_2]$-Cluster-Einheiten beobachtet. Brničević et al. stellten 1995 mehrere Verbindungen mit dieser Einheit vor, in denen es zur Verknüpfung verschiedener Cluster-Einheiten über Wasserstoffbrücken zwischen H_2O- und OH-Liganden kam.[118,119] Die Position der Protonen und die Abstände zwischen Nb-*L* bzw. Nb-*Y* geben Aufschluss darüber, bei welchem der Liganden es sich um den neutralen und bei welchem um den anionischen Vertreter handelt. In Verbindung **95** liegt jedoch eine (im Rahmen der Fehlergrenze) symmetrische Wasserstoffbrücke vor, bei der sich das Proton exakt in der Mitte zwischen den Liganden befindet, wodurch die Cluster-Einheit mit $[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_2(MeO\text{-}H\text{-}OMe)_2]$ beschrieben werden kann.

3.2.2 Verbindungen und Strukturen

3.2.2.1 Imidazol-verbrückte Cluster-Netzwerke

Die Synthese der Imidazol-verbrückten Niobcluster-Verbindungen **92-94** erfolgte durch die Umsetzung von 20 mg der Präkursorverbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\,H_2O$ mit 1 g Imidazol, was einem Cluster/Ligand-Verhältnis von über 1:1000 entspricht. Des Weiteren wurden in Verbindung **92** weitere 2 ml H_2O, in **93** weitere 2 ml MeCN und in **94** weitere 2 ml DMSO eingesetzt. Das zusätzliche Lösungsmittel dient dem vollständigen Lösen des Imidazols und führt in den Verbindungen **93** und **94** als co-kristallines Lösungsmittel zur schnelleren Kristallisation. Außerdem zeigte sich, dass die Zugabe



Schema 9: Darstellung der Imidazol-verbrückten Neutralcluster-Netzwerke **92-94**

von Kieselgel die Kristallisationsgeschwindigkeit von **92** und die Zugabe von Wasserglas die Kristallisationsgeschwindigkeit von **93** und **94** erhöht. In Schema 9 sind die Synthesen der drei Verbindungen schematisch beschrieben.

3.2.2.1.1 Eindimensionales Netzwerk: $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2] \cdot 2$ HIm (92)

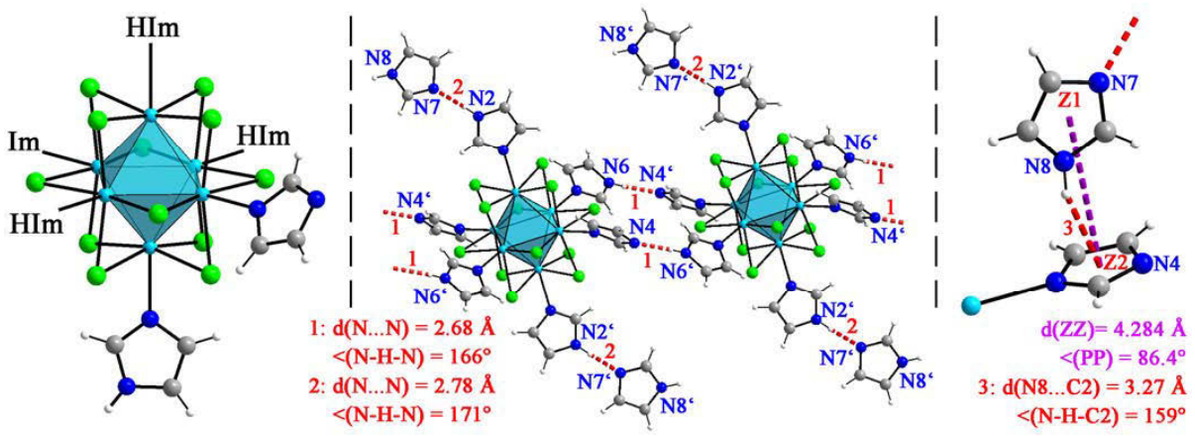


Abb. 101: Struktur der Cluster-Einheit, der Intercluster-Brücken und der N-H···π-Wasserstoffbrücken in **92**

Die Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2] \cdot 2$ HIm (**92**) erfolgt durch die Umsetzung von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\,H_2O$ mit einem Lösungsmittelgemisch aus Imidazol und Wasser im Massen-Verhältnis 1:2 (siehe Schema 9). Dabei kommt es zum Austausch aller exo-Liganden durch Imidazol und zur Deprotonierung von zwei Imidazol-Liganden. Dadurch ist die äußere Ligandensphäre von Verbindung **92** durch vier neutrale Imidazol-Liganden und zwei *trans*-ständige anionische Imidazolat-Liganden koordiniert, wobei alle exo-Liganden in Wasserstoffbrücken involviert sind (siehe Abb. 101 - mittig). Über die Imidazol-Liganden mit den N2-Atomen sind die Cluster-Einheiten zu den co-kristallinen Imidazol-Molekülen mit einem Donor-Akzeptor-Anstand von 2.78 Å verbrückt (**2**), welcher kürzer ist als der in der Literatur angegebene N-H···N-Abstand von 2.98 Å.[235] Diese co-kristallinen Imidazol-Moleküle wiederum bilden N-H···π-Wasserstoffbrücken (**3**) mit den Imidazolat-Liganden einer benachbarten Cluster-Einheit aus (siehe Abb. 101 - rechts). Dabei nehmen die Aromaten eine T-förmige Anordnung mit einem Aromaten-Winkel von 86.4° und einem Abstand der Aromatenmittelpunkte (ZZ) von 4.284 Å ein. Die dadurch entstehenden H-Brücken (**3**) weisen einen Donor-Akzeptor-Abstand von 3.27 Å und einen N-H-C-Winkel von 159° auf, was sehr gut mit literaturbekannten Abständen und Winkeln solcher Wasserstoffbrücken mit π-Akzeptoren übereinstimmt.[272] Damit fungiert das co-kristalline Imidazol-Molekül in **92** sowohl als Protonen-Donor, als auch als Protonen-Akzeptor. Wie bereits in Kapitel 3.1.2.2.13 und 3.1.2.2.15 bei den S- bzw. Se-koordinierten Niobcluster-Verbindungen beschrieben, handelt es sich auch hier um Nichtadditivität von Wasserstoffbrücken durch π-Bindungskooperativität. Durch das Akzeptieren einer Wasserstoffbrücke durch das co-kristalline Imidazol-Molekül kommt es zur Polarisierung der π-Bindungen im Aromaten, was zur Erhöhung der Donorstärke des Imidazol-Moleküls und damit zur

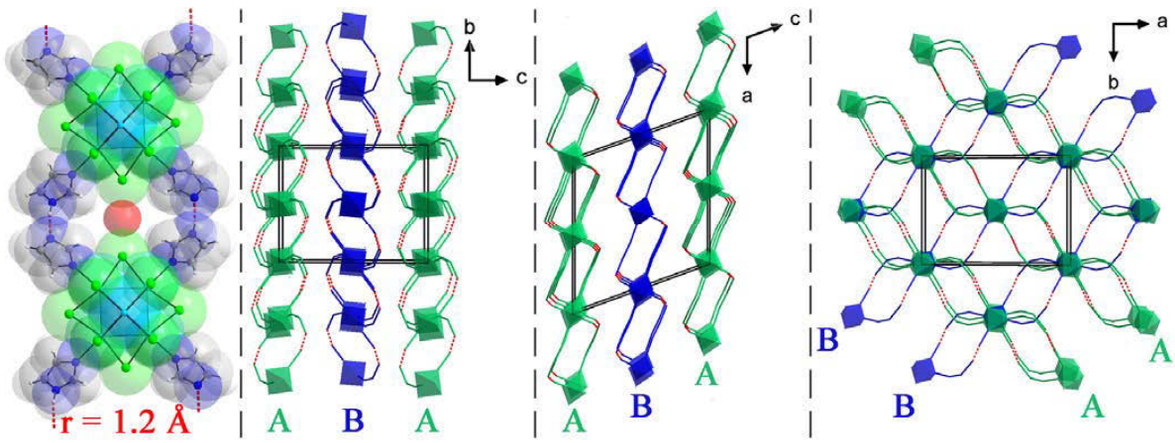


Abb. 102: Verdeutlichung des Hohlraums (rot) zwischen den Einheiten und Packungen mit ABAB-Schichtfolge in **92**

Bildung stärkerer Wasserstoffbrücken führt. Über den Imidazol-Liganden mit dem N6-Atom bilden die Cluster-Einheiten Wasserstoffbrücken mit den N4-Atomen der Imidazolat-Liganden benachbarter Einheiten aus (**1**). Der Imidazol-Imidazolat-Abstand von 2.68 Å ist etwas kürzer als bereits berichtete H-Brücken zwischen Imidazol und Imidazolat-Anionen (2.73 Å).[273] Jede Cluster-Einheit ist über zwei dieser Wasserstoffbrücken (**1**) zu einem Nachbarn verbrückt, sowohl als Protonen-Donor mit dem N6, als auch als Protonen-Akzeptor mit dem N4. Durch diese beiden Wasserstoffbrücken entsteht zwischen den Cluster-Einheiten ein Hohlraum mit einem Radius von etwa 1.2 Å (siehe Abb. 102 - links, in rot dargestellt). Insgesamt knüpft jede Cluster-Einheit vier Intercluster-H-Brücken zu zwei Nachbarn, wodurch es zur Ausbildung von Ketten aus Cluster-Einheiten kommt (siehe Abb. 102). Im Festkörper ordnen sich die Ketten zu zwei Schichten, **A** und **B**, an. Entlang der kristallografischen c-Achse kommt es zu einer alternierenden ABAB-Schichtfolge, entlang der a- und b-Achsen breiten sich die Ketten aus. Betrachtet man die Packung der Schichten mit Blickrichtung entlang der kristallografischen c-Achse, sieht man, dass die Ketten von **A** und **B** nicht parallel zueinander liegen (siehe Abb. 102 - rechts).

3.2.2.1.2 Zweidimensionale Netzwerke: $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2] \cdot 2\ HIm \cdot 2\ MeCN$ (93) und $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2] \cdot 3\ DMSO$ (94)

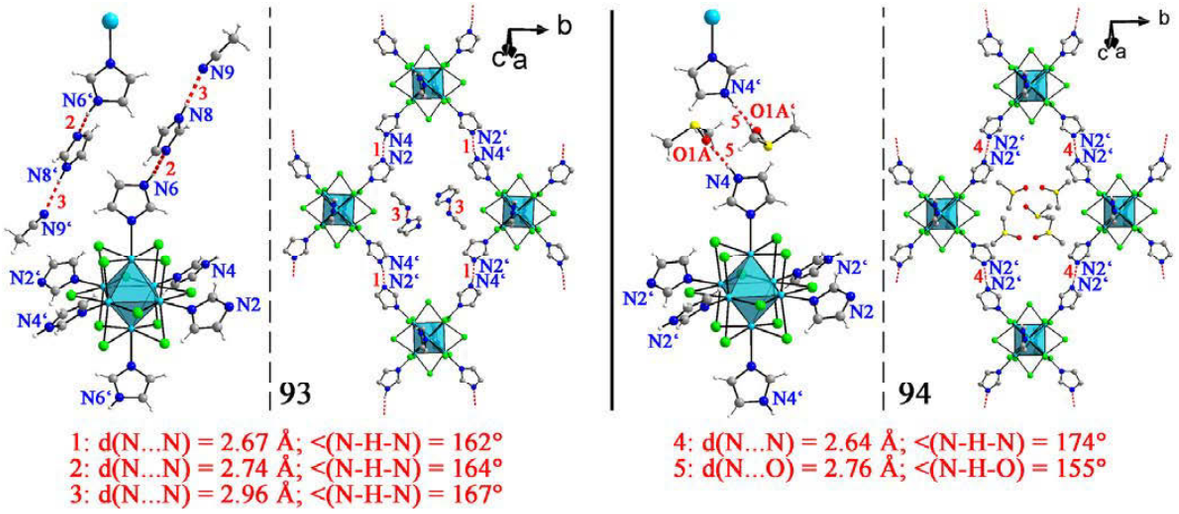


Abb. 103: Struktur der Cluster-Einheiten und Wasserstoffbrücken von **93** (links) und **94** (rechts)

Die Verbindungen **93** und **94** werden auf die gleiche Weise wie **92** synthetisiert, mit dem Unterschied, dass hier als Lösungsmittel MeCN (**93**) bzw. DMSO (**94**) verwendet und die Deprotonierung zweier Imidazol-Liganden pro Cluster-Einheit durch $NaSiO_4$ (Wasserglas) erreicht wurde (siehe Schema 9). In den beiden Verbindungen liegen dieselben neutralen Cluster-Einheiten $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2]$ wie in **92** vor (siehe Abb. 101 - links), jedoch erfolgt die Verknüpfung der Einheiten durch Wasserstoffbrücken anders als in **92**. Die Verbindungen **93** und **94** unterscheiden sich hinsichtlich der Art und der Anzahl ihrer co-kristallinen Lösungsmittel-Moleküle, so liegen in **93** zwei Imidazol- und zwei Acetonitril-Moleküle pro Cluster-Einheit und in **94** drei DMSO-Moleküle pro Cluster-Einheit vor. Obwohl Verbindung **93** in der Raumgruppe $P2_1/c$ und Verbindung **94** in $C2/m$ kristallisiert, unterscheiden sich die Zellparameter der beiden Verbindungen kaum voneinander. Für **93** sind die Zelllängen a = 10.48 Å, b = 17.52 Å, c = 14.06 Å und der β-Winkel 91.37° in Verbindung **94** sind die Zelllängen a = 14.39 Å, b = 17.39 Å, c = 10.41 Å und der β-Winkel 91.18°. Auch die Zellvolumina von **93** mit 2581 $Å^3$ und 2605 $Å^3$ für **94** sind sehr ähnlich. In Abb. 103 (links und dritte von links) sind die Cluster-Einheiten von **93** und **94** und die Wasserstoffbrücken zu den co-kristallinen Lösungsmittel-Molekülen **2**, **3**, und **5** abgebildet. Außerdem ist die Position der in dieser Richtung benachbarten Niobcluster-Einheit mit deren Wasserstoffbrücken angedeutet. Genau wie in **92** kommt es in den beiden Verbindungen zu Intercluster-H-Brücken, dabei verknüpfen in **93** die Imidazolate mit den N2- und die Imidazol-Liganden mit N4-Atomen auf die Weise, dass sich ein Wasserstoffbrücken-Netz ausbildet (siehe Abb. 103 - zweite von links). In **94** kommt es aufgrund der Symmetrie zur Verknüpfung der Imidazol(at)-Liganden mit dem N2-Atom, wobei sich jeweils zwei Liganden ein Proton teilen (siehe Abb. 103 - rechts). Die Position des H-Atoms wurde frei verfeinert. Es befindet sich nicht genau mittig zwischen beiden Aromaten, die Besetzung des H wurde auf 50 % fixiert. Die Wasserstoffbrücken-Längen der Intercluster-Bindungen **1** und **4** sind in beiden Verbindungen mit 2.67 Å für **93** und 2.64 Å für **94** ähnlich lang wie in **92** und

damit ebenfalls kürzer als literaturbekannte Abstände zwischen Imidazol und Imidazolat (2.73 Å).[273] Der Abstand vom Imidazol-Liganden zum co-kristallinen HIm-Molekül (**2**) in **93** ist mit 2.74 Å kürzer als der in der Literatur angegebene N-H···N-Abstand von 2.98 Å, der Abstand von diesem Molekül zum co-kristallinen MeCN-Molekül (**3**) ist mit 2.96 Å etwas kürzer als der Literaturwert.[235] Auch hier kommt es, wie bei **92** diskutiert, zur Nichtadditivität der Wasserstoffbrücken durch π-Bindungskooperativität. Die Wasserstoffbrückenabstände der Imidazol-Liganden zu den DMSO-Molekülen (**2**) in **94** mit 2.76 Å stimmen ebenfalls mit entsprechenden Literaturwerten überein.[257] Betrachtet man die Wasserstoffbrücken-Netze in Abb. 103, so fällt auf, dass sich zwischen den Cluster-Einheiten relativ große Poren bilden, die durch die co-kristallinen Lösungsmittel-Moleküle besetzt sind. Für Verbindung **93** ist in Abb. 104 (links) eine dieser Poren und die umgebenden Atome in space-filling-Ansicht dargestellt. Die in rot dargestellte ovale Pore besitzt in der Waagerechten einen Durchmesser von 6 Å und in der Senkrechten einen Durchmesser von 15 Å und ist damit ähnlich groß wie die Poren, die bereits bei den Azin-koordinierten Neutral-Cluster-Verbindungen diskutiert wurden (3.1.2.2.7). Jedoch kommt es auch in **93** und **94** zu einer Festkörperstruktur, in der diese Poren durch darunter und darüber liegende Netze besetzt sind, wodurch sich (nach dem Entfernen der co-kristallinen Moleküle) keine Kanäle in den Festkörpern ergeben. In Abb. 104 sind Packungsbilder von **93** dargestellt. Man sieht, dass es im Festkörper zu einer Schichtfolge ABCABC der zweidimensionalen Wasserstoffbrücken-Netzwerke kommt. In Abb. 104 (dritte von links) ist die Ansicht der Netze so dargestellt, dass die bereits erwähnten Poren gut zu erkennen sind. Hier sieht man, dass in den Poren des grünen Netzes ein Cluster-Kern des gelben und ein Cluster-Kern des blauen Netzes liegen. Auf diese Weise kommt es zur Bildung einer äußerst dichten Packung. In Verbindung **94** ergibt sich die nahezu selbe Festkörperstruktur.

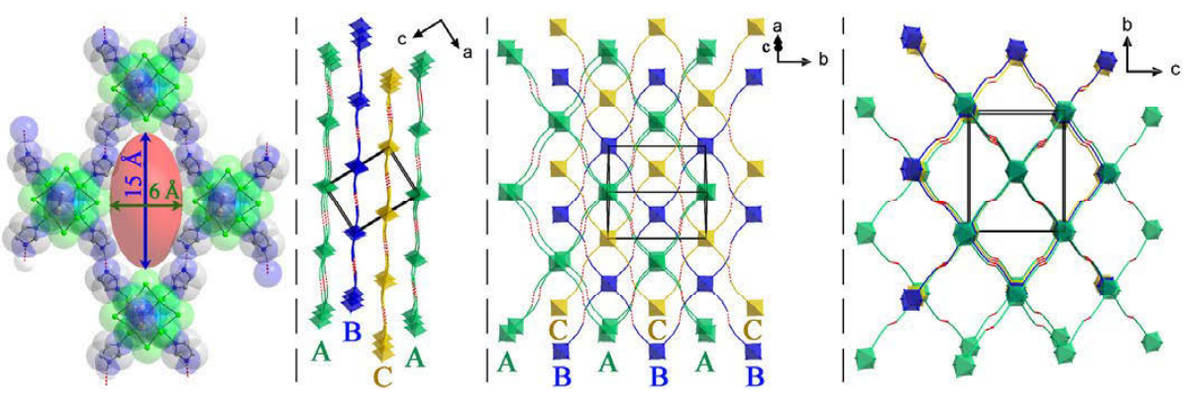


Abb. 104: Verdeutlichung des Hohlraums (rot) zwischen den Cluster-Einheiten und Packung mit ABC-Schichtung in **93**

3.2.2.2 Methanol-verbrücktes Cluster-Netzwerk

3.2.2.2.1 Dreidimensionales Netzwerk: $[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2] \cdot DABCO \cdot LM$ (95)

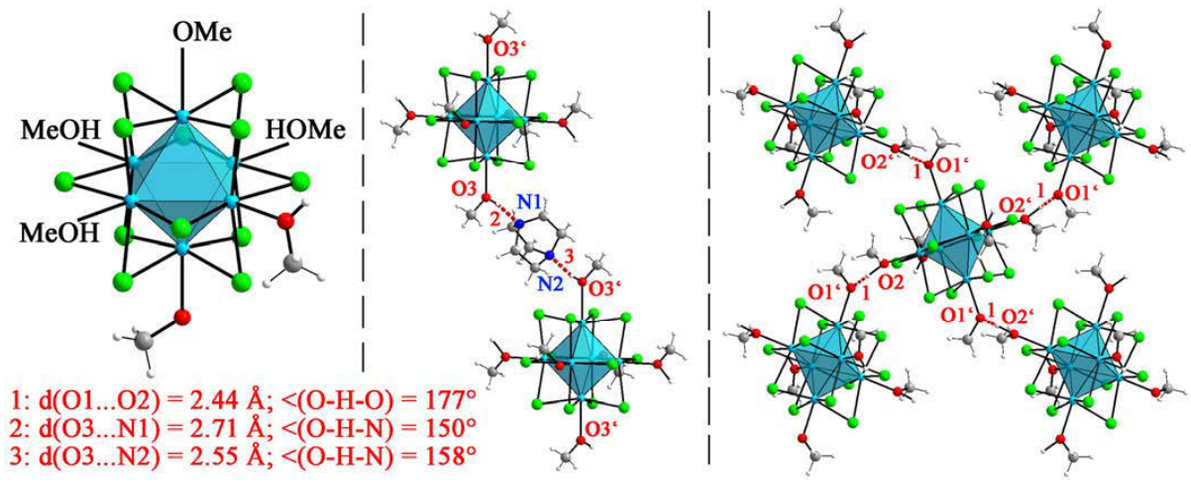
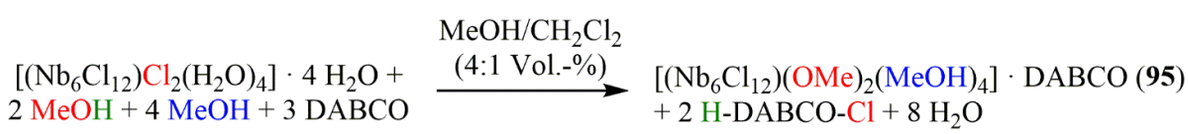


Abb. 105: Struktur der Cluster-Einheit (links) und auftretende Wasserstoffbrücken in **95**

Bei $[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2] \cdot DABCO \cdot 1.66\ CH_2Cl_2$ (**95**) handelt es sich um eine Verbindung, in der die äußere Ligandensphäre durch vier Methanol- und zwei *trans*-ständige Methanolat-Liganden koordiniert ist (siehe Abb. 105 - links). Zusätzlich liegen ein co-kristallines DABCO-Molekül (1,4-Diaza-bicyclo(2.2.2)octan) (auf einem Inversionszentrum) und 1.66 co-kristalline Dichlormethan-Moleküle pro Cluster-Einheit vor. Eine Verbindung mit dieser Cluster-Einheit wurde bereits 1988 von Brničević et al. berichtet, diese wurde jedoch nicht kristallin erhalten, was eine Einkristallstrukturanalyse nicht möglich machte.[116] Die damalige Synthese erfolgte durch das Lösen des Cluster-Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ in trockenem Methanol bei 35 °C und anschließendes Filtrieren der Lösung. Danach wurden mittels Titration mit einer Geschwindigkeit von 0.1 ml/3 Minuten zwei Äquivalente NaOMe zur Lösung gegeben. Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit des Methanolats und des entstehenden Clusters musste die Synthese unter inerten Bedingungen durchgeführt werden. Die Synthese der hier vorgestellten Verbindung ist weniger aufwendig und erfolgt durch die Umsetzung von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ in einer Mischung aus handelsüblichem Methanol und Dichlormethan im Volumenverhältnis 4:1 unter Zugabe von sechs Äquivalenten DABCO pro Eduktcluster. In einer Ein-Topf-Reaktion bei Raumtemperatur beginnt die Kristallisation der luftstabilen Verbindung **95** bereits nach wenigen Minuten und ist nach zwei Stunden beendet. Nach dem zweimaligen Waschen mit Dichlormethan erhält man **95** in einer Ausbeute von über 75 %. Während der gesamten Synthese kann auf inertes Arbeiten verzichtet werden. In Schema 10 ist die Reaktionsgleichung der Synthese von **95** dargestellt. Dem eingesetzten DABCO kommen dabei zwei



Schema 10: Deprotonierung und Abstraktion der Cl^a durch DABCO bei der Synthese von **95**

Funktionen zu. Zuerst sorgt das tertiäre Amin für die Deprotonierung des Methanols und für die Abstraktion der exo-Chloride des Präkursors unter Bildung des Ammoniumchlorids H-DABCO-Cl. Anschließend unterstützt ein weiteres DABCO-Molekül die Kristallisation der Titelverbindung, indem es mit beiden N-Atomen Wasserstoffbrücken zu den Methanol-Liganden zweier Cluster-Einheiten ausbildet (**2** und **3**, siehe Abb. 105 - mittig). Die N···O3-Abstände von 2.71 Å und 2.55 Å der Wasserstoffbrücken **2** und **3** sind zum Teil deutlich kürzer als der Literaturwert für Wasserstoffbrücken zwischen DABCO und MeOH (2.74 Å).[274] Über die O1- und O2-Atome in **95** bilden sich Intercluster-Wasserstoffbrücken (**1**) in dem sich die Methanol- und Methanolat-Liganden benachbarter Cluster-Einheiten ein Proton teilen (siehe Abb. 105 - rechts). Der Donor-Akzeptor-Abstand von 2.44 Å ist deutlich kürzer als die in der Literatur angegebenen Werte für Wasserstoffbrücken zwischen Methanol und Methanolat (2.62-2.78Å).[215,275,276] Lediglich eine weitere Verbindung konnte gefunden werden in der der Abstand 2.43 Å beträgt.[277] Das saure Wasserstoff-Atom H2, dessen Position der Differenzelektronendichtekarte entnommen wurde, ist mittig zwischen den O1- und O2-Atomen angeordnet (siehe Abb. 106 - links). Dadurch ergibt sich eine symmetrische Wasserstoffbrücke, in der das H-Atom zu gleichen Teilen zwischen beiden Atomen aufgeteilt ist. In idealen symmetrischen Wasserstoffbrücken, *X*-H-*X*, die bereits für *X* = F und O gefunden wurden, lässt sich nicht mehr zwischen Donor und Akzeptor unterscheiden, die Situation des H-Atoms wird so aufgefasst, dass es zwei Bindungen mit einer Bindungsordnung *s* = ½ bildet.[215] Der O1···H2-Abstand in **95** mit 1.27(7) Å und der O2···H2-Abstand mit 1.17(7) Å, liegen im Rahmen der Fehlergrenze im selben Bereich. Die Nb-O-Bindungsabstände, Nb-O2 = 2.174 Å und Nb-O1 = 2.176 Å, bestätigen ebenfalls, dass es sich um eine symmetrische Aufteilung des Protons handelt. In Abb. 106 (mittig und rechts) ist die Packung von **95** dargestellt. Dabei ist das DABCO-Molekül (mit beiden kristallografischen Lagen) als oranger Polyeder abgebildet, die inneren Chlorido-Liganden wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Man erkennt entlang der kristallografischen a-Achse eine alternierende Schichtfolge von Cluster-Kern und DABCO, entlang der kristallografischen b- und c-Achse kommt es zur Aufreihung gleicher Einheiten. In Abb. 106 (rechts) sieht man, dass die DABCO-Moleküle auf den Ecken und in der Mitte der Zelle

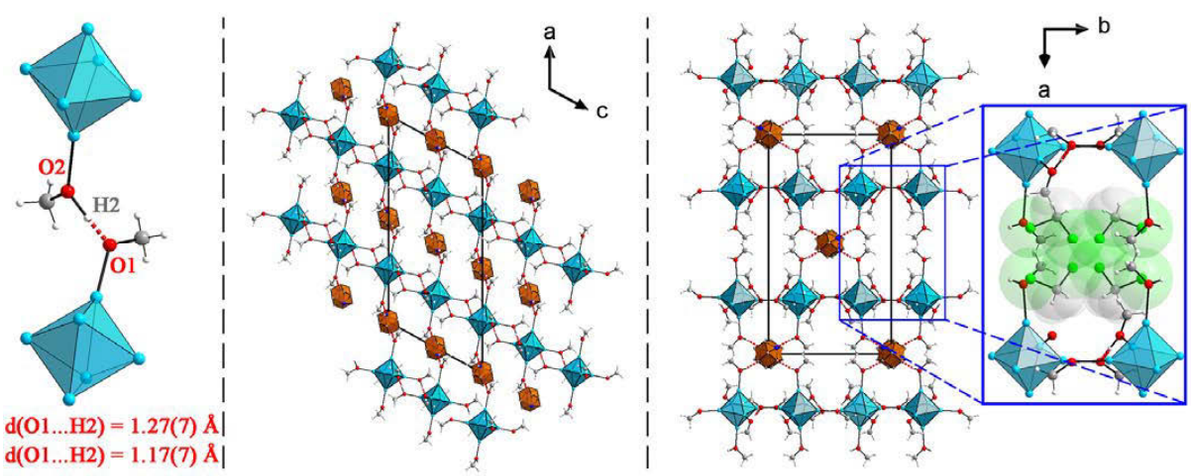


Abb. 106: Symmetrische Wasserstoffbrücke und Packungsbilder von **95** (DABCO in orange abgebildet)

liegen, auf den Mittelpunkten der Zellkanten ergeben sich Hohlräume. In diesen Poren befinden sich die co-kristallinen Dichlormethan-Moleküle (siehe Abb. 106 - rechts, blauer Kasten). Es wird vermutet, dass die schnellere Kristallisation aufgrund der äußerst starken Wasserstoffbrücken und der sehr dichten Kristallpackung erfolgt, was auch die Stabilität von **95**, im Vergleich zur literaturbekannten Verbindung, gegenüber Wasser und Sauerstoff erklären könnte. Die Verbindung besitzt eine sehr schlechte Löslichkeit in DMSO und MeCN, jedoch eine sehr gute Löslichkeit in Methanol. Vermutlich ist ein Solvens mit sauren Protonen beim Auflösen der Verbindungen notwendig und es liegen auch in Lösung starke Wasserstoffbrücken vor. Die Tatsache, dass sich die Verbindung $[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2] \cdot DABCO \cdot 1.66\ CH_2Cl_2$ (**95**) gut in Methanol löst, keine exo-Chloride enthält und die Methanolat-Liganden relativ einfach durch Protonierung entfernt werden können, machte die Verbindung interessant für Folgereaktionen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Umsetzungen mit **95** als Präkursor in Methanol durchgeführt, dabei konnten die Cluster-Verbindungen $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HBTC) \cdot LM$ (**120**), $(Ph_4P)_2[Nb_6Cl_{15.17(2)}Br_{0.83(2)}(EtOH)_2] \cdot 2\ EtOH$ (**150**) und $(H\text{-}DABCO)_4[Nb_6Cl_{12}(NCS)_6]$ (**151**) erhalten werden. Die Synthesen und Strukturen werden in den entsprechenden Kapiteln diskutiert. Diese drei Folgeprodukte zeigen die mögliche Vielseitigkeit von **95** als Cluster-Präkursor, so handelt es sich bei **120** um eine Verbindung mit Cluster-Kation, in der alle exo-Positionen durch neutrale Liganden koordiniert sind. Viele der in Kapitel 3.3 vorgestellten Cluster-Kation-Verbindungen lassen sich auch mit **95** als Präkursor herstellen, da die Synthese jedoch auch mit der Vorläuferverbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ realisiertbar ist, ist das nicht notwendig. Verbindung **150** besitzt sowohl anionische als auch neutrale Liganden und Verbindung **151** ist auf allen sechs äußeren Positionen durch anionische Liganden koordiniert. Die meisten Umsetzungen mit **95** als Cluster-Präkursor führten zwar zu dunklen Cluster-Lösungen, jedoch konnte die Kristallisation eines Produkts häufig nicht erreicht werden. Der Grund dafür ist in der Polarität der resultierenden Reaktionslösung zu suchen. Eine weitere Aufarbeitung der Cluster-Lösungen durch Abdampfen des Methanols oder Einbringen eines unpolareren Lösungsmittels könnte die Kristallisation initiieren.

3.2.3 Vergleich und Auswertung

3.2.3.1 Intramolekulare Bindungssituation

Im Anhang in Kapitel 5.1.4.2 sind die gemittelten intramolekularen Bindungslängen aufgeführt. Zum Vergleich sind in Tab. 6 die Bindungslängen in den Verbindungen **92**-**95** mit den Werten der Neutralcluster-Verbindungen **43** und **2** zusammen dargestellt. Wie bereits bei den Neutralcluster-Verbindungen diskutiert, muss auch hier zwischen zwei Arten Nb-Nb-Bindungen unterschieden werden. Zum einen die Bindungen zwischen anionisch-koordinierten Niob-Atomen (Nb(*Y*)) mit neutral-koordinierten Niob-Atomen (Nb(*L*)), mit Nb(*Y*)-Nb(*L*) bezeichnet, und zum anderen die Bindungen zwischen zwei Niob-Atomen, die durch Neutralliganden koordiniert sind, mit Nb(*L*)-Nb(*L*) bezeichnet. Da die H-verbrückten anionischen und neutralen Liganden in den Verbindungen **94** und **95** kristallografisch identisch sind, konnten die Nb-Nb-Bindungen in diesen Verbindungen nicht unterschieden werden. Es ist zu beobachten, dass es auch in den Verbindungen **92** und **93** zur Verzerrung des Nb_6-Oktaeders kommt, auch wenn die Unterschiede zwischen den Nb-Nb-Bindungslängen nicht so groß wie beispielsweise bei der Imidazol-koordinierten Neutralcluster-Verbindung **43** sind (siehe Tab. 6). Es wird vermutet, dass die geringere Verzerrung auf die Abnahme des Matrix-Effektes, ausgelöst durch die unterschiedlichen Atomradien von N und Cl, zurückzuführen ist (siehe auch 3.1.3.1.3.1). Die Nb-Cl^i-Bindungsabstände sind in allen in Tab. 6 dargestellten Verbindungen ähnlich groß. Die Nb-*Y*-Distanzen steigen, wie zu erwarten war, mit zunehmender Größe des Donor-Atoms des anionischen Liganden. So findet man die kleinste Nb-*Y*-Bindungslänge in Verbindung **95** mit koordiniertem MeO-Liganden, die nächst größere Distanz ergibt sich in den Verbindungen **92**-**94** zwischen Niob und dem Imidazolat-Liganden (Im) und die größten Nb-*Y*-Abstände bilden sich in den Neutralcluster-Verbindungen **43** und **2** mit dem koordinierten Chlorido-Liganden. Vergleicht man die Nb-N-Bindungslängen der Verbindungen **92**-**94** mit den Abständen in Verbindung **43**, so fällt auf, dass die Nb-HIm-Bindung in der Neutralcluster-Verbindung etwas länger ist. In den Verbindungen **92**-**94** bilden zwei der neutralen Liganden eine Wasserstoffbrücke zu dem anionischen Liganden einer benachbarten Cluster-Einheit aus. Es wird vermutet, dass es nicht zu einer vollständigen Ladungsteilung zwischen dem H-verbrückten anionischen und neutralen Liganden kommt, sondern, dass die negative Ladung über beide Liganden verteilt ist. Daher sind diese, formal als „neutral“ bezeichneten, Liganden partiell negativer geladen, als der Neutralligand in Verbindung **43**. Das führt zu einer kürzeren Nb-HIm-

Tab. 6: Gemittelte Bindungslängen der Verbindungen **92**-**95** und Vergleich mit den Neutralclustern **43** und **2**

Verbindung	**Ligand *L*/*Y***	**Nb(*Y*)-Nb(*L*) [Å]**	**Nb(*L*)-Nb(*L*) [Å]**	**Nb-Cl^i [Å]**	**Nb-*Y* [Å]**	**Nb-*L* [Å]**
$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2]$ · 2 HIm (**92**)	HIm/Im	2.9333	2.9225	2.4661	2.2715	2.2880
$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2]$ · 2 HIm · 2 MeCN (**93**)	HIm/Im	2.9319	2.9227	2.4629	2.2630	2.2930
$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2]$ · 3 DMSO (**94**)	HIm/Im	2.9312		2.4612	2.2720	2.2990
$[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2]$ · LM (**95**)	MeOH/MeO	2.9229		2.4624	2.1750	2.2510
$[Nb_6Cl_{14}(HIm)_4]$ · 2 MeCN (**43**)	HIm/Cl	2.9357	2.9140	2.4577	2.5584	2.3005
$[Nb_6Cl_{14}(n\text{-PrOH})_4]$ · 2 *n*-PrOH (**2**)	*n*-PrOH/Cl	2.9314	2.9031	2.4566	2.5840	2.2680

Bindung in den Verbindungen **92**-**94**. In den Verbindungen **94** und **95** kann man kristallografisch keine Unterscheidung zwischen dem H-verbrückten anionischen und neutralen Liganden machen, sie sind symmetrieäquivalent. Dadurch könnte man die Bindungssituation in diesen Verbindungen auch damit beschreiben, dass die Cluster-Einheit durch zwei neutrale und vier anionische Liganden mit einer Ladung von jeweils -1/2 besetzt ist. Der neutrale MeOH-Ligand in **95**, der nicht an der Intercluster-Verbrückung beteiligt ist, bildet einen ähnlich großen Nb-O-Abstand aus, wie er in Verbindung **2** gefunden wurde.

3.2.3.2 Wasserstoffbrückenbindungen

Die Anordnung der Cluster-Einheiten wird in allen vier Verbindungen (**92**-**95**) durch die Ausbildung von kooperativen Wasserstoffbrücken zwischen den exo-Liganden beeinflusst. Dabei teilen sich jeweils zwei Liganden ein Proton, was in Verbindung **92** zur Ausbildung von Intercluster-Ketten und in den Verbindungen **93**-**95** zur Ausbildung von H-verbrückten zweidimensionalen Intercluster-Netzen führt (siehe Abb. 107). Aufgrund des geringen Abstands zwischen den Liganden und der Position des sauren Protons in **95** kann man hier von einer symmetrischen Wasserstoffbrücke sprechen. Dabei wechselwirkt das saure Proton mit beiden Liganden gleich stark und es kann nicht mehr zwischen Protonen-Donor und -Akzeptor unterschieden werden (siehe auch 3.2.2.2.1).

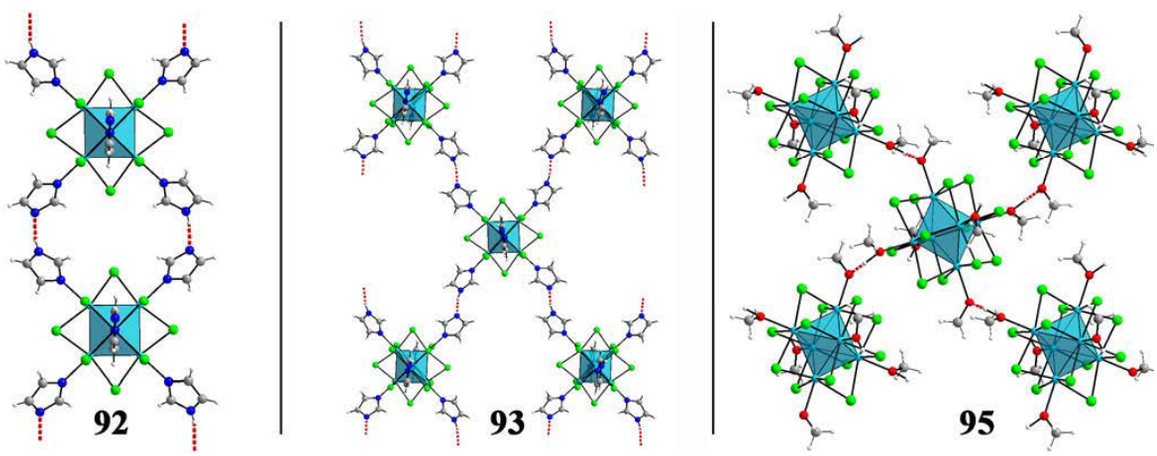


Abb. 107: H-verbrückte Intercluster-Ketten in **92** und Intercluster-Netzwerke in **93** und **95**

3.3 H-verbrückte Nb_6-Cluster-Kationen (96-123)

3.3.1 Allgemeines

Alle in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen sind aus Azol-koordinierten Cluster-Kationen und verschiedenen Anionen aufgebaut. Dabei handelt es sich um Cl-Anionen (**96-102**), weitere Mineralsäure-Anionen (**103-107**), Polyoxometallate (**108-111**), Acetate (**112-115**), Carboxylate (**116-122**) und um das Quadratat-Anion (**123**). Die Verbindungen mit nicht-Cluster-gebundenen Cl-Anionen unterscheiden sich hinsichtlich des neutralen Azol-Liganden am Kation, so liegen in **96** HIm-Liganden, in **97** HTz-Liganden und in **98-101** 2-Me-Im, 4-Me-Im, HBIm und Ad-Im-Liganden vor. Die Verbindung $[Nb_6Cl_{13}(HIm)_5]Cl \cdot HIm \cdot 0.94\ MeCN$ (**102**) stellt den ersten Vertreter sogenannter 6-13er Verbindungen dar. Mit Ausnahme der Verbindungen $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_5(Im)](OAc) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (**115**) (ebenfalls 6-13er-Typ), $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Ox) \cdot HCl$ (**118**) und $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Qdt) \cdot 4\ MeOH$ (**123**) enthalten alle weiteren Verbindungen in diesem Kapitel das $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kation. In der Literatur sind bisher nicht sehr viele Verbindungen mit Niobcluster-Kationen bekannt, bisher wurde lediglich von sechs Vertretern berichtet (siehe Einleitung - Tab. 1, S. 9). In allen hier vorgestellten Cluster-Verbindungen liegen starke, ausgedehnte Wasserstoffbrücken-Netzwerke zwischen den Cluster-Kationen, den Anionen und co-kristallinen Molekülen vor. Die Synthese der Verbindungen mit Cl-Gegenionen erfolgte durch die Umsetzung von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit dem Azol nach Schema 11 (R1). Alle weiteren Synthesen (mit Ausnahme der POM-haltigen Verbindungen und Verbindung **120**) wurden durch die Umsetzung des Wasser-koordinierten Präkursors mit der Säure oder dem Alkalisalz des entsprechenden Anions in einer Mischung aus dem Imidazol und einem Lösungsmittel nach Schema 11 (R2) erhalten. Der postulierte Reaktionsweg zur Bildung der POM-Anionen ist in den entsprechenden Kapiteln oder im Anhang (5.3) angegeben, Verbindung **120** wurde aus $[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2] \cdot DABCO \cdot 1.66\ CH_2Cl_2$ (**95**) dargestellt, die Synthese ist im Anhang aufgeführt.

R1: $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 6$ Azol $\xrightarrow{LM}$ $[Nb_6Cl_{12}(Azol)_6]Cl_2$

R2: $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 6$ Azol $\xrightarrow{LM\ :\ Azol}$ $[Nb_6Cl_{12}(Azol)_6]A_2$
$+ 2/x\ H_xA$ (bzw. AK_xA (AK = Alkalikation))

Schema 11: Allgemeine Syntheserouten der Verbindungen mit Niobcluster-Kation

3.3.2 Verbindungen und Strukturen

3.3.2.1 Cluster-Kationen H-verbrückt über anorganische Anionen

3.3.2.1.1 Cluster-Kationen mit Chlorid-Anionen (96-102)

$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]Cl_2 \cdot H_2O$ (96) und $[Nb_6Cl_{12}(HTz)_6]Cl_2$ (97)

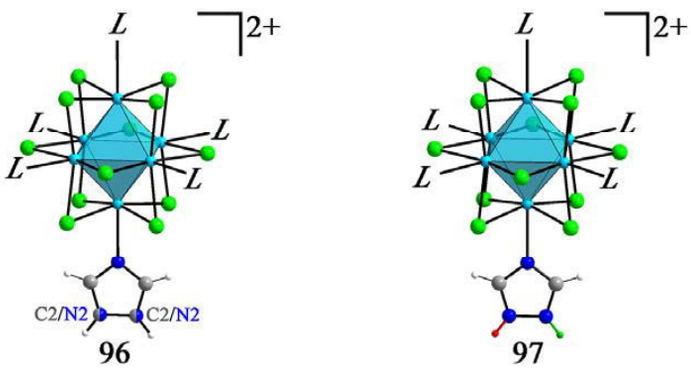


Abb. 108: Struktur der Cluster-Kationen von **96** und **97**

Die Verbindungen **96** und **97** bestehen aus den vollständig durch Imidazol (**96**) bzw. 1,2,4-Triazol (**97**) koordinierten 16-CBE-Cluster-Kationen $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$ bzw. $[Nb_6Cl_{12}(HTz)_6]^{2+}$ und Chlorid-Anionen. In Verbindung **96** liegt zusätzlich ein co-kristallines Wasser-Molekül vor. Beide Verbindungen kristallisieren in der kubischen Raumgruppe $Fd\bar{3}m$, die Zellkonstanten (**96** = 20.6803(7) Å, **97** = 20.3228(10) Å) unterscheiden sich nur leicht voneinander. Aufgrund der hohen Symmetrie werden nur drei der Liganden-Atome kristallografisch-unabhängig voneinander verfeinert. Dadurch ist es nicht möglich einen Unterschied (kristallografisch) zwischen dem N2- und dem C2-Atom in **96** zu erkennen. Es liegen beide Atome mischbesetzt zu 50 % auf beiden Positionen vor (siehe Abb. 108). Ähnlich verhält es sich in Verbindung **97**, hier liegt das saure Proton zu 50 % auf beiden Positionen vor (in rot und grün dargestellt). Die Synthese beider Verbindungen erfolgte durch die Umsetzung der Präkursorverbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ nach nach Schema 11 (R1, S. 122), die Reaktion wurde in Methanol durchgeführt. Vergleicht man die Anionenumgebungen beider Verbindungen, so kommt es zu einer interessanten Beobachtung (siehe Abb. 109). Das unkoordinierte Chlorid-Anion in **96** ist insgesamt durch sechs äquivalente Wasserstoff-Atome umgeben (**1**), der C/N···Cl-Abstand beträgt 3.24 Å und liegt damit zwischen dem von Steiner angegebenen N···Cl- (3.18 Å) und C···Cl-Abstand (3.66 Å) für Wasserstoffbrücken mit Chlorid-Anionen.[215] In Verbindung **97** ist das Chlorid-Anion nur durch drei äquivalente Protonen umgeben (**2**), der N···Cl-Abstand beträgt 2.65 Å und ist damit deutlich kleiner als der von Steiner publizierte Wert. Das führt dazu, dass die Poren, die durch die Azol-Liganden und die Chlorid-Anionen gebildet werden, in **96** deutlich größer als in **97** sind (siehe Abb. 109 mittig). Dadurch ist es möglich, dass sich in Verbindung **96**, im Gegensatz zu **97**, zwischen den Chlorid-Anionen ein co-kristallines Wasser-Molekül einlagern kann. Dieses ist, wie in Abb. 109 (rechts) dargestellt, tetraedrisch von vier unkoordinierten Chlorid-Anionen umgeben. Das

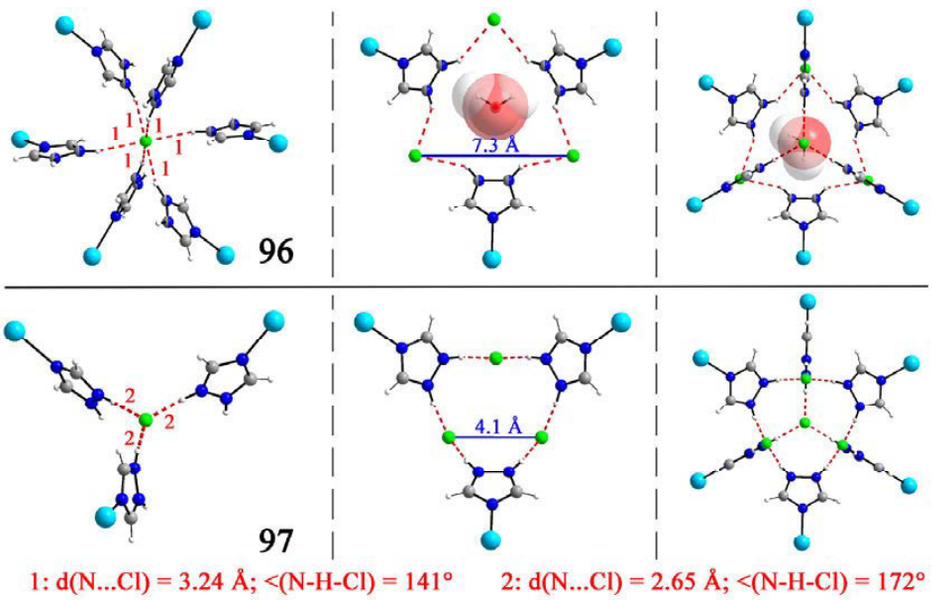


Abb. 109: Wasserstoffbrücken und Poren in **96** und **97**

bedeutet, aufgrund der Symmetrie kommt es in **96** zur Ausbildung von überlagerten C-H···Cl- und N-H···Cl-Wasserstoffbrücken, wobei sich ein größerer Abstand als bei reinen N-H···Cl-Wasserstoffbrücken ergibt. Dadurch liegen die Kationen und Anionen so weit auseinander, dass sich Poren ergeben, die groß genug sind, um ein Wassermolekül einzulagern. In **97** bilden sich starke Wasserstoffbrücken, Kationen und Anionen kommen sich sehr nahe, die Poren sind kleiner und eine Einlagerung von Wasser ist nicht möglich. Der Grund für das co-kristalline Wasser in **96** ist daher in den schwachen Wasserstoffbrücken zu finden.

$[Nb_6Cl_{12}(2\text{-Me-Im})_6]Cl_2 \cdot 2$ 2-Me-Im (98), $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6]Cl_2 \cdot 2$ EtOH (99) und $[Nb_6Cl_{12}(HBIm)_6]Cl_2 \cdot 4$ EtOH $\cdot 2$ HBIm (100)

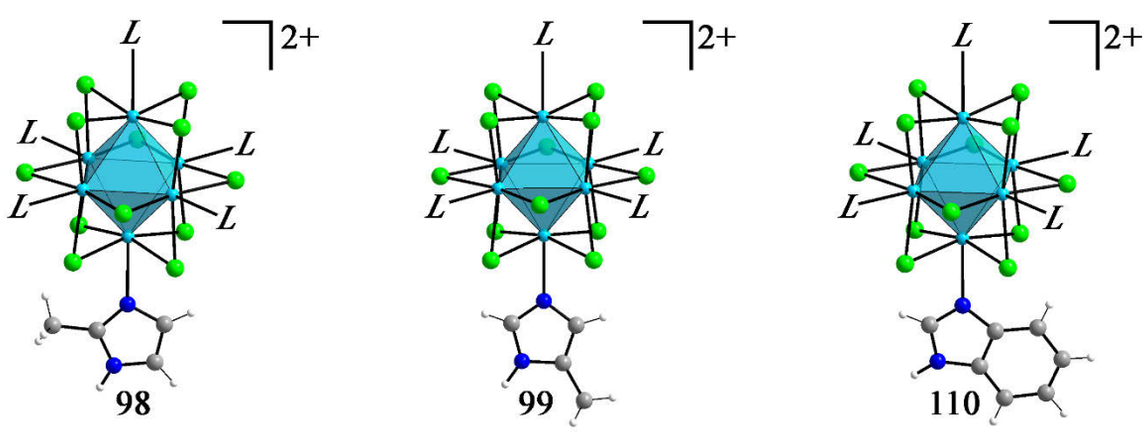


Abb. 110: Struktur der Cluster-Kationen von **98**, **99** und **100**

Die Cluster-Kationen der Verbindungen **98**-**100** sind durch 2-Methyl-Imidazol- (**98**), 4-Methyl-Imidazol- (**99**) und Benzimidazol-Liganden (**100**) koordiniert, als Anionen liegen Chlorid-Ionen vor. Zusätzlich enthält Verbindung **98** zwei co-kristalline 2-Me-Im-Moleküle, **99** zwei co-kristalline Ethanol-Moleküle und **100** vier Ethanol-Moleküle und zwei Benzimidazol-Moleküle. Die

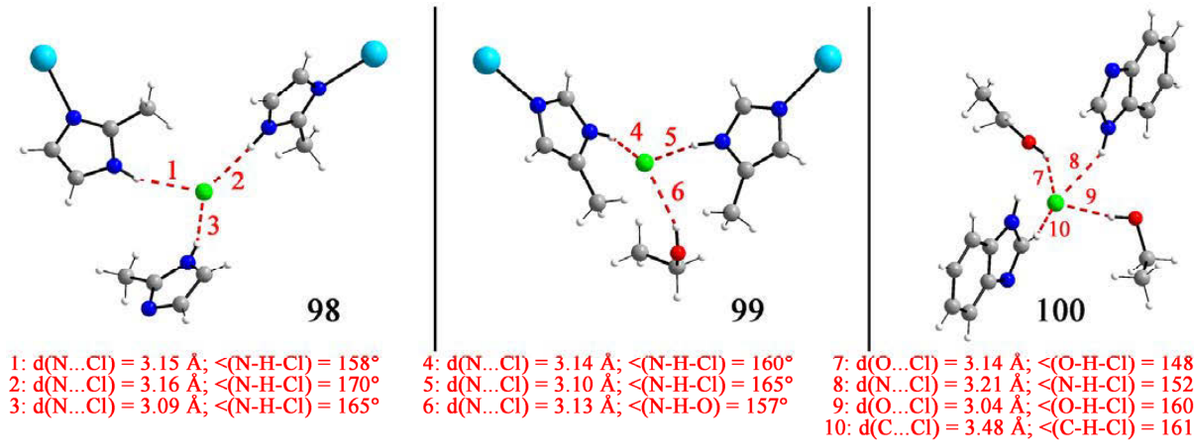


Abb. 111: Anionenumgebung und Wasserstoffbrücken in **98**, **99** und **100**

Verbindungen wurden durch die Umsetzung von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit den entsprechenden Azolen erhalten (siehe Schema 11 - R1, S. 122). Dabei erfolgte der Austausch der Liganden bei **98** in THF, bei **99** in Ethanol und bei **100** in einer Mischung aus Ethanol und Dichlormethan. Die Chlorid-Anionen von **98-100** bilden mehrere Wasserstoffbrücken aus (siehe Abb. 111), dabei sind in den Verbindungen **98** und **99** auch jeweils zwei Azol-Liganden beteiligt (**1**, **2** und **4**, **5**). Da die Cluster-Kationen zentrosymmetrisch sind, werden durch das Cl-Anion die sauren Protonen von vier Azol-Liganden des Clusters verbrückt, die beiden übrigen Protonen gehen Wasserstoffbrücken mit den co-kristallinen 2-Me-Im-Molekülen (**98**) bzw. Ethanol-Molekülen ein (**99**). Die Kationenumgebungen sind im Anhang (5.5) abgebildet. Ein abweichendes Verhalten zeigt sich bei Verbindung **100**, dort bildet das Cl-Anion nur Wasserstoffbrücken zu co-kristallinen Molekülen aus (**7**-**10**). Der Grund für die Abwesenheit von Wasserstoffbrücken zwischen dem Kation und dem Anion ist die Ausbildung von parallel-versetzten π-π-Wechselwirkungen zwischen den Cluster-Kationen (siehe Abb. 112, **1** und **2**). Die Kationen ordnen sich in der kristallografischen ac-Ebene so an, dass sich relativ kurze Abstände zwischen den aromatischen Liganden ergeben, dadurch bilden sich zwischen den Cluster-Kationen Hohlräume. Diese sind durch die Cl-Anionen und die Wasserstoff-verbrückten co-kristallinen Moleküle besetzt (siehe Abb. 112 - rechts). Die sauren Protonen der Benzimidazol-Liganden des Cluster-Kations

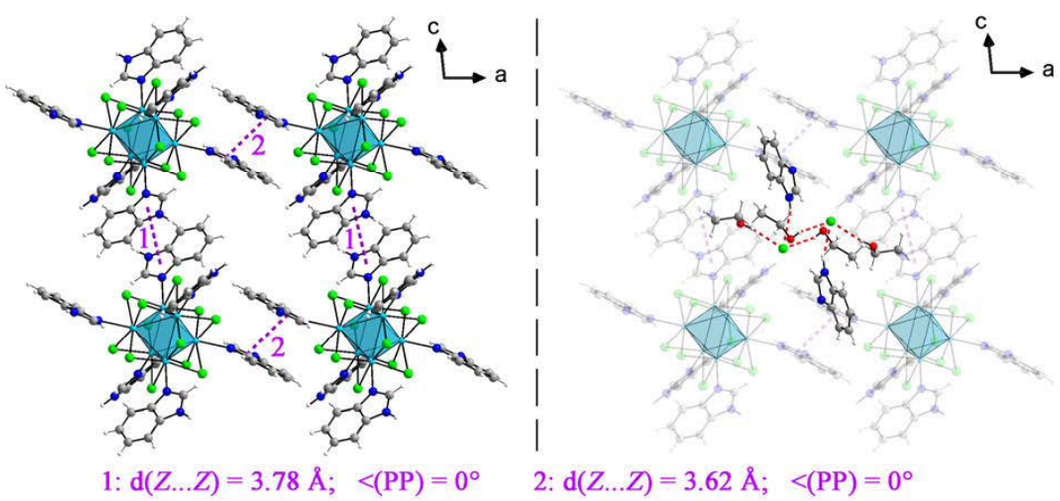


Abb. 112: π-π-Wechselwirkungen und Porenfüllung in **100**

sind durch zwei Ethanol und ein Benzimidazol verbrückt (siehe Anhang 5.5). Das bedeutet die Ausbildung der π-π-Wechselwirkungen ist die Ursache für die Abwesenheit von direkten Anion-Kation-Wasserstoffbrücken. Interessanterweise konnten nur in dieser Cluster-Kation-Verbindung π-π-WW beobachtet werden, in allen anderen Verbindungen erfolgt die Anordnung der Cluster-Kationen im Festkörper unter Ausbildung starker Wasserstoffbrücken. Es wird vermutet, dass die Größe des aromatischen Systems der Grund für das abweichende Verhalten in dieser Verbindung ist, da es dadurch zu einer stärkeren Aromaten-Aromaten-Wechselwirkung kommt.

$[Nb_6Cl_{12}(1\text{-Ad-Im})_6]Cl_2$ (101)

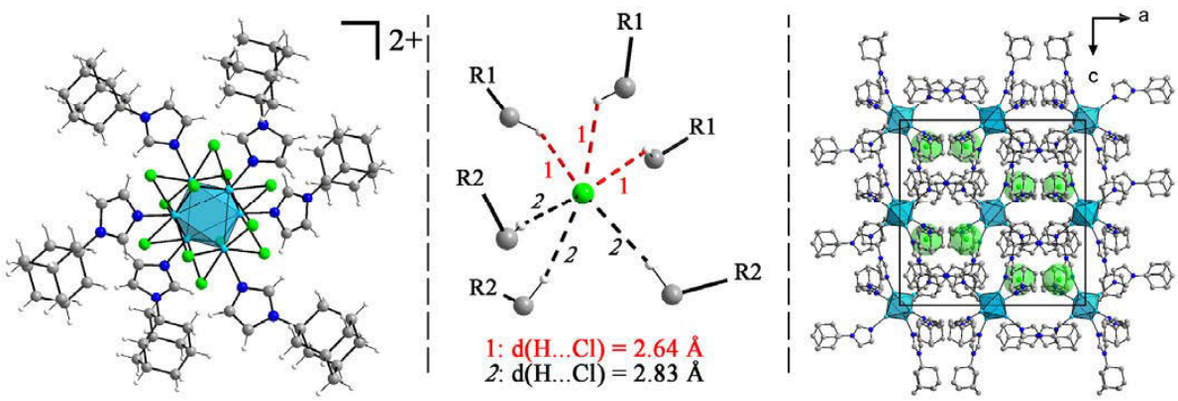


Abb. 113: Struktur des Kations, der Anionenumgebung (R1 = Im-Rest, R2 = Ad-Rest) und der Packung in **101**

In der Verbindung **101** liegen sehr sperrige, durch sechs Adamantyl-Imidazol koordinierte, Niobcluster-Kationen und unkoordinierte Chlorid-Anionen vor. Die Synthese erfolgte nach Schema 11 (R1) in Methanol. Die Festkörperstruktur der Verbindung ist sehr interessant, da hier keine sauren Protonen vorliegen und auch keine π-π-Wechselwirkungen aufgrund der sperrigen Ad-Im-Gruppe möglich sind. In der ebenfalls durch Adamantyl-Imidazol-koordinierten Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Ad-Im})_4] \cdot 3.34\ CH_2Cl_2$ (**66**) erfolgte die Anordnung der Cluster-Einheiten unter Ausbildung kurzer C-H···Cl-Wasserstoffbrücken (vgl. Verbindung **66**, 3.1.2.2.9). Aufgrund der hohen Symmetrie (Raumgruppe $Pa\bar{3}$) in **101** sind alle Adamantyl-Liganden kristallografisch identisch, das Chlorid-Anion besitzt sechs kurze Kontakte zu zwei kristallografisch unabhängigen Wasserstoff-Atomen (siehe Abb. 113 - mittig und rechts). Eines dieser Wasserstoff-Atome gehört zu einem Kohlenstoff-Atom am Imidazol-Ring (R1) und ist entsprechend sauer, das zweite H gehört zu einer CH_2-Gruppe des Adamantyl-Substituenten (R2). Aufgrund des Abstands kann davon ausgegangen werden, dass das Cl-Anion mit dem Imidazol-Proton schwache C-H···Cl-Wasserstoffbrücken bildet (**1**), nach Steiner beträgt der durchschnittliche Abstand einer solchen Bindung 2.64 Å.[215] Der zweite Kontakt (***2***) ist deutlich größer und wird deshalb hier nicht als Wasserstoffbrücke interpretiert.

$[Nb_6Cl_{13}(HIm)_5]Cl \cdot HIm \cdot 0.94\ MeCN$ (102)

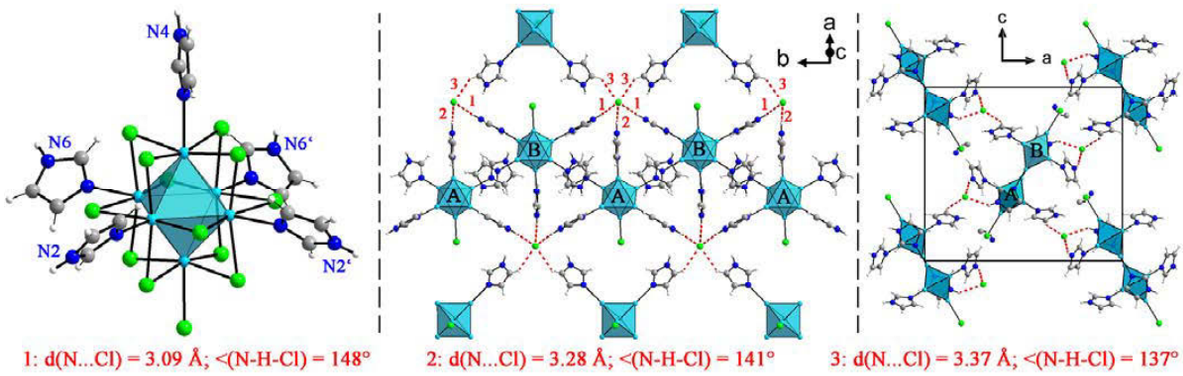


Abb. 114: Struktur des Cluster-Kations und Wasserstoffbrücken in **102**

Die Verbindung **102** besteht aus dem äußerst ungewöhnlichen Kation $[Nb_6Cl_{13}(HIm)_5]^+$ und einem Chlorid-Anion, zusätzlich liegt ein co-kristallines Imidazol- und ein Acetonitril-Molekül pro Formeleinheit vor. Niobcluster-Verbindungen mit heteroleptischer Ligandensphäre kommen häufig vor, doch eine Verbindung mit dem Liganden-Verhältnis 5:1 wurde noch nicht berichtet. Die Synthese erfolgte ausgehend von der Präkursor-Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit zwei Äquivalenten N,N'-Carbonyl-Diimidazol (CDIm) in Acetonitril. Durch die Reaktion von CDIm mit Wasser werden vier äq. Imidazol und zwei äq. CO_2 frei. Das bedeutet, der Ligand lag in Bezug auf die Produktverbindung unterstöchiometrisch vor. Dadurch sollte die Bildung der Verbindung $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]Cl_2 \cdot H_2O$ (**96**) verhindert werden, geplant war die Synthese einer vierfach durch Imidazol koordinierten Verbindung. Wider Erwarten kam es zur Bildung von $[Nb_6Cl_{13}(HIm)_5]Cl \cdot HIm \cdot 0.94\ MeCN$ (**102**). Diese Reaktion ist reproduzierbar, die Synthese der vierfach koordinierten Verbindung konnte mit $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ nicht erreicht werden. Erst durch die Verwendung von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) als Präkursor konnte $[Nb_6Cl_{14}(HIm)_4] \cdot 2\ MeCN$ (**60**) generiert werden. Wie in Abb. 114 dargestellt, bilden die unkoordinierten Cl-Anionen Wasserstoffbrücken mit fünf verschiedenen Cluster-Einheiten, dabei handelt es sich bei **1** und **2** um N-H···Cl- und bei **3** um C-H···Cl-Wasserstoffbrücken. Der Ligand mit N6 bildet eine Wasserstoffbrücke mit dem co-kristallinen HIm-Molekül, das exo-Chlorid geht keine Wechselwirkungen ein. Die Anordnung der Cluster-Einheiten erfolgt aufgrund der Wasserstoffbrücken **1** und **2** entlang der kristallografischen b-Achse in Form einer Zick-Zack-Kette. Dabei kommt es zu einer alternierenden Abfolge von Cluster-Kationen deren exo-Cl-Ligand, bezogen auf die krist. a-Achse in Abb. 114 (mittig), nach unten zeigt (**A**) und Cluster-Kationen deren exo-Cl entgegengesetzt liegen (**B**). Diese Zick-Zack-Ketten sind über die Wasserstoffbrücken **3** miteinander verbunden.

3.3.2.1.2 Cluster-Kationen mit Mineralsäure-Anionen (103-105)

$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HPO_4) \cdot 2\ HIm \cdot 3\ MeOH$ (103),
$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HAsO_4) \cdot 1.5\ HIm \cdot 2.32\ MeOH$ (104)
und $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](CrO_4) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (105)

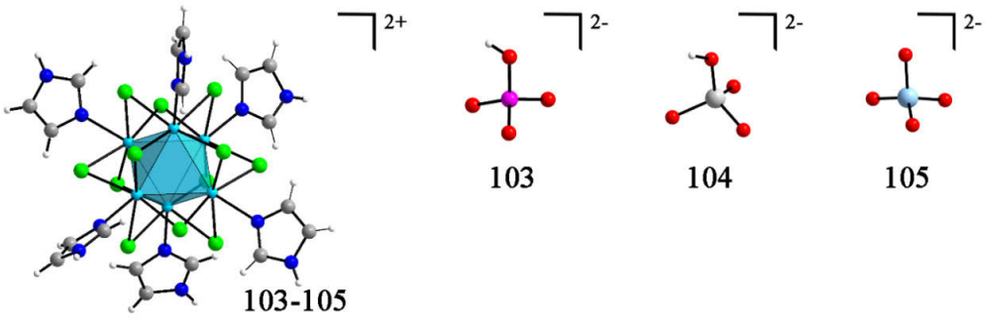


Abb. 115: Struktur des Kations und der Anionen in **103-105**

Die Verbindungen **103-105** bestehen aus, durch sechs Imidazole koordinierte, $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kationen und zweifach negativ geladenen Hydrogenphosphat- (**103**), Hydrogenarsenat- (**104**) und Chromat-Anionen (**105**). Zusätzlich befinden sich weitere co-kristalline Methanol- und Imidazol-Moleküle in den Festkörperstrukturen. Alle drei Verbindungen kristallisieren isotyp zueinander in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma*. Kristallografische Besonderheiten der Verbindungen sind im Anhang bei den kristallografischen Daten erläutert (5.4). Die Synthese von **103-105** erfolgte durch die Umsetzung der Präkursorverbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit NaH_2PO_4 (**103**), NaH_2AsO_4 (**104**) bzw. $KCrO_4$ (**105**) in einer Mischung aus Imidazol und Methanol im Volumenverhältnis 1:2 (siehe Schema 11 - R2, S. 122). Bei der Synthese von **105** wurde Wasser als co-Solvens verwendet. Die Kristallbildung der Produktcluster erfolgt nach wenigen Tagen bei Raumtemperatur. Durch Erwärmen der Probenansätze kann diese Kristallisation beschleunigt werden. Da sich die Festkörperstrukturen der drei Verbindungen ähneln, wird im Folgenden nur auf die Ionenanordnung und die Wasserstoffbrücken in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HPO_4) \cdot 2\ HIm \cdot 3\ MeOH$ (**103**) eingegangen. Die Kationen- und Anionenumgebungen sowie auftretende Wasserstoffbrücken der Verbindungen **104** und **105** sind im Anhang (5.5) zu finden. In Abb. 116 sind die Wasserstoffbrücken der vier Symmetrie-unabhängigen Imidazol-Liganden des Cluster-Kations abgebildet. Insgesamt bildet jedes Kation fünf

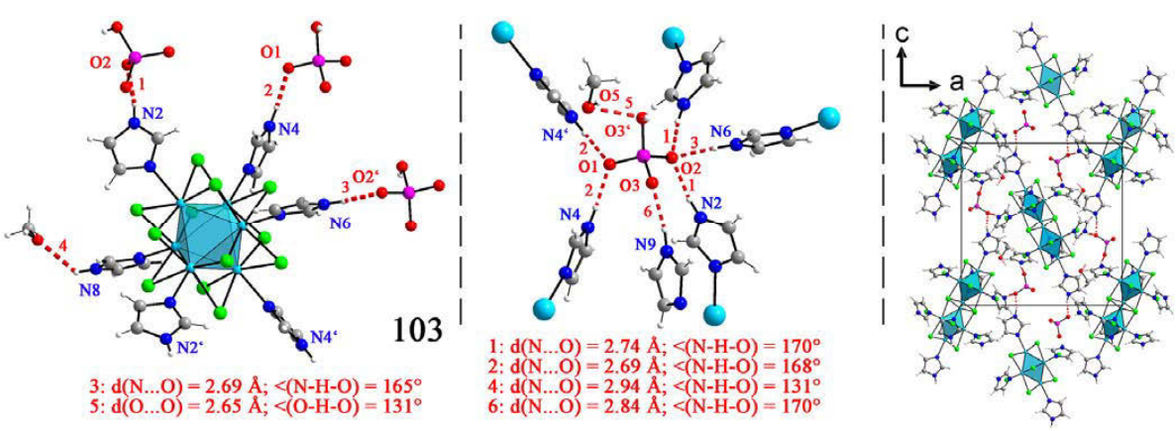


Abb. 116: Kation- und Anionumgebung in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HPO_4) \cdot LM$ (**103**)

Wasserstoffbrücken zum Hydrogenphosphat-Anion (**1**-**3**, davon sind drei Symm.-unabh.) und eine Wasserstoffbrücke zu einem co-kristallinen Methanol-Molekül (**4**) aus. Das Anion ist mit fünf Cluster-Kationen über Wasserstoffbrücken verknüpft (**1**-**3**), außerdem bilden sich auch H-Brücken zu einem co-kristallinen Methanol (**5**) und zu einem Imidazol-Molekül (**6**). Diese Bindungen gehen vom O3 bzw. O3‘ aus, kristallografisch liegen das Methanol und das Imidazol auf einer Lage, beide wurden auf eine Besetzung von 50 % verfeinert. Verglichen mit den von Steiner publizierten Abständen und Winkeln sind die hier auftretenden Wasserstoffbrücken deutlich kürzer und gerichteter, was auf sehr starke intermolekulare Wechselwirkungen hindeutet.[215] Das erklärt auch die schnelle Kristallisation und die schlechte Löslichkeit in z.B. DMSO und DMF. Im Festkörper ordnen sich die Kationen so an, dass es entlang der kristallografischen b-Achse zur alternierenden Abfolge zweier Kationen kommt, wie es bereits bei **102** beobachtet wurde (vgl. Abb. 114 - rechts). Diese Zick-Zack-Ketten werden innerhalb der ac-Ebene durch die HPO_4^{2-}-Anionen H-verbrückt (siehe Abb. 116 rechts).

$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](SO_4) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (106) und $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](S_2O_3) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (107)

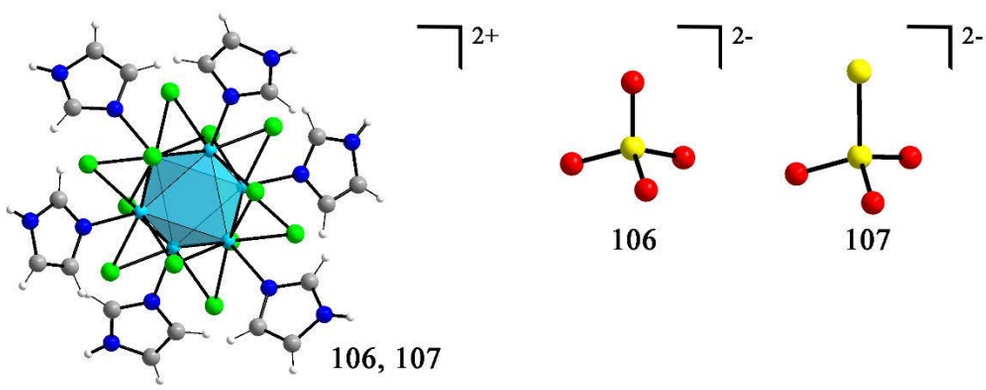


Abb. 117: Struktur des Kations und der Anionen in **106** und **107**

Die Verbindungen **106** und **107** bestehen ebenfalls aus $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kationen und Sulfat- (**106**) bzw. Thiosulfat-Anionen (**107**), zusätzlich sind co-kristalline Methanol- und Imidazol-Moleküle enthalten. Die Synthese beider Verbindungen erfolgte analog der Synthesen von **103**-**105** durch die Umsetzung mit Na_2SO_4 (**106**) bzw. $Na_2S_2O_3$ (**107**). Man erhält **106** auch bei der Umsetzung mit Schwefelsäure, jedoch kommt es dabei nicht zur Bildung von Kristallen, die für die einkristallografische Analyse geeignet sind. Verbindung **106** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$, die Kationen- und Anionenumgebung mit den auftretenden Wasserstoffbrücken sind im Anhang (5.5) dargestellt. $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](S_2O_3) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (**107**) kristallisiert wie **103**-**105** in *Pnma* und weist ähnliche Zellparameter auf. Da das $S_2O_3^{2-}$-Anion nur drei Sauerstoff-Atome enthält, ist das zunächst überraschend. Es zeigt sich jedoch, dass das endständige S-Atom ebenfalls als Protonen-Akzeptor fungiert, wodurch sich ein ähnliches Wasserstoffbrücken-Netzwerk wie in **103**-**105** bildet. In Abb. 118 sieht man, dass das Cluster-Kation durch zwei N-H···S- (**1**), zwei gegabelte C-H···S- (**2**), zwei gegabelte C-H···O- (**4**) und zwei N-H···O-Wasserstoffbrückenbindungen (**3** und **5**) mit dem $S_2O_3^{2-}$-Anion verknüpft ist. Der Übersicht halber sind in Abb. 118 die Wasserstoffbrücken mit Schwefel-Akzeptor in gelb und die mit Sauerstoff-Akzeptor in rot dargestellt. Somit sind alle sauren Protonen des Kations von

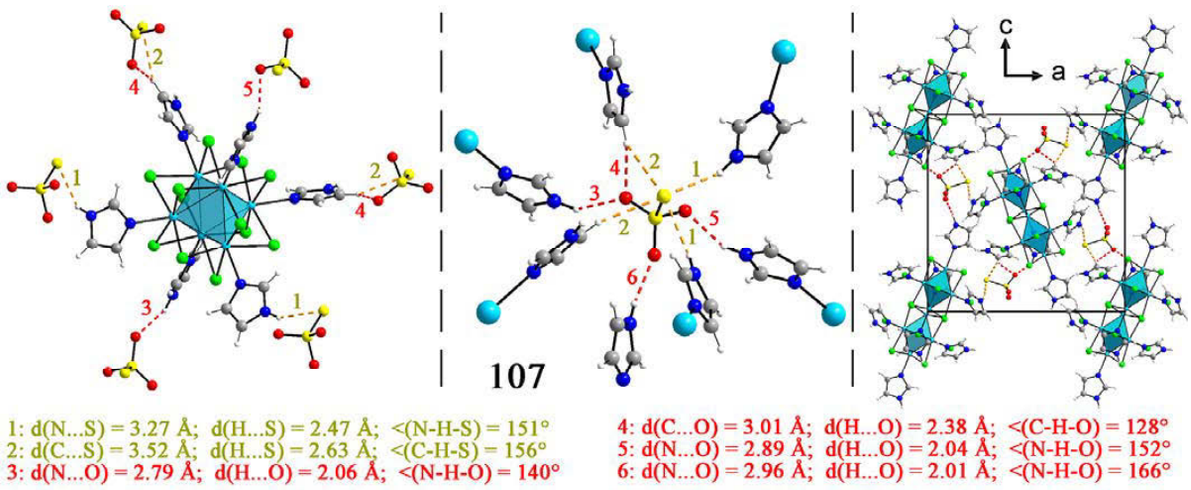


Abb. 118: Kationen- und Anionenumgebung und Packung von **107**

107, wie in den Verbindungen **103-105**, über Wasserstoffbrücken mit dem Anion verbrückt. Die Anionenumgebung unterscheidet sich hingegen. Das endständige S-Atom ist in insgesamt vier H-Brücken mit dem Cluster-Kation involviert (**1** und **2**), über die O-Atome werden drei Protonen des Cluster-Kations verbrückt (**3**-**5**), zusätzlich bildet sich eine Wasserstoffbrücke zu einem co-kristallinen Imidazol-Molekül (**6**) aus. Vergleicht man das Packungsbild von **107** mit Blickrichtung entlang der kristallografischen b-Achse, so wird die Ähnlichkeit der Festkörperstruktur mit der von **103** deutlich. Auch in **107** bilden sich alternierende Zick-Zack-Ketten aus, die innerhalb der ac-Achse durch die Anionen verbrückt sind.

3.3.2.1.3 Cluster-Kationen mit Polyoxometallat-Anionen (POMs) (108-111)

$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Cr_3O_8(HIm)_4] \cdot HIm \cdot 2\ MeOH$ (108)

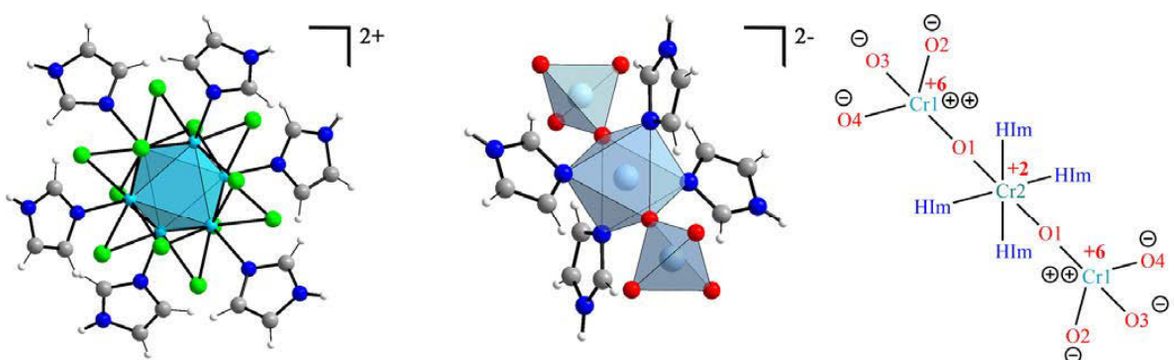


Abb. 119: Struktur des Kations und Anions, sowie Strukturformel des Anions in **108**

Die Verbindung **108** besteht aus $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kationen, $[Cr_3O_8(HIm)_4]^{2-}$-Anionen und co-kristallinen Methanol- und Imidazol-Molekülen. Das vorliegende Anion wurde in der Literatur bisher nicht beschrieben, es ist zentrosymmetrisch und ist ein trinukleares Komplexanion (Abb. 119 - rechts). Die drei Cr-Atome sind über O-Atome μ_2-verbrückt, das mittlere Cr2-Atom ist oktaedrisch durch zwei Sauerstoff-Atome und vier Imidazol-Liganden koordiniert, die beiden Cr1-Atome sind durch

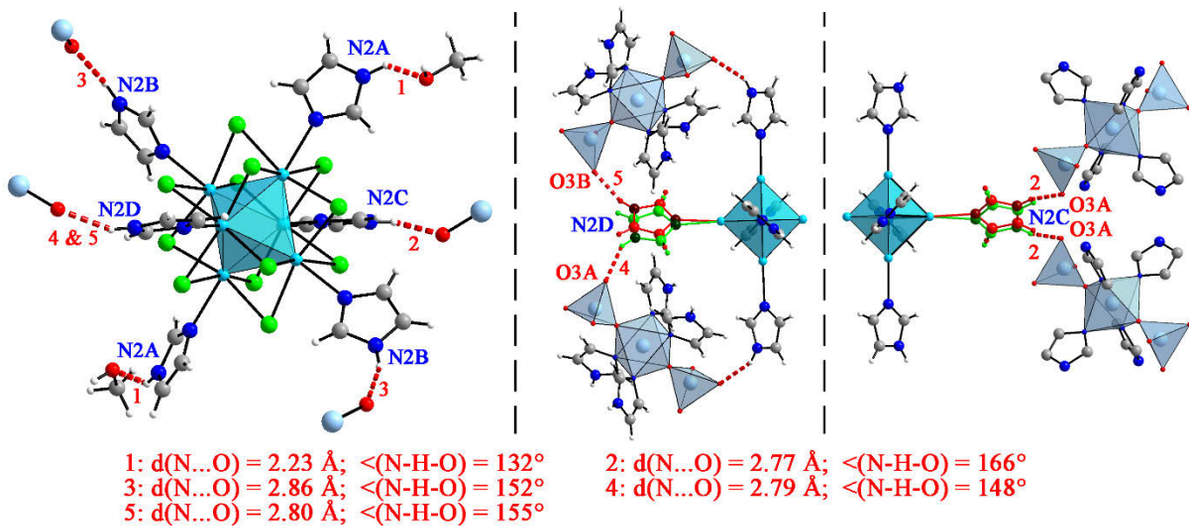


Abb. 120: Struktur des Kations, Wasserstoffbrücken und fehlgeordneten Liganden in **108**

vier Sauerstoff-Atome tetraedrisch umgeben. Dadurch ergibt sich für die Cr2-Atome die Oxidationsstufe +2, die Cr1-Atome liegen in der Oxidationsstufe +6 vor. Es handelt sich um ein sogenanntes Polyoxometallat-Anion (POM-Anion). Die Synthese der Verbindung erfolgte durch die Umsetzung von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit $K_2Cr_2O_7$ in einer Mischung aus Methanol und Imidazol im Volumenverhältnis 1:1. Dabei wurde das Probenglas für einen Tag auf 40 °C erhitzt und anschließend bei Raumtemperatur stehen gelassen. Neben der Bildung von amorphem gelben Feststoff kam es nach mehreren Tagen auch zur Kristallisation der Titelverbindung in Form schwarzer, stark verwachsener Kristalle. Während der Reaktion ist es zur Reduktion einiger Chrom-Atome von der OZ +6 zu +2 gekommen, als Reduktionsmittel dienten dabei wahrscheinlich Niobcluster-Einheiten. In Abb. 120 sind das Cluster-Kation und die Wasserstoffbrücken dargestellt. Insgesamt bilden sich zwischen dem Cluster-Kation und dem co-kristallinen Methanol zwei H-Brücken (**1**, Symm.-abh.) und zwischen dem Kation und dem POM-Anion fünf Bindungen (**2**-**5**). Die Liganden des Kations mit N2D und N2C sind fehlgeordnet, was in den bisher diskutierten Verbindungen mit diesem Kation noch nicht beobachtet wurde. Neben dieser Fehlordnung liegen auch die O1-O3-Atome des Anions in zwei unterschiedlichen Lagen (A und B) vor. Die Anordnung der fehlgeordneten Imidazol-Liganden ist in Abb. 120 (mittig und rechts) zu sehen. Der Ligand mit dem N2D-Atom bildet dabei eine Wasserstoffbrücke mit dem O3A-Atom des Anions (**4**, Ligand in grün dargestellt) und im anderen Fall bildet das N2D-Atom eine Wasserstoffbrücke mit dem O3B-Atom (**5**, Ligand in rot dargestellt). Das bedeutet die Fehlordnung des N2D-Liganden und die Fehlordnung der O1-O3-Atome hängen miteinander zusammen. Die Fehlordnung des N2C-Liganden (Abb. 120 - rechts) führt in beiden Lagen zu einer Wasserstoffbrücke mit dem O3A-Atom (**2**). Betrachtet man die Wasserstoffbrücken, die vom POM-Anion gebildet werden (Abb. 121, nur für O1A, O2A und O3A dargestellt), so sieht man, dass jedes Anion mit sechs Cluster-Einheiten verknüpft ist (**2**-**4**) und sich zusätzlich eine H-Brücke zu einem anderen Anion bildet (**6**). Diese Wasserstoffbrücke zwischen dem sauren Proton eines Imidazol-Liganden des Anions und dem O-Atom eines anderen Anions tritt immer zweimal pro Anionenpaar auf und führt zu einer

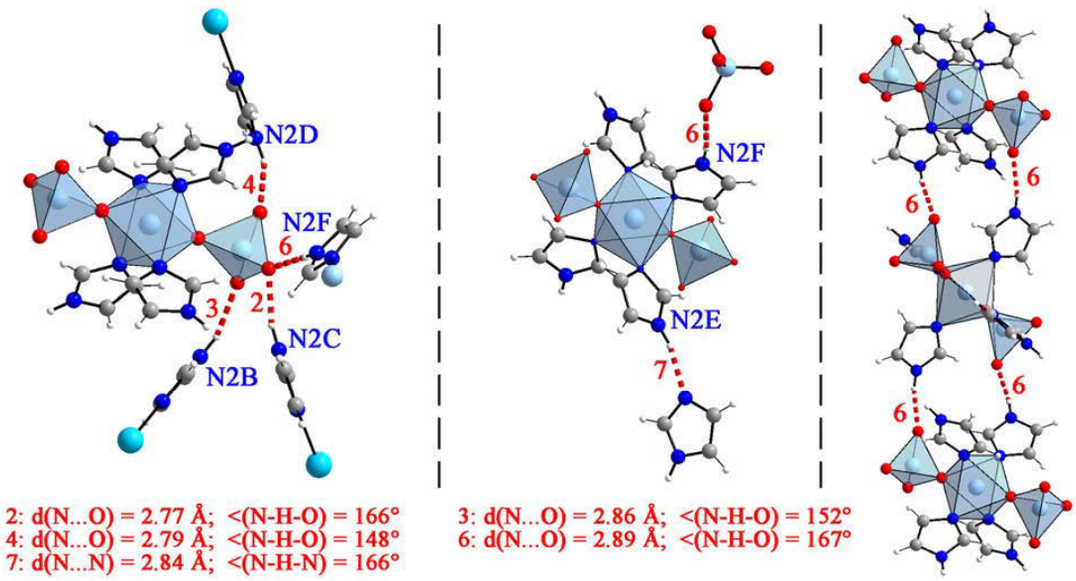


Abb. 121: Struktur des Anions, Wasserstoffbrücken und Anionketten in **108**

eindimensionalen Verbrückung der POM-Anionen (siehe Abb. 121 - rechts). Der zweite Imidazol-Ligand des Anions bildet eine H-Brücke zu einem co-kristallinen Imidazol-Molekül aus (7).

$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_3[Nb_{10}O_{28}] \cdot 9.41\ HIm \cdot 0.59\ Pyr \cdot H_2O$ (109)

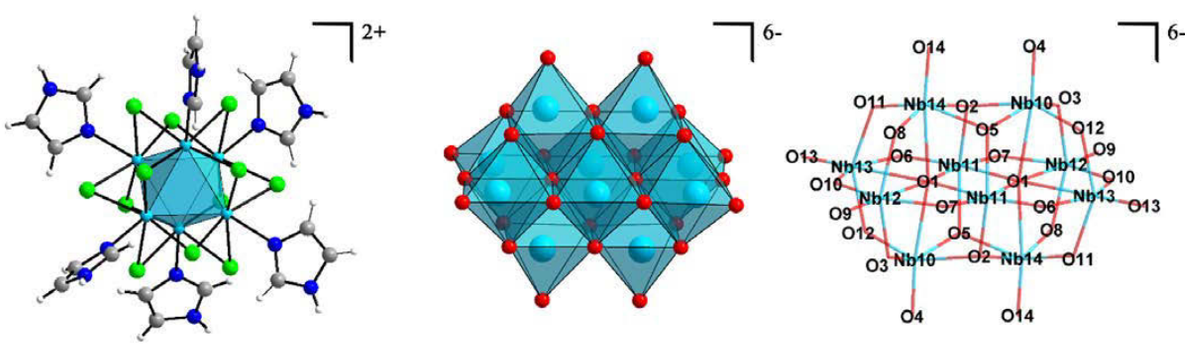


Abb. 122: Struktur des Kations und des Anions, in Polyeder- und Labeldarstellung, von Verbindung **109**

Die Verbindung **109** besteht aus $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kationen, $[Nb_{10}O_{28}]^{6-}$-Anionen, und mehreren co-kristallinen Imidazol-, Pyridin- und Wasser-Molekülen. Das vorliegende POM-Anion wurde bereits mehrfach in der Literatur beschrieben[278,279] und besteht aus insgesamt zehn Niob-Atomen mit der Oxidationszahl +5. Die Nb-Atome sind über zwei O1-Atome μ_4- und über je zwei O2- und O5-Atome μ_3-verbrückt (siehe Abb. 122 - rechts). Über je zwei O3-, O6-, O7-, O8-, O10-, O11- und O12-Atome erfolgt eine μ_2-Verbrückung, jeweils zwei O4-, O9-, O13- und O14-Atome sind terminal gebunden. Die Synthese weniger kleiner Kristalle von **109** erfolgte durch die Umsetzung von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit einer Mischung aus Imidazol und Pyridin im Volumenverhältnis 1:1. Die Niob-Atome des POM-Anions stammen höchstwahrscheinlich aus zersetzten Cluster-Einheiten, die zusätzlichen Sauerstoff-Atome im Anion können entweder aus der Luft oder aus Wasser stammen, da in diesem Ansatz nicht inert und mit handelsüblichem Pyridin gearbeitet wurde (siehe 5.3.112). In Verbindung **109** liegen zwei kristallografisch-unabhängige $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kationen, wovon eines zentrosymmetrisch ist und

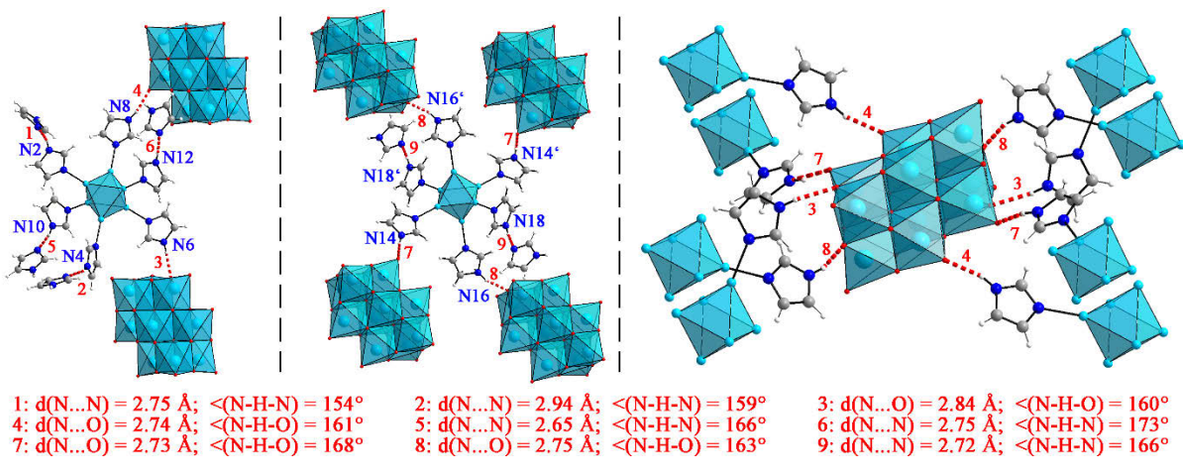


Abb. 123: Wasserstoffbrücken der beiden Kationen und des Anions in **109**

eines vollständig in der asymmetrischen Einheit liegt, sowie das $[Nb_{10}O_{28}]^{6-}$-Anion vor. In Abb. 123 sind die Wasserstoffbrücken des nicht-zentrosymm. Kations (links), des zentrosymm. Kations (mittig) und des Anions (rechts) dargestellt. Das nicht-zentrosymmetrische Kation bildet mit allen sechs Symmetrie-unabhängigen Liganden Wasserstoffbrücken aus, wobei drei Bindungen zum Anion (**3**, **4** und **6**) und drei Bindungen zu co-kristallinen Imidazol-Molekülen (**1**, **2** und **5**) geknüpft sind. Das zentrosymm. Kation bildet insgesamt sechs Wasserstoffbrücken, wovon drei Symmetrie-unabhängig sind. Je zwei H-Brücken **7** und **8** werden zum POM-Anion gebildet, über **9** erfolgt die Verbrückung zu einem co-kristallinen Imidazol-Molekül. Betrachtet man nur die Wasserstoffbrücken, die zwischen dem POM-Anion und dem Cluster-Kationen gebildet werden, so ergeben sich insgesamt acht Bindungen (je zweimal **3**, **4**, **7** und **8**) zwischen diesen Ionen. Zusätzlich zu diesen H-Brücken bilden sich weitere Bindungen zwischen dem Anion und verschiedenen co-kristallinen Imidazol-Molekülen (hier nicht dargestellt), wodurch ein äußerst komplexes dreidimensionales H-Brücken-Netzwerk in Verbindung **109** vorliegt.

$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2]$ · 4.84 HIm (Nadeln) (110a) und $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2]$ · 2 MeOH (Blöcke) (110b)

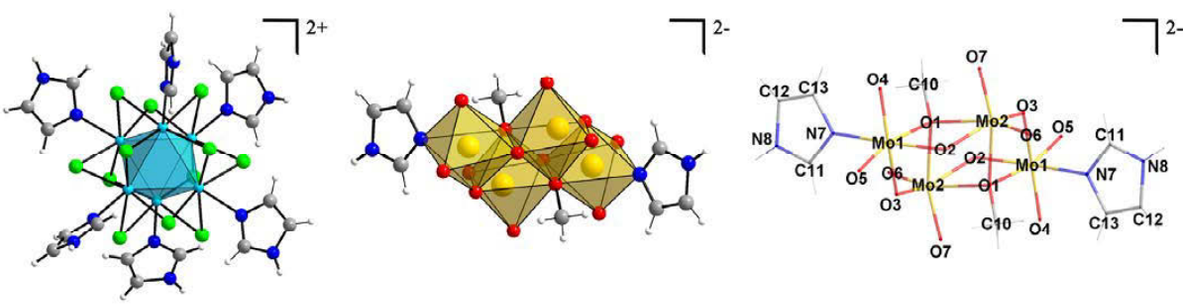


Abb. 124: Struktur des Kations und des Anions, in Polyeder- und Labeldarstellung, von Verbindung **110a**

Die Verbindungen **110a** und **110b** bestehen beide aus $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kationen und $[Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2]^{2-}$-Anionen und unterscheiden sich lediglich in der Art der co-kristallinen Lösungsmittel-Moleküle. In **110a** liegen frei verfeinert 4.84 Imidazol-Moleküle und in **110b** zwei

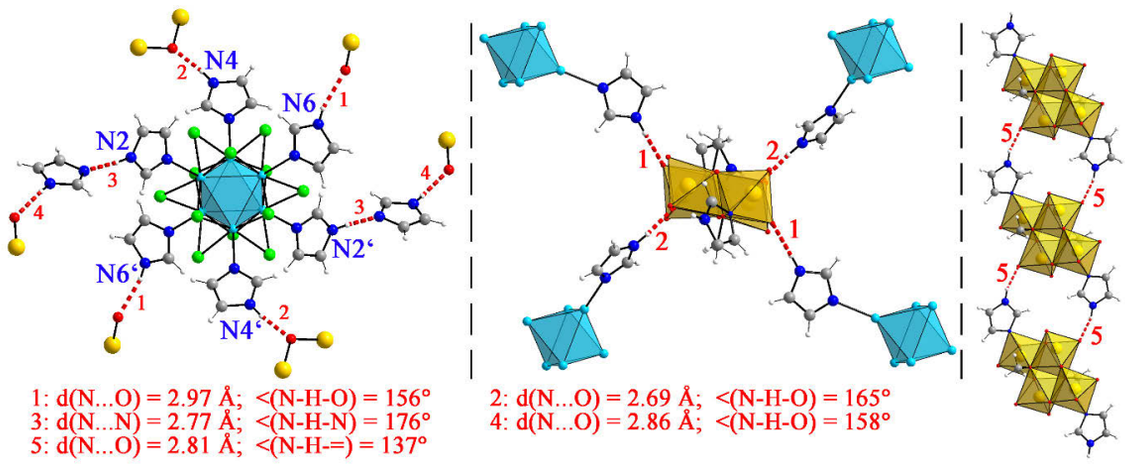


Abb. 125: Kationen- und Anionenumgebung, Wasserstoffbrücken und Anionketten in **110a**

Methanol-Moleküle pro Formeleinheit vor. In der Literatur wurden bisher mehrere zweifach negativ geladene POM-Anionen mit vier Molybdän-Atomen beschrieben,[280–284] das hier vorliegende $[Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2]^{2-}$-Anion wurde bisher nicht berichtet. Wie in Abb. 124 (rechts) dargestellt, handelt es sich um ein zentrosymmetrisches Anion in dem die vier Mo-Atome über je zwei O2- und O3-Atome μ_2-verbrückt sind. Außerdem sind je zwei O4-, O5-, O6-, O7-Atome terminal gebunden. Zusätzlich sind die Mo-Atome über je zwei Methoxy-Liganden (O1) μ_2-verknüpft und es liegen terminale Bindungen zu zwei neutralen Imidazol-Liganden vor. Die Synthese der Verbindungen gelang erstmalig durch die Umsetzung des Wasser-koordinierten Niobcluster-Präkursors mit einer Mischung aus Imidazol und Methanol unter Zugabe von $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}]$. Nach zwei Tagen bei 40 °C wurde der Probenansatz bei Raumtemperatur stehen gelassen und es kristallisierten nach wenigen Tagen nadelförmige Kristalle der Verbindung **110a**. Nach einer Woche war auch die Bildung einer weiteren Kristallart (Blöcke von **110b**) zu erkennen, die im Laufe der Zeit zur Hauptphase wurde. Im Anschluss an diese Reaktion wurde die Synthese mit Na_2MoO_4 bzw. MoO_3 untersucht und auch bei diesen Umsetzungen bildeten sich die Verbindungen **110a** und **110b**. Da sich die Anordnung der Kationen und Anionen im Festkörper bei beiden Verbindungen nicht signifikant voneinander unterscheidet, wird im Folgenden nur auf die Einkristallstruktur von **110a** eingegangen. Die zentrosymmetrischen Cluster-Kationen bilden insgesamt vier Wasserstoffbrücken zu dem Anion (siehe Abb. 125, **1** und **2**) und zwei Wasserstoffbrücken zu einem co-kristallinem Imidazol-Molekül (**3**) aus, welches wiederum zum POM-Anion verbrückt ist (**4**). Dadurch ist das Anion mit vier Cluster-Kationen direkt über H-Brücken verbunden (Abb. 125 - mittig). Zusätzlich bilden sich zwischen den POM-Anionen jeweils zwei

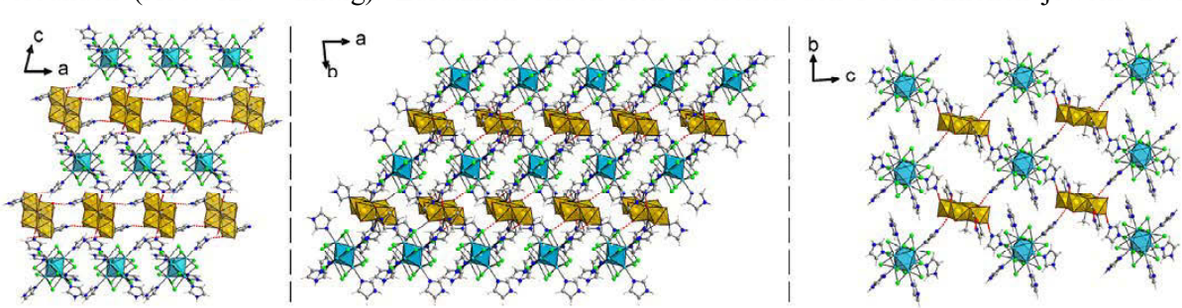


Abb. 126: Packungsbilder von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 4.84$ HIm (Nadeln) (**110a**)

Wasserstoffbrücken aus, dabei dienen die Imidazol-Liganden als Donoren und die O-Atome als Akzeptoren (**5**). Auf diese Weise ergeben sich im Festkörper eindimensionale Wasserstoff-verbrückte Ketten aus POM-Anionen (Abb. 125 - rechts). Diese ordnen sich in Richtung der kristallografischen a-Achse an, entlang der b- und c-Achse kommt es zur alternierenden Schichtfolge aus Kationen und Anionen. Betrachtet man das Packungsbild mit Blickrichtung entlang der a-Achse (siehe Abb. 126 - rechts), so erkennt man Hohlräume zwischen den Kationen und den Anionen, in denen sich die co-kristallinen Imidazol-Moleküle befinden.

$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2[W_4O_{12}(OMe)_4] \cdot 8\ HIm$ (111)

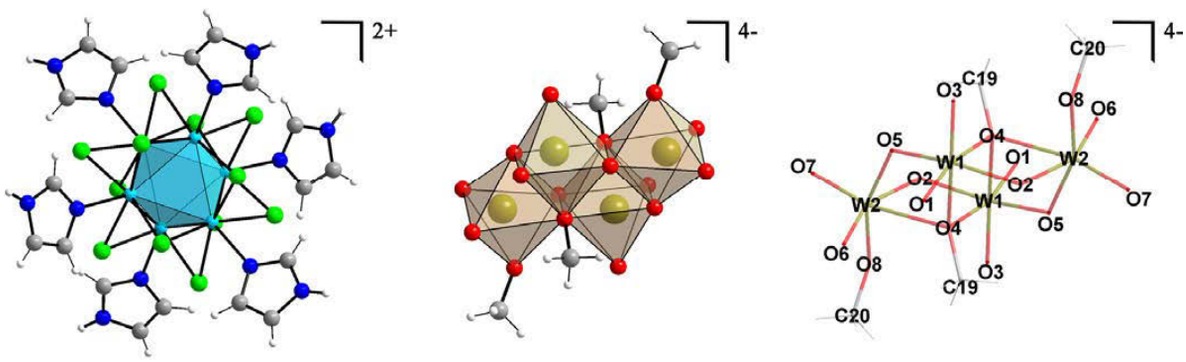


Abb. 127: Struktur des Kations und des Anions, in Polyeder- und Labeldarstellung, von Verbindung **111**

Die Verbindung **111** besteht wie die bereits diskutierten POM-haltigen Verbindungen aus $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kationen und in diesem Fall aus $[W_4O_{12}(OMe)_4]^{4-}$-Anionen. Zusätzlich sind in der Verbindung acht co-kristalline Imidazol-Moleküle enthalten. Das POM-Anion in **111** ähnelt dem Anion in den Verbindungen **110a** und **110b**, jedoch sind die beiden neutralen Imidazol-Liganden durch anionische Methoxy-Liganden ausgetauscht, wodurch sich ein vierfach negativ geladenes POM-Anion ergibt. Es wurde von einigen W-POM-Anionen berichtet,[284] darunter auch das Hydroxyd-koordinierte $[W_4O_{12}(OH)_4]^{4-}$-Anion.[285] Das in **111** enthalte Ion wurde jedoch noch nicht beschrieben. Die Wolfram-Atome des zentrosymmetrischen Anions sind über je zwei O2- und O5-Atome und über den Methoxy-Liganden mit dem O4-Atom μ_2-verbrückt, je zwei O1-, O3-, O6- und O7-Atome und die Methoxy-Liganden mit dem O8-Atom sind terminal gebunden (siehe Abb. 127). Die Synthese der Verbindung

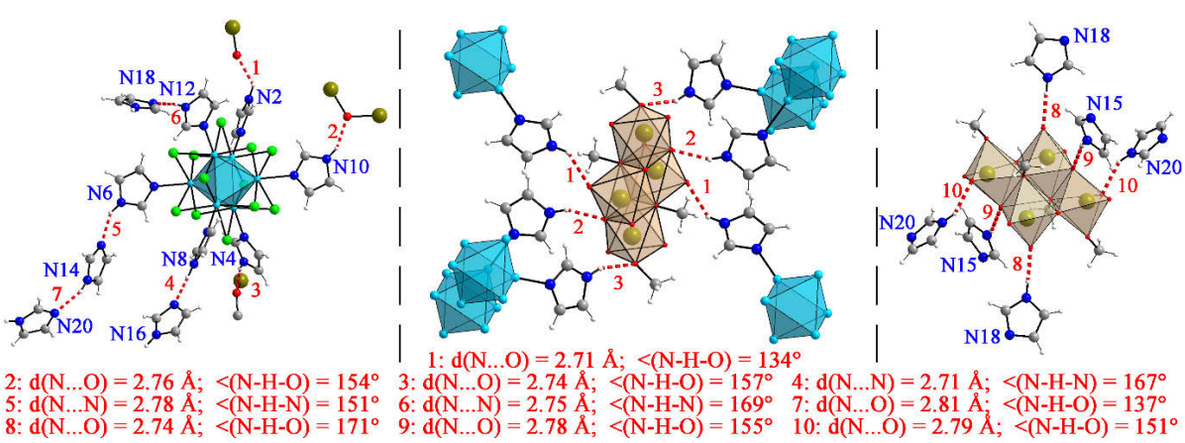


Abb. 128: Kationen- und Anionenumgebung mit den Wasserstoffbrücken in **111**

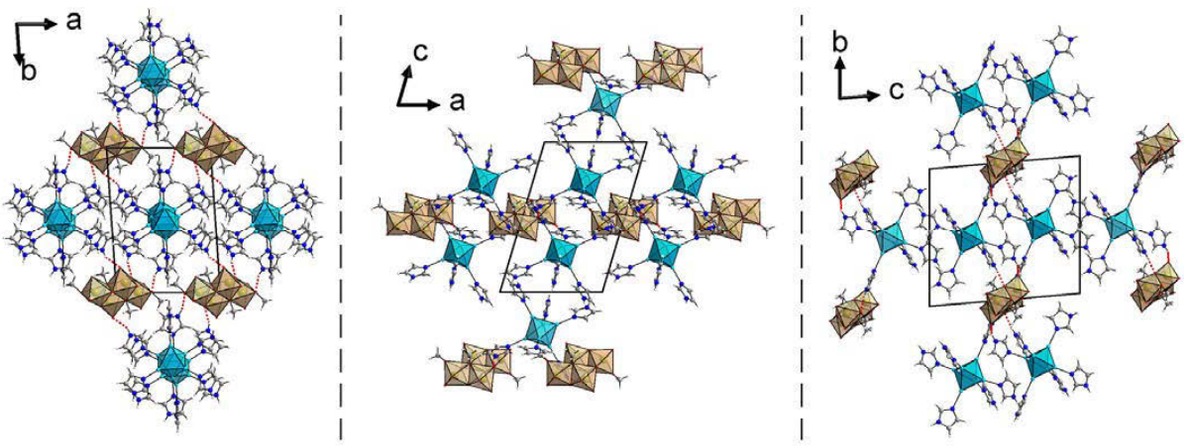


Abb. 129: Packungsbilder von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2[W_4O_{12}(OMe)_4] \cdot 8$ HIm (**111**)

erfolgte zunächst als Nebenprodukt bei der Umsetzung von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit Wolframphosphorsäure ($H_3PW_{12}O_{40}$) in Methanol und Imidazol. Als Hauptprodukt wurde hier die bereits diskutierte Verbindung **103** mit Hydrogenphosphat-Anionen erhalten. Anschließend wurde die Reaktion unter Verwendung von WO_3 durchgeführt, was zwar zur Synthese von **111** führt, aufgrund der schlechten Löslichkeit von WO_3 in Methanol erfolgte die Umsetzung jedoch bei 110 °C, wodurch es zur teilweise Zersetzung der Cluster-Einheiten kommt. Anders als in den Verbindungen **110a** und **110b** ist das $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kation in **111** nicht zentrosymmetrisch, dadurch ergeben sich für alle sechs Imidazol-Liganden unterschiedliche Wasserstoffbrücken. Es werden drei H-Brücken zu dem POM-Anion gebildet (**1**-**3**), wodurch das zentrosymmetrische Anion insgesamt mit sechs Cluster-Kationen Wasserstoff-verbrückt ist (siehe Abb. 128 - links und mittig). Zusätzlich bildet jedes Anion insgesamt sechs H-Brücken zu co-kristallinen Imidazol-Molekülen aus (**8**-**10**), diese Moleküle wiederum sind über H-Brücken mit den Kationen verknüpft (**4**-**6**). Dadurch kommt es zu einem ausgedehnten dreidimensionalen Wasserstoffbrücken-Netzwerk, in dem sich die Kationen und Anionen so anordnen, dass es entlang der kristallografischen c-Achse zu einer Stapelung gleicher Einheiten und entlang der b-Achse zu einer alternierenden Folge von Kationen und Anionen kommt (siehe Abb. 129).

3.3.2.2 Cluster-Kationen H-verbrückt über organische Anionen

3.3.2.2.1 Cluster-Kationen mit Acetat-Anionen (112-115)

$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Cl)(OAc) \cdot 2\ MeOH$ (112), $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot 3\ MeOH$ (113) und $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot (H_2Im)(OAc) \cdot 2\ AcOH$ (114)

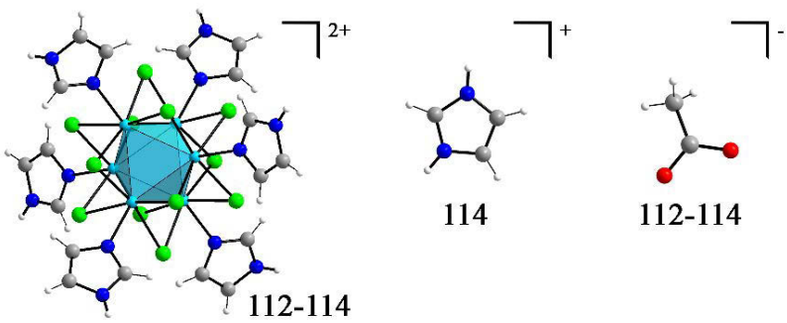


Abb. 130: Struktur der Kationen und Anionen in den Verbindungen **112-114**

Die Verbindungen **112-114** bestehen aus dem $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kation, als Gegenionen liegen in **113** und **114** Acetat-Anionen vor, **112** enthält Acetat- und Chlorid-Ionen. Bei Verbindung **114** handelt es sich um ein Doppelsalz, zusätzlich zum Cluster-Acetat enthält die Verbindung $H_2Im(OAc)$ (Imidazolium Acetat). In allen drei Verbindungen liegen co-kristalline Lösungsmittel vor, in **112** und **113** Methanol und in **114** Essigsäure. Verbindung **113** wurde bei der Umsetzung von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit einem Gemisch aus MeOH, Ac_2O und HIm im Volumenverhältnis 4:1:1 bei 40 °C erhalten. Die Verbindungen **112** und **114** wurden als Nebenprodukt in Form weniger Kristalle bei der Umsetzung von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit einem Gemisch aus MeOH und Ac_2O unter Zugabe von CDIm (Carbonyl-Diimidazol) erhalten, dabei entstand als Hauptprodukt **113**. In Abb. 131 ist die Kationen- und Anionenumgebung von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot 3\ MeOH$ (**113**) dargestellt, dabei bildet das zentrosymmetrische Kation vier H-Brücken zum Acetat-Anion (**1** und **2**) und zwei Wasserstoffbrücken zum co-kristallinen Methanol-Molekül (**3**) aus. Das Anion wiederum ist an vier H-Brücken beteiligt, zwei zu den Cluster-Kationen (**1** und **2**) und zwei zu verschiedenen Methanol-Molekülen (**4** und **5**). Über die Wasserstoffbrücken **1** und **2** verbrücken die Cluster-Kationen und jeweils

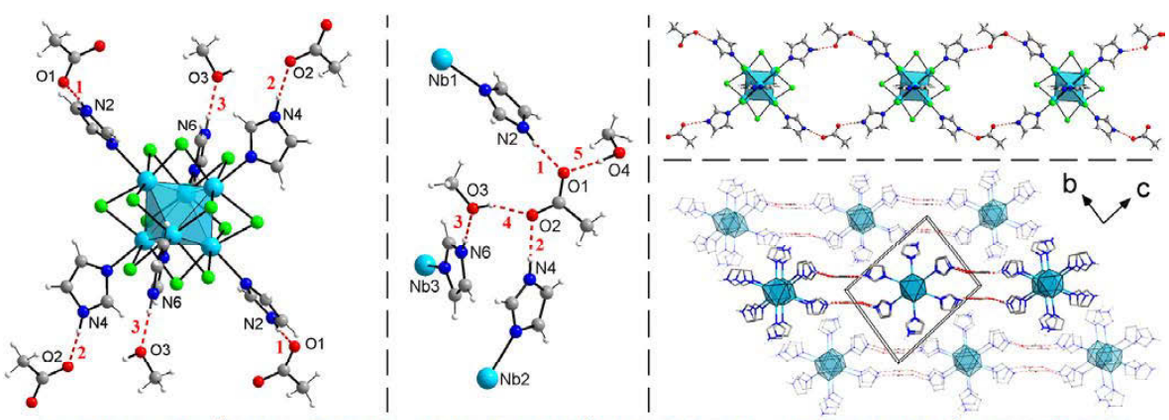


Abb. 131: Kationen- Anionenumgebung, 1D-Ketten und Packung von **113**

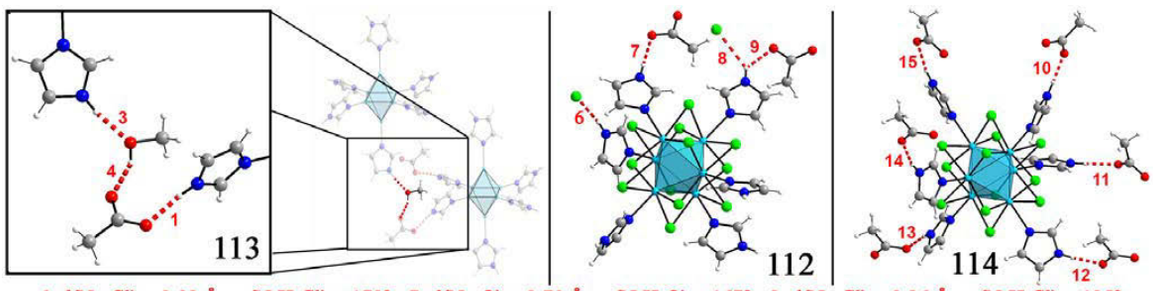


Abb. 132: Verbrückung der Ketten durch Methanol in 113 und Kationenumgebungen in **112** und **114**

zwei OAc-Anionen so miteinander, dass Kation-Anion-Ketten entstehen. Innerhalb der Festkörperstruktur liegen diese Ketten parallel zueinander vor (siehe Abb. 131 - rechts). Über die co-kristallinen Methanol-Moleküle und die H-Brücken **3** und **4** sind diese Ketten wiederum miteinander verbunden, wodurch sich ein Wasserstoffbrücken-Netzwerk ergibt (siehe Abb. 132 - links).[286] Das zentrosymmetrische Kation in **112** bildet insgesamt acht Wasserstoffbrücken aus (vier Symm.-unab.), wobei die sauren Protonen der Imidazol-Liganden durch Bindungen mit unkoordinierten Cl-Anionen (**6** und **8**) und mit Acetat-Anionen (**7** und **9**) verbrückt sind. Dabei handelt es sich bei **8** und **9** um gegabelte Wasserstoffbrücken (siehe Abb. 132 - mittig). Das Kation in Verbindung **114** ist nicht zentrosymmetrisch, dadurch bilden die sechs Protonen der Liganden sechs Symmetrie-unabhängige Wasserstoffbrücken zu den Acetaten (**10**-**15**).

1D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_5(Im)](OAc) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (115)

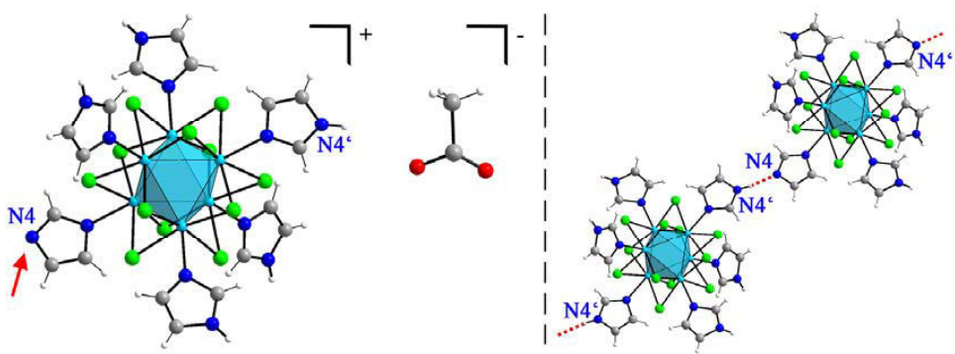


Abb. 133: Struktur des Cluster-Kations und Anions, sowie der Kationenketten in **115**

Verbindung **115** unterscheidet sich von den bereits vorgestellten Verbindungen dahingehend, dass hier ein einfach positiv geladenes $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_5(Im)]^+$-Kation neben Acetat-Anionen, co-kristallinen Methanol- und Imidazol-Molekülen vorliegt. Das Kation ist zentrosymmetrisch, jedoch ist die Protonenbesetzung am N4 nur 50 %. Das Proton befindet sich auf einer ausgezeichneten Lage, was dazu führt, dass zwischen jeweils zwei Symmetrie-abhängigen N4-Atomen nur ein Proton liegt, wodurch Wasserstoff-verbrückte Cluster-Kationen-Ketten entstehen (siehe Abb. 133). Aufgrund dieser 50%igen Protonenbesetzung ist die Bildung eines $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations nicht möglich. Die Synthese von Verbindung **115** erfolgte durch die Umsetzung von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit einem Gemisch aus

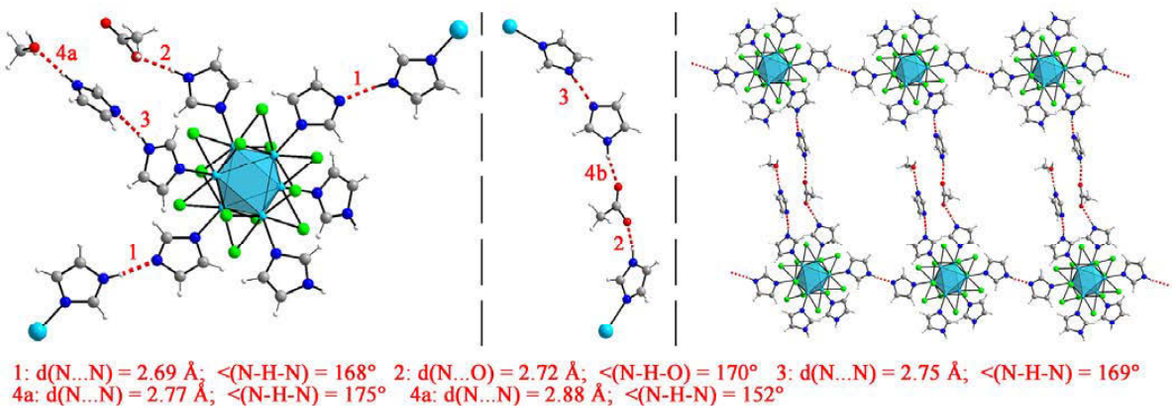


Abb. 134: Kationen- und Anionenumgebung und H-verbrücktes 2D-Netz in **115**

Imidazol, Tripropylamin, Essigsäureanhydrid und Methanol im Volumenverhältnis 10:1:10:20. Dabei kommt es wahrscheinlich zunächst zur Bildung der vollständig durch Imidazol-koordinierten Cluster-Kationen, im Anschluss erfolgt dann vermutlich die Deprotonierung eines Imidazol-Liganden durch Pr_3N unter Bildung des Ammoniumsalzes $[HPr_3N]Cl$. Interessant an Verbindung **115** ist, dass die Acetat-Anionen eine Besetzung von 50 % besitzen (ein Acetat pro Cluster-Kation) und die Lagen im Verhältnis 50:50 mit Methanol mischbesetzt sind. Es besteht auch die Möglichkeit, dass es sich in der Struktur um ein Methanolat-Anion und ein Essigsäure-Molekül pro Cluster-Einheit handelt. Da sich in diesem Falle jedoch das Proton der Essigsäure und das Proton der Imidazol-Liganden sehr nahe kommen und das Methanolat nicht zur Verknüpfung eines ausgedehnten H-Brücken-Netzwerks beiträgt, ist diese Möglichkeit unwahrscheinlich. Die Cluster-Kationen ordnen sich zu Wasserstoff-verbrückten Ketten an (siehe Abb. 134, **1**), die nicht involvierten Imidazol-Liganden bilden H-Brücken mit den Acetat-Anionen (**2**) (bzw. zu 50 % mit MeOH-Molekülen) und co-kristallinen Imidazol-Molekülen (**3**) aus. Die Acetat-Anionen bilden neben der Wasserstoffbrücke zum Cluster-Kation (**2**) auch H-Brücken zu den co-kristallinen Imidazol-Molekülen, wodurch es zu einer Verknüpfung der Kationenketten durch **2**, **4b** und **3** kommt. Aufgrund der Mischbesetzung von Acetat und Methanol liegt diese Vernetzung nur zu 50 % vor, in Abb. 134 (rechts) ist das Netzwerk mit 50%iger Besetzung der Lagen durch Acetat und Methanol dargestellt.

3.3.2.2.2 Cluster-Kationen mit weiteren Carboxylat-Anionen (116-122)

$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCOO)_2 \cdot 4$ HIm (116), $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Ox) \cdot$ MeOH (117) und $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Ox) \cdot$ HCl (118)

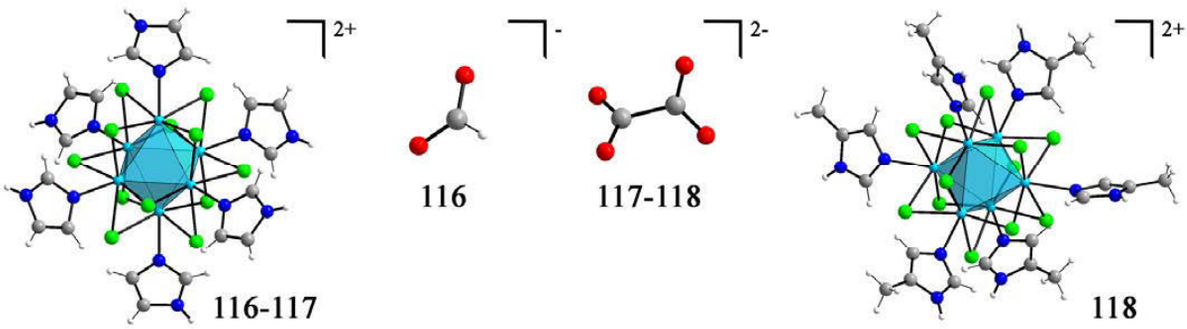


Abb. 135: Struktur der Cluster-Kationen und Anionen in **116-118**

Die Verbindungen **116** und **117** bestehen aus dem $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kation und dem Formiat-Anion (**116**) bzw. dem Oxalat-Anion (**117**), Verbindung **118** enthält $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6]^{2+}$-Kationen und Oxalat-Anionen. In allen drei Verbindungen sind co-kristalline Moleküle enthalten. Alle drei Verbindungen wurden durch die Umsetzung von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit dem entsprechenden Imidazol und Methanol unter Zugabe der Säure (Ameisensäure bzw. Oxalsäure) in Form schwarzer Kristalle erhalten. Da die Bindungssituation in **116** sehr ähnlich zu der bereits diskutierten Situation in **113** ist, soll die Struktur hier nicht weiter erläutert werden. Die Kationen- und Anionenumgebung von **116** ist im Anhang (5.5.79) abgebildet. Die Verbindungen **117** und **118** unterscheiden sich lediglich hinsichtlich der Methylgruppe am Imidazol-Liganden und an der Art der vorliegenden co-kristallinen Lösungsmittel-Moleküle. In Verbindung **117** liegen ein zentrosymmetrisches Kation und ein zentrosymmetrisches Anion vor, jedes Proton des Kations bildet Wasserstoffbrücken mit dem Oxalat-Anion (Abb. 136, **1**-**3**), das Anion ist mit sechs Cluster-Kationen (**1**-**3**) verbrückt, zusätzlich bildet jedes Oxalat-Anion Wasserstoffbrücken zu zwei co-kristallinen Methanol-Molekülen. In der Verbindung **118** sind weder das Kation noch das Anion zentrosymmetrisch. Das bedeutet, alle sechs 4-Me-Im-Liganden sind Symmetrie-unabhängig voneinander. Dadurch bildet das $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6]$-Kation sieben verschiedene Wasserstoffbrücken aus (Abb. 137 - links). Die sauren Protonen von vier Liganden werden

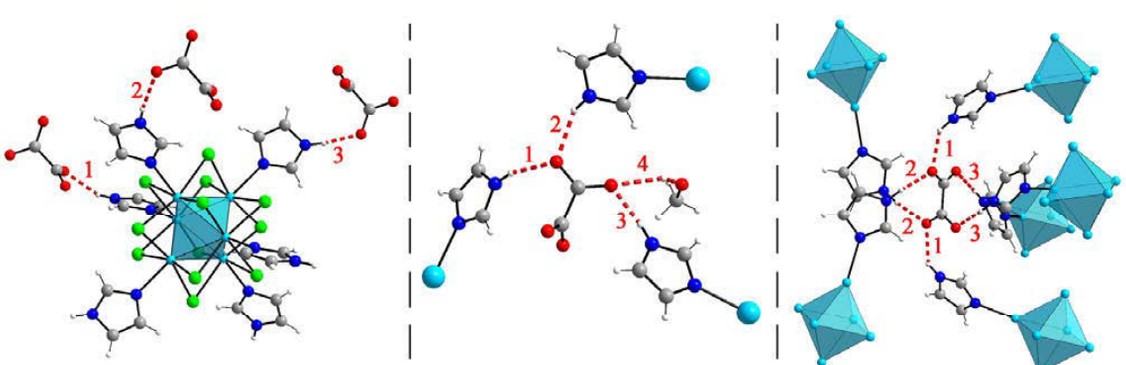


Abb. 136: Kationen- und Anionenumgebung in **117**

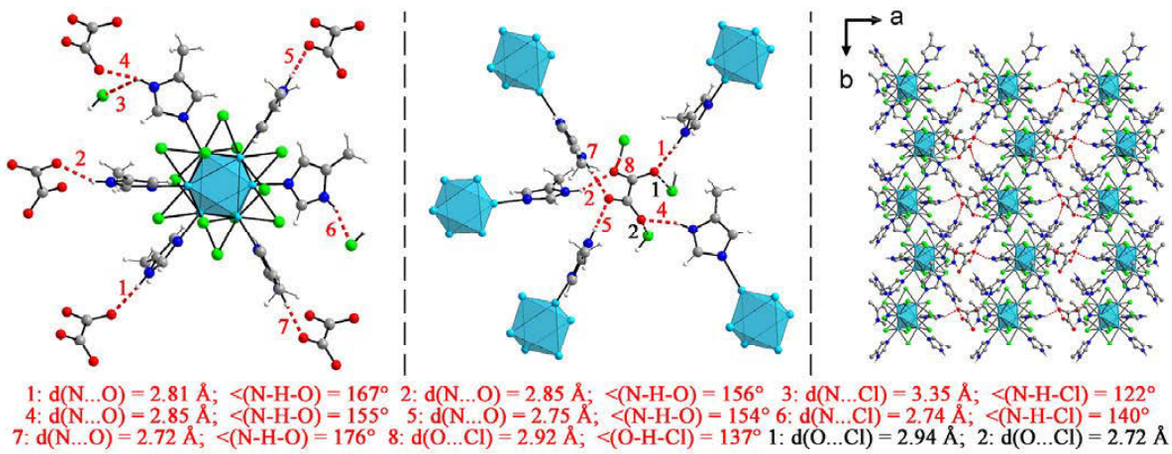


Abb. 137: Kationen- und Anionenumgebung und Packung in **118**

durch H-Brücken mit dem Oxalat-Anion verbrückt (**1**, **2**, **5** und **7**), einer der Liganden bildet eine gegabelte Wasserstoffbrücke zu einem co-kristallinen HCl-Molekül (**3**) und einem Oxalat (**4**) aus und ein Ligand wird durch ein HCl-Molekül verbrückt (**6**). Betrachtet man die Wasserstoffbrücken, die vom Anion gebildet werden, so erkennt man fünf H-Brücken zu Cluster-Kationen (**1**, **2**, **4**, **5** und **7**) und eine H-Brücke zum HCl (**8**). Zusätzlich findet man jedoch auch zwei O-Cl-Kontakte (**1** und **2**), die einen ähnlichen Donor-Akzeptor-Abstand aufweisen, wie er in **8** vorliegt. Es wird vermutet, dass das Proton am Cl auf verschiedenen Lagen liegt, die sich zu einer Besetzung von 100 % addieren. Aufgrund der geringen Elektronendichte des H, konnte das einkristallografisch jedoch nicht bestätigt werden. Die Anordnung der Cluster-Kationen und Anionen ist in Abb. 137 (rechts) aufgeführt, entlang der kristallografischen c-Achse kommt es zur Stapelung gleicher Einheiten und entlang der a-Achse kommt es zu einer alternierenden Reihenfolge von Kationen und Anionen.

$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Pth) \cdot (H_2Im)_2(Pth) \cdot 2\ EtOH$ (119) und
$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HBTC) \cdot 7.14\ HIm \cdot 0.44\ H_2O$ (120)

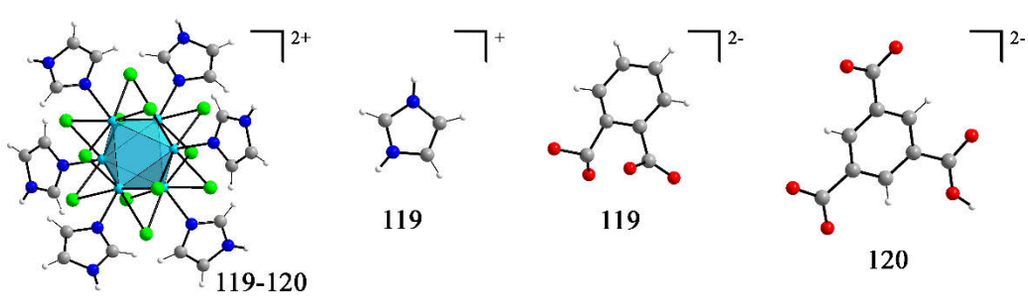
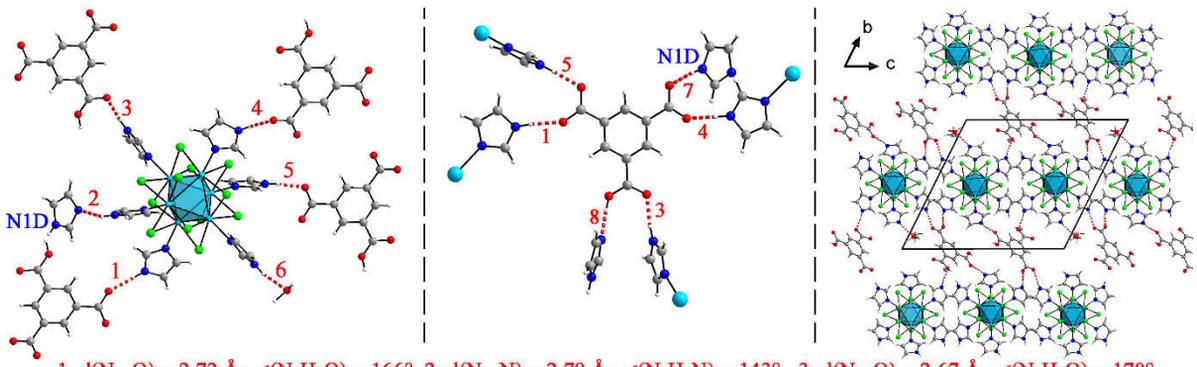


Abb. 138: Struktur der Kationen und Anionen in **119** und **120**

Die Bildung solcher Wasserstoff-verbrückter Netzwerke ist auch mit aromatischen Carboxylaten als Anionen möglich, wie die Verbindungen **119** und **120** zeigen. Beide Verbindungen enthalten das $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kation, in **119** liegt das zweifach negative Phthalat-Anion $(Pth)^{2-}$ und in **120** das Hydrogen-Trimesinat-Anion $(HBTC)^{2-}$ vor. Zusätzlich sind in Verbindung **119** das Salz $(H_2Im)_2Pth$ und zwei co-kristalline EtOH-Moleküle pro Formeleinheit vorhanden, in **120** liegen (frei verfeinert) 7.14 HIm- und 0.44 H_2O-Moleküle co-kristallin vor. Die Synthese von **119** erfolgte wie die bereits



1: d(N...O) = 2.72 Å; <(N-H-O) = 166° 2: d(N...N) = 2.79 Å; <(N-H-N) = 143° 3: d(N...O) = 2.67 Å; <(N-H-O) = 170°
4: d(N...O) = 2.71 Å; <(N-H-O) = 169° 5: d(N...O) = 2.67 Å; <(N-H-O) = 172° 6: d(N...O = 2.89 Å; <(N-H-O) = 164°
7: d(N...O) = 2.65 Å; <(N-H-O) = 167° 8: d(O...N) = 2.69 Å; <(O-H-N) = 174°

Abb. 139: Kationen- und Anionenumgebung und Packung von **120**

vorgestellten Verbindungen in Kapitel 3.2 durch die Umsetzung von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit einer Mischung aus Ethanol und Imidazol unter Zugabe von Phthalsäure. Die Synthese von **120** wurde ausgehend von der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindung $[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2] \cdot DABCO \cdot 1.66\ CH_2Cl_2$ (**95**) realisiert. Dabei wurde **95** mit Trimesinsäure in einer Mischung aus Imidazol und Methanol umgesetzt (siehe 5.3.123). Sowohl das Kation als auch das Anion in **120** sind zentrosymmetrisch. In der Verbindung liegen acht Symmetrie-unabhängige Wasserstoffbrücken vor. Aus Abb. 139 ist ersichtlich, dass jedes Niobcluster-Kation vier Wasserstoffbrücken zum Anion (**1**, **3**, **4** und **5**), eine H-Brücke zu einem co-kristallinen Imidazol (**2**) und eine zu dem unterbesetzten Wasser-Molekül (**6**) ausbildet. Jedes Anion ist mit vier Kationen vernetzt (**1**, **3**, **4** und **5**) und bildet zusätzlich Wasserstoffbrücken zu zwei co-kristallinen Imidazol-Molekülen aus (**7** und **8**). Über das co-kristalline Imidazol (mit dem N1D-Atom) und die Wasserstoffbrücken **2** und **7** sind die Kationen und Anionen ebenfalls miteinander verbunden. Im Festkörper verbinden diese Wasserstoffbrücken die Anionen und Kationen entlang der kristallografischen b-Achse, entlang der a-Achse kommt es zu einer Aufreihung gleicher Einheiten (siehe Abb. 139 - rechts). Die Kationen- und Anionenumgebung von **119** ist im Anhang dargestellt.

$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2(EDTA) \cdot HIm \cdot 2.47\ MeOH$ (121) und $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCitrat) \cdot 5.51\ HIm$ (122)

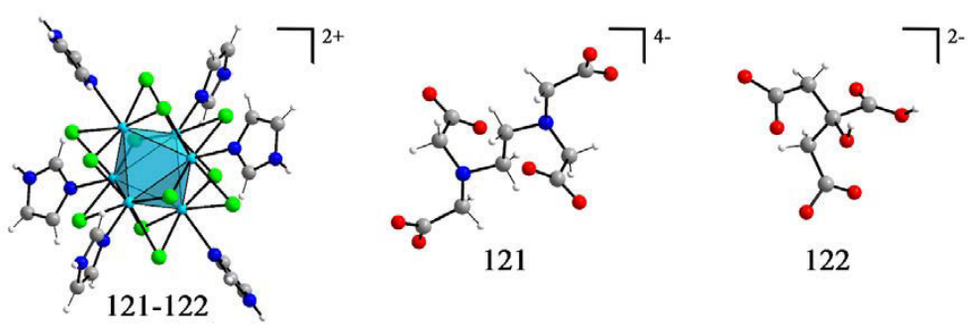


Abb. 140: Struktur der Cluster-Kationen und Anionen in **121** und **122**

Anhand der Verbindungen **121** und **122** soll gezeigt werden, dass sich auch komplexe acyclische Carboxylate für die Bildung von Wasserstoffbrücken-Netzwerken mit dem $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kation

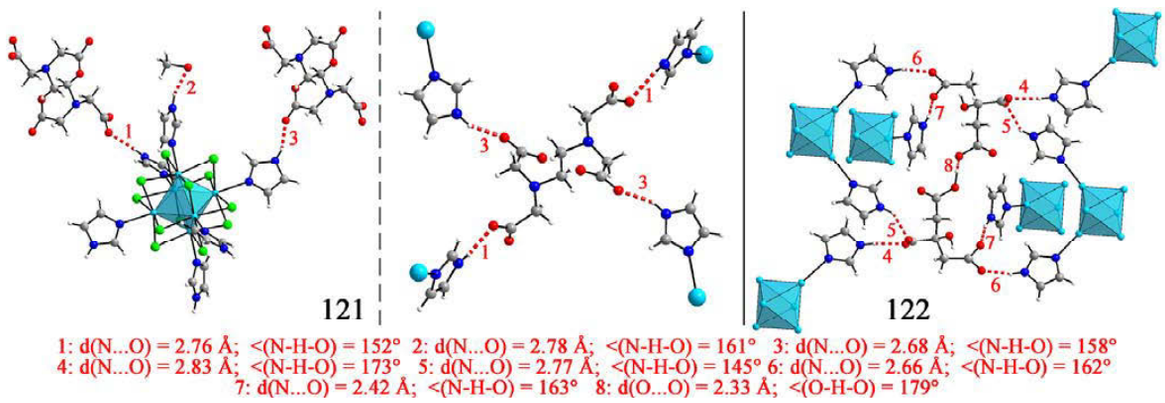


Abb. 141: Kationen- und Anionenumgebung von **121** und Anionenumgebung von **122**

eignen. Dazu wurde der Wasser-koordinierte Niobcluster-Präkursor mit Ethylendiamintetraessigsäure (H_4EDTA) in Imidazol und Methanol umgesetzt, wodurch die Verbindung **121** mit dem $EDTA^{4-}$-Anion generiert werden konnte. Außerdem wurde der Präkursor mit Ammoniumcitrat ($(NH_4)_3Citrat$) in einer Mischung aus Ethanol und Imidazol umgesetzt, um die Verbindung **122** mit dem zweifach negativen Hydrogencitrat-Anion zu erhalten. Wie zu erwarten, sind in Kristallen dieser Verbindungen mehrere der funktionellen Gruppen fehlgeordnet. Zum anderen ergeben sich durch die voluminösen Kationen und Anionen sehr viele Hohlräume, in denen sich co-kristalline Lösungsmittel-Moleküle einlagern. Diese sind ebenfalls fehlgeordnet. Das $EDTA^{4-}$-Anion in **121** ist zentrosymmetrisch und nur zu 50 % besetzt, was dazu führt, dass es auch auf der Anionenposition zu Mischbesetzung mit co-kristallinem Lösungsmittel-Molekülen kommt. In **122** sind zwei der drei Symmetrie-unabhängigen Imidazol-Liganden des Kations fehlgeordnet, außerdem liegt das Anion auf einem Symmetriezentrum und bildet mit einem weiteren Anion ein Wasserstoff-verbrücktes Dimer (siehe Abb. 141 - rechts). Zur besseren Übersicht sind in Abb. 141 nur die Kationenumgebung von **121** und die Anionenumgebungen von **121** und **122** dargestellt. Bei den Anionen sind nur die direkten Kation-Anion-H-Brücken dargestellt. Das zentrosymmetrische $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kation in **121** bildet insgesamt vier Wasserstoffbrücken zu den Anionen (**1** und **3**) und zwei H-Brücken zu co-kristallinen Methanol-Molekülen aus (**2**), das zentrosymmetrische Anion in **121** ist mit vier Kationen verbrückt (**1** und **3**). Das Anion in **122** ist durch vier Symmetrie-unabhängige H-Brücken mit vier verschiedenen Cluster-Kationen verbunden (**4**-**7**), durch die Wasserstoffbrücke **8** sind zwei Anionen zu Dimeren verbrückt. Dadurch bildet jedes Dimeren-Paar acht H-Brücken zu insgesamt sechs Kationen aus, da die H-Brücken **5** und **6** zum selben Kation erfolgen.

3.3.2.2.3 Cluster-Quadratate: $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Qdt) \cdot LM$ (123)

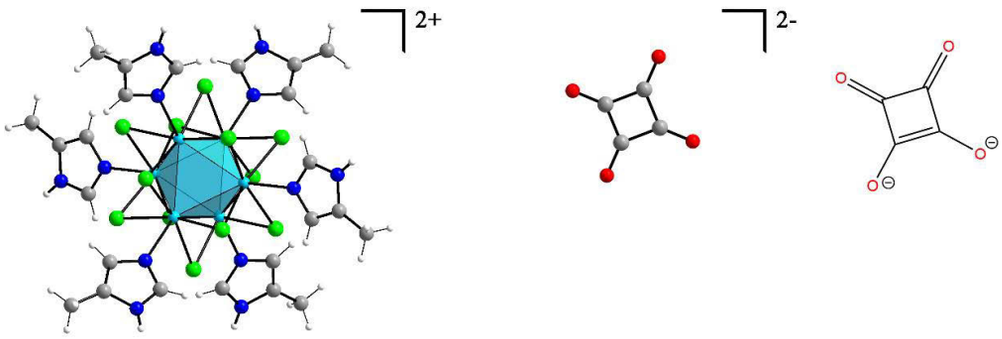
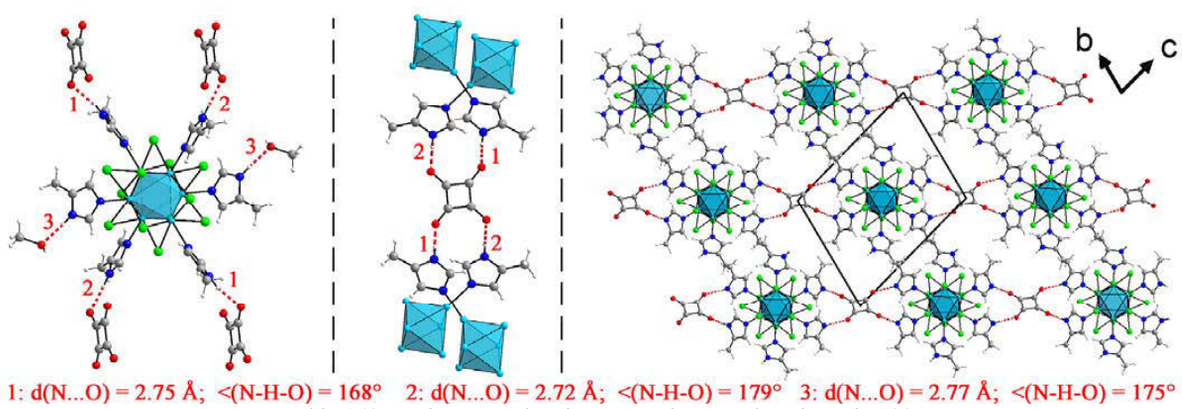


Abb. 142: Struktur des Cluster-Kations und des Anions von **123**

In Verbindung **123** kommt es zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen dem $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6]^{2+}$-Kation und dem zweifach negativ geladenen Quadratat-Anion. Interessanterweise konnte eine ähnliche Verbindung mit dem $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kation nicht einkristallin generiert werden. Verbindung **123** wurde durch die Umsetzung von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit Quadratsäure in einer Mischung aus 4-Methyl-Imidazol und Methanol erhalten, die Kationen- und Anionenumgebung sind in Abb. 143 dargestellt. Das zentrosymmetrische Kation bildet insgesamt vier H-Brücken zu Anionen (**1** und **2**) und zwei H-Brücken zu co-kristallinen Methanol-Molekülen aus (**3**), das Anion ist durch alle Sauerstoff-Atome mit Cluster-Kationen verbrückt (**1** und **2**). Dadurch ergibt sich ein Wasserstoffbrücken-Netzwerk, das große Ähnlichkeiten mit dem Netzwerk in Verbindung **120** hat (vgl. Abb. 141 - rechts und Abb. 143 - rechts).



1: d(N...O) = 2.75 Å; <(N-H-O) = 168° 2: d(N...O) = 2.72 Å; <(N-H-O) = 179° 3: d(N...O) = 2.77 Å; <(N-H-O) = 175°

Abb. 143: Kationen- und Anionenumgebung und Packung in **123**

3.3.3 Vergleich und Auswertung

3.3.3.1 Intramolekulare Bindungssituation

In Tab. 7 sind die Bindungslängen mehrerer Verbindungen aufgeführt und mit den ebenfalls durch HIm- bzw. 4-Me-Im-koordinierten Neutralcluster-Verbindungen **43** und **47** und der H-verbrückten Netzwerk-Verbindung **66** verglichen. Wie zu erwarten, kommt es bei den durch sechs Neutralliganden koordinierten Cluster-Kationen nicht zu einer starken Verzerrung des Nb_6-Metallatomoktaeders, weshalb die Nb-Nb-Bindungslängen gemittelt wurden. Die Nb-Nb-Bindungen sind sowohl in den Cluster-Kation-Verbindungen als auch in den Neutralcluster-Verbindungen ähnlich lang und die Nb-Cl^i-Bindungslängen in Tab. 7 stimmen ebenfalls gut überein. Betrachtet man die Nb-*L*-Abstände, so erkennt man denselben Trend, der bereits bei den H-verbrückten Neutralcluster-Netzwerken beobachtet werden konnte. Die Nb-*L*-Distanzen sind etwas kürzer als in den Neutralcluster-Verbindungen, was auf die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Cluster-Kationen und den unkoordinierten Anionen zurückgeführt wird. Wie bei den Neutralcluster-Netzwerken führen diese intermolekularen Wechselwirkungen dazu, dass der Neutralligand partiell stärker negativ geladen ist, als es in den Neutralcluster-Verbindungen der Fall ist. Die daraus resultierende höhere Ladungsdichte am Donor-Atom führt zu einer etwas verkürzten Nb-*L*-Bindung. Im Anhang in Kapitel 5.1.4.2 sind alle gemittelten Bindungslängen der Cluster-Verbindungen **96-123** aufgeführt.

Tab. 7: Gemittelte Bindungslängen ausgewählter Verbindungen mit Cluster-Kation und Vergleich mit Neutralclustern

Verbindung	**Ligand *L***	**Nb-Nb [Å]**	**Nb-Cl^i [Å]**	**Nb-*L* [Å]**
$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]Cl_2 \cdot H_2O$ (**96**)	HIm	2.924	2.461	2.298
$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HPO_4) \cdot 2$ HIm $\cdot 3$ MeOH (**103**)	HIm	2.924	2.460	2.289
$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Ox) \cdot$ MeOH (**117**)	HIm	2.923	2.460	2.289
$[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6]Cl_2 \cdot 2$ EtOH (**99**)	4-Me-Im	2.930	2.467	2.297
$[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Ox) \cdot$ HCl (**118**)	4-Me-Im	2.926	2.460	2.291
$[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Qdt) \cdot 4$ MeOH (**123**)	4-Me-Im	2.928	2.460	2.296
$[Nb_6Cl_{14}(HIm)_4] \cdot 2$ MeCN (**43**)	HIm	2.936/2.914	2.458	2.301
$[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Im})_4] \cdot 2$ MeCN (**47**)	4Me-Im	2.937/2.920	2.460	2.304
$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2] \cdot 2$ HIm (**66**)	HIm	2.933/2.923	2.466	2.288

3.3.3.2 Wasserstoffbrückenbindungen

In den Cluster-Kation-Verbindungen treten eine Vielzahl von Wasserstoffbrücken auf, diese sind in Tab. 8 aufgeführt. Weitere Werte sind im Anhang in Kapitel 5.1.5.1 angegeben. Alle sauren Protonen der Cluster-Kationen bilden relativ starke Wasserstoffbrücken aus, dabei sind die Donor-Akzeptor-Abstände in allen abgebildeten Beispielen kürzer als in der Literatur angegeben und die Wasserstoffbrücken damit stärker. Die meisten dieser H-Brücken sind äußerst gerichtet und weisen einen D-H-A-Winkel von über 160° auf, in einigen Verbindungen kommt es aber auch zur Ausbildung von gegabelten Wasserstoffbrücken mit D-H-A-Winkeln zwischen 110-150°. Anders als bei den z.B. Azol-koordinierten Neutralcluster-Verbindungen (siehe 3.1.2.2.9) kommt es nicht zur Bildung von

Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Cluster-Kationen mit Cl-Liganden als Akzeptoren. Eine weitere interessante Beobachtung ist, dass lediglich in der Verbindung $[Nb_6Cl_{12}(HBIm)_6]Cl_2 \cdot 4\ EtOH \cdot 2\ HBIm$ (**100**) parallel-versetzte π-π-Wechselwirkungen zwischen den Liganden benachbarter Cluster-Kationen beobachtet werden können. Traten in den Azol-koordinierten Neutralcluster-Verbindungen solche Wechselwirkungen sehr häufig auf, so findet man in den HIm- bzw. 4-Me-Im-koordinierten Cluster-Kation-Verbindungen kaum solche Wechselwirkungen. Die fehlende Ausbildung von parallel-versetzten π-π-Wechselwirkungen lässt sich auf zwei Gründe zurückführen. Zum einen wurde bereits bei den Neutralcluster-Verbindungen beobachtet, dass es zwischen den Wasserstoffbrücken und den π-π-Wechselwirkungen zu einer Konkurrenzsituation kommt, die sich durch z.B. die Funktionalisierung der Liganden beeinflussen lässt (siehe 3.1.2.2.9). Für relativ kleine aromatische Moleküle, die über ein saures Proton verfügen, sind Wasserstoffbrücken deutlich stärker als π-π-Wechselwirkungen. Mit zunehmender Aromatengröße nimmt auch die π-π-Wechselwirkungsenergie zwischen den Aromaten zu und die π-π-Wechselwirkung wird dominant. Die Gesamtenergie von Wasserstoffbrücken setzt sich aus verschiedenen Energiebeträgen zusammen (Elektrostatik, Polarisation, Dispersion, Ladungsaustausch und Austauschabstoßung), wobei der elektrostatische Anteil in den meisten Wasserstoffbrücken das größte Gewicht besitzt.[215] Vergleicht man nun Wasserstoffbrücken von Neutralcluster-Einheiten mit Wasserstoffbrücken von zweifach positiv-geladenen Cluster-Kationen, so sollte klar sein, dass die Wasserstoffbrücken der geladenen Cluster-Kationen einen größeren elektrostatischen Energieanteil und damit eine größere Gesamtenergie besitzen. Das bedeutet, in den Cluster-Kation-Verbindungen sind die H-Brücken deutlich stärker als bei den Neutralcluster-Verbindungen und die Konkurrenzsituation zwischen H-Brücken und parallel-versetzten π-π-Wechselwirkungen ist stärker auf die Seite der H-Brücken verschoben. Der zweite Grund für die Abwesenheit von parallel-versetzten π-π-Wechselwirkungen betrifft die sterische Situation der Cluster-Einheiten. In den Neutralcluster-Verbindungen liegen *trans*-ständige exo-Chlorido-Liganden

Tab. 8: Wasserstoffbrücken in verschiedenen Cluster-Kation-Verbindungen und Vergleich mit Literaturwerten

Verbindung	**D-H···A**	$\mathbf{d_{D\cdots A}}$ **[Å]**	$\mathbf{<_{D\text{-}H\cdots A}}$ **[°]**
$[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6]Cl_2 \cdot 2\ EtOH$ (**99**)	N6—H6N···Cl7	3.100	165
	N4—H4N···Cl7	3.144	160
	N2—H2N···O1	2.719	179
$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HPO_4) \cdot 2\ HIm \cdot 3\ MeOH$ (**103**)	N2—H2N···O2	2.738	170
	N4—H4N···O1	2.691	168
	N6—H6N···O2	2.691	165
	N8—H8N···O5	2.943	131
$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot 3\ MeOH$ (**113**)	N2—H2A···O1	2.678	172
	N4—H4A···O2	2.698	164
	N6—H1A···O3	2.704	171
$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HBTC) \cdot 7.14\ HIm \cdot 0.44\ H_2O$ (**120**)	N2—H2N···O6	2.723	166
	N4—H4N···O7	2.880	164
	N6—H6N···N2D	2.790	143
	N8—H8A···O1	2.670	170
	N10—H10···O5	2.671	172
	N12—H12···O3	2.706	170
Literaturwert[223,230,234]	(C_{sp2},C_{sp2})N-H···Cl	3.181	
	(C_{sp2},C_{sp2})N-H···O	2.835	
	(C_{sp2},C_{sp2})N-H···N	2.849	

vor und die vier Neutralliganden befinden sich in einer Ebene. Dadurch ist die Anordnung der Cluster-Einheiten in Schichten, die die parallel-versetzte Überlappung der Liganden begünstigen, sterisch wenig gehindert und bezogen auf die Bildung einer möglichst dichten Kristallpackung sogar günstig. Da bei den Cluster-Kationen alle sechs neutralen Liganden in H-Brücken involviert sind, ist die Anordnung der Clustereinheiten in parallel-versetzten Schichten unwahrscheinlich. Dadurch kommt es auch nicht zur Ausbildung solcher π-π-Wechselwirkungen. Erst bei größeren cyclischen Liganden wird eine solche Anordnung sowohl sterisch als auch elektronisch wieder günstiger, was anhand der Einkristallstruktur der HBIm-koordinierten Verbindung **100** bestätigt werden kann.

3.4 Oxidierte Nb_6-Cluster-Verbindungen (124-129)

3.4.1 Allgemeines

Dieser Abschnitt befasst sich mit oxidierten Niobcluster-Verbindungen, die durch Nitrile bzw. Pyridin koordiniert sind. Dabei liegen die vorgestellten Verbindungen in unterschiedlichen Zusammensetzungen vor. In **124-127** bestehen die Verbindungen aus 16-CBE-$[Nb_6Cl_{12}L_6]^{2+}$-Kationen und oxidierten 14- bzw. 15-CBE-$[Nb_6Cl_{18}]^{n-}$-Anionen (n = 2, 3), wodurch sich geladene Cluster-Paar-Verbindungen der Formel $[Nb_6Cl_{12}(R\text{CN})_6][Nb_6Cl_{18}]$ für **124-126** (R = Alkyl) und $[Nb_6Cl_{12}(\text{Pyr})_6]_3[Nb_6Cl_{18}]_2$ für **127** ergeben. In Verbindung **128** liegen neutrale, oxidierte 15-CBE-$[Nb_6Cl_{15}(i\text{-PrCN})_3]$-Cluster-Einheiten vor, dabei sind alle sechs exo-Positionen durch den Nitril- und den Chlorido-Liganden mischbesetzt. In Verbindung **129** bilden sich ebenfalls neutrale, oxidierte Cluster-Einheiten, in denen alle sechs exo-Positionen mischbesetzt sind, jedoch ergibt sich kein ganzzahliges Verhältnis von Nitril- und exo-Chlorido-Liganden. Insgesamt wurden sieben verschiedene Einkristalle (aus unterschiedlichen Kristallisationsansätzen) der Verbindung **129** röntgenografisch analysiert, dabei unterscheidet sich das Verhältnis von MeCN- und exo-Chlorido-Liganden in allen sieben Strukturen. Die allgemeine Formel von Verbindung **129** kann mit $[Nb_6Cl_{18-x}(\text{MeCN})_x]$ ($3 < x < 4$) angegeben werden. Damit befindet sich die Oxidationszahl der Cluster-Verbindung zwischen $+2.\overline{33}$ (16 CBE) und +2.5 (15 CBE). Nitril- bzw. Pyridin-koordinierte Niobcluster-Kationen $[Nb_6Cl_{12}L_6]^{n+}$ (n = 2, 3) wurden bereits publiziert, in diesen Verbindungen liegen Lewissäure-Anionen vor.[245,246] Verbindungen mit geladenen Niobcluster-Paaren sind bisher nicht bekannt, lediglich zwei gemischte Cluster-Paar-Verbindungen mit Niobcluster-Kation bzw. Tantalcluster-Kation und eine Tantalcluster-Paar-Verbindung wurden bereits berichtet. Im Jahr 1998 stellten McCarley et. al. die beiden Verbindungen $[Nb_6Cl_{12}(\text{EtOH})_6][Mo_6Cl_{14}]$ und $[Ta_6Cl_{12}(\text{EtOH})_6][Mo_6Cl_{14}]$ vor[149] und ein Jahr später wurde das erste homonukleare Cluster-Paar $[Ta_6Cl_{12}(\text{PrCN})_6][Ta_6Cl_{18}] \cdot 2\,\text{PrCN}$ veröffentlicht.[247] Verbindungen mit 15-CBE-$[Nb_6Cl_{15}(R\text{CN})_3]$ sind bisher nicht bekannt.

3.4.2 Verbindungen und Strukturen

3.4.2.1 Verbindungen mit Paaren geladener Cluster

3.4.2.1.1 $[Nb_6Cl_{12}(Nitril)_6][Nb_6Cl_{18}]$-Verbindungen (124-126)

$[Nb_6Cl_{12}(EtCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ EtCN (124), $[Nb_6Cl_{12}(PrCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ PrCN (125) und $[Nb_6Cl_{12}(i\text{-}PrCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ *i*-PrCN (126)

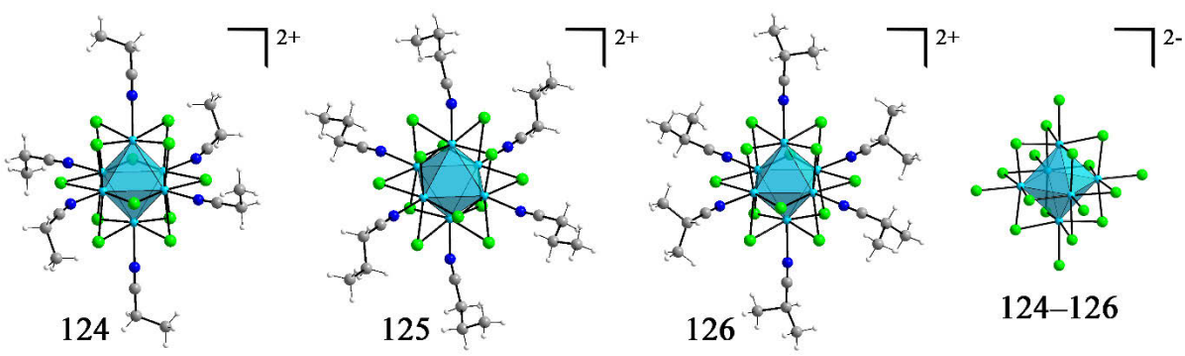
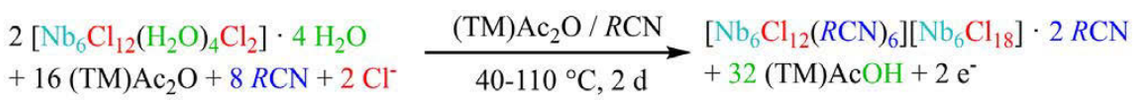


Abb. 144: Struktur der Kationen und des Anions der Cluster-Paar-Verbindungen **124-126**

Die Synthese der Verbindungen **124-126** erfolgte durch die Entwässerung der Präkursor-Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ in einem Gemisch aus dem entsprechenden Nitril und Essigsäureanhydrid (Ac_2O) bei **124** und **126** bzw. Pivalinsäureanhydrid ($TMAc_2O$) bei **125**. Dabei wurde das Reaktionsgefäß für mehrere Tage bei erhöhter Temperatur gelagert.[287] In Schema 12 ist die Gesamtreaktionsgleichung dargestellt. Die Reaktion setzt voraus, dass sich freie Chlorid-Anionen im Reaktionssystem befinden.



Schema 12: Allgemeine Reaktionsgleichung der Verbindungen **124-126**

Aus diesem Grund wird davon ausgegangen, dass die Reaktion erst beginnt, nachdem sich ein Teil der Cluster-Edukte zersetzt hat. Die Zersetzung von Niobcluster-Verbindungen wurde bereits mehrfach berichtet, wobei dies durch die Reaktion mit Wasser, Luft, protischen Lösungsmitteln, im basischen Milieu und bei erhöhten Temperaturen erfolgen kann.[23,40,42,94,95] Die bereits erwähnte literaturbekannte Tantalcluster-Paar-Verbindung $[Ta_6Cl_{12}(PrCN)_6][Ta_6Cl_{18}] \cdot 2$ PrCN[247] wurde durch Oxidation mit Luft bei erhöhten Temperaturen in einem Zeitraum von über sechs Monaten mit einer Ausbeute von 10-15 % generiert. Aufgrund der kurzen Reaktionszeit von wenigen Tagen bei den Synthesen der Verbindungen **124-126** wird davon ausgegangen, dass die entstehende Säure als Oxidationsmittel bei der Cluster-Zersetzung dient und dadurch die eigentliche Reaktion nach Schema 12 induziert wird. Dabei müssen verschiedene Reaktionsmechanismen ablaufen, wobei nicht genau gesagt werden kann, in welcher Reihenfolge diese erfolgen und in welchem Verhältnis sie zueinander stehen. Nach der Entwässerung der Cluster-Einheiten kommt es bei einem Teil der Cluster-Einheiten zur Besetzung aller äußeren Ligandenpositionen durch das Nitril unter Bildung des $[Nb_6Cl_{12}(RCN)_6]^{2+}$-Cluster-Kations. Ein anderer

Teil der Cluster-Einheiten wird auf allen exo-Positionen durch Chlorido-Liganden besetzt und zweifach oxidiert. Dadurch entsteht das $[Nb_6Cl_{18}]^{2-}$-Anion. Ob zunächst die Besetzung durch Cl-Liganden, erst die Oxidation, oder beide Reaktionen gleichzeitig erfolgen, kann nicht gesagt werden. Es könnte auch sein, dass zunächst alle Cluster-Einheiten durch Nitrile besetzt werden, anschließend die Oxidation stattfindet und in Folge dessen ein Austausch der Nitrile durch Chlorido-Liganden erfolgt. Da bereits Verbindungen mit einem einfach-oxidierten Nitril-koordinierten Cluster-Kation bekannt sind, ist dieser Ablauf nicht unwahrscheinlich.[246] Nach zwei Tagen bei erhöhter Temperatur werden die Reaktionsgefäße auf Raumtemperatur abgekühlt, dabei ist die Bildung erster schwarzer Produktkristalle zu erkennen, nach zwei Wochen ist die Kristallisation abgeschlossen. Die Ausbeute liegt für die Verbindungen **124** und **125** zwischen 50 % und 70 %, dabei entfärbt sich die Cluster-Lösung nicht, was auf weitere Cluster-Einheiten in Lösung schließen lässt. Da eine zersetzte Cluster-Verbindung 14 Chlorid-Ionen liefert, wodurch sich sieben Cluster-Paare bilden können, ist ohne weitere Zugabe von Chlorid-Ionen eine maximale Ausbeute von 93 % möglich. Bei der Synthese von Verbindung **126** konnten nur wenige Einkristalle nach mehreren Wochen bei Raumtemperatur erhalten werden, es wird davon ausgegangen, dass neben $[Nb_6Cl_{12}(i\text{-PrCN})_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ i\text{-PrCN}$ (**126**) auch die Verbindung $[Nb_6Cl_{15}(i\text{-PrCN})_3]$ (**128**) in Lösung vorliegt. Diese wurde ebenfalls durch die Entwässerung von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ in *iso*-Butyronitril hergestellt, dabei erfolgte die Synthese jedoch nicht im selben Reaktionsgefäß. Es könnte sein, dass die geringe Kristallisationsgeschwindigkeit auf ein Gleichgewicht zwischen diesen beiden Verbindungen zurückzuführen ist, da sie dieselbe Summenformel und Elektronenzahl enthalten und sich so möglicherweise mittels Tautomerie in einander überführen lassen. Verbindung **124** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$, die Verbindungen **125** und **126** kristallisieren in $P\bar{1}$ und sind isotyp zu der bereits bekannten Tantalcluster-Paar-Verbindung $[Ta_6Cl_{12}(PrCN)_6][Ta_6Cl_{18}] \cdot 2\ PrCN$.[247] Die vier Verbindungen besitzen eine ähnliche Festkörperstruktur. In einer Ebene (ac bc bc bc, siehe Abb. 145) sind alle Kationen durch vier Anionen und alle Anionen durch vier Kationen umgeben. Zusätzlich liegen in den vier Verbindungen co-kristalline Nitril-Moleküle vor. Sowohl die hohe Ladung der Ionen, als auch die Anordnung im Festkörper lassen darauf schließen, dass in diesen Verbindungen die Coulombwechselwirkung den

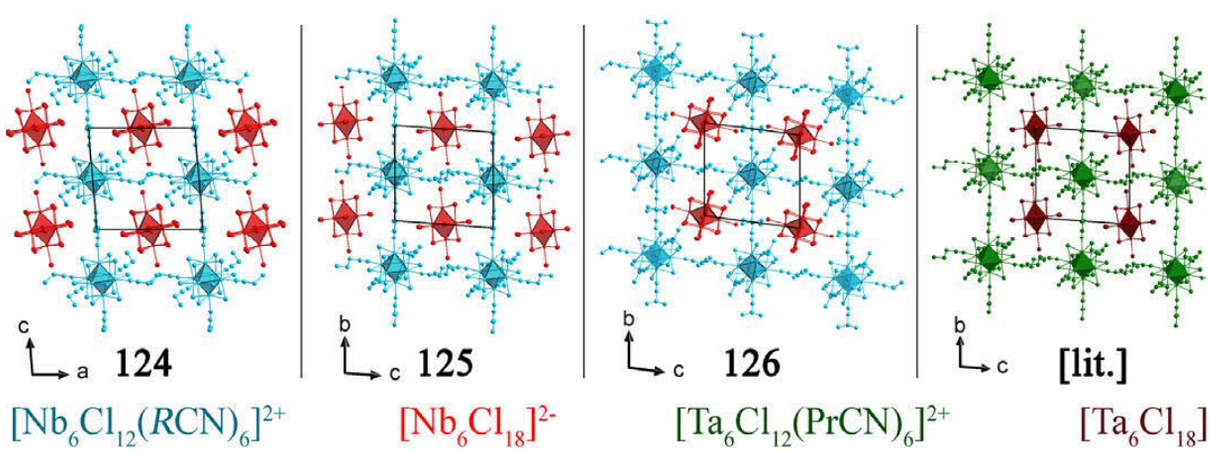


Abb. 145: Kationen- und Anionenumgebung der Cluster-Paar-Verbindungen **124-126** und $[Ta_6Cl_{12}(PrCN)_6][Ta_6Cl_{18}]$

größten energetischen Beitrag für die Gitterenergie liefert. Wie bereits bei den Nitril-koordinierten Neutralclustern (3.1.2.2.10) und den Neutralcluster-Paaren (3.1.2.2.16) diskutiert, kann es auch in diesen Verbindungen aufgrund der Abwesenheit von sauren Protonen und aromatischen Gruppen nicht zur Ausbildung starker Wasserstoffbrücken oder zu π-Wechselwirkungen kommen. Jedoch sind die verschiedenen Cluster-Einheiten in den hier vorgestellten Festkörperstrukturen so angeordnet, dass sich kurze, rechtwinklige Kontakte zwischen dem partiell positiven Nitril-Kohlenstoff-Atomen (C^{Nitril}) und den partiell negativen Chlorido-Liganden der Cluster-Anionen oder Stickstoff-Atomen anderer Nitrile ergeben. Solche elektrostatischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen wurden bereits bei Nitrilen beobachtet und scheinen für solche Verbindungen eine große intermolekulare Wechselwirkungsenergie zu besitzen.[288] In Abb. 146 sind alle C^{Nitril}-Cl-Kontakte in der Verbindung $[Nb_6Cl_{12}(EtCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ EtCN$ (**124**) mit einem nahezu rechten Winkel und einem C^{Nitril}-Cl-Abstand < 4.0 Å dargestellt. Jedes Cluster-Kation bildet dabei sechs dieser C^{Nitril}-Cl-Kontakte zu den vier umgebenden Cluster-Anionen. Aufgrund der Zentrosymmetrie der Cluster-Einheiten ergeben sich drei kristallografisch unabhängige Kontakte (**1**-**3**). Die Kontakte **1** und **2** bestehen zu derselben Anioneneinheit, Kontakt **3** ergibt sich zu einer anderen $[Nb_6Cl_{18}]^{2-}$-Einheit. Auf diese Weise ist jedes Kation genau mittig mit sechs kurzen C^{Nitril}-Cl-Kontakten zwischen vier Anionen angeordnet (Abb. 146, links) und jedes Anion ebenfalls über dieselben sechs C^{Nitril}-Cl-Kontakten genau mittig zwischen vier Kationen angeordnet (Abb. 146, mittig). Die Kontakte weisen eine ähnliche Länge wie bei den Nitril-koordinierten Neutralcluster-Verbindungen (3.1.2.2.10) auf, die Winkel sind jedoch deutlich näher an 90°. Wie bereits in 3.1.2.2.10 diskutiert, ergibt sich bei den Neutralcluster-Einheiten ein N-C-Cl-Winkel im Bereich von 99-103°. Diese Abweichung vom idealen 90°-Winkel tritt höchstwahrscheinlich auf, da es bei Kontakten zwischen mehreren $[Nb_6Cl_{14}(RCN)_4]$-Cluster-Einheiten zur Abstoßung zwischen den exo- und endo-Chlorido-Liganden der verschiedenen Einheiten kommt. Im Gegensatz dazu liegen in den hier vorgestellten Verbindungen Nitril-koordinierte Kationen $[Nb_6Cl_{12}(RCN)_6]^{2+}$ und Chlorido-koordinierte Anionen $[Nb_6Cl_{18}]^{2-}$ vor. Das Kation enthält keine exo-Chloride und besitzt im Vergleich zur Neutralcluster-Einheit insgesamt sechs elektropositive C^{Nitril}-Atome zum Wechselwirken.

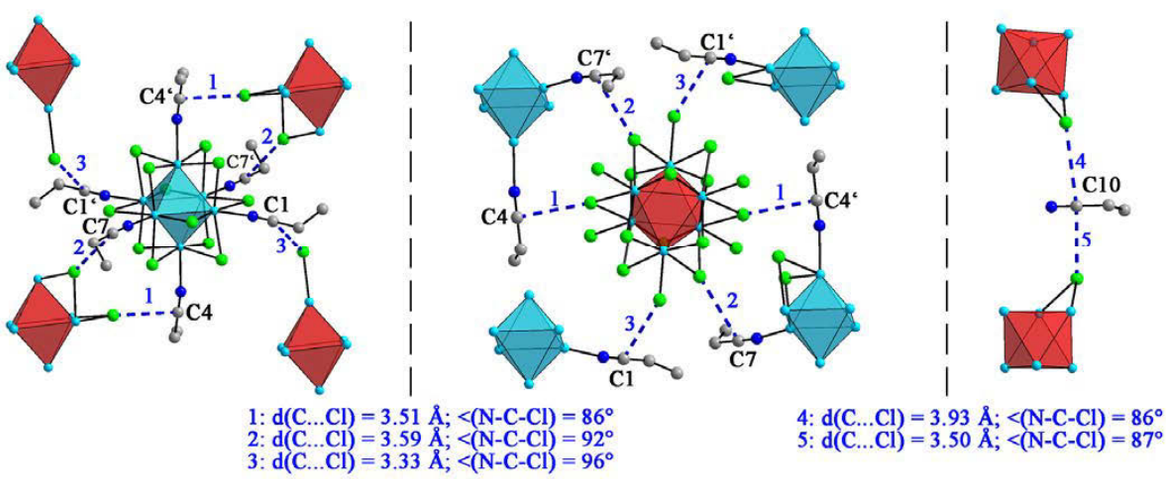


Abb. 146: C^{Nitril}-Cl-Kontakte zwischen den Kationen und den Anionen (rote Polyeder) und den co-krist. Molekülen in **124**

Außerdem ist davon auszugehen, dass diese C^{Nitril}-Atome aufgrund der zweifach-positiven Gesamtladung des Kations eine noch höhere positive Ladung als die C^{Nitril}-Atome in den Neutralcluster-Einheiten tragen. Ähnliches gilt für die partiell negativ geladenen Chlorido-Liganden. Im Vergleich zu den Neutralcluster-Einheiten ist die Anzahl an Cl-Liganden, die für eine Wechselwirkung mit den C^{Nitril}-Atomen zur Verfügung stehen, in den $[Nb_6Cl_{18}]^{2-}$-Anionen deutlich größer, außerdem sind die partiellen negativen Ladungen der Chlorido-Liganden aufgrund der zweifach negativen Gesamtladung des Anions auch stärker als in den Neutralcluster-Verbindungen. Das bedeutet, es gibt drei Gründe für die sehr gerichteten N-C-Cl-Kontakte der hier vorgestellten Verbindungen. Zum einen kommt es zu einer geringeren Abstoßung zwischen den Chlorido-Liganden der Kationen und Anionen im Vergleich zu den Neutralclustern, und es ist aufgrund der hohen C^{Nitril}-Anzahl pro Kation und der hohen Cl-Anzahl der Anionen leichter, kurze, gerichtete Kontakte zwischen den Einheiten zu knüpfen. Außerdem sind die positiven Partialladungen der C^{Nitril}-Atome in den Kationen und die negativen Partialladungen in den Anionen größer als die entsprechenden Ladungen in den Neutralcluster-Verbindungen, wodurch es in den Cluster-Paar-Verbindungen zur Ausbildung stärkerer elektrostatischer Dipol-Dipol-Wechselwirkungen kommt. Dass diese C^{Nitril}-Cl-Kontakten tatsächlich einen Einfluss auf die Festkörperstruktur der Cluster-Paar-Verbindung **124** haben, zeigt sich in Abb. 147. In der ac-Ebene ergibt sich die Anordnung der Cluster-Einheiten, wie sie bereits diskutiert wurde. Im Hintergrund (blass dargestellt) in Abb. 147 (links) ist zu erkennen, dass sich die dahinterliegenden Cluster-Einheiten genau auf Lücke zu den vorderen Cluster-Einheiten anordnen. Diese alternierende Anordnung findet sich nur in **124** und ist der größte strukturelle Unterschied zu den anderen Cluster-Paar-Verbindungen. In **125**, **126** und dem Tantalcluster-Paar $[Ta_6Cl_{12}(PrCN)_6][Ta_6Cl_{18}] \cdot 2\ PrCN$[247] kommt es zu einer Stapelung gleicher Einheiten. Betrachtet man das Packungsbild von **124** in der bc-Ebene (Abb. 147 - mittig) sieht man, dass die C^{Nitril}-Cl-Kontakte zwischen den Cluster-Kationen und den Cluster-Anionen nur in der ac-Ebene vorliegen und sich dadurch entlang der kristallografischen b-Achse zweidimensionale Schichten ergeben, die durch keine C^{Nitril}-Cl-Kontakte verbunden sind. Betrachtet man nun die Anordnung der Cluster-Einheiten in der ab-Ebene (Abb. 147 - rechts) so erkennt man, dass sich auch

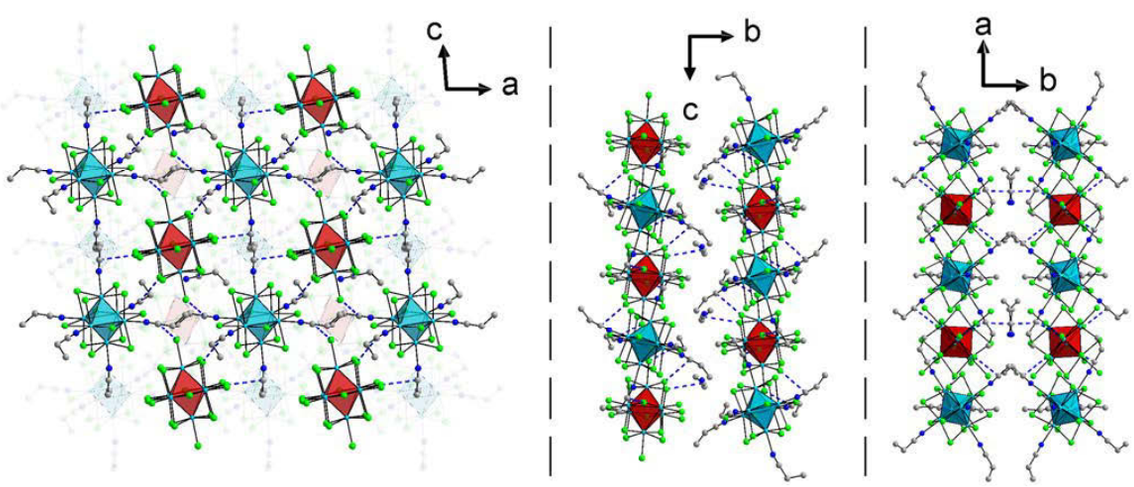


Abb. 147: Packungsbilder von **124** mit Kontakten zwischen Kationen (blaue Polyeder) und Anionen (rote Polyeder)

hier Schichten entlang der kristallografischen b-Achse bilden, die jedoch über die co-kristallinen Nitril-Moleküle miteinander verbunden sind. Dabei kommt es zwischen den Cl-Liganden der $[Nb_6Cl_{18}]^{2-}$-Anionen zweier Schichten und dem C^{Nitril}-Atom des co-kristallinen Nitrils zu den gerichteten C^{Nitril}-Cl-Kontakten **4** und **5**, die in Abb. 146 (rechts) dargestellt sind. Das bedeutet, in der Verbindung $[Nb_6Cl_{12}(EtCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ EtCN$ (**124**) bilden sich entlang der ac-Ebene Schichten, in denen jedes Kation und jedes Anion von jeweils vier Gegenionen umgeben ist, wobei jedes dieser Ionen sechs kurze, sehr gerichtete C^{Nitril}-Cl-Kontakte zu den Gegenionen ausbildet (**1**-**3**). Innerhalb der bc-Ebene kommt es zu einer Aneinanderreihung dieser Schichten, wobei Anionen und Kationen entlang der kristallografischen b-Achse alternierend vorliegen. Innerhalb der ab-Ebene erkennt man, dass diese Schichten durch C^{Nitril}-Cl-Kontakte zwischen den Anionen verschiedener Schichten und den C^{Nitril}-Atomen der co-kristallinen Nitril-Moleküle entlang der kristallografischen b-Achse miteinander verbunden sind. Alle in **124** vorliegenden Kontakte (Abb. 146, **1**-**3**) liegen auch in den Verbindungen **125**, **126** und $[Ta_6Cl_{12}(PrCN)_6][Ta_6Cl_{18}] \cdot 2\ PrCN$[247] vor, die Abstände und Winkel sind in Abb. 148 mit grün-gestrichelten Linien gekennzeichnet. Es zeigt sich, dass in der Butyronitril-koordinierten Niobcluster-Paar-Verbindung **125** und der literaturbekannten Butyronitril-koordinierten Tantalcluster-Paar-Verbindung insgesamt zehn C^{Nitril}-Cl-Kontakte mit Abständen < 3.8 Å vorliegen. Unter diesen fünf Symmetrie-unabhängigen Abständen befinden sich auch zwei C^{Nitril}-Cl-Kontakte, die in den Verbindungen **124** und **126** nicht vorkommen (durch rot-gestrichelte Linien gekennzeichnet). Vergleicht man die Abstände und Winkel aller Kontakte in **125** und der literaturbekannten Verbindung, so bemerkt man, dass die Verbindungen isostrukturell zueinander kristallisieren. Da die Atomradien von Tantal und Niob aufgrund der Lanthanoidenkontraktion beide 1.45 Å betragen[289] und die Cluster-Einheiten jeweils durch dieselben Liganden koordiniert sind, erscheint diese Tatsache nachvollziehbar. Dass in den Verbindungen **124** und **126** nur drei Symmetrie-unabhängige C^{Nitril}-Cl-Kontakte zwischen den Cluster-Einheiten vorliegen, hat unterschiedliche Ursachen. Da die Nitril-Liganden in **124** kleiner als in den anderen Cluster-Paar-Verbindungen sind, ist es bei dieser Verbindung möglich eine Festkörperstruktur mit dichterer Packung und gerichteteren C^{Nitril}-Cl-Winkeln zu bilden. Verbindung **124** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit einem Volumen-pro-Cluster-Verhältnis (V/C) von 1775 $Å^3$. Die anderen

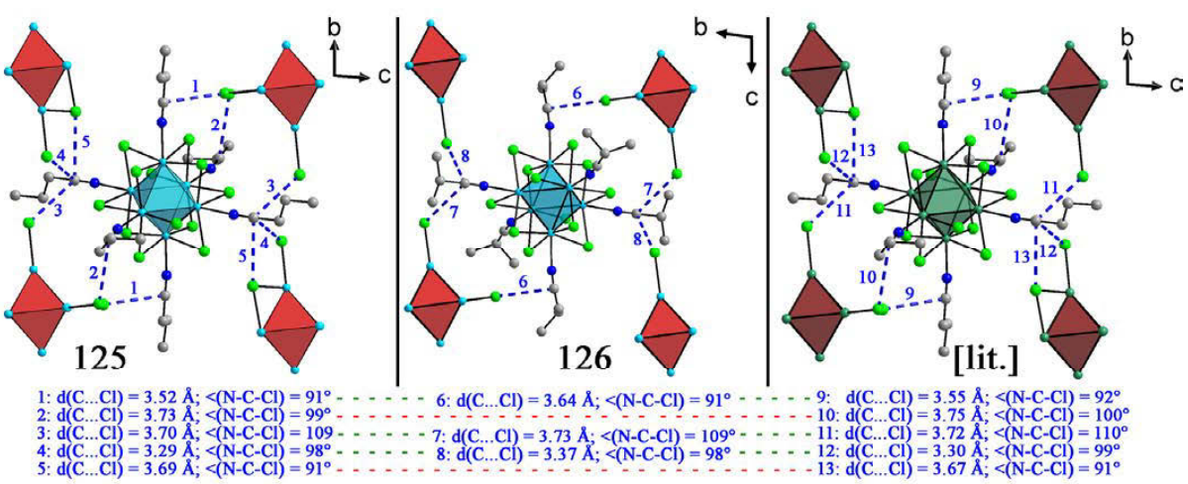


Abb. 148: Vergleich der C-Cl-Kontakte von **125**, **126** und $[Ta_6Cl_{12}(PrCN)_6][Ta_6Cl_{18}]$ (Farbcodes wie in Abb. 145)

drei Verbindungen sind isotyp und kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit V/C-Werten von 2000 Å^3 für **125**, 1994 Å^3 für **126** und 2003 Å^3 für das literaturbekannte Tantalcluster-Paar. Der Grund für die Abwesenheit weiterer Kontakte in der Verbindung **126** erklärt sich gut anhand Abb. 148. Ein äquivalenter Kontakt zu **2** und **10** ist nicht möglich, da die *iso*-Propylgruppe diesen verhindert. Ein äquivalenter Kontakt zu **5** und **13** wird ebenfalls durch den *i*-Pr-Substituenten des entsprechenden Liganden verhindert. Denn durch den Substituenten kommt es zu einer Aufweitung der Kontakte **7** und **8** in Verbindung **126**. Dadurch liegt das Anion, das diesen Kontakt ermöglichen würde, etwas weiter vom Kation entfernt und leicht gedreht vor. Der dadurch entstehende Abstand zwischen dem entsprechenden C^{Nitril} und dem Cl-Liganden beträgt 4.70 Å. Das bedeutet aufgrund des sterisch anspruchsvollen *i*-Propyl-Substituenten liegen weniger Kontakte in **126** vor, wobei die vorliegenden Kontakte insgesamt auch etwas schwächer als in den isotypen Verbindungen sind. Ein ähnlicher Trend der abnehmenden Anzahl von C^{Nitril}-Cl-Kontakten bei der Vergrößerung des Nitril-Substituenten wurde auch bei den Neutralcluster-Verbindungen in Kapitel 3.1.2.2.10 beobachtet. Diese Schwächung der intermolekularen C^{Nitril}-Cl-Kontakte könnte die Ursache für die geringe Ausbeute bei der Synthese von **126** sein und möglicherweise auch einen Grund für die Bildung der Verbindung $[Nb_6Cl_{15}(i\text{-PrCN})_3]$ (**128**) liefern.

3.4.2.1.2 Folgeprodukt: $[Nb_6Cl_{12}(Pyr)_6]_3[Nb_6Cl_{18}]_2 \cdot 6\ Pyr \cdot 2\ MeCN \cdot 0.37\ H_2O$ (127)

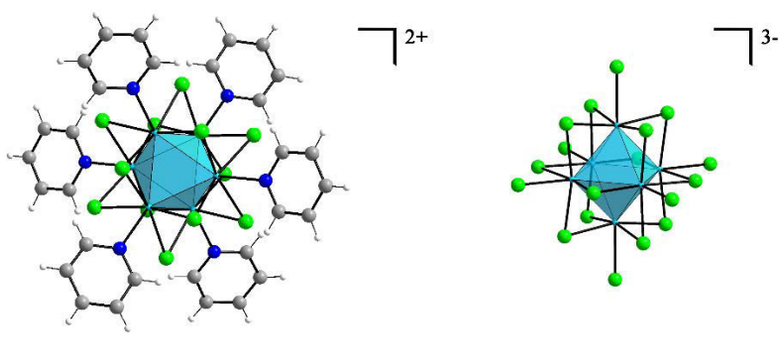


Abb. 149: Struktur der Clusterionen in $[Nb_6Cl_{12}(Pyr)_6]_3[Nb_6Cl_{18}]_2$ (**127**)

Verbindung **127** ist ein Folgeprodukt von $[Nb_6Cl_{12}(EtCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ EtCN$ (**124**) und wurde durch die Umsetzung dieser mit Pyridin in einem Lösungsmittelgemisch aus Pyridin und Acetonitril im Volumenverhältnis von 2:1 erhalten. Dabei kristallisierten wenige kleine Kristalle nach mehrwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur auf dem Boden des Reaktionsgefäßes. In der asymmetrischen Einheit der Verbindung befinden sich 1.5 $[Nb_6Cl_{12}(Pyr)_6]$-Kationen und 0.5 $[Nb_6Cl_{18}]$-Anionen. Die Kristalle enthalten zwei Symmetrie-unabhängige Kationen, wobei eines zentrosymmetrisch ist und eines vollständig in der asymmetrischen Einheit vorliegt. Dadurch liegen in der Elementarzelle sechs Cluster-Kationen und vier Cluster-Anionen vor. Außerdem enthalten die Kristalle weitere sechs Pyridin-, zwei Acetonitril- und 0.37 Wasser-Moleküle pro Formeleinheit. Das Kationen-Anionen Verhältnis von 3:2 lässt vermuten, dass in der Verbindung 15-CBE-$[Nb_6Cl_{18}]^{3-}$-Anionen vorliegen. Zur Bestätigung werden die Mittelwerte der Nb-Nb-, Nb-Cl^i-, und Nb-Cl^a-Abstände des $[Nb_6Cl_{18}]$-Cluster-Anions von **127** mit

Tab. 9: Vergleich der intermolekularen Abstände verschiedener $[Nb_6Cl_{18}]$-Cluster-Anionen mit dem Anion von 127

	Anion	$[Nb_6Cl_{18}]^{3-}$ (15 CBE)		$[Nb_6Cl_{18}]^{2-}$ (14 CBE)	
Verbindung	**127**	**130**	**134**	**124**	**125**
d(Nb-Nb) [Å]	2.989	2.992	2.983	3.028	3.035
d(Nb-Cl^i) [Å]	2.445	2.448	2.442	2.428	2.429
d(Nb-Cl^a) [Å]	2.517	2.522	2.520	2.481	2.483

den Mittelwerten der $[Nb_6Cl_{18}]^{3-}$-Cluster-Einheiten (15 CBE) der in Kapitel 3.5.2.1.1 vorgestellten Verbindungen **130** und **134** und der $[Nb_6Cl_{18}]^{2-}$-Cluster-Einheiten (14 CBE) der bereits vorgestellten Verbindungen **124** und **125** verglichen. In Tab. 9 sind die gemittelten Abstände in den verschiedenen Verbindungen zusammengefasst. Beim Übergang vom 15-CBE- zum 14-CBE-Cluster kommt es zur Entfernung eines Elektrons aus dem a_{2u}-Orbital (HOMO) des Cluster-Kerns. Dieses Orbital ist für die Nb-Nb-Bindung bindend und für die Nb-Cl-Bindung antibindend, wodurch eine Oxidation dazu führt, dass die Nb-Nb-Abstände zu- und die Nb-Cl-Abstände abnehmen. Dieser Trend ist auch in Tab. 9 zu erkennen. Die gemittelten Bindungsabstände von **127** passen sehr gut zu den Werten der Verbindungen **130** und **134**, die ein $[Nb_6Cl_{18}]^{3-}$-Anion enthalten und weichen sehr von den Werten der Verbindungen **124** und **125** ab. Dadurch lässt sich schlussfolgern, dass die Verbindung **127** aus drei $[Nb_6Cl_{12}(Pyr)_6]^{2+}$-Kationen und zwei $[Nb_6Cl_{18}]^{3-}$-Anionen aufgebaut ist. Wie es zu der Reduktion kam und um welches Reduktionsmittel es sich handelt, kann nicht genau gesagt werden. Es könnte sein, dass ein Teil der im Präkursor enthaltenen $[Nb_6Cl_{12}(EtCN)_6]^{2+}$-Kationen bzw. der bereits durch Pyridin-besetzten $[Nb_6Cl_{12}(Pyr)_6]^{2+}$-Kationen oxidiert wurde und es anschließend zur vollständigen Besetzung der äußeren Ligandensphäre durch Chlorido-Liganden gekommen ist. In diesem Fall wäre keine Cluster-Einheit reduziert, sondern oxidiert worden, was aufgrund der geringen Ausbeute an **127** auch denkbar ist. In Verbindung **127** treten weder starke Wasserstoffbrücken noch parallel-versetzte π-π-Wechselwirkungen auf, die die Cluster-Anordnung im Festkörper beeinflussen. Es wird davon ausgegangen, dass die Anordnung hauptsächlich durch elektrostatische Anziehung zwischen den gegensätzlich geladen Cluster-Einheiten unter Bildung einer möglichst dichten Packung erfolgt. In Abb. 150 sind die Packungsbilder der Verbindung $[Nb_6Cl_{12}(Pyr)_6]_3[Nb_6Cl_{18}]_2 \cdot LM$ (**127**) dargestellt.

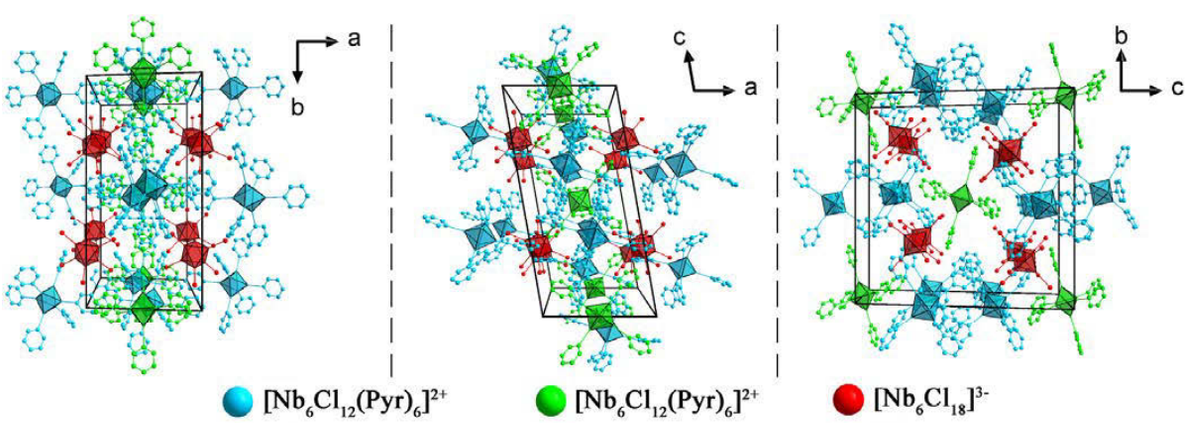


Abb. 150: Packung von $[Nb_6Cl_{12}(Pyr)_6]_3[Nb_6Cl_{18}]$ (**127**), die Symm.-unabh. Kationen sind in blau und grün dargestellt

3.4.2.2 Verbindungen mit oxidierter Neutralcluster-Einheit

3.4.2.2.1 $[Nb_6Cl_{15}(i\text{-PrCN})_3]$ (128)

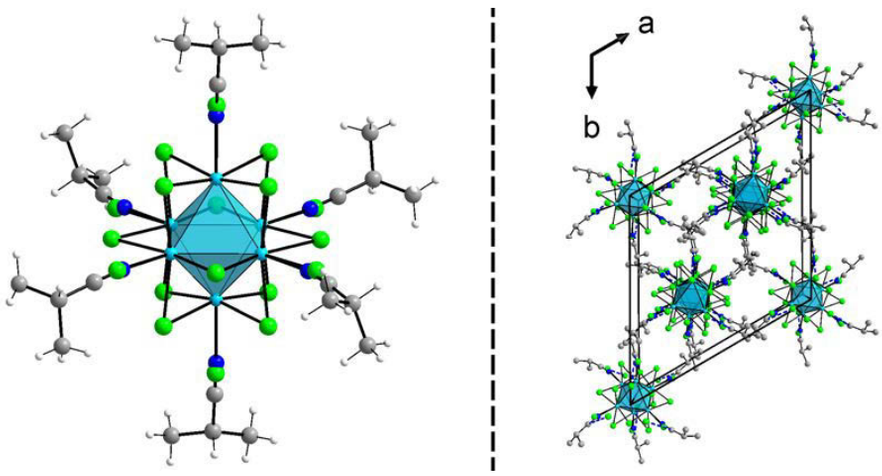


Abb. 151: Struktur der Cluster-Einheit mit Mischbesetzung der exo-Positionen (links) und Packungsbildes (rechts) in **128**

Die Verbindung **128** wurde wie die ebenfalls durch *i*-PrCN-Liganden koordinierte Cluster-Paar-Verbindung **126** durch die Entwässerung des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ in *i*-PrCN generiert. Anders als bei der Synthese von **126** wurde hier mit Pivalinsäureanhydrid als Entwässerungsreagenz gearbeitet. Wie bei den Cluster-Paar-Verbindungen setzt die Synthese von **128** das Vorliegen von freien Chlorid-Ionen voraus, was die Zersetzung von Cluster-Einheiten, vor der eigentlichen Reaktion vermuten lässt (siehe dazu 3.4.2.1.1). Bei der Reaktion kommt es zu einer Ein-Elektronen-Oxidation der Cluster-Einheit, wodurch die 15-CBE-Cluster-Einheit $[Nb_6Cl_{15}(i\text{-PrCN})_3]$ entsteht (siehe Schema 13). Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}$, dabei liegt nur eine kristallografisch-unabhängige exo-Ligandenposition vor. Das führt dazu, dass alle sechs äußeren Liganden dieselbe kristallografische Umgebung besitzen. Die äußeren Ligandenpositionen sind durch *i*-PrCN- und Chlorido-Liganden

$$[Nb_6Cl_{12}(H_2O)_4Cl_2] \cdot 4\ H_2O + 8\ TMAc_2O + 3\ i\text{-PrCN} + Cl^- \xrightarrow[110°C,\ 2\ d]{TMAc_2O\ /\ i\text{-}PrCN} [Nb_6Cl_{15}(i\text{-PrCN})_3] + 16\ TMAcOH + e^-$$

Schema 13: Reaktionsgleichung der Verbindung $[Nb_6Cl_{15}(i\text{-PrCN})_3]$ (**128**)

mischbesetzt, das Verhältnis der Besetzungsfaktoren wurde auf 1:1 frei verfeinert, wodurch sich eine Cluster-Verbindung der Zusammensetzung $[Nb_6Cl_{15}(i\text{-PrCN})_3]$ ergibt. Anders als in **126** liegen in Verbindung **128** keine weiteren co-kristallinen Lösungsmittel-Moleküle vor. In Abb. 151 (rechts) ist das Packungsbild von **128** mit Blickrichtung entlang der kristallografischen c-Achse dargestellt. Die Cluster-Einheiten ordnen sich in der ab-Ebene so an, dass jede Einheit insgesamt zwölf $C^{Nitril}\cdots Cl$-Kontakte mit Abständen von 3.900 Å und einem Winkel von 114° zu insgesamt sechs benachbarten Einheiten ausbildet. Statistisch ergeben sich dabei, aufgrund der Mischbesetzung, pro Cluster-Einheit sechs tatsächliche Kontakte. Vergleicht man **128** mit der Verbindung $[Nb_6Cl_{12}(i\text{-PrCN})_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ i\text{-PrCN}$ (**126**), so fällt auf, dass in beiden Verbindungen gleich viele Kontakte pro Formeleinheit auftreten, wobei sie in **126** kürzer und stärker gerichtet sind. Außerdem sollten die elektrostatischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in **126** aufgrund der Ladungen des Kations

und des Anions ebenfalls stärker sein. Verbindung **128** ist jedoch dichter gepackt (V/C = 907 Å^3) als **126** (V/C = 997 Å^3), wobei bedacht werden muss, dass in **126** weitere co-kristalline *i*-PrCN-Moleküle vorliegen, die ebenfalls elektrostatische Wechselwirkungen mit den Cluster-Einheiten eingehen. Es kann keine genaue Aussage darüber getroffen werden, welche der beiden Verbindungen unter welchen Bedingungen favorisiert kristallisiert. Jedoch wurde festgestellt, dass Verbindung **126** verglichen mit den anderen Cluster-Paar-Verbindungen, aufgrund des sterisch anspruchsvollen *i*-Pr-Substituenten, die schwächsten C^{Nitril}-Cl-Kontakte ausbildet, was eine vermehrte Bildung der 15-CBE-Verbindung **128** zur Folge haben könnte. Bei den anderen Cluster-Paar-Verbindungen konnte keine zu **128** analoge 15-CBE-Verbindung beobachtet werden.

3.4.2.2.2 Teiloxidierte Verbindungen: $[Nb_6Cl_{18-x}(MeCN)_x]$ ($3 < x < 4$) (129a-g)

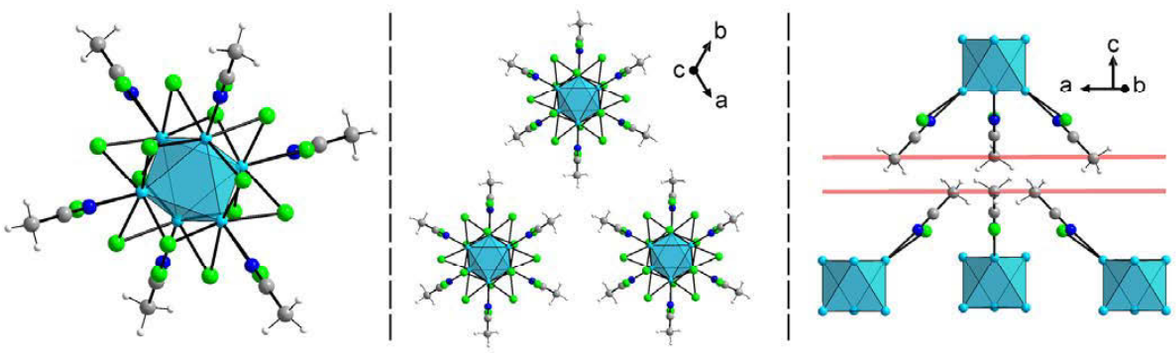


Abb. 152: Struktur der Cluster-Einheit von **129a-g** mit Mischbesetzung (links), Packung (mittig) und Sterik (rechts)

Die hier vorgestellten Verbindungen **129a-g** wurden durch sieben verschiedene Einkristallstrukturanalysen charakterisiert und sie kristallisieren alle in der Raumgruppe $R\bar{3}$ mit ähnlichen Zellparametern. Die Verbindungen **129a** und **129e** sind aus $K_4[Nb_6Cl_{18}]$, die Verbindungen **129d, 129f** und **129g** aus $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ und die Verbindungen **129b** und **129c** aus $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) gelöst in Acetonitril entstanden, wobei Zersetzungserscheinungen sichtbar waren und nur kleine Kristalle der Verbindungen erhalten wurden. In allen Verbindungen liegen $[Nb_6Cl_{12}]$-Cluster-Kerne vor, deren sechs äußeren Liganden-Positionen durch Acetonitril- und Chlorido-Liganden mischbesetzt sind. Bei der Verfeinerung der Besetzungsfaktoren kommt es jedoch zwischen MeCN- und exo-Chlorido-Liganden nicht zu einem ganzzähligen Verhältnis zueinander wie es bei der Verbindung $[Nb_6Cl_{15}(i\text{-PrCN})_3]$ (**128**) der Fall ist. Die Verfeinerung ergibt für Verbindung **129a** die Formeleinheit $[Nb_6Cl_{14.22(6)}MeCN)_{3.78(6)}]$, für **129b** $[Nb_6Cl_{14.36(6)}(MeCN)_{3.64(6)}]$, für **129c** $[Nb_6Cl_{14.52(4)}(MeCN)_{3.48(4)}]$, für **129d** $[Nb_6Cl_{14.64(6)}(MeCN)_{3.36(6)}]$, für **129e** $[Nb_6Cl_{14.76(7)}(MeCN)_{3.24(7)}]$, für **129f** $[Nb_6Cl_{14.80(2)}(MeCN)_{3.20(2)}]$ und für **129g** $[Nb_6Cl_{14.87(7)}(MeCN)_{3.13(7)}]$. Dabei variiert das Zellvolumen von 2277.4(3) Å^3 in **129e** bis 2307.4(5) Å^3 in **129a**. Da nur ganzzahlige Werte für die Cluster-basierten Elektronen (CBE) möglich sind, die exo-Liganden Cl und MeCN unterschiedliche Ladungen tragen und es sich bei allen Substanzen in der Summe um Neutralverbindungen handelt, muss die kristallografische Clusterlage gemischt besetzt mit unterschiedlichen Spezies sein. Hierfür kommen

Tab. 10: Vergleich der intermolekularen Abstände zwischen $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4]$ (**72**), den Verbindungen **129a-g** und $[Nb_6Cl_{15}(i\text{-}PrCN)_3]$ (**128**)

Verb.	**72**	**129a**	**129b**	**129c**	**129d**	**129e**	**129f**	**129g**	**125**
*R*CN	4	3.78	3.64	3.48	3.36	3.24	3.20	3.13	3
d(Nb-Nb) [Å] ◄	2.909	2.935	2.938	2.940	2.948	2.952	2.960	2.944	2.960
d(Nb-Cl^i) [Å] ►	2.449	2.450	2.448	2.448	2.447	2.448	2.445	2.440	2.443
d(Nb-Cl^a) [Å] ►	2.519(2)	2.57(1)	2.56(1)	2.554(4)	2.551(8)	2.562(9)	2.53(2)	2.516(7)	2.513(5)
d(Nb-N) [Å] ►	2.265	2.25(2)	2.27(2)	2.25(1)	2.22(2)	2.18(2)	2.16(4)	2.20(2)	2.20(1)

neutrale Spezies wie $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4]$ (16 CBE) und $[Nb_6Cl_{15}(MeCN)_3]$ (15 CBE), aber auch geladene Spezies wie $[Nb_6Cl_{13}(MeCN)_5]^+$ (16 CBE) oder $[Nb_6Cl_{16}(MeCN)_2]^-$ (15 CBE) in Frage. Die Beugungsbilder aller Kristalle weisen keine Überstrukturreflexe auf. In Tab. 10 sind die gemittelten Bindungslängen der Verbindungen **129a-g**, sowie die der Verbindungen $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 2\,MeCN$ (**72**) und $[Nb_6Cl_{15}(i\text{-}PrCN)_3]$ (**128**) dargestellt. Wie bereits in 3.4.2.1.2 erläutert, führt eine Ein-Elektronen-Oxidation zur Vergrößerung der Nb-Nb-Bindungslänge und zur Verkleinerung der Nb-Ligand-Bindungslängen. Dieser zu erwartende Trend ist in Tab. 10 durch Pfeile hinter den entsprechenden Bindungen angedeutet. Die Bindungen in **129a-g**, die von diesem Trend abweichen, sind als rote Zellen dargestellt. Zusätzlich sind in Abb. 186 bis Abb. 189 (im Anhang, S. 217) alle kristallografisch bestimmten Bindungen mit ihrem Standardfehler aufgeführt. Man erkennt, dass die stetige Zunahme der Nb-Nb-Bindungslängen von *R*CN = 4 bis 3, mit Ausnahme von Verbindung **129g**, tatsächlich erfolgt. Auch die Abnahme der Mittelwerte der Nb-Cl^i-Bindungen kann in der erwarteten Reihenfolge beobachtet werden. Berücksichtigt man die einzelnen Bindungen mit ihren Fehlerwerten, ergibt sich besonders für **129a** und **129f** ein relativ großer Bereich für die Nb-Cl^i-Bindungen. Mit einzelnen Ausreißern folgen auch die Werte der Nb-Cl^a- und Nb-N-Bindungen dem erwarteten Trend, jedoch sind die Fehler der einzelnen Bindungen hier deutlich größer. Unter Berücksichtigung dieser Fehler kommt es in den Verbindungen **129a-g** zu einer Überlagerung der Bindungsbereiche, wodurch es nicht möglich ist, eindeutig zu bestimmen, ob die Trends tatsächlich eingehalten werden. Es wird vermutet, dass die Kristallisation von **129a-g** aufgrund der Bildung einer sehr dichten Packung und unter Ausbildung von starken Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den elektropositiven C^{Nitril}-Atomen und den elektronegativen Cl-Atomen erfolgt. Eine ähnliche Situation wurde bereits bei den anderen Nitril-koordinierten Cluster-Verbindungen beobachtet (siehe 3.1.2.2.10, 3.1.2.2.16 und 3.4.2.1.1). Die Verbindungen **129a-g** weisen mit Werten von 760 $Å^3$ in **129e** bis 769 $Å^3$ in **129a** die mit Abstand kleinsten Volumen/Cluster-Verhältnisse (V/C) aller hier vorgestellten Verbindungen auf, was auf eine dichte Kristallpackung schließen lässt. Diese V/C-Verhältnisse sind jedoch auch auf die Abwesenheit co-kristalliner Lösungsmittel-Moleküle und die relativ kleinen Liganden zurückzuführen. Die Cluster-Einheiten ordnen sich im Festkörper so an, dass sich eine dichte Packung mit vielen kurzen C^{Nitril}-Cl-Kontakten zwischen benachbarten Cluster-Einheiten bildet. Die Abstände und Winkel stimmen gut mit den bereits beobachteten Werten bei Nitril-koordinierten Cluster-Verbindungen überein. Die Tatsache, dass sich die Verbindungen **129a-g** bei der Umsetzung mit verschiedenen Cluster-Präkursorn gebildet haben, lässt vermuten, dass es sich bei **129** um eine

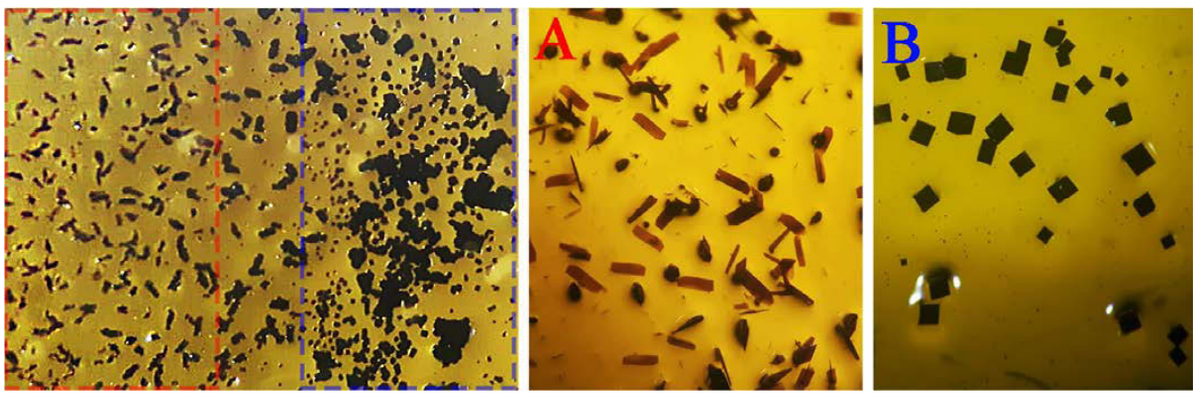


Abb. 153: Übergang der Kristallsorten (links) und Kristalle von 16-CBE-$[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 2$ MeCN (**72**) (mittig, A) und 15-CBE-$[Nb_6Cl_{14.76}(MeCN)_{3.24}]$ (**129e**) (rechts, B)

Verbindung mit hoher Gitterenergie handelt. Außerdem konnte beobachtet werden, dass sich die Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 2$ MeCN (**72**) nach wenigen Tagen in eine **129**-analoge Verbindung umwandelt. Die Kristalle von Verbindung **72** sind in Abb. 153 (mittig, **A**) dargestellt. Bei der Synthese von **72** kam es nach einigen Tagen zur Bildung einer neuen Cluster-Phase, die nachweislich in der Raumgruppe $R\bar{3}$ kristallisiert, und ähnliche Zellparameter wie die Verbindungen **129a-g** aufweist. Ein Bild dieser verschiedenen Kristallsorten im selben Reaktionsansatz ist in Abb. 153 (links) dargestellt, dabei sind die Bereiche der verschiedenen Kristallsorten farbig markiert. Zum Vergleich sind in Abb. 153 (rechts**,** **B**) Kristalle der Verbindung **129e** abgebildet. Es wird davon ausgegangen, dass die Kristallisation der rhomboedrischen Kristalle (blauer Bereich) initiiert wird, sobald eine bestimmte Konzentration von 15-CBE-Clustern in der Reaktionslösung vorliegt und ebenfalls in $R\bar{3}$ kristallisiert.[139] Durch weitere Untersuchungen z.B. mittels Schwingungs- und Festkörper-NMR-Spektroskopie könnten genauere Aussagen über das Vorliegen von 16-CBE- und 15-CBE-Clustereinheiten getroffen werden. Da der 15-CBE-Cluster-Kern paramagnetisch ist, könnten auch Elektronenspinresonanz-Messungen bei der Strukturaufklärung der Verbindungen helfen.

3.4.3 Vergleich und Auswertung

3.4.3.1 Allgemeine Bindungsdiskussion

Im Anhang (5.1.4.2) sind die gemittelten Bindungslängen der Cluster-Verbindungen **124**-**129** aufgeführt, in Tab. 11 werden die Bindungslängen mit den Neutralcluster-Verbindungen **9**, **54** und **38** verglichen. Außerdem sind in Tab. 11 zu jeder Cluster-Einheit die Anzahl der Cluster-basierten Elektronen (CBE) angegeben, da diese einen großen Einfluss auf die Bindungssituation haben. Wie bereits bei den Cluster-Kation-Verbindungen diskutiert, kommt es auch bei den Cluster-Kationen der Verbindungen **124**-**127** nicht zur Verzerrung des Metallatomoktaeders, weshalb die Nb-Nb-Abstände gemittelt wurden. Sie stimmen gut miteinander und auch mit den gemittelten Nb-Nb-Abständen der Neutralcluster-Verbindungen **9**, **54** und **38** überein. Wie bei bereits literaturbekannten $[Nb_6Cl_{12}]$-Cluster-Verbindungen mit 16 CBE betragen die Nb-Nb-Abstände etwa 2.90 Å. Für die einfach-oxidierte Verbindung **128** mit 15 CBE ergibt sich ein Nb-Nb-Abstand von 2.96 Å, der ebenfalls gut mit Literaturwerten übereinstimmt.[246] Wie bereits in Kapitel 3.4.2.2.2 diskutiert, ist die Bindungslänge der oxidierten Acetonitril-koordinierten Verbindungen **129g** mit 2.944 Å etwas kürzer als in **128**. Das ebenfalls 15 Cluster-basierte Elektronen enthaltende Cluster-Anion von Verbindung **127** besitzt mit 2.989 Å deutlich größere Nb-Nb-Abstände. Diese Tatsache lässt sich auf den bereits erwähnten Matrix-Effekt (siehe 3.1.3.1.3.1) und den von Imoto eingeführten Terminal-Ligand-Effekt zurückführen.[120] Nach Imoto führt die Koordination von elektronegativen exo-Liganden dazu, dass die Niob-Atome partiell positiv geladen werden. Je stärker diese partielle Ladung ist, umso stärker kommt es zur Abstoßung zwischen den Niob-Atomen und damit zu größeren Nb-Nb-Bindungsabständen. Da die Cl-Liganden in **127** die Niob-Atome stärker polarisieren als die Nitril-Liganden in **128** ergibt sich in **127** der größere Nb-Nb-Abstand. Entsprechend dem Matrix-Effekt führt die Koordination der großen Cl-Liganden zu einer stärkeren sterischen Hinderung mit dem inneren Chlorido-Liganden der Clustereinheit, als es bei den kleineren Nitril-Liganden geschieht. Um dennoch den Nb-Cl-Gleichgewichtsabstand einzunehmen, müssen sich die Nb-Nb-Abstände der exo-Chlorid-koordinierten Niob-Atome stärker aufweiten, als es bei N-koordinierten Nb-Atomen der Fall ist. Betrachtet man die

Tab. 11: Gemittelte Bindungslängen der Verbindungen **124-129** und Vergleich mit Neutralclustern

Verbindung	**exo-Ligand *X*[a]**	**Nb-Nb [Å]**	**Nb-Cl[i] [Å]**	**Nb-*X*[a] [Å]**	**CBE**
$[Nb_6Cl_{12}(EtCN)_6][Nb_6Cl_{18}]$	EtCN (Kation)	2.908	2.454	2.268	16
· 2 EtCN (**124**)	Cl (Anion)	3.028	2.428	2.481	14
$[Nb_6Cl_{12}(PrCN)_6][Nb_6Cl_{18}]$	PrCN (Kation)	2.909	2.456	2.270	16
· 2 PrCN (**125**)	Cl (Anion)	3.035	2.430	2.483	14
$[Nb_6Cl_{12}(i\text{-}PrCN)_6][Nb_6Cl_{18}]$	*i*-PrCN (Kation)	2.910	2.443	2.454	16
· 2 *i*-PrCN (**126**)	Cl (Anion)	3.029	2.427	2.479	14
$[Nb_6Cl_{12}(Pyr)_6]_3[Nb_6Cl_{18}]_2$ (**127**)	Pyr (Kation)	2.918	2.454	2.345	16
	Pyr (Kation)	2.927	2.455	2.356	16
	Cl (Anion)	2.989	2.445	2.517	15
$[Nb_6Cl_{15}(i\text{-}PrCN)_3]$ (**128**)	*i*-PrCN/Cl	2.960	2.443	2.200/2.513	15
$[Nb_6Cl_{14.87}(MeCN)_{3.13}]$ (**129g**)	MeCN/Cl	2.944	2.440	2.200/2.516	15
$[Nb_6Cl_{14}(i\text{-}PrCN)_4]$ · *i*-PrCN (**9**)	*i*-PrCN/Cl	2.936/2.897	2.4563	2.275/2.508	16
$[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4]$ · 2 MeCN (**54**)	MeCN/Cl	2.922/2.883	2.4485	2.265/2.5190	16
$[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}Me\text{-}Pyr)_4]$ (**38**)	3-Me-Pyr/Cl	2.945/2.917	2.4577	2.365/2.534	16

14-CBE-Cluster-Anionen der Verbindungen **124-126**, so sieht man, dass die weitere Oxidation zu noch größeren Nb-Nb-Abständen führt. Diese Tatsache lässt sich auf die Überführung des a_{2u}-Orbitals vom HOMO zum LUMO durch die Oxidation zurückführen. Wie bereits in der Einleitung erläutert, befindet sich das a_{2u}-Orbital von $[Nb_6Cl_{12}]$-Cluster-Verbindungen im nicht-bindenden Energiebereich und besitzt für Nb-Nb-Bindungen bindenden und für Nb-Cl-Bindungen antibindenden Charakter, weshalb die Oxidation vom 16- über den 15- zum 14-CBE-Cluster dazu führt, dass die Nb-Nb-Abstände zu- und die Nb-Cl-Abstände abnehmen. Man erkennt diesen Trend auch in Tab. 11, wenn man die Nb-Cl^i-Abstände der 16-CBE-Cluster-Kationen der Verbindungen **124-127** und die Nb-Cl^i-Abstände der 15- bzw. 14-CBE-Cluster-Anionen miteinander vergleicht. Die Nb-*L*-Bindungsabstände der Verbindungen **124-127** stimmen gut mit den Abständen in den Nitril- bzw. Pyridin-koordinierten Neutralcluster-Verbindungen **9**, **54** und **38** überein, die Nb-*L*-Abstände in der 15-CBE-Cluster-Verbindung **128** und in **129g** sind deutlich kürzer, was ebenfalls auf die Oxidation zurückzuführen ist. Auch die Nb-Cl^a-Bindungsabstände nehmen mit zunehmender Oxidation ab und liegen damit im erwarteten Bindungsbereich.

3.4.3.2 Intermolekulare Wechselwirkungen in Form von C^{Nitril}···Cl-Kontakten

Aufgrund der Abwesenheit von sauren Protonen und aromatischen Liganden konnten bei den Nitril-koordinierten Cluster-Verbindungen keine intermolekularen Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrücken oder π-Wechselwirkungen beobachtet werden. Bei der Analyse der Einkristallstrukturen fiel allerdings auf, dass die Anordnung der Cluster-Einheiten zueinander so erfolgte, dass sich relativ kurze C^{Nitril}···Cl-Kontakte ausbildeten (siehe Tab. 12). Solche Dipol-Dipol-Wechselwirkungen wurden bereits zwischen Nitrilen beobachtet,[250,290] in Metallcluster-Verbindungen wurde diese Art der intermolekularen Wechselwirkung bisher nicht diskutiert. Bei den Cluster-Paar-

Tab. 12: C^{Nitril}···N-Kontakte in den Verbindungen **124-126**, **128**, **129g** und den Neutralclustern **9** und **54**

Verbindung	C^{Nitril}···Cl	$d_{C(Nitril)\cdots Cl}$ [Å]	$<_{N\text{-}C\cdots Cl}$ [°]
$[Nb_6Cl_{12}(EtCN)_6][Nb_6Cl_{18}]$ · 2 EtCN (**124**)	C4···Cl9	3.51	86
	C7···Cl12	3.59	92
	C1···Cl10	3.33	96
$[Nb_6Cl_{12}(PrCN)_6][Nb_6Cl_{18}]$ · 2 PrCN (**125**)	C9···Cl13	3.52	91
	C5···Cl10	3.72	99
	C1···Cl8	3.70	109
	C1···Cl8	3.29	98
	C1···Cl14	3.69	91
$[Nb_6Cl_{12}(i\text{-}PrCN)_6][Nb_6Cl_{18}]$ · 2 *i*-PrCN (**126**)	C5···Cl13	3.64	91
	C1···Cl10	3.73	109
	C1···Cl10	3.37	98
$[Nb_6Cl_{15}(i\text{-}PrCN)_3]$ (**128**)	C1···Cl1	3.70	80
	C1···Cl2	3.90	114
$[Nb_6Cl_{14.87}(MeCN)_{3.13}]$ (**129g**)	C1···Cl3	3.60	99
	C1···Cl3	3.60	100
	C1···Cl1	3.65	103
	C1···Cl1	3.65	103
$[Nb_6Cl_{14}(i\text{-}PrCN)_4]$ · *i*-PrCN (**9**)	C5···Cl2	3.66	94
$[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4]$ · 2 MeCN (**54**)	C1···Cl3	3.56	101
	C1···Cl3	3.57	99
	C1···Cl2	3.52	103
	C3···Cl7	3.38	101

Verbindungen **124**-**126** ordneten sich die Kationen und Anionen so an, dass sich N-C-Cl-Winkel von annähernd 90° ergeben. Bei den Neutralcluster-Verbindungen kommt es vermehrt zu Winkeln von ungefähr 100°, was vermutlich auf die sterische Abstoßung mit den exo-Chlorido-Liganden zurückzuführen ist. In den Kapiteln 3.1.2.2.10, 3.1.2.2.16 und 3.4.2 wurden diese $C^{Nitril}\cdots Cl$-Wechselwirkungen für die entsprechenden Verbindungen ausführlich diskutiert.

3.5 Verbindungen mit Nb_6-Cluster-Anion (130-153)

3.5.1 Allgemeines

Im Laufe der letzten Jahrzehnte wurde eine ganze Reihe von Verbindungen mit Niobcluster-Anion synthetisiert und einkristallografisch analysiert. Die meisten dieser Verbindungen enthalten Metallkationen. Verbindungen mit protonierten organischen Kationen wurden kaum berichtet. Bisher sind lediglich die Strukturen der Verbindungen $(HPyr)_2[Nb_6Cl_{18}]$,[108–110] $(Ph_3AsOH)_2[Nb_6Cl_{18}]$[112] und $[(18\text{-K-}6)_2(H_5O_2)]_3[Nb_6Cl_{18}]$[150] bekannt. Im Jahr 2016 stellte der AK Köckerling eine Reihe neuer Verbindungen mit $[Nb_6Cl_{18}]^{2-}$-Anionen vor, dabei erfolgte die Synthese durch die Entwässerung und Oxidation des Cluster-Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit Thionylchlorid.[171] Auf eine ähnliche Weise konnten im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Verbindungen mit protonierten Kationen erhalten werden. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels werden Verbindungen mit Niobcluster-Anion und protonierten Azinium- (**130-136**) und Azolium-Kationen (**137-145**) vorgestellt, wobei näher auf die intermolekularen Wechselwirkungen, vor allem H-Brücken und π-Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion, eingegangen wird. Besonders interessant ist dabei die Struktur von $(HBTh)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**141**), da es hier zur Ausbildung von Chalkogenbrücken zwischen dem Benzothiazolium-Kation (HBTh) und dem Cluster-Anion und zu Chalkogen-Chalkogen-Wechselwirkungen zwischen den Kationen kommt. Der zweite Abschnitt ist in drei Teile aufgeteilt. Zunächst werden Verbindungen vorgestellt, in denen neben dem Cluster-Anion ungewöhnliche Kationen, die sich während der Reaktion gebildet haben, vorliegen (**146-149)**. Als zweites werden Folgeprodukte aus der Verbindung $[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2] \cdot$ DABCO (**84**) vorgestellt (**150** und **151)**. Bei den letzten beiden in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen kam es während der Reaktion zu einem Austausch der inneren Liganden durch Methanolat (**152** und **153)**. Da die meisten der in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen durch Zersetzungsreaktionen entstanden und innerhalb von Monaten kristallisierten, wird die Synthese nicht ausführlich diskutiert, die (vermuteten) Reaktionsgleichungen aller Verbindungen sind im Anhang (5.3) aufgeführt. Die Diskussion der intermolekularen Wechselwirkungen erfolgt hauptsächlich in Form von Abbildungen, dabei wird auf die Stellen in dieser Arbeit verwiesen, an denen die jeweilige Wechselwirkung bereits ausführlicher beschrieben wurde.

3.5.2 Verbindungen und Strukturen

3.5.2.1 Cluster-Verbindungen mit N-heterocyclischen Kationen

3.5.2.1.1 Verbindungen mit Azinium-Kation

$(HPyr)_3[Nb_6Cl_{18}] \cdot (HPyr)Cl \cdot 4$ Dxn (130), $(H_2Pyz_3)[Nb_6Cl_{18}]$ (131), $(HTzn)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (132) und $(HPz)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (133)

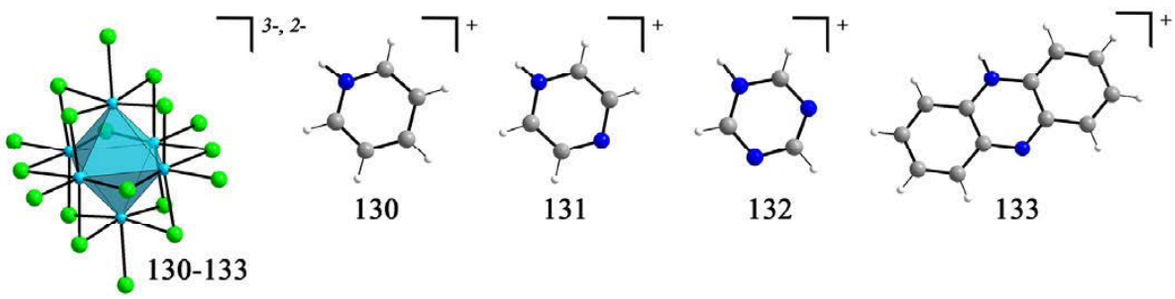


Abb. 154: Struktur des Cluster-Anions und der protonierten Kationen in den Verbindungen **130-133**

Die Verbindungen **130-133** bestehen aus $[Nb_6Cl_{18}]^{3-/2-}$-Anionen und Azolium-Kationen. Bei Verbindung **130** handelt es sich um ein Doppelsalz, neben einem 15-CBE-Cluster-Anion liegt ein weiteres unkoordiniertes Chlorid-Anion pro Formeleinheit vor. In den Verbindungen **131-133** handelt es sich um 14-CBE-Cluster-Anionen. Die Synthese der Verbindungen erfolgte auf unterschiedliche Arten. So wurden $(HPyr)_3[Nb_6Cl_{18}] \cdot (HPyr)Cl \cdot 4$ Dxn (**130**) bzw. $(H_2Pyz_3)[Nb_6Cl_{18}]$ (**131**) durch die Umsetzung von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit Pyridin und Dioxan bzw. Dichlormethan und Diethylether bei erhöhten Temperaturen und anschließender mehrmonatiger Lagerung bei Raumtemperatur erhalten. $(HTzn)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**132**) wurde bei der Entwässerung von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit Thionylchlorid durch Einbringen von 1,3,5-Triazin kristallisiert und $(HPz)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**133**) wurde durch die Entwässerung von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit Essigsäureanhydrid und Zusatz von Phenazin (Pz) generiert. Interessanterweise führt dieselbe Reaktion, die für die Synthesen der Verbindungen $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_4] \cdot 2.5\ CH_2Cl_2$ (**6**) und $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) verwendet wurde, in diesem Fall nicht zu einer Neutralcluster-Verbindung, sondern zu $(HPz)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**133**). Aufgrund der Untersuchungen zur sterischen Situation zwischen Cluster-Kern und Donor-Atom in 3.1.3.1.3 wird davon ausgegangen, dass eine Koordination des Phenazins an den Cluster aufgrund der Abstoßung zwischen den inneren Chlorido-Liganden des Cluster-Kerns und den CH-Gruppen an der 2. und 6. Aromatenposition der Phenylgruppen des Liganden räumlich nicht möglich ist. Die Reaktionsgleichungen der Synthesen der Verbindungen **130-133** sind im Syntheseteil (5.3) aufgeführt. Vergleicht man die Kationenumgebungen in Abb. 155, so erkennt man, dass in den vier Verbindungen unterschiedliche H-Brücken ausgebildet sind. In **130** bilden insgesamt vier Pyridinium-Kationen Wasserstoffbrücken zu dem unkoordinierten Chlorid-Anion aus (**1**), in **131** verbrücken zwei Protonen drei Pyrazin-Moleküle (**2**) so, dass das Kation mit H_2Pyz_3 beschrieben werden kann. In **132** dienen die co-kristallinen THF-Moleküle als Protonen-Akzeptoren (**6**) und in **133** bilden die sauren Protonen

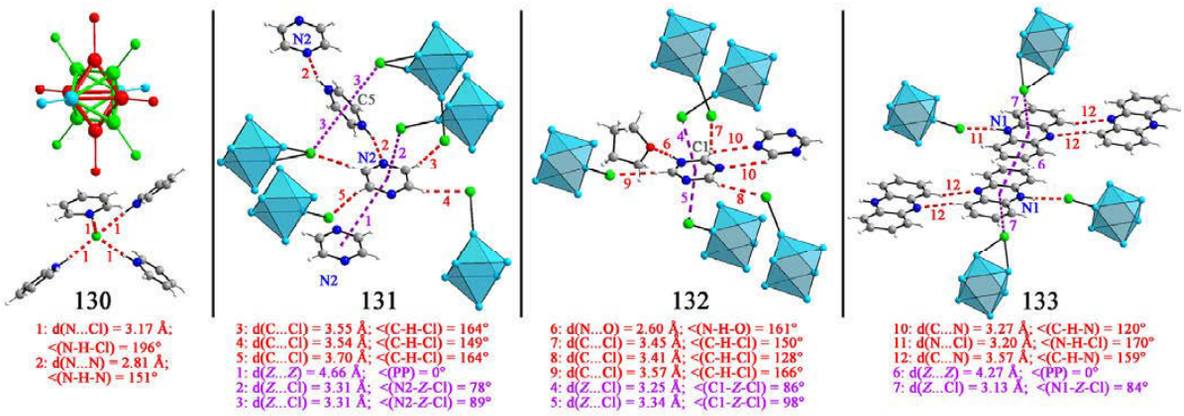


Abb. 155: Cluster-Anion-Fehlordnung in **130** und Kationenumgebungen der Azinium-haltigen Verbindungen **130**-**133**

Wasserstoffbrücken mit den exo-Chloriden der Cluster-Anionen (**11**). Zusätzlich zu diesen relativ starken Wasserstoffbrücken bilden sich in den Verbindungen **131** und **132** auch schwache C-H···Cl-Wasserstoffbrücken (**3**-**5** und **7**-**9**). Außerdem bilden sich in **132** und **133** C-H···N-Wasserstoffbrücken-Dimere (**10** und **11**), wie sie bereits in bei den neutralen Diazin-koordinierten Cluster-Verbindungen beobachtet wurden. In den Verbindungen **131**-**133** liegen π-Anion-Wechselwirkungen (**2**-**5** und **7**) zwischen den Kationen und den Anionen und in den Verbindungen **131** und **133** parallel-versetzte π-π-Wechselwirkungen (**1** und **6**, Abb. 155) vor. Diese intermolekularen Wechselwirkungen wurden ebenfalls bereits zwischen Diazin-koordinierten Cluster-Einheiten beobachtet (siehe 3.1.2.1.2 und 3.1.2.2.8). In **130** liegt ein auf zwei Lagen fehlgeordnetes Cluster-Anion vor (Abb. 155 links, Lage 1 in rot und Lage 2 in grün).

$(HPh\text{-}Pyr)_3[Nb_6Cl_{18}]$ · (HPh-Pyr)Cl (134), $(4,4'\text{-}H_2Bipyr_3)[Nb_6Cl_{18}]$ (135) und $(4,4'\text{-}H_2Bipyr)_2[Nb_6Cl_{18}]$ · 0.5 MeOH (136)

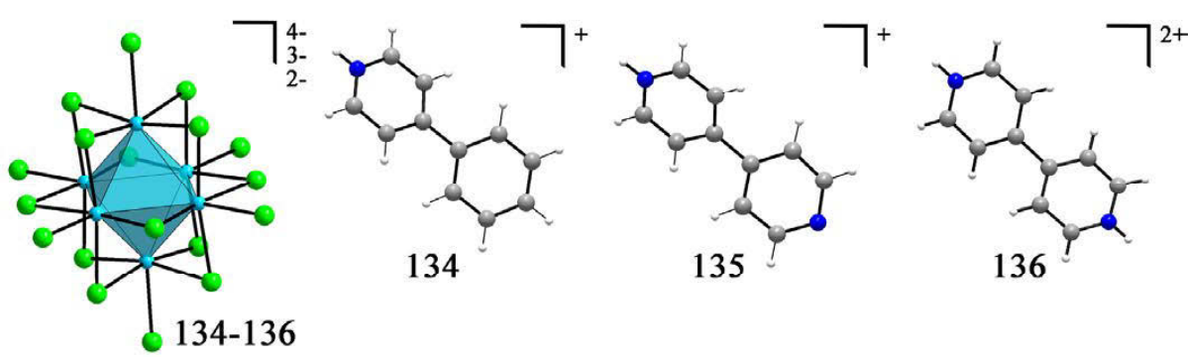


Abb. 156: Struktur des Cluster-Anions und der Cluster-Kationen der Verbindungen **134**-**136**

Anhand der Verbindungen **134**-**136** zeigt sich die Strukturvielfalt der Cluster-Verbindungen mit Azinium-Kationen, denn sowohl die Oxidationsstufen der Anionen als auch die Verbrückung der protonierten Kationen unterscheiden sich in den Verbindungen. Verbindung **134** besteht aus einem 15-CBE-$[Nb_6Cl_{18}]^{3-}$-Anion, einem unkoordinierten Chlorid-Anion und vier kristallografisch-unabhängigen 4-Phenyl-Pyridinium-Kationen und ähnelt damit dem Aufbau von Verbindung **130**. Die Verbindung $(4,4'\text{-}H_2Bipyr_3)[Nb_6Cl_{18}]$ (**135**) besteht aus einem zweifach-oxidierten

14-CBE-$[Nb_6Cl_{18}]^{2-}$-Anion und einem 4,4‘-H_2Bipyr_3-Kation, das aus drei 4,4-Bipyridin-Molekülen gebildet wird, welche durch zwei Protonen miteinander Wasserstoff-verbrückt sind. Dieser Aufbau ähnelt stark dem Kation in Verbindung **131**. Die Verbindung **136** ist wiederum aus einem nicht-oxidierten 16-CBE-$[Nb_6Cl_{18}]^{4-}$-Anion und einem zweifach-protonierten 4,4‘-Bipyridinium-Kation (4,4‘-H_2Bipyr) aufgebaut. Die Synthesen der drei Verbindungen unterscheiden sich sowohl hinsichtlich des verwendeten Präkursors und des Lösungsmittels. Verbindung **134** wurde aus der Umsetzung der Cluster-Paar-Verbindung $[Nb_6Cl_{12}(EtCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ EtCN (**124**) mit einer Mischung aus Propionitril und Essigsäureanhydrid im Verhältnis 8:1 unter Zugabe von 4-Phenyl-Pyridin erhalten. Geplant war die Synthese einer Cluster-Paar-Verbindung mit 4-Ph-Pyr-Liganden am Cluster-Kation, analog zu Verbindung **127**. Verbindung **135** wurde durch die Umsetzung der Präkursor-Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(MeOH)_4] \cdot 3$ MeOH mit 4,4‘-Bipyridin in THF erhalten. Dabei wurde das Reaktionsgefäß zunächst für mehrere Tage auf 70 °C erhitzt, die Bildung der Einkristalle erfolgte anschließend nach mehrwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur. Verbindung **136** wurde aus der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) mit 4,4‘-Bipyridin in Methanol nach mehreren Monaten Lagerung bei Raumtemperatur erhalten. In Abb. 157 sind die intermolekularen Wechselwirkungen in den Verbindungen **134-136** dargestellt. In **134** und **136** kommt es zur Bildung von N-H···Cl-Wasserstoffbrücken. Anders als in den bereits diskutierten Verbindungen **130** und **133** bilden sich hier mit Ausnahme von **1** gegabelte H-Brücken (**2**-**7** und **13**-**16**, Abb. 157). Aufgrund der unterschiedlichen Abstände bei den gegabelten Wasserstoffbrücken lassen sich die jeweiligen Haupt- und Nebenkomponenten der H-Brücken eindeutig zuordnen.[215] Zusätzlich findet man in **134** nahezu parallel-versetzte π-π-Wechselwirkungen zwischen zwei Kationen (**1** und **2**). In Verbindung **136** bildet jedes Cluster-Anion zwei π-Anion-Wechselwirkungen (**4**) zu den Kationen aus.[217] In Verbindung **135** erfolgt die Verbrückung der sauren Protonen, wie bereits in **131**, durch die Bildung von H_2Bipyr_3-Kationen (**8**). Diese Kationen sind über parallel-versetzte π-π-Wechselwirkungen (**3**) miteinander verbunden, wodurch sich im Festkörper die Anordnung der Kationen in Form vom Ketten ergibt. Ähnlich wie in **131** und **132** liegen auch in **135** schwache C-H···Cl-Wasserstoffbrücken (**9**-**12**) zwischen den Kationen und den Anionen vor. Vergleicht man die Dipolmomente der drei Kationen miteinander,

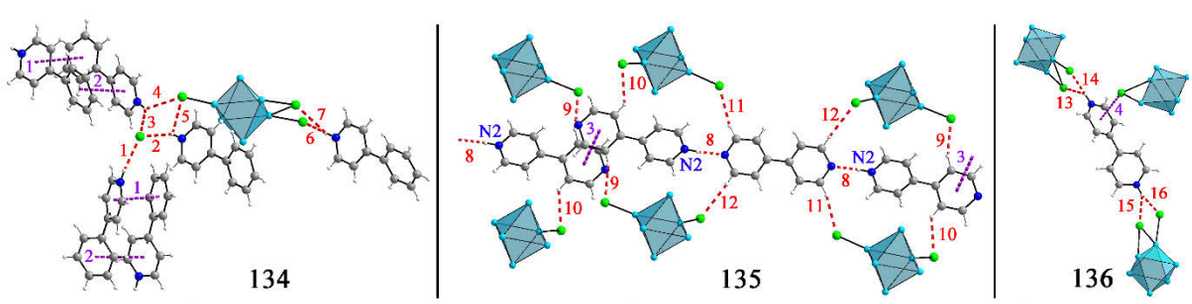


Abb. 157: Kationenumgebungen der Azinium-haltigen Verbindungen **134-136**

so lassen sich abnehmende Werte in der Reihenfolge HPh-Pyr (**134**) > H_2Bipyr_3 (**135**) > H_2Bipyr (**136**) vermuten, wodurch auch die Affinität zur Ausbildung von parallel-versetzten π-π-Wechselwirkungen in dieser Reihenfolge abnimmt. Tatsächlich findet man in **134**, in dem das Dipolmoment am größten ist, starke π-π-Wechselwirkungen mit einem Z-Z-Abstand von unter 4 Å (**1** und **2**). In **135**, in dem aufgrund der einfachen Protonierung ein kleines Dipolmoment zu erwarten ist, liegen schwache π-π-WW mit einem Abstand von 4.29 Å (**3**) vor, während in **136**, in dem durch die zweifache Protonierung formal kein Dipolmoment vorliegt, keine parallel-versetzten π-π-WW beobachtet werden. Auch wenn diese Beobachtungen gut mit den Erwartungen übereinstimmen, muss bedacht werden, dass außer dem Dipolmoment noch weitere Faktoren relevant für die Ausbildung solcher intermolekularer Wechselwirkungen sind. So ist in Verbindung **134** die Anzahl an Kationen viel größer als bei den beiden anderen Verbindungen, wodurch es sterisch leichter ist π-π-WW auszubilden. Die Festkörperstruktur von Verbindung **136** ist interessant, da dort Ketten der Form ···$[Nb_6Cl_{18}]$···H-Bipyr-H···$[Nb_6Cl_{18}]$··· vorliegen. Es sind bereits Verbindungen mit H_2Bipyr-Kation und $[MCl_4]^{2-}$-Anionen (M = Übergangsmetall) bekannt, die auf dieselbe Weise über gegabelte Wasserstoffbrücken eindimensional verbunden sind.[291] In einer Veröffentlichung von 2007 wird beschrieben, wie beim Erhitzen dieser Verbindungen zwei äquivalente HCl entweichen und sich aus der wasserstoffverbrückten Verbindung eine Koordinationsverbindung der Form -[MCl_{18}]-Bipyr-[MCl_{18}]- bildet.[292]

3.5.2.1.2 Verbindungen mit Azolium-Kation

$(H_2Im)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (137), $(H_2Tz)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (138) und $(H_2Tez)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (139)

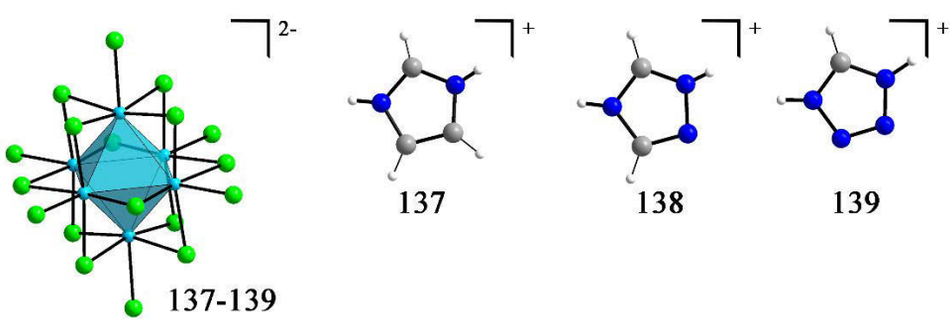


Abb. 158: Struktur des Cluster-Anions und der Cluster-Kationen der Verbindungen **137-139**

Die Verbindungen **137-139** bestehen aus 14-CBE-$[Nb_6Cl_{18}]^{2-}$-Anionen und den einfach protonierten Kationen Imidazolium$^+$ (**137**), 1,2,4-Triazolium$^+$ (**138**) und Tetrazolium$^+$ (**139**). Die Synthese aller drei Verbindungen erfolgte analog zu **132** durch die Entwässerung von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit Thionylchlorid unter Zugabe des entsprechenden Azols. Als co-Solvens wurde THF verwendet. Dabei wurde das Thionylchlorid/THF-Verhältnis so eingestellt, dass die Reaktions- und Kristallisationsgeschwindigkeit optimiert war. Da THF, wie bereits in Verbindung **132** diskutiert, zur Ausbildung von H-Brücken befähigt ist, sind für die Kristallisation von **137-139** mindestens

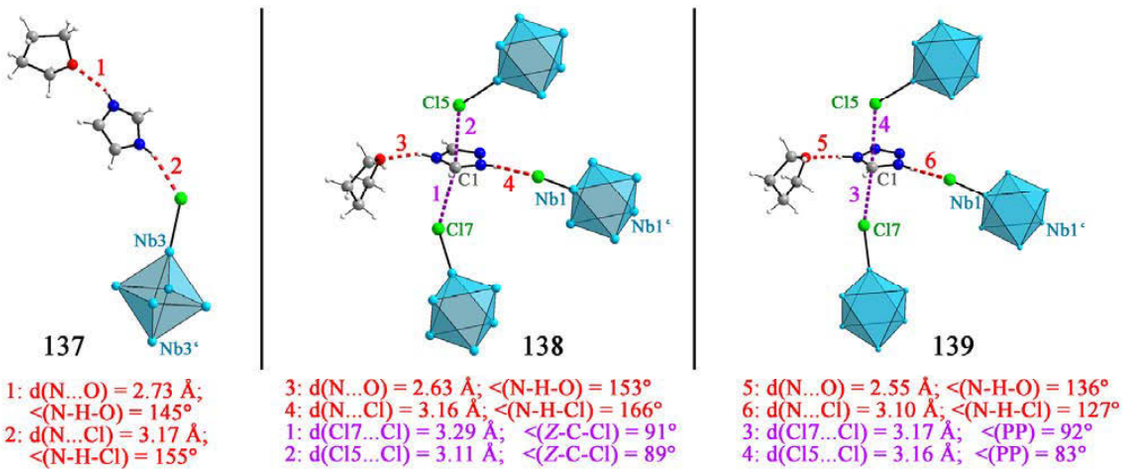


Abb. 159: Kationenumgebungen der Azinium-haltigen Verbindungen **137**-**139**

stöchiometrische Mengen THF notwendig. Verbindung **137** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem, **138** und **139** kristallisieren triklin und sind isotyp zueinander. Die Verbrückung der beiden sauren Protonen der Kationen erfolgt in allen drei Verbindungen auf dieselbe Weise (siehe Abb. 159). Wie bereits erwähnt, bildet sich eine Wasserstoffbrücke zwischen dem Kation und dem co-kristallinen THF-Molekül (**1**, **3** und **5**), das zweite saure Proton wird über eine Wasserstoffbrücke mit einem exo-Chlorid des Cluster-Anions verbrückt (**2**, **4** und **6**). Die auftretenden Wasserstoffbrücken werden von **137** über **138** zu **139** stärker, was auf den zunehmenden basischen Charakter des Azols zurückzuführen ist. Da alle Cluster-Anionen zentrosymmetrisch sind, ist jede $[Nb_6Cl_{18}]$-Einheit mit zwei Kationen verbunden. Im Festkörper führt das zur Anordnung von eindimensional-wasserstoffverbrückten Aggregaten der Form THF···H-Azol-H···$[Nb_6Cl_{18}]$···H-Azol-H···THF. Zusätzlich ordnen sich die benachbarten Niobcluster-Anionen in den Verbindungen **138** und **139** so an, dass sich relativ kurze Abstände und Winkel von annähernd 90° zwischen den exo-Chloriden der Cluster-Einheiten und dem Ringkohlenstoff-Atom des Kations ergeben (siehe Abb. 159, **1**-**4**). Interessant ist, dass dadurch in **138** und **139** alle drei Symmetrie-unabhängigen exo-Chlorido-Liganden intermolekulare Wechselwirkungen mit dem Kation bilden. Da die Abstände **1**-**4** deutlich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von C und Cl (3.45 Å) sind,[221] kann von relativ starken π-Anion-Wechselwirkungen ausgegangen werden.[217] Diese sind etwas kürzer und damit stärker als die Wechselwirkungen in den Azinium-haltigen Verbindungen **131** und **132** und ähnlich lang wie in **133**. Verglichen mit den π-Lone-Pair-Wechselwirkungen (siehe 3.1.2.2.8 und 3.1.2.2.16) sind die hier auftretenden Aromaten-Cl-Abstände aufgrund der Ladungen der beteiligten Teilchen deutlich kürzer.

$(H_2BIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (140) und $(HBTh)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (141)

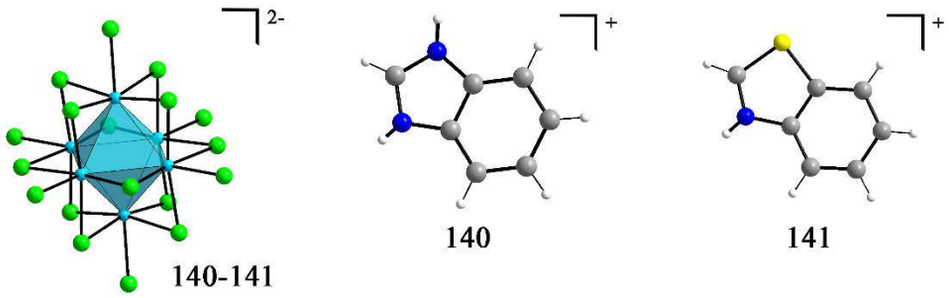


Abb. 160: Struktur des Cluster-Anions und der Cluster-Kationen der Verbindungen **140** und **141**

Die Verbindungen **140** und **141** bestehen aus den 14-CBE-$[Nb_6Cl_{18}]^{2-}$-Anionen und den einfach protonierten Kationen Benzimidazolium (**140**) und Benzothiazolium (**141**).[172] Die Synthese erfolgte ebenfalls durch die Entwässerung von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ in einem THF/$SOCl_2$-Gemisch unter Zugabe des jeweiligen Liganden. Obwohl sich die beiden Kationen in **140** und **141** strukturell sehr ähnlich sind, unterscheiden sich die intermolekularen Wechselwirkungen und damit die Anordnung der Ionen im Festkörper in beiden Verbindungen deutlich voneinander (siehe Abb. 161). In **140** liegen zwei kristallografisch unabhängige Kationen vor und das Cluster-Anion ist nicht zentrosymmetrisch. Anders als bei den Verbindungen **137-139** liegt kein co-kristallines THF vor, alle vier sauren Protonen bilden mit vier unterschiedlichen exo-Chlorido-Liganden Wasserstoffbrücken (**1**-**4**). Die Kationen ordnen sich so zwischen den Cluster-Anionen an, dass diese H-Brücken nahezu gleich stark sind. Beide Kationen bilden mit einem Symmetrie-äquivalenten Kation starke parallel-versetzte π-π-Wechselwirkungen aus (**1**-**2**). Das bedeutet, Kation A wechselwirkt mit Kation A‘ und Kation B wechselwirkt mit Kation B‘. In den sich ergebenden Hohlräumen zwischen den Kationenpaaren ordnen sich zwei weitere Anionen an (siehe Abb. 161, blass dargestellt), die π-Anion-WW mit Ringkohlenstoff-Atomen ausbilden (**3**-**4**). In der Verbindung $(HBTh)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**141**) wird das saure Proton, wie bereits in **132** und **137**-**139** beobachtet, durch eine Wasserstoffbrücke zu einem co-kristallinen THF-Molekül verbrückt (Abb. 161, **5**). Außerdem ordnen sich die Anionen so an, dass ein relativ kurzer, sehr gerichteter Kontakt zwischen den exo-Chlorido-Liganden und dem Schwefel-Atom des Kations entsteht (**1**). Wie bei

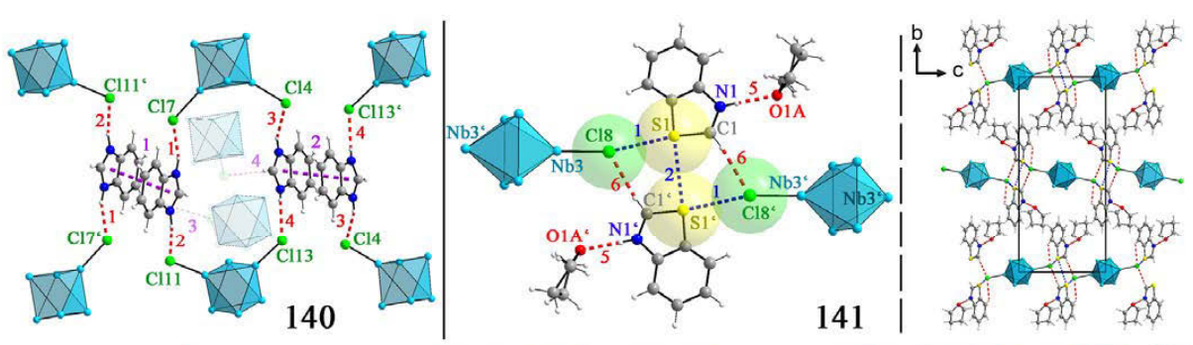


Abb. 161: Kationenumgebungen der Azinium-haltigen Verbindungen **140** und **141** und Packung von **141**

Verbindung **71** ist dieser S-Cl-Abstand mit 3.33 Å deutlich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien beider Atome (3.55 Å), weshalb davon ausgegangen wird, dass auch hier Chalkogenbrücken vorliegen.[229,237,240–242] Genau wie in der bereits vorgestellten Verbindung **71**, positionieren sich jeweils zwei Symmetrie-äquivalente Benzothiazolium-Kationen so, dass sich ein sehr kurzer S-S-Abstand ergibt. In Verbindung **141** ist dieser mit 3.425 Å deutlich kürzer als die Summe beider Atomradien (3.6 Å). Solche kurzen Kontakte zwischen äquivalenten Schwefel-Atomen wurden bisher nicht sehr häufig beobachtet und sind deshalb noch nicht sonderlich gut untersucht. Erst im Jahr 2002 wurde über dieses Verhalten zwischen äquivalenten Schwefel-Atomen erstmals berichtet und das Potential dieser Chalkogen-Chalkogen-Wechselwirkungen für die Bildung supramolekularer Nanoröhren entdeckt.[268,269] Im Laufe der Jahre entstanden weitere Publikation, vor allem vom AK Gleiter,[270,293–295] doch erst in jüngster Zeit erfährt dieses Thema auch große internationale Beachtung.[271,296–298] In Kapitel 3.1.3.2.4 wurde bereits ausführlich auf diese S···S-Wechselwirkungen eingegangen. Zusätzlich zur Ausbildung der Chalkogen-Brücken und der Chalkogen-Chalkogen-Wechselwirkungen ermöglicht die Anordnung der Kationen die Bildung von C-H···Cl-Wasserstoffbrücken zwischen dem H(C1) des Kations und dem Cl8 des Cluster-Anions (**6**). Das bedeutet in **141** bilden sich entlang der kristallografischen c-Achse Ketten, die durch Wasserstoffbrücken, Chalkogenbrücken und Chalkogen-Chalkogen-Wechselwirkungen gebildet werden (siehe Abb. 161 - rechts). In Richtung der a- und b-Achsen kommt es zu keiner dieser Wechselwirkungen.

$(Ph_3H_2Im)_4[Nb_6Cl_{18}] \cdot 5.13\ CH_2Cl_2$ (142), $(Ph_3H_2Im)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ EtOH$ (143), und $(2,2'\text{-}H_3BiIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (144)

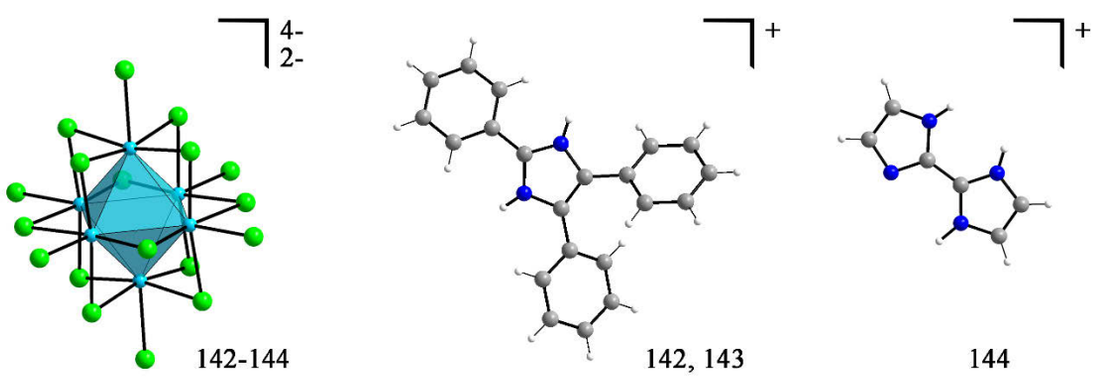


Abb. 162: Struktur des Cluster-Anions und der Cluster-Kationen der Verbindungen **142-144**

Die Verbindungen **142** und **143** bestehen aus den einfach positiv geladenen Triphenylimidazolium-Kationen und $[Nb_6Cl_{18}]^{4-/2-}$-Anionen, dabei liegt in **142** das unoxidierte 16-CBE-Cluster-Anion mit vier negativen Ladungen und in **143** das zweifach oxidierte 14-CBE-Anion mit zwei negativen Ladungen vor. In Verbindung **144** liegt ebenfalls das 14-CBE-Anion neben 2,2'-Bi-Imidazolium-Kationen vor. Die vermuteten Reaktionsgleichungen sind im Anhang (5.3) aufgeführt. In allen drei Verbindungen liegen ausgedehnte Wasserstoffbrücken-Netzwerke zwischen den Kationen und den Anionen vor, in Verbindung **142** werden alle vier Symmetrie-unabhängigen Protonen über die drei exo-Chlorido-Liganden des Anions verbrückt (siehe Abb. 163, **1**-**4**). Dabei bildet das Cl4 eine gegabelte

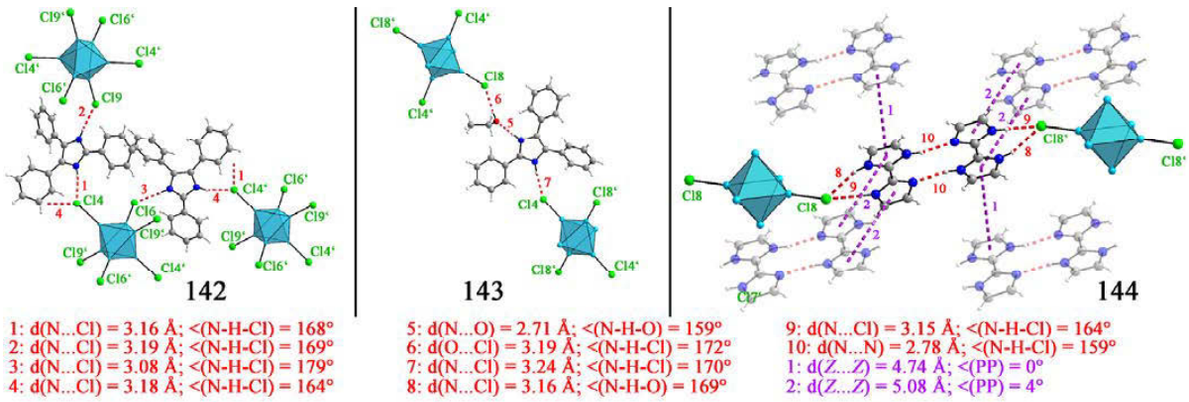


Abb. 163: Kationenumgebungen der Azinium-haltigen Verbindungen **142-144**

Wasserstoffbrücke zu den Protonen beider Symm.-unab. Kationen aus (**1** und **4**). In **143** liegt nur ein Symm.-unab. Kation vor, eines der Protonen wird durch ein co-kristallines Ethanol-Molekül (**5**) und das zweite durch ein exo-Chlorid verbrückt (**7**). Das Proton des co-kristallinen Ethanol-Moleküls bildet eine Wasserstoffbrücke mit einem anderen exo-Chlorid (**6**), wodurch es zur Vernetzung der Cluster-Anionen kommt. Somit liegt sowohl in Verbindung **142** als auch in **143** ein dreidimensionales Wasserstoffbrücken-Netzwerk vor. Anders verhält es sich in Verbindung **144**, dort bilden sich Kationen-Dimere, die über je zwei äquivalente Wasserstoffbrücken verbrückt sind (**10**). Die anderen beiden Protonen werden über Wasserstoffbrücken mit einem exo-Chlorid des Cluster-Anions verbrückt (**8** und **9**). Dadurch ergeben sich Wasserstoff-verbrückte Ketten entlang der horizontalen Bildebene (Abb. 163 - rechts). Außerdem bildet jedes Kationen-Dimer in Verbindung **144** sechs π-π-Wechselwirkungen zu insgesamt vier anderen Kationen-Dimeren aus (**1** und **2**).

(2,2'-H_3BiIm)[$Nb_6Cl_{16}(MeOH)_2$] · (2,2'-H_3BiIm)Cl · 2 MeOH (145)

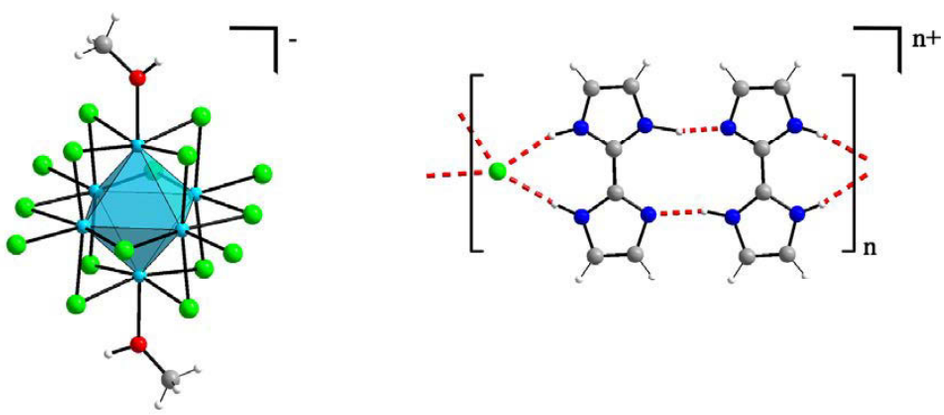


Abb. 164: Struktur des Cluster-Anions und der 1,1-Bi-Imidazolium-Chlorid-Ketten in **145**

Die Verbindung **145** enthält das bisher unbekannte 15-CBE-[$Nb_6Cl_{16}(MeOH)_2$]$^-$-Cluster-Anion. Als Kationen liegen, wie bereits in **144**, Wasserstoff-verbrückte 2,2'-Bi-Imidazol-Dimere vor, die durch ein unkoordiniertes Chlorid-Anion zu Ketten H-verbrückt sind. Außerdem enthält die Verbindung zwei co-kristalline Methanol-Moleküle, wodurch sich die Formel (2,2'-H_3BiIm)[$Nb_6Cl_{16}(MeOH)_2$] · (2,2'-H_3BiIm)Cl · 2 MeOH ergibt. Die sauren Protonen der

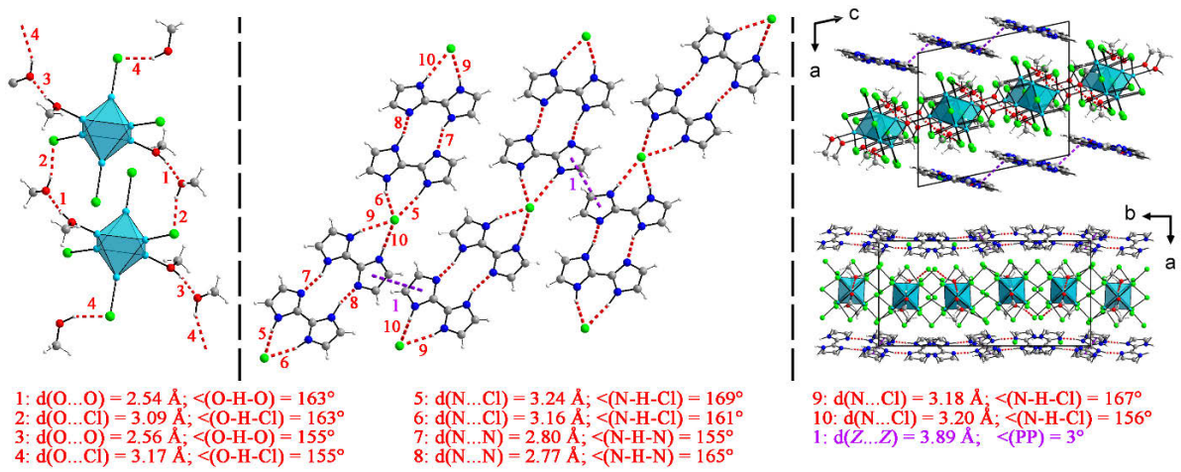


Abb. 165: Anionen- und Kationenumgebung und Packung von Verbindung **145**

Methanol-Liganden bilden Wasserstoffbrücken mit den co-kristallinen Methanol-Molekülen aus (siehe Abb. 165, **1** und **3**), die O-gebundenen Protonen der co-kristallinen MeOH-Moleküle wiederum verbrücken mit den exo-Chloriden des Clusters (**2** und **4**). Dadurch bilden sich anionische, wasserstoffverbrückte Cluster-Ketten entlang der kristallografischen c-Achse (siehe Abb. 165 - rechts). Entlang der b-Achse kommt es zu einer Aufreihung dieser Ketten. Die Kationen-Dimere werden durch zwei nicht äquivalente Wasserstoffbrücken (**7** und **8**) gebildet und über je zwei Wasserstoffbrücken (**5** und **6**, sowie **9** und **10**) mit dem unkoordinierten Chlorid-Anion verbrückt. Die sich dadurch ergebenden Kationen-Ketten breiten sich entlang der kristallografischen b-Achse aus und sind entlang der c-Achse durch nahezu ideale parallel-versetzte π-π-Wechselwirkungen (**1**) miteinander verbunden (siehe Abb. 165 - rechts), sodass man von einer Schichtstruktur sprechen kann.

3.5.2.2 Weitere Verbindungen mit Niobcluster-Anion

3.5.2.2.1 Verbindungen mit in-situ gebildeten Kationen

$(N_2CH_5)_4[Nb_6Cl_{18}] \cdot 4\ (N_2CH_5)Cl \cdot 1.46\ MeCN$ (146), $(N_2CH_5)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ (N_2CH_5)Cl$ (147), $(TAT)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 6\ CH_3NO$ (148) und $(ATPBN)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (149)

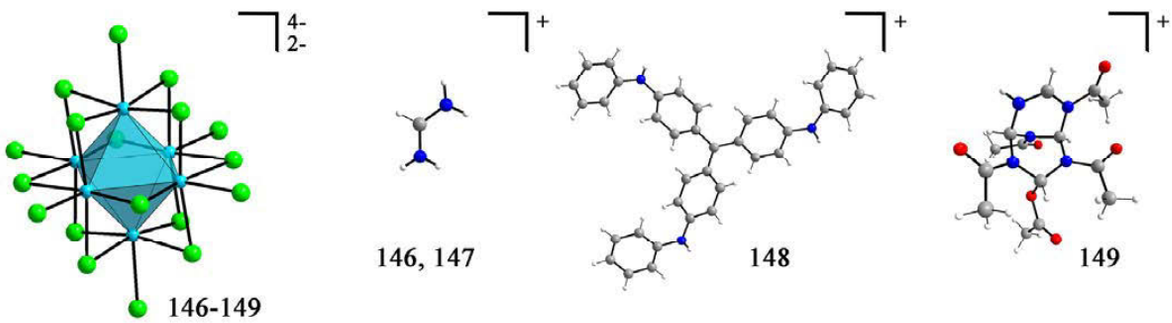


Abb. 166: Struktur des Cluster-Anions und der Kationen in den Verbindungen **146-149**

Die Verbindungen **146**, **147** und **149** wurden bei dem Versuch erhalten, eine Neutralcluster-Verbindung mit koordinierten 1,3,5-Triazin-Liganden zu generieren. Verbindung **146** besteht aus einem unoxidierten 16-CBE-$[Nb_6Cl_{18}]^{4-}$-Anion, die anderen drei Verbindungen enthalten das zweifach oxidierte 14-CBE-$[Nb_6Cl_{18}]^{2-}$-Anion. In den Verbindungen **146** und **147** liegen Formamidinium-Kationen vor, die sich bei der Zersetzung von 1,3,5-Triazin gebildet haben. Verbindung **146** enthält zusätzlich ein Chlorid-Anion, in **147** liegen zwei Symmetrie-unabhängige Kationen und zwei unkoordinierte Cl-Anionen vor. In Abb. 167 sind die Kationenumgebungen der Verbindungen **146-148** und die auftretenden Wasserstoffbrücken dargestellt. Die vier Protonen in **146** sind durch insgesamt sechs Wasserstoffbrücken verbrückt, dabei handelt es sich bei **2** und **3** bzw. **5** und **6** um gegabelte Wasserstoffbrücken, über die H-Brücken **1**, **3** und **4** ist das Kation mit dem Chlorid-Anion verbunden. In **147** kommt es nur zur Bildung einer gegabelten Wasserstoffbrücke (**9** und **10**), das Cl12-Anion bildet zwei Wasserstoffbrücken (**8** und **14**) und das Cl13-Anion bildet drei Wasserstoffbrücken (**10**, **12** und **13**) zu den Kationen aus. Außerdem ist eines der sauren Protonen (H2) in keine Wasserstoffbrücke

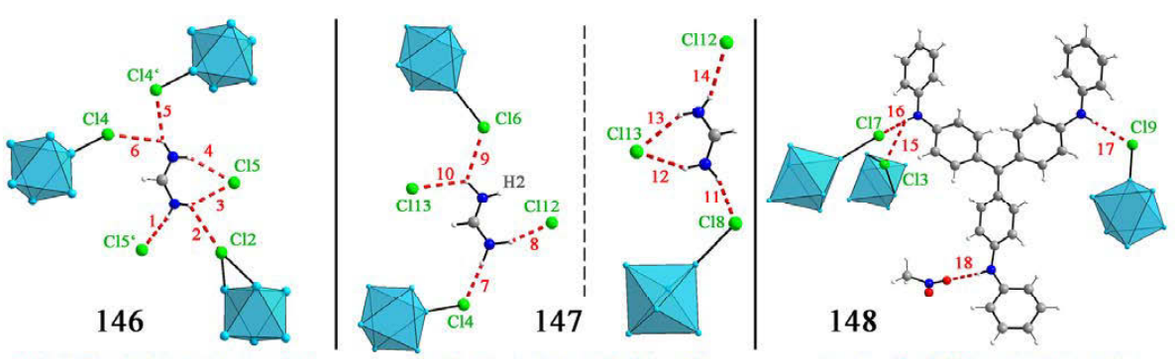


Abb. 167: Kationenumgebungen der Verbindungen **146-148**

involviert. Jedoch befindet sich im Abstand von 2.4 Å ein Symmetrie-erzeugtes H2‘-Atom. In einer von Steiner veröffentlichten Publikation wird auf solche abstoßenden H-H-Kontakte in Wasserstoffbrücken näher eingegangen.[215] In Verbindung **148** liegt ein 4,4',4"-Trianilino-Tritylium-Kation vor.[299] Es wird vermutet, dass das tertiäre Carbonium-Kohlenstoff aus der Zersetzung von Nitromethan stammt und sich das Kation anschließend durch die Deprotonierung von drei Diphenylamin-Molekülen gebildet hat. Alle sauren Protonen sind in Wasserstoffbrücken involviert. Dabei wird eine gegabelte Wasserstoffbrücke (**15** und **16**) zu zwei verschiedenen Niobcluster-Anionen gebildet, die beiden anderen H-Brücken werden mit einem weiteren Cluster-Anion (**17**) und einem Nitromethan-Molekül (**18**) verknüpft. Ein äußerst interessantes Kation liegt in Verbindung **149** vor (siehe Abb. 168 - links). Scheinbar kam es bei der Reaktion zu einer kovalenten Verbrückung zwischen einem Triazin-Molekül und einem Formamidin, was zur Bildung eines Pentaaza-bicyclo[3.3.1]-non-2-en-2-ium-Kations führte. Entweder im Vorlauf, währenddessen oder im Anschluss erfolgten insgesamt vier Acylierungen, eine Acetylierung und die Protonierung wodurch sich das (1*S*,5*R*,7*S*)-7-acetoxy-4,6,8,9-tetraacetyl-2,4,6,8,9-pentaaza-bicyclo[3.3.1]-non-2-en-2-ium-Kation (ATPBN-Kation) gebildet hat. Im Festkörper bilden sich Kationen-Dimere, die über die beiden Protonen per Wasserstoffbrücken verbunden sind (Abb. 168 - mittig). Da in den Kationen keine weiteren sauren Protonen vorliegen, kommt es zu keiner starken Wechselwirkung mit den Niobcluster-Anionen. Wie in Abb. 168 (rechts) dargestellt, befinden sich die $[Nb_6Cl_{18}]^{2-}$-Anionen isoliert zwischen den Kationen.

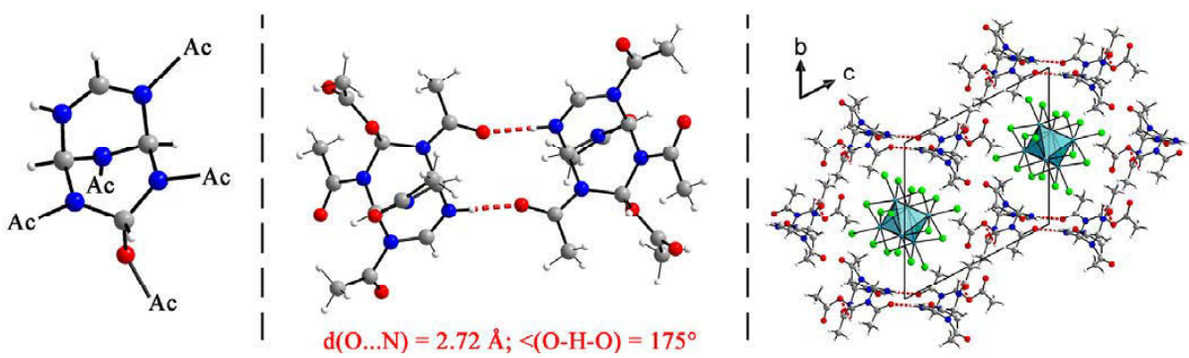


Abb. 168: Struktur des ATPBN-Kations und der H-verbrückten Kationen-Dimere, sowie die Elementarzelle von **149**

3.5.2.2.2 Folgeprodukte aus $[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2] \cdot DABCO$ (95)

$(Ph_4P)_2[Nb_6Cl_{15.17(2)}Br_{0.83(2)}(EtOH)_2] \cdot 2\ EtOH$ (150) und
$(H\text{-}DABCO)_4[Nb_6Cl_{12}(NCS)_6]$ (151)

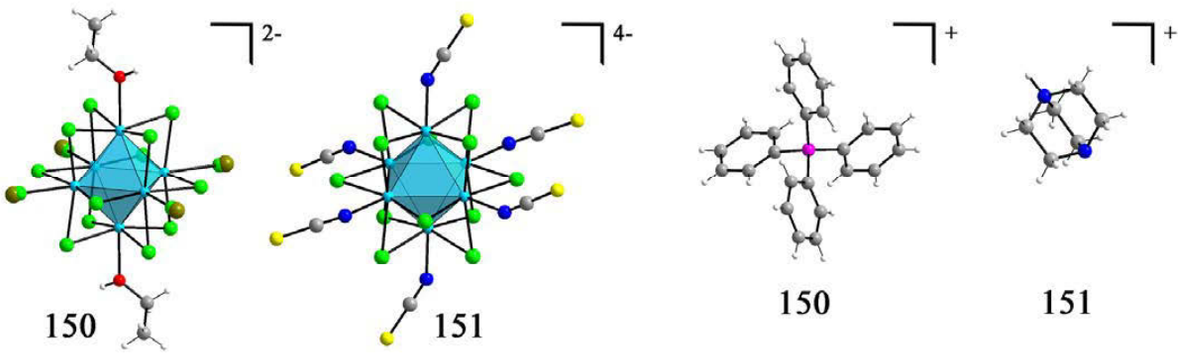


Abb. 169: Struktur der Cluster-Anionen und Kationen in den Verbindungen **150** und **151**

Die Verbindung **150** besteht aus einem ungewöhnlichen zweifach negativ geladenen 16-CBE-Cluster-Anion, das auf zwei exo-Positionen durch Ethanol-Liganden koordiniert und auf den anderen vier Positionen durch Cl- und Br-Liganden im Verhältnis 3.17/0.83 mischbesetzt ist. Abgesehen von der Oxidationsstufe ähnelt das Anion dem Cluster-Anion in **145.** Außerdem liegen in der Verbindung Tetraphenylphosphonium-Kationen und co-kristalline Ethanol-Moleküle vor. Die Synthese von **150** erfolgt durch die Umsetzung von **95** mit Ph_4PBr in Ethanol. Die zusätzlichen exo-Chlorido-Liganden stammen höchstwahrscheinlich aus vorher zersetzten Cluster-Einheiten. Im Reaktionsgefäß bildete sich neben den Kristallen von **150** auch gelber amorpher Feststoff. Verbindung **151** besteht aus dem bereits sehr gut untersuchten $[Nb_6Cl_{12}(NCS)_6]^{4-}$-Anion[133,135,139] und protonierten H-DABCO-Kationen. Für die Synthese der beiden Verbindungen wurde die bereits in Kapitel 3.2.2.2.1 vorgestellte Cluster-Verbindung $[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2] \cdot DABCO \cdot LM$ (**95**) verwendet. Verbindung **151** wurde bei der Umsetzung von **95** mit NH_4NCS, KNCS und einem Überschuss DABCO in Methanol erhalten, außerdem enthielt das Reaktionsgemisch einige Tropfen Essigsäureanhydrid. Wie bereits bei Verbindung **145** beobachtet, werden die Cluster-Anionen in **150** über Wasserstoffbrücken mit den co-kristallinen Ethanol-Molekülen (siehe Abb. 170, **1** und **2**) zu Ketten verknüpft. Im Festkörper ordnen sich die Ph_4P^+-Kationen zwischen den Anionen an (siehe Packungsbild links). In **151** bilden sich

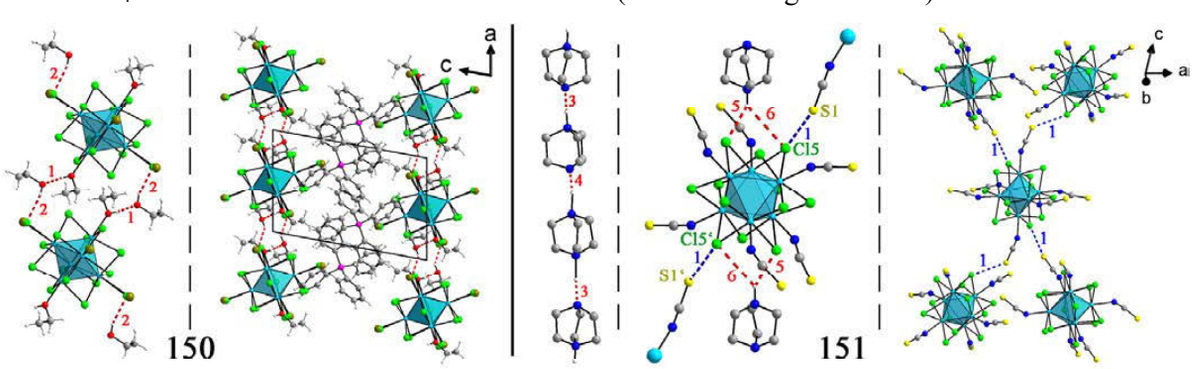


Abb. 170: Struktur der Anionketten und Packung von **150** und der Wasserstoffbrücken und S-Cl-Kontakte in **151**

Wasserstoff-verbrückte Kationenketten aus vier DABCO-Molekülen (**3** und **4**), die zwischen je zwei Cluster-Anionen liegen (**5** und **6**). Die vier Protonen sind statistisch auf die fünf Positionen verteilt. Zusätzlich zu diesen Wasserstoffbrücken findet man zwischen den S1-Atomen der NCS-Gruppe und den inneren Cl5-Liganden anderer Cluster-Anionen Abstände von 3.52 Å (**1**), die kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien (3.55 Å) beider Atomsorten sind. Wie in den anderen hier vorgestellten S-haltigen Cluster-Verbindungen (**71** und **141**) liegen auch hier Chalkogenbrücken vor. Der deutlich größere Abstand und der stark von 180° abweichende C-S-Cl-Winkel zeigen, dass die Wechselwirkung schwach ist.

3.5.2.2.3 Cluster-Verbindungen mit ausgetauschten inneren Liganden

$[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 3\ MeOH$ (152) und
$[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 0.3\ H_2O$ (153)

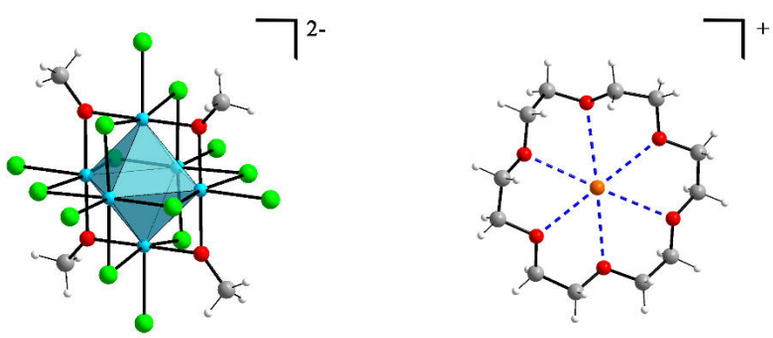
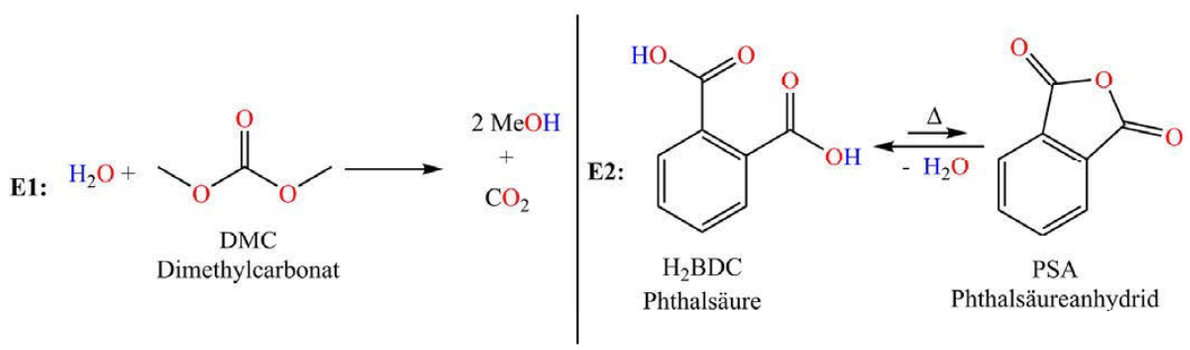


Abb. 171: Struktur des Anions und des komplexierten Kations in **152** und **153**

Die Verbindungen **152** und **153** ähneln sich hinsichtlich des Cluster-Anions und des komplexierten Kations, unterscheiden sich jedoch in der Art des co-kristallinen Lösungsmittels und in der Anordnung der Cluster-Anionen im Festkörper. Bei dem Anion handelt es sich um einen 14-CBE-Cluster-Kern der durch acht innere Chlorido-Liganden, vier innere Methanolato-Liganden und sechs äußere Chlorido-Liganden koordiniert ist. Bisher sind sehr wenige Verbindungen bekannt, in denen sich Methanolat-Liganden auf den inneren Positionen befinden.[58,59,144] Alle bereits bekannten endo-Methanolat-haltigen Cluster-Anionen enthalten ebenfalls 14 CBE. Bei dem Kation handelt es sich um ein durch 18-Krone-6-Ether koordiniertes Kalium-Kation. Die Synthese der Verbindungen ist interessant und stellt eine Verbesserung der bereits bekannten Route dar, weil auf getrocknete Edukte verzichtet werden kann.[59] Bei der Synthese von **152** wurde der Cluster-Präkursor $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ in einem Probenglas mit Kronenether (18-K-6) und dem Salz K_2BDC (Kaliumphthalat) in einer Mischung aus handelsüblichem Methanol, Acetonitril und dem Entwässerungsreagenz Dimethylcarbonat (DMC) im Volumenverhältnis 5:5:2 versetzt und auf 40 °C erhitzt. In den ersten Minuten wurde das Probenglas mehrmals geöffnet, damit das entstandene CO_2 entweichen konnte. Nachdem die Gasbildung aufgehört hatte, wurde das Probenglas für mehrere Tage auf 110 °C erhitzt. Die Synthese erfolgt in mehreren Schritten (siehe Schema 14), essenziell sind dabei die Entwässerung durch Dimethylcarbonat, wobei zwei Methanol-Moleküle und ein Kohlenstoffdioxid-Molekül entstehen (**E1**) und die thermische

Entwässerung von Phthalsäure zu Phthalsäureanhydrid (**E2**). Die Kombination beider Reaktionen führt zu einer irreversiblen Bildung von KOMe. Im ersten Schritt der Synthese wird das in den Lösungsmitteln vorliegende Wasser durch DMC zu Methanol und CO_2 zersetzt (**R1**). Anschließend bildet sich die Methanol-koordinierte Cluster-Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(MeOH)_4] \cdot 3$ MeOH (**R2**, einkristallografisch nachgewiesen). Eine ähnliche Reaktion wurde bereits mit der Entwässerungsreagenz Dimethoxypropan (DMP) beschrieben.[139] Der dritte Schritt besteht aus drei Gleichgewichts-Reaktionen, dabei kommt es zunächst zur Deprotonierung von MeOH durch das Kaliumphthalat, wodurch KOMe und Phthalsäure entstehen. Anschließend kommt es zur thermischen Entwässerung der Phthalsäure nach **E2**, gefolgt von der Zersetzung des entstandenen Wassers durch DMC nach **E1**. Die Gleichgewichte der Deprotonierung von Methanol und der thermischen Entwässerung liegen stark auf der Eduktseite, jedoch führt die Irreversibilität der dritten Reaktion (**E1**) zu einer vollständigen Umsetzung und zur Bildung von KOMe. Im letzten Schritt wird der MeOH-koordinierte Cluster zweifach oxidiert, vier Methanolato-Liganden besetzen die inneren und weitere vier Chlorido-Liganden die äußeren Positionen. Die vier Kalium-Ionen werden durch den Ether komplexiert und mit drei weiteren co-kristallinen Methanol-Molekülen kommt es zur Kristallisation der Verbindung $[K(18\text{-K-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 3$ MeOH (**152**). Die Synthese von Verbindung **153** erfolgte ohne Entwässerungsreagenz. Dabei wurde die Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(MeOH)_4] \cdot 3$ MeOH als Präkursor verwendet und mit dem Kronenether und Kaliumphthalat in trockenem Methanol umgesetzt. Nach dem Erhitzen und während einer mehrmonatigen Lagerung bei



R1: $H_2O + DMC \xrightarrow{E1} 2\ MeOH + CO_2$ (Entwässerung des Lösungsmittels und Kronenethers)

R2: $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 8\ DMC \longrightarrow [Nb_6Cl_{14}(MeOH)_4] \cdot 3\ MeOH + 9\ MeOH + 8\ CO_2$

R3: $K_2BDC + 2\ MeOH \rightleftharpoons H_2BDC + 2\ KOMe \underset{-2\ KOMe}{\overset{E2}{\rightleftharpoons}} PSA + H_2O \xrightarrow[+\ DMC]{E1,\ -\ PSA} 2\ MeOH + CO_2$

R4: $[Nb_6Cl_{14}(MeOH)_4] \cdot 3\ MeOH + 2\ 18\text{-K-}6 + 4\ KOMe \longrightarrow (K@18\text{-K-}6)_2[(Nb_6Cl_8(OMe)_4)Cl_6] + 7\ MeOH + 2\ KCl + 2\ e^-$

Gesamt: $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 10\ DMC + 2\ K_2BDC + 2\ 18\text{-K-}6 \longrightarrow (K@18\text{-K-}6)_2[(Nb_6Cl_8(OMe)_4)Cl_6] + 12\ MeOH + 10\ CO_2 + 2\ PSA + 2\ K^+ + 2\ e^-$

Schema 14: Synthesemechanismus von $[K(18\text{-K-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 3$ MeOH (**152**)

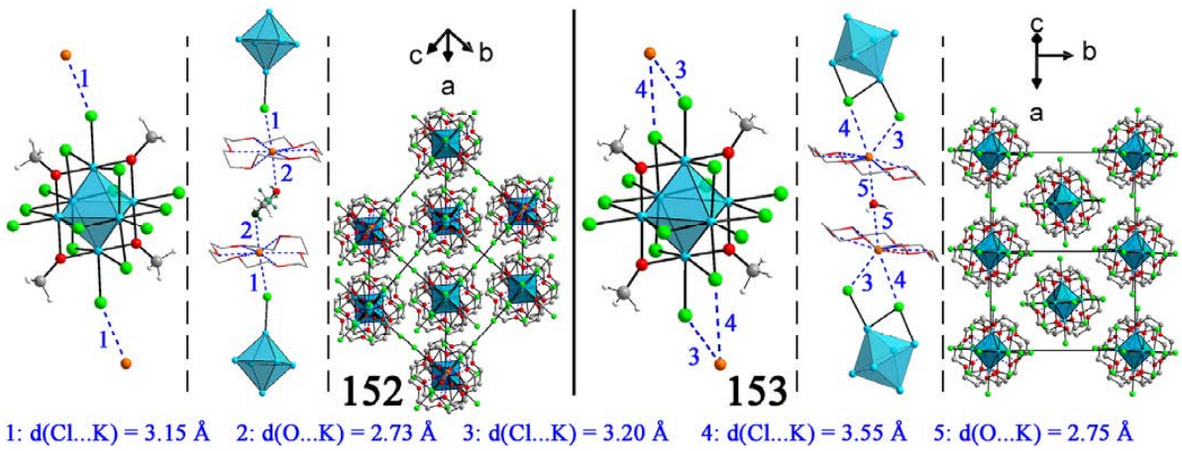


Abb. 172: Komplexierung des Kations in den Verbindungen **152** und **153**

Raumtemperatur erfolgte die Kristallisation von $[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 0.3\ H_2O$ (**153**). In Abb. 172 sind die Anionen- und Kationenumgebungen sowie das Packungsbild der beiden Verbindungen dargestellt. In Verbindung **152** erfolgt die Komplexierung der Kalium-Kationen durch ein exo-Chlorid (**1**), in **153** sind dabei zwei Chlorido-Liganden beteiligt (**3** und **4**). Zwischen den Kalium-Ionen in **152** liegen Methanol-Moleküle auf zwei Lagen, dabei wird jedes Kalium zu 50 % durch das Methanol-Sauerstoff-Atom komplexiert (**2**, Fehllagen in rot bzw. grün dargestellt). In Verbindung **153** liegt zwischen den Kalium-Ionen ein Wasser-Molekül, welches auf eine Besetzung von 30 % verfeinert wurde und beide Kalium-Ionen komplexiert (**5**). Im Festkörper ergeben sich bei beiden Verbindungen Anion-Kation-Stränge, wie sie bereits in ähnlichen Verbindungen beobachtet wurden.[58]

3.5.3 Vergleich und Auswertung

3.5.3.1 Intramolekulare Bindungssituation

Wie bereits bei den oxidierten Nitril-koordinierten Cluster-Verbindungen diskutiert, hat die Anzahl der Cluster-basierten Elektronen (CBE) einen direkten Einfluss auf die Bindungslängen in den Cluster-Anionen. Durch das Entfernen der Elektronen aus dem a_{2u}-Orbital kommt es zur Zunahme der Nb-Nb- und zur Abnahme der Nb-Cl-Bindungslängen. Dieser Trend lässt sich auch anhand der Verbindungen in Tab. 13 erkennen. Die gemittelte Nb-Nb-Bindungslänge der 16-CBE-Cluster-Anionen in **136**, **142** und **146** liegt bei etwa 2.93 Å und ist damit etwas länger als in den Neutralcluster-Verbindungen **9** und **54**, was mit dem Matrix- und dem Terminal-Ligand-Effekt begründet werden kann.[120,261] Die Nb-Nb-Abstände der 15-CBE-Cluster-Anionen in **130** und **134** liegen bei 2.99 Å und 2.98 Å, die der 14-CBE-Cluster-Anionen in den entsprechenden Verbindungen bei etwa 3.03 Å. Wie erwartet nehmen die Nb-Cl^i-Bindungslängen mit zunehmender Oxidation ab, so ergeben sich bei den Cluster-Anionen mit 16-CBE Distanzen von ungefähr 2.46 Å (etwas größer als in den Neutralcluster-Verbindungen **9** und **54**), in den 15-CBE-Cluster-Anionen 2.44-2.45 Å und bei den 14-CBE-Cluster-Anionen 2.43 Å. Ähnlich verhält es sich bei den Nb-Cl^a-Bindungen. Hier werden für 16-CBE-Anionen Distanzen von 2.56-2.57 Å, für 15-CBE-Anionen Distanzen von 2.52 Å und bei den 14-CBE-Anionen Nb-Cl^a-Bindungslängen von 2.49-2.50 Å gefunden.

Tab. 13: Gemittelte Bindungen ausgewählter Verbindungen mit Cluster-Anion und der Neutralcluster **9** und **54**

Verbindung	Nb-Nb [Å]	Nb-Cl^i [Å]	Nb-Cl^a [Å]	CBE
$(HPyr)_3[Nb_6Cl_{18}] \cdot (HPyr)Cl \cdot 4$ Dxn (**130**)	2.993	2.451	2.525	15
$(H_2Pyz_3)[Nb_6Cl_{18}]$ (**131**)	3.024	2.428	2.502	14
$(HTzn)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**132**)	3.031	2.431	2.488	14
$(HPh\text{-}Pyr)_3[Nb_6Cl_{18}] \cdot (HPh\text{-}Pyr)Cl$ (**134**)	2.983	2.442	2.520	15
$(4,4'\text{-}H_2Bipyr_3)[Nb_6Cl_{18}]$ (**135**)	3.031	2.428	2.487	14
$(4,4'\text{-}H_2Bipyr)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 0.5$ MeOH (**136**)	2.936	2.460	2.570	16
$(H_2Im)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**137**)	3.025	2.426	2.489	14
$(Ph_3H_2Im)_4[Nb_6Cl_{18}] \cdot 5.13\ CH_2Cl_2$ (**142**)	2.932	2.455	2.589	16
$(Ph_3H_2Im)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ EtOH (**143**)	3.023	2.427	2.492	14
$(N_2CH_5)_4[Nb_6Cl_{18}] \cdot 4\ (N_2CH_5)Cl \cdot 1.46$ MeCN (**146**)	2.933	2.459	2.558	16
$(N_2CH_5)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ (N_2CH_5)Cl$ (**147**)	3.027	2.434	2.504	14
$[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrCN})_4] \cdot i\text{-PrCN}$ (**9**)	2.936/2.897	2.456	2.508	16
$[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 2$ MeCN (**54**)	2.922/2.883	2.449	2.519	16

3.5.3.2 Wasserstoffbrückenbindungen

In Tab. 14 sind die H-Brücken einiger Verbindungen mit protoniertem Kation und Cluster-Anion mit entsprechenden Literaturwerten aufgeführt. Es zeigt sich, dass die Verbrückung des sauren Protons über drei verschiedene Akzeptorarten erfolgen kann. In den Azolium-haltigen Verbindungen bildet (neben dem Cluster-Anion) das co-kristalline Lösungsmittel Tetrahydrofuran den Akzeptor, in einigen Azinium-haltigen Verbindungen kommt es zur Bildung von H-verbrückten Kationketten und in anderen Verbindungen erfolgt die Verbrückung der sauren Protonen nur über Wasserstoffbrücken zu den

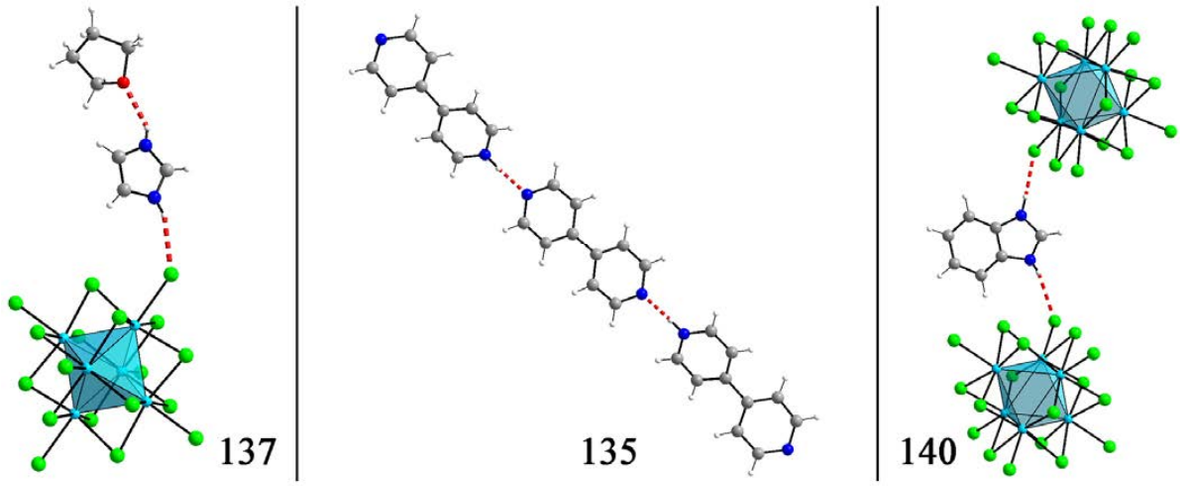


Abb. 173: Verschiedene Verbrückungsmöglichkeiten der sauren Protonen

Chlorido-Liganden des Cluster-Anions (siehe Abb. 173). Die D-A-Abstände sind zum Teil deutlich kürzer als in der Literatur angegeben, in einigen Verbindungen z.B. in **136** kommt es auch zur Bildung von gegabelten Wasserstoffbrücken, dabei ist ein Proton an mehrere Akzeptoren gebunden, was zu relativ kleinen D-H-A-Winkeln führt. Die meisten der Verbindungen mit protoniertem Kation enthalten zweifach negativ geladene Cluster-Anionen (14 CBE), es konnten jedoch auch einige Verbindungen mit vierfach negativ geladenen Cluster-Anionen (16 CBE) erhalten werden. Dabei fällt auf, dass das Kation aufgrund der größeren negativen Ladung bevorzugt mit dem Cluster-Anion H-Brücken bildet. So kommt es in der 14-CBE-Verbindung (4,4‘-H_2Bipyr$_3$)[Nb_6Cl_{18}] (**135**) zur Verbrückung der Protonen durch Kationen-Ketten (siehe Abb. 173, mittig), bei der 16-CBE-Verbindung

Tab. 14: Wasserstoffbrücken in verschiedenen Cluster-Anion-Verbindungen und Vergleich mit Literaturwerten

Verbindung	D-H···A	$d_{D\cdots A}$ [Å]	$<_{D\text{-}H\cdots A}$ [°]	CBE
(HTzn)$_2$[Nb_6Cl_{18}] · 2 THF (**132**)	N1—H1···O1i	2.597 (3)	161	14
(HPz)$_2$[Nb_6Cl_{18}] (**133**)	N1—H1···Cl3i	3.195 (2)	170	14
(4,4‘-H_2Bipyr$_3$)[Nb_6Cl_{18}] (**135**)	N2—H1···N3	2.661 (9)	176	14
(4,4‘-H_2Bipyr)$_2$[Nb_6Cl_{18}] · 0.5 MeOH (**136**)	N1—H1A···Cl4i	3.025 (4)	153	16
	N1—H1A···Cl9i	3.533 (4)	128	
	N2—H2B···Cl6ii	3.375 (4)	118	
	N2—H2B···Cl8iii	3.045 (4)	158	
(H_2Im)$_2$[Nb_6Cl_{18}] · 2 THF (**137**)	N1—H1A···O1i	2.730 (4)	145	14
	N1—H1A···Cl6ii	3.300 (4)	127	
	N2—H2A···Cl9iii	3.168 (4)	155	
(H_2BIm)$_2$[Nb_6Cl_{18}] (**140**)	N1—H1···Cl4	3.104 (3)	160	14
	N2—H2···Cl13	3.108 (3)	165	
	N3—H3···Cl7i	3.124 (3)	152	
	N4—H4···Cl11	3.089 (3)	170	
(Ph_3H_2Im)$_4$[Nb_6Cl_{18}] · 5.13 CH_2Cl_2 (**142**)	N1—H1A···Cl6	3.078 (3)	179	16
	N2—H2A···Cl4i	3.178 (3)	164	
	N3—H3A···Cl4	3.159 (3)	168	
	N4—H4A···Cl9ii	3.187 (4)	169	
(Ph_3H_2Im)$_2$[Nb_6Cl_{18}] · 2 EtOH (**143**)	O1—H1O···Cl8	3.193 (2)	159	14
	N1—H1N···Cl4i	3.238 (2)	170	
	N2—H2N···O1ii	2.705 (3)	172	
Literaturwert[223,230,234]	(C_{sp2},C_{sp2})N-H···Cl	3.181		
	(C_{sp2},C_{sp2})N-H···O	2.835		
	(C_{sp2},C_{sp2})N-H···N	2.849		
	(C_{sp2},C_{sp2})O-H···Cl	3.100		
	(C_{sp2},C_{sp2})N^+-H···N	2.741		
	(C_{sp2},C_{sp2}) N^+-H···Cl	3.095		
	(C_{sp2},C_{sp2})N^+-H···O	2.73		

(4,4'-H_2Bipyr)$_2$[Nb_6Cl_{18}] · 0.5 MeOH (**136**) dienen jedoch die Chlorido-Liganden des Cluster-Anions als Akzeptoren. Da sich die Gesamtenergie der Wasserstoffbrücke zum größten Teil aus dem elektrostatischen Energieanteil ergibt,[215] findet man bei der 16-CBE-Verbindung **142** auch deutlich stärkere N-H···Cl-Wasserstoffbrücken als bei der 14-CBE-Verbindung **143**. Es wurde bereits mehrfach berichtet, dass es bei der Reaktion von 16-CBE-Niobcluster-Verbindungen im sauren Milieu zur Zersetzung und Oxidation von Cluster-Einheiten kommt.[42,94,171] Auch in dieser Arbeit wurde dies beobachtet, dabei erfolgt in einigen Fällen eine Ein-Elektronen-Oxidation unter Bildung einer Verbindung mit 15-CBE-Cluster-Anionen, wie in **130** und **134** (siehe Tab. 13). Bei den meisten Reaktionen kam es jedoch zur zweifachen Oxidation der Cluster-Einheit unter Bildung einer Verbindung mit $[Nb_6Cl_{18}]^{2-}$-Anionen, wie bei den geladenen Cluster-Paar-Verbindungen in Kapitel 3.4.2.1. Es wird vermutet, dass die Oxidation der 16-CBE-Cluster-Einheit aufgrund der Ausbildung sehr starker H···Cl-Wasserstoffbrücken und der anschließenden Bildung von HCl unter Zersetzung der Cluster-Einheit erfolgt. Anschließend kommt es wahrscheinlich zu einer Reihe von Folgereaktionen, wie der ein- bzw. zweifachen Oxidation der Cluster-Einheit und der Bildung des $[Nb_6Cl_{18}]$-Anions, über deren Verlauf aber bisher sehr wenig bekannt ist. Als Beweis, dass die Zersetzung von Cluster-Einheiten oft mit der Oxidation von Cluster-Einheiten einhergeht, kann das Ausbilden von Doppelsalzen in den einfach-oxidierten Verbindungen **130** und **134** angesehen werden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit ist es die Umsetzung von neutralen Liganden (*L*) mit Verbindungen, die einen $[Nb_6Cl_{12}]$-Clusterkern enthalten, zu untersuchen und die verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten herauszuarbeiten. Dabei konnten 153 neue Cluster-Verbindungen synthetisiert und einkristallografisch analysiert werden. Bei den Verbindungen **1-91** handelt es sich um Neutralcluster-Verbindungen bestehend aus einer Cluster-Einheit der Formel $[Nb_6Cl_{14}L_4]$ (Kapitel 3.1), einzige Ausnahme ist dabei $[Nb_6Cl_{15}(H_2O)_3] \cdot 15$ *t*-BuOH (**14**). In Kapitel 3.2 werden die Verbindungen **92-95** mit $[Nb_6Cl_{12}L_4Y_2]$-Cluster-Einheiten vorgestellt, wobei es sich bei *Y* um die deprotonierte Form des Neutralliganden *L* handelt. In diesen Verbindungen kommt es zur Ausbildung von Intercluster-Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Cluster-Einheiten, was zu ausgedehnten Wasserstoffbrücken-Netzwerken führt. Die Verbindungen **96-123** in Kapitel 3.3 enthalten $[Nb_6Cl_{12}L_6]^{2+}$-Cluster-Kationen (Ausnahmen sind $[Nb_6Cl_{13}(HIm)_5]Cl \cdot LM$ (**102**) und $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_5(Im)](OAc) \cdot 2$ HIm $\cdot$ MeOH (**115**)), dabei bilden sich zwischen den Azol-Liganden *L*, der Cluster-Kationen und den jeweiligen Anionen (Cl-, weitere Mineralsäure-, Polyoxometallat-, Carboxylat-Anionen) ausgedehnte Wasserstoffbrücken-Netzwerke. In Kapitel 3.4 werden zwei verschiedene Arten oxidierter Nitril-koordinierter Cluster-Verbindungen vorgestellt. Dabei handelt es sich zum einen um die Verbindungen **124-126** mit geladenen Cluster-Paaren der Formel $[Nb_6Cl_{12}L_6][Nb_6Cl_{18}]$ und ein Folgeprodukt $[Nb_6Cl_{12}(Pyr)_6]_3[Nb_6Cl_{18}]_2$ (**127**). Zum anderen werden die einfach-oxidierte Neutralcluster-Verbindung $[Nb_6Cl_{15}(i\text{-}PrCN)_3]$ (**128**), sowie mehrere Verbindungen, die sich mit $[Nb_6Cl_{18-x}(MeCN)_x]$ $(3 < x < 4)$ (**129a-g**) beschreiben lassen, vorgestellt. Das letzte Kapitel (3.5) beschäftigt sich mit den Verbindungen **130-153**, in denen ein Niobcluster-Anion vorliegt. Die Verbindungen **130-144** enthalten ein protoniertes Kation, die Verbindungen können mit $(HL)_x[Nb_6Cl_{18}]$ $(x = 2 - 4)$ beschrieben werden. In den Verbindungen **145-153** liegen Kationen vor, die sich während der Reaktion gebildet haben und nicht als Bestandteil von Salzen der Reaktion zugefügt wurden. Des Weiteren werden Folgeprodukte bereits vorgestellter Verbindungen präsentiert. Im Rahmen dieser Arbeit konnten erstmals Verbindungen mit der seit über 100 Jahren bekannten und sehr häufig als Präkursor verwendeten Cluster-Einheit $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4]$ in **4** und **11-13** kristallisiert und deren Einkristallstruktur bestimmt werden. Außerdem konnten mit den Verbindungen **5** und **31** die ersten Nb_6-Cluster mit tris-heteroleptischer exo-Ligandensphäre vorgestellt werden. Bei der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(s\text{-Nic})_4] \cdot 1.23$ MeCN (**46**) handelt es sich um die erste Niobcluster-Verbindung mit koordinierten chiralen Liganden. Die Verbindungen **84** und **85** stellen die ersten Vertreter von Clustern dar, in denen neutrale Schwefel-Donor-Liganden koordiniert sind, **89** stellt den ersten Vertreter mit koordinierten Selen-Liganden dar. Mit den Verbindungen **90** und **91** konnten die ersten neutralen Cluster-Paar-Verbindungen vorgestellt werden. Bei den in Kapitel 3.3 diskutierten Verbindungen $[Nb_6Cl_{13}(HIm)_5]Cl \cdot LM$ (**102**) und $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_5(Im)](OAc) \cdot 2$ HIm $\cdot$ MeOH (**115**) handelt es sich um die ersten Vertreter des M_6X_{13}-Typs, mit insgesamt 13 koordinierten anionischen Liganden. Die Verbindungen **108-111** stellen die ersten Hybridverbindungen aus Metall-Cluster-Kationen und Polyoxometallat-Anionen dar, das $[Cr_3O_8(HIm)_4]^{2-}$-Anion in **108** wurde in der Literatur

bisher noch nicht beschrieben. Die in Kapitel 3.4 vorgestellten geladenen Cluster-Paar-Verbindungen **124**-**126** wurden für Niobcluster-Verbindungen bisher nicht berichtet.

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Analyse der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Cluster-Einheiten. Es zeigt sich, dass in den untersuchten Cluster-Verbindungen Wasserstoffbrücken und parallel-versetzten π-π-Wechselwirkungen eine große Bedeutung hinsichtlich der Cluster-Anordnung zukommt. Zusätzlich konnten eine ganze Reihe von intermolekularen Wechselwirkungen gefunden werden, die an Niobcluster-Verbindungen bisher noch nicht diskutiert wurden. So bilden sich zwischen den Cluster-Einheiten und den co-kristallinen Imidazol-Molekülen in der Verbindung **92** N-H···π-Wasserstoffbrücken, in **22** ordneten sich die Cluster-Einheiten unter Ausbildung von T-förmigen CH-π-Wechselwirkungen zueinander an. In vielen Diazin-koordinierten Cluster-Verbindungen liegen koorperative C-H···N-Wasserstoffbrücken und Lone-Pair-π-Wechselwirkungen vor, in **53** kommt es zur Bildung von Halogen-, in **22** und **71** zur Bildung von Chalkogen- und in **23** zur Ausbildung von Pnikogenbrücken. Außerdem existieren in den Verbindungen **71** und **141** S···S- und in **7** Cl···Cl-Wechselwirkungen. In Verbindungen mit koordinierten Nitril-Liganden sind Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen dem C^{Nitril}-Atom und dem Cl-Liganden benachbarter Cluster-Einheiten vorhanden.

Aufgrund der großen Anzahl neuer Neutralcluster-Verbindungen (Kapitel 3.1) wurde innerhalb dieser Arbeit der Einfluss des Neutralliganden *L* auf die intramolekulare Bindungssituation im Cluster diskutiert, dabei wurde besonderes Augenmerk auf die Nb-*L*-Bindung gelegt. Unter Berücksichtigung verschiedener sterischer, elektronischer und intermolekularer Faktoren wurde der Begriff der Liganden-Labilität diskutiert und ein Konzept für die Anforderungen an einen besonders geeigneten Niobcluster-Präkursor entwickelt. Anhand der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**), durch die in dieser Arbeit über 70 neue Verbindungen generiert werden konnten, wurden Kriterien für einen guten Präkursor abgeleitet und die Grenzen dieser Verbindung als Edukt aufgezeigt. Auf Grundlage dieser Grenzen konnten Anforderungen an eine noch besser geeignete Präkursor-Verbindung entwickelt und mit $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot LM$ (**8**) eine solche Verbindung vorgestellt werden. Die Verbindung **8** ermöglicht alle Folgereaktionen, die auch mit Präkursor **7** möglich sind, aber auch viele weitere, die über **7** nicht möglich sind. So war es mit **8** beispielsweise erstmals möglich Niobcluster-Verbindungen mit neutralen S- bzw. Se-Donor-Liganden darzustellen. Damit konnte in dieser Arbeit ein universeller Niobcluster-Präkursor für die Synthese von $[Nb_6Cl_{14}L_4]$-Verbindungen mit *L* = O-, N-, P-, S- und Se-Donor-Liganden vorgestellt werden, durch den bisher über 90 Folgereaktionen möglich waren. Damit ist es im Rahmen dieser Arbeit gelungen die relativ gute Präkursor-Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) durch die noch besser geeignete Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot LM$ (**8**) auszutauschen. Es zeigte sich, dass die Schwächung der Nb-*L*-Bindung relativ leicht durch die Vergrößerung der sterischen Hinderung zwischen *L* und dem Cluster-Kern und durch die Verringerung der Elektronendichte am Donor-Atom möglich ist. Daher wird vermutet, dass sich noch bessere Präkursor-Verbindungen mit den in Abb. 174 dargestellten Neutralliganden darstellen

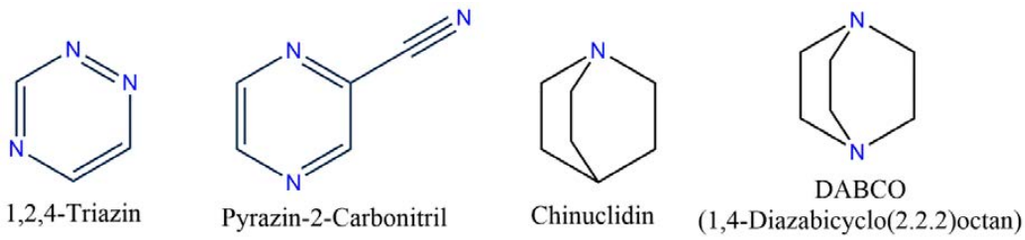


Abb. 174: Mögliche Neutralliganden zur Generierung sehr guter Präkursor-Verbindungen

lassen. Möglicherweise ist es mit Hilfe der dadurch entstehenden Präkursor-Verbindungen sogar möglich, neutrale As-Donor-Liganden an die Cluster-Einheit zu koordinieren. Sollten solche Umsetzungen gelingen, könnte auch die Koordination von Sb-, Bi- und Te-Donor-Liganden untersucht werden. Eine andere Möglichkeit der Darstellung noch besserer Präkursor-Verbindungen, stellt der Austausch der inneren Chlorido-Liganden durch Fluorido-Liganden dar. Untersuchungen zur Synthese von Verbindungen des Typs $[Nb_6Br_{12}Cl_2L_4]$ zeigten, dass aufgrund der größeren inneren Bromido-Liganden nur noch die Koordination von neutralen O-Donor-Liganden erreicht werden konnte.[300] Im Umkehrschluss deutet diese Tatsache darauf hin, dass durch Koordination kleinerer innerer Liganden (Fluorido-Liganden) eine geringere sterische Hinderung zwischen den Neutralliganden *L* und dem Cluster-Kern in Verbindungen des Typs $[Nb_6F_{12}Cl_2L_4]$ vorliegt, was zu einer größeren Anzahl möglicher Folgeverbindungen führt.

Außerdem konnte in dieser Arbeit auch gezeigt werden, dass sich die Verbindung $[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2] \cdot DABCO \cdot 1.66\ CH_2Cl_2$ (**95**) als Präkursor für die Synthese von Verbindungen mit Clusterkationen und Clusteranionen eignet (siehe 3.2.2.2.1). Die Verbindung ist sehr simpel zu synthetisieren, die Löslichkeit ist gut und die Folgereaktionen irreversibel, es ergeben sich jedoch Probleme bei der Kristallisation der Cluster-Produkte. Würde man eine geeignete Möglichkeit finden, die Kristallisation zu verbessern, so bildet **95** einen sehr guten Präkursor für die Synthese neuer Cluster-Kation-Anion-Verbindungen. Interessant wäre dann die Vernetzung von Clustereinheiten über mehrzähnige Carboxylat-Liganden, wie es bei den Metall-organischen-Gerüstverbindungen Anwendung findet.

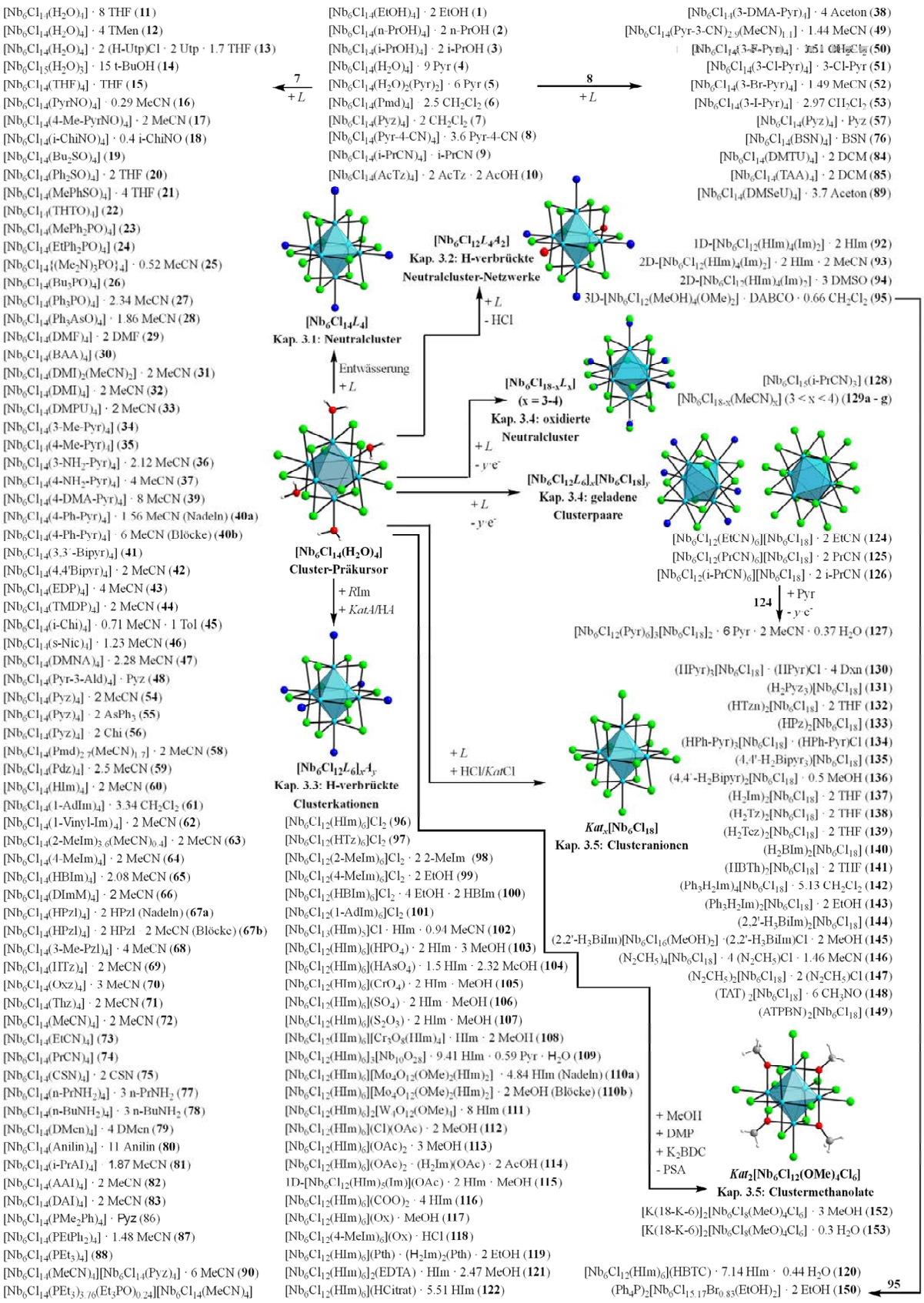


Abb. 175: Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen: Neutralliganden sind in blau und anionische Liganden in rot dargestellt, die Verbindungen **14**, **102**, **115** und **145** weichen von den übergeordneten Formeln ab

5 Anhang

5.1 Datenübersicht

5.1.1 Auflistung aller erstmals dargestellten Cluster-Verbindungen

Tab. 15: Übersicht aller Cluster-Verbindungen mit Verweis auf die Seitenzahlen für Diskussion, Synthese, kristallografische Daten und weitere Abbildungen

Nr.	Formel	Disk.	Syn.	Krist. D.	Abb.
1	$[Nb_6Cl_{14}(EtOH)_4] \cdot 2$ EtOH	S. 14	S. 234	S. 326	S. 484
2	$[Nb_6Cl_{14}(n\text{-PrOH})_4] \cdot 2$ *n*-PrOH	S. 14	S. 234	S. 327	S. 484
3	$[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrOH})_4] \cdot 2$ *i*-PrOH	S. 14	S. 235	S. 328	S. 485
4	$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 9$ Pyr	S. 14	S. 235	S. 329	S. 485
5	$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_2(Pyr)_2] \cdot 6$ Pyr	S. 14	S. 236	S. 330	S. 486
6	$[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_4] \cdot 2.5\ CH_2Cl_2$	S. 19	S. 236	S. 331	S. 486
7	$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2$ CH2Cl2	S. 19	S. 237	S. 332	S. 487
8	$[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 3.6$ Pyr-4-CN	S. 19	S. 238	S. 333	
9	$[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrCN})_4] \cdot i$-PrCN	S. 19	S. 239	S. 334	
10	$[Nb_6Cl_{14}(AcTz)_4] \cdot 2$ AcTz $\cdot 2$ AcOH	S. 19	S. 239	S. 335	
11	$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 8$ THF	S. 25	S. 239	S. 336	S. 488
12	$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4$ TMen	S. 25	S. 240	S. 337	S. 488
13	$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 2$ (HUtp)Cl $\cdot 2$ Utp $\cdot 1.7$ THF	S. 25	S. 241	S. 338	S. 489
14	$[Nb_6Cl_{15}(H_2O)_3] \cdot 15$ *t*-BuOH	S. 25	S. 241	S. 339	
15	$[Nb_6Cl_{14}(THF)_4] \cdot$ THF	S. 27	S. 242	S. 340	
16	$[Nb_6Cl_{14}(PyrNO)_4] \cdot 0.29$ MeCN	S. 28	S. 242	S. 341	S. 491
17	$[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-PyrNO})_4] \cdot 2$ MeCN	S. 28	S. 243	S. 342	S. 492
18	$[Nb_6Cl_{14}(i\text{-ChiNO})_4] \cdot 0.4$ *i*-ChiNO	S. 28	S. 244	S. 343	S. 493
19	$[Nb_6Cl_{14}(Bu_2SO)_4]$	S. 30	S. 244	S. 344	
20	$[Nb_6Cl_{14}(Ph_2SO)_4] \cdot 2$ THF	S. 30	S. 245	S. 345	S. 494
21	$[Nb_6Cl_{14}(MePhSO)_4] \cdot 4$ THF	S. 30	S. 245	S. 346	S. 494
22	$[Nb_6Cl_{14}(THTO)_4]$	S. 30	S. 246	S. 347	S. 495
23	$[Nb_6Cl_{14}(MePh_2PO)_4]$	S. 32	S. 247	S. 348	S. 496
24	$[Nb_6Cl_{14}(EtPh_2PO)_4]$	S. 32	S. 247	S. 349	
25	$[Nb_6Cl_{14}\{(Me_2N)_3PO\}_4] \cdot 0.52$ MeCN	S. 32	S. 248	S. 350	
26	$[Nb_6Cl_{14}(Bu_3PO)_4]$	S. 32	S. 248	S. 351	
27	$[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4] \cdot 2.34$ MeCN	S. 32	S. 249	S. 352	
28	$[Nb_6Cl_{14}(Ph_3AsO)_4] \cdot 1.86$ MeCN	S. 34	S. 249	S. 353	
29	$[Nb_6Cl_{14}(DMF)_4] \cdot 2$ DMF	S. 35	S. 250	S. 354	
30	$[Nb_6Cl_{14}(BAA)_4]$	S. 35	S. 251	S. 355	
31	$[Nb_6Cl_{14}(DMI)_2(MeCN)_2] \cdot 2$ MeCN	S. 35	S. 251	S. 356	S. 497
32	$[Nb_6Cl_{14}(DMI)_4] \cdot 2$ MeCN	S. 35	S. 252	S. 357	S. 498
33	$[Nb_6Cl_{14}(DMPH)_4] \cdot 2$ MeCN	S. 35	S. 252	S. 358	
34	$[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pyr})_4]$	S. 38	S. 253	S. 359	S. 498
35	$[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Pyr})_4]$	S. 38	S. 254	S. 360	S. 499
36	$[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}NH_2\text{-Pyr})_4] \cdot 2.12$ MeCN	S. 38	S. 254	S. 361	S. 500
37	$[Nb_6Cl_{14}(4\text{-}NH_2\text{-Pyr})_4] \cdot 4$ MeCN	S. 38	S. 255	S. 362	S. 501
38	$[Nb_6Cl_{14}(3\text{-DMA-Pyr})_4] \cdot 4$ Aceton	S. 38	S. 256	S. 363	S. 501
39	$[Nb_6Cl_{14}(4\text{-DMA-Pyr})_4] \cdot 8$ MeCN	S. 38	S. 256	S. 364	S. 502
40a	$[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4] \cdot 1.56$ MeCN (Nadeln)	S. 38	S. 257	S. 365	S. 503
40b	$[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4] \cdot 6$ MeCN (Blöcke)	S. 38	S. 257	S. 366	S. 504
41	$[Nb_6Cl_{14}(3,3\text{'-Bipyr})_4]$	S. 38	S. 258	S. 367	
42	$[Nb_6Cl_{14}(4,4\text{'Bipyr})_4] \cdot 2$ MeCN	S. 38	S. 259	S. 368	S. 505
43	$[Nb_6Cl_{14}(EDP)_4] \cdot 4$ MeCN	S. 38	S. 259	S. 369	S. 506
44	$[Nb_6Cl_{14}(TMDP)_4] \cdot 2$ MeCN	S. 38	S. 260	S. 370	S. 507
45	$[Nb_6Cl_{14}(i\text{-Chi})_4] \cdot 0.71$ MeCN $\cdot$ Tol	S. 38	S. 261	S. 371	S. 508
46	$[Nb_6Cl_{14}(s\text{-Nic})_4] \cdot 1.23$ MeCN	S. 38	S. 262	S. 371	
47	$[Nb_6Cl_{14}(DMNA)_4] \cdot 2.28$ MeCN	S. 38	S. 262	S. 373	
48	$[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-Ald})_4] \cdot$ Pyz	S. 38	S. 263	S. 374	S. 509
49	$[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}CN)_{2.9}(MeCN)_{1.1}] \cdot 1.44$ MeCN	S. 38	S. 263	S. 375	S. 510
50	$[Nb_6Cl_{14}(3\text{-F-Pyr})_4] \cdot 1.51\ CH_2Cl_2$	S. 38	S. 264	S. 376	S. 510
51	$[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Cl-Pyr})_4] \cdot 3$-Cl-Pyr	S. 38	S. 264	S. 376	S. 511
52	$[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Br-Pyr})_4] \cdot 1.49$ MeCN	S. 38	S. 265	S. 378	S. 511

Nr.	Formel	Disk.	Syn.	Krist. D.	Abb.
53	$[Nb_6Cl_{14}(3\text{-I-Pyr})_4] \cdot 2.97\ CH_2Cl_2$	S. 38	S. 266	S. 379	
54	$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ MeCN$	S. 49	S. 266	S. 380	S. 512
55	$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ AsPh_3$	S. 49	S. 267	S. 381	
56	$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ Chi$	S. 49	S. 267	S. 382	S. 512
57	$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot Pyz$	S. 49	S. 267	S. 383	
58	$[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_{2.7}(MeCN)_{1.7}] \cdot 2\ MeCN$	S. 49	S. 268	S. 384	
59	$[Nb_6Cl_{14}(Pdz)_4] \cdot 2.5\ MeCN$	S. 49	S. 269	S. 385	S. 513
60	$[Nb_6Cl_{14}(HIm)_4] \cdot 2\ MeCN$	S. 54	S. 269	S. 386	S. 514
61	$[Nb_6Cl_{14}(2\text{-Me-Im})_{3.6}(MeCN)_{0.4}] \cdot 2\ MeCN$	S. 54	S. 270	S. 387	
62	$[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Im})_4] \cdot 2\ MeCN$	S. 54	S. 271	S. 388	S. 515
63	$[Nb_6Cl_{14}(HBIm)_4] \cdot 2.08\ MeCN$	S. 54	S. 271	S. 389	S. 516
64	$[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Vinyl-Im})_4] \cdot 2\ MeCN$	S. 54	S. 272	S. 390	S. 517
65	$[Nb_6Cl_{14}(DImM)_4] \cdot 2\ MeCN$	S. 54	S. 273	S. 391	S. 518
66	$[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Ad-Im})_4] \cdot 3.34\ CH_2Cl_2$	S. 54	S. 273	S. 392	
67a	$[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot 2\ HPzl$ (Nadeln)	S. 54	S. 274	S. 393	S. 519
67b	$[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot 2\ HPzl \cdot 2\ MeCN$ (Blöcke)	S. 54	S. 274	S. 394	S. 520
68	$[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pzl})_4] \cdot 4\ MeCN$	S. 54	S. 275	S. 395	S. 522
69	$[Nb_6Cl_{14}(HTz)_4] \cdot 2\ MeCN$	S. 54	S. 276	S. 396	S. 523
70	$[Nb_6Cl_{14}(Oxz)_4] \cdot 3\ MeCN$	S. 54	S. 276	S. 397	S. 524
71	$[Nb_6Cl_{14}(Thz)_4] \cdot 2\ MeCN$	S. 54	S. 277	S. 398	S. 525
72	$[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 2\ MeCN$	S. 64	S. 278	S. 399	
73	$[Nb_6Cl_{14}(EtCN)_4]$	S. 64	S. 278	S. 400	
74	$[Nb_6Cl_{14}(PrCN)_4]$	S. 64	S. 278	S. 401	
75	$[Nb_6Cl_{14}(CSN)_4] \cdot 2\ CSN$	S. 64	S. 279	S. 402	
76	$[Nb_6Cl_{14}(BSN)_4] \cdot BSN$	S. 64	S. 279	S. 403	
77	$[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}PrNH_2)_4] \cdot 3\ n\text{-}PrNH_2$	S. 68	S. 280	S. 404	S. 526
78	$[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}BuNH_2)_4] \cdot 3\ n\text{-}BuNH_2$	S. 68	S. 280	S. 405	S. 526
79	$[Nb_6Cl_{14}(DMen)_4] \cdot 4\ DMen$	S. 68	S. 281	S. 406	
80	$[Nb_6Cl_{14}(Anilin)_4] \cdot 11\ Anilin$	S. 68	S. 281	S. 407	S. 527
81	$[Nb_6Cl_{14}(i\text{-}PrAI)_4] \cdot 1.87\ MeCN$	S. 71	S. 281	S. 408	
82	$[Nb_6Cl_{14}(AAI)_4] \cdot 2\ MeCN$	S. 71	S. 282	S. 409	S. 527
83	$[Nb_6Cl_{14}(DAI)_4] \cdot 2\ MeCN$	S. 71	S. 282	S. 410	
84	$[Nb_6Cl_{14}(DMTH)_4] \cdot 2\ DCM$	S. 71	S. 283	S. 411	
85	$[Nb_6Cl_{14}(TAA)_4] \cdot 2\ DCM$	S. 71	S. 283	S. 412	
86	$[Nb_6Cl_{14}(PMe_2Ph)_4] \cdot Pyz$	S. 76	S. 284	S. 413	
87	$[Nb_6Cl_{14}(PEtPh_2)_4] \cdot 1.48\ MeCN$	S. 76	S. 284	S. 414	S. 528
88	$[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_4]$	S. 76	S. 285	S. 415	
89	$[Nb_6Cl_{14}(DMSeH)_4] \cdot 3.7\ Aceton$	S. 77	S. 286	S. 416	
90	$[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4][Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$ $\cdot 6\ MeCN$	S. 79	S. 286	S. 417	
91	$[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_{3.76}(Et_3PO)_{0.24}]$ $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 4\ MeCN$	S. 79	S. 287	S. 417	S. 528
92	$1D\text{-}[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2] \cdot 2\ HIm$	S. 113	S. 288	S. 419	S. 529
93	$2D\text{-}[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2] \cdot 2\ HIm \cdot 2\ MeCN$	S. 115	S. 288	S. 420	S. 531
94	$2D\text{-}[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2] \cdot 3\ DMSO$	S. 115	S. 289	S. 421	
95	$3D\text{-}[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2] \cdot DABCO \cdot 0.66$ CH_2Cl_2	S. 117	S. 290	S. 422	S. 533
96	$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]Cl_2 \cdot H_2O$	S. 123	S. 290	S. 423	
97	$[Nb_6Cl_{12}(HTz)_6]Cl_2$	S. 123	S. 291	S. 424	S. 535
98	$[Nb_6Cl_{12}(2\text{-Me-Im})_6]Cl_2 \cdot 2\ 2\text{-Me-Im}$	S. 123	S. 292	S. 425	S. 536
99	$[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6]Cl_2 \cdot 2\ EtOH$	S. 123	S. 292	S. 426	S. 537
100	$[Nb_6Cl_{12}(HBIm)_6]Cl_2 \cdot 4\ EtOH \cdot 2\ HBIm$	S. 123	S. 293	S. 427	S. 538
101	$[Nb_6Cl_{12}(1\text{-Ad-Im})_6]Cl_2$	S. 123	S. 294	S. 428	S. 540
102	$[Nb_6Cl_{13}(HIm)_5]Cl \cdot HIm \cdot 0.94\ MeCN$	S. 123	S. 294	S. 428	S. 540
103	$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HPO_4) \cdot 2\ HIm \cdot 3\ MeOH$	S. 128	S. 295	S. 430	S. 543
104	$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HAsO_4) \cdot 1.5\ HIm \cdot 2.32\ MeOH$	S. 128	S. 296	S. 431	S. 544
105	$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](CrO_4) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$	S. 128	S. 297	S. 432	
106	$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](SO_4) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$	S. 128	S. 297	S. 432	S. 545
107	$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](S_2O_3) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$	S. 128	S. 298	S. 434	S. 546
108	$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Cr_3O_8(HIm)_4] \cdot HIm$ $\cdot 2\ MeOH$	S. 130	S. 299	S. 435	S. 547
109	$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_3[Nb_{10}O_{28}] \cdot 9.41\ HIm$ $\cdot 0.59\ Pyr \cdot H_2O$	S. 130	S. 299	S. 436	S. 548

Nr.	Formel	Disk.	Syn.	Krist. D.	Abb.
110a	$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2]$ · 4.84 HIm (Nadeln)	S. 130	S. 300	S. 438	S. 551
110b	$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2]$ · 2 MeOH (Blöcke)	S. 130	S. 300	S. 439	S. 553
111	$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2[W_4O_{12}(OMe)_4]$ · 8 HIm	S. 130	S. 301	S. 440	S. 555
112	$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Cl)(OAc)$ · 2 MeOH	S. 137	S. 301	S. 441	S. 557
113	$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2$ · 3 MeOH	S. 137	S. 301	S. 442	S. 559
114	$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot (H_2Im)(OAc)$ · 2 AcOH	S. 137	S. 302	S. 443	S. 560
115	1D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_5(Im)](OAc)$ · 2 HIm · MeOH	S. 137	S. 303	S. 444	S. 562
116	$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCOO)_2$ · 4 HIm	S. 140	S. 303	S. 445	S. 564
117	$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Ox)$ · MeOH	S. 140	S. 304	S. 446	S. 565
118	$[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Ox)$ · HCl	S. 140	S. 304	S. 447	S. 566
119	$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Pth)$ · $(H_2Im)_2(Pth)$ · 2 EtOH	S. 140	S. 305	S. 448	S. 567
120	$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HBTC)$ · 7.14 HIm · 0.44 H_2O	S. 140	S. 306	S. 449	S. 568
121	$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2(EDTA)$ · HIm · 2.47 MeOH	S. 140	S. 307	S. 450	S. 569
122	$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCitrat)$ · 5.51 HIm	S. 140	S. 307	S. 451	S. 570
123	$[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Qdt)$ · 4 MeOH	S. 144	S. 308	S. 452	S. 571
124	$[Nb_6Cl_{12}(EtCN)_6][Nb_6Cl_{18}]$ · 2 EtCN	S. 149	S. 309	S. 453	
125	$[Nb_6Cl_{12}(PrCN)_6][Nb_6Cl_{18}]$ · 2 PrCN	S. 149	S. 310	S. 454	
126	$[Nb_6Cl_{12}(i\text{-PrCN})_6][Nb_6Cl_{18}]$ · 2 *i*-PrCN	S. 149	S. 310	S. 455	
127	$[Nb_6Cl_{12}(Pyr)_6]_3[Nb_6Cl_{18}]_2$ · 6 Pyr · 2 MeCN · 0.37 H_2O	S. 154	S. 311	S. 456	
128	$[Nb_6Cl_{15}(i\text{-PrCN})_3]$	S. 156	S. 311	S. 457	
129	$[Nb_6Cl_{18-x}(MeCN)_x]$ $(3 < x < 4)$	S. 157	S. 312	S. 458	
130	$(HPyr)_3[Nb_6Cl_{18}]$ · (HPyr)Cl · 4 Dxn	S. 164	S. 313	S. 460	
131	$(H_2Pyz_3)[Nb_6Cl_{18}]$	S. 164	S. 313	S. 461	
132	$(HTzn)_2[Nb_6Cl_{18}]$ · 2 THF	S. 164	S. 314	S. 462	
133	$(HPz)_2[Nb_6Cl_{18}]$	S. 164	S. 315	S. 463	S. 572
134	$(HPh\text{-}Pyr)_3[Nb_6Cl_{18}]$ · (HPh-Pyr)Cl	S. 164	S. 315	S. 464	
135	$(4,4'\text{-}H_2Bipyr_3)[Nb_6Cl_{18}]$	S. 164	S. 316	S. 465	S. 572
136	$(4,4'\text{-}H_2Bipyr)_2[Nb_6Cl_{18}]$ · 0.5 MeOH	S. 164	S. 316	S. 466	S. 574
137	$(H_2Im)_2[Nb_6Cl_{18}]$ · 2 THF	S. 167	S. 317	S. 467	
138	$(H_2Tz)_2[Nb_6Cl_{18}]$ · 2 THF	S. 167	S. 317	S. 468	
139	$(H_2Tez)_2[Nb_6Cl_{18}]$ · 2 THF	S. 167	S. 318	S. 469	
140	$(H_2BIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$	S. 167	S. 318	S. 470	S. 575
141	$(HBTh)_2[Nb_6Cl_{18}]$ · 2 THF	S. 167	S. 319	S. 471	
142	$(Ph_3H_2Im)_4[Nb_6Cl_{18}]$ · 5.13 CH_2Cl_2	S. 167	S. 320	S. 472	
143	$(Ph_3H_2Im)_2[Nb_6Cl_{18}]$ · 2 EtOH	S. 167	S. 320	S. 473	
144	$(2,2'\text{-}H_3BiIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$	S. 167	S. 320	S. 474	S. 576
145	$(2,2'\text{-}H_3BiIm)[Nb_6Cl_{16}(MeOH)_2]$ · (2,2'-H_3BiIm)Cl · 2 MeOH	S. 167	S. 321	S. 475	
146	$(N_2CH_5)_4[Nb_6Cl_{18}]$ · 4 $(N_2CH_5)Cl$ · 1.46 MeCN	S. 173	S. 321	S. 476	S. 577
147	$(N_2CH_5)_2[Nb_6Cl_{18}]$ · 2 $(N_2CH_5)Cl$	S. 173	S. 321	S. 477	S. 579
148	$(TAT)_2[Nb_6Cl_{18}]$ · 6 CH_3NO	S. 173	S. 322	S. 478	S. 581
149	$(ATPBN)_2[Nb_6Cl_{18}]$	S. 173	S. 322	S. 479	S. 582
150	$(Ph_4P)_2[Nb_6Cl_{15.17(2)}Br_{0.83(2)}(EtOH)_2]$ · 2 EtOH	S. 175	S. 323	S. 480	
151	$(H\text{-}DABCO)_4[Nb_6Cl_{12}(NCS)_6]$	S. 175	S. 324	S. 481	
152	$[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(MeO)_4Cl_6]$ · 3 MeOH	S. 176	S. 325	S. 482	S. 583
153	$[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(MeO)_4Cl_6]$ · 0.3 H_2O	S. 176	S. 325	S. 483	S. 584

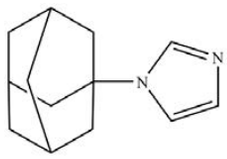
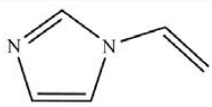
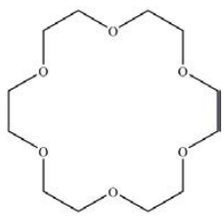
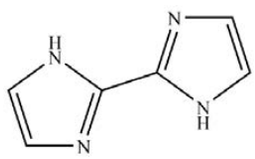
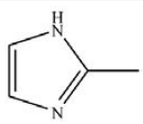
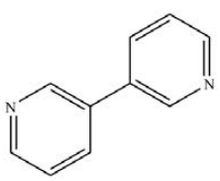
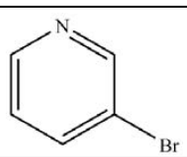
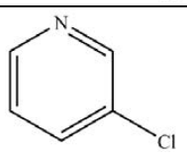
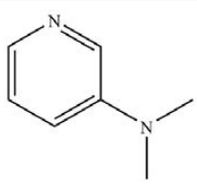
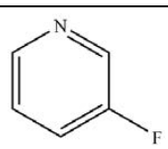
5.1.2 Auftretende Oxidationsstufen und Cluster-Ladungen

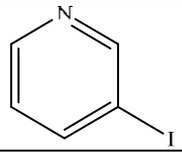
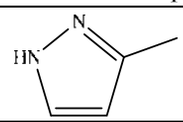
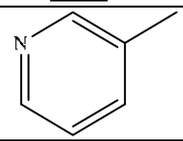
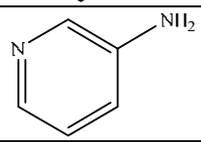
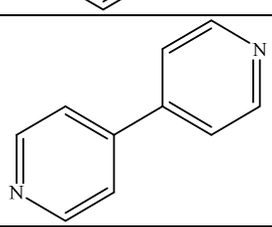
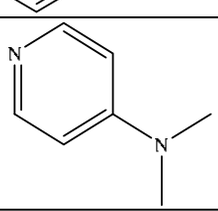
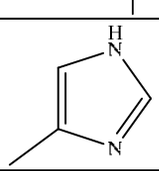
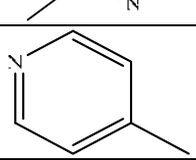
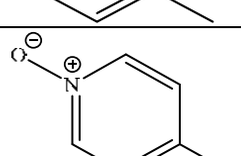
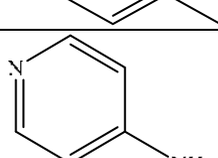
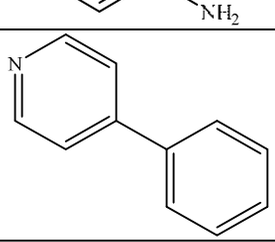
Tab. 16: Oxidationsstufen und Ladungen der Cluster-Einheiten (*L* = neutraler Ligand, *Y* = anionischer Ligand)

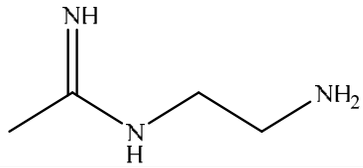
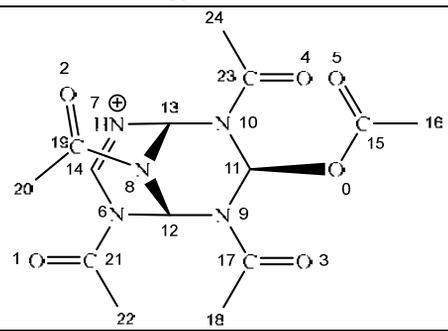
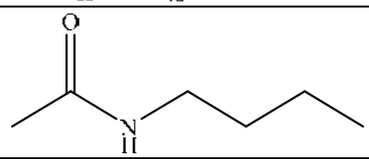
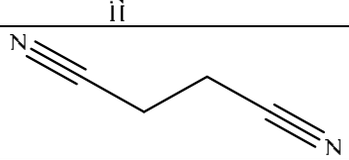
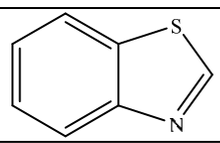
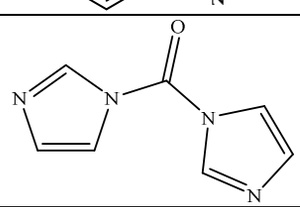
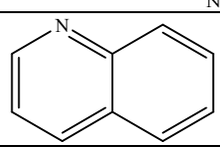
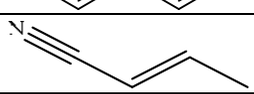
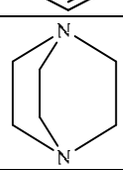
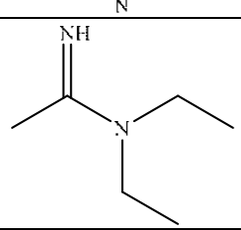
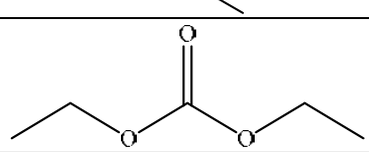
Cluster-Einheit	Cluster-Ladung	CBE	Verbindung
$[Nb_6Cl_{12}L_6]$	+2	16	fast alle in Kapitel 3
$[Nb_6Cl_{13}L_5]$	+1	16	**102**
$[Nb_6Cl_{12}L_5Y]$	+1	16	**115**
$[Nb_6Cl_{12}L_4Y_2]$	0	16	alle in Kapitel 2
$[Nb_6Cl_{14}L_4]$	0	16	fast alle in Kapitel 1
$[Nb_6Cl_{14}L^1{}_2L^2{}_2]$	0	16	**5**, **31**
$[Nb_6Cl_{14}L^1{}_4][Nb_6Cl_{14}L^2{}_4]$	0/0	16/16	**90**, **91**
$[Nb_6Cl_{12}L_6]_3\ [Nb_6Cl_{18}]_2$	+2/-3	16/15	**127**
$[Nb_6Cl_{12}L_6][Nb_6Cl_{18}]$	+2/-2	16/14	**124**, **125**, **126**
$[Nb_6Cl_{14+x}L_{4-x}]$	0	16-15	**129a-g**
$[Nb_6Cl_{15}L_3]$	0	15	**14**, **128**
$[Nb_6Cl_{16}L_2]$	-1	15	**145**
$[Nb_6Cl_{12}L_2Y_4]$	-2	16	**150**
$[Nb_6Cl_{18}]$	-2	14	fast alle Kapitel 5
$[(Nb_6Cl_8(OMe)_4)Cl_6]$	-2	14	**152**, **153**
$[Nb_6Cl_{18}]$	-3	15	**134**, **121**, **130**
$[Nb_6Cl_{12}Y_6]$	-4	16	**151**
$[Nb_6Cl_{18}]$	-4	16	**142**, **136**, **146**

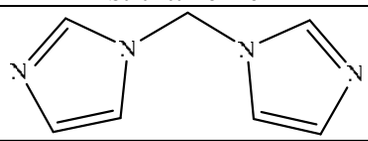
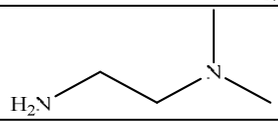
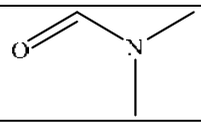
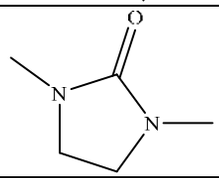
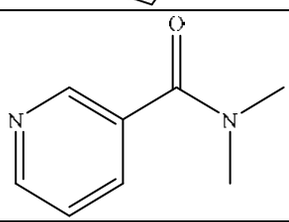
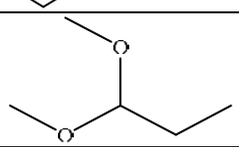
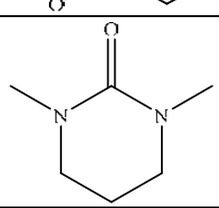
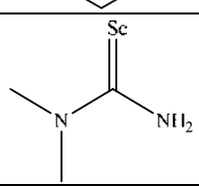
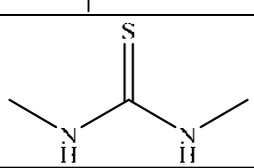
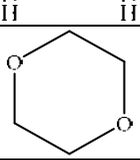
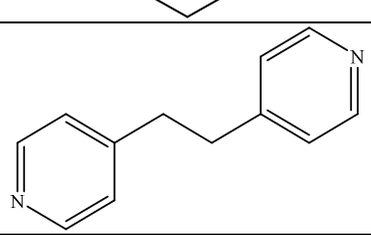
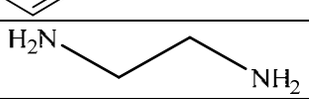
5.1.3 Strukturformeln organischer Moleküle

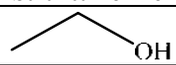
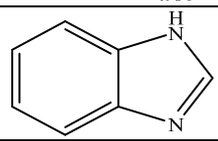
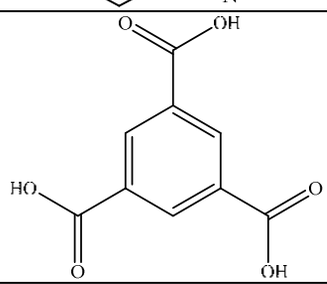
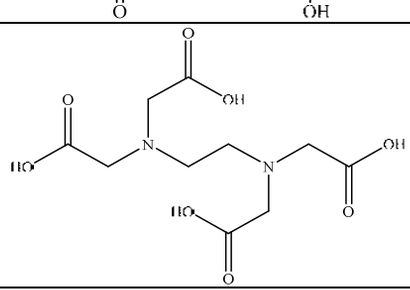
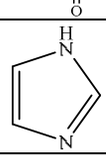
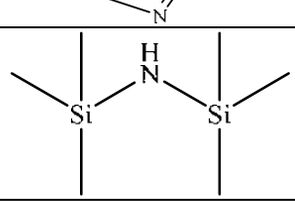
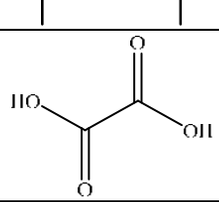
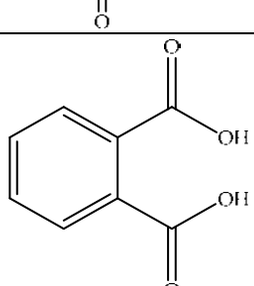
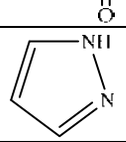
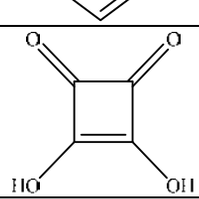
Tab. 17: Strukturformeln und Abkürzungen der verwendeten Reagenzien

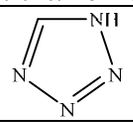
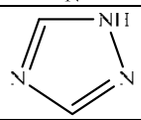
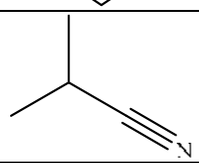
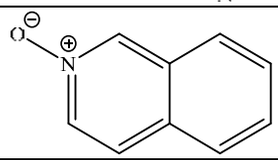
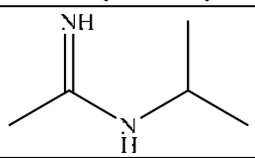
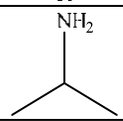
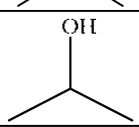
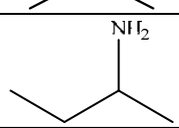
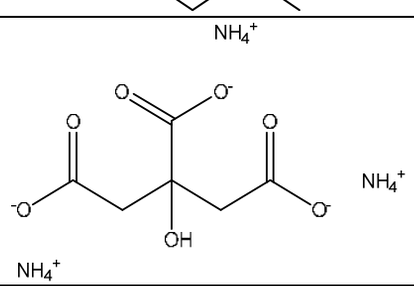
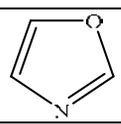
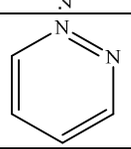
Abkürzung	Name	Strukturformel	Verbindung
1-Ad-Im	1-Adamantyl-Imidazol		**66**, **101**
1-Vinyl-Im	1-Vinyl-Imidazol		**64**
18-K-6	18-Kronenether-6		**121**, **152**, **153**
2,2‘-H_2BiIm	2,2-Bi-Imidazol		**144**
2-Me-HIm	2-Methyl-1H-Imidazol		**61**, **98**
3,3’-Bipyr	3,3’-Bipyridin		**41**
3-Br-Pyr	3-Brom-Pyridin		**52**
3-Cl-Pyr	3-Chlor-Pyridin		**51**
3-DMA-Pyr	3-Dimethylamino-Pyridin		**38**
3-F-Pyr	3-Fluor-Pyridin		**50**

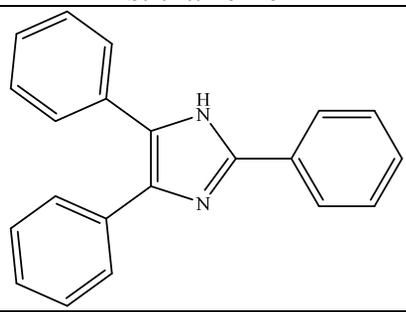
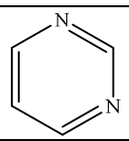
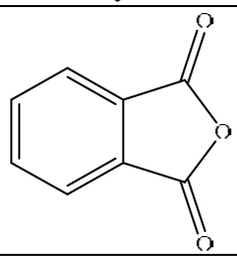
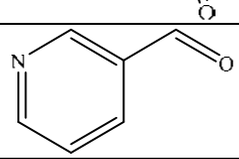
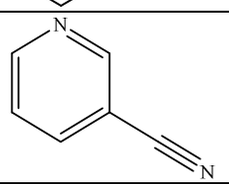
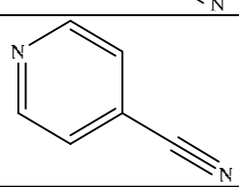
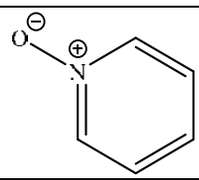
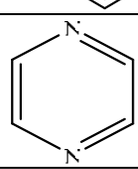
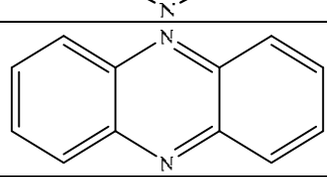
Abkürzung	Name	Strukturformel	Verbindung
3-I-Pyr	3-Iod-Pyridin		**53**
3-Me-Pzl	3-Methyl-1H-Pyrazol		**68**
3-Me-Pyr	3-Methyl-Pyridin		**34**
3-NH_2-Pyr	3-Amino-Pyridin		**36**
4,4'-Bipyr	4,4'-Bipyridin		**42**, **135**, **136**
4-DMA-Pyr	4-Dimethylamino-Pyridin		**39**
4-Me-HIm	4-Methyl-1H-Imidazol		**62**, **99**, **118**, **123**
4-Me-Pyr	4-Methyl-Pyridin		**35**
4-Me-PyrNO	4-Methyl-Pyridin-N-Oxid		**17**
4-NH_2-Pyr	4-Amino-Pyridin		**37**
4-Ph-Pyr	4-Phenyl-Pyridin		**40a**, **40b**, **134**

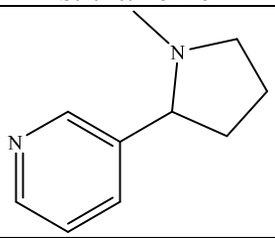
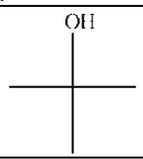
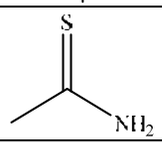
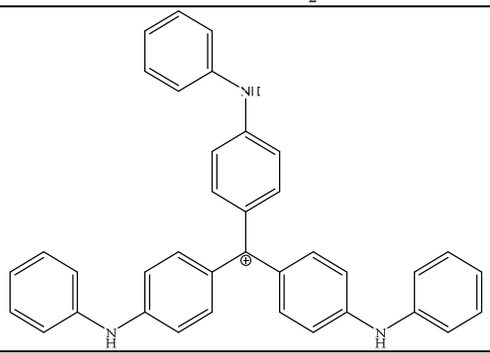
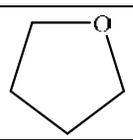
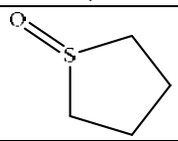
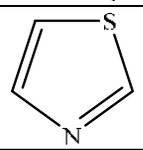
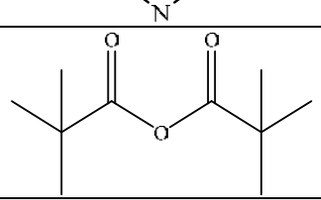
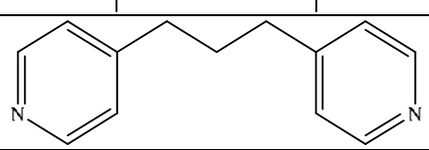
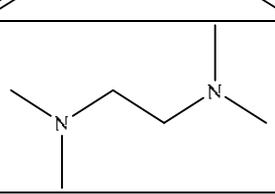
Abkürzung	Name	Strukturformel	Verbindung
AAI	N-(2-aminoethyl)-acetimidamid		**82**
ATPBN^{+} (Kation)	(1S,5R,7S)-7-acetoxy-4,6,8,9-tetraacetyl-2,4,6,8,9-pentaaza-bicyclo[3.3.1]-non-2-en-2-ium		**149**
BAA	N-Butylacetamid		**30**
BSN	Bernsteinsäuredinitril		**76**
BTh	Benzothiazol		**141**
CDIm	N,N'-Carbonyl-diimidazol		**112, 114**
Chi	Chinolin		**56**
CSN	*trans*-Crotonsäurenitril		**75**
DABCO	1,4-Diaza-bicyclo(2.2.2)octan		**95**, **151**
DAI	N,N-Diethyl-acetimidamid		**83**
DEC	Diethylcarbonat		**3**

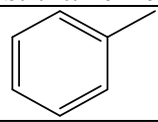
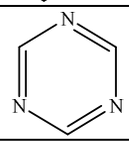
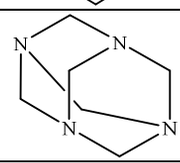
Abkürzung	Name	Strukturformel	Verbindung
DImM	Di(Imidazol-1-yl)methan		**65**
DMen	Dimethyl-Ethylendiamin		**79**
DMF	Dimethylformamid		**29**
DMI	1,3-Dimethylimidazolidin-2-on		**31**, **32**
DMNA	N,N'-Dimethyl-Nikotinamid		**47**
DMP	Dimethoxypropan		
DMPH	Dimethylpropylenharnstoff		**33**
DMSeH	Dimethylselenoharnstoff		**89**
DMTH	Dimethylthioharnstoff		**84**
Dxn	Dioxan		**130**
EDP	4,4′-Ethylen-dipyridin		**43**
en	Ethylendiamin		**82**

Abkürzung	Name	Strukturformel	Verbindung
EtOH	Ethanol		**1**, **150**
HBIm	1H-Benzimidazol		**63**, **100**
H_3BTC	Trimesinsäure (*sym.*-Benzol-tricarbonsäure)		**120**
H_4EDTA	Ethylen-diamin-tetra-essigsäure		**121**
HIm	1H-Imidazol		**60**, **92**, **93**, **94**, **96**, **102-117**, **119-122**
HMDS	Hexamethyldisilazan		**1-5**
H_2Ox	Oxalsäure		**117**, **118**
H_2Pth	Phthalsäure (*ortho*-Benzol-dicarbonsäure)		**119**
HPzl	1H-Pyrazol		**67a**, **67b**
H_2Qdt	Quadratsäure		**123**

Abkürzung	Name	Strukturformel	Verbindung
HTez	Tetrazol		**139**
HTz	1,2,4-Triazol		**69**, **97**, **138**
i-BuCN	*iso*-Butyronitril		**9**, **126**, **128**
i-ChiNO	*iso*-Chinolin-N-Oxid		**18**
i-PrAI	N-isopropyl-acet-imidamid		**81**
i-PrNH$_2$	1-Propylamin		**81**
i-PrOH	2-Propanol		**3**
n-BuNH$_2$	2-Butylamin		**30**, **78**
n-PrNH$_2$	2-Propylamin		**77**
n-PrOH	1-Propanol		**2**
$(NH_4)_3$Citrat	Zitronensäure		**122**
Oxz	Oxazol		**70**
Pdz	Pyridazin		**59**

Abkürzung	Name	Strukturformel	Verbindung
Ph_3HIm	2,4,5-Triphenylimidazol		**142**, **143**
Pmd	Pyrimidin (1,3-Diazin)		**58**
PthA	Phthalsäureanhydrid		**152**, **153**
Pyr-3-Ald	Pyridin-3-aldehyd		**48**
Pyr-3-CN	Pyridin-3-Carbonitril		**49**
Pyr-4-CN	Pyridin-4-Carbonitril		**8**
PyrNO	Pyridin-N-Oxid		**16**
Pyz	Pyrazin (1,4-Diazin)		**7**, **54**, **55**, **56**
Pz	Phenazin		**133**

Abkürzung	Name	Strukturformel	Verbindung
s-Nic	*s*-Nicotin; (*S*)-(-)-3-(1-Methyl-pyrrolidin-2-yl)pyridin		**46**
t-BuOH	*tert*-Butanol		**14**
TAA	Thioacetamid		**85**
TAT^+ (Kation)	4,4',4''-Trianilino-Tritylium		**148**
THF	Tetrahydrofuran		**11**, **15**
THTO	Tetrahydrothiophenoxid		**22**
Thz	Thiazol		**71**
$TMAc_2O$	Trimethylessigsäure-anhydrid; Pivalinsäureanhydrid		**9**
TMDP	4,4′-Trimethylen-dipyridin		**44**
TMen	N,N,N‘,N‘-Tetramethyl-ethylendiamin		**12**

Abkürzung	Name	Strukturformel	Verbindung
Tol	Toluol		**45**
Tzn	1,3,5-Triazin		**146**, **147**
Utp	Urotropin		**13**

5.1.4 Intramolekulare Bindungslängen der Cluster-Einheiten

5.1.4.1 Bindungsvarianz innerhalb gleicher Neutralcluster-Einheiten

Tab. 18: Vergleich der Bindungsabstände in $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$-Einheiten

Cluster-Einheit/ Verbindung	∅ Nb(*L*)-Nb(*L*) [Å]	∅ Nb(*L*)-Nb(Cl) [Å]	∅ Nb-Cl^i [Å]	∅ Nb-Cl^a [Å]	Nb-N [Å]	∅ Nb-N [Å]
$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$ · 2 CH_2Cl_2 (**7**)	2.897	2.938	2.454	2.539	2.369(3); 2.388(3)	2.379
$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$ · 2 MeCN (**54**)	2.897	2.944	2.459	2.515	2.377(2); 2.386(2)	2.382
$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$ · 2 $AsPh_3$ (**55**)	2.907	2.943	2.458	2.511	2.372(4); 2.376(4)	2.374
$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$ · 2 Chi (**56**)	2.904	2.941	2.459	2.496	2.372(4); 2.394(4)	2.383
$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$ · Pyz (**57**)	2.907	2.942	2.461	2.499	2.361(3); 2.378(3)	2.370
$[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4]$ $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$ · 6 MeCN (**90**)	2.903	2.947	2.455	2.512	2.366(6); 2.371(6)	2.369
∅-Bereich [Å]	2.897-2.907	2.938-2.947	2.454-2.461	2.496-2.539		2.369-2.383
∅-Gesamt [Å]	2.902	2.943	2.458	2.512		2.376

Tab. 19: Vergleich der Bindungsabstände in $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4]$-Einheiten

Cluster-Einheit Verbindung	∅ Nb(L)-Nb(L) [Å]	∅ Nb(L)-Nb(Cl) [Å]	∅ Nb-Cl^i [Å]	∅ Nb-Cl^a [Å]	Nb-N [Å]	∅ Nb-N [Å]
$[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4]$ · 1.56 MeCN (**40a**) **A**	2.907	2.942	2.456	2.553	2.337(5); 2.357(5)	2.347
$[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4]$ · 1.56 MeCN (**40a**) **B**	2.918	2.943	2.460	2.523	2.357(5); 2.363(5)	2.360
$[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4]$ · 6 MeCN (**40b**) **A**	2.917	2.938	2.457	2.522	2.357(3); 2.368(3)	2.363
$[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4]$ · 6 MeCN (**40b**) **B**	2.917	2.939	2.455	2.523	2.361(3); 2.364(3)	2.363
$[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4]$ · 6 MeCN (**40b**) **C**	2.908	2.938	2.455	2.520	2.351(3); 2.367(3)	2.359
∅-Bereich [Å]	2.907-2.918	2.938-2.943	2.455-2.460	2.520-2.553		2.347-2.363
∅-Gesamt [Å]	2.913	2.940	2.457	2.528		2.358

5.1.4.2 Gemittelte intramolekulare Bindungen

Tab. 20: Gemittelte Bindungslängen in den Neutralcluster-Verbindungen **1-91**

Verbindung (Einheit)	Ligand *L*	Nb(*L*)-Nb(Cl) [Å]	Nb(*L*)-Nb(*L*) [Å]	Nb-Cl^{i} [Å]	Nb-Cl^{a} [Å]	Nb-*L* [Å]
1	EtOH	2.9259	2.9004	2.4600	2.5850	2.2593
2	*n*-PrOH	2.9314	2.9031	2.4566	2.5840	2.2680
3	*i*-PrOH	2.9319	2.8999	2.4596	2.5751	2.2595
4	H_2O@Pyr	2.9400	2.9107	2.4664	2.5270	2.3120
5 (*L*1)	H_2O	2.9370	2.9099	2.4611	2.5280	2.3500
5 (*L*2)	Pyr	2.9370	2.9099	2.4611	2.5280	2.3580
6	Pmd	2.9366	2.9090	2.4573	2.5281	2.3705
7	Pyz	2.9383	2.8969	2.4543	2.5388	2.3785
8	Pyr-4-CN	2.9376	2.9054	2.4531	2.5090	2.3830
9	*i*-PrCN	2.9361	2.8906	2.4563	2.5080	2.2745
10	AcTz	2.9399	2.8940	2.4579	2.5170	2.3185
11	H_2O@THF	2.9408	2.8943	2.4559	2.5010	2.2500
12	H_2O@TMen	2.9430	2.9200	2.4673	2.5490	2.2390
13	H_2O@UtpCl	2.9365	2.9018	2.4648	2.5470	2.2195
14	H_2O@tBuOH	2.9691	2.9529	2.4398	2.5460	2.2400
15	THF	2.9335	2.9015	2.4544	2.5130	2.3120
16 (1)	PyrNO	2.9338	2.9242	2.4632	2.5510	2.2210
16 (2)	PyrNO	2.9348	2.9160	2.4641	2.5510	2.2170
17	4-Me-PyrNO	2.9304	2.9115	2.4593	2.5612	2.1965
18	*i*-ChiNO	2.9263	2.9173	2.4618	2.5417	2.2060
19	Bu_2SO	2.9377	2.9087	2.4641	2.5338	2.2120
20	Ph_2SO	2.9358	2.8948	2.4634	2.5212	2.2180
21	MePhSO	2.9396	2.9111	2.4605	2.5340	2.2340
22	THTO	2.9363	2.9015	2.4635	2.5420	2.1945
23	$MePh_2PO$	2.9418	2.9144	2.4575	2.5470	2.2275
24	$EtPh_2PO$	2.9361	2.9134	2.4598	2.5460	2.1865
25	$(Me_2N)PO$	2.9408	2.9181	2.4637	2.5390	2.1870
26	Bu_3PO	2.9409	2.9163	2.4627	2.5440	2.1750
27	Ph_3PO	2.9369	2.9134	2.4563	2.5350	2.1980
28 (1)	Ph_3AsO	2.9588	2.9347	2.4676	2.5740	2.2065
28 (2)	Ph_3AsO	2.9507	2.9367	2.4683	2.5690	2.1880
29	DMF	2.9331	2.9034	2.4616	2.5139	2.2075
30	BAA	2.9334	2.9178	2.4615	2.5695	2.1815
31 (1)	DMI	2.9367	2.9013	2.4571	2.5370	2.2140
31 (2)	MeCN	2.9367	2.9013	2.4571	2.5370	2.2700
32	DMI	2.9389	2.9171	2.4568	2.5430	2.2110
33	DMPH	2.9423	2.9254	2.4589	2.5546	2.2055

Verbindung (Einheit)	Ligand *L*	Nb(*L*)-Nb(Cl) [Å]	Nb(*L*)-Nb(*L*) [Å]	Nb-Cl^{i} [Å]	Nb-Cl^{a} [Å]	Nb-*L* [Å]
34	3-Me-Pyr	2.9450	2.9170	2.4577	2.5340	2.3650
35 (1)	4-Me-Pyr	2.9393	2.9089	2.4554	2.4990	2.3605
35 (2)	4-Me-Pyr	2.9434	2.9142	2.4579	2.5110	2.3675
36	3-NH_2-Pyr	2.9387	2.9187	2.4566	2.5440	2.3655
37	4-NH_2-Pyr	2.9387	2.9242	2.4598	2.5501	2.3300
38 (1)	3-DMA-Pyr	2.9444	2.9201	2.4570	2.5230	2.3660
38 (2)	3-DMA-Pyr	2.9406	2.9219	2.4585	2.5230	2.3660
39 (1)	4-DMA-Pyr	2.9468	2.9310	2.4620	2.5110	2.3540
39 (2)	4-DMA-Pyr	2.9479	2.9259	2.4623	2.5220	2.3420
40a (1)	4-Ph-Pyr	2.9417	2.9066	2.4557	2.5530	2.3470
40a (2)	4-Ph-Pyr	2.9426	2.9180	2.4597	2.5230	2.3600
40b (1)	4-Ph-Pyr	2.9380	2.9174	2.4569	2.5220	2.3625
40b (2)	4-Ph-Pyr	2.9387	2.9166	2.4547	2.5230	2.3625
40b (3)	4-Ph-Pyr	2.9381	2.9080	2.4547	2.5204	2.3590
41	33-Bipyr	2.9460	2.9180	2.4543	2.5160	2.3710
42	44-Bipyr	2.9422	2.9127	2.4539	2.5160	2.3830
43 (1)	EDP	2.9401	2.9238	2.4629	2.5190	2.3570
43 (2)	EDP	2.9498	2.9123	2.4609	2.5420	2.3565
44	TMDP	2.9432	2.9102	2.4572	2.5242	2.3520
45	i-Chi	2.9413	2.9127	2.4553	2.5210	2.3790
46	s-Nic	2.9384	2.9103	2.4575	2.5120	2.3733
47	DMNA	2.9381	2.9093	2.4561	2.5350	2.3610
48	Pyr-3-Ald	2.9428	2.9155	2.4612	2.5120	2.3910
49	Pyr-3-CN	2.9401	2.9060	2.4581	2.5230	2.3800
50	3-F-Pyr	2.9453	2.9071	2.4584	2.5170	2.3637
51	3-Cl-Pyr	2.9409	2.9067	2.4572	2.5171	2.3740
52	3-Br-Pyr	2.9340	2.9038	2.4563	2.5030	2.3637
53 (1)	3-I-Pyr	2.9350	2.9190	2.4568	2.5230	2.3700
53 (2)	3-I-Pyr	2.9365	2.9183	2.4580	2.5250	2.3700
54	Pyz@MeCN	2.9441	2.8970	2.4586	2.5154	2.3815
55	PyzC@$AsPh_3$	2.9430	2.9066	2.4577	2.5110	2.3740
56	Pyz@Chi	2.9408	2.9041	2.4585	2.4960	2.3830
57	Pyz@Pyz	2.9424	2.9073	2.4613	2.4990	2.3695
58 (L1)	Pmd	2.9390	2.9015	2.4553	2.5130	2.3465
58 (L2)	MeCN	2.9390	2.9015	2.4553	2.5130	2.3350
59	Pdz	2.9158	2.8967	2.4421	2.4940	2.3380
60	HIm	2.9357	2.9140	2.4577	2.5584	2.3005
61 (L1)	2-Me-Im	2.9358	2.9320	2.4566	2.5616	2.3375
61 (L2)	MeCN	2.9358	2.9320	2.4566	2.5616	2.1900
62	4-Me-Im	2.9370	2.9202	2.4597	2.5792	2.3035

Verbindung (Einheit)	Ligand *L*	Nb(*L*)-Nb(Cl) [Å]	Nb(*L*)-Nb(*L*) [Å]	Nb-Cl^{i} [Å]	Nb-Cl^{a} [Å]	Nb-*L* [Å]
63	HBIm	2.9323	2.9170	2.4543	2.5550	2.3100
64	1-Vinyl-Im	2.9370	2.9027	2.4583	2.5450	2.2965
65	DImM	2.9403	2.9123	2.4622	2.5330	2.3165
66	1-Ad-Im	2.9698	2.9447	2.4822	2.5590	2.3370
67a	HPzl	2.9343	2.9121	2.4601	2.5595	2.3000
67b	HPzl	2.9320	2.9131	2.4610	2.5479	2.3055
68	3-Me-Pzl	2.9392	2.9137	2.4611	2.5395	2.3095
69	HTz	2.9295	2.9102	2.4607	2.5552	2.3040
70	Oxz	2.9355	2.9019	2.4599	2.5240	2.3215
71	Thz	2.9341	2.9120	2.4613	2.5247	2.3260
72	MeCN	2.9217	2.8827	2.4485	2.5190	2.2650
73	EtCN	2.9328	2.8864	2.4543	2.5210	2.2775
74 (1)	PrCN	2.9360	2.8960	2.4551	2.5220	2.3150
74 (2)	PrCN	2.9400	2.8970	2.4583	2.5240	2.2850
75	CSN	2.9375	2.8970	2.4552	2.5360	2.2950
76	BSN	2.9336	2.8957	2.4543	2.5090	2.2815
77	*n*-PrNH$_2$	2.9376	2.9088	2.4654	2.5457	2.3415
78	*n*-BuNH$_2$	2.9348	2.9082	2.4604	2.5440	2.3470
79	DMen	2.9412	2.9079	2.4629	2.5477	2.3388
80	Anilin	2.9329	2.9069	2.4610	2.5477	2.3800
81	*i*-PrAI	2.9409	2.9292	2.4607	2.5713	2.2805
82	AAI	2.9407	2.9332	2.4565	2.5720	2.2745
83	DAI	2.9468	2.9268	2.4610	2.5430	2.2830
84	DMTH	2.9301	2.9323	2.4557	2.5741	2.6673
85	TAA	2.9265	2.9240	2.4514	2.5700	2.6430
86	PMe$_2$Ph	2.9399	2.9044	2.4617	2.5156	2.7107
87	PEtPh$_2$	2.9467	2.9182	2.4591	2.5240	2.7665
88	PEt$_3$	2.9368	2.9090	2.4503	2.5140	2.7340
89	DMSeH	2.9377	2.9243	2.4585	2.5870	2.7778
90 (1)	MeCN	2.9367	2.8920	2.4537	2.5270	2.2805
90 (2)	Pyz	2.9466	2.9027	2.4550	2.5120	2.3685
91 (1)	MeCN	2.9370	2.8872	2.4553	2.5220	2.2685
91 (2)	PEt$_3$	2.9462	2.9181	2.4584	2.5420	2.7315

Tab. 21: Gemittelte Bindungslängen in den H-verbrückten Neutralcluster-Netzwerken **92-95**

Verbindung (Einheit)	**Ligand *A***	**Ligand *L***	**Nb(*Y*)-Nb(*Y*) [Å]**	**Nb(*Y*)-Nb(L) [Å]**	**Nb-Cl^{i} [Å]**	**Nb-A [Å]**	**Nb-*L* [Å]**
92	Im	HIm	2.9343	2.9274	2.4661	2.2715	2.2880
93	Im	HIm	2.9309	2.9278	2.4629	2.2630	2.2930
94	Im	HIm	2.9357	2.9290	2.4612	2.2720	2.2990
95	MeO	MeOH	2.9444	2.9122	2.4624	2.1750	2.2510

Tab. 22: Gemittelte Bindungslängen in den Cluster-Kation-Verbindungen **96-123**

Verbindung (Einheit)	**Ligand *L***	**Nb-Nb [Å]**	**Nb-Cl^{i} [Å]**	**Nb-*L* [Å]**
96	HIm	2.924	2.461	2.298
97	HTz	2.925	2.464	2.300
98	2-Me-Im	2.945	2.458	2.362
99	4-Me-Im	2.930	2.467	2.297
100	Bim	2.932	2.455	2.326
101	1-Ad-Im	2.927	2.458	2.279
102	HIm	2.929	2.461 (Nb-Cl^{a} = 2.582)	2.294
103	HIm	2.924	2.460	2.289
104	HIm	2.922	2.459	2.283
105	HIm	2.922	2.460	2.282
106	HIm	2.924	2.458	2.295
107	HIm	2.923	2.457	2.288
108	HIm	2.919	2.457	2.299
109 (1)	HIm	2.928	2.458	2.297
109 (2)	HIm	2.921	2.457	2.284
110a	HIm	2.926	2.461	2.284
110b	HIm	2.928	2.463	2.288
111	HIm	2.927	2.463	2.290
112	HIm	2.924	2.462	2.289
113	HIm	2.928	2.462	2.293
114	HIm	2.923	2.458	2.286
115	HIm	2.932	2.464	2.2937 (Nb-*Y* = 2.280)
116	HIm	2.937	2.470	2.382
117	HIm	2.923	2.460	2.289
118	4-Me-Im	2.926	2.460	2.291
119	HIm	2.923	2.460	2.287
120	HIm	2.932	2.463	2.302
121	HIm	2.925	2.460	2.296
122	HIm	2.923	2.456	2.294
123	4-Me-Im	2.928	2.460	2.296

Tab. 23: Gemittelte Bindungslängen in den Nitril-koordinierten und Cluster-Paar-Verbindungen **124-129g**

Verbindung (Einheit)	Exo-Ligand	Nb-Nb [Å]	Nb-Cl^{i} [Å]	Nb-Cl^{a} [Å]	Nb-*L* [Å]
124 (Kation)	EtCN	2.908	2.454		2.268
124 (Anion)	Cl	3.028	2.428	2.481	
125 (Kation)	PrCN	2.909	2.456		2.270
125 (Anion)	Cl	3.035	2.430	2.483	
126 (Kation)	*i*-PrCN	2.910	2.270		2.454
126 (Anion)	Cl	3.029	2.427	2.479	
127 (Kation 1)	Pyr	2.918	2.454		2.345
127 (Kation 2)	Pyr	2.927	2.455		2.356
127 (Anion)	Cl	2.989	2.445	2.517	
128	*i*-PrCN	2.960	2.443	2.513	2.200
129a	MeCN	2.936	2.450	2.570	2.250
129b	MeCN	2.939	2.448	2.560	2.270
129c	MeCN	2.941	2.448	2.554	2.250
129d	MeCN	2.949	2.447	2.551	2.220
129e	MeCN	2.952	2.449	2.562	2.180
129f	MeCN	2.962	2.445	2.530	2.160
129g	MeCN	2.944	2.440	2.516	2.200

Tab. 24: Gemittelte Bindungslängen in den Cluster-Anion-Verbindungen **130-153**

Verbindung (Einheit)	Nb-Nb [Å]	Nb-Cl^{i} [Å]	Nb-Cl^{a} [Å]	CBE
130	2.993	2.451	2.525	15
131	3.024	2.428	2.502	14
132	3.031	2.431	2.488	14
133	3.029	2.427	2.490	14
134	2.983	2.442	2.520	15
135	3.031	2.428	2.487	14
136	2.936	2.460	2.570	16
137	3.025	2.426	2.489	14
138	3.025	2.428	2.493	14
139	3.025	2.430	2.496	14
140	3.026	2.428	2.502	14
141	3.0257	2.4261	2.4864	14
142	2.932	2.455	2.589	16
143	3.023	2.427	2.492	14
144	2.961	2.433	2.512	14
145	2.9735	2.4439	2.5096 (Nb-*L* = 2.207)	15
146	2.933	2.459	2.558	16
147	3.027	2.434	2.504	14
148	3.022	2.424	2.493	14
149	3.031	2.425	2.480	14

Verbindung (Einheit)	Nb-Nb [Å]	Nb-Cl^{i} [Å]	Nb-Cl^{a} [Å]	CBE
150	2.933	2.458	2.550 (Nb-Br = 2.75, Nb-O = 2.25)	16
151	2.921	2.459	(Nb-N = 2.563)	16
152	2.9639	2.436 (Nb-Oi = 2.061)	2.5164	14
153	2.9502	2.431 (Nb-Oi = 2.073)	2.5080	14

5.1.4.3 Grafische Darstellung der gemittelten Bindungslängen

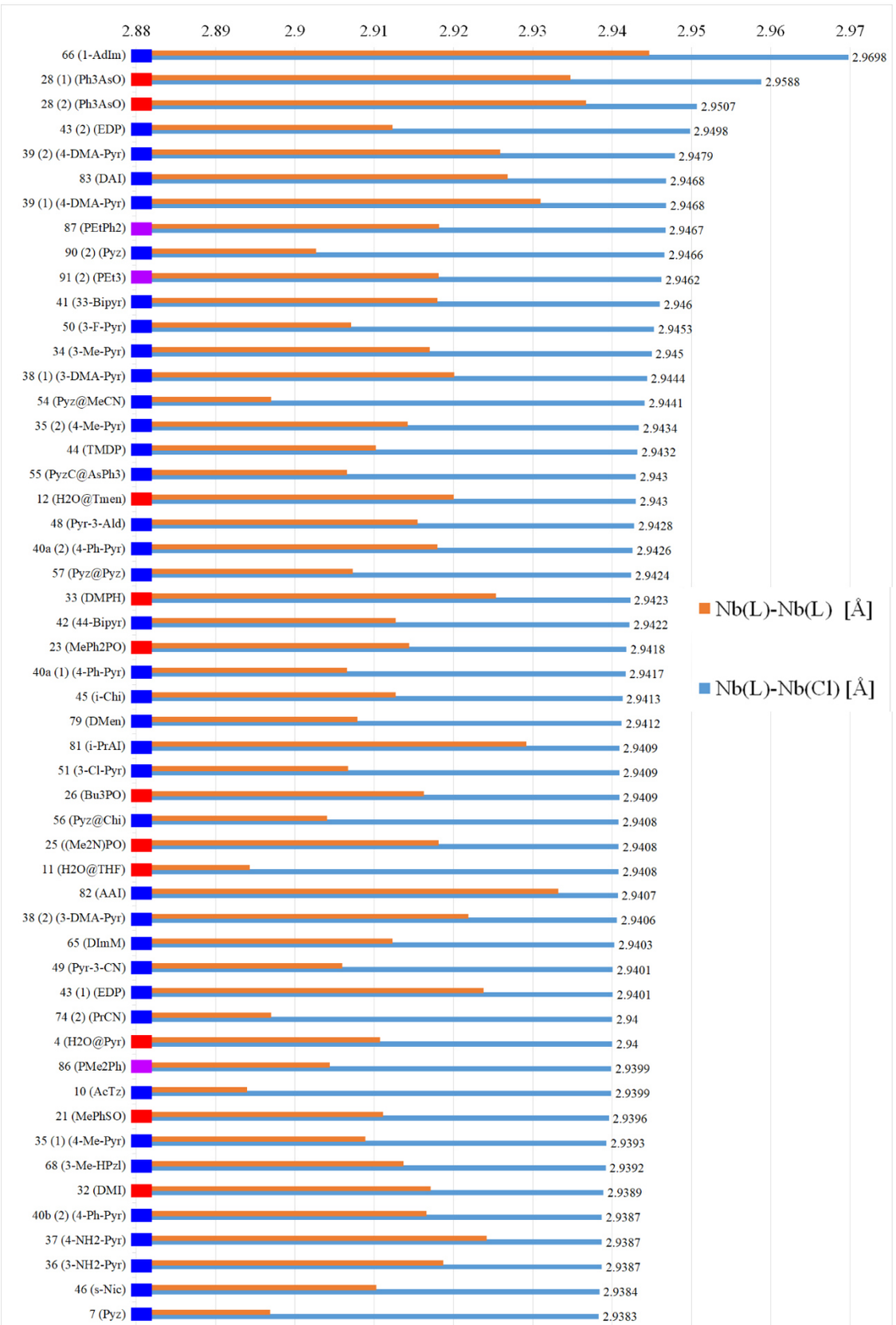


Abb. 176: Nb-Nb-Abstände der Neutralcluster sortiert nach abnehmender Nb(*L*)-Nb(Cl)-Distanz - Teil 1

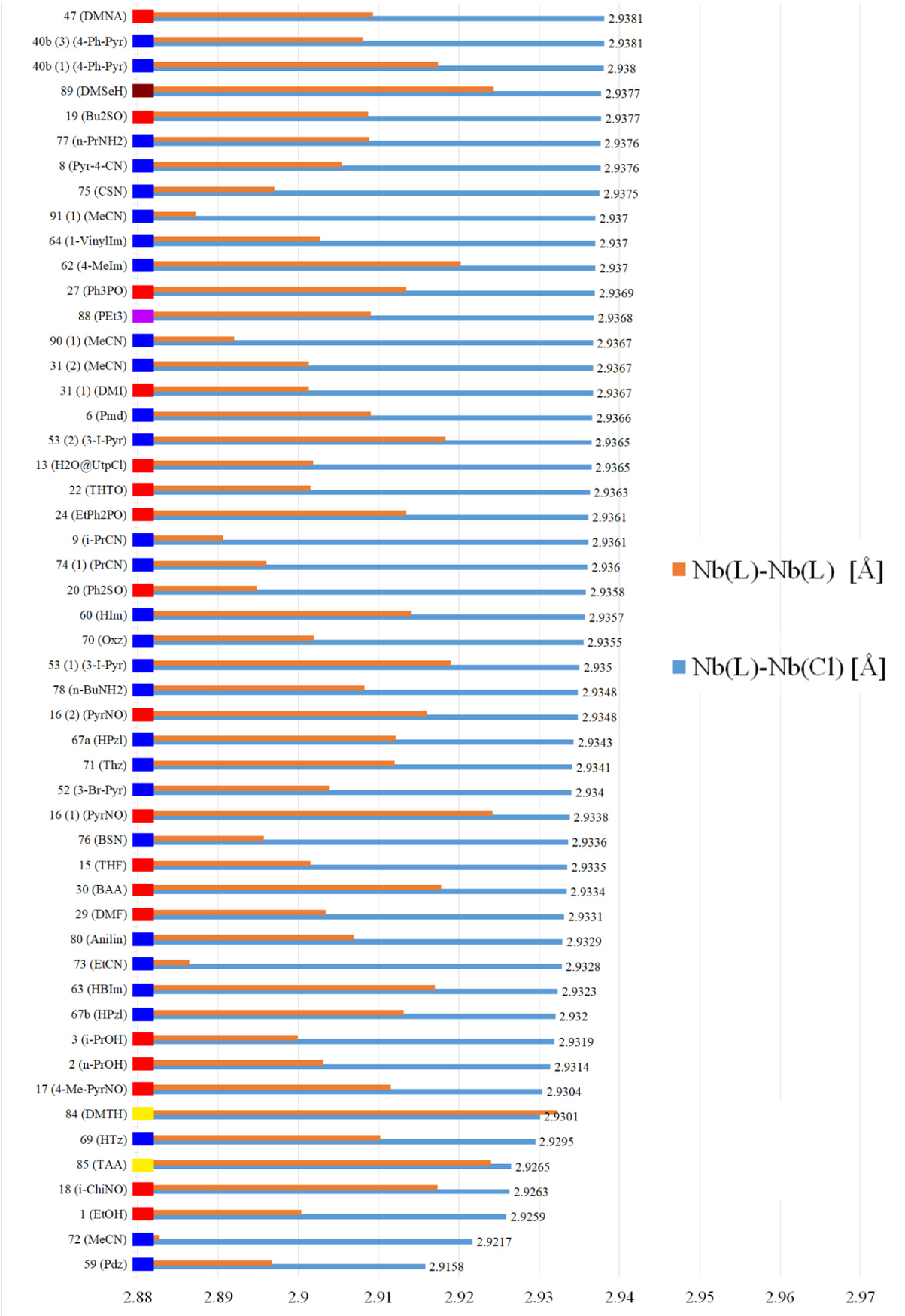


Abb. 177: Nb-Nb-Abstände der Neutralcluster sortiert nach abnehmender Nb(*L*)-Nb(Cl)-Distanz - Teil 2

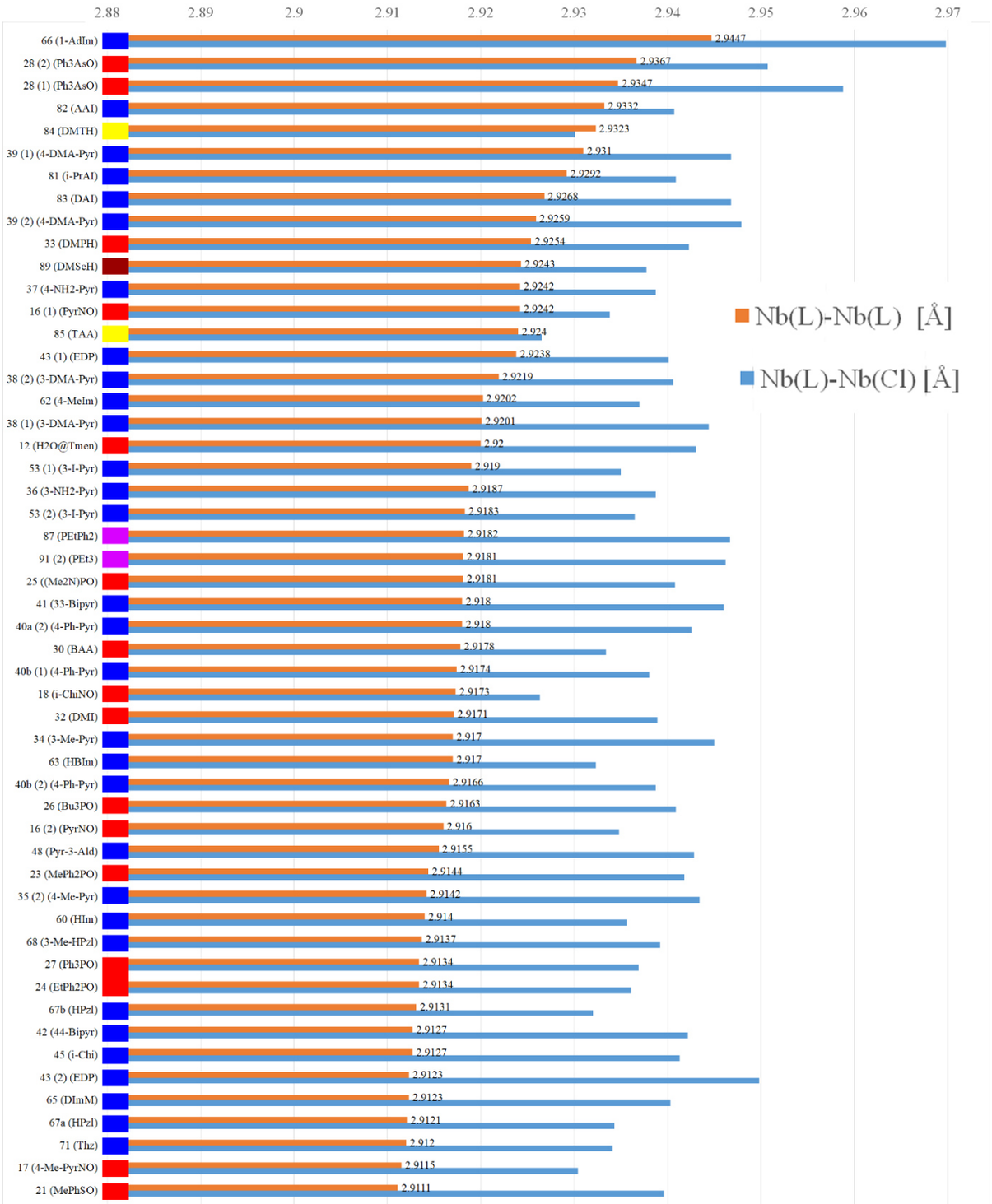


Abb. 178: Nb-Nb-Abstände der Neutralcluster sortiert nach abnehmender Nb(*L*)-Nb(*L*)-Distanz - Teil 1

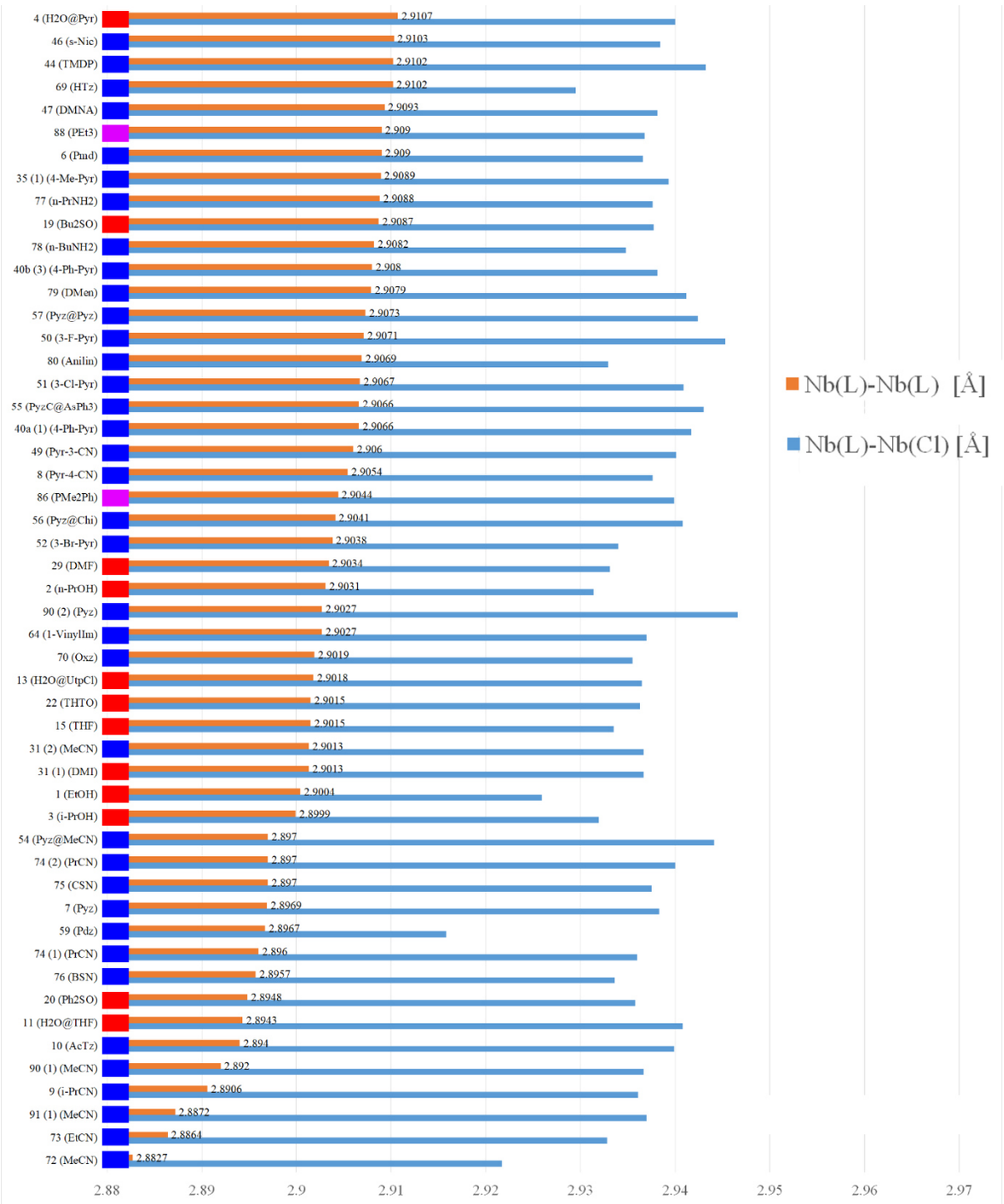


Abb. 179: Nb-Nb-Abstände der Neutralcluster sortiert nach abnehmender Nb(*L*)-Nb(*L*)-Distanz - Teil 2

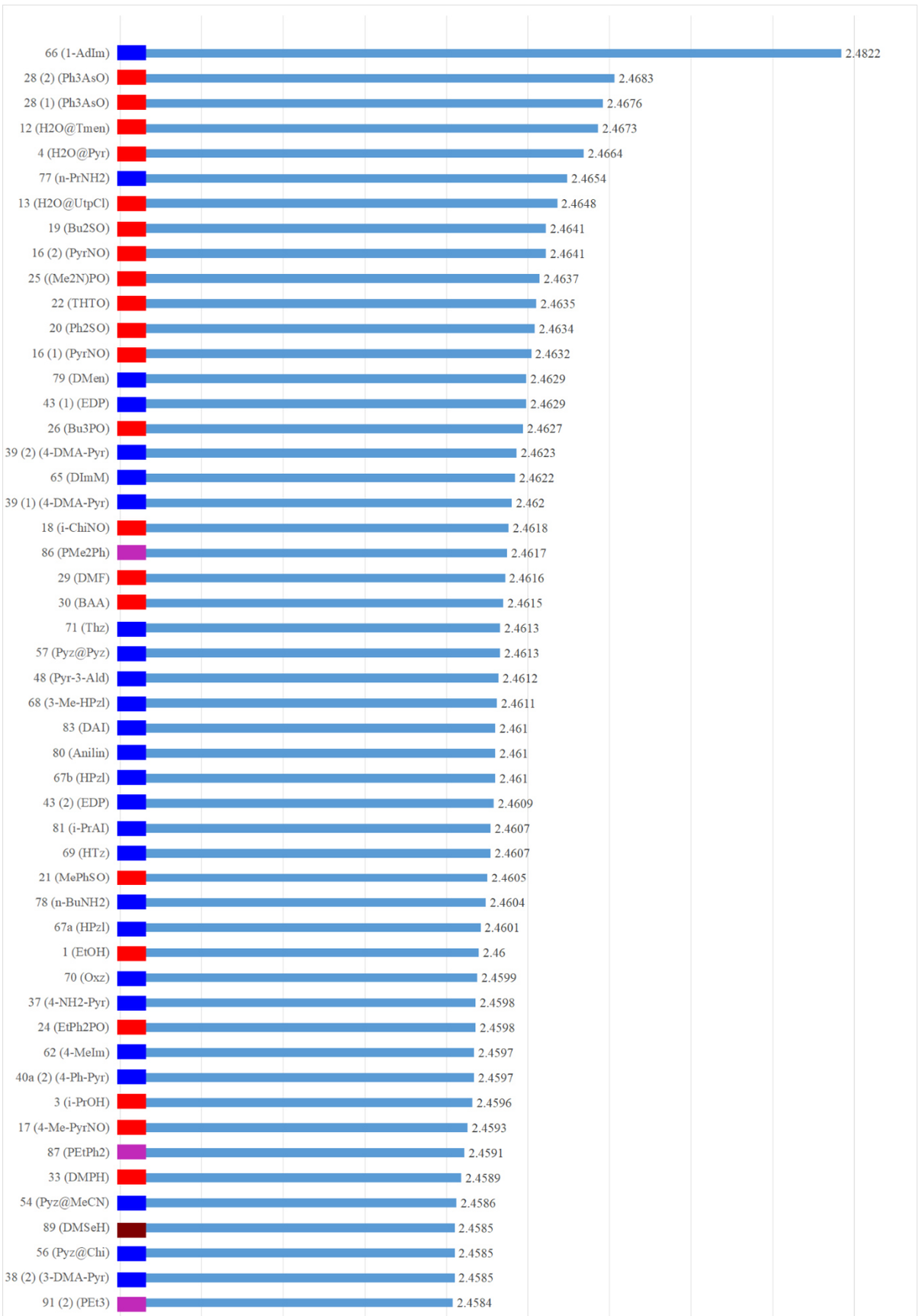


Abb. 180: Nb-Cl^{i}-Abstände der Neutralcluster sortiert nach abnehmender Distanz - Teil 1

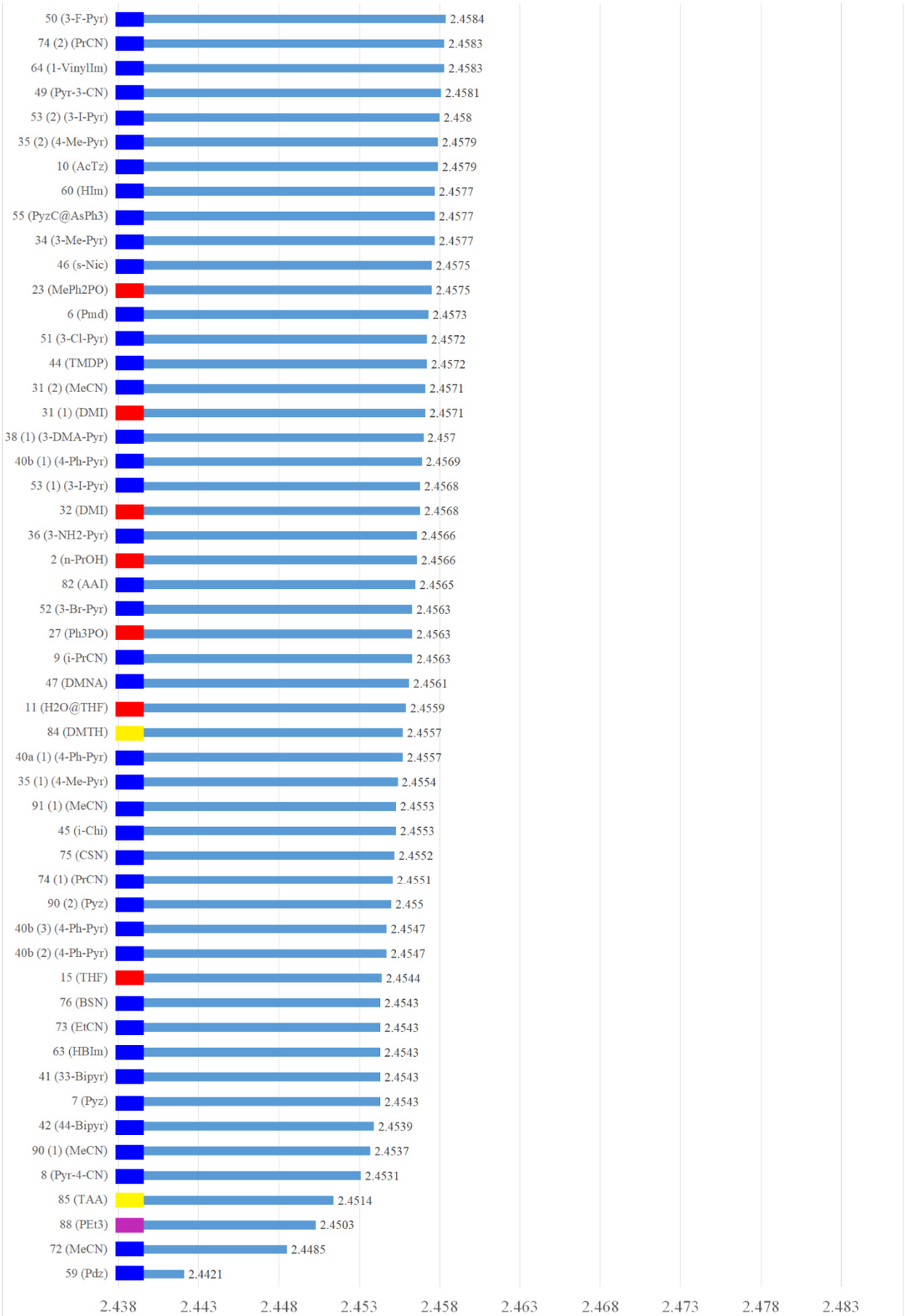


Abb. 181: Nb-Cl^{i}-Abstände der Neutralcluster sortiert nach abnehmender Distanz - Teil 2

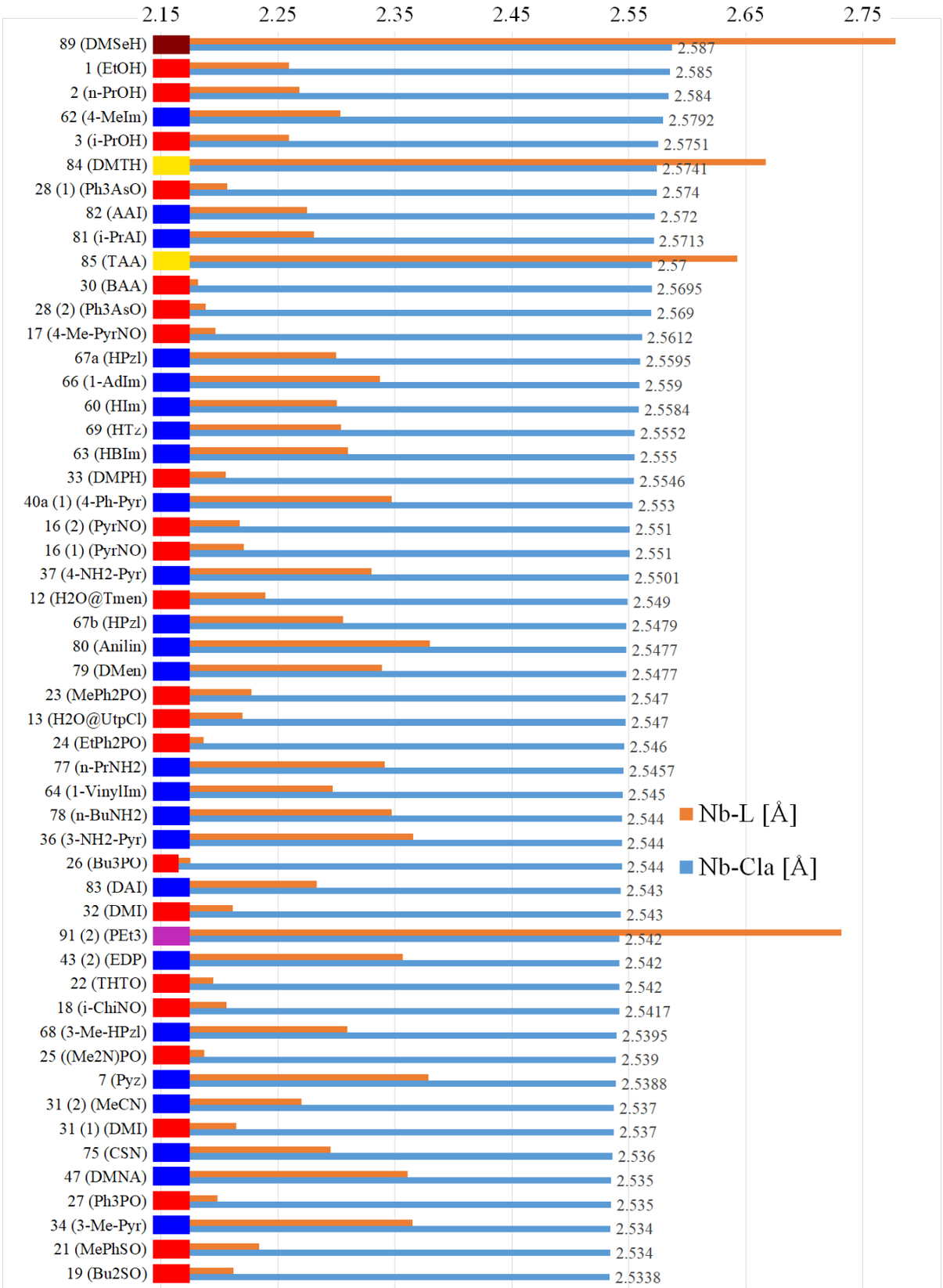


Abb. 182: Nb-Cl[a]- und Nb-*L*-Abstände der Neutralcluster sortiert nach abnehmender Nb-Cl[a]-Distanz - Teil 1

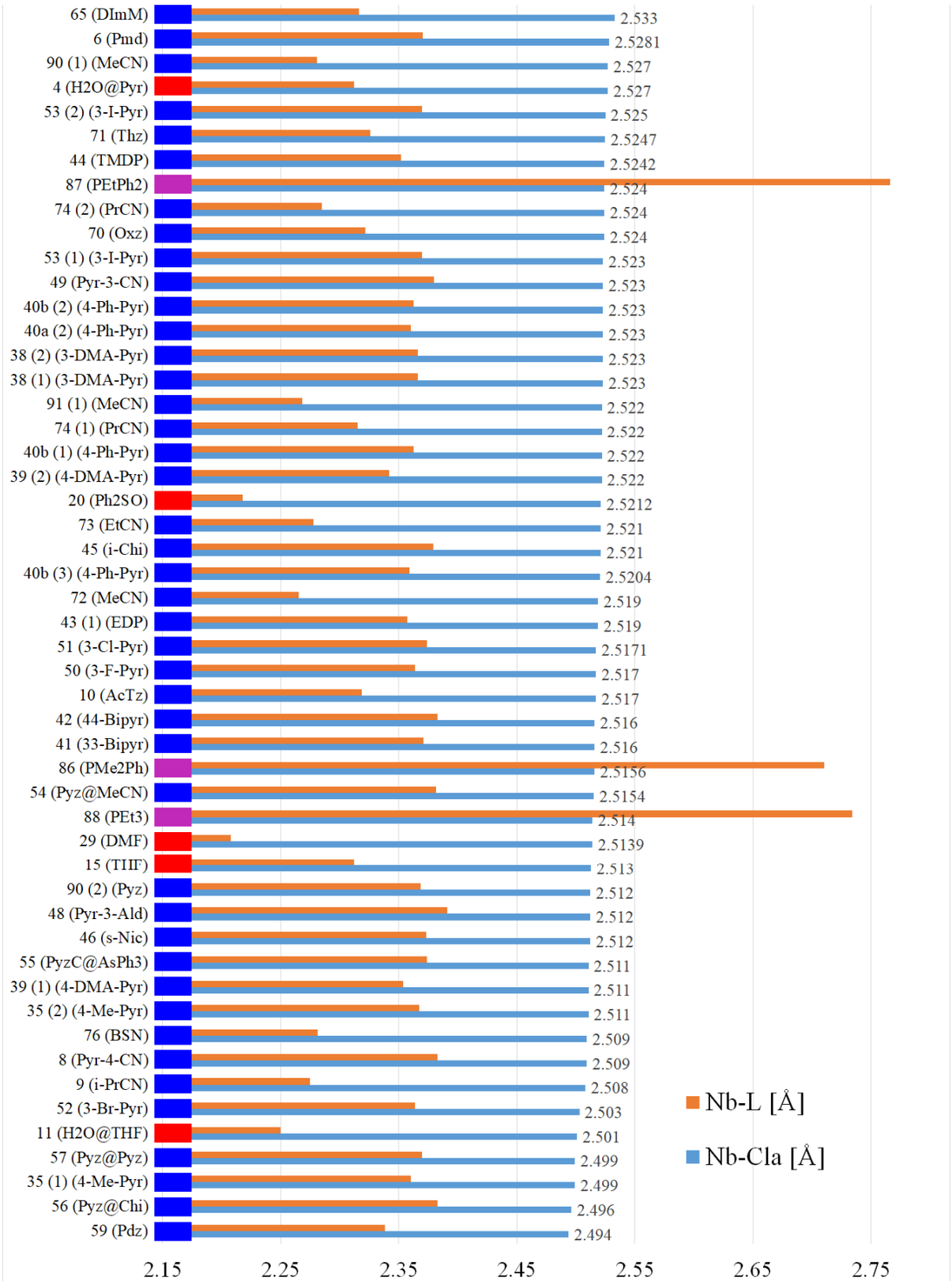


Abb. 183: Nb-Cl^a- und Nb-*L*-Abstände der Neutralcluster sortiert nach abnehmender Nb-Cl^a-Distanz - Teil 2

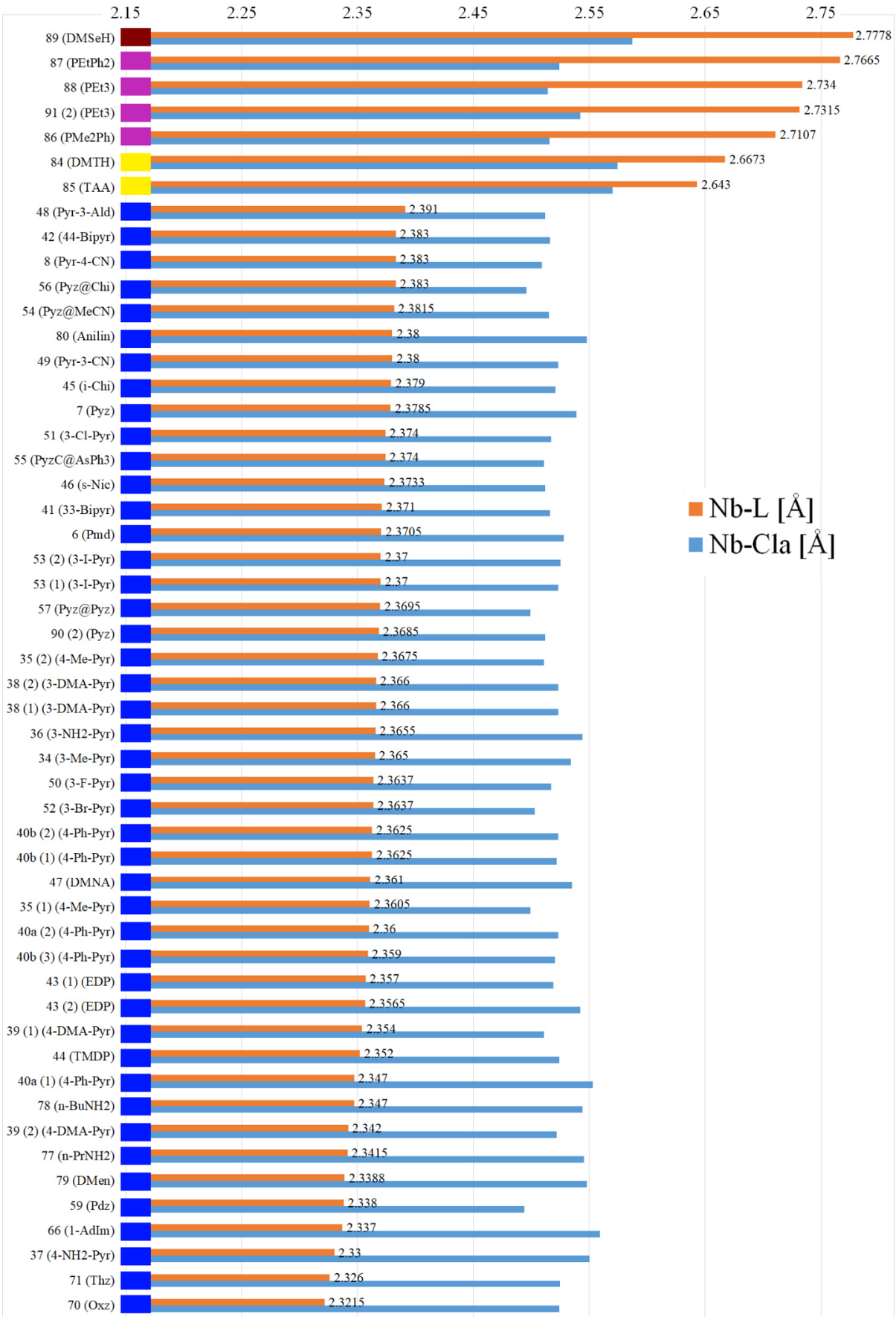


Abb. 184: Nb-Cl[a]- und Nb-*L*-Abstände der Neutralcluster sortiert nach abnehmender Nb-*L*-Distanz - Teil 1

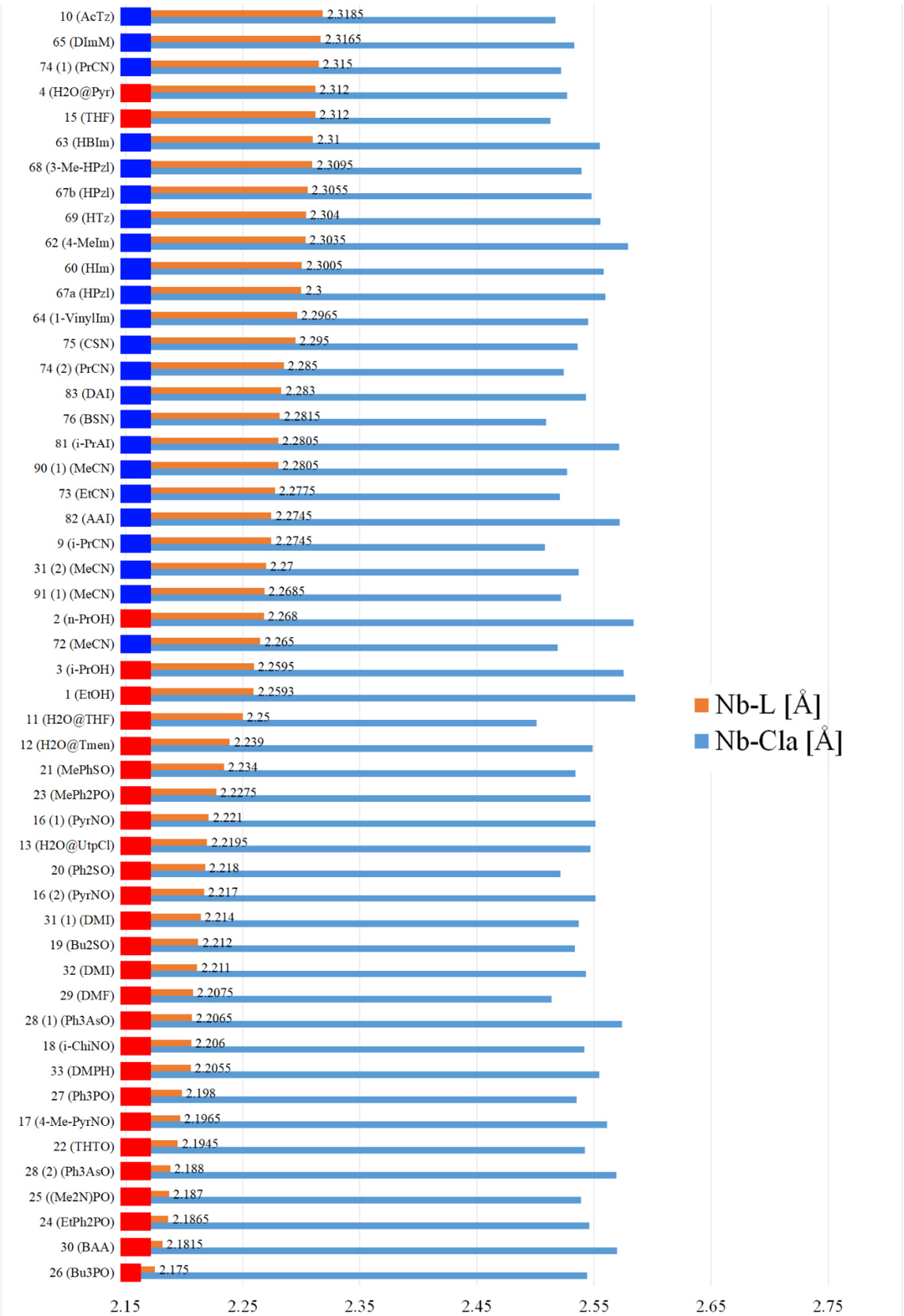


Abb. 185: Nb-Cl[a]- und Nb-*L*-Abstände der Neutralcluster sortiert nach abnehmender Nb-*L*-Distanz - Teil 2

5.1.4.4 Bindungslängenvergleich: $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 2\ MeCN$ (72), $[Nb_6Cl_{15}(i\text{-}PrCN)_3]$ (128) und $[Nb_6Cl_{18-x}(MeCN)_x]$ ($3 < x < 4$) (129a-g)

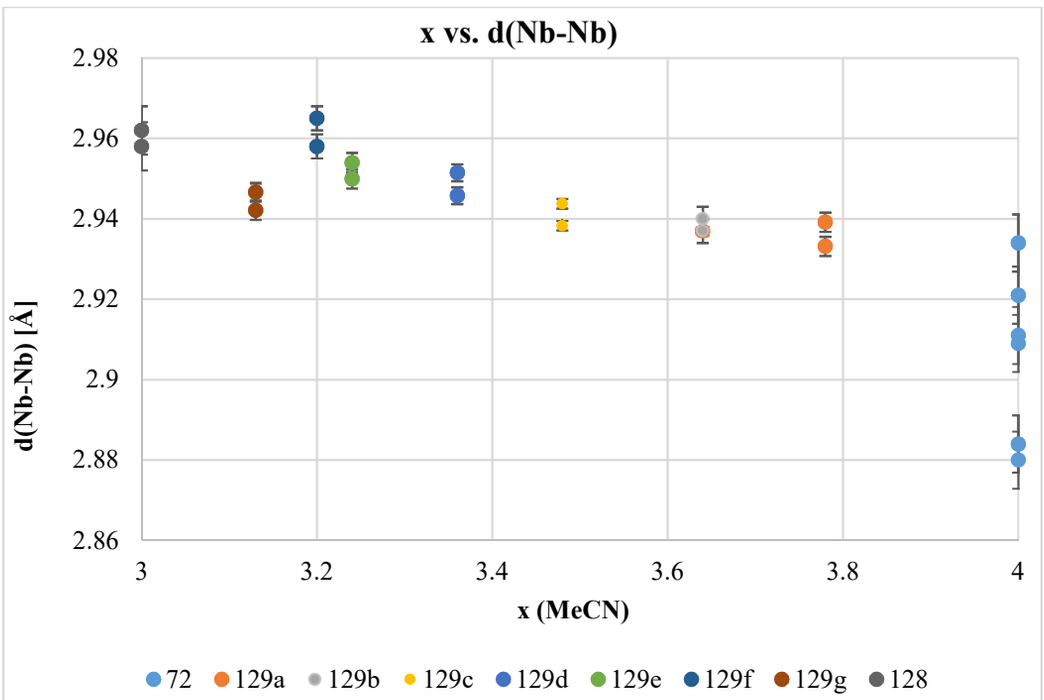


Abb. 186: Nb-Nb-Abstand gegen die Anzahl koordinierter Nitrile

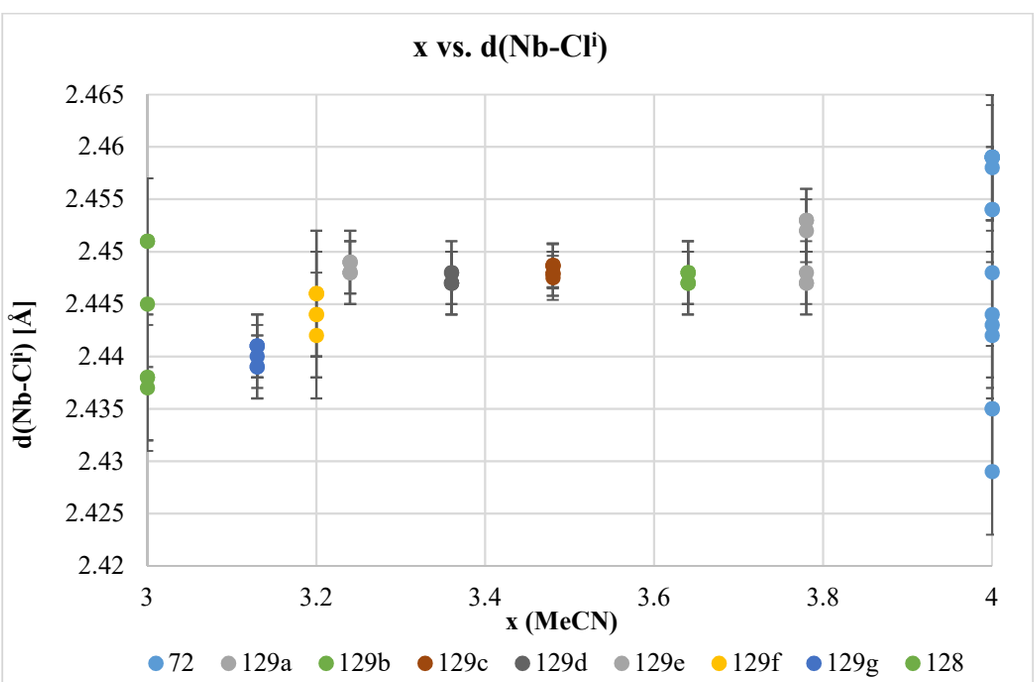


Abb. 187: Nb-Cl^i-Abstand gegen die Anzahl koordinierter Nitrile

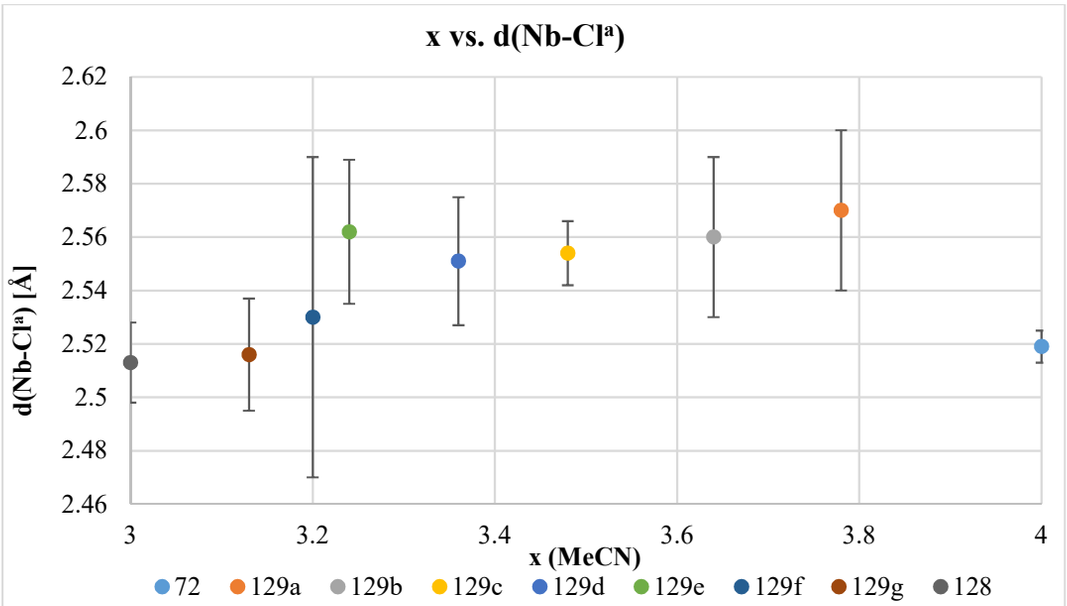


Abb. 188: Nb-Cl[a]-Abstand gegen die Anzahl koordinierter Nitrile

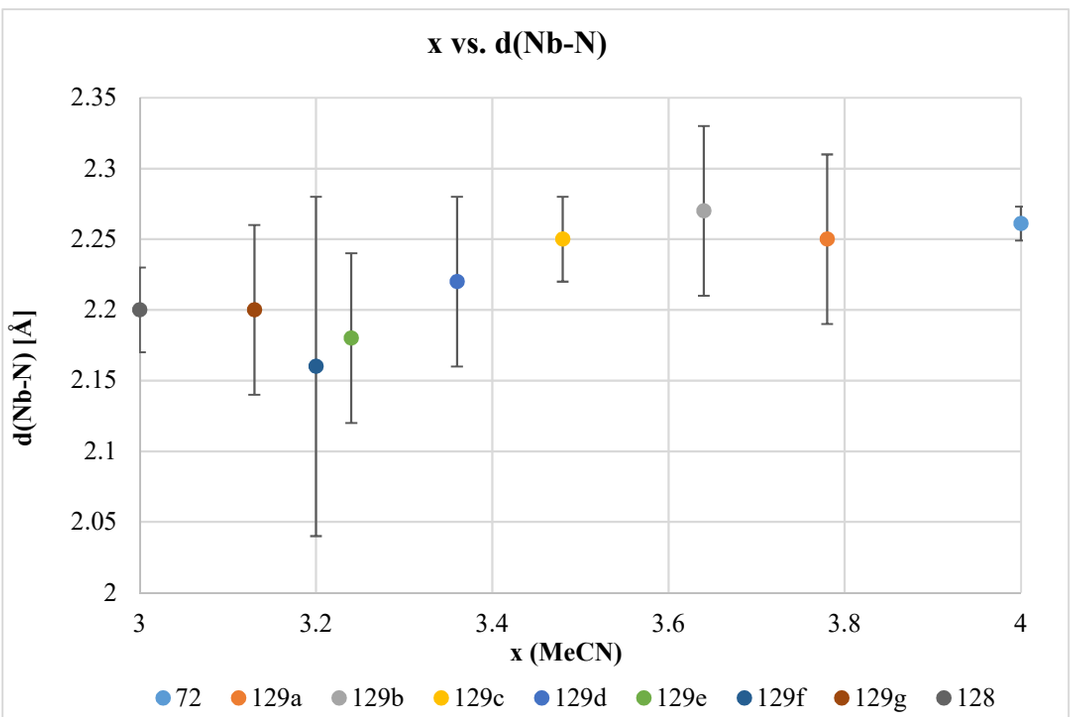


Abb. 189: Nb-N-Abstand gegen die Anzahl koordinierter Nitrile

5.1.5 Intermolekulare Wechselwirkungen

5.1.5.1 Wasserstoffbrücken

Tab. 25: In den Neutralcluster-Verbindungen **1**-**91** auftretende Wasserstoffbrücken

Verbindung	**D-H···A**	**$d_{D\cdots A}$ [Å]**	**$<_{D\text{-}H\cdots A}$ [°]**
$[Nb_6Cl_{14}(EtOH)_4]$ · 2 EtOH (**1**)	O1-H1···O3	2.593 (2)	173
	O2A-HO1A···Cl3	3.18 (2)	173
	O2B-HO2B···Cl3	3.19 (2)	174
	O3-H3···Cl3	3.114 (2)	176
$[Nb_6Cl_{14}(n\text{-PrOH})_4]$ · 2 *n*-PrOH (**2**)	O2-H2O···O3	2.564 (5)	168 (6)
	O1-H1O···Cl3	3.141 (3)	160 (7)
	O3-H3O···Cl3	3.151 (4)	166 (7)
$[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrOH})_4]$ · 2 *i*-PrOH (**3**)	O1-H1···Cl1	3.284 (1)	172 (2)
	O3A-HO3A···Cl1	3.31 (2)	149
	O3B-HO3B···Cl1	3.439 (5)	173
	O2-H2···O3A	2.628	163
	O2-H2···O3B	2.673	170
$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4]$ · 9 Pyr (**4**)	O1-H1A···N2	2.949 (4)	161
	O1-H1B···N1	3.109 (4)	167
	O2-H2B···N4	2.997 (4)	166
	O2-H2A···N1	3.333 (4)	171
$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_2(Pyr)_2]$ · 6 Pyr (**5**)	O1-H1Y···N2	3.268 (6)	163
	O1-H1Z···N3	3.113 (9)	172
	O1-H1Z···N4	3.08 (2)	174
$[Nb_6Cl_{14}(AcTz)_4]$ · 2 AcTz · 2 AcOH (**10**)	O4B-H4BO···O1	3.38 (1)	160
$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4]$ · 8 THF (**11**)	O1-H1···O3	2.56 (1)	162
	O1-H2···O4	2.69 (2)	174
	O2-H3···O5	2.64 (2)	178
	O2-H4···O6	2.66 (2)	163
$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4]$ · 4 TMen (**12**)	O1-H1···N1vi	2.637 (9)	156
$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4]$ · 2 (HUtp)Cl · 2 Utp · 1.7 THF (**13**)	O1-H1O1···Cl8	3.057 (3)	176
	O1-H2O1···N1	2.654 (5)	166
	O2-H1O2···Cl8	3.021 (3)	168
	O2-H2O2···N2	2.679 (5)	169
	N5-H72···Cl8	3.040 (4)	150
$[Nb_6Cl_{15}(H_2O)_3]$ · 15 *t*-BuOH (**14**)	O1-H1A···O1E	2.551 (6)	176 (6)
	O1-H1···O1B	2.545 (5)	168 (7)
	O1G-H1G···O1Hii	2.674 (9)	169 (14)
	O1H-H1H···O2iii	2.83 (1)	127
$[Nb_6Cl_{14}(BAA)_4]$ (**30**)	N2-H2···Cl3ii	3.236 (2)	152 (4)
	N2-H2···Cl7iii	3.522 (2)	123 (3)
	N1-H1···Cl3iv	3.272 (2)	146 (4)
$[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}NH_2\text{-Pyr})_4]$ · 2.12 MeCN (**36**)	N2-H2A···N5a	3.01 (2)	144
	N2-H2A···Cl4iv	3.521 (6)	127
	N2-H2B···Cl2v	3.586 (6)	129
	N2-H2B···Cl4vi	3.554 (6)	132
	N2—H2B···Cl7v	3.561 (6)	148
	N4-H4A···Cl5vi	3.595 (6)	133
	N4-H4A···Cl7v	3.597 (6)	154
	N4-H4B···Cl3vii	3.649 (6)	139
$[Nb_6Cl_{14}(4\text{-}NH_2\text{-Pyr})_4]$ · 4 MeCN (**37**)	N2-H1N···N5	3.222 (4)	159
	N2-H2N···Cl7ii	3.524 (3)	170
	N4-H3N···N6Aiii	2.967 (6)	160
	N4-H4N···Cl7iv	3.461 (3)	165
$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$ · 2 $AsPh_3$ (**55**)	C6—H6···N4iv	3.329 (7)	140
	C3—H3···N2	3.560 (7)	142
$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$ · 2 Chi (**56**)	C6-H6···N4	3.622 (1)	152
$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$ · Pyz (**57**)	C1—H1···N4iii	3.435 (5)	160
	C6—H6···N2v	3.238 (5)	127
	C8—H8···N5vi	3.516 (5)	158
$[Nb_6Cl_{14}(Pdz)_4]$ · 2.5 MeCN (**59**)	C1-H1···N1	3.443 (1)	126
$[Nb_6Cl_{14}(HIm)_4]$ · 2 MeCN (**60**)	N2-H2A···N5ii	2.914 (5)	148

Verbindung	D-H···A	$d_{D\cdots A}$ [Å]	$<_{D\text{-}H\cdots A}$ [°]
	N4-H7···Cl3iii	3.150 (3)	140
	N4-H7···Cl4iv	3.497 (3)	123
$[Nb_6Cl_{14}(2\text{-Me-Im})_{3.6}(MeCN)_{0.4}] \cdot 2$ MeCN (**61**)	N2-H2B···Cl4ii	3.297 (4)	139
	N2-H2B···Cl4iii	3.388 (4)	127
	N4-H4N···Cl4v	3.301 (4)	147
	N4-H4N···Cl5vi	3.489 (4)	129
$[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Im})_4] \cdot 2$ MeCN (**62**)	N2-H2N···Cl3ii	3.211 (4)	160
	N4-H4N···Cl3iii	3.191 (3)	159
$[Nb_6Cl_{14}(HBIm)_4] \cdot 2.08$ MeCN (**63**)	N2-H2A···Cl2iii	3.32 (2)	112
	N2-H2A···Cl7iii	3.40 (2)	117
	N2-H2A···N5aiv	2.89 (3)	145
	N4-H4A···Cl5v	3.43 (1)	121
	N4-H4A···Cl7ii	3.18 (1)	161
$[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot 2$ HPzl (Nadeln) (**67a**)	N2-H2A···N6	2.849 (3)	159 (3)
	N4-H4A···Cl6	3.310 (2)	112 (2)
	N4-H4A···Cl7iv	3.120 (2)	144 (2)
	N5-H5A···Cl7i	3.347 (3)	166 (3)
$[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot 2$ HPzl · 2 MeCN (Blöcke) (**67b**)	N2-H2A···N6	2.838 (2)	163
	N5-H5A···N7ii	2.932 (3)	145
	N4-H4A···Cl6vi	3.056 (2)	136 (2)
$[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pzl})_4] \cdot 4$ MeCN (**68**)	N2-H2N···Cl2ii	3.154 (4)	143
	N4-H4N···N6Aiii	2.91 (1)	152
	N4-H4N···N6Biii	3.05 (1)	162
$[Nb_6Cl_{14}(HTz)_4] \cdot 2$ MeCN (**69**)	N2—H99···Cl1ii	3.316 (2)	133
	N2—H99···N6iii	2.891 (3)	134
	N5—H7···Cl1iv	3.416 (2)	135
	N5—H7···Cl2iv	3.416 (2)	138
$[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}PrNH_2)_4] \cdot 3$ *n*-$PrNH_2$ (**77**)	N1-H13···N3	3.005 (3)	168 (3)
	N3-H17···Cl2ii	3.670 (2)	152 (3)
	N3-H18···Cl3iii	3.377 (2)	135 (3)
	N2-H16···Cl6	3.141 (3)	112 (3)
	N2-H15···Cl3ii	3.586 (3)	164 (5)
$[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}BuNH_2)_4] \cdot 3$ *n*-$BuNH_2$ (**78**)	N1-H14···N4ii	3.20 (1)	131 (5)
	N1-H15···Cl3ii	3.554 (5)	166 (5)
	N2-H16···Cl3iii	3.648 (4)	138 (4)
	N2-H17···N3	3.007 (6)	167 (6)
	N3-H18···Cl1ii	3.574 (5)	163 (6)
	N3-H19···Cl3iii	3.364 (5)	123 (4)
	N4-H20···Cl6ii	3.72 (1)	172
$[Nb_6Cl_{14}(DMen)_4] \cdot 4$ DMen (**79**)	N5-H1N5···N9	3.041 (3)	164 (2)
	N1-H2N1···Cl14i	3.472 (2)	160 (2)
	N1-H1N1···N2	2.941 (3)	112.1 (18)
	N5-H2N5···N6	2.884 (3)	120 (2)
	N3-H1N3···N10ii	3.154 (3)	162 (2)
	N11-H2NX···Cl14	3.454 (2)	145 (3)
	N9-H2N9···Cl13iv	3.451 (2)	172 (3)
	N11-H1NX···Cl7	3.371 (2)	110 (2)
	N5-H1N5···N9	3.041 (3)	164 (2)
	N7Aa-H7AAa···N11	2.907 (4)	160
	N7Aa-H7ABa···N8Aa	2.891 (4)	116
	N7Bb-H7BAb···N11	3.14 (2)	173
	N7Bb-H7BBb···N8Bb	2.86 (2)	114
$[Nb_6Cl_{14}(Anilin)_4] \cdot 11$ Anilin (**80**)	N2-H57···N3i	3.005 (3)	161
	N1-H54···N7ii	3.037 (2)	167 (2)
	N1-H55···N5ii	3.092 (2)	178 (2)
	N5-H62···Cl3i	3.289 (2)	161 (2)
	N6-H65···Cl3i	3.468 (2)	174 (3)
	N7-H66···Cl3i	3.307 (2)	115 (2)
	N7-H67···N8	3.169 (5)	170 (3)
	N9-H70···N6	3.296 (5)	138
	N9-H71···Cl1i	3.455 (4)	118
	N9-H71···Cl6	3.522 (4)	129
	N4-H61···N6	3.195 (8)	147
$[Nb_6Cl_{14}(i\text{-}PrAI)_4] \cdot 1.87$ MeCN (**81**)	N2-H4···Cl3ii	3.261 (1)	154

Verbindung	D-H···A	$d_{D\cdots A}$ [Å]	$<_{D\text{-}H\cdots A}$ [°]
	N4-H4N···Cl3iii	3.478 (2)	164
$[Nb_6Cl_{14}(AAI)_4]$ · 2 MeCN (**82**)	N1-H1A···N3	3.12 (1)	158
	N2-H2···N6ii	2.95 (1)	154
	N3-H3D···N3iii	3.30 (2)	133 (8)
	N5-H5A···Cl5iv	3.257 (7)	163
	N6-H6E···Cl5v	3.530 (8)	143 (9)
$[Nb_6Cl_{14}(DMTH)_4]$ · 2 DCM (**84**)	N1-H11···Cl7ii	3.239 (3)	140
	N1-H11···Cl8Bbiii	3.443 (8)	125
	N2-H9···S1iii	3.552 (3)	160
	N3-H15···S2iv	3.798 (4)	165
	N4-H4N···Cl4v	3.639 (4)	137
	N4-H4N···Cl7vi	3.220 (4)	127
$[Nb_6Cl_{14}(TAA)_4]$ · 2 DCM (**85**)	N1-H1N1···Cl1iv	3.83 (2)	174
	N1-H1N2···Cl3	3.25 (2)	121
	N1-H1N2···Cl4	3.33 (2)	150
$[Nb_6Cl_{14}(DMSeH)_4]$ · 3.7 Aceton (**89**)	N2-H2NA···Cl3i	3.577 (6)	126
	N2-H2NA···Cl7i	3.244 (6)	147
	N2-H2NB···Cl1	3.387 (6)	131
	N2-H2NB···Cl6ii	3.255 (6)	133
	N4-H4NA···Cl7iii	3.223 (5)	147
	N4-H4NB···O1	2.918 (7)	161
	N2-H2NA···Cl3i	3.577 (6)	126

Tab. 26: Wasserstoffbrücken in den H-verbrückten Neutralcluster-Netzwerken **92-95**

Verbindung	D-H···A	$d_{D\cdots A}$ [Å]	$<_{D\text{-}H\cdots A}$ [°]
1D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2]$ · 2 HIm (**92**)	N2—H2A···N7i	2.782 (2)	171
	N6—H13···N4ii	2.679 (2)	166
	N8—H14···N3vi	3.415 (2)	169
2D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2]$ · 2 HIm · 2 MeCN (**93**)	N4—H1N···N2i	2.673 (4)	162
	N6—H2N···N7	2.742 (5)	164
	N8—H3N···N9iv	2.958 (5)	167
2D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2]$ · 3 DMSO (**94**)	N4—H4A···O1Aiii	2.76 (1)	155
	N4—H4A···O1Biii	2.81 (1)	156
3D-$[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2]$ · DABCO · 0.66 CH_2Cl_2 (**95**)	O2—H2···O1i	2.438 (3)	177 (6)
	O3—H3···N1iv	2.72 (3)	169 (7)
	O3—H3···N2	2.55 (3)	165 (7)

Tab. 27: Wasserstoffbrücken in den Cluster-Kation-Verbindungen **96-123**

Verbindung	D-H···A	$d_{D\cdots A}$[Å]	$<_{D\text{-}H\cdots A}$ [°]
$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]Cl_2$ · H_2O (**96**)	N2A—H2N···Cl2	3.239 (9)	141
	N2A—H2N···Cl2	3.239 (9)	141
$[Nb_6Cl_{12}(HTz)_6]Cl_2$ (**97**)	N2—H2N···Cl2	2.65 (1)	172
$[Nb_6Cl_{12}(2\text{-Me-Im})_6]Cl_2$ · 2 2-Me-Im (**98**)	N2—H1N···Cl7i	3.162 (8)	170
	N4—H4N···Cl7ii	3.150 (15)	158
	N6—H6N···N8iii	2.777 (11)	158
	N7—H7N···Cl7iv	3.096 (10)	165
$[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6]Cl_2$ · 2 EtOH (**99**)	N6—H6N···Cl7i	3.100 (5)	165 (6)
	N4—H4N···Cl7ii	3.144 (5)	160 (6)
	O1—HO1···Cl7iii	3.129 (6)	157
	N2—H2N···O1vii	2.719 (7)	179 (7)
$[Nb_6Cl_{12}(HBIm)_6]Cl_2$ · 4 EtOH · 2 HBIm (**100**)	N6—H6···N9i	2.748 (7)	157
	N8—H97···O2i	2.731 (7)	139
	O2—HO2···Cl7v	3.036 (6)	160
$[Nb_6Cl_{12}(1\text{-Ad-Im})_6]Cl_2$ (**101**)	C2—H2···Cl3i	3.306 (4)	127
$[Nb_6Cl_{13}(HIm)_5]Cl$ · HIm · 0.94 MeCN (**102**)	N2—H2N···Cl6	3.085 (8)	149
	N4—H4N···Cl6i	3.28 (1)	141
	N6—H6N···N7ii	2.76 (2)	157
$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HPO_4)$ · 2 HIm · 3 MeOH (**103**)	O3—H3O···N12i	2.75 (1)	133
	O4—H4O···O1	3.421 (9)	154
	N2—H2N···O2ii	2.738 (4)	170
	N4—H4N···O1iii	2.691 (4)	168

Verbindung	D-H···A	$d_{D\cdots A}$[Å]	$<_{D\text{-}H\cdots A}$ [°]
	N6—H6N···O2iv	2.691 (6)	165
	N8—H8N···O5	2.943 (9)	131
	N8—H8N···O5v	2.943 (9)	131
	N9—H1B···O3ii	2.84 (1)	170
	O5—H5O···O3	2.65 (1)	131
	O3—H3O···N12i	2.75 (1)	133
$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HAsO_4) \cdot 1.5$ HIm · 2.32 MeOH (**104**)	O5—H5O···O3i	2.76 (2)	135
	C13A—H13A···O3ii	2.76 (1)	174
	N4—H4N···O1iii	2.685 (8)	165
	N6—H6N···O2iv	2.688 (6)	177
	N8—H8N···O6v	2.99 (1)	132
	N8—H8N···O6vi	2.99 (1)	132
	O3—H3O···O5i	2.76 (2)	128 (9)
	O3—H3O···N9A	3.61 (1)	146 (8)
	O4—H4O···O2iv	2.79 (2)	110
	N2—H2N···O1xi	2.725 (6)	172
$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](CrO_4) \cdot 2$ HIm · MeOH (**105**)	N2—H2A···O2Aa	2.66 (2)	166
	N2—H2A···O2Bb	2.79 (1)	151
	N4—H4A···O2Aai	2.880 (8)	171
	N4—H4A···O2Bbi	2.700 (7)	169
	N6—H6···O3Aaii	2.740 (5)	176
	N6—H6···O3Bbii	2.679 (7)	171
	N8—H8N···O1Bbiii	3.02 (2)	133
	N8—H8N···O1Bbiv	3.02 (2)	133
	N8—H8N···O1Dbiii	2.75 (1)	169
	N8—H8N···O1Dbiv	2.75 (1)	169
$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](SO_4) \cdot 2$ HIm · MeOH (**106**)	O5—H5O···N16i	2.68 (1)	153
	N2—H2A···S1ii	3.475 (6)	138
	N2—H2A···O3ii	2.755 (8)	154
	N4—H4N···S1iii	3.580 (6)	158
	N4—H4N···O2iii	2.938 (8)	147
	N4—H4N···O4iii	3.23 (1)	149
	N6—H0V···O5iv	2.756 (8)	147
	N8—H8N···S1v	3.775 (6)	153
	N8—H8N···O1v	2.697 (7)	161
	N10—H10N···S1	3.578 (6)	142
	N10—H10N···O4	2.759 (8)	169
	N12—H12N···N14v	2.747 (8)	168
	N13—H13N···S1vi	3.762 (7)	146
	N13—H13N···O2vi	2.709 (9)	164
	N15—H15N···S1	3.764 (8)	160
	N15—H15N···O3	2.769 (9)	170
$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](S_2O_3) \cdot 2$ HIm · MeOH (**107**)	O4—H4O···Cl2ii	3.56 (6)	167
	N4—H4N···O1iii	3.18 (5)	133
	N4—H4N···O3iv	3.11 (4)	130
	N4—H4N···S1iii	3.27 (1)	151
	N4—H4N···S2iii	3.82 (1)	158
	N6—H6N···O1v	2.84 (3)	152
	N6—H6N···O1vi	2.84 (3)	152
	N6—H6N···O3v	3.45 (4)	151
	N6—H6N···O3vi	3.45 (4)	151
	N6—H6N···S2v	3.65 (1)	175
	N8—H8N···O2	2.79 (2)	140
$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Cr_3O_8(HIm)_4] \cdot$ HIm · 2 MeOH (**108**)	N2E—H1NZ···N2G	2.84 (1)	166
	N2A—H1NS···O1	2.22 (1)	132
	N2F—H1O···O2	2.89 (1)	167
	N2F—H1O···O2	2.74 (1)	164
$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_3[Nb_{10}O_{28}] \cdot 9.41$ HIm · 0.59 Pyr · H_2O (**109**)	O15—H15O···O13	2.879 (7)	164
	N6—H6A···O8iii	2.838 (5)	160
	N8—H8···O4iv	2.738 (6)	161
	N14—H14···O14	2.727 (5)	168
	N16—H16A···O10v	2.753 (6)	163
$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 4.84$ HIm (**110a**)	N2—H2···N15Di	2.775 (4)	176

Verbindung	D-H···A	$d_{D\cdots A}$[Å]	$<_{D\text{-}H\cdots A}$ [°]
	N4—H4N···O2ii	2.694 (4)	166
	N6—H6N···O4iii	2.967 (5)	156
	N6—H6N···O7iii	3.041 (4)	119
	N8—H8A···O7iii	2.810 (6)	137
	N16D—H16N···O5iv	2.856 (5)	158
	N01A—H01N···O6ix	2.89 (1)	148
	N12A—H12N···O6ix	3.41 (2)	157
$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2]$ · 2 MeOH (**110b**)	O8—H15···O2i	2.668 (7)	176
	N2—H16···O4ii	2.717 (7)	163
	N4—H17···O3iii	2.802 (7)	146
	N6—H18···O8i	2.774 (7)	164
	N8—H19···O1ii	2.719 (7)	167
$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2[W_4O_{12}(OMe)_4]$ · 8 HIm (**111**)	N2—H2···O1	2.713 (6)	134
	N2—H2···O6	3.115 (6)	118
	N4—H4A···O2i	3.180 (6)	133
	N4—H4A···O8ii	2.739 (6)	157
	N6—H6A···N13iii	2.778 (9)	151
	N8—H8A···N15iv	2.712 (7)	167
	N10—H10A···O2v	2.762 (6)	154
	N12—H12A···N18iii	2.746 (7)	169
	N14—H14A···N20viii	2.82 (1)	155
	N16—H16A···O5ii	2.778 (7)	155
	N17—H17A···O3i	2.748 (6)	171
	N19—H19···O6	2.794 (7)	151
$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Cl)(OAc)$ · 2 MeOH (**112**)	N2—H2A···Cl8	3.087 (2)	172
	N4—H4···Cl8i	3.362 (2)	135
	N4—H4···O2ii	2.839 (2)	136
	N6—H6A···O1iii	3.170 (4)	119
	N6—H6A···O1iv	3.170 (4)	119
	N6—H6A···O2iii	2.730 (3)	175
	N8—H8A···O1i	2.700 (4)	167
	N8—H8A···O1v	2.700 (4)	167
$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2$ · 3 MeOH (**113**)	N2—H2A···O1i	2.678 (2)	172
	O3—H14···O2i	2.641 (2)	152
	N4—H4A···O2ii	2.698 (2)	164
	N6—H1A···O3iii	2.704 (2)	171
	O4—H15···O1v	2.911 (3)	175
$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot (H_2Im)(OAc)$ · 2 AcOH (**114**)	N2—H2A···O7	2.771 (4)	159
	O3—H3A···O2i	2.566 (4)	174
	N4—H4A···O5ii	3.043 (4)	113
	N4—H4A···O6ii	2.829 (4)	168
	N6—H6A···O8iii	2.702 (4)	164
	N8—H8A···O8iv	2.713 (4)	173
	N1K—H1K···O5	2.617 (4)	174
	N1M—H1M···O2v	2.799 (4)	146
	N12—H12A···O1viii	2.687 (4)	177
	N10—H10A···O6x	2.804 (4)	163
	O10—H1A···O7	2.614 (4)	167
1D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_5(Im)](OAc)$ · 2 HIm · MeOH (**115**)	N2—H2N···N5v	2.751 (6)	169
	N4—H4N···N4vii	2.687 (7)	168
	N6—H6N···O1cix	2.883 (8)	152
	N6—H6N···O3cx	2.77 (1)	175
$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCOO)_2$ · 4 HIm (**116**)	N2—H2A···O2	2.769 (3)	166
	N4—H4A···N7i	2.738 (3)	176
	N6—H6A···N9ii	2.765 (3)	177
	N8—H8···O1iii	2.755 (3)	171
	N10—H10A···O1	2.722 (3)	173
$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Ox)$ · MeOH (**117**)	N2—H2A···O1i	2.746 (2)	160
	N4—H4A···Cl5ii	3.537 (2)	125
	N4—H4A···O1	2.806 (2)	140
	N6—H6A···O2v	2.746 (2)	170
	O3—H11···O2iv	3.122 (4)	157
$[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Ox)$ · HCl (**118**)	N2—H2···O1i	2.748 (7)	154
	N4—H4···O4ii	2.848 (7)	156

Verbindung	D-H···A	$d_{D\cdots A}$ [Å]	$<_{D\text{-}H\cdots A}$ [°]
	N6—H6···O2	2.845 (7)	155
	N6—H6···Cl14	3.346 (9)	122
	N8—H8···Cl14iii	2.745 (8)	140
	N10—H10···O1iv	2.714 (6)	176
	N12—H12···O3v	2.811 (7)	167
$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Pth) \cdot (H_2Im)_2(Pth) \cdot 2$ EtOH (**119**)	O1—H1O···O4Ai	2.814 (6)	157
	O1—H1O···O4Bi	2.828 (7)	146
	N2—H2A···O4Aii	2.757 (5)	160
	N2—H2A···O4Bii	2.730 (6)	174
	N4—H4···O2iii	2.729 (3)	170
	N6—H6A···O3Aiv	2.793 (5)	163
	N6—H6A···O3Biv	2.808 (6)	173
	N7—H7···O5Aiii	2.546 (6)	151
	N7—H7···O5Biii	2.956 (7)	167
	N8—H8···O2v	2.689 (3)	174
$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HBTC) \cdot 7.14$ HIm $\cdot 0.44$ H_2O (**120**)	O2—H1O2···N2C	2.688 (8)	174
	N12—H12···O3i	2.706 (8)	170
	N2—H2N···O6iv	2.723 (8)	166
	N4—H4N···N1Iv	2.90 (3)	136
	N4—H4N···O7v	2.88 (2)	164
	N8—H8A···O1	2.670 (8)	170
	N6—H6N···N2Dv	2.79 (1)	143
	N10—H10···O5viii	2.671 (8)	172
	N1D—H1D···O3v	3.05 (1)	112
	N1D—H1D···O4v	2.65 (1)	167
$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2(EDTA) \cdot$ HIm $\cdot 2.47$ MeOH (**121**)	N6—H6N···O6Aii	2.870 (8)	139
	N6—H6N···O6Ci	2.79 (2)	161
	N6—H6N···O1iii	2.904 (5)	129
	N6—H6N···N7i	2.99 (2)	124
	N2—H2A···O1iv	2.758 (6)	152
	N4—H4A···O6Bv	3.16 (1)	129
	N4—H4A···O3vi	2.680 (5)	158
$[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Qdt) \cdot 4$ MeOH (**123**)	N4—H4N···O2iii	2.749 (6)	168
	N2—H2N···O1	2.719 (6)	179
	N6—H6N···O1Aa	2.77 (1)	165
	N6—H6N···O1Ff	2.77 (2)	175

Tab. 28: Wasserstoffbrücken in den Cluster-Anion-Verbindungen **130**-**153**

Verbindung	D-H···A	$d_{D\cdots A}$ [Å]	$<_{D\text{-}H\cdots A}$ [°]
$(HPyr)_3[Nb_6Cl_{18}] \cdot (HPyr)Cl \cdot 4$ Dxn (**130**)	N1A—H1NA···Cl4	3.141 (2)	172 (3)
	N1C—H1NC···Cl2	3.169 (2)	170 (3)
$(H_2Pyz_3)[Nb_6Cl_{18}]$ (**131**)	N3—H1···N2i	2.810 (8)	151
$(HTzn)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**132**)	N1—H1···O1i	2.597 (3)	161
$(HPz)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**133**)	N1—H1···Cl3i	3.195 (2)	170
$(HPh\text{-}Pyr)_3[Nb_6Cl_{18}] \cdot (HPh\text{-}Pyr)Cl$ (**134**)	N1—H1N···Cl16i	3.470 (3)	131
	N1—H1N···Cl19ii	3.127 (3)	133
	N2—H14···Cl13	3.497 (4)	120
	N2—H14···Cl19	3.064 (4)	152
	N3—H3N···Cl13iii	3.213 (3)	127
	N3—H3N···Cl19iii	3.124 (3)	136
	N4Aa—H3NAa···Cl9i	3.298 (6)	114
	N4Aa—H3NAa···Cl16i	3.302 (7)	171
	N4Bb—H4NBb···Cl19vi	3.32 (2)	154
$(4,4'\text{-}H_2Bipyr_3)[Nb_6Cl_{18}]$ (**135**)	N2—H1···N3	2.661 (9)	176
$(4,4'\text{-}H_2Bipyr)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 0.5$ MeOH (**136**)	N1—H1A···Cl4i	3.025 (4)	153
	N1—H1A···Cl9i	3.533 (4)	128
	N2—H2B···Cl6ii	3.375 (4)	118
	N2—H2B···Cl8iii	3.045 (4)	158
$(H_2Im)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**137**)	N1—H1A···O1i	2.730 (4)	145 (5)
	N1—H1A···Cl6ii	3.300 (4)	127 (5)
	N2—H2A···Cl9iii	3.168 (4)	155 (4)
$(H_2Tz)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**138**)	N1—H1···O1i	2.629 (3)	153
	N2—H2···Cl2ii	3.156 (2)	166

Verbindung	D-H···A	$d_{D\cdots A}$ [Å]	$<_{D\text{-}H\cdots A}$ [°]
$(H_2Tez)_2[Nb_6Cl_{18}]$ · 2 THF (**139**)	N1—H14···Cl8i	3.099 (8)	178
	N4—H1···O1	2.55 (1)	175
$(H_2BIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**140**)	N1—H1···Cl4	3.104 (3)	160
	N2—H2···Cl13	3.108 (3)	165
	N3—H3···Cl7i	3.124 (3)	152
	N4—H4···Cl11	3.089 (3)	170
$(HBTh)_2[Nb_6Cl_{18}]$ · 2 THF (**141**)	N1—H4A···O1A	2.672 (5)	176 (4)
	N1—H4A···O1B	2.59 (1)	171 (4)
$(Ph_3H_2Im)_4[Nb_6Cl_{18}]$ · 5.13 CH_2Cl_2 (**142**)	N1—H1A···Cl6	3.078 (3)	179
	N2—H2A···Cl4i	3.178 (3)	164
	N3—H3A···Cl4	3.159 (3)	168
	N4—H4A···Cl9ii	3.187 (4)	169
$(Ph_3H_2Im)_2[Nb_6Cl_{18}]$ · 2 EtOH (**143**)	O1—H1O···Cl8	3.193 (2)	159
	N1—H1N···Cl4i	3.238 (2)	170
	N2—H2N···O1ii	2.705 (3)	172
$(2,2'\text{-}H_3BiIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**144**)	N1—H1A···Cl8i	3.15 (2)	164
	N2—H2A···N3ii	2.78 (2)	159
	N4—H4A···Cl8i	3.16 (1)	169
$(2,2'\text{-}H_3BiIm)[Nb_6Cl_{16}(MeOH)_2]$ · $(2,2'\text{-}H_3BiIm)Cl$ · 2 MeOH (**145**)	O1—H1···O2	2.564 (6)	156
	O2—H2···Cl13i	3.175 (5)	155
	O3—H3···O4	2.543 (6)	163
	O4—H4···Cl14ii	3.090 (5)	163
	N1—H5···Cl17	3.154 (6)	161
	N2—H6···N8	2.773 (8)	165
	N3—H7···Cl17	3.240 (7)	169
	N5—H8···N4	2.799 (8)	155
	N6—H9···Cl17iii	3.174 (7)	167
	N7—H10···Cl17iii	3.197 (7)	156
$(N_2CH_5)_4[Nb_6Cl_{18}]$ · 4 $(N_2CH_5)Cl$ · 1.46 MeCN (**146**)	N1—H1N1···Cl5i	3.202 (2)	165
	N1—H2N1···Cl2ii	3.349 (2)	111
	N1—H2N1···Cl5	3.264 (2)	147
	N2—H3···Cl4iv	3.351 (2)	155
	N2—H3···Cl4iii	3.477 (2)	127
	N2—H4···Cl5	3.260 (2)	145
$(N_2CH_5)_2[Nb_6Cl_{18}]$ · 2 $(N_2CH_5)Cl$ (**147**)	N1—H1N1···Cl6i	3.348 (6)	118
	N1—H1N1···Cl13	3.407 (7)	123
	N1—H2N1···Cl12	3.585 (7)	135
	N3—H1N3···Cl12ii	3.305 (5)	150
	N3—H2N3···Cl13	3.253 (5)	150
	N4—H1N4···Cl8iii	3.286 (5)	160
	N4—H2N4···Cl13	3.303 (4)	142
	N4—H2N4···Cl7iii	3.416 (5)	120
	N2—H1N2···Cl12	3.178 (5)	162
	N2—H2N2···Cl4iii	3.177 (5)	175
$(TAT)_2[Nb_6Cl_{18}]$ · 6 CH_3NO (**148**)	N1—H1N···O1i	3.073 (3)	168
	N2—H2N···Cl9ii	3.255 (2)	169
	N3—H3N···Cl3i	3.496 (2)	130
	N3—H3N···Cl7iii	3.397 (2)	136
$(ATPBN)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**149**)	N2—H2A···O6i	2.717 (4)	175
$(Ph_4P)_2[Nb_6Cl_{15.17(2)}Br_{0.83(2)}(EtOH)_2]$ · 2 EtOH (**150**)	O1—H7···O2Aeiii	2.61 (1)	172 (5)
	O1—H7···O2Bfiii	2.62 (2)	159 (5)
$(H\text{-}DABCO)_4[Nb_6Cl_{12}(NCS)_6]$ (**151**)	N5—H5N···Cl6	3.368 (7)	150
	N8—H8N···N9	2.795 (8)	180
	N10—H10N···Cl8i	3.695 (5)	137
	N10—H10N···Cl8ii	3.695 (5)	137
	N10—H10N···Cl8iii	3.695 (5)	137
	N12A—H12N···N6vi	2.59 (1)	176

5.1.5.2 π-Wechselwirkungen (parallel-versetzt und T-förmig)

Tab. 29: In den Verbindungen auftretenden π-Wechselwirkungen (*Z = Aromatenmittelpunkt, P = Ebene (plane))

Verbindung	$d_{Z\text{-}Z^*}$ [Å]	$<_{Z\text{-}Z^*}$ [°]	$d_{P\text{-}P^*}$ [Å]	$<_{P\text{-}P^*}$ [°]
$[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_4] \cdot 2.5\ CH_2Cl_2$ (**6**)	3.623	6.06	3.577	0
$[Nb_6Cl_{14}$(4-Me-PyrNO)$_4] \cdot 2$ MeCN (**17**)	3.778	34.01	3.142	0
	5.219	45.77	3.600	0
$[Nb_6Cl_{14}$(*i*-ChiNO)$_4] \cdot 0.4$ *i*-ChiNO (**18**)	4.522	42.15	3.300	0
	3.665	15.40	3.521	0
$[Nb_6Cl_{14}$(MePhSO)$_4] \cdot 4$ THF (**21**)	5.100	1.83	-	89.23
$[Nb_6Cl_{14}(MePh_2PO)_4]$ (**23**)	4.101	28.89	3.542	0
$[Nb_6Cl_{14}(DMI)_2(MeCN)_2] \cdot 2$ MeCN (**31**)	4.391	34.87	3.533	0
$[Nb_6Cl_{14}(DMI)_4] \cdot 2$ MeCN (**32**)	4.862	30.16	4.277	0
$[Nb_6Cl_{14}$(3-Me-Pyr)$_4]$ (**34**)	3.759	12.72	3.613	0
	3.734	18.41	3.536	0
$[Nb_6Cl_{14}$(4-Me-Pyr)$_4]$ (**35**)	4.467	36.02	3.278	0
	5.168	49.56	3.273	0
	5.147	0.80	-	80.59
	5.426	0.14	-	87.71
$[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}NH_2\text{-}Pyr)_4] \cdot 2.12$ MeCN (**36**)	3.473	15.31	3.340	0
	3.606	16.56	3.267	0
$[Nb_6Cl_{14}$(3-DMA-Pyr)$_4] \cdot 4$ Aceton (**38**)	3.600	14.60	3.426	3.4
$[Nb_6Cl_{14}$(4-DMA-Pyr)$_4] \cdot 8$ MeCN (**39**)	4.704	38.70	3.598	0
$[Nb_6Cl_{14}$(4-Ph-Pyr)$_4] \cdot 1.56$ MeCN (Nadeln) (**40a**)	4.066	13.98	3.615	0
	3.542	14.14	3.287	0.8
$[Nb_6Cl_{14}$(4-Ph-Pyr)$_4] \cdot 6$ MeCN (Blöcke) (**40b**)	4.672	51.03	3.828	0
	4.010	18.22	3.508	0
$[Nb_6Cl_{14}$(4,4'Bipyr)$_4] \cdot 2$ MeCN (**42**)	3.808	25.65	3.238	0
	3.846	22.19	3.333	0
$[Nb_6Cl_{14}(EDP)_4] \cdot 4$ MeCN (**43**)	4.042	29.24	3.439	0
$[Nb_6Cl_{14}(TMDP)_4] \cdot 2$ MeCN (**44**)	3.766	22.44	3.478	0
	4.608	43.03	3.353	0
$[Nb_6Cl_{14}$(*i*-Chi)$_4] \cdot 0.71$ MeCN · Tol (**45**)	3.647	16.15	3.501	0
	3.550	13.36	3.463	0
$[Nb_6Cl_{14}$(Pyr-3-Ald)$_4] \cdot$ Pyz (**48**)	3.838	7.03	3.796	0
$[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}CN)_{2.9}(MeCN)_{1.1}] \cdot 1.44$ MeCN (**49**)	5.475	16.69	5.210	3.6
$[Nb_6Cl_{14}$(3-F-Pyr)$_4] \cdot 1.51\ CH_2Cl_2$ (**50**)	3.685	16.27	3.530	0
	4.845	12.20	4.733	0
$[Nb_6Cl_{14}$(3-Cl-Pyr)$_4] \cdot$ 3-Cl-Pyr (**51**)	4.363	36.63	3.496	0
$[Nb_6Cl_{14}$(3-Br-Pyr)$_4] \cdot 1.49$ MeCN (**52**)	3.621	18.66	3.417	0
	5.401	58.02	2.842	0
$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2$ MeCN (**54**)	5.234	34.07	4.330	0
$[Nb_6Cl_{14}(Pdz)_4] \cdot 2.5$ MeCN (**59**)	5.328	56.42	2.954	0
	3.540	18.69	3.350	0
$[Nb_6Cl_{14}(HIm)_4] \cdot 2$ MeCN (**60**)	3.700	17.66	3.484	0
$[Nb_6Cl_{14}$(1-Vinyl-Im)$_4] \cdot 2$ MeCN (**64**)	5.464	48.88	3.196	0
	5.132	40.69	3.729	0
$[Nb_6Cl_{14}$(4-Me-Im)$_4] \cdot 2$ MeCN (**62**)	4.420	33.60	4.877	0
$[Nb_6Cl_{14}(HBIm)_4] \cdot 2.08$ MeCN (**63**)	4.947	43.60	3.546	0
$[Nb_6Cl_{14}(DImM)_4] \cdot 2$ MeCN (**65**)	3.677	25.19	3.292	0
	4.277	31.11	3.661	0
$[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot 2$ HPzl (Nadeln) (**67a**)	3.523	19.47	3.325	0
	3.941	35.17	3.207	0
$[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot 2$ HPzl · 2 MeCN (Blöcke) (**67b**)	4.635	4.68	-	89.51
$[Nb_6Cl_{14}$(3-Me-Pzl)$_4] \cdot 4$ MeCN (**68**)	4.454	39.03	3.433	0
	3.734	21.58	3.451	0
$[Nb_6Cl_{14}(HTz)_4] \cdot 2$ MeCN (**69**)	4.061	28.60	3.555	0
$[Nb_6Cl_{14}(Oxz)_4] \cdot 3$ MeCN (**70**)	3.721	23.57	3.201	0
	3.517	20.00	3.230	0
$[Nb_6Cl_{14}(Thz)_4] \cdot 2$ MeCN (**71**)	3.713	19.21	3.432	0
$[Nb_6Cl_{14}(PEtPh_2)_4] \cdot 1.48$ MeCN (**87**)	4.359	31.01	3.686	0
$[Nb_6Cl_{12}(HBIm)_6]Cl_2 \cdot 4$ EtOH · 2 HBIm (**100**)	3.621	20.08	3.403	0

5.2 Experimentelle Details

5.2.1 Lösungsmittel und Chemikalien

Tab. 30: Herkunft und Reinheit verwendeter Chemikalien und Lösungsmittel

Chemikalie/Lösungsmittel	Herkunft	Reinheit
2,4,5-Triphenylimidazol	Laborbestand	-
1,3-Dimethylimidazolidin-2-on	Sigma-Aldrich	reagent grade
1,4-Diaza-bicyclo(2.2.2)octan	Sigma-Aldrich	99%
2,2-Bi-Imidazol	Synthese nach	-
3,3‘-Bipyridin	TCI	>98%
4,4‘-Bipyridin	abcr	98%
4,4′-Ethylen-dipyridin	Sigma-Aldrich	99%
4,4′-Trimethylen-dipyridin	Sigma-Aldrich	98%
1-Adamantylimidazol	Laborbestand	-
1-Butylamin	Laborbestand	-
1-Propylamin	Laborbestand	-
1-Vinyl-Imidazol	Sigma-Aldrich	99%
2-Methyl-Imidazol	Sigma-Aldrich	99%
3-Amino-Pyridin	Lancaster chemicals	99%
3-Brom-Pyridin	J&K	98%
3-Chlor-Pyridin	J&K	99%
3-Dimethylamino-Pyridin	Fluorochem	-
3-Fluor-Pyridin	Alfa Aesar	98%
3-Iod-Pyridin	Sigma-Aldrich	96%
3-Methyl-Pyrazol	Sigma-Aldrich	97%
3-Methyl-Pyridin	Sigma-Aldrich	99%
4-Amino-Pyridin	Fluka	>98%
4-Dimethylamino-Pyridin	Serva	research grade
4-Methyl-Imidazol	Sigma-Aldrich	98%
4-Methyl-Pyridin	Fluka	98%
4-Methyl-Pyridin N-Oxid	Sigma-Aldrich	98%
4-Phenyl-Pyridin	Sigma-Aldrich	97%
18-Krone-6	Sigma-Aldrich	99%
Aceton	Laborbestand	-
Acetonitril	Laborbestand	-
Ameisensäure	Laborbestand	-
Ammoniumcitrat	Laborbestand	-
Anilin	Fluka	99.5%
Benzimidazol	Merck	>99%
Benzothiazol	Sigma-Aldrich	96%
Bernsteinsäuredinitril	Sigma-Aldrich	99%
Butyronitril	Merck	99%
Carbonyl-Diimidazol	Alfa Aesar	97%
Chinolin	Laborbestand	-

Chemikalie/Lösungsmittel	Herkunft	Reinheit
Di(Imidazol-1-yl)methan	Synthese nach	-
Dibutylsulfoxid	J&K	99%
Dichlormethan	Laborbestand	-
Diethylamin	Sigma-Aldrich	99.5%
Diethylcarbonat	Merck	99%
Diethylether	Laborbestand	-
Dimethoxypropan	Merck	97%
Dimethyl-Ethylendiamin	Laborbestand	-
Dimethylformamid	Roth	99.9%
Dimethylphenylphosphan	Chempur	-
Dimethylpropylenharnstoff	Alfa Aesar	98%
Dimethylsulfoxid	Roth	-
Dioxan	Laborbestand	-
Diphenylamin	Laborbestand	-
Diphenylsulfoxid	Acros Organics	97%
entionisiertes Wasser	Laborbestand	-
Ethanol	Laborbestand	-
Ethylendiamin	Laborbestand	-
Ethylendiamintetraessigsäure	VEB Berlin-Chemie	98.5%
Ethyldiphenylphosphan	abcr	99%
Ethyldiphenylphosphanoxid	durch Oxidation von $EtPh_2P$	-
Essigsäureanhydrid	VWR	99%
Hexamethyldisilazan	Roth	98%
Hexamethylphosphorsäuretriamid	Laborbestand	-
Imidazol	Merck	99%
iso-Butyronitril	Merck	98%
iso-Chinolin N-Oxid	Alfa Aesar	98%
iso-Propanol	Laborbestand	-
iso-Propylamin	Laborbestand	-
KCl	Laborbestand	-
$KCrO_4$	Laborbestand	-
Kieselgel 60	Merck	-
Methanol	Laborbestand	-
Methyldiphenylphosphanoxid	Alfa Aesar	98+%
Methylphenylsulfoxid	Alfa Aesar	98+%
MoO_3	Laborbestand	-
n-Propanol	Laborbestand	-
N,N'-Dimethyl-Nikotinamid	Synthese nach	-
N,N'-Dimethylselenoharnstoff	Sigma-Aldrich	97%
N,N'-Dimethylthioharnstoff	Laborbestand	-
NaH_2AsO_4	Laborbestand	-
NaS_2O_3	Merck	99.5%
Nb	Laborbestand	-
$NbCl_5$	Laborbestand	-

Chemikalie/Lösungsmittel	**Herkunft**	**Reinheit**
Oxalsäure	Janssen Chimica	99 %
Oxazol	Alfa Aesar	98+ %
Pivalinsäureanhydrid	Alfa Aesar	99 %
Ph_4PBr	Laborbestand	-
Phenazin	Alfa Aesar	99+ %
Phthalsäure	Laborbestand	-
Phthalsäureanhydrid	Sigma-Aldrich	-
Propionitril	Laborbestand	-
Pyrazin	Alfa Aesar	98+%
Pyrazol	Fluorochem	-
Pyridin	Roth	99 %
Pyridin-3-Aldehyd	Merck	97 %
Pyridin-3-Carbonitril	J&K	98 %
Pyridin-4-Carbonitril	Fluka	96 %
Pyridin N-Oxid	Alfa Aesar	95 %
Pyrimidin	Laborbestand	-
Quadratsäure	Laborbestand	-
s-Nicotin	Sigma-Aldrich	-
Salzsäure	ChemSolute	37 %
tert-Butanol	Laborbestand	-
Tetrahydrothiophenoxid	Thermo Fisher	97 %
Tetramethylethylendiamin	Serva	research grade
Tetrazol	Laborbestand	-
Thiazol	Sigma-Aldrich	99 %
Thioacetamid	Merck	99 %
Toluol	Laborbestand	-
trans-Crotonsäurenitril	Laborbestand	-
Triazin	Sigma-Aldrich	97 %
Triazol	Merck	-
Tributylphosphanoxid	Laborbestand	-
Triethylphosphan	Laborbestand	-
Trimesinsäure	J&K	98 %
Triphenylarsen	Alfa Aesar	97 %
Triphenylarsenoxid	Synthese nach	-
Triphenylphosphanoxid	Sigma-Aldrich	98 %
Tetrahydrofuran	Laborbestand	-
Urotropin	Sigma-Aldrich	-
Wasserstoffperoxid	Th. Geyer	30 %
WO_3	Laborbestand	-

5.2.2 Methoden und Analytik

5.2.2.1 Einkristalldiffraktometrie

Alle während des Experimentierens gewonnenen Kristalle wurden mit Hilfe eines Stereomikroskops (Zeiss, Stemi 2000-C, Lichtquelle KL 1500 LCD) auf Eignung zur einkristallografischen Untersuchung begutachtet. Dabei dienten Größe, Form und Phasenreinheit als Auswahlkriterien. Mit Hilfe eines Polarisationsfilters konnte die Phasenreinheit überprüft werden. Geeignete Einkristalle wurden mit einer Akkupunkturnadel und hochviskosem Fett bzw. bei oxidationsempfindlichen Proben mit Fomblin YR-1800 (Alfa Aesar) dem Probengefäß entnommen und auf einem Objektträger von anhaftenden Feststoffpartikeln befreit. Falls notwendig wurden die Einkristalle mit dem Skalpell von weiteren Phasen befreit. Zur Analyse standen ein Bruker Apex KappaII, sowie ein Bruker Apex D8 Quest zur Verfügung. Das KappaII ist mit einem KappaII-CCD-Detektor und einer Kristallkühlung der Firma Oxford-Cryosystems ausgestattet. Die Mo-Kα-Strahlung (λ = 0.71073 Å) wird mit Hilfe einer Fein-Fokus-Anode erzeugt. Das Apex D8 Quest besteht aus einem Apex Smart CCD-Flächendetektor, aus einer Kryoflex Tieftemperatureinheit der Firma Bruker und einer Mikro-Fokus-Anode. Alle Proben wurden bei einer Temperatur von -150 °C gemessen. Für die Durchführung der Messungen wurden die Programme Apex2 bzw. Apex3 verwendet. Das Aufbringen des Kristalls auf dem Probenhalter wurde unter dem Mikroskop vorgenommen, der Probenhalter wurde anschließend vorsichtig auf dem Goniometerkopf aufgesetzt und der Kristall mit Hilfe einer Kamera zentriert. Anschließend wurde eine Zellbestimmung, bestehend aus insgesamt 24 Beugungsbildern (12 Bilder aus zwei Richtungen) durchgeführt. Anhand der erhaltenen Beugungsmuster wurden die Zellparameter und die möglichen Bravais-Gitter ermittelt. Auf Grundlage der Daten aus der Zellbestimmung wurde eine Strategie zur Messung des Kristalls mit einer Vollständigkeit von 99.95% und einer Redundanz größer als 4 erstellt. Im Anschluss an die Messung wurden die Reflexe integriert und skaliert. Unter Verwendung des Programmpakets SADABS erfolgte eine Absorptions-, Lorentz-, sowie Polarisationskorrektur. Mit Hilfe des Programmes XPrep erfolgte die Bestimmung der Raumgruppe. Die Strukturlösung erfolgte mittels direkte Methode in SHELXS und die Strukturverfeinerung durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate (full-matrix least squares method) in SHELXL, wobei alle Nicht-Wasserstoff-Atome anisotrop verfeinert wurden (soweit nicht anders angegeben). Fehlordnungen wurden über Split-Side-Modelle auf eine Gesamtbesetzung von 100 % verfeinert. Als grafische Oberflächen für die Strukturbestimmung dienten die Programm Shelxle und WinGX, die grafische Darstellung der ermittelten Strukturen erfolgte mit Hilfe des Programms Diamond. Dabei wurde die Darstellung der Ellipsoiden auf 50 % bzw. in einzelnen Fällen auf 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit festgelegt. Die Angabe der Residualwerte basiert auf den folgenden mathematischen Zusammenhängen:

$$R1 = \frac{\sum\big||F_0| - |F_c|\big|}{\sum|F_0|}$$

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum w|F_0^2| - |F_c^2|}{\sum w|F_0^2|^2}}$$

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_0^2) + (AP)^2 + BP}$$

$$P = \frac{(F_0^c + 2F_c^2)}{3}$$

5.2.2.2 Pulverdiffraktometrie

Viele der dargestellten Niobcluster-Verbindungen wurden hinsichtlich ihrer Phasenreinheit mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie vermessen. Bei den neuen Präkursor-Verbindungen konnten durch das Messen der Substanzen zu verschiedenen Zeiten (frisch kristallisiert bzw. nach einem Tag/Woche/Monat) Aussagen über die Beständigkeit der Verbindung gegenüber Luft bzw. Wasser getroffen werden. Die Messungen erfolgten entweder mittels Kapillare, für oxidationsempfindliche und hygroskopische Verbindungen oder per Flachpräparat. Bei der Messung mittels Kapillare erfolgte die Präparation der Probe innerhalb der Glovebox durch Einbringen der feingemörserten Substanz in ein Markröhrchen (Ø = 0.1 bis 1.5 mm) bis auf eine Füllhöhe von 5 mm. Anschließend wurde das Röhrchen in der Box durch hochviskoses Schlifffett verschlossen, ausgeschleust, durch eine Brennerflamme zugeschmolzen und mit geschmolzenem Pizein zusätzlich versiegelt. Die Vorbereitung der Flachpräparat-Proben erfolgte ohne Schutzgasatmosphäre. Das feingemörserte Probenpulver wurde auf eine durch Schlifffett benetzte Polyacetat-Folie gegeben und anschließend durch eine weitere Folie fixiert. Durch das Schlifffett haften die beiden Acetat-Folien gut aneinander. Die pulverdiffraktometrischen Messungen wurden an einem Stoe Stadi-P in horizontaler Transmissions-Geometrie (Flachpräparat) oder in Debey-Scherrer-Geometrie (Kapillare) durchgeführt. Die Detektion der Cu-Kα-Strahlung (λ = 1.5418 Å) erfolgte über einen positions-sensitiven Detektor im 2θ-Winkelbereich von 5° bis 90°. Die erforderliche Spannung von 40 kV bzw. die Stromstärke von 40 mA wurden über einen Hochspannungsgenerator der Firma Seifert erzeugt. Die Bedienung des Pulverdiffraktorgerätes erfolgte per PC mit Hilfe des Software-Pakets WINXPow der Firma Stoe. Die Analyse der gemessenen Diffraktogramme wurde mit dem Programm Match! von Crystal Impact durchgeführt. Dabei erfolgte nach dem Einlesen der Messdateien zunächst eine Untergrundanpassung, die Zuordnung der Reflexpositionen und Integration der Reflexflächen. Anschließend wurden die Pulverdiffraktogramme mit einer Datenbank aus theoretischen Pulvern abgeglichen, um die enthaltenen Phasen zu zuordnen. Die Visualisierung der ausgewerteten Diffraktogramme erfolgte ebenfalls mittels Match! oder mit WINXPow.

5.2.2.3 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden mit dem Flash EA 1112 Analysator der Firma Thermo Quest und einem C/H/N/S-Mikroanalysator TruSpec-932 der Firma Leco angefertigt.

5.2.2.4 Infrarot-Spektroskopie

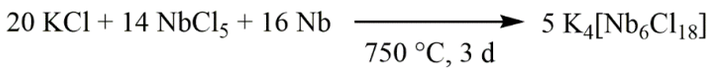
Die Infrarotmessungen erfolgten zum einen mit einem Nicolet 380 FT-IR Spektrometer, als auch mit einem Alpha II Spektrometer der Firma Bruker. Die Analyse der Substanzen erfolgte mittels ATR-Messung bei Raumtemperatur. Die Datenanalyse wurde mit der geräteeigenen Software, die weitere Bearbeitung mittels ACD/Specmanager durchgeführt.

5.2.2.5 NMR-Spektroskopie

Für die Messung der Kernresonanzspektren standen die Geräte AVANCE 250, 300 und 500 der Firma Bruker zur Verfügung. Die NMR-Spektren wurden intern auf die deuterierten Lösungsmittel kalibriert. Bei stabilen Proben wurden die deuterierten Lösungsmittel CD_3CN und DMSO verwendet. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen ein positives Vorzeichen entsprechend einer Tieffeldverschiebung zum Standard. Als interner Standard diente Tetramethylsilan (^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si). Die Interpretation der Spektren erfolgte mit der Software ACD/Specmanager.

5.3 Synthesen

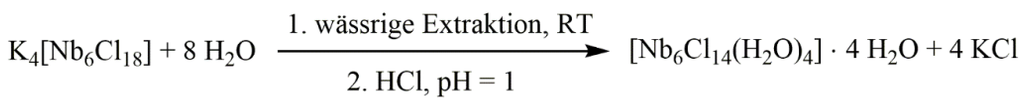
5.3.1 Präkursor-Verbindung $K_4[Nb_6Cl_{18}]$



Schema 15: Synthese der Präkursor-Verbindung $K_4[Nb_6Cl_{18}]$

Die Synthese des $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ erfolgte durch die Reduktion von Niobpentachlorid mittels elementarem Niob in Gegenwart von Kaliumchlorid.[78] Die Edukte wurden in der Handschuhbox in exakten stöchiometrischen Verhältnissen (Niob mit 10 % Überschuss) eingewogen und im Mörser vermengt. Anschließend wurde das Eduktgemisch in Quarzampullen gegeben, diese im Hochvakuum evakuiert und zugeschmolzen. Die Ampullen wurden innerhalb von zwei Tagen auf 750 °C erhitzt und diese Temperatur wurde für einen weiteren Tag gehalten. Man erhält die Präkursor-Verbindung $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ als schwarzes amorphes Pulver in guter Ausbeute.

5.3.2 Präkursor-Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$



Schema 16: Synthese der Präkursor-Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$

Die Präkursorverbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ wird in zwei Stufen synthetisiert. Zunächst wird die Ausgangsverbindung $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ in bidestilliertem Wasser gelöst und die Cluster-Lösung anschließend filtriert. Im zweiten Schritt wird die Lösung unter Rühren mit Salzsäure versetzt, bis die Fällung der Titelverbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ eintritt. Es wird über Nacht gerührt und der entstandene Feststoff von der nun farblosen Lösung getrennt, mit Salzsäure gewaschen und im Trockenschrank getrocknet. Man erhält die Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ als schwarzen amorphen Feststoff.

5.3.3 Präkursor-Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(MeOH)_4] \cdot 3\ MeOH$

Schema 17: Synthese der Präkursor-Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(MeOH)_4] \cdot 3\ MeOH$

Bei der Umsetzung von 100 mg (83.48 µmol) $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ in einem Lösungsmittelgemisch aus 4 ml Dimethoxypropan (DMP) und 2 ml Methanol und anschließendem zweitägigen Erhitzen im 70°C-Sandbad, wird die Präkursorverbindung $[Nb_6Cl_{14}(MeOH)_4] \cdot 3\ MeOH$ in sehr guter Ausbeute erhalten.[139]

5.3.4 $[Nb_6Cl_{14}(EtOH)_4] \cdot 2\ EtOH$ (1)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 8\ HN(SiMe_3)_2 + 6\ EtOH \xrightarrow[40\ °C,\ 1\ d \rightarrow RT]{EtOH/HN(SiMe_3)_2\ (1:1\ Vol.-\%)} \mathbf{1} + 8\ NH_3 + 8\ O(SiMe_3)_2$$

Schema 18: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(EtOH)_4] \cdot 2\ EtOH$ (**1**)

Bei der Umsetzung von 50 mg (41.74 µmol) $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ in einer Mischung aus 1 ml Ethanol und 1 ml Hexamethyldisilazan (HMDS) bei Raumtemperatur verfärbt sich die Lösung nach mehreren Tagen dunkelgrün, wobei der Feststoff nie komplett gelöst ist. Nach mehreren Wochen findet man neben viel amorphen Feststoff mehrere Einkristalle von $[Nb_6Cl_{14}(EtOH)_4] \cdot 2\ EtOH$ (**1**). Aufgrund der geringen Ausbeute und Problemen beim Trennen von Eduktcluster und Produktcluster wurde die Verbindung lediglich einkristallografisch analysiert.

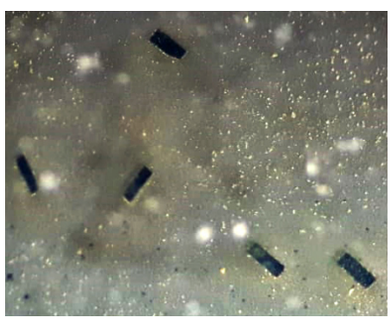


Abb. 190: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(EtOH)_4] \cdot 2\ EtOH$ (**1**)

5.3.5 $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}PrOH)_4] \cdot 2\ n\text{-}PrOH$ (2)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 8\ HN(SiMe_3)_2 + 6\ n\text{-}PrOH \xrightarrow[40\ °C,\ 1\ d \rightarrow RT]{n\text{-}PrOH/HN(SiMe_3)_2\ (1:1\ Vol.-\%)} \mathbf{2} + 8\ NH_3 + 8\ O(SiMe_3)_2$$

Schema 19: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}PrOH)_4] \cdot 2\ n\text{-}PrOH$ (**2**)

Analog der Synthese von **1** wurden 50 mg (41.74 µmol) $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ in einer Mischung aus 1 ml *n*-Propanol und 1 ml Hexamethyldisilazan (HMDS) bei Raumtemperatur in ein Probenglas gegeben und verschlossen. Nach mehreren Wochen verfärbt sich die Lösung leicht, nach einigen Monaten kann man neben amorphem Feststoff, wenige, kleine Kristalle von Verbindung **2** finden, die für die Einkristallanalyse verwendet wurden.

5.3.6 $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrOH})_4] \cdot 2\ i\text{-PrOH}$ (3)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 4\ i\text{-PrOH} + 4\ CO(OEt)_2 \xrightarrow[110\ °C,\ 14\ d]{i\text{-PrOH/CO(OEt)}_2\ (4{:}1\ Vol.\text{-}\%)} \mathbf{3} + 8\ CO_2 + 8\ EtOH$$

Schema 20: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrOH})_4] \cdot 2\ i\text{-PrOH}$ (**3**)

In einem 8-ml-Probenglas wurden 100 mg (83 µmol) $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit einer Mischung aus 3 ml *i*-Propanol und 1.5 ml Diethylcarbonat (DEC) versetzt, verschlossen und für 7 Tage in einem 110°C-Sandbad erhitzt. Neben viel gelbem Niederschlag erhält man wenige große Kristalle von Verbindung **3**.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 589.34 (s), 667.65 (s), 1015.89 (vw), 1092.14 (vw), 1283.78 (m), 1376.50 (m), 1615.54 (s), 3084.77 (vs), 3358.83 (vs). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 4.09 (m. 1 H), 1.12 (m. 6 H).

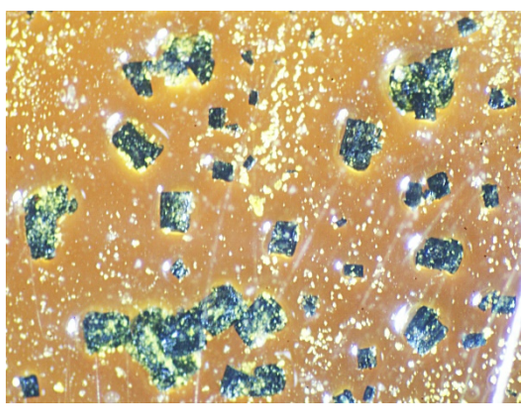


Abb. 191: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrOH})_4] \cdot 2\ i\text{-PrOH}$ (**3**)

5.3.7 $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 9$ Pyr (4)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 4\ HN(SiMe_3)_2 + 9\ Pyr \xrightarrow[40\ °C,\ 1\ d \rightarrow RT]{Pyr/HN(SiMe_3)_2\ (2{:}1\ Vol.\text{-}\%)} \mathbf{4} + 4\ NH_3 + 4\ O(SiMe_3)_2$$

Schema 21: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 9$ Pyr (**4**)

Verbindung **4** kann nach der oben dargestellten Gleichung als kristalliner Feststoff synthetisiert werden. Dazu werden in einem 8-ml-Probenglas 100 mg (83.48 µmol) $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit einer Mischung aus 4 ml Pyridin und 2 ml Hexamethyldisilazan (HMDS) versetzt. Das geschlossene Probenglas wird für einen Tag im Sandbad bei 40 °C erhitzt und anschließend für mehrere Wochen bei Raumtemperatur gelagert. Man erhält neben grünem Feststoff große schwarze Kristalle der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 9$ Pyr (**4**).

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 644.98 (w), 729.46 (w), 1250.81 (vs), 1281.71 (s), 1289.96 (s), 1397.11 (w), 1609.36 (s), 3053.86 (m), 3125.98 (m), 3226.95 (m), 3323.80 (m). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO (nicht trocken), ppm, RT): δ = 8.58 (m. 2 H), 7.78 (m. 1 H), 7.36 (m. 2 H), 3.33 (s. 15 H).

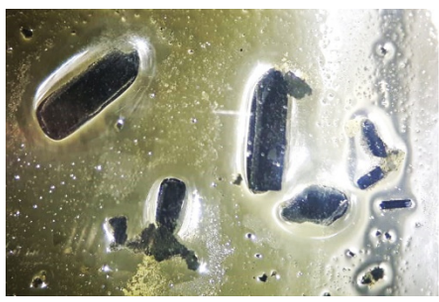


Abb. 192: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 9$ Pyr (**4**)

5.3.8 $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_2(Pyr)_2] \cdot 6$ Pyr (5)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 6\ HN(SiMe_3)_2 + 8\ Pyr \xrightarrow[70\ °C,\ 1\ d]{Pyr/HN(SiMe_3)_2\ (2:1\ Vol.-\%)} \mathbf{5} + 6\ NH_3 + 6\ O(SiMe_3)_2$$

Schema 22: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_2(Pyr)_2] \cdot 6$ Pyr (**5**)

Verbindung **5** ist ein Nebenprodukt bei der Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 9$ Pyr (**4**). Es wurde nach dem eintägigen Erhitzen im 40°C-Sandbad in Form weniger kleiner Kristalle auf Höhe der Lösungsmittelgrenze erhalten.

5.3.9 $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_4] \cdot 2.5\ CH_2Cl_2$ (6)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 8\ Ac_2O + 4\ Pmd + 2.5\ CH_2Cl_2 \xrightarrow[40\ °C,\ 3\ d]{CH_2Cl_2/Ac_2O\ (1:1\ Vol.-\%)} \mathbf{6} + 16\ AcOH$$

Schema 23: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_4] \cdot 2.5\ CH_2Cl_2$ (**6**)

Die Verbindung **6** kann nach der oben dargestellten Gleichung als kristalliner Feststoff synthetisiert werden. Dazu werden 100 mg (83.48 µmol) $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit 300 mg Pyrimidin (3.75 mmol) in ein Schraubglas gegeben und mit 2 ml Dichlormethan und 2 ml Essigsäureanhydrid versetzt. Anschließend wird das geschlossene Probenglas für drei Tage im Sandbad bei 40 °C gelagert. Die Kristalle beginnen nach einem Tag an der Glaswand zu kristallisieren, obwohl die Reaktionslösung noch dunkelbraun gefärbt ist, führt eine längere Reaktionsdauer nicht zur Verbesserung der Ausbeute. Die überstehende Lösung wird entfernt und die Kristalle drei Mal mit je 4 ml Dichlormethan gewaschen. Anschließend wird das überschüssige Dichlormethan abgedampft. Dazu reicht es aus, das Probengläschen für 1-2 Stunden bei Raumtemperatur geöffnet stehen zu lassen. Man erhält Verbindung **6** in guter Ausbeute (90.75 %, 123.40 mg, 75,76 µmol).

C/H/N-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(C_4N_4H_4)_4] \cdot CH_2Cl_2$) $C_{17}H_{10}N_8Cl_{17}Nb_6$, M = 1450.96 g·mol^{-1}: C 14.52 (14.07), N 7.72 (7.72). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 634.68 (s), 682.07 (s), 708.86 (vs), 807.77 (m), 1005.59 (m), 1063.29 (m), 1174.56 (m), 1224.02 (m), 1339.41 (m), 1374.44 (m), 1399.17 (s), 1471.29 (m), 1508.38 (m), 1522.81 (m), 1543.42 (m), 1557.84 (s), 1588.75 (vs).

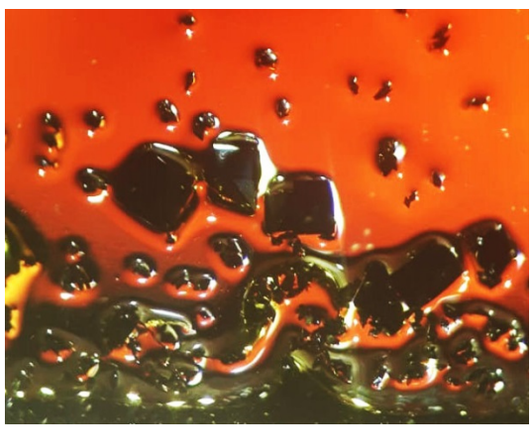


Abb. 193: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_4] \cdot 2.5\ CH_2Cl_2$ (**6**)

5.3.10 $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (7)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 8\ Ac_2O + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2 \xrightarrow[40\ °C,\ 3\ d]{CH_2Cl_2/Ac_2O\ (1:1\ Vol.-\%)} \mathbf{7} + 16\ AcOH$$

Schema 24: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**)

Verbindung **7** $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ kann auf analoge Weise zu **6** dargestellt werden. Da **7** als Ausgangsverbindung für viele der Verbindungen **11**-**91** dient, wurde die Synthese hinsichtlich der Umsatzmenge optimiert, sodass es möglich ist, in einem Ansatz 600 mg von Verbindung **7** herzustellen. Schema 24 zeigt die Reaktionsgleichung der Synthese von **7**. In einem 20-ml-Probenglas mit Schraubverschluss werden 500 mg (0.417 mmol) $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit 1.5 g (18.73 mmol) Pyrazin (Pyz; $C_4H_4N_2$) vermengt und in 7 ml Dichlormethan und 7 ml Essigsäureanhydrid gelöst. Das Probenglas wird verschlossen und in einem 40 °C warmen Sandbad erwärmt. Nach einem Tag verfärbt sich die Lösung braun, nach zwei Tagen beginnen sich schwarze Kristalle an der Glaswand zu bilden. Nach insgesamt vier Tagen ist die Kristallisation abgeschlossen, die Lösung ist nun hellbraun. Zur Aufreinigung werden die Kristalle filtriert, drei Mal mit je 10 ml Dichlormethan gewaschen und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Man erhält Verbindung **7** $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ in einer Ausbeute von 93 % (601 mg, 389 µmol).

C/N-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(C_4N_4H_4)_4] \cdot CH_2Cl_2$) $C_{17}H_{18}N_8Cl_{16}Nb_6$, M = 1459.03 g·mol^{-1}: C 14.10 (13.99), N 7.59 (7.68). **IR** (ATR, cm^{-1}, RT): $\tilde{\nu}$ = 594.00 (w), 698.14 (m), 729.00 (m), 790.71 (s), 802.28 (s), 817.71 (m), 896.78 (m), 995.14 (s), 1018.28 (m), 1043.35 (vs), 1122.42 (vs), 1145.57 (s), 1228.49 (m), 1295.99 (w), 1348.06 (m), 1367.35 (m), 1413.64 (vs),

1486.92 (w), 1515.85 (w), 1591.06 (w), 1710.63 (m), 1749.21 (m), 1822.49 (m), 3047.13 (w), 3087.63 (w). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 9.10-9.16 (m. 4 H, Pyz), 6.01 (s, 2 H, DCM).



Abb. 194: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**)

5.3.11 $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 3.6$ Pyr-4-CN (8)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 8\ Ac_2O + 7.6\ \text{Pyr-4-CN} \xrightarrow[40\ °C,\ 3\ d \rightarrow RT,\ 2\ w]{Ac_2O} \mathbf{8} + 16\ \text{AcOH}$$

Schema 25: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 3.6$ Pyr-4-CN (**8**)

Ein 8-ml-Probenglas wird mit 100 mg (83.48 µmol) $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ und 500 mg (4.8 mmol) Pyridin-4-Carbonitril (Pyr-4-CN) befüllt, mit 4 ml Essigsäureanhydrid (Ac_2O) aufgefüllt, verschlossen und in einem 40°C-Sandbad für drei Tage erhitzt. Man erhält amorphen Feststoff von Verbindung **8** in guter Ausbeute. Nach dem Filtrieren der Lösung und einer mehrwöchigen Wartezeit konnten Einkristalle von **8** erhalten werden.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4]$) $C_{24}H_{16}Cl_{14}N_8Nb_6$, M = 1470.19 g·mol^{-1}: C 19.39 (19.61), N 7.23 (7.62), H 1.38 (1.10). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 480.13 (w), 562.55 (vs), 669.71 (m), 700.62 (w), 731.53 (m), 778.92 (m), 824.25 (s), 863.41 (w), 962.32 (w), 1011.77 (m), 1061.23 (m), 1104.50 (w), 1207.53 (m), 1232.26 (m), 1333.23 (w), 1360.02 (w), 1370.32 (w), 1413.60 (s), 1498.08 (w), 1547.54 (w), 1611.42 (m), 2237.85 (w), 3047.68 (w), 3057.98 (w). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 8.84 (m. 2 H), 7.84 (m. 2 H).



Abb. 195: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 3.6$ Pyr-4-CN (**8**)

5.3.12 $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrCN})_4] \cdot i\text{-PrCN}$ (9)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 8\ TMAc_2O + 5\ i\text{-PrCN} \xrightarrow[40\ °C,\ 4\ d \rightarrow RT,\ 2\ w]{i\text{-PrCN/TMAc}_2O\ (4{:}1\ Vol.\text{-}\%)} \mathbf{9} + 16\ TMAcOH$$

Schema 26: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrCN})_4] \cdot i\text{-PrCN}$ (**9**)

Wenige Kristalle von **9** wurden bei der Umsetzung von 100 mg (83.48 µmol) $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ in einem Lösungsmittelgemisch aus 4 ml *iso*-Propylnitril (*i*-PrCN) und 1 ml Pivalinsäureanhydrid ($TMAc_2O$) erhalten. Zunächst wurde die Reaktionslösung für vier Tage bei 40 °C erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach zwei Wochen konnten dem Probenglas Einkristalle für die Strukturanalyse entnommen werden.

5.3.13 $[Nb_6Cl_{14}(AcTz)_4] \cdot 2\ AcTz \cdot 2\ AcOH$ (10)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 6\ HTz + 14\ Ac_2O \xrightarrow[RT,\ 12\ m]{Ac_2O/MeOH\ (4{:}1\ Vol.\text{-}\%)} \mathbf{10} + 20\ AcOH$$

Schema 27: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(AcTz)_4] \cdot 2\ AcTz \cdot 2\ AcOH$ (**10**)

Verbindung **10** wird nach mehrmonatiger Kristallisation als Nebenprodukt von $[Nb_6Cl_{12}(HTz)_6]Cl_2$ (**97**) in Form weniger kleiner Kristalle auf Höhe der Lösungsmittelgrenze erhalten.



Abb. 196: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(AcTz)_4] \cdot 2\ AcTz \cdot 2\ AcOH$ (**10**)

5.3.14 $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 8\ THF$ (11)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ H_2O + 8\ THF \xrightarrow[RT,\ 4\ d]{THF} \mathbf{11} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 28: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 8\ THF$ (**11**)

In ein 4-ml-Probenglas werden 20 mg (12.95 µmol) des Präkursors **7** mit 2 ml Tetrahydrofuran (THF) versetzt. Nach mehreren Tagen erhält man auf dem Boden des Probenglases neben gelbem Feststoff wenige schwarze Kristalle der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 8\ THF$ (**11**).

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 591.40 (s), 661.46 (s), 877.83 (m), 1042.68 (s), 1415.66 (m), 1615.54 (s), 2874.59 (vs), 2957.01 (vs), 3088.89 (vs), 3348.53 (s), 3550.47 (m). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 3.59 (m. 4 H), 3.30 (s. 22 H), 3.92 (m. 4 H).

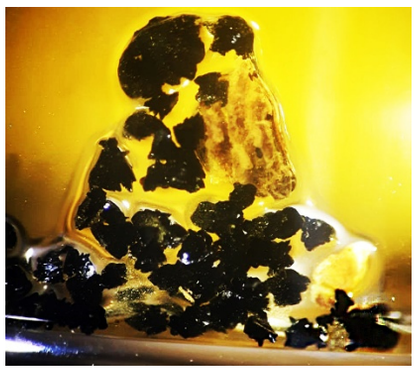


Abb. 197: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 8$ THF (**11**)

5.3.15 $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4$ TMen (12)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\,CH_2Cl_2 + 4\,TMen + 4\,H_2O \xrightarrow[RT,\,3\,d]{MeCN/TMen\ (10:1)\ Vol.-\%} \mathbf{12} + 4\,Pyz + 2\,CH_2Cl_2$$

Schema 29: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4$ TMen (**12**)

Die Verbindung **12** kann nach der oben dargestellten Gleichung generiert werden. In einem Probenglas werden 20 mg (12.95 µmol) der Präkursorverbindung **7** mit einem Lösungsmittelgemisch aus 2 ml trockenem Acetonitril und 0.2 ml (155 mg; 1.33 mmol) Tetramethylethylendiamin (TMen) versetzt. Nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur entstehen neben gelbem Niederschlag viele kleine schwarze blockförmige Kristalle von **12.**

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 504.86 (m), 537.83 (m), 696.49 (vs), 859.28 (w), 984.98 (vw), 1007.65 (w), 1036.50 (w), 1413.60 (m), 1463.05 (s), 1566.08 (m), 1632.02 (m), 2464.52 (w), 2779.80 (m), 2831.31 (m), 2959.07 (m), 3022.95 (m), 3208.41 (m), 3264.05 (m), 3282.59 (m), 3319.68 (m), 3350.59 (m). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 3.36 (br. 70 H), 2.63 (s. 4 H), 2.34 (m. 12 H).

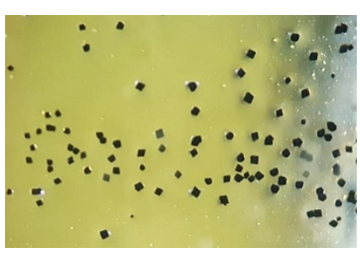


Abb. 198: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4$ TMen (**12**)

5.3.16 $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 2\ (H\text{-}Utp)Cl \cdot 2\ Utp \cdot 1.7\ THF$ (13)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ Utp + 2\ HCl + 1.7\ THF \xrightarrow[RT,\ 1\ d]{THF} \mathbf{13} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 30: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 2\ (H\text{-}Utp)Cl \cdot 2\ Utp \cdot 1.7\ THF$ (**13**)

Bei der Umsetzung von 20 mg (12.95 µmol) des Präkursors **7**, 36.32 mg (259 µmol) Urotropin (Utp) und weniger Tropfen verdünnter Salzsäure in 2 ml Tetrahydrofuran (THF) beginnt nach wenigen Stunden die Bildung von **13** in Form grünlicher dünner stark-verwachsener Kristalle. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol und trockenem Dichlormethan erhält man **13** in moderater Ausbeute.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 416.25 (w), 453.34 (w), 496.61 (w), 502.79 (w), 504.86 (w), 659.40 (s), 684.13 (m), 793.34 (m), 816.01 (m), 875.77 (m), 978.80 (s), 1003.53 (vs), 1042.68 (m), 1123.05 (w), 1149.83 (m), 1230.20 (s), 1252.87 (m), 1296.14 (m), 1310.56 (m), 1378.56 (s), 1401.23 (s), 1407.41 (s), 1444.51 (w), 1460.99 (w), 1741.24 (w), 2355.31 (m), 2382.09 (m), 2427.43 (m), 2726.22 (m), 2800.40 (m), 2952.89 (s), 3111.56 (m).

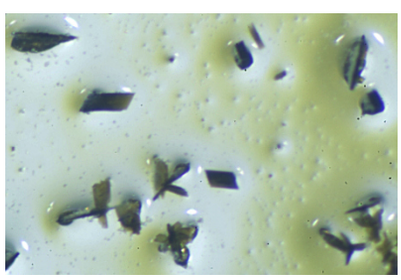


Abb. 199: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 2\ (H\text{-}Utp)Cl \cdot 2\ Utp \cdot 1.7\ THF$ (**13**)

5.3.17 $[Nb_6Cl_{15}(H_2O)_3] \cdot 15\ t\text{-}BuOH$ (14)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 3\ H_2O + 15\ t\text{-}BuOH \xrightarrow[RT,\ 4\ w]{t\text{-}BuOH} \mathbf{14} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2 + 1e^-$$

Schema 31: Synthese von $[Nb_6Cl_{15}(H_2O)_3] \cdot 15\ t\text{-}BuOH$ (**14**)

Wenige große Kristalle der Verbindung $[Nb_6Cl_{15}(H_2O)_3] \cdot 15\ t\text{-}BuOH$ (**14**) konnten bei der Umsetzung von 20 mg (12.95 µmol) der Präkursorverbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) in 2 ml *tert*-Butanol erhalten werden. Die Verbindung wurde lediglich einkristallografisch analysiert.

5.3.18 $[Nb_6Cl_{14}(THF)_4] \cdot THF$ (15)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 5\ THF \xrightarrow[RT,\ 2\ w]{THF/Ac_2O\ (2{:}1\ Vol.\text{-}\%)} \mathbf{15} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 32: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(THF)_4] \cdot THF$ (**15**)

In einem Probenglas wurden 20 mg (12.95 µmol) der Präkursorverbindung **7** mit 2 ml THF und 1 ml Ac_2O versetzt, verschlossen und bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach zwei Wochen befanden sich, neben viel gelbem Feststoff, wenige schwarze Kristalle der Titelverbindung **15** am unteren Bereich des Probenglases. Durch das mehrmalige Waschen mit Ethanol konnte der amorphe Feststoff entfernt werden und die Kristalle von **15** für die Analysen genutzt werden.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 430.67 (w), 702.68 (m), 735.65 (s), 879.89 (m), 1044.74 (vs), 1085.95 (m), 1269.35 (w), 1380.63 (w), 1415.66 (w), 2884.89 (w), 2926.10 (w), 2973.50 (m), 3329.99 (m). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 3.60 (m. 4 H), 1.75 (m. 4 H).

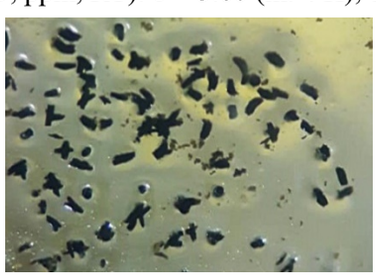


Abb. 200: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(THF)_4] \cdot THF$ (**15**)

5.3.19 $[Nb_6Cl_{14}(PyrNO)_4] \cdot 0.29$ MeCN (16)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ PyrNO + 0.29\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{MeCN} \mathbf{16} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 33: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(PyrNO)_4] \cdot 0.29$ MeCN (**16**)

Die Verbindung **16** kann nach der oben dargestellten Gleichung generiert werden. In einem Probenglas werden 20 mg (12.95 µmol) der Präkursorverbindung **7**, 24.64 mg (259 µmol) Pyridin N-Oxid (PyrNO) eingewogen und mit 2 ml trockenem Acetonitril versetzt. Nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur entstehen schwarze stark-verwachsene Kristalle von **37** in guter Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(PyrNO)_4] \cdot 0.2$ MeCN) $C_{20.4}H_{20.6}Cl_{14}N_{4.2}Nb_6O_4$, M = 1442.35 $g \cdot mol^{-1}$: C 17.01 (16.99), N 4.00 (4.08), H 0.97 (1.44). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 408.01 (m), 418.31 (w), 424.49 (w), 447.16 (m), 480.13 (w), 498.67 (w), 519.28 (m), 562.55 (vs), 603.77 (w), 626.43 (w), 671.77 (s), 698.56 (w), 721.22 (w), 772.74 (s), 826.31 (s), 929.35 (w), 1022.07 (w), 1069.47 (w), 1149.83 (w), 1168.38 (m), 1195.17 (s), 1467.17 (s), 2338.82 (m), 2361.49 (m).



Abb. 201: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(PyrNO)_4] \cdot 0.29$ MeCN (**16**)

5.3.20 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-PyrNO})_4] \cdot 2$ MeCN (17)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ 4\text{-Me-PyrNO} + 2\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{MeCN} \mathbf{17} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 34: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-PyrNO})_4] \cdot 2$ MeCN (**17**)

Ein Probenglas wird mit 20 mg (12.95 µmol) der Präkursorverbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) und 28.27 mg (259 µmol) 4-Methyl-Pyridin-N-Oxid (4-Me-PyrNO) befüllt und mit 2 ml trockenem Acetonitril aufgefüllt, verschlossen und bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach 2 Tagen kristallisieren sehr dünne, nadelförmige Kristalle, nach einer Woche hat sich die zuvor braune Lösung entfärbt. Die Kristalle werden zwei Mal mit je 2 ml trockenem Ethanol und Dichlormethan gewaschen und das Lösungsmittel abgedampft. Man erhält Verbindung **17** in guter Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-PyrNO})_4]$) $C_{24}H_{28}Cl_{14}N_4Nb_6O_4$, M = 1490.25 g·mol^{-1}: C 19.29 (19.34), N 3.34 (3.76), H 2.10 (1.89). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 457.46 (m), 488.37 (s), 529.58 (m), 661.46 (m), 696.49 (m), 733.59 (m), 762.43 (vs), 826.31 (s), 855.16 (s), 947.89 (w), 1040.62 (w), 1106.56 (w), 1118.92 (w), 1174.56 (m), 1203.41 (vs), 1378.56 (w), 1454.81 (m), 1475.41 (m), 1489.84 (s), 1623.78 (w), 2340.88 (w), 2361.49 (w), 3027.07 (w), 3105.38 (w). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 3.60 (m. 4 H), 1.75 (m. 4 H).

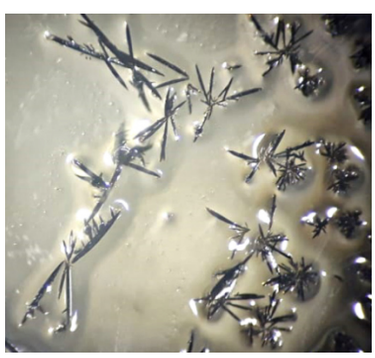


Abb. 202: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-PyrNO})_4] \cdot 2$ MeCN (**17**)

5.3.21 $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-ChiNO})_4] \cdot 0.36\ i\text{-ChiNO} \cdot 0.64$ MeCN (18)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4.4\ i\text{-ChiNO} \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{MeCN} \mathbf{18} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 35: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-ChiNO})_4] \cdot 0.36\ i\text{-ChiNO} \cdot 0.64$ MeCN (**18**)

In ein 4-ml-Probenglas werden 20 mg (12.95 µmol) des Präkursors **7** und 42.26 mg (259 µmol) *iso*-Chinolin-N-Oxid (*i*-ChiNO) mit 2 ml trockenem Acetonitril versetzt. Das Probenglas wird erschütterungsfrei gelagert, nach wenigen Stunden beginnt die Kristallisation kleiner Nadeln, nach mehreren Tagen hat sich die Lösung entfärbt und die Reaktion ist abgeschlossen. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol und Dichlormethan erhält man **18** in sehr guter Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-ChiNO})_4] \cdot 0.36\ i\text{-ChiNO} \cdot 0.64$ MeCN) $C_{40.52}H_{32.44}Cl_{14}N_5Nb_6O_{4.36}$, M = 1712.91 g·mol^{-1}: C 28.98 (28.41), N 4.04 (4.09), H 1.91 (1.91). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 405.95 (m), 455.40 (s), 467.76 (s), 486.31 (s), 527.52 (m), 626.43 (s), 669.71 (m), 731.53 (vs), 752.13 (s), 811.89 (s), 869.59 (s), 898.44 (s), 908.74 (s), 968.50 (m), 980.86 (m), 1024.14 (m), 1120.99 (vs), 1147.77 (s), 1158.08 (s), 1205.47 (s), 1248.74 (s), 1275.53 (w), 1331.17 (s), 1370.32 (s), 1452.75 (m), 1496.02 (m), 1555.78 (m), 1572.26 (m), 1580.51 (w), 1599.05 (m), 3031.19 (w), 3066.22 (w). **^{1}H NMR** ([D$_6$]DMSO, ppm, RT): δ = 8.66 (s. 1 H), 8.51 (d. 1 H), 8.12 (d. 1 H), 7.97 (d. 1 H), 7.83 (d. 1 H), 7.79 (t. 1 H), 7.70 (t. 1 H).

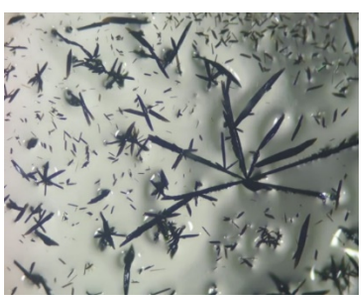


Abb. 203: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-ChiNO})_4] \cdot 0.36\ i\text{-ChiNO} \cdot 0.64$ MeCN (**18**)

5.3.22 $[Nb_6Cl_{14}(Bu_2SO)_4]$ (19)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ Bu_2SO \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{MeCN} \mathbf{19} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 36: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Bu_2SO)_4]$ (**19**)

Die Darstellung von Verbindung **19** erfolgt aus dem Niobcluster-Präkursor **7** mit dem Neutralliganden Dibutylsulfoxid in Acetonitril, durch Austausch der am Cluster koordinierten Liganden (Schema 36). In einem Probenglas wurden 20 mg (12.95 µmol) der Präkursorverbindung **7** mit 42.05 mg (259 µmol) Dibutylsulfoxid (Bu_2SO) in 2 ml Acetonitril versetzt, verschlossen und bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach mehreren Tagen werden die gebildeten Kristalle mit Ethanol und Dichlormethan gewaschen und man erhält **19** in guter Ausbeute.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 428.61 (m), 743.89 (w), 809.83 (w), 871.65 (w), 954.07 (vs), 1364.14 (w), 1403.29 (w), 1463.05 (w), 2281.12 (w), 2307.91 (w), 2361.49 (w), 2868.40 (w), 2924.04 (w), 2954.95 (w). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 2.67 (m. 4 H), 1.60 (m. 4 H), 1.41 (m. 4 H), 1.06 (t. 6 H).



Abb. 204: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(Bu_2SO)_4]$ (**19**)

5.3.23 $[Nb_6Cl_{14}(Ph_2SO)_4] \cdot 2$ THF (20)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ Ph_2SO + 2\ THF \xrightarrow[RT,\ 3\ d]{THF} \mathbf{20} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 37: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Ph_2SO)_4] \cdot 2$ THF (**20**)

Bei der Umsetzung von 20 mg (12.95 µmol) des Präkursors **7** und 52.40 mg (259 µmol) Diphenylsulfoxid (Ph_2SO) mit 2 ml Tetrahydrofuran beginnt nach wenigen Stunden die Kristallisation von **20** im unteren Bereich des Probenglases. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol und trockenem Dichlormethan erhält man **20** in moderater Ausbeute.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 469.82 (m), 504.86 (m), 537.83 (vs), 612.01 (m), 682.07 (vs), 741.83 (s), 754.19 (s), 840.74 (m), 881.95 (s), 968.50 (vs), 1001.47 (m), 1044.74 (m), 1067.41 (m), 1083.89 (m), 1442.44 (s), 1473.35 (m), 1580.51 (m), 2872.52 (m), 2942.59 (m), 2973.50 (m), 3020.89 (m), 3047.68 (m). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 7.71 (m. 4 H), 7.52 (m. 6 H).

5.3.24 $[Nb_6Cl_{14}(MePhSO)_4] \cdot 4$ THF (21)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ MePhSO + 4\ THF \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{THF} \mathbf{21} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 38: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(MePhSO)_4] \cdot 4$ THF (**21**)

Die Verbindung **21** kann nach der oben dargestellten Gleichung generiert werden. In einem Probenglas werden 20 mg (12.95 µmol) der Präkursorverbindung **7**, 36.32 mg (259 µmol) Methylphenylsulfoxid (MePhSO) eingewogen und mit 2 ml Tetrahydrofuran versetzt. Nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur entstehen schwarze teilweise-verwachsene Kristalle von **21** in guter Ausbeute.

C/S/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(MePhSO)_4]$) $C_{28}H_{32}Cl_{14}Nb_6O_4S_4$, M = 1614.54 $g \cdot mol^{-1}$: C 20.69 (20.83), S 7.57 (7.94), H 1.74 (2.00). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}):

418.31 (w), 471.89 (w), 684.13 (s), 708.86 (w), 745.95 (s), 842.80 (m), 954.07 (vs), 1001.47 (w), 1081.83 (w), 1162.20 (w), 1176.62 (vw), 1298.20 (w), 1401.23 (m), 1442.44 (m), 1475.41 (w), 2909.62 (w), 2998.22 (w), 3051.80 (w). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 7.67 (m. 2 H), 7.56 (m. 3 H), 2.73 (s. 3 H).



Abb. 205: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(MePhSO)_4] \cdot 4$ THF (**21**)

5.3.25 $[Nb_6Cl_{14}(THTO)_4]$ (22)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ THTO \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{MeCN} \mathbf{22} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 39: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(THTO)_4]$ (**22**)

In ein 4-ml-Probenglas werden 20 mg (12.95 µmol) des Präkursors **7** und 27 mg (259 µmol) Tetrahydrothiophenoxid (THTO) mit 2 ml trockenem Acetonitril versetzt. Das Probenglas wird erschütterungsfrei gelagert, nach wenigen Stunden beginnt die Kristallisation kleiner stark-verwachsener Nadeln, nach mehreren Tagen hat sich die Lösung entfärbt und die Reaktion ist abgeschlossen. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol und Dichlormethan erhält man **22** in guter Ausbeute.

C/S/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(THTO)_4]$) $C_{16}H_{32}Cl_{14}Nb_6O_4S_4$, M = 1470.41 g·mol^{-1}: C 13.09 (13.07), S 7.89 (8.72), H 1.09 (2.19). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 416.25 (w), 451.28 (vs), 533.70 (w), 566.67 (w), 597.58 (w), 626.43 (w), 640.86 (w), 698.56 (m), 733.59 (m), 750.07 (m), 801.59 (s), 937.59 (s), 1001.47 (m), 1020.01 (m), 1040.62 (vs), 1085.95 (w), 1123.05 (s), 1149.83 (m), 1230.20 (m), 1302.32 (w), 1345.59 (m), 1411.53 (vs), 1514.57 (w), 1588.75 (w), 1613.48 (w), 1621.72 (w), 1632.02 (w), 1644.39 (w).

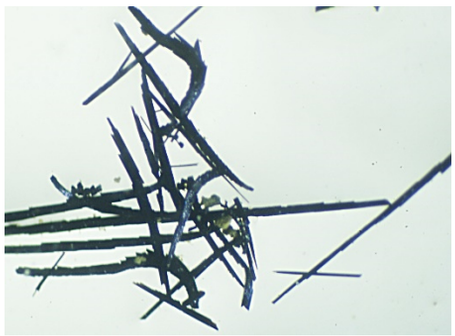


Abb. 206: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(THTO)_4]$ (**22**)

5.3.26 $[Nb_6Cl_{14}(MePh_2PO)_4]$ (23)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ MePh_2PO \xrightarrow[RT,\ 4\ d]{MeCN} \mathbf{23} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 40: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(MePh_2PO)_4]$ (**23**)

Die Verbindung **23** kann nach der oben dargestellten Gleichung generiert werden. In einem Probenglas werden 20 mg (12.95 µmol) der Präkursorverbindung **7**, 56 mg (259 µmol) Methyldiphenylphosphanoxid ($MePh_2PO$) eingewogen und mit 2 ml trockenem Acetonitril versetzt. Nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur entstehen blattförmige Kristalle von **23** in guter Ausbeute.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 405.95 (vw), 500.73 (vs), 686.19 (vs), 715.04 (s), 737.71 (s), 776.86 (m), 871.65 (s), 881.95 (s), 921.10 (w), 970.56 (m), 995.29 (m), 1026.20 (m), 1088.02 (vs), 1127.17 (vs), 1298.20 (m), 1310.56 (w), 1333.23 (w), 1411.53 (w), 1436.26 (m), 1483.66 (w), 1588.75 (w), 2907.56 (w), 2975.56 (w), 3053.86 (w).



Abb. 207: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(MePh_2PO)_4]$ (**23**)

5.3.27 $[Nb_6Cl_{14}(EtPh_2PO)_4]$ (24)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ EtPh_2PO \xrightarrow[RT,\ 4\ d]{MeCN} \mathbf{24} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 41: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(EtPh_2PO)_4]$ (**24**)

Verbindung **24** wird in sehr guter Ausbeute bei der Umsetzung von 20 mg (12.95 µmol) **7** und 59.65 mg (259 µmol) Ethyldiphenylphosphanoxid ($EtPh_2PO$) in 2 ml trockenem Acetonitril erhalten. Die

Kristallisation von **24** beginnt nach wenigen Stunden in Form schwarzer Blöcke. Nach dem Waschen mit Ethanol und wenig Dichlormethan erhält man $[Nb_6Cl_{14}(EtPh_2PO)_4]$ (**24**) in sehr guter Ausbeute.



Abb. 208: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(EtPh_2PO)_4]$ (**24**)

5.3.28 $[Nb_6Cl_{14}\{(Me_2N)_3PO\}_4] \cdot 0.52$ MeCN (25)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ (Me_2N)_3PO + 0.52\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{MeCN} \mathbf{25} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 42: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}\{(Me_2N)_3PO\}_4] \cdot 0.52$ MeCN (**25**)

In einem Probenglas wurden 20 mg (12.95 µmol) der Präkursorverbindung **7** mit 2 ml trockenem Acetonitril und 46.43 mg (259 µmol) Hexamethylphosphorsäuretriamid ($(Me_2N)_3PO$) befüllt, verschlossen und bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach mehreren Tagen erhält man schwarze Kristalle der Titelverbindung **25**. Es wurde ausschließlich die Einkristallstruktur von Verbindung **25** bestimmt.

5.3.29 $[Nb_6Cl_{14}(Bu_3PO)_4]$ (26)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ Bu_3PO \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{MeCN/Bu_3PO\ (20{:}1\ Vol.\text{-}\%)} \mathbf{26} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 43: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Bu_3PO)_4]$ (**26**)

In einem 4-ml-Probenglas werden 20 mg (12.95 µmol) $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) mit einem Gemisch aus 2 ml MeCN und 0.1 ml Tributylphosphanoxid (Bu_3PO) versetzt, verschlossen und bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach wenigen Stunden beginnt die Kristallisation von **26**, nach einer Woche ist die Reaktion abgeschlossen. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol erhält man **26** in guter Ausbeute.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 408.01 (vw), 453.34 (m), 482.19 (w), 698.56 (w), 721.22 (w), 750.07 (w), 801.59 (m), 900.50 (w), 968.50 (m), 984.98 (m), 1042.68 (s), 1118.92 (vs), 1228.14 (m), 1275.53 (vw), 1310.56 (w), 1345.59 (w), 1378.56 (w), 1413.60 (m), 1463.05 (w), 1590.81 (vw), 2866.34 (w), 2928.16 (m), 2957.01 (m).

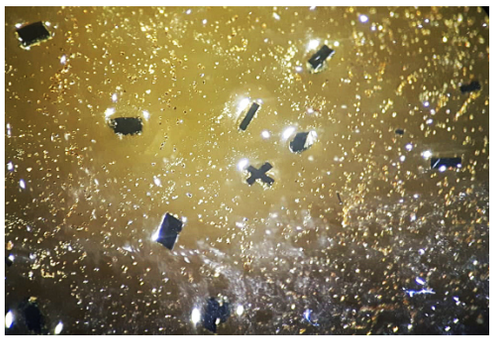


Abb. 209: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(Bu_3PO)_4]$ (**26**)

5.3.30 $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4] \cdot 2.34$ MeCN (27)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ Ph_3PO + 2.34\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 1\ d]{MeCN} \mathbf{27} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 44: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4] \cdot 2.34$ MeCN (**27**)

Verbindung **27** ist ein Nebenprodukt, das bei der Synthese der bereits bekannten Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4]$,[214] erhalten wurde. Bei der Umsetzung von 20 mg (12.95 µmol) der Präkursorverbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) und 72.10 mg (259 µmol) Triphenylphosphanoxid (Ph_3PO) mit 2 ml trockenem Acetonitril entsteht **27** in Form weniger Kristalle. Nach mehreren Tagen haben sich alle Kristalle von **27** in die literaturbekannte Verbindung umgewandelt.

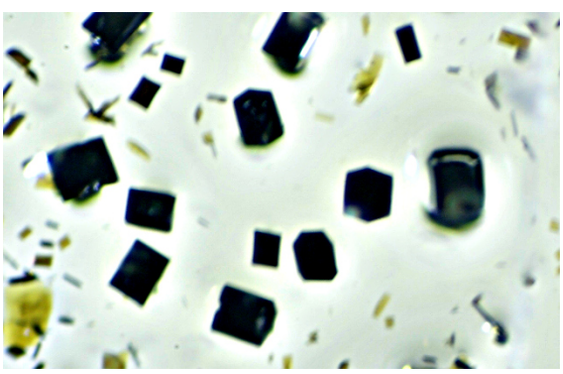


Abb. 210: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4] \cdot 2.34$ MeCN (**27**)

5.3.31 $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3AsO)_4] \cdot 1.86$ MeCN (28)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ Ph_3AsO + 1.86\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 3\ d]{MeCN/Toluol\ (4:1\ Vol.\text{-}\%)} \mathbf{28} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 45: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3AsO)_4] \cdot 1.86$ MeCN (**28**)

In ein 4-ml-Probenglas werden 20 mg (12.95 µmol) des Präkursors **7** und 83.48 mg (259 µmol) Triphenylarsenoxid (Ph_3AsO) mit 2 ml trockenem Acetonitril und 0.5 ml Toluol versetzt. Das Probenglas wird erschütterungsfrei gelagert, nach wenigen Stunden beginnt die Kristallisation

rundlicher Kristalle, nach mehreren Tagen hat sich die Lösung entfärbt und die Reaktion ist abgeschlossen.

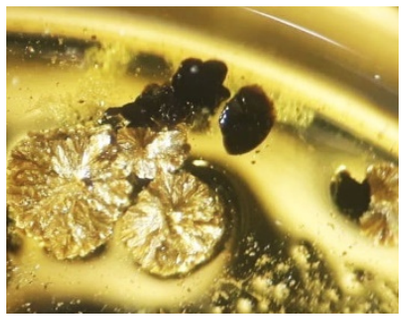


Abb. 211: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3AsO)_4] \cdot 1.86$ MeCN (**28**)

5.3.32 $[Nb_6Cl_{14}(DMF)_4] \cdot 2$ DMF (29)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 6\ DMF \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{DMF} \mathbf{29} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 46: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(DMF)_4] \cdot 2$ DMF (**29**)

Ein Probenglas wird mit 20 mg (12.95 µmol) der Präkursorverbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) und 1 ml (950 mg; 259 µmol) Dimethylformamid (DMF) befüllt, verschlossen und bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach einem Tag kristallisieren große schwarze Kristalle von **29**, die Lösung bleibt dunkelbraun. Die Kristalle werden zwei Mal mit je 2 ml trockenem Ethanol und Dichlormethan gewaschen und das Lösungsmittel abgedampft. Man erhält Verbindung **29** in guter Ausbeute.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 416.25 (vw), 616.13 (w), 659.40 (m), 686.19 (s), 832.50 (w), 865.47 (m), 949.95 (m), 984.98 (m), 1057.11 (m), 1114.80 (m), 1244.62 (m), 1364.14 (s), 1428.02 (s), 1487.78 (m), 1632.02 (vs). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): $\delta = 7.95$ (s. 1 H), 2.89 (s. 3 H), 2.73 (s. 3 H).

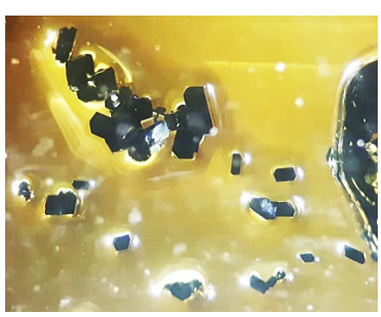


Abb. 212: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(DMF)_4] \cdot 2$ DMF (**29**)

5.3.33 $[Nb_6Cl_{14}(BAA)_4]$ (30)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ BAA \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{n\text{-}BuNH_2/Ac_2O\ (2{:}1\ Vol\%)} \mathbf{30} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 47: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(BAA)_4]$ (**30**)

In ein Probenglas werden 20 mg (14.55 µmol) des Präkursors **7** mit 2 ml (740 mg; 10.12 mmol) *n*-Butylamin (*n*-$BuNH_2$) und unter vorsichtigem Zutropfen mit 0.5 ml (540 mg; 5,29 mmol) Essigsäureanhydrid (Ac_2O) befüllt. Die Bildung des N-Butylacetamids findet unmittelbar bei Zugeben von Ac_2O statt und das Probenglas erwärmt sich. Nach mehreren Tagen kristallisieren sehr dünne stark-verwachsene Kristalle von **30**. Nach dem Waschen mit Ethanol und Dichlormethan erhält man Verbindung **30** in geringer Ausbeute.

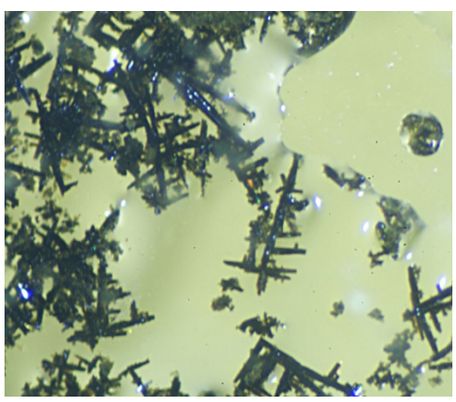


Abb. 213: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(BAA)_4]$ (**30**)

5.3.34 $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_2(MeCN)_2] \cdot 2\ MeCN$ (31)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 2\ DMI + 4\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 1\ d]{MeCN} \mathbf{31} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 48: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_2(MeCN)_2] \cdot 2\ MeCN$ (**31**)

Verbindung **31** ist ein Nebenprodukt bei der Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_4] \cdot 2\ MeCN$ (**32**). Bei der Umsetzung von 20 mg (12.95 µmol) des Präkursors **7** und 8.87 mg (77.72 µmol) 1,3-Dimethylimidazolidin-2-on (DMI) mit 2 ml trockenem Acetonitril beginnt nach wenigen Stunden die Bildung von **31** in Form sehr kleiner brauner Kristalle im unteren Bereich des Probenglases. Nach mehreren Tagen sind nahezu alle Kristalle von **31** verschwunden und es liegen nur noch Einkristalle von **32** vor.

5.3.35 $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_4] \cdot 2$ MeCN (32)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ DMI + 2\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{MeCN} \mathbf{32} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 49: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_4] \cdot 2$ MeCN (**32**)

Die Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_4] \cdot 2$ MeCN (**32**) wird analog zu Verbindung **25** dargestellt, mit dem Unterschied, dass die vierfache Menge 1,3-Dimethylimidazolidin-2-on (DMI), 35.49 mg (310 µmol), eingesetzt wird. Man erhält balkenförmige Kristalle von **32** in sehr guter Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_4]$) $C_{20}H_{40}Cl_{14}N_8Nb_6O_4$, M = 1510.33 g·mol^{-1}: C 14.62 (15.91), N 7.08 (7.42), H 2.26 (2.67). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 504.86 (w), 591.40 (m), 655.28 (m), 667.65 (m), 700.62 (m), 743.89 (s), 783.04 (vs), 871.65 (w), 972.62 (w), 1044.74 (m), 1207.53 (m), 1236.38 (m), 1287.90 (m), 1298.20 (m), 1390.93 (s), 1407.41 (m), 1446.57 (m), 1479.54 (m), 1537.23 (s), 1613.48 (vs), 2361.49 (w), 2878.71 (w), 2936.40 (w). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 3.20 (s. 4 H), 2.63 (s. 6 H).

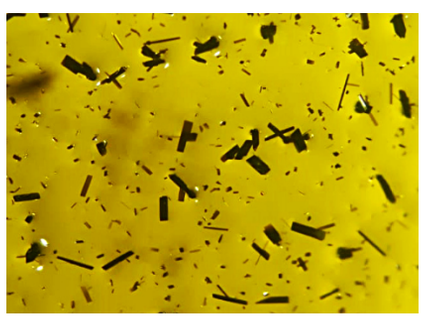


Abb. 214: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_4] \cdot 2$ MeCN (**32**)

5.3.36 $[Nb_6Cl_{14}(DMPH)_4] \cdot 2$ MeCN (33)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ DMPU + 2\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{MeCN} \mathbf{33} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 50: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(DMPH)_4] \cdot 2$ MeCN (**33**)

In einem Probenglas mit Schraubverschluss werden 20 mg (12.95 µmol) des Präkursors **7** mit 33.21 mg (259 µmol) Dimethylpropylenharnstoff in 2 ml trockenem Acetonitril gelöst und das Probenglas verschlossen. Nach wenigen Stunden beginnt die Kristallisation der Titelverbindung **33**, nach mehreren Tagen ist die Reaktion abgeschlossen. Nach dem Waschen mit Ethanol und Dichlormethan erhält man $[Nb_6Cl_{14}(DMPH)_4] \cdot 2$MeCN (**33**) in guter Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(DMPH)_4] \cdot 1$ MeCN) $C_{26}H_{51}Cl_{14}N_9Nb_6$, M = 1543,50 g·mol^{-1}: C 20.07 (20.23), N 8.48 (8.17), H 3.16 (3.33). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 416.25 (w), 453.34 (w), 504.86 (w), 591.40 (m), 655.28 (m), 675.89 (w), 700.62 (w), 743.89 (s), 783.04 (vs), 803.65 (w), 972.62 (w), 1020.01 (m), 1044.74 (m), 1067.41 (w), 1083.89 (w), 1098.32 (w), 1125.11 (m), 1143.65 (m), 1207.53 (m), 1236.38 (m), 1287.90 (m), 1298.20 (m), 1390.93 (s),

1407.41 (s), 1444.51 (m), 1479.54 (m), 1537.23 (s), 1613.48 (vs), 2882.83 (w), 2932.28 (w), 2944.65 (w).

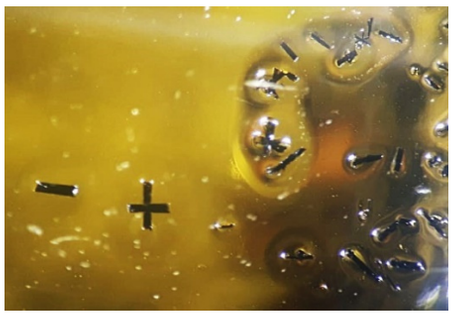


Abb. 215: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(DMPH)_4] \cdot 2$ MeCN (**33**)

5.3.37 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pyr})_4]$ (34)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ 3\text{-Me-Pyr} \xrightarrow[RT,\ 1\ d]{MeCN} \mathbf{34} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 51: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pyr})_4]$ (**34**)

Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pyr})_4]$ (**34**) kann nach der oben abgebildeten Gleichung dargestellt werden. In einem Probenglas werden 20 mg (12.95 µmol) der Präkursorverbindung **7**, 24.13 mg (259 µmol) 3-Methyl-Pyridin (3-Me-Pyr) eingewogen und mit 2 ml trockenem Acetonitril versetzt. Nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur entstehen schwarze balkenförmige Kristalle von **34** in sehr guter Ausbeute. **C/N/H-Analyse** % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pyr})_4]$) $C_{24}H_{28}Cl_{14}N_4Nb_6$, M = 1426.25 g·mol^{-1}: C 19.13 (20.21), N 3.85 (3.93), H 1.99 (1.98). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 418.31 (m), 455.40 (w), 478.07 (m), 537.83 (m), 558.43 (w), 647.04 (s), 677.95 (m), 704.74 (vs), 733.59 (m), 793.34 (s), 813.95 (w), 1040.62 (m), 1057.11 (m), 1108.62 (s), 1133.35 (w), 1184.86 (m), 1199.29 (s), 1236.38 (w), 1343.53 (w), 1386.81 (m), 1411.53 (m), 1446.57 (m), 1485.72 (m), 1580.51 (m), 1605.23 (m). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 8.48 (m. 2 H), 7.77 (m. 1 H), 7.41 (m. 1 H), 2.33 (s. 3 H).



Abb. 216: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pyr})_4]$ (**34**)

5.3.38 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Pyr})_4]$ (35)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ 4\text{-Me-Pyr} \xrightarrow[RT,\ 3\ d]{MeCN} \mathbf{35} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 52: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Pyr})_4]$ (**35**)

Verbindung **35** wird in guter Ausbeute bei der Umsetzung von 20 mg (12.95 µmol) **7** und 24.13 mg (259 µmol) 4-Methyl-Pyridin (4-Me-Pyr) in 2 ml trockenem Acetonitril erhalten. Die Kristallisation ist nach einer Woche beendet und die Lösung nur noch leicht gelb gefärbt. Die Aufreinigung der Titelverbindung **35** erfolgt durch das Waschen mit trockenem Ethanol und trockenem Dichlormethan.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Pyr})_4]$) $C_{24}H_{28}Cl_{14}N_4Nb_6$, M = 1426.25 g·mol^{-1}: C 20.27 (20.21), N 3.99 (3.93), H 1.90 (1.98). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 453.34 (w), 494.55 (vs), 537.83 (m), 587.28 (w), 667.65 (m), 721.22 (m), 803.65 (vs), 859.28 (w), 962.32 (m), 976.74 (m), 991.17 (m), 1015.89 (s), 1038.56 (m), 1063.29 (m), 1108.62 (w), 1129.23 (w), 1149.83 (w), 1211.65 (s), 1238.44 (m), 1335.29 (m), 1357.96 (w), 1376.50 (m), 1425.96 (m), 1434.20 (m), 1483.66 (w), 1504.26 (m), 1553.72 (w), 1566.08 (w), 1617.60 (s).

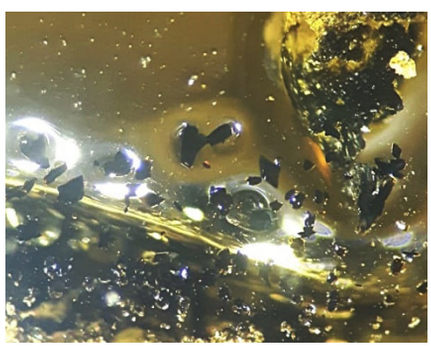


Abb. 217: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Pyr})_4]$ (**35**)

5.3.39 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}NH_2\text{-Pyr})_4] \cdot 2.12$ MeCN (36)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ 3\text{-}NH_2\text{-Pyr} + 2.12\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{MeCN} \mathbf{36} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 53: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}NH_2\text{-Pyr})_4] \cdot 2.12$ MeCN (**36**)

Bei der Umsetzung von 20 mg (12.95 µmol) des Präkursors **7** und 24.38 mg (259 µmol) 3-Amino-Pyridin (3-NH_2-Pyr) mit 2 ml trockenem Acetonitril beginnt nach wenigen Stunden die Bildung von **36** in Form schwarzer balkenförmiger Kristalle. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol und trockenem Dichlormethan erhält man **36** in guter Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}NH_2\text{-Pyr})_4]$) $C_{20}H_{24}Cl_{14}N_8Nb_6$, M = 1430.21 g·mol^{-1}: C 16.53 (16.80), N 7.43 (7.83), H 1.69 (1.69). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 525.46 (m), 544.01 (m), 644.98 (s), 698.56 (vs), 731.53 (m), 791.28 (vs), 846.92 (w), 900.50 (w), 1024.14 (m), 1040.62 (m), 1055.05 (m), 1125.11 (m), 1137.47 (m), 1199.29 (s), 1261.11 (s), 1306.44 (m), 1360.02 (w), 1413.60 (m), 1440.38 (s), 1493.96 (m), 1580.51 (s), 1596.99 (m),

1617.60 (m), 3334.11 (m), 3428.90 (w), 3470.11 (w). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT) : 8.30 (m, 1 H), 7.99 (m, 1 H), 7.21 (m, 1 H), 7.12 (m, 1 H).



Abb. 218: Kristalle von [Nb_6Cl_{14}(3-NH_2-Pyr)$_4$] · 2.12 MeCN (**36**)

5.3.40 [Nb_6Cl_{14}(4-NH_2-Pyr)$_4$] · 4 MeCN (37)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ 4\text{-}NH_2\text{-}Pyr + 4\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{MeCN} \mathbf{37} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 54: Synthese von [Nb_6Cl_{14}(4-NH_2-Pyr)$_4$] · 4 MeCN (**37**)

Die Verbindung **37** kann nach der oben dargestellten Gleichung generiert werden. In einem Probenglas werden 20 mg (12.95 µmol) der Präkursorverbindung **7**, 24.38 mg (259 µmol) 4-Amino-Pyridin (4-NH_2-Pyr) eingewogen und mit 2 ml trockenem Acetonitril versetzt. Nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur entstehen schwarze blockförmige Kristalle von **37** in guter Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für [Nb_6Cl_{14}(4-NH_2-Pyr)$_4$]) $C_{20}H_{24}Cl_{14}N_8Nb_6$, M = 1430.21 g·mol^{-1}: C 16.91 (16.80), N 7.29 (7.83), H 2.02 (1.69). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 414.19 (w), 434.79 (w), 529.58 (m), 552.25 (w), 574.92 (w), 667.65 (w), 696.49 (w), 725.34 (w), 820.13 (w), 960.26 (m), 1007.65 (vs), 1052.98 (m), 1149.83 (m), 1215.77 (vs), 1261.11 (m), 1277.59 (m), 1349.72 (s), 1415.66 (m), 1454.81 (m), 1516.63 (s), 1557.84 (m), 1613.48 (vs), 1625.84 (vs), 1710.33 (w), 3200.17 (w), 3319.68 (m), 3461.87 (w), 3478.35 (w). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 8.14 (d. 2 H), 6.55 (d. 2 H).

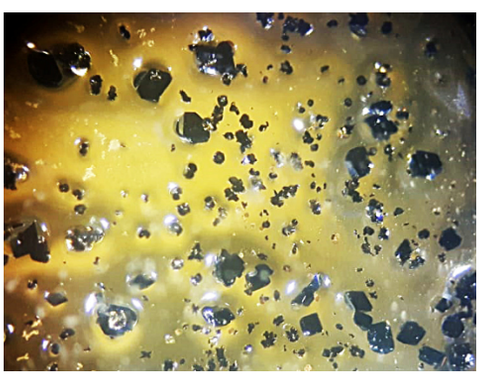


Abb. 219: Kristalle von [Nb_6Cl_{14}(4-NH_2-Pyr)$_4$] · 4 MeCN (**37**)

5.3.41 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-DMA-Pyr})_4] \cdot 4$ Aceton (38)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 4\ Pyr\text{-}4\text{-}CN + 4\ 3\text{-}DMAP + 4\ Aceton \xrightarrow[RT,\ 7\ d]{Aceton} \mathbf{38} + 8\ Pyr\text{-}4\text{-}CN$$

Schema 55: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-DMA-Pyr})_4] \cdot 4$ Aceton (**38**)

Die Kristallisation von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-DMA-Pyr})_4] \cdot 4$ Aceton (**38**) erfolgt wenige Tage nach der Umsetzung von 20 mg (10.60 µmol) des Präkursors **8** und 25.90 mg (212 µmol) 3-Dimethylaminopyridin (3-DMAP) in 2 ml trockenem Aceton. Die Kristalle werden mit Ethanol und Dichlormethan gewaschen und man erhält **38** in moderater Ausbeute.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 550.19 (w), 562.55 (w), 618.19 (w), 642.92 (m), 671.77 (m), 704.74 (m), 750.07 (m), 780.98 (m), 851.04 (m), 867.53 (w), 945.83 (w), 999.41 (w), 1061.23 (m), 1116.86 (m), 1135.41 (w), 1172.50 (m), 1203.41 (w), 1230.20 (w), 1244.62 (w), 1275.53 (m), 1292.02 (m), 1316.75 (m), 1360.02 (m), 1384.75 (m), 1446.57 (m), 1504.26 (s), 1555.78 (vs), 1592.87 (m), 1621.72 (w). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 8.13 (m. 1 H), 7.88 (m. 1 H), 7.19 (m. 1 H), 7.14 (m. 1 H), 2.92 (s. 6 H).

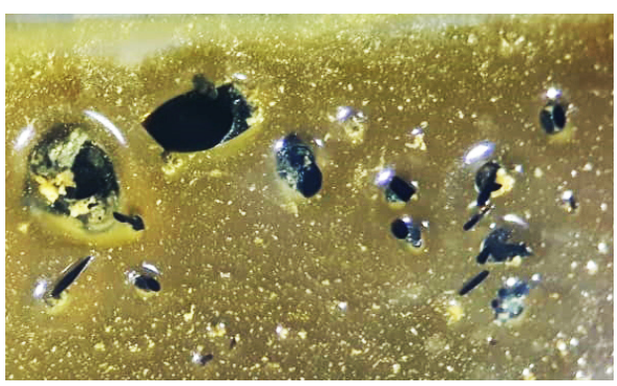


Abb. 220: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-DMA-Pyr})_4] \cdot 4$ Aceton (**38**)

5.3.42 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-DMA-Pyr})_4] \cdot 8$ MeCN (39)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ 4\text{-DMA-Pyr} + 8\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{MeCN} \mathbf{39} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 56: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-DMA-Pyr})_4] \cdot 8$ MeCN (**39**)

Große, dünne nadelförmige Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-DMA-Pyr})_4] \cdot 8$ MeCN (**39**) kristallisieren 2 Tage nach der Umsetzung von 20 mg (12.95 µmol) von Verbindung **7** und 31.65 mg (259 µmol) 4-Dimethylamino-Pyridin (4-DMAP) in 2 ml trockenem Acetonitril. Die Kristalle werden mit Ethanol und Dichlormethan gewaschen und man erhält **39** in guter Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-DMA-Pyr})_4]$) $C_{28}H_{40}Cl_{14}N_8Nb_6$, M = 1623.68 $g \cdot mol^{-1}$: C 21.22 (21.80), N 6.66 (7.26), H 2.73 (2.61). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 414.19 (w), 424.49 (w), 488.37 (w), 531.64 (m), 663.52 (m), 694.43 (m), 729.46 (m), 760.37 (m), 803.65 (s), 832.50 (w), 947.89 (m), 1003.53 (vs), 1059.17 (s), 1118.92 (m), 1188.99 (m), 1234.32 (vs),

1285.84 (w), 1351.78 (m), 1392.99 (s), 1415.66 (m), 1440.38 (s), 1463.05 (m), 1469.23 (m), 1485.72 (m), 1504.26 (m), 1537.23 (s), 1564.02 (m), 1613.48 (vs), 2905.49 (w).



Abb. 221: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-DMA-Pyr})_4] \cdot 8$ MeCN (**39**)

5.3.43 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4] \cdot 1.56$ MeCN (Nadeln) (40a) und $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4] \cdot 6$ MeCN (Blöcke) (40b)

$$2\ [Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 8\ 4\text{-Ph-Pyr} + 7.56\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 4\ d]{MeCN} \mathbf{40a + 40b} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 57: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4] \cdot$ LM (40a) und $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4] \cdot$ LM (**40b**)

Bei der Umsetzung von 20 mg (12.95 µmol) $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) und 45.18 mg (259 µmol) 4-Phenyl-Pyridin (4-Ph-Pyr) in 2 ml trockenem Acetonitril erhält man nach kurzer Zeit nadelförmige Kristalle der Verbindung **40a**. Nach mehreren Tagen erfolgt die Kristallisation blockartiger Kristalle von **40b**. Die Kristalle werden zunächst mit trockenem Ethanol, dann mit trockenem Dichlormethan gewaschen und das Lösungsmittel abgedampft. Man erhält die Verbindungen **40a** und **40b** in guter Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4]$) $C_{44}H_{36}Cl_{14}N_4Nb_6$, M = 1674.54 g·mol^{-1}: C 30.31 (31.56), N 3.96 (3.35), H 2.09 (2.17). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 453.34 (w), 496.61 (m), 562.55 (m), 618.19 (vs), 686.19 (s), 694.43 (s), 729.46 (vs), 762.43 (vs), 834.56 (m), 919.04 (w), 1007.65 (m), 1065.35 (m), 1224.02 (m), 1263.17 (w), 1415.66 (m), 1483.66 (m), 1537.23 (w), 1609.36 (s), 1632.02 (vw), 1648.51 (vw), 3033.25 (w), 3053.86 (w). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 8.64 (d. 2 H), 7.81 (d. 2 H), 7.72 (d. 2 H), 7.54 (t. 2 H), 7.50 (t. 1 H).

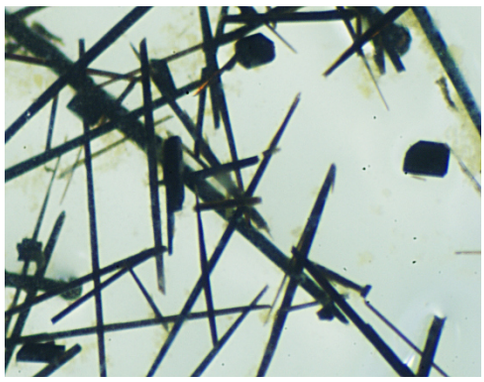


Abb. 222: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4] \cdot LM$ (**40a**) und $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4] \cdot LM$ (**40b**)

5.3.44 $[Nb_6Cl_{14}(3,3'\text{-Bipyr})_4]$ (41)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ 3,3'\text{-Bipyr} \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{MeCN} \mathbf{41} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 58: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(3,3'\text{-Bipyr})_4]$ (**41**)

Große blockartige Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(3,3'\text{-Bipyr})_4]$ (**41**) kristallisieren 2 Tage nach der Umsetzung von **7** und 40.46 mg (259 µmol) 3,3'-Bipyridin (3,3'-Bipyr) in 2 ml trockenem Acetonitril. Die Kristalle werden mit Ethanol und Dichlormethan gewaschen und man erhält **41** in moderater Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(3,3'\text{-Bipyr})_4]$) $C_{40}H_{32}Cl_{14}N_8Nb_6$, M = 1678.49 g·mol^{-1}: C 27.37 (28.62), N 6.65 (6.68), H 1.85 (1.92). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 405.95 (vw), 422.43 (w), 564.61 (m), 614.07 (m), 644.98 (m), 655.28 (m), 708.86 (vs), 774.80 (m), 795.41 (vs), 826.31 (w), 929.35 (w), 1003.53 (m), 1024.14 (w), 1048.86 (w), 1110.68 (m), 1135.41 (w), 1215.77 (vw), 1230.20 (w), 1327.05 (w), 1397.11 (m), 1428.02 (m), 1467.17 (m), 1557.84 (w), 1580.51 (w), 3029.13 (w). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 8.97 (m. 2 H), 8.65 (m. 2 H), 8.17 (m. 2 H), 7.54 (t. 2 H).

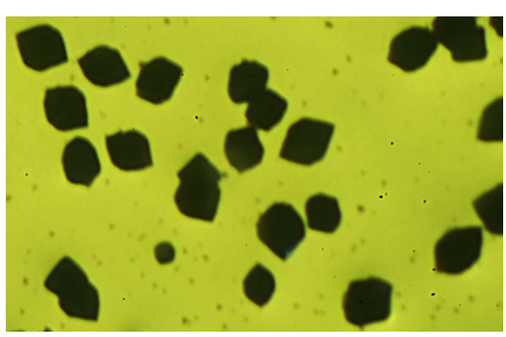


Abb. 223: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(3,3'\text{-Bipyr})_4]$ (**41**)

5.3.45 $[Nb_6Cl_{14}(4,4'\text{-Bipyr})_4] \cdot 2\ MeCN$ (42)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot CH_2Cl_2 + 4\ 4,4'\text{-Bipyr} \xrightarrow[RT,\ 3\ d]{MeCN} \mathbf{42} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 59: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(4,4'\text{-Bipyr})_4] \cdot 2$ MeCN (**42**)

In ein 4-ml-Probenglas werden 20 mg (12.95 µmol) des Präkursors **7** und 40.46 mg (259 µmol) 4,4'-Bipyridin (4,4'-Bipyr) mit 2 ml trockenem Acetonitril versetzt. Das Probenglas wird erschütterungsfrei gelagert, nach wenigen Stunden beginnt die Kristallisation kleiner Nadeln, nach mehreren Tagen hat sich die Lösung entfärbt und die Reaktion ist abgeschlossen. Es hat sich zusätzlich gelber amorpher Feststoff gebildet. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol und Dichlormethan erhält man **42** in moderater Ausbeute.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 408.01 (m), 422.43 (m), 430.67 (m), 447.16 (m), 500.73 (m), 513.10 (m), 574.92 (m), 618.19 (s), 659.40 (m), 669.71 (m), 692.37 (m), 731.53 (m), 764.50 (m), 803.65 (vs), 853.10 (w), 1009.71 (w), 1067.41 (m), 1217.84 (w), 1228.14 (m), 1407.41 (m), 1487.78 (w), 1528.99 (w), 1592.87 (m), 1609.36 (m), 1634.08 (w), 3045.62 (w). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 8.74 (m. 4 H), 7.86 (m. 4 H).



Abb. 224: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(4,4'\text{-Bipyr})_4] \cdot 2$ MeCN (**42**)

5.3.46 $[Nb_6Cl_{14}(EDP)_4] \cdot 4\ MeCN$ (43)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ EDP + 4\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{MeCN} \mathbf{43} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 60: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(EDP)_4] \cdot 4$ MeCN (**43**)

Bei der Umsetzung von 20 mg (12.95 µmol) des Präkursors **7** und 47.73 mg (259 µmol) 4,4′-Ethylendipyridin (EDP) mit 2 ml trockenem Acetonitril beginnt nach wenigen Stunden auf dem Probenglasboden die Bildung von **43** in Form schwarzer sehr dünner Kristalle. Es entsteht außerdem gelber Feststoff. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol und trockenem Dichlormethan erhält man **43** in moderater Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(EDP)_4]$) $C_{48}H_{48}Cl_{14}N_8Nb_6$, M = 1790.71 $g \cdot mol^{-1}$: C 30.53 (32.20), N 6.07 (6.26), H 2.65 (2.70). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 418.31 (w), 488.37 (m),

544.01 (s), 595.52 (m), 667.65 (m), 688.25 (m), 696.49 (m), 721.22 (m), 750.07 (m), 758.31 (m), 809.83 (vs), 869.59 (w), 925.23 (vw), 1013.83 (s), 1065.35 (s), 1213.71 (m), 1234.32 (s), 1362.08 (m), 1417.72 (s), 1504.26 (m), 1541.35 (m), 1557.84 (m), 1603.17 (vs), 2330.58 (m), 2340.88 (m), 2359.43 (s), 2919.92 (m), 3029.13 (m). **^{1}H NMR** ([D$_6$]DMSO, ppm, RT): δ = 8.48 (m. 4 H), 7.31 (m. 4 H), 2.97 (m. 4 H).



Abb. 225: Kristalle von [Nb$_6$Cl$_{14}$(EDP)$_4$] · 4 MeCN (**43**)

5.3.47 [Nb$_6$Cl$_{14}$(TMDP)$_4$] · 2 MeCN (44)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ TMDP + 2\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{MeCN} \mathbf{44} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 61: Synthese von [Nb$_6$Cl$_{14}$(TMDP)$_4$] · 2 MeCN (**44**)

In ein Probenglas werden 20 mg (14.55 µmol) des Präkursors **7** mit 57.72 mg (259 µmol) 4,4′-Trimethylendipyridin (TMDP) eingewogen und mit 2 ml trockenem Acetonitril befüllt. Nach mehreren Tagen kristallisieren sehr dünne Kristalle von **44**. Nach dem Waschen mit Ethanol und Dichlormethan erhält man Verbindung **44** in moderater Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für [Nb$_6$Cl$_{14}$(TMDP)$_4$]) $C_{52}H_{56}Cl_{14}N_8Nb_6$, M = 1846.81 g·mol^{-1}: C 33.67 (33.82), N 5.87 (6.07), H 2.89 (3.06). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 502.79 (m), 517.22 (m), 576.98 (w), 587.28 (w), 607.89 (m), 667.65 (m), 702.68 (s), 733.59 (vs), 799.53 (s), 811.89 (m), 834.56 (w), 861.35 (w), 964.38 (w), 991.17 (m), 1013.83 (s), 1063.29 (m), 1211.65 (m), 1234.32 (m), 1261.11 (m), 1327.05 (w), 1360.02 (w), 1417.72 (m), 1423.90 (m), 1456.87 (w), 1502.20 (m), 1555.78 (m), 1601.11 (s), 1613.48 (s), 2860.16 (w), 2932.28 (w), 3031.19 (w). **^{1}H NMR** ([D$_6$]DMSO, ppm, RT): δ = 8.45 (d. 4 H), 7.23 (d. 4 H), 2.62 (m. 4 H), 1.92 (m. 2 H).



Abb. 226: Kristalle von [Nb$_6$Cl$_{14}$(TMDP)$_4$] · 2 MeCN (**44**)

5.3.48 $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-Chi})_4] \cdot 0.71\ MeCN \cdot Tol$ (45)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ i\text{-Chi} + 0.71\ MeCN + Tol \xrightarrow[RT,\ 4\ d]{MeCN/Tol\ (4{:}1\ Vol.\text{-}\%)} \mathbf{45} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 62: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-Chi})_4] \cdot 0.71\ MeCN \cdot Tol$ (**45**)

In einem 4-ml-Probenglas werden 20 mg (12.95 µmol) $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) und 33.46 mg (259 µmol) *iso*-Chinolin (*i*-Chi) mit einem Gemisch aus 2 ml MeCN und 0.5 ml Toluol versetzt, verschlossen und bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach wenigen Stunden beginnt die Kristallisation von **45**, nach zwei Tagen ist die gesamte Glasoberfläche durch die Kristalle besetzt. Der Großteil des gebildeten Feststoffs ist mikrokristallin, es konnten einzelne Einkristalle gefunden und für die Strukturanalyse genutzt werden. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol erhält man **45** in guter Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-Chi})_4]$) $C_{36}H_{28}Cl_{14}N_4Nb_6$, M = 1570.39 g·mol^{-1}: C 26.79 (27.53), N 3.60 (3.57), H 1.63 (1.80). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 453.34 (m), 471.89 (s), 484.25 (s), 531.64 (m), 638.80 (s), 698.56 (m), 729.46 (s), 748.01 (vs), 818.07 (vs), 869.59 (m), 943.77 (m), 958.20 (m), 970.56 (m), 989.10 (w), 1013.83 (m), 1032.38 (s), 1125.11 (w), 1147.77 (m), 1178.68 (m), 1209.59 (m), 240.50 (m), 1259.05 (m), 1283.78 (m), 1316.75 (w), 1386.81 (s), 1440.38 (w), 1500.14 (w), 1564.02 (w), 1592.87 (m), 1601.11 (m), 1629.96 (m). **^{1}H NMR** ([D$_6$]DMSO, ppm, RT): δ = 9.32 (s. 1 H), 8.51 (d. 1 H), 8.12 (d. 1 H), 7.97 (d. 1 H), 7.83 (d. 1 H), 7.79 (t. 1 H), 7.70 (t. 1 H).

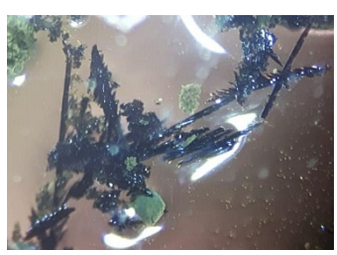


Abb. 227: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-Chi})_4] \cdot 0.71\ MeCN \cdot Tol$ (**45**)

5.3.49 $[Nb_6Cl_{14}(s\text{-Nic})_4] \cdot 1.23$ MeCN (46)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ s\text{-Nic} + 1.23\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{MeCN} \mathbf{46} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 63: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(s\text{-Nic})_4] \cdot 1.23$ MeCN (**46**)

In ein 4-ml-Probenglas werden 20 mg (12.95 µmol) des Präkursors **7** und 42.03 mg (259 µmol) *s*-Nicotin (*s*-Nic) mit 2 ml trockenem Acetonitril versetzt. Das Probenglas wird erschütterungsfrei gelagert, nach wenigen Stunden beginnt die Bildung kleiner, schwarzer, balkenförmiger Kristalle, nach mehreren Tagen hat sich die Lösung etwas entfärbt und die Reaktion ist abgeschlossen. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol und Dichlormethan erhält man **46** in sehr guter Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(s\text{-Nic})_4]$) $C_{40}H_{56}Cl_{14}N_8Nb_6$, M = 1570.39 g·mol^{-1}: C 27.73 (28.22), N 6.28 (6.58), H 3.32 (3.32). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 422.43 (w), 533.70 (m), 644.98 (s), 667.65 (m), 708.86 (vs), 803.65 (s), 902.56 (m), 923.16 (w), 1040.62 (s), 1104.50 (m), 1143.65 (m), 1193.11 (m), 1240.50 (w), 1312.62 (m), 1366.20 (m), 1432.14 (m), 1485.72 (w), 1605.23 (m), 2783.92 (m), 2936.40 (m).

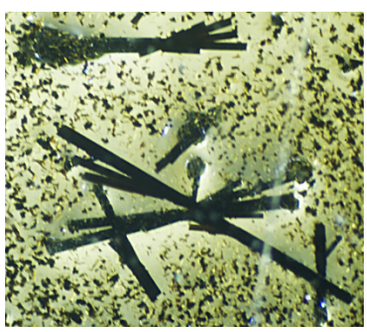


Abb. 228: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(s\text{-Nic})_4] \cdot 1.23$ MeCN (**46**)

5.3.50 $[Nb_6Cl_{14}(DMNA)_4] \cdot 2.28$ MeCN (47)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ DMNA + 2.28\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{MeCN} \mathbf{47} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 64: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(DMNA)_4] \cdot 2.28$ MeCN (**47**)

Verbindung **47** wird in guter Ausbeute bei der Umsetzung von 20 mg (12.95 µmol) **7** und 38.91 mg (259 µmol) Dimethylnicotinsäureamid (DMNA) in 2 ml trockenem Acetonitril erhalten. Die Kristallisation ist nach einer Woche beendet und die Lösung leicht gelblich. Die Aufreinigung der Titelverbindung **47** erfolgt durch das Waschen mit trockenem Ethanol und trockenem Dichlormethan.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 414.19 (m), 574.92 (m), 640.86 (s), 653.22 (m), 702.68 (s), 731.53 (vs), 756.25 (w), 824.25 (m), 902.56 (w), 927.29 (m), 966.44 (w), 1003.53 (w), 1046.80 (s), 1067.41 (m), 1096.26 (s), 1131.29 (w), 1197.23 (m), 1232.26 (m), 1265.23 (s), 1339.41 (m), 1395.05 (s), 1448.63 (m), 1475.41 (m), 1502.20 (m), 1537.23 (w), 1553.72 (m), 1601.11 (s), 1640.27 (vs), 2928.16 (w), 3041.50 (w), 3066.22 (w).



Abb. 229: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(DMNA)_4] \cdot 2.28$ MeCN (**47**)

5.3.51 $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}Ald)_4] \cdot Pyz$ (48)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ Pyr\text{-}3\text{-}Ald \xrightarrow[RT,\ 4\ d]{MeCN} \mathbf{48} + 3\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 65: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}Ald)_4] \cdot Pyz$ (**48**)

In einem 4-ml-Probenglas mit Schraubverschluss werden 20 mg (12.95 µmol) $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) mit 2 ml trockenem Acetonitril und 0.1 ml Pyridin-3-Aldehyd (Pyr-3-Ald) versetzt und verschlossen. Nach mehreren Tagen beginnt die Kristallisation von **48**, zeitgleich beginnt sich auch gelber Feststoff im Probenglas zu bilden. Durch das mehrmalige Waschen mit trockenem Ethanol kann der amorphe gelbe Feststoff entfernt und die Kristalle von **48** für die Analysen verwendet werden.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 640.86 (s), 694.43 (vs), 754.19 (m), 803.65 (s), 836.62 (m), 1032.38 (m), 1048.86 (s), 1092.14 (m), 1197.23 (m), 1217.84 (m), 1333.23 (m), 1357.96 (m), 1428.02 (m), 1479.54 (w), 1576.39 (m), 1601.11 (s), 1704.14 (m). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 13.40 (breites Signal. 1 H), 9.08 (d. 1 H), 8.78 (m. 1 H), 8.28 (m. 1 H), 7.53 (m. 1 H).

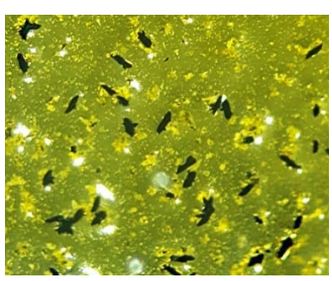


Abb. 230: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}Ald)_4] \cdot Pyz$ (**48**)

5.3.52 $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}CN)_{2.9}(MeCN)_{1.1}] \cdot 1.44$ MeCN (49)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 4\ Pyr\text{-}4\text{-}CN + 2.9\ Pyr\text{-}3\text{-}CN + 2.54\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 4\ d]{MeCN} \mathbf{49} + 8\ Pyr\text{-}4\text{-}CN$$

Schema 66: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}CN)_{2.9}(MeCN)_{1.1}] \cdot 1.44$ MeCN (**49**)

Verbindung **49** wird in moderater Ausbeute bei der Umsetzung von 20 mg (10.60 µmol) des Präkursors **8** und 22.07 mg (212 µmol) Pyridin-3-Carbonitril (Pyr-3-CN) in 2 ml trockenem Acetonitril erhalten. Die Kristallisation ist nach einer Woche beendet und es liegt neben Kristallen von **49** viel gelber Niederschlag vor. Die Aufreinigung der Titelverbindung **49** erfolgt durch das Waschen mit trockenem Ethanol und trockenem Dichlormethan.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}CN)_{2.9}(MeCN)_{1.1}]$) $C_{19.6}H_{14.9}Cl_{14}N_{6.9}Nb_6$, M = 1400.82 g·mol^{-1}: C 16.54 (16.81), N 6.32 (6.90), H 1.12 (1.07).

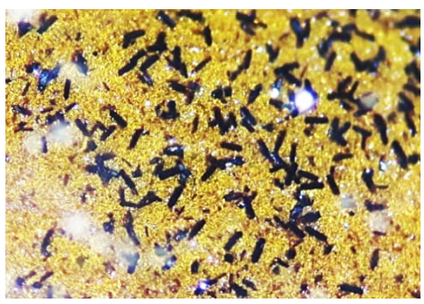


Abb. 231: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}CN)_{2.9}(MeCN)_{1.1}] \cdot 1.44$ MeCN (**49**)

5.3.53 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-F-Pyr})_4] \cdot 1.51\ CH_2Cl_2$ (50)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 4\ Pyr\text{-}4\text{-}CN + 4\ 3\text{-F-Pyr} + 1.51\ CH_2Cl_2 \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{CH_2Cl_2} \mathbf{50} + 8\ Pyr\text{-}4\text{-}CN$$

Schema 67: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-F-Pyr})_4] \cdot 1.51\ CH_2Cl_2$ (**50**)

Bei der Umsetzung von 20 mg (10.60 µmol) des Präkursors **8** und 20.59 mg (212 µmol) 3-Fluorpyridin (3-F-Pyr) mit 2 ml trockenem Dichlormethan beginnt nach wenigen Stunden an der Glaswand die Bildung von **50** in Form schwarzer sehr dünner Kristalle. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol und trockenem Dichlormethan erhält man **50** in moderater Ausbeute.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 420.37 (m), 430.67 (w), 453.34 (m), 515.16 (m), 537.83 (s), 581.10 (w), 636.74 (s), 694.43 (vs), 731.53 (m), 797.47 (vs), 838.68 (m), 902.56 (w), 935.53 (m), 980.86 (w), 1042.68 (s), 1098.32 (s), 1125.11 (w), 1149.83 (w), 1193.11 (s), 1238.44 (s), 1250.81 (s), 1322.93 (w), 1413.60 (s), 1432.14 (s), 1481.60 (m), 1580.51 (s), 1613.48 (w), 3049.74 (w). **^{1}H NMR** ([D$_6$]DMSO, ppm, RT): δ = 7.84 (m. 1 H), 7.64 (m. 1 H), 6.88 (m. 1 H), 6.66 (m. 1 H).



Abb. 232: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-F-Pyr})_4] \cdot 1.51\ CH_2Cl_2$ (**50**)

5.3.54 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Cl-Pyr})_4] \cdot 3\text{-Cl-Pyr}$ (51)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 4\ Pyr\text{-}4\text{-}CN + 5\ 3\text{-Cl-Pyr} \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{MeCN} \mathbf{51} + 8\ Pyr\text{-}4\text{-}CN$$

Schema 68: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Cl-Pyr})_4] \cdot 3\text{-Cl-Pyr}$ (**51**)

In ein Probenglas werden 20 mg (10.60 µmol) des Präkursors **8** mit 27.40 mg (241 µmol) 3-Chlorpyridin (3-Cl-Pyr) eingewogen und mit 2 ml trockenem Acetonitril befüllt. Nach mehreren Tagen kristallisieren schwarze Kristalle von **51**. Nach dem Waschen mit Ethanol und Dichlormethan erhält man Verbindung **51** in moderater Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Cl-Pyr})_4] \cdot 3\text{-Cl-Pyr}$) $C_{25}H_{20}Cl_{19}N_5Nb_6$, M = 1621.46 g·mol^{-1}: C 18.63 (18.52), N 4.86 (4.32), H 1.15 (1.24).

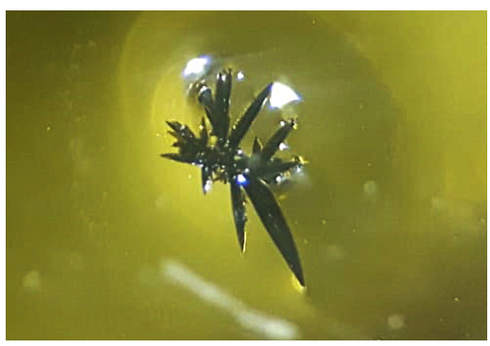


Abb. 233: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Cl-Pyr})_4] \cdot 3\text{-Cl-Pyr}$ (**51**)

5.3.55 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Br-Pyr})_4] \cdot 1.49\ MeCN$ (52)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 4\ Pyr\text{-}4\text{-}CN + 4\ 3\text{-Br-Pyr} + 1.49\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 4\ d]{MeCN} \mathbf{52} + 8\ Pyr\text{-}4\text{-}CN$$

Schema 69: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Br-Pyr})_4] \cdot 1.49\ MeCN$ (**52**)

In ein 4-ml-Probenglas werden 20 mg (10.60 µmol) des Präkursors **8** und 33.50 mg (212 µmol) 3-Brom-Pyridin (3-Br-Pyr) mit 2 ml trockenem Acetonitril versetzt. Das Probenglas wird erschütterungsfrei gelagert, nach wenigen Stunden beginnt die Bildung schwarzer, nadelförmiger Kristalle, nach mehreren Tagen hat sich die Lösung entfärbt und die Reaktion ist abgeschlossen. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol und Dichlormethan erhält man **52** in guter Ausbeute.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 851.04 (m), 877.83 (m), 916.98 (m), 954.07 (s), 1003.53 (s), 1030.32 (vs), 1046.80 (m), 1085.95 (s), 116.86 (s), 1139.53 (m), 1156.02 (m), 1166.32 (m), 1199.29 (s), 1224.02 (m), 1273.47 (s), 1316.75 (s), 1337.35 (m), 1362.08 (s), 1409.47 (s), 1458.93 (s), 1498.08 (m), 1506.32 (m), 1551.66 (m), 1568.14 (m), 1590.81 (m), 1623.78 (w). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 8.71 (m. 1 H), 8.56 (m. 1 H), 8.08 (m. 1 H), 7.39 (m. 1 H).



Abb. 234: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Br-Pyr})_4] \cdot 1.49$ MeCN (**52**)

5.3.56 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-I-Pyr})_4] \cdot 2.97\ CH_2Cl_2$ (53)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 4\ Pyr\text{-}4\text{-}CN + 4\ 3\text{-I-Pyr} + 2.92\ CH_2Cl_2 \xrightarrow[RT,\ 4\ d]{CH_2Cl_2} \mathbf{53} + 8\ Pyr\text{-}4\text{-}CN$$

Schema 70: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-I-Pyr})_4] \cdot 2.97\ CH_2Cl_2$ (**53**)

Die Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-I-Pyr})_4] \cdot 2.97\ CH_2Cl_2$ (**53**) kann nach der oben abgebildeten Gleichung dargestellt werden. In einem Probenglas werden 20 mg (10.60 µmol) des Präkursors **8** und 43.46 mg (212 µmol) 3-Iod-Pyridin (3-I-Pyr) eingewogen und mit 2 ml trockenem Dichlormethan versetzt. Nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur entstehen schwarze, stark verwachsene Kristalle von **53** in moderater Ausbeute.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 453.34 (s), 550.19 (m), 787.16 (m), 851.04 (m), 877.83 (m), 916.98 (m), 1003.53 (m), 1030.32 (vs), 1083.89 (m), 1120.99 (s), 1147.77 (s), 1201.35 (s), 1226.08 (m), 1269.35 (s), 1409.47 (s), 1446.57 (s), 1454.81 (s), 1467.17 (s), 1498.08 (s), 1506.32 (s), 1545.48 (s), 1592.87 (m). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): $\delta = 7.99$ (s. 1 H), 7.74 (d. 1 H), 7.37 (d. 1 H), 6.44 (m. 1 H).

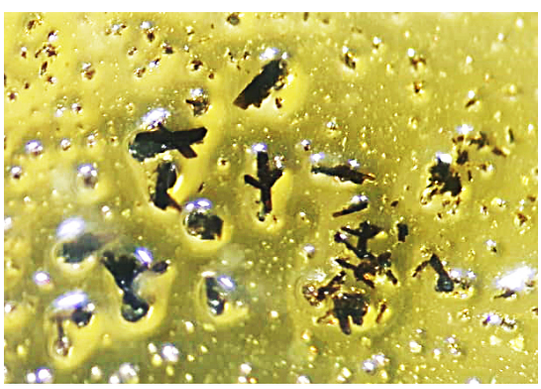


Abb. 235: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-I-Pyr})_4] \cdot 2.97\ CH_2Cl_2$ (**53**)

5.3.57 $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2$ MeCN (54)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 2\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{MeCN} \mathbf{54} + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 71: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2$ MeCN (**54**)

Verbindung **54** tritt als Nebenprodukt bei der Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4][Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 6$ MeCN (**90**) in Form weniger kleiner Kristalle auf. Nach mehreren Tagen ist **54** verschwunden und es liegen nur noch Kristalle von **90** vor.

5.3.58 $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ AsPh_3$ (55)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 2\ AsPh_3 \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{MeCN/EtOH\ (4:1\ Vol.-\%)} \mathbf{55} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 72: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ AsPh_3$ (**55**)

Verbindung **55** wird in Form weniger nadelförmiger Kristalle bei der Umsetzung von 20 mg (12.95 µmol) **7** und 39.67 mg (130 µmol) Triphenylarsen ($AsPh_3$) in 2 ml trockenem Acetonitril erhalten. Außerdem entsteht eine große Menge gelber amorpher Feststoff.

5.3.59 $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2$ Chi (56)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 2\ Chi \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{MeCN} \mathbf{56} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 73: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2$ Chi (**56**)

In ein Probenglas werden 20 mg (14.55 µmol) des Präkursors **7** mit 33.46 mg (259 µmol) Chinolin (Chi) eingewogen und mit 2 ml trockenem Acetonitril befüllt. Nach mehreren Tagen kristallisieren wenige blockförmige Kristalle von **56**.

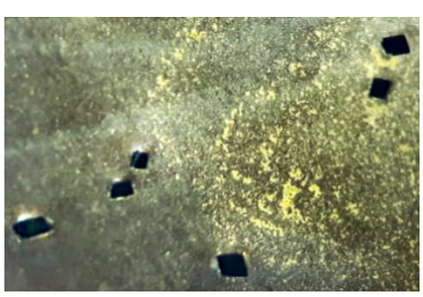


Abb. 236: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2$ Chi (**56**)

5.3.60 $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot$ Pyz (57)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 4\ Pyr\text{-}4\text{-}CN + 5\ Pyz \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{MeCN} \mathbf{57} + 8\ Pyr\text{-}4\text{-}CN$$

Schema 74: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot$ Pyz (**57**)

Große, dünne Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot$ Pyz (**57**) kristallisieren 2 Tage nach der Umsetzung von 20 mg (10.60 µmol) des Präkursors **8** und 19.33 mg (241 µmol) Pyrazin (Pyz) in 2 ml trockenem

Acetonitril. Die Kristalle werden mit Ethanol und Dichlormethan gewaschen und man erhält **57** in guter Ausbeute.



Abb. 237: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot Pyz$ (**57**)

5.3.61 $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_{2.7}(MeCN)_{1.7}] \cdot 2\ MeCN$ (58)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 2.7\ Pmd + 3.7\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{MeCN} \mathbf{58} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 75: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_{2.7}(MeCN)_{1.7}] \cdot 2$ MeCN (**58**)

Bei der Umsetzung von 20 mg (14.55 µmol) $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) und 20.75 mg (259 µmol) Pyrimidin in 2 ml trockenem Acetonitril bilden sich nach mehreren Stunden sehr kleine Kristalle von Verbindung **58** in moderater Ausbeute. Die Lösung ist nach zwei Tagen entfärbt und die Kristalle werden mit wenig trockenem Ethanol und trockenem Dichlormethan gewaschen.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 412.13 (m), 453.34 (w), 620.25 (s), 634.68 (s), 682.07 (s), 706.80 (s), 727.40 (s), 762.43 (m), 805.71 (m), 822.19 (s), 941.71 (vs), 1005.59 (vs), 1024.14 (s), 1040.62 (s), 1050.92 (m), 1174.56 (w), 1228.14 (m), 1271.41 (m), 1374.44 (m), 1401.23 (m), 1471.29 (m), 1557.84 (m), 1588.75 (s), 1644.39 (w), 1658.81 (w), 2120.39 (w), 2237.85 (w), 2252.27 (w), 2340.88 (w), 2359.43 (w), 3410.35 (m), 3426.84 (m). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 9.18 (s. 1 H), 8.80 (d. 2 H), 7.54 (t. 1 H) (Pyrimidin) 1.89 (s. 1 H) (Acetonitril).

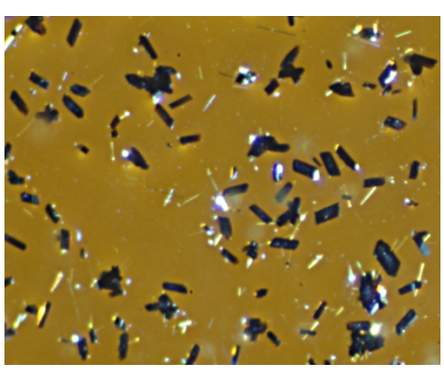


Abb. 238: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_{2.7}(MeCN)_{1.7}] \cdot 2$ MeCN (**58**)

5.3.62 $[Nb_6Cl_{14}(Pdz)_4] \cdot 2.5$ MeCN (59)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ Pdz + 2.5\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 1\ d]{MeCN} \mathbf{59} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 76: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Pdz)_4] \cdot 2.5$ MeCN (**59**)

Verbindung **59** wird in sehr guter Ausbeute bei der Umsetzung von 20 mg (12.95 µmol) von Präkursor **7** und 20.75 mg (259 µmol) Pyridazin (Pdz) in 2 ml trockenem Acetonitril erhalten. Die Kristallisation ist bereits nach einem Tag beendet und die Lösung entfärbt.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(Pdz)_4]$) $C_{16}H_{16}Cl_{14}N_8Nb_6$, M = 1374.10 g·mol^{-1}: C 13.92 (13.99), N 7.75 (8.15), H 1.45 (1.17). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 408.01 (m), 453.34 (m), 636.74 (m), 669.71 (s), 698.56 (m), 725.34 (s), 739.77 (s), 762.43 (vs), 927.29 (m), 962.32 (s), 1059.17 (m), 1069.47 (m), 1147.77 (m), 1269.35 (m), 1287.90 (m), 1411.53 (m), 1444.51 (m), 1568.14 (m), 3060.04 (w). **^{1}H NMR** ([D$_6$]DMSO, ppm, RT): δ = 9.22 (t. 2 H), 7.68 (t. 2 H).

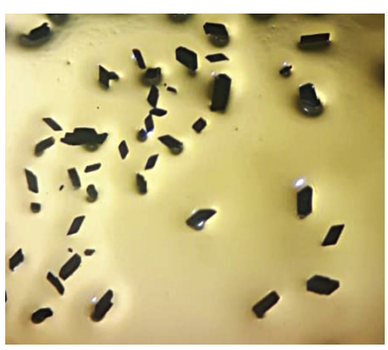


Abb. 239: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(Pdz)_4] \cdot 2.5$ MeCN (**59**)

5.3.63 $[Nb_6Cl_{14}(HIm)_4] \cdot 2$ MeCN (60)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ HIm + 2\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{MeCN} \mathbf{60} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 77: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(HIm)_4] \cdot 2$ MeCN (**60**)

Bei der Umsetzung von 20 mg (12.95 µmol) des Präkursors **7** und 17.64 mg (259 µmol) 1H-Imidazol (HIm) mit 2 ml trockenem Acetonitril beginnt nach wenigen Stunden die Bildung von **60** in Form schwarzer blockförmiger Kristalle. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol und trockenem Dichlormethan erhält man **60** in sehr guter Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(HIm)_4] \cdot 1.5$ MeCN) $C_{15}H_{20.5}Cl_{14}N_{9.5}Nb_6$, M = 1387.63 g·mol^{-1}: C 13.08 (12.98), N 9.30 (9.59), H 1.34 (1.49). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 609.95 (m), 657.34 (s), 739.77 (m), 838.68 (w), 846.92 (w), 919.04 (w), 939.65 (w), 1067.41 (vs), 1100.38 (m), 1123.05 (m), 1170.44 (w), 1226.08 (vw), 1259.05 (m), 1322.93 (w), 1428.02 (w), 1493.96 (m), 1533.11 (m), 1601.11 (w), 1700.02 (vw), 2963.19 (w), 3140.41 (w). **^{1}H NMR** ([D$_6$]DMSO, ppm, RT): δ = 8.18 (m. 1 H), 7.28 (d. 2 H).

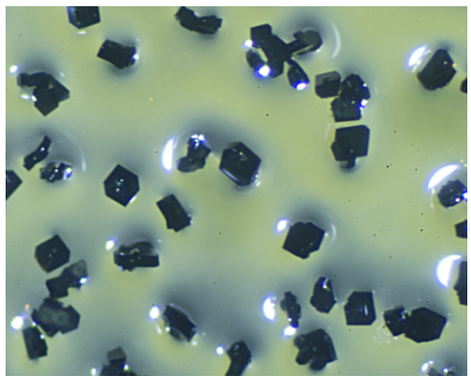


Abb. 240: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(HIm)_4] \cdot 2\ MeCN$ (**60**)

5.3.64 $[Nb_6Cl_{14}(2\text{-Me-Im})_{3.6}(MeCN)_{0.4}] \cdot 2\ MeCN$ (61)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 3.6\ 2\text{-MeIm} + 2.4\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 3\ d]{MeCN} \mathbf{61} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 78: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(2\text{-Me-Im})_{3.6}(MeCN)_{0.4}] \cdot 2\ MeCN$ (**61**)

Bei der Umsetzung von 20 mg (12.95 µmol) $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) und 21.27 mg (259 µmol) 2-Methyl-Imidazol (2-Me-Im) in 2 ml trockenem Acetonitril erhält man nach kurzer Zeit rhomboedrische Kristalle der Verbindung **61**. Nach drei Tagen ist die Kristallisation abgeschlossen und die Reaktionslösung entfärbt. Die Kristalle werden zunächst mit trockenem Ethanol, dann mit trockenem Dichlormethan gewaschen und das Lösungsmittel abgedampft. Man erhält Verbindung **61** in guter Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(2\text{-Me-Im})_{3.6}(MeCN)_{0.4}]$) $C_{15.2}H_{22.8}Cl_{14}N_{7.6}Nb_6$, M = 1365.74 g·mol^{-1}: C 14.26 (13.37), N 7.79 (7.79), H 1.70 (1.68). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 403.88 (m), 537.83 (m), 546.07 (m), 620.25 (s), 659.40 (vs), 682.07 (m), 721.22 (m), 733.59 (m), 748.01 (m), 1005.59 (m), 1100.38 (s), 1143.65 (w), 1275.53 (m), 1345.59 (m), 1351.78 (m), 1395.05 (m), 1411.53 (m), 1559.90 (m), 1697.96 (w), 3307.32 (w). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 12.72 (breites Signal. 1 H), 7.23 (d. 1 H), 7.10 (d. 1 H), 2.52 (s. 3 H).

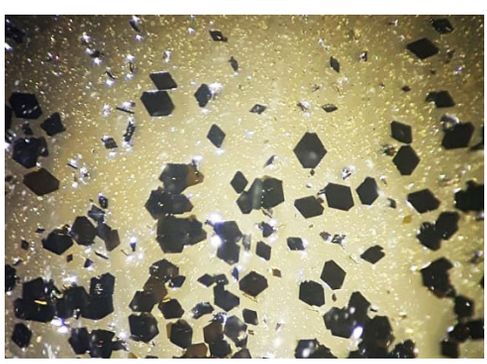


Abb. 241: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(2\text{-Me-Im})_{3.6}(MeCN)_{0.4}] \cdot 2\ MeCN$ (**61**)

5.3.65 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Im})_4] \cdot 2$ MeCN (62)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ 4\text{-MeIm} + 2\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{MeCN} \mathbf{62} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 79: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Im})_4] \cdot 2$ MeCN (**62**)

In ein 4-ml-Probenglas werden 20 mg (12.95 µmol) des Präkursors **7** und 21.27 mg (259 µmol) 4-Methyl-Imidazol (4-Me-Im) mit 2 ml trockenem Acetonitril versetzt. Das Probenglas wird erschütterungsfrei gelagert, nach wenigen Stunden beginnt die Kristallisation sehr dünner Parallelepipede, nach mehreren Tagen hat sich die Lösung entfärbt und die Reaktion ist abgeschlossen. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol und Dichlormethan erhält man **62** in sehr guter Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Im})_4]$) $C_{16}H_{24}Cl_{14}N_8Nb_6$, M = 1382.16 g·mol^{-1}: C 14.47 (13.90), N 7.92 (8.11), H 1.67 (1.75). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 403.88 (w), 620.25 (s), 659.40 (vs), 682.07 (s), 702.68 (m), 733.59 (s), 1003.53 (m), 1102.44 (s), 1145.71 (w), 1265.23 (m), 1277.59 (m), 1347.66 (m), 1395.05 (m), 1411.53 (m), 1561.96 (m).

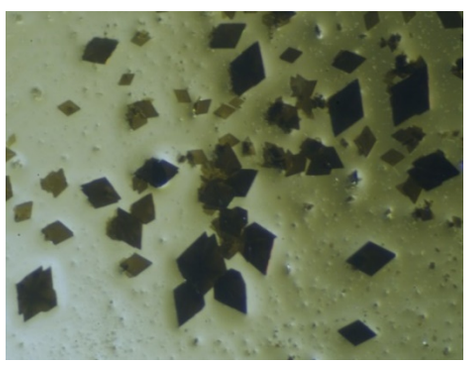


Abb. 242: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Im})_4] \cdot 2$ MeCN (**62**)

5.3.66 $[Nb_6Cl_{14}(HBIm)_4] \cdot 2.08$ MeCN (63)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ HBIm + 2.08\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 6\ d]{MeCN} \mathbf{63} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 80: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(HBIm)_4] \cdot 2.08$ MeCN (**63**)

Bei der Umsetzung von 20 mg (12.95 µmol) des Präkursors **7** und 30.61 mg (259 µmol) 1H-Benzimidazol (HBIm) mit 2 ml trockenem Acetonitril beginnt nach wenigen Stunden die Bildung von **36** in Form sehr dünner Kristalle. Erst nach mehrwöchigem erschütterungsfreiem Kristallisieren können genügend-große Einkristalle von **63** für die Einkristalldiffraktometrie erhalten werden. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol und trockenem Dichlormethan erhält man **63** in guter Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(HBIm)_4]$) $C_{28}H_{24}Cl_{14}N_8Nb_6$, M = 1526.29 g·mol^{-1}: C 22.00 (22.03), N 6.40 (7.34), H 1.55 (1.59). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 428.61 (m), 440.98 (s), 546.07 (m), 570.80 (m), 597.58 (m), 616.13 (m), 659.40 (m), 700.62 (s), 731.53 (vs), 960.26 (m), 1013.83 (m), 1114.80 (m), 1135.41 (m), 1153.96 (m), 1180.74 (m), 1188.99 (m), 1244.62 (s),

1265.23 (m), 1300.26 (m), 1411.53 (s), 1463.05 (m), 1485.72 (m), 1502.20 (m). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 13.73 (breites Signal. 1 H), 8.84 (m. 1 H), 7.94 (m. 1 H), 7.66 (m. 1 H), 7.35 (m. 2 H).

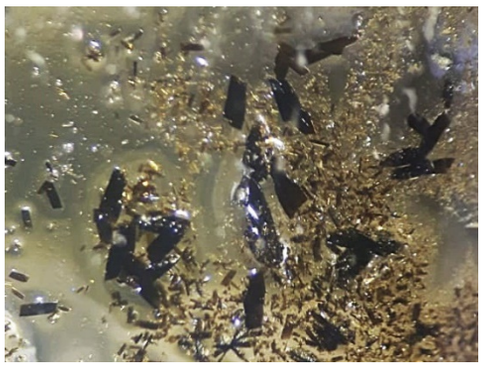


Abb. 243: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(HBIm)_4] \cdot 2.08$ MeCN (**63**)

5.3.67 $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Vinyl-Im})_4] \cdot 2$ MeCN (64)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ 1\text{-Vinyl-Im} + 2\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 3\ d]{MeCN} \mathbf{64} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 81: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Vinyl-Im})_4] \cdot 2$ MeCN (**64**)

Ein Probenglas wird mit 20 mg (12.95 µmol) der Präkursorverbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) und 24.38 mg (259 µmol) 1-Vinyl-Imidazol (1-Vinyl-Im) befüllt und mit 2 ml trockenem Acetonitril aufgefüllt, verschlossen und bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach 3 Tagen ist die Kristallisation der stark-verwachsenen, nadelförmigen Kristalle abgeschlossen und die zuvor braune Lösung entfärbt. Die Kristalle werden zwei Mal mit je 2 ml trockenem Ethanol und Dichlormethan gewaschen und das Lösungsmittel abgedampft. Man erhält Verbindung **64** in sehr guter Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Vinyl-Im})_4]$) $C_{20}H_{24}Cl_{14}N_8Nb_6$, M = 1430.21 g·mol^{-1}: C 17.10 (16.80), N 7.63 (7.83), H 1.02 (1.69). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 453.34 (m), 508.98 (m), 593.46 (s), 651.16 (vs), 700.62 (m), 729.46 (vs), 754.19 (s), 801.59 (m), 828.38 (m), 842.80 (m), 855.16 (m), 890.19 (s), 937.59 (s), 958.20 (s), 993.23 (m), 1007.65 (m), 1042.68 (s), 1073.59 (s), 1092.14 (vs), 1127.17 (w), 1151.89 (w), 1230.20 (s), 1240.50 (s), 1277.59 (m), 1329.11 (m), 1374.44 (m), 1411.53 (m), 1506.32 (s), 1526.93 (m), 1576.39 (w), 1648.51 (s), 1667.05 (w), 3115.68 (m).



Abb. 244: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Vinyl-Im})_4] \cdot 2$ MeCN (**64**)

5.3.68 $[Nb_6Cl_{14}(DImM)_4] \cdot 2$ MeCN (65)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ DImM + 2\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 3\ d]{MeCN} \mathbf{65} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 82: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(DImM)_4] \cdot 2$ MeCN (**65**)

Bei der Umsetzung von 20 mg (12.95 µmol) $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) und 38.39 mg (259 µmol) Di(Imidazol-1-yl)methan (DImM) in 2 ml trockenem Acetonitril erhält man nach kurzer Zeit sehr dünne nadelförmige Kristalle der Verbindung **65**. Nach zwei Tagen hat sich die Lösung entfärbt und die Reaktion ist abgeschlossen. Nach dem Waschen mit Ethanol und Dichlormethan erhält man **65** in moderater Ausbeute.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 428.61 (m), 440.98 (s), 546.07 (m), 570.80 (w), 597.58 (m), 618.19 (m), 659.40 (m), 702.68 (m), 731.53 (vs), 745.95 (vs), 772.74 (m), 851.04 (w), 884.01 (m), 960.26 (m), 1013.83 (m), 1044.74 (w), 1114.80 (m), 1137.47 (m), 1149.83 (m), 1180.74 (m), 1188.99 (m), 1244.62 (s), 1267.29 (s), 1300.26 (m), 1349.72 (w), 1368.26 (w), 1411.53 (s), 1463.05 (m), 1487.78 (s), 1502.20 (m), 1590.81 (m), 1621.72 (w), 2283.18 (w), 2309.97 (w), 3119.80 (w), 3138.35 (m), 3175.44 (m).



Abb. 245: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(DImM)_4] \cdot 2$ MeCN (**65**)

5.3.69 $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Ad-Im})_4] \cdot 3.34\ CH_2Cl_2$ (66)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ 1\text{-AdIm} + 1.34\ CH_2Cl_2 \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{CH_2Cl_2} \mathbf{66} + 4\ Pyz$$

Schema 83: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Ad-Im})_4] \cdot 3.34\ CH_2Cl_2$ (**66**)

Die Verbindung **66** kann nach der oben angegebenen Gleichung synthetisiert werden. In einem Probenglas werden 20 mg (12.95 µmol) der Präkursorverbindung **7** und 52.31 mg (259 µmol) 1-Adamantyl-Imidazol (1-Ad-Im) eingewogen und mit 2 ml trockenem Acetonitril versetzt. Nach mehreren Tagen erschütterungsfreier Lagerung bei Raumtemperatur entstehen braune, rundliche, sehr dünne Kristalle von **66** in guter Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Ad-Im})_4] \cdot 3\ CH_2Cl_2$) $C_{55}H_{78}Cl_{20}N_8Nb_6$, M = 2117.72 $g \cdot mol^{-1}$: C 31.86 (31.19), N 5.30 (5.29), H 3.71 (3.71). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 414.19 (w), 453.34 (m), 478.07 (w), 548.13 (m), 566.67 (m), 630.55 (m), 659.40 (s), 686.19 (m),

698.56 (m), 750.07 (s), 803.65 (m), 813.95 (m), 826.31 (m), 939.65 (m), 997.35 (m), 1042.68 (m), 1065.35 (m), 1098.32 (vs), 1110.68 (vs), 1147.77 (w), 1193.11 (w), 1226.08 (s), 1256.99 (w), 1308.50 (m), 1339.41 (w), 1357.96 (w), 1413.60 (m), 1448.63 (m), 1502.20 (m), 1590.81 (w), 1611.42 (w), 2849.86 (m), 2903.43 (s), 3121.86 (w).

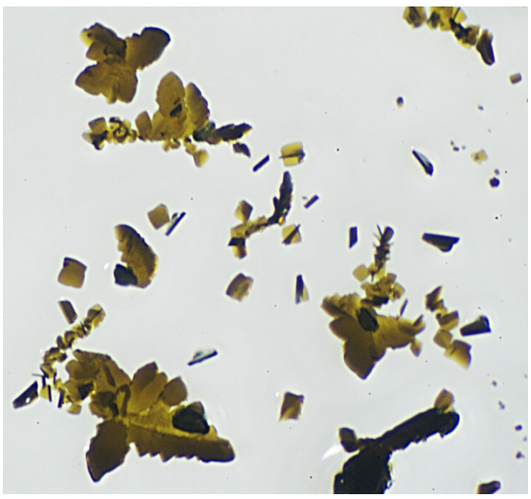


Abb. 246: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Ad-Im})_4] \cdot 3.34\ CH_2Cl_2$ (**66**)

5.3.70 $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot 2$ HPzl (Nadeln) (67a) und $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot 2$ HPzl $\cdot$ 2 MeCN (Blöcke) (67b)

$$2\ [Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 12\ HPzl + 2\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 1\ w]{MeCN} \mathbf{67a} + \mathbf{67b} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 84: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot$ LM (67a) und $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot$ LM (**67b**)

Bei der Umsetzung von 20 mg (12.95 µmol) $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) und 17.64 mg (259 µmol) 1H-Pyrazol (HPzl) in 2 ml trockenem Acetonitril erhält man nach kurzer Zeit nadelförmige Kristalle der Verbindung **67a**. Nach mehreren Tagen erfolgt die Kristallisation blockartiger Kristalle von **67b**. Die Kristalle werden zunächst mit trockenem Ethanol, dann mit trockenem Dichlormethan gewaschen und das Lösungsmittel abgedampft. Man erhält die Verbindungen **67a** und **67b** in sehr guter Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot 2$ HPzl) $C_{18}H_{24}Cl_{14}N_{12}Nb_6$, M = 1462.21 $g \cdot mol^{-1}$: C 15.22 (14.79), N 11.20 (11.50), H 1.66 (1.65). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 430.67 (w), 455.40 (w), 554.31 (m), 597.58 (m), 667.65 (m), 698.56 (s), 731.53 (s), 766.56 (vs), 871.65 (w), 892.25 (w), 908.74 (m), 943.77 (w), 1046.80 (vs), 1061.23 (m), 1118.92 (s), 1137.47 (m), 1263.17 (m), 1349.72 (m), 1401.23 (m), 1471.29 (m), 1518.69 (w), 2291.43 (w), 2301.73 (vw), 2316.15 (w), 3130.10 (w), 3150.71 (w), 3235.20 (w), 3404.17 (w). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 13.44 (br. Signal. 1 H), 7.58 (d. 2 H), 6.55 (s. 1 H).

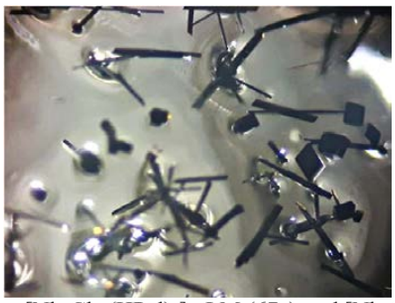


Abb. 247: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot LM$ (67a) und $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot LM$ (**67b**)

5.3.71 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pzl})_4] \cdot 4$ MeCN (68)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ 3\text{-Me-Pzl} + 4\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{MeCN} \mathbf{68} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 85: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pzl})_4] \cdot 4$ MeCN (**68**)

Ein Probenglas wird mit 20 mg (12.95 µmol) der Präkursorverbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) und 21.27 mg (259 µmol) 3-Methyl-Pyrazol (3-Me-Pzl) befüllt und mit 2 ml trockenem Acetonitril aufgefüllt, verschlossen und bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach 2 Tagen kristallisieren schwarze Kristalle, nach einer Woche hat sich die zuvor braune Lösung entfärbt. Die Kristalle werden zwei Mal mit je 2 ml trockenem Ethanol und Dichlormethan gewaschen und das Lösungsmittel abgedampft. Man erhält Verbindung **68** in guter Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pzl})_4]$) $C_{16}H_{24}Cl_{14}N_8Nb_6$, M = 1382.16 $g \cdot mol^{-1}$: C 14.00 (13.90), N 7.96 (8.11), H 1.53 (1.75). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 583.16 (m), 675.89 (s), 774.80 (s), 873.71 (m), 949.95 (s), 1022.07 (m), 1055.05 (s), 1094.20 (vs), 1176.62 (w), 1219.90 (m), 1294.08 (m), 1337.35 (m), 1409.47 (m), 1440.38 (m), 1487.78 (m), 1566.08 (m), 3282.59 (w). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 13.07 (breites Signal. 1 H), 7.73 (m. 1 H), 6.31 (m. 1 H), 2.33 (S. 3 H).

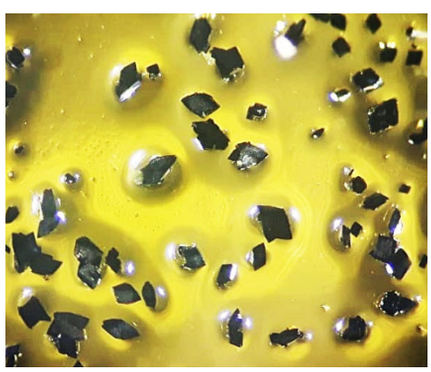


Abb. 248: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pzl})_4] \cdot 4$ MeCN (**68**)

5.3.72 $[Nb_6Cl_{14}(HTz)_4] \cdot 2$ MeCN (69)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ HTz + 2\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 1\ d]{MeCN} \mathbf{69} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 86: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(HTz)_4] \cdot 2$ MeCN (**69**)

Die Verbindung **69** kann nach der oben abgebildeten Gleichung dargestellt werden. In einem Probenglas werden 20 mg (12.95 µmol) der Präkursorverbindung **7**, 17.89 mg (259 µmol) 1,2,4-Triazol (HTz) eingewogen und mit 2 ml trockenem Acetonitril versetzt. Nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur entsteht Verbindung **69** in hoher Kristallinität und guter Ausbeute.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 453.34 (s), 560.49 (m), 632.61 (s), 671.77 (vs), 698.56 (m), 737.71 (m), 799.53 (s), 873.71 (m), 958.20 (m), 989.10 (m), 1044.74 (vs), 1055.05 (s), 1125.11 (s), 1139.53 (vs), 1168.38 (m), 1256.99 (m), 1415.66 (s), 1487.78 (m), 1524.87 (m), 2357.37 (w), 2942.59 (m), 3055.92 (m), 3078.59 (m).

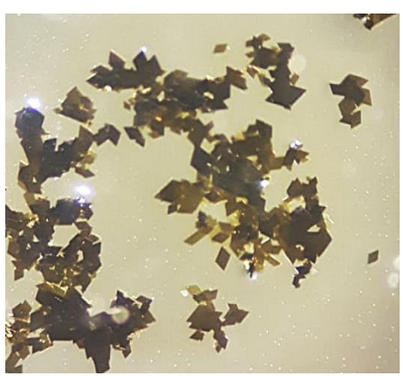


Abb. 249: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(HTz)_4] \cdot 2$ MeCN (**69**)

5.3.73 $[Nb_6Cl_{14}(Oxz)_4] \cdot 3$ MeCN (70)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ Oxz + 3\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 3\ d]{MeCN} \mathbf{70} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 87: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Oxz)_4] \cdot 3$ MeCN (**70**)

Ein Probenglas wird mit 20 mg (12.95 µmol) der Präkursorverbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) und 17.89 mg (259 µmol) Oxazol (Oxz) befüllt und mit 2 ml trockenem Acetonitril aufgefüllt, verschlossen und bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach wenigen Stunden bilden sich die ersten Kristalle, nach einer Woche hat sich die zuvor braune Lösung entfärbt. Die Kristalle werden zwei Mal mit je 2 ml trockenem Ethanol und Dichlormethan gewaschen und das Lösungsmittel abgedampft. Man erhält Verbindung **70** in guter Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(Oxz)_4]$) $C_{25}H_{36}Cl_{12}N_{16}Nb_6O_4S_2$, M = 1371.04 $g \cdot mol^{-1}$: C 12.27 (12.26), N 4.1 (5.11), H 1.15 (1.10). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 455.40 (w), 607.89 (s), 642.92 (s), 700.62 (m), 735.65 (m), 768.62 (s), 846.92 (m), 855.16 (m), 900.50 (vs), 945.83 (w), 1034.44 (s), 1057.11 (m), 1081.83 (s), 1114.80 (m), 1178.68 (s), 1256.99 (m),

1320.87 (m), 1415.66 (m), 1493.96 (m), 1502.20 (m), 1555.78 (m), 1708.27 (w), 2856.04 (w), 2975.56 (w), 3105.38 (w), 3132.16 (w). **^{1}H NMR** ([D$_6$]DMSO, ppm, RT): δ = 7.66 (s. 1 H), 7.02 (d. 2 H).

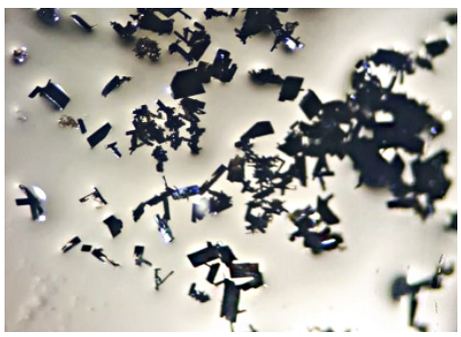


Abb. 250: Kristalle von [Nb$_6$Cl$_{14}$(Oxz)$_4$] · 3 MeCN (**70**)

5.3.74 [Nb$_6$Cl$_{14}$(Thz)$_4$] · 2 MeCN (71)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ Thz + 2\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{MeCN} \mathbf{71} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 88: Synthese von [Nb$_6$Cl$_{14}$(Thz)$_4$] · 2 MeCN (**71**)

In ein 4-ml-Probenglas werden 20 mg (12.95 µmol) des Präkursors **7** und 22.05 mg (259 µmol) Thiazol (Thz) mit 2 ml trockenem Acetonitril versetzt. Das Probenglas wird erschütterungsfrei gelagert, nach wenigen Stunden beginnt die Kristallisation sehr dünner Kristalle, nach mehreren Tagen hat sich die Lösung entfärbt und die Reaktion ist abgeschlossen. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol und Dichlormethan erhält man **71** in sehr guter Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für [Nb$_6$Cl$_{14}$(Thz)$_4$] · MeCN) $C_{14}H_{15}Cl_{14}N_5Nb_6S_4$, M = 1435.29 g·mol^{-1}: C 11.41 (11.72), N 4.95 (4.88), H 0.95 (1.05). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 453.34 (s), 618.19 (s), 669.71 (m), 733.59 (s), 791.28 (m), 818.07 (s), 830.44 (s), 879.89 (s), 916.98 (s), 1048.86 (vs), 1092.14 (m), 1116.86 (s), 1238.44 (s), 1308.50 (s), 1380.63 (s), 1409.47 (m), 1500.14 (m), 3099.19 (w), 3113.62 (w). **^{1}H NMR** ([D$_6$]DMSO, ppm, RT): δ = 9.13 (d. 1 H), 7.96 (d. 1 H), 7.79 (q. 1 H).

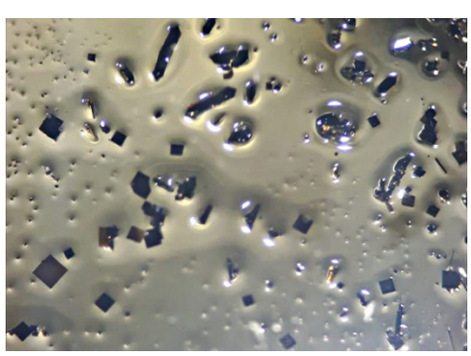


Abb. 251: Kristalle von [Nb$_6$Cl$_{14}$(Thz)$_4$] · 2 MeCN (**71**)

5.3.75 $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 2\ MeCN$ (72)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 6\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 5\ d]{MeCN} \mathbf{72} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 89: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 2\ MeCN$ (**72**)

Verbindung **72** wird bei der Umsetzung von 20 mg (14.55 µmol) des Präkursors **7** mit 2 ml trockenem Acetonitril erhalten. Um die Bildung der Verbindungen **54** und **90** zu vermeiden, wird das Probenglas mehrere Minuten geschüttelt, bis sich die Lösung braun verfärbt hat und anschließend in ein neues Probenglas filtriert. Man erhält balkenförmige Kristalle von **72** in moderater Ausbeute.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 436.85 (m), 490.43 (m), 519.28 (m), 533.70 (m), 548.13 (m), 558.43 (m), 570.80 (m), 583.16 (m), 597.58 (m), 614.07 (m), 628.49 (m), 684.13 (s), 698.56 (vs), 741.83 (m), 776.86 (vs), 836.62 (m), 879.89 (w), 916.98 (w), 943.77 (w), 1028.26 (w), 1096.26 (m), 1123.05 (w), 1147.77 (w), 1172.50 (vw), 1193.11 (w), 1312.62 (w), 1417.72 (m), 1619.66 (m), 2256.40 (w), 2361.49 (w), 2746.83 (w), 3004.41 (w), 3113.62 (w). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 2.06 (s. 3 H).

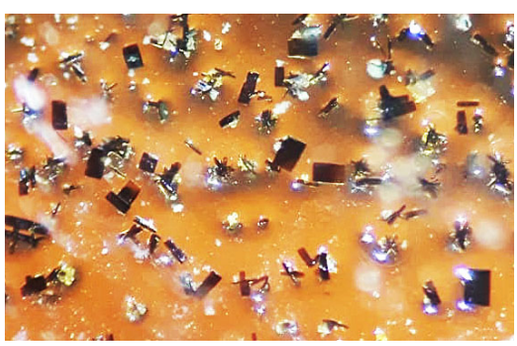


Abb. 252: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 2\ MeCN$ (**72**)

5.3.76 $[Nb_6Cl_{14}(EtCN)_4]$ (73)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ EtCN \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{EtCN/Coffein} \mathbf{73} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 90: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(EtCN)_4]$ (**73**)

Bei der Umsetzung von 20 mg (12.95 µmol) des Präkursors **7** und 100 mg (515 µmol) Coffein mit 2 ml Propionitril beginnt nach 2 Tagen die Bildung von **73** in Form schwarzer Kristalle. Neben Verbindung **73** liegt auch viel ungelöstes Coffein im Probenglas vor.

5.3.77 $[Nb_6Cl_{14}(PrCN)_4]$ (74)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ PrCN \xrightarrow[RT,\ 3\ d]{PrCN/Coffein} \mathbf{74} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 91: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(PrCN)_4]$ (**74**)

Bei der Umsetzung von 20 mg (12.95 µmol) der Präkursorverbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) und 100 mg (515 µmol) Coffein in 2 ml Butyronitril bilden sich neben dem ungelösten weißen Coffein nach wenigen Tagen kleine schwarze Kristalle von Verbindung **74**. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Coffein und der geringen Ausbeute an **74** wurde die Verbindung lediglich einkristallografisch untersucht.

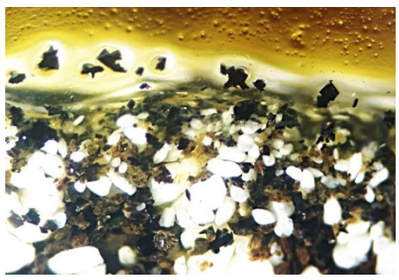


Abb. 253: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(PrCN)_4]$ (**74**)

5.3.78 $[Nb_6Cl_{14}(CSN)_4] \cdot 2\ CSN$ (75)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 6\ CSN \xrightarrow[RT,\ 2\ w]{CSN} \mathbf{75} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 92: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(CSN)_4] \cdot 2\ CSN$ (**75**)

Große, braune Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(CSN)_4] \cdot 2\ CSN$ (**75**) kristallisieren mehrere Wochen nach der Umsetzung von **7** in 2 ml (1.64 g; 24.44 mmol) *trans*-Crotonsäurenitril (CSN). Die Lösung bleibt dunkelbraun und man erhält **75** in sehr geringer Ausbeute.

5.3.79 $[Nb_6Cl_{14}(BSN)_4] \cdot BSN$ (76)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 4\ Pyr\text{-}4\text{-}CN + 5\ BSN \xrightarrow[RT,\ 4\ d]{DCM} \mathbf{76} + 8\ Pyr\text{-}4\text{-}CN$$

Schema 93: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(BSN)_4] \cdot BSN$ (**76**)

In ein 4-ml-Probenglas werden 20 mg (10.6 µmol) des Präkursors **8** und 84.90 mg (1.06 mmol) Bernsteinsäuredinitril (BSN) mit 2 ml trockenem Dichlormethan versetzt. Das Probenglas wird erschütterungsfrei gelagert, nach wenigen Stunden beginnt die Bildung schwarzer, blockartiger Kristalle auf dem Boden des Probenglases. Es werden kleine Kristalle von **76** in sehr geringer Ausbeute erhalten.

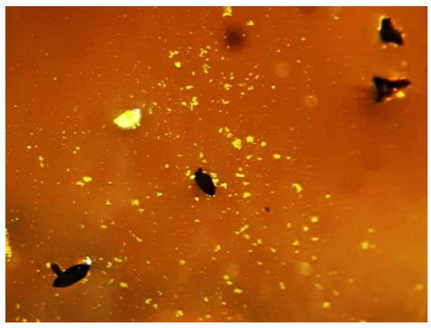


Abb. 254: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(BSN)_4] \cdot BSN$ (**76**)

5.3.80 $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}PrNH_2)_4] \cdot 3\ n\text{-}PrNH_2$ (77)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 7\ n\text{-}PrNH_2 \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{n\text{-}PrNH_2} \mathbf{77} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 94: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}PrNH_2)_4] \cdot 3\ n\text{-}PrNH_2$ (**77**)

Bei der Umsetzung von 20 mg (12.95 µmol) der Präkursorverbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) in 1 ml *n*-Propylamin entsteht nach wenigen Minuten eine dunkelbraune Lösung und nach wenigen Tagen kristallisieren sehr kleine schwarze Kristalle von Verbindung **77**. Die Lösung ist auch nach mehreren Wochen noch tiefbraun verfärbt. Aufgrund der geringen Ausbeute an **77** wurde die Verbindung lediglich einkristallografisch untersucht.

5.3.81 $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}BuNH_2)_4] \cdot 3\ n\text{-}BuNH_2$ (78)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 7\ n\text{-}BuNH_2 \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{n\text{-}BuNH_2} \mathbf{78} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 95: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}BuNH_2)_4] \cdot 3\ n\text{-}BuNH_2$ (**78**)

Verbindung **78** wird in moderater Ausbeute bei der Umsetzung von 20 mg (12.95 µmol) **7** in 1 ml *n*-Butylamin erhalten. Die Kristallisation sehr kleiner Einkristalle von **78** beginnt nach wenigen Stunden, die Lösung bleibt auch Wochen später dunkelbraun. Die Aufreinigung der Titelverbindung **78** erfolgt durch das Waschen mit trockenem Ethanol.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}BuNH_2)_4]$) $C_{16}H_{44}Cl_{14}N_4Nb_6$, M = 1686.43 g·mol^{-1}: C 14.28 (14.27), N 4.06 (4.16), H 3.32 (3.29).

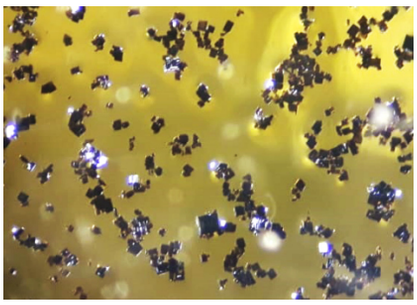


Abb. 255: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}BuNH_2)_4] \cdot 3\ n\text{-}BuNH_2$ (**78**)

5.3.82 $[Nb_6Cl_{14}(DMen)_4] \cdot 4$ DMen (79)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 8\ DMen \xrightarrow[RT,\ 4\ d]{DMen} \mathbf{79} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 96: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(DMen)_4] \cdot 4$ DMen (**79**)

Bei der Umsetzung von 20 mg (12.95 µmol) der Präkursorverbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) in 1 ml Dimethylethylendiamin (DMen) bilden sich nach wenigen Tagen sehr kleine schwarze Kristalle. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol und Dichlormethan erhält man **79** in moderater Ausbeute.

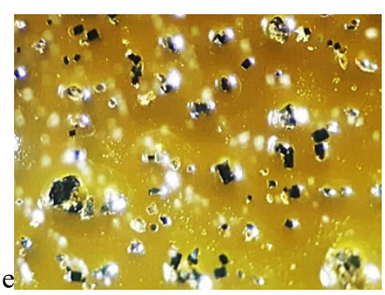


Abb. 256: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(DMen)_4] \cdot 4$ DMen (**79**)

5.3.83 $[Nb_6Cl_{14}(Anilin)_4] \cdot 11$ Anilin (80)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 15\ Anilin \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{Anilin} \mathbf{80} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 97: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Anilin)_4] \cdot 11$ Anilin (**80**)

Man erhält große schwarze Kristalle von **80** neben viel farblosem Feststoff bei der Umsetzung von 20 mg (12.95 µmol) der Präkursorverbindung **7** in 1 ml Anilin.

5.3.84 $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-}PrAI)_4] \cdot 1.87$ MeCN (81)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ i\text{-}PrAI + 1.87\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 1\ d]{i\text{-}PrNH_2/MeCN\ (1:1\ Vol.\text{-}\%)} \mathbf{81} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 98: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-}PrAI)_4] \cdot 1.87$ MeCN (**81**)

Die Synthese von **81** erfolgt in einem Probenglas, dabei werden 20 mg (12.95 µmol) der Präkursorverbindung **7** mit einem Gemisch aus 2 ml trockenem Acetonitril und 1 ml *iso*-Propylamin (*i*-PrNH$_2$) versetzt. Nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur entstehen neben gelbem Niederschlag, große schwarze Kristalle von **81** in guter Ausbeute. Vor der weiteren Analyse werden die Kristalle mit trockenem Ethanol und trockenem Dichlormethan gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 426.55 (m), 467.76 (w), 500.73 (w), 560.49 (m), 599.64 (m), 776.86 (m), 797.47 (w), 846.92 (w), 976.74 (w), 1040.62 (m), 1123.05 (m), 1160.14 (m), 1168.38 (m), 1217.84 (w), 1259.05 (m), 1324.99 (m), 1337.35 (m), 1366.20 (m), 1388.87 (m), 1417.72 (s), 1456.87 (m), 1549.60 (vs), 1594.93 (vs), 1714.45 (vw), 2872.52 (w), 2886.95 (w), 2967.31 (w), 3301.14 (m).



Abb. 257: Kristalle von [Nb$_6$Cl$_{14}$(*i*-PrAI)$_4$] · 1.87 MeCN (**81**)

5.3.85 [Nb$_6$Cl$_{14}$(AAI)$_4$] · 2 MeCN (82)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\,CH_2Cl_2 + 4\,AAI + 2\,MeCN \xrightarrow[RT,\,2\,d]{\text{en/MeCN (1:1 Vol.-\%)}} \mathbf{82} + 4\,Pyz + 2\,CH_2Cl_2$$

Schema 99: Synthese von [Nb$_6$Cl$_{14}$(AAI)$_4$] · 2 MeCN (**82**)

Die Verbindung [Nb$_6$Cl$_{14}$(AAI)$_4$] · 2 MeCN (**82**) wird auf ähnliche Weise wie **81** dargestellt. In einem Probenglas werden 20 mg (12.95 µmol) des Präkursors **7** mit 1 ml Acetonitril und 1 ml Ethylendiamin (en) versetzt. Nach mehreren Stunden erhält man wenige Kristalle von **82** neben einer großen Menge an gelbem amorphen Niederschlag. Diese Verbindung wurde lediglich einkristallografisch analysiert.

5.3.86 [Nb$_6$Cl$_{14}$(DAI)$_4$] · 2 MeCN (83)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\,CH_2Cl_2 + 4\,DAI + 2\,MeCN \xrightarrow[RT,\,1\,d]{Et_2NH/MeCN\ (1:1\ Vol\%)} \mathbf{83} + 4\,Pyz + 2\,CH_2Cl_2$$

Schema 100: Synthese von [Nb$_6$Cl$_{14}$(DAI)$_4$] · 2 MeCN (**83**)

Die Synthese von **83** erfolgt analog der Darstellungen von **81** und **82**, mit dem Unterschied, dass bei dieser Reaktion Diethylamin verwendet wird. Man erhält neben gelbem Niederschlag wenige Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(DAI)_4] \cdot 2$ MeCN (**83**), die einkristallografisch untersucht wurden.

5.3.87 $[Nb_6Cl_{14}(DMTH)_4] \cdot 2$ DCM (84)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 4\ Pyr\text{-}4\text{-}CN + 4\ DMTH + 2\ CH_2Cl_2 \xrightarrow[RT,\ 4\ d]{CH_2Cl_2} \mathbf{84} + 8\ Pyr\text{-}4\text{-}CN$$

Schema 101: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(DMTH)_4] \cdot 2$ DCM (**84**)

Verbindung **84** wird in guter Ausbeute bei der Umsetzung von 20 mg (10.6 µmol) des Präkursors **8** und 22.09 mg (212 µmol) N,N‘-Dimethylthioharnstoff (DMTH) in 2 ml trockenem Dichlormethan in Form kleiner, sehr stark verwachsener Kristalle erhalten. Die Kristallisation ist nach mehreren Tagen beendet und die Lösung entfärbt.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 438.92 (m), 465.70 (m), 513.10 (m), 535.77 (m), 564.61 (w), 612.01 (m), 644.98 (m), 655.28 (m), 717.10 (s), 1032.38 (vs), 1141.59 (m), 1180.74 (m), 1256.99 (m), 1353.84 (m), 1417.72 (m), 1440.38 (s), 1504.26 (s), 1557.84 (s), 1586.69 (s), 1627.90 (s), 2839.55 (m), 2936.40 (s), 3140.41 (m), 3210.47 (m).

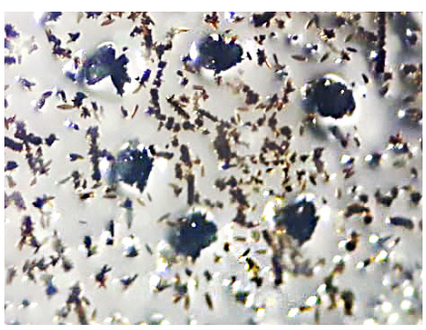


Abb. 258: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(DMTH)_4] \cdot 2$ DCM (**84**)

5.3.88 $[Nb_6Cl_{14}(TAA)_4] \cdot 2$ DCM (85)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 4\ Pyr\text{-}4\text{-}CN + 4\ TAA + 2\ CH_2Cl_2 \xrightarrow[RT,\ 3\ d]{CH_2Cl_2} \mathbf{85} + 8\ Pyr\text{-}4\text{-}CN$$

Schema 102: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(TAA)_4] \cdot 2$ DCM (**85**)

Ein Probenglas wird mit 20 mg (10.6 µmol) des Präkursors **8** und 21.88 mg (212 µmol) Thioacetamid (TAA) befüllt, verschlossen und bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach mehreren Tagen kristallisieren sehr kleine nadelförmige Kristalle von **85**, die Lösung entfärbt sich langsam. Die Kristalle werden zwei Mal mit je 2 ml trockenem Ethanol und Dichlormethan gewaschen und das Lösungsmittel abgedampft. Man erhält Verbindung **85** in guter Ausbeute.

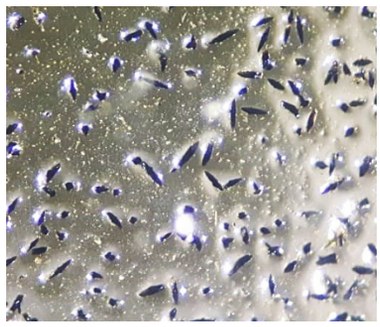


Abb. 259: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(TAA)_4] \cdot 2$ DCM (**85**)

5.3.89 $[Nb_6Cl_{14}(PMe_2Ph)_4] \cdot$ Pyz (86)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ PMe_2Ph \xrightarrow[RT,\ 3\ d]{MeCN} \mathbf{86} + 3\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 103: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(PMe_2Ph)_4] \cdot$ Pyz (**86**)

In ein 4-ml-Probenglas werden 20 mg (12.95 µmol) des Präkursors **7** und 35.79 mg (259 µmol) Dimethylphenylphosphan (PMe_2Ph) mit 2 ml trockenem Acetonitril versetzt. Das Probenglas wird erschütterungsfrei gelagert, nach wenigen Stunden beginnt die Bildung dünner, schwarzer, unförmiger Kristalle, nach mehreren Tagen hat sich die Lösung entfärbt und die Reaktion ist abgeschlossen. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol und Dichlormethan erhält man **86** in guter Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(PMe_2Ph)_4] \cdot$ Pyz) $C_{36}H_{48}Cl_{14}N_2Nb_6P_4$, M = 1686.43 g·mol^{-1}: C 25.07 (25.64), N 1.46 (1.66), H 2.63 (2.87). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 412.13 (m), 488.37 (s), 616.13 (w), 690.31 (s), 715.04 (m), 745.95 (s), 801.59 (m), 832.50 (m), 846.92 (m), 869.59 (m), 904.62 (vs), 943.77 (s), 999.41 (w), 1017.95 (w), 1065.35 (w), 1073.59 (w), 1102.44 (m), 1125.11 (w), 1147.77 (w), 1160.14 (w), 1283.78 (m), 1300.26 (m), 1324.99 (w), 1343.53 (w), 1409.47 (m), 1434.20 (m), 1479.54 (w), 2909.62 (w), 2975.56 (w), 3053.86 (w).

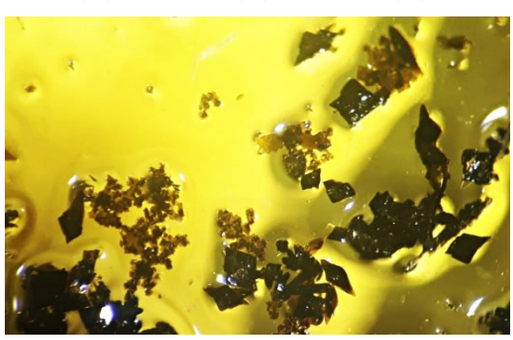


Abb. 260: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(PMe_2Ph)_4] \cdot$ Pyz (**86**)

5.3.90 $[Nb_6Cl_{14}(PEtPh_2)_4] \cdot 1.48$ MeCN (87)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 4\ PEtPh_2 + 1.48\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{MeCN} \mathbf{87} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2$$

Schema 104: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(PEtPh_2)_4] \cdot 1.48$ MeCN (**87**)

Die Umsetzung von Verbindung **87** erfolgt nach der oben dargestellten Gleichung. In einem Probenglas werden 20 mg (12.95 µmol) der Präkursorverbindung **7**, 55.51 mg (259 µmol) Ethyldiphenylphosphan ($PEtPh_2$) eingewogen und mit 2 ml trockenem Acetonitril versetzt. Nach zwei Tagen bei Raumtemperatur entstehen sehr kleine, schwarze Kristalle von **87** in moderater Ausbeute. Die Lösung entfärbt sich nicht, im Probenglas befindet sich zusätzlich heller amorpher Feststoff.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(PEtPh_2)_4]$) $C_{56}H_{60}Cl_{14}Nb_6P_4$, M = 1910.73 $g \cdot mol^{-1}$: C 33.95 (35.20), N 0.36 (0.00), H 2.99 (3.17). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 436.85 (m), 488.37 (m), 517.22 (vs), 539.89 (w), 616.13 (w), 651.16 (m), 694.43 (s), 737.71 (s), 797.47 (vw), 846.92 (w), 974.68 (w), 995.29 (w), 1028.26 (m), 1092.14 (m), 1139.53 (w), 1188.99 (w), 1314.68 (w), 1409.47 (w), 1432.14 (m), 1572.26 (vw), 1586.69 (vw), 2872.52 (vw), 2930.22 (w), 2971.44 (vw), 3029.13 (vw), 3051.80 (vw).

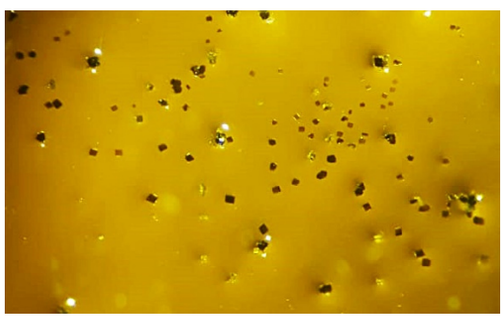


Abb. 261: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(PEtPh_2)_4] \cdot 1.48$ MeCN (**87**)

5.3.91 $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_4]$ (88)

$$2\,[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\,CH_2Cl_2 + 4\,PEt_3 + 4\,MeCN \xrightarrow[\text{RT, 4 w}]{\text{EtOH/PEt}_3\ (20{:}1\ \text{Vol.-\%})} \mathbf{88} + 4\,Pyz + 2\,CH_2Cl_2$$

Schema 105: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_4]$ (**88**)

Die Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_4]$ (**88**) kristallisiert bei der Umsetzung von 20 mg (12.95 µmol) des Präkursors **7** in einem Gemisch aus 2 ml EtOH und 0.1 ml Triethylphosphan (PEt_3) nach mehreren Wochen bei Raumtemperatur auf Höhe der Flüssigkeitsgrenze.

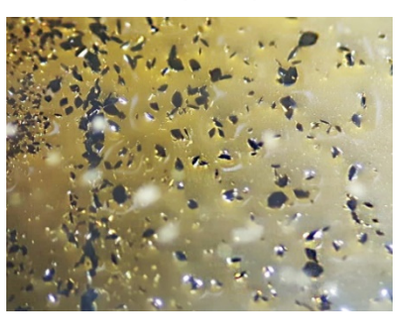


Abb. 262: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_4]$ (**88**)

5.3.92 $[Nb_6Cl_{14}(DMSeH)_4] \cdot 3.7$ Aceton (89)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 4\ Pyr\text{-}4\text{-}CN + DMSeH + 3.7\ Aceton \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{Aceton} \mathbf{89} + 8\ Pyr\text{-}4\text{-}CN$$

Schema 106: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(DMSeH)_4] \cdot 3.7$ Aceton (**89**)

In einem 4-ml-Probenglas werden 20 mg (10.6 µmol) des Präkursors **8** und 32.03 mg (212 µmol) N,N-Dimethylselenoharnstoff (DMSeH) mit 2 ml trockenem Aceton versetzt und verschlossen. Nach wenigen Stunden beginnt die Kristallisation von **89** im unteren Bereich des Probenglases. Zeitgleich beginnt sich gelber amorpher Feststoff zu bilden, nach einem Tag ist auch roter amorpher Feststoff zu erkennen.

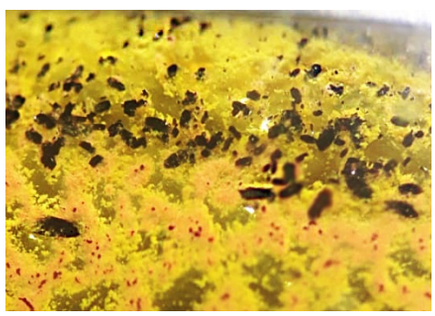


Abb. 263: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(DMSeH)_4] \cdot 3.7$ Aceton (**89**)

5.3.93 $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4][Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 6$ MeCN (90)

$$2\ [Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 10\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{MeCN} \mathbf{90} + 4\ Pyz + 4\ CH_2Cl_2$$

Schema 107: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4][Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 6$ MeCN (**90**)

In ein 4-ml-Probenglas werden 20 mg (12.95 µmol) des Präkursors **7** mit 2 ml trockenem Acetonitril versetzt. Das Probenglas wird erschütterungsfrei gelagert, nach wenigen Stunden beginnt die Bildung schwarzer, blockartiger Kristalle direkt auf den Eduktkristallen. Nach mehreren Tagen befindet sich, neben gelbem Feststoff, fast ausschließlich die neue Kristallphase im Probenglas. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol und Dichlormethan erhält man **90** in moderater Ausbeute.

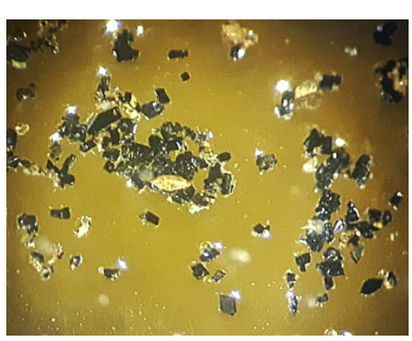
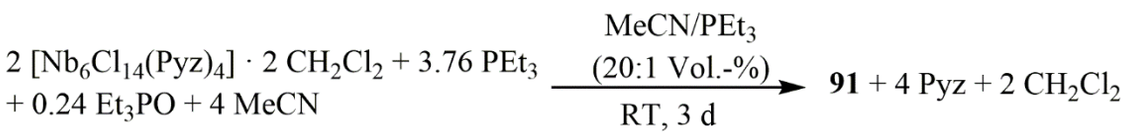


Abb. 264: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4][Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 6$ MeCN (**90**)

5.3.94 $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_{3.76}(Et_3PO)_{0.24}][Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 4\ MeCN$ (91)



Schema 108: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_{3.76}(Et_3PO)_{0.24}][Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 4$ MeCN (**91**)

Verbindung **91** wird in guter Ausbeute bei der Umsetzung von 20 mg (12.95 µmol) **7** in einem Gemisch aus 2 ml trockenem Acetonitril und 1 ml (800 mg; 6.78 mmol) Triethylphosphan (PEt_3) erhalten. Die beiden Flüssigkeiten mischen sich nicht, wodurch die Kristallisation sehr langsam im unteren Bereich des Probenglases erfolgt. Die Lösung bleibt auch nach mehreren Wochen noch braun gefärbt. Es liegt außerdem sehr viel gelber Feststoff vor. Die Aufreinigung der Titelverbindung **91** erfolgt durch das Waschen mit trockenem Ethanol und trockenem Dichlormethan.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_{3.76}(Et_3PO)_{0.24}][Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 2$ MeCN) $C_{36}H_{78}Cl_{28}N_6Nb_{12}O_{0.24}P_4$, M = 2830.27 g·mol^{-1}: C 15.70 (15.28), N 3.01 (2.97), H 2.97 (2.78). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 550.19 (m), 570.80 (m), 727.40 (s), 776.86 (vs), 867.53 (w), 916.98 (m), 960.26 (w), 1011.77 (m), 1020.01 (m), 1034.44 (m), 1075.65 (m), 1100.38 (w), 1135.41 (m), 1162.20 (m), 1186.93 (w), 1259.05 (m), 1298.20 (m), 1308.50 (w), 1368.26 (m), 1407.41 (s), 1467.17 (vs), 1568.14 (s), 1594.93 (s), 1634.08 (m), 2839.55 (m), 2872.52 (m), 2961.13 (m), 2979.68 (m). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 2.21 (m. 6 H), 2.07 (s. 9.47 H), 1.06 (t. 9 H).

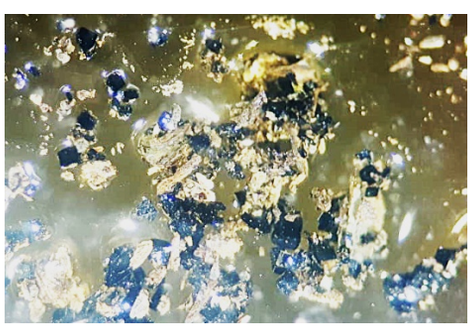


Abb. 265: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_{3.76}(Et_3PO)_{0.24}][Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 4$ MeCN (**91**)

5.3.95 1D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2] \cdot 2\ HIm$ (92)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 8\ HIm \xrightarrow[40°C,\ 2\ d]{\begin{matrix}HIm/H_2O\\(1{:}2\ Vol\%)\\+\ Kieselgel\end{matrix}} \mathbf{92} + 8\ H_2O + 2\ HCl$$

Schema 109: Synthese von 1D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2] \cdot 2$ HIm (**92**)

Ein Probenglas wird mit 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$, 1 g (14.69 mmol) 1H-Imidazol (HIm) und 100 mg (1.66 mmol) Kieselgel (SiO_2) befüllt und mit 2 ml Wasser aufgefüllt, verschlossen und bei 40 °C für mehrere Tage erhitzt. Nach 2 Tagen kristallisieren nadelförmige Kristalle, nach einer Woche hat sich die zuvor braune Lösung entfärbt. Die Kristalle werden zwei Mal mit je 2 ml trockenem Ethanol und Dichlormethan gewaschen und das Lösungsmittel abgedampft. Man erhält Verbindung **92** in moderater Ausbeute.



Abb. 266: Kristalle von 1D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2] \cdot 2$ HIm (**92**)

5.3.96 2D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2] \cdot 2\ HIm \cdot 2\ MeCN$ (93)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 8\ HIm + 2\ MeCN \xrightarrow[40°C,\ 3\ d]{\begin{matrix}HIm/MeCN\\(1{:}2\ Vol\%)\\+\ NaSiO_4\end{matrix}} \mathbf{93} + 8\ H_2O + 2\ HCl$$

Schema 110: Synthese von 2D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2] \cdot 2$ HIm $\cdot$ 2 MeCN (**93**)

Bei der Umsetzung von 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$, 1 g (14.69 mmol) 1H-Imidazol (HIm) und 100 mg (869 µmol) Wasserglas ($NaSiO_4$) in 2 ml Acetonitril bei 40 °C beginnt nach wenigen Tagen die Bildung von **93** in Form schwarzer blockförmiger Kristalle. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol und trockenem Dichlormethan erhält man **93** in guter Ausbeute.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 544.01 (w), 605.83 (m), 624.37 (m), 649.10 (m), 659.40 (m), 669.71 (m), 686.19 (w), 745.95 (s), 828.38 (m), 846.92 (w), 877.83 (w), 931.41 (m), 941.71 (m), 1067.41 (vs), 1106.56 (m), 1133.35 (w), 1211.65 (w), 1228.14 (w), 1254.93 (w), 1320.87 (w), 1428.02 (w), 1452.75 (m), 1481.60 (w), 1502.20 (w), 1539.29 (w), 1592.87 (w), 2934.34 (w), 3037.38 (vw), 3132.16 (w), 3338.23 (w), 3391.80 (vw). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 11.99 (br. 1 H), 7.62 (s. 1 H), 7.28 (m. 2 H).

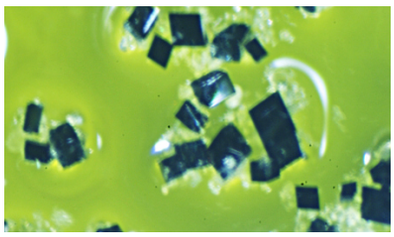


Abb. 267: Kristalle von 2D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2] \cdot 2$ HIm · 2 MeCN (**93**)

5.3.97 2D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2] \cdot 3$ DMSO (94)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 6\ HIm + 3\ DMSO \xrightarrow[40°C,\ 2\ d]{\text{HIm/DMSO (1:2 Vol\%)} + NaSiO_4} \mathbf{94} + 8\ H_2O + 2\ HCl$$

Schema 111: Synthese von 2D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2] \cdot 3$ DMSO (**94**)

Verbindung **94** wird in guter Ausbeute bei der Umsetzung von 20 mg (16.70 µmol) $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$, 1 g (14.69 mmol) 1H-Imidazol (HIm) und 100 mg (869 µmol) Natriumsilikat-Lösung ($NaSiO_4$) in 2 ml DMSO erhalten. Die Lösung wird für mehrere Tage in einem 40°C-Sandbad erhitzt, die Kristallisation beginnt nach zwei Tagen und die Lösung entfärbt sich. Die Aufreinigung der Titelverbindung **94** erfolgt durch das Waschen mit trockenem Ethanol und trockenem Dichlormethan. **C/N/H-Analyse** % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2] \cdot 3$ DMSO) $C_{24}H_{40}Cl_{12}N_{12}Nb_6O_3S_3$, M = 1623.68 g·mol^{-1}: C 17.75 (17.43), N 10.2 (10.35), H 2.48 (2.50). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 428.61 (w), 533.70 (w), 622.31 (w), 661.46 (m), 752.13 (m), 830.44 (m), 902.56 (w), 941.71 (s), 1015.89 (s), 1061.23 (s), 1073.59 (vs), 1102.44 (m), 1137.47 (w), 1224.02 (m), 1259.05 (w), 1312.62 (m), 1399.17 (m), 1409.47 (m), 1430.08 (m), 1452.75 (m), 1485.72 (m), 1537.23 (w), 1596.99 (w), 2627.31 (w), 2705.61 (w), 2724.16 (w), 2835.43 (w), 2917.86 (w), 3016.77 (w), 3093.01 (w), 3125.98 (w).



Abb. 268: Kristalle von 2D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2] \cdot 3$ DMSO (**94**)

5.3.98 3D-$[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2] \cdot DABCO \cdot 1.66\ CH_2Cl_2$ (95)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 6\ MeOH + DABCO + 1.66\ CH_2Cl_2 \xrightarrow[RT,\ 1\ d]{MeOH/CH_2Cl_2\ (4:1\ Vol\%)} \mathbf{95} + 8\ H_2O + 2\ HCl$$

Schema 112: Synthese von 3D-$[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2] \cdot DABCO \cdot 0.66\ CH_2Cl_2$ (**95**)

Bei der Umsetzung von 500 mg (417.41 µmol) $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ und 280.94 mg (2.5 mmol) 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan (DABCO) in einem Gemisch aus 2 ml Methanol und 0.5 ml Dichlormethan beginnt nach wenigen Minuten die Bildung von **95** in Form schwarzer Kristalle, nach einem Tag ist die Kristallisation abgeschlossen. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol und trockenem Dichlormethan erhält man **95** in guter Ausbeute.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 482.19 (w), 541.95 (vw), 601.71 (m), 725.34 (vs), 783.04 (m), 836.62 (m), 1003.53 (s), 1048.86 (s), 1174.56 (w), 1318.81 (m), 1357.96 (m), 1382.69 (m), 1454.81 (s), 1607.30 (s), 2889.01 (vs), 2928.16 (vs), 2944.65 (vs), 3583.44 (m). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 4.08 (m. 12 H), 3.17 (d. 28 H).

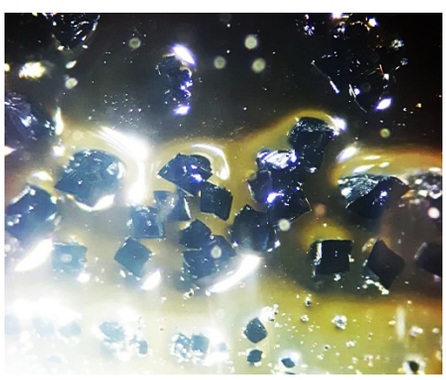


Abb. 269: Kristalle von 3D-$[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2] \cdot DABCO \cdot 0.66\ CH_2Cl_2$ (**95**)

5.3.99 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]Cl_2 \cdot H_2O$ (96)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 6\ HIm \xrightarrow[40°C,\ 2\ d \rightarrow RT,\ 1\ w]{MeOH} \mathbf{96} + 8\ H_2O$$

Schema 113: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]Cl_2 \cdot H_2O$ (**96**)

Die Verbindung **96** kann nach der oben dargestellten Gleichung generiert werden. In einem Probenglas werden 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit 0.5 g (7.34 mmol) 1H-Imidazol (HIm) in 2 ml Methanol gelöst und für mehrere Tage auf 40 °C erhitzt. Nach einigen Tagen bei Raumtemperatur bilden sich schwarze oktaedrische Kristalle von **96** in guter Ausbeute. Die Synthese kann auch mit den Präkursorverbindungen $[Nb_6Cl_{14}(MeOH)_4] \cdot 3$ MeOH bzw. 3D-$[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2] \cdot DABCO \cdot 0.66\ CH_2Cl_2$ (**95**) und mit anderen Alkoholen als Lösungsmittel durchgeführt werden.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 486.31 (m), 612.01 (s), 653.22 (vs), 741.83 (s), 770.68 (s), 826.31 (m), 840.74 (m), 916.98 (m), 937.59 (m), 1061.23 (vs), 1088.02 (m), 1118.92 (m), 1162.20 (m), 1228.14 (w),

1252.87 (m), 1318.81 (s), 1337.35 (m), 1372.38 (m), 1489.84 (m), 1504.26 (w), 1531.05 (w), 2340.88 (w), 2359.43 (w), 2849.86 (w), 2948.77 (w), 3076.53 (w), 3138.35 (m), 3161.01 (w).

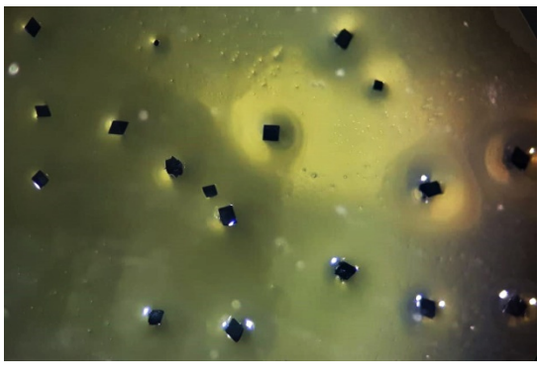


Abb. 270: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]Cl_2 \cdot H_2O$ (**96**)

5.3.100 $[Nb_6Cl_{12}(HTz)_6]Cl_2$ (97)

$$[Nb_6Cl_{14}(MeOH)_4] \cdot 3\ MeOH + 6\ HTz \xrightarrow[RT,\ 2\ w]{MeOH} \mathbf{97} + 8\ MeOH$$

Schema 114: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HTz)_6]Cl_2$ (**97**)

In ein 4-ml-Probenglas werden 20 mg (15.65 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(MeOH)_4] \cdot 3$ MeOH und 300 mg (384 mmol) 1,2,4-Triazol (HTz) mit 2 ml Methanol versetzt. Das Probenglas wird erschütterungsfrei gelagert, nach mehreren Wochen beginnt die Bildung kleiner, schwarzer, oktaedrischer Kristalle, nach mehreren Monaten hat sich die Lösung entfärbt und die Reaktion ist abgeschlossen. Es konnten außerdem einzelne, kleine Kristalle von **10** beobachtet werden. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol und Dichlormethan erhält man **97** in sehr moderater Ausbeute.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 630.55 (s), 667.65 (vs), 871.65 (s), 943.77 (m), 989.10 (m), 1050.92 (m), 1139.53 (vs), 1186.93 (w), 1215.77 (w), 1263.17 (w), 1390.93 (w), 1496.02 (s), 2845.74 (m), 3105.38 (w).

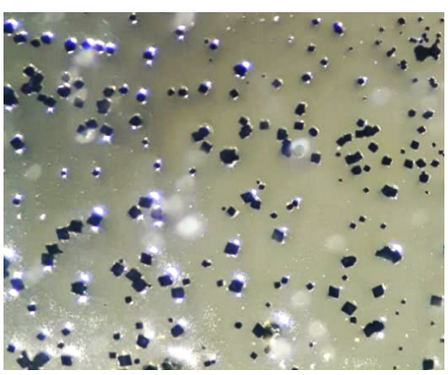


Abb. 271: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HTz)_6]Cl_2$ (**97**)

5.3.101 $[Nb_6Cl_{12}(2\text{-Me-Im})_6]Cl_2 \cdot 2$ 2-Me-Im (98)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 6\ 2\text{-MeIm} + 2\ 2\text{-MeIm} \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{THF} \mathbf{98} + 8\ H_2O$$

Schema 115: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(2\text{-Me-Im})_6]Cl_2 \cdot 2$ 2-Me-Im (**98**)

In einem 4-ml-Probenglas werden 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit 70 mg (852 µmol) 2-Methyl-Imidazol (2-Me-Im) in 2 ml Tetrahydrofuran (THF) versetzt. Das Probenglas wird erschütterungsfrei gelagert, nach mehreren Tagen bilden sich schwarze Kristalle von **98**, nach wenigen Wochen hat sich die Lösung entfärbt und die Reaktion ist abgeschlossen. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol und Dichlormethan erhält man **98** in sehr guter Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{12}(2\text{-Me-Im})_6]Cl_2$) $C_{24}H_{36}Cl_{14}N_{12}Nb_6$, M = 1546.37 g·mol^{-1}: C 18.16 (18.64), N 10.26 (10.87), H 2.37 (2.35). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 405.95 (m), 669.71 (s), 737.71 (vs), 836.62 (w), 925.23 (w), 1003.53 (s), 1106.56 (s), 1143.65 (m), 1287.90 (m), 1351.78 (m), 1397.11 (s), 1413.60 (s), 1473.35 (w), 1524.87 (w), 1564.02 (m), 3016.77 (m), 3078.59 (m), 3140.41 (m). **^{1}H NMR** ([D$_6$]DMSO, ppm, RT): δ = 13.02 (s. 0.7 H), 12.88 (s. 0.3 H), 7.31 (s. 0.7 H), 7.27 (s. 0.3 H), 7.17 (s. 0.7 H), 7.13 (d. 0.3 H), 3.31 (s. 3 H).

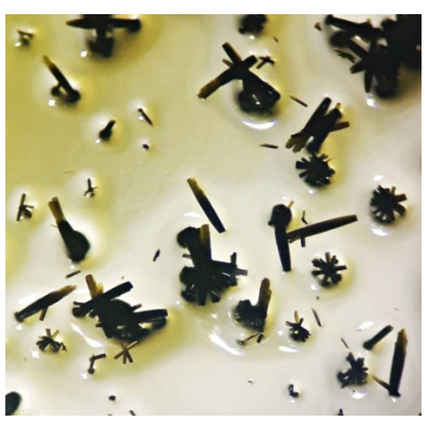


Abb. 272: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(2\text{-Me-Im})_6]Cl_2 \cdot 2$ 2-Me-Im (**98**)

5.3.102 $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6]Cl_2 \cdot 2$ EtOH (99)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 6\ 4\text{-MeIm} + 2\ EtOH \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{EtOH} \mathbf{99} + 8\ H_2O$$

Schema 116: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6]Cl_2 \cdot 2$ EtOH (**99**)

Verbindung **99** wird in guter Ausbeute bei der Umsetzung von 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit 70 mg (852 µmol) 4-Methyl-Imidazol (4-Me-Im) in 2 ml Ethanol bei Raumtemperatur erhalten. Die Kristallisation ist nach einer Woche beendet und die Lösung nur noch leicht verfärbt. Die Aufreinigung der Titelverbindung **99** erfolgt durch das Waschen mit trockenem Ethanol und trockenem Dichlormethan.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 420.37 (vw), 630.55 (m), 655.28 (s), 803.65 (m), 820.13 (s), 834.56 (m), 871.65 (m), 960.26 (m), 1042.68 (m), 1102.44 (vs), 1232.26 (m), 1261.11 (m), 1341.47 (w), 1388.87 (m), 1436.26 (m), 1454.81 (m), 1493.96 (m), 1599.05 (m), 2835.43 (m), 2967.31 (m), 3078.59 (m), 3132.16 (w), 3637.02 (vw).

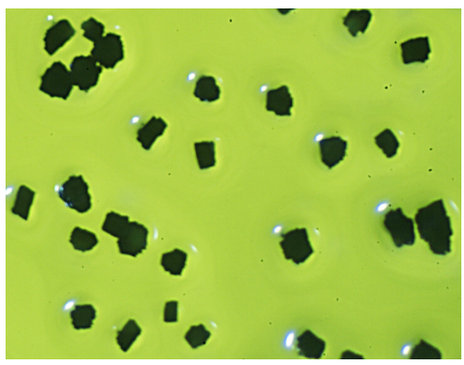


Abb. 273: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6]Cl_2 \cdot 2\ EtOH$ (**99**)

5.3.103 $[Nb_6Cl_{12}(HBIm)_6]Cl_2 \cdot 4\ EtOH \cdot 2\ HBIm$ (100)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 8\ HBIm + 4\ EtOH \xrightarrow[40\ °C,\ 1\ d \rightarrow RT,\ 2\ w]{EtOH/CH_2Cl_2\ (4:1\ Vol.-\%)} \mathbf{100} + 8\ H_2O$$

Schema 117: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HBIm)_6]Cl_2 \cdot 4\ EtOH \cdot 2\ HBIm$ (**100**)

Verbindung **100** konnte mittels der Umsetzung von 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit 98.63 mg (834 µmol) Benzimidazol (HBIm) in einem Gemisch aus 0.5 ml Ethanol und 2 ml Dichlormethan erhalten werden. Dabei wurde das Probenglas zunächst für einen Tag auf 40 °C erhitzt und anschließend zwei Wochen bei Raumtemperatur gelagert. Man erhält auf Höhe der Flüssigkeitsschicht große Kristalle von **100** in moderater Ausbeute.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 428.61 (m), 440.98 (s), 546.07 (m), 572.86 (m), 595.52 (m), 618.19 (m), 628.49 (m), 657.34 (m), 702.68 (s), 733.59 (vs), 772.74 (w), 851.04 (w), 884.01 (w), 962.32 (m), 1013.83 (m), 1114.80 (m), 1137.47 (m), 1156.02 (w), 1191.05 (m), 1244.62 (s), 267.29 (m), 1300.26 (m), 1411.53 (s), 1463.05 (m), 1487.78 (m), 1502.20 (m), 1590.81 (w), 1619.66 (w), 3193.98 (w), 3379.44 (w). **^{1}H NMR** ([D$_6$]DMSO, ppm, RT): δ = 13.76 (m. 1 H), 8.84 (m. 1 H), 7.97 (m. 1 H), 7.68 (m. 1 H), 7.33 (m. 2 H).

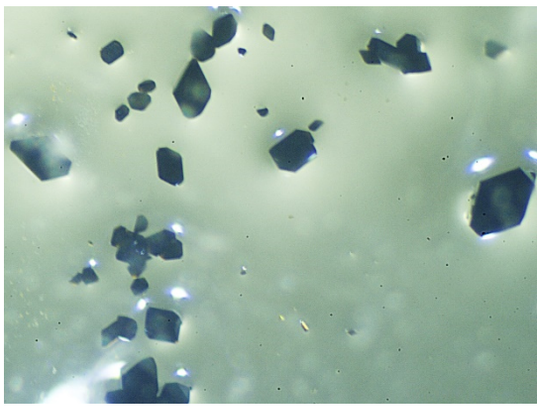


Abb. 274: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HBIm)_6]Cl_2 \cdot 4\ EtOH \cdot 2\ HBIm$ (**100**)

5.3.104 $[Nb_6Cl_{12}(1\text{-Ad-Im})_6]Cl_2$ (101)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 6\ 1\text{-AdIm} \xrightarrow[40\ °C,\ 2\ d]{MeOH} \mathbf{101} + 8\ H_2O$$

Schema 118: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(1\text{-Ad-Im})_6]Cl_2$ (**101**)

Große rundliche Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(1\text{-Ad-Im})_6]Cl_2$ (**101**) werden bei der Umsetzung von 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$**,** 40 mg (197 µmol) 1-Adamantyl-Imidazol (1-Ad-Im) in 2 ml Methanol erhalten. Dazu wird das Probenglas für 2 Tage bei 40 °C erhitzt, neben Kristallen von **101** wird auch gelber amorpher Feststoff erhalten. Die Kristalle werden mit Ethanol und Dichlormethan gewaschen und man erhält **101** in guter Ausbeute.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 424.49 (m), 632.61 (m), 659.40 (s), 686.19 (m), 733.59 (w), 762.43 (m), 811.89 (m), 822.19 (m), 937.59 (m), 997.35 (m), 1042.68 (m), 1057.11 (s), 1083.89 (s), 1098.32 (vs), 1224.02 (s), 1246.68 (w), 1308.50 (m), 1343.53 (w), 1355.90 (w), 1446.57 (m), 1475.41 (w), 1493.96 (s), 2359.43 (w), 2849.86 (m), 2899.31 (m).



Abb. 275: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(1\text{-Ad-Im})_6]Cl_2$ (**101**)

5.3.105 $[Nb_6Cl_{13}(HIm)_5]Cl \cdot HIm \cdot 0.94\ MeCN$ (102)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 6\ HIm + 0.94\ MeCN \xrightarrow[RT,\ 2\ w]{MeCN} \mathbf{102} + 8\ H_2O$$

Schema 119: Synthese von $[Nb_6Cl_{13}(HIm)_5]Cl \cdot HIm \cdot 0.94\ MeCN$ (**102**)

Bei der Umsetzung von 50 mg (41.74 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ und 13.54 mg (83.48 µmol) N,N'-Carbonyl-Diimidazol (CDIm) mit 2 ml Acetonitril beginnt nach wenigen Stunden die Bildung von linsenförmigen Kristallen der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(HIm)_4] \cdot 2$ MeCN (**60**). Nach mehreren Tagen verschwinden diese wieder und es entstehen blockförmige Kristalle von **102** in moderater Ausbeute. Die Verbindung $[Nb_6Cl_{13}(HIm)_5]Cl \cdot HIm \cdot 0.94$ MeCN (**102**) konnte auch unter Verwendung von sehr geringen Mengen von 1H-Imidazol, anstelle von N,N'-Carbonyl-Diimidazol, erhalten werden.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 609.95 (s), 655.28 (s), 735.65 (s), 834.56 (w), 939.65 (m), 1022.07 (m), 1067.41 (vs), 1100.38 (m), 1123.05 (w), 1168.38 (w), 1256.99 (m), 1322.93 (m), 1428.02 (w), 1491.90 (m), 1533.11 (m), 1601.11 (w), 2359.43 (w), 2849.86 (w), 2952.89 (w), 3138.35 (m).

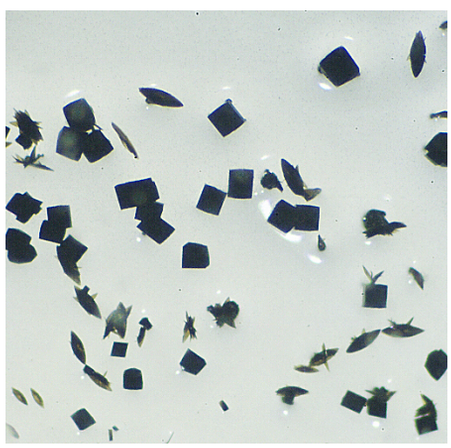


Abb. 276: Kristalle von $[Nb_6Cl_{13}(HIm)_5]Cl \cdot HIm \cdot 0.94$ MeCN (**102**)

5.3.106 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HPO_4) \cdot 2\ HIm \cdot 3\ MeOH$ (103)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 8\ HIm + NaH_2PO_4 + 3\ MeOH \xrightarrow[40\ °C,\ 1\ d \rightarrow RT,\ 4\ d]{HIm/MeOH\ (1:2\ Vol.-\%)} \mathbf{103} + HCl + NaCl + 8\ H_2O$$

Schema 120: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HPO_4) \cdot 2\ HIm \cdot 3\ MeOH$ (**103**)

Die Verbindung **103** kann nach der oben dargestellten Gleichung synthetisiert werden. In einem Probenglas werden 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$, 1 g (14.69 mmol) 1H-Imidazol (HIm) und 8 mg (66.79 µmol) Natriumdihydrogenphosphat (NaH_2PO_4) mit 2 ml Methanol versetzt. Nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur entstehen schwarze stark-verwachsene Kristalle von **103** in guter Ausbeute. Die Aufreinigung erfolgt durch das Waschen mit trockenem Ethanol und trockenem Dichlormethan.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 529.58 (s), 618.19 (s), 655.28 (vs), 723.28 (m), 743.89 (s), 826.31 (s), 896.38 (s), 943.77 (s), 987.04 (s), 1032.38 (vs), 1069.47 (vs), 1108.62 (m), 1139.53 (w), 1261.11 (m), 1324.99 (m), 1454.81 (m), 1504.26 (m), 1547.54 (w), 2928.16 (m), 3025.01 (w), 3080.65 (w), 3128.04 (w).

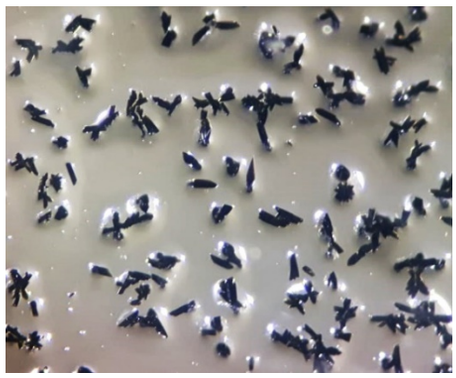


Abb. 277: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HPO_4) \cdot 2\ HIm \cdot 3\ MeOH$ (**103**)

5.3.107 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HAsO_4) \cdot 1.5\ HIm \cdot 2.32\ MeOH$ (104)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 7.5\ HIm + NaH_2AsO4 + 2.32\ MeOH \xrightarrow[40\ °C,\ 1\ d \rightarrow RT,\ 4\ d]{HIm/MeOH\ (1:2\ Vol.-\%)} \mathbf{104} + HCl + NaCl + 8\ H_2O$$

Schema 121: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HAsO_4) \cdot 1.5\ HIm \cdot 2.32\ MeOH$ (**104**)

In ein 4-ml-Probenglas werden 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$, 1 g (14.69 mmol) 1H-Imidazol (HIm) und 10.95 mg (66.79 µmol) Natriumdihydrogenarsenat (NaH_2AsO_4) mit 2 ml Methanol versetzt. Das Probenglas wird für einen Tag auf 40 °C erhitzt und anschließend mehrere Tage bei Raumtemperatur gelagert. Nach einigen Tagen beginnt die Kristallisation schwarzer Stäbchen, dabei entfärbt sich die Lösung etwas. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol und Dichlormethan erhält man **104** in guter Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HAsO_4)$) $C_{18}H_{25}AsCl_{12}N_{12}Nb_6O_4$, M = 1531.24 g·mol^{-1}: C 15.57 (14.15), N 11.25 (10.98), H 2.25 (1.65). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 414.19 (w), 618.19 (s), 655.28 (vs), 739.77 (vs), 824.25 (s), 945.83 (m), 1026.20 (m), 1071.53 (vs), 1106.56 (m), 1141.59 (m), 1205.47 (w), 1261.11 (m), 1324.99 (m), 1452.75 (m), 1502.20 (m), 1547.54 (w), 1590.81 (w), 1702.08 (w), 2361.49 (m), 2695.31 (m), 2790.10 (m), 2930.22 (w), 3025.01 (w), 3132.16 (w). **^{1}H NMR** ([D$_6$]DMSO, ppm, RT): δ = 7.64 (s. 1 H), 7.01 (d. 2 H).

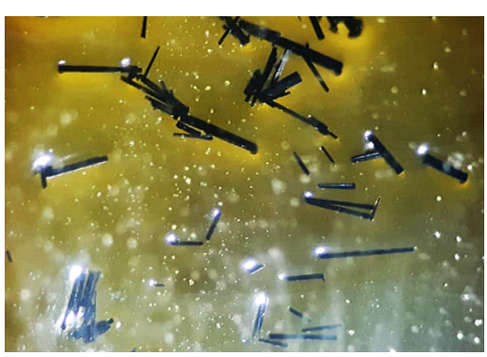


Abb. 278: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HAsO_4) \cdot 1.5\ HIm \cdot 2.32\ MeOH$ (**104**)

5.3.108 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](CrO_4) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (105)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 8\ HIm + K_2CrO_4 + MeOH \xrightarrow[40\ °C,\ 4\ w]{HIm/MeOH/H_2O\ (2:4:1\ Vol.-\%)} \mathbf{105} + 2\ KCl + 8\ H_2O$$

Schema 122: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](CrO_4) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (**105**)

Große Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](CrO_4) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (**105**) bilden sich einige Wochen nach der Umsetzung von 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$**,** 1 g (14.69 mmol) 1H-Imidazol (HIm) und 10.36 mg (66.79 µmol) Kaliumchromat ($KCrO_4$) in einem Gemisch aus 2 ml Methanol und 0.5 ml Wasser. Außerdem entsteht eine große Menge gelber amorpher Feststoff. Die Kristalle werden mit Ethanol und Dichlormethan gewaschen und man erhält **105** in moderater Ausbeute.
IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 541.95 (w), 616.13 (s), 653.22 (vs), 764.50 (s), 822.19 (vs), 857.22 (s), 919.04 (m), 945.83 (w), 1071.53 (vs), 1104.50 (w), 1139.53 (w), 1174.56 (w), 1261.11 (m), 1322.93 (m), 1436.26 (m), 1496.02 (m), 1545.48 (w), 2340.88 (w), 2359.43 (m), 2610.82 (w), 2796.28 (m), 2913.74 (w), 3008.53 (w), 3125.98 (w).



Abb. 279: Kristalle von Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](CrO_4) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (**105**)

5.3.109 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](SO_4) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (106)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 8\ HIm + Na_2SO_4 + MeOH \xrightarrow[40\ °C,\ 2\ d]{HIm/MeOH\ (1:2\ Vol.-\%)} \mathbf{106} + 2\ NaCl + 8\ H_2O$$

Schema 123: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](SO_4) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (**106**)

In ein 4-ml-Probenglas werden 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$, 1 g (14.69 mmol) 1H-Imidazol (HIm) und 9.45 mg (66.79 µmol) Natriumsulfat (Na_2SO_4) mit 2 ml Methanol versetzt. Das Probenglas wird für zwei Tage auf 40 °C erhitzt und anschließend mehrere Tage bei Raumtemperatur gelagert. Nach einigen Tagen beginnt die Kristallisation schwarzer stark-verwachsener Kristalle, dabei entfärbt sich die Lösung. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol und Dichlormethan erhält man einige große Kristalle von **106**.
IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 599.64 (vs), 618.19 (s), 657.34 (s), 702.68 (m), 729.46 (s), 756.25 (s), 826.31 (s), 884.01 (m), 906.68 (m), 941.71 (m), 968.50 (m), 1061.23 (vs), 1085.95 (s), 1193.11 (w),

1261.11 (m), 1324.99 (w), 1496.02 (m), 1539.29 (w), 1590.81 (w), 2361.49 (m), 635.55 (m), 2837.49 (m), 2932.28 (m), 3031.19 (m), 3117.74 (w).

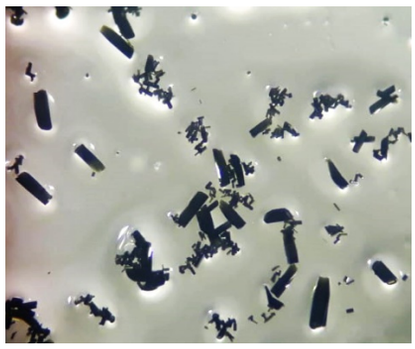


Abb. 280: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](SO_4) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (**106**)

5.3.110 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](S_2O_3) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (107)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 8\ HIm + Na_2S_2O_3 + MeOH \xrightarrow[40\ °C,\ 2\ d]{HIm/MeOH\ (1:2\ Vol.-\%)} \mathbf{107} + 2\ NaCl + 8\ H_2O$$

Schema 124: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](S_2O_3) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (**107**)

Bei der Umsetzung von 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$, 1 g (14.69 mmol) 1H-Imidazol (HIm) und 10.56 mg (66.79 µmol) Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3$) in 2 ml Methanol bei 40 °C beginnt nach wenigen Tagen die Bildung von **107** in Form schwarzer stark-verwachsener Kristalle. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol und trockenem Dichlormethan erhält man **107** in guter Ausbeute. **C/N-Analyse** % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](S_2O_3) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$) $C_{25}H_{36}Cl_{12}N_{16}Nb_6O_4S_2$, M = 1671.63 g·mol^{-1}: C 17.83 (17.96), N 13.05 (13.41), H 2.20 (2.17). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 529.58 (m), 537.83 (m), 614.07 (s), 636.74 (s), 653.22 (vs), 743.89 (s), 797.47 (m), 824.25 (m), 914.92 (m), 939.65 (m), 991.17 (s), 1061.23 (vs), 1102.44 (m), 1139.53 (m), 1176.62 (m), 1256.99 (m), 1322.93 (m), 1430.08 (m), 1491.90 (m), 1504.26 (m), 1535.17 (w), 1594.93 (w), 2619.07 (m), 2839.55 (m), 2934.34 (m), 3029.13 (m), 3105.38 (m). **^{1}H NMR** ([D$_6$]DMSO, ppm, RT): δ = 12.01 (br. 1 H), 7.63 (s. 1 H), 7.01 (d. 2 H).



Abb. 281: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](S_2O_3) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (**107**)

5.3.111 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Cr_3O_8(HIm)_4] \cdot HIm \cdot 2\ MeOH$ (108)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 11\ HIm + 3/2\ K_2Cr_2O_7 + 2\ MeOH + 4\ e^- \xrightarrow[40\ °C,\ 2\ d]{HIm/MeOH\ (1:1\ Vol.-\%)} \mathbf{108} + 2\ KCl + 8\ H_2O + ?$$

Schema 125: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Cr_3O_8(HIm)_4] \cdot HIm \cdot 2\ MeOH$ (**108**)

In ein 4-ml-Probenglas werden 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$, 1 g (14.69 mmol) 1H-Imidazol (HIm) und 19.65 mg (66.79 µmol) Kaliumdichromat ($K_2Cr_2O_7$) mit 2 ml Methanol versetzt. Das Probenglas wird für einen Tag auf 40 °C erhitzt und anschließend mehrere Tage bei Raumtemperatur gelagert. Nach einigen Tagen beginnt die Kristallisation schwarzer stark-verwachsener Stäbchen, dabei entfärbt sich die Lösung etwas, außerdem entsteht gelber Feststoff. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol und Dichlormethan erhält man einige große Kristalle von **81a**.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 436.85 (m), 614.07 (s), 655.28 (vs), 741.83 (vs), 826.31 (vs), 886.07 (s), 923.16 (m), 1065.35 (vs), 1100.38 (m), 1135.41 (w), 1259.05 (m), 1324.99 (m), 1493.96 (m), 1537.23 (m), 2340.88 (m), 2361.49 (m), 2792.16 (m), 2798.34 (m), 2833.37 (m), 2921.98 (m), 3018.83 (m), 3029.13 (m), 3113.62 (m).



Abb. 282: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Cr_3O_8(HIm)_4] \cdot HIm \cdot 2\ MeOH$ (**108**)

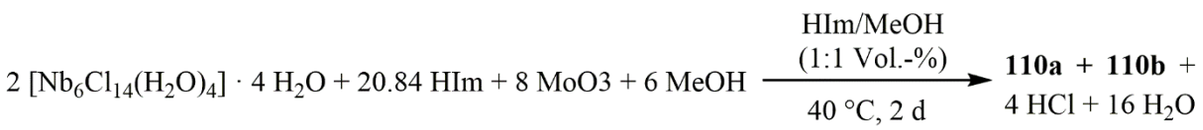
5.3.112 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_3[Nb_{10}O_{28}] \cdot 9.41\ HIm \cdot 0.59\ Pyr \cdot H_2O$ (109)

$$14/3\ \{[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 27.41\ HIm + 0.59\ Pyr\} \xrightarrow[40\ °C,\ 2\ d]{HIm/Pyr\ (1:1\ Vol.-\%)} \mathbf{109} + 80/3\ e^- + 14/3\ \{2\ HCl + 7\ H_2O\} + ?$$

Schema 126: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_3[Nb_{10}O_{28}] \cdot 9.41\ HIm \cdot 0.59\ Pyr \cdot H_2O$ (**109**)

Verbindung **109** wurde in Form sehr weniger Kristalle bei der Umsetzung von 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$, mit 1 g (14.69 mmol) 1H-Imidazol (HIm) in 1 ml handelsüblichem Pyridin erhalten. Aufgrund der geringen Ausbeute und der schlechten Reproduzierbarkeit wurde diese Verbindung lediglich einkristallografisch analysiert.

5.3.113 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 4.84$ HIm (110a) und $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 2$ MeOH (110b)



Schema 127: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot$ LM (**110a**) und (**110b**)

Die Synthese der Verbindungen $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 4.84$ HIm (Nadeln) (**110a**) und $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 2$ MeOH (Blöcke) (**110b**) erfolgt in einem Probenglas bei der Umsetzung von 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$, mit 1 g (14.69 mmol) 1H-Imidazol (HIm) und 9.61 (66.79 µmol) Molybdän(VI)-oxid (MoO_3) in 1 ml MeOH. Das Probenglas wird für zwei Tage bei 40 °C erhitzt und anschließend bei Raumtemperatur stehen gelassen. Zunächst kristallisiert **110a** in Form langer Nadeln, nach mehreren Tagen beginnt die Kristallisation von **110b** als grünliche Prismen. Nach dem Waschen mit Ethanol und Dichlormethan werden **110a** und **110b** in guter Ausbeute erhalten.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 5$ HIm) $C_{41}H_{58}Cl_{12}Mo_4N_{26}Nb_6O_{14}$, M = 2505.76 g·mol^{-1}: C 19.65 (19.50), N 14.53 (14.41), H 2.33 (2.34). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 418.31 (vw), 482.19 (m), 529.58 (s), 618.19 (s), 653.22 (vs), 675.89 (s), 696.49 (s), 745.95 (s), 826.31 (s), 851.04 (m), 884.01 (s), 916.98 (s), 945.83 (w), 1013.83 (m), 1063.29 (s), 1075.65 (s), 1102.44 (m), 1137.47 (m), 1195.17 (w), 1259.05 (m), 1324.99 (m), 1419.78 (w), 1444.51 (m), 1496.02 (m), 1539.29 (m), 2340.88 (m), 2361.49 (m), 2584.04 (m), 2625.25 (m), 2695.31 (m), 2724.16 (m), 2790.10 (m), 2806.58 (m), 2921.98 (m), 3025.01 (m), 3123.92 (m). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT) : 7.64 (br., 1 H), 7.01 (br., 1 H).

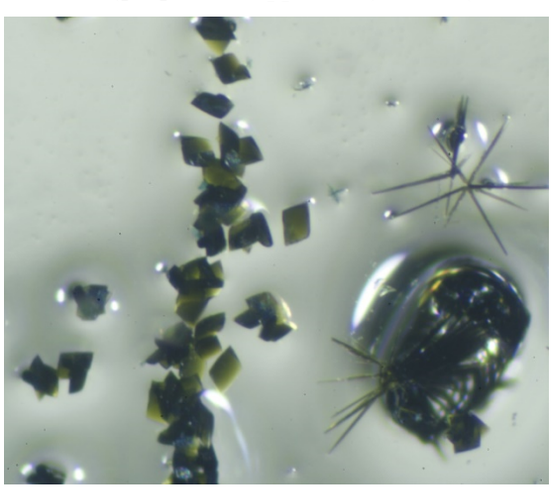


Abb. 283: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot$ LM (**110a**) und $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot$ LM (**110b**)

5.3.114 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2[W_4O_{12}(OMe)_4] \cdot 8\ HIm$ (111)

$$2\ [Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 20\ HIm + 4\ WO_3 + 4\ MeOH \xrightarrow[40\ °C,\ 2\ d]{HIm/MeOH\ (1:1\ Vol.\text{-}\%)} \mathbf{111} + 4\ HCl + 8\ H_2O$$

Schema 128: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2[W_4O_{12}(OMe)_4] \cdot 8$ HIm (**111**)

Bei der Umsetzung von 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$, 1 g (14.69 mmol) 1H-Imidazol (HIm) und 23.23 mg (100.18 µmol) Wolfram(VI)-oxid (WO_3) in 1 ml Methanol bei 110 °C entstehen nach wenigen Tagen schwarze Kristalle von **111** in geringer Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2[W_4O_{12}(OMe)_4] \cdot 2$ HIm) $C_{46}H_{68}Cl_{24}N_{28}Nb_{12}O_{16}W_4$, M = 3970.27 g·mol^{-1}: C 13.98 (13.92), N 10.7 (9.88), H 1.60 (1.73). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 616.13 (vs), 651.16 (vs), 715.04 (vs), 807.77 (s), 865.47 (m), 890.19 (m), 921.10 (m), 931.41 (m), 956.13 (m), 1055.05 (m), 1100.38 (w), 1261.11 (m), 1322.93 (m), 1446.57 (m), 1479.54 (m), 1496.02 (w), 1541.35 (m), 1574.32 (w), 1667.05 (w), 1827.78 (w), 1953.48 (w), 1986.45 (w), 2099.79 (w), 2192.52 (w), 2274.94 (w), 2353.24 (m), 2538.70 (m), 2608.76 (m), 2678.83 (m), 2785.98 (m), 2909.62 (m), 3010.59 (m), 3099.19 (w), 3123.92 (m).

5.3.115 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Cl)(OAc) \cdot 2\ MeOH$ (112)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 3\ CDIm + 5\ Ac_2O + 2\ MeOH \xrightarrow[40\ °C,\ 2\ d]{Ac_2O/MeOH\ (1:4\ Vol.\text{-}\%)} \mathbf{112} + HCl + 9\ AcOH + 3\ CO_2$$

Schema 129: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Cl)(OAc) \cdot 2$ MeOH (**112**)

Verbindung **112** wurde in moderater Ausbeute bei der Umsetzung von 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ und 54.15 mg (33.93 µmol) Carbonyl-Diimidazol (CDIm) in einem Gemisch aus 2 ml Methanol und 0.5 ml Essigsäureanhydrid (Ac_2O) nach dem Erhitzen auf 40 °C erhalten.

5.3.116 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot 3\ MeOH$ (113)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 6\ HIm + 8\ Ac_2O + 3\ MeOH \xrightarrow[40\ °C,\ 1\ d]{HIm/Ac_2O/MeOH\ (1:1:4\ Vol.\text{-}\%)} \mathbf{113} + 2\ HCl + 14\ AcOH$$

Schema 130: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot 3$ MeOH (**113**)

In ein 4-ml-Probenglas werden 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$, 0.5 g (7.34 mmol) 1H-Imidazol (HIm) in einem Lösungsmittelgemisch aus 2 ml MeOH und 0.5 ml Ac_2O versetzt und für zwei Tage auf 40 °C erhitzt. Nach wenigen Stunden beginnt die Kristallisation schwarzer Kristalle von **113**, nach mehreren Tagen hat sich die Lösung entfärbt und die Reaktion ist

abgeschlossen. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol und Dichlormethan erhält man **113** in sehr guter Ausbeute.

C/H/N-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2$) $C_{22}H_{33}Cl_{12}N_{12}Nb_6O_4$, M = 1509.40 g·mol^{-1}: C 16.91 (17.51), H 1.95 (2.00), N 10.85 (11.14). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 471.89 (m), 620.25 (s), 655.28 (vs), 702.68 (m), 735.65 (s), 752.13 (s), 826.31 (s), 886.07 (m), 943.77 (m), 1009.71 (m), 1024.14 (m), 1069.47 (m), 1102.44 (m), 1137.47 (vs), 1201.35 (m), 1259.05 (s), 1322.93 (m), 1339.41 (m), 1392.99 (s), 1452.75 (m), 1500.14 (s), 1526.93 (s), 1566.08 (m), 2340.88 (m), 2359.43 (m), 2487.19 (m), 2586.10 (m), 2617.01 (m), 2790.10 (w), 2926.10 (w), 3029.13 (w), 3125.98 (w). **^{1}H NMR** ([D$_6$]DMSO, ppm, RT): δ = 11.95 (br. 10 H), 7.63 (s. 1 H), 7.01 (d. 2 H), 2.00 (s. 8 H), 1.91 (s. 26 H).

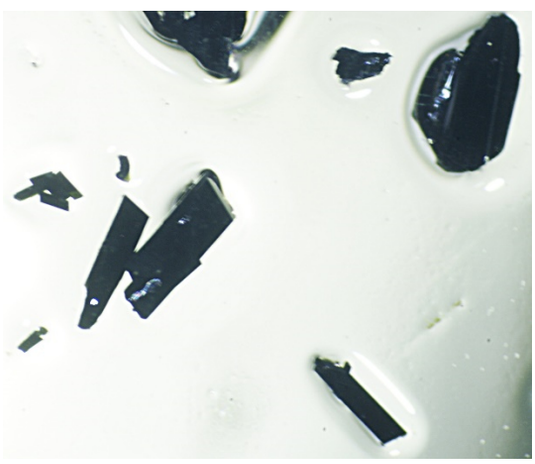


Abb. 284: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot 3$ MeOH (**113**)

5.3.117 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot (H_2Im)(OAc) \cdot 2$ AcOH (114)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\,H_2O + 3.5\ \text{CDIm} + 4.5\ Ac_2O \xrightarrow[\text{RT, 1 w}]{\text{MeOH/Ac}_2\text{O (20:1 Vol.-\%)}} \textbf{114} + 2\ \text{HCl} + 4\ \text{AcOH} + 3.5\ CO_2$$

Schema 131: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot (H_2Im)(OAc) \cdot 2$ AcOH (**114**)

In einem Probenglas werden 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$, 1 g (6.17 mmol) Carbonyl-Diimidazol (CDIm) in einem Gemisch aus 2 ml MeOH und 0.1 ml Ac_2O gelöst und für eine Woche erschütterungsfrei bei Raumtemperatur gelagert. Man erhält Kristalle von **114** in moderater Ausbeute.

5.3.118 1D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_5(Im)](OAc) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (115)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 8\ HIm + 2\ NPr_3 + 8\ Ac_2O + MeOH \xrightarrow[RT,\ 4\ w]{HIm/NPr_3/Ac_2O/MeOH\ (10:1:10:20\ Vol.-\%)} \mathbf{115} + 2\ HNPr_3Cl + 15\ AcOH$$

Schema 132: Synthese von 1D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_5(Im)](OAc) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (**115**)

In ein 4-ml-Probenglas wurden 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$, 1 g (14.69 mmol) mit einem Gemisch aus Imidazol, Tripropylamin, Essigsäureanhydrid und Methanol im Volumenverhältnis 10:1:10:20 versetzt und bei Raumtemperatur gelagert. Nach mehreren Wochen beginnt die Kristallisation schwarzer Kristalle, dabei entfärbt sich die Lösung. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol und Dichlormethan erhält man einige große Kristalle von **115**.

5.3.119 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCOO)_2 \cdot 4\ HIm$ (116)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 10\ HIm + 2\ HCOOH \xrightarrow[RT,\ 4\ w]{HIm/MeOH/HCOOH\ (5:5:1\ Vol.-\%)} \mathbf{116} + 8\ H_2O$$

Schema 133: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCOO)_2 \cdot 4\ HIm$ (**116**)

Bei der Umsetzung von 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ und 1 g (14.69 mmol) 1H-Imidazol (HIm) mit 1 ml Methanol und 0.2 ml Ameisensäure (HCOOH) beginnt nach mehreren Wochen die Bildung von **116** in Form schwarzer balkenförmiger Kristalle. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol und trockenem Dichlormethan erhält man **116** in geringer Ausbeute.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 616.13 (s), 655.28 (vs), 752.13 (s), 826.31 (s), 892.25 (m), 943.77 (m), 1069.47 (s), 1104.50 (m), 1139.53 (w), 1259.05 (m), 1324.99 (m), 1378.56 (w), 1496.02 (m), 1504.26 (m), 1531.05 (m), 1582.57 (s), 2359.43 (w), 2783.92 (m), 2932.28 (w), 3027.07 (w), 3080.65 (w), 3130.10 (w). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 8.29 (s. 1 H), 8.20 (s. 1 H), 7.63 (m. 1 H), 7.43 (m. 1 H), 7.26 (m. 1 H), 7.01 (m. 2 H).

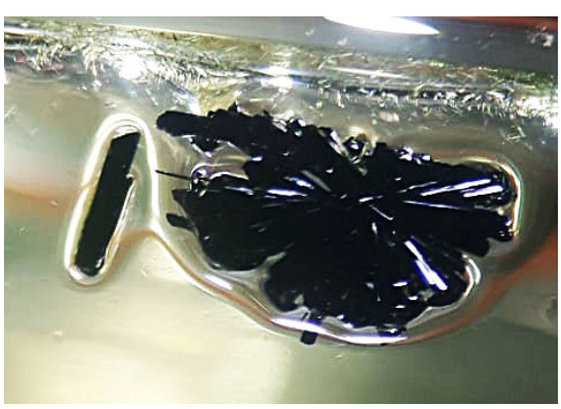


Abb. 285: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCOO)_2 \cdot 4\ HIm$ (**116**)

5.3.120 [Nb$_6$Cl$_{12}$(HIm)$_6$](Ox) · MeOH (117)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 6\ HIm + H_2Ox + MeOH \xrightarrow[110\ °C,\ 2\ d]{HIm/MeOH\ (1{:}1\ Vol.\text{-}\%)} \mathbf{117} + HCl + 8\ H_2O$$

Schema 134: Synthese von [Nb$_6$Cl$_{12}$(HIm)$_6$](Ox) · MeOH (**117**)

In ein 4-ml-Probenglas werden 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors [Nb$_6$Cl$_{14}$(H$_2$O)$_4$] · 4 H$_2$O, 30 mg (334 µmol) Oxalsäure (H$_2$Ox) und 1 g (14.69 mmol) 1H-Imidazol (HIm) mit 1 ml Methanol versetzt. Das Probenglas wird für zwei Tage auf 110 °C erhitzt, nach wenigen Stunden beginnt die Bildung schwarzer Kristalle, nach mehreren Tagen hat sich die Lösung entfärbt und die Reaktion ist abgeschlossen. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol und Dichlormethan erhält man **117** in sehr guter Ausbeute.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 616.13 (s), 653.22 (vs), 741.83 (s), 820.13 (s), 892.25 (m), 916.98 (m), 943.77 (m), 1069.47 (vs), 1104.50 (m), 1139.53 (m), 1178.68 (m), 1256.99 (s), 1294.08 (m), 1322.93 (m), 1442.44 (m), 1496.02 (m), 1537.23 (s), 1570.20 (m), 1607.30 (m), 2338.82 (m), 2361.49 (m), 2631.43 (m), 2713.86 (m), 2800.40 (m), 2926.10 (w), 3022.95 (w), 3130.10 (w). **^{1}H NMR** ([D$_6$]DMSO, ppm, RT): δ = 12.06 (br. 1 H), 7.65 (s. 1 H), 7.02 (d. 2 H).

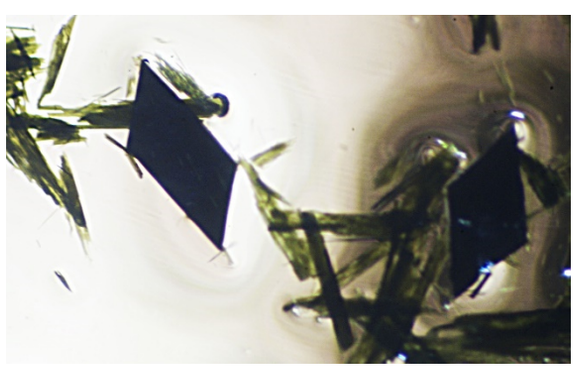


Abb. 286: Kristalle von [Nb$_6$Cl$_{12}$(HIm)$_6$](Ox) · MeOH (**117**)

5.3.121 [Nb$_6$Cl$_{12}$(4-Me-Im)$_6$](Ox) · HCl (118)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 6\ 4\text{-MeIm} + H_2Ox + MeOH \xrightarrow[40\ °C,\ 2\ d]{4\text{-MeIm/MeOH}\ (1{:}1\ Vol.\text{-}\%)} \mathbf{118} + 2\ HCl + 8\ H_2O$$

Schema 135: Synthese von [Nb$_6$Cl$_{12}$(4-Me-Im)$_6$](Ox) · HCl (**118**)

Verbindung **118** kann nach der oben abgebildeten Gleichung dargestellt werden. In einem Probenglas werden 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors [Nb$_6$Cl$_{14}$(H$_2$O)$_4$] · 4 H$_2$O**,** 1 g (12.18 mmol) 4-Methyl-Imidazol (4-Me-Im) und 30 mg (334 µmol) Oxalsäure (H$_2$Ox) versetzt und für zwei Tage bei 40 °C erhitzt. Nach wenigen Stunden beginnt die Kristallisation von Verbindung **118**, nach mehreren Tagen ist die Lösung entfärbt. Man erhält [Nb$_6$Cl$_{12}$(4-Me-Im)$_6$](Ox) · HCl (**118**) in sehr guter Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Ox)$) $C_{26}H_{36}Cl_{12}N_{12}Nb_6O_4$, M = 1563.49 g·mol^{-1}: C 20.06 (19.97), N 10.88 (10.75), H 2.42 (2.32). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 544.01 (m), 566.67 (m), 626.43 (m), 653.22 (vs), 748.01 (s), 809.83 (s), 820.13 (s), 863.41 (m), 956.13 (s), 1011.77 (m), 1102.44 (vs), 1166.32 (m), 1232.26 (m), 1265.23 (m), 1298.20 (s), 1343.53 (m), 1388.87 (m), 1434.20 (m), 1444.51 (m), 1496.02 (m), 1555.78 (s), 1580.51 (s), 1601.11 (m), 2594.34 (m), 2614.95 (m), 2759.19 (m), 2829.25 (m), 2924.04 (w), 2975.56 (m), 3082.71 (w), 3140.41 (w).

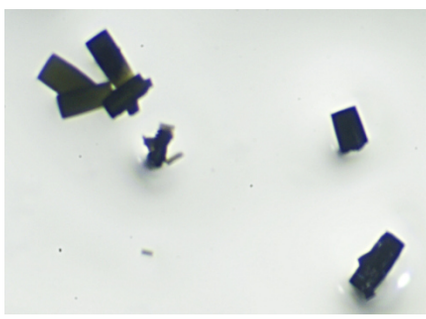


Abb. 287: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Ox) \cdot HCl$ (**118**)

5.3.122 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Pth) \cdot (H_2Im)_2(Pth) \cdot 2\ EtOH$ (119)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 8\ HIm + 2\ H_2Pth + 2\ EtOH \xrightarrow[40\ °C,\ 2\ d \rightarrow RT,\ 2\ w]{HIm/EtOH\ (1:2\ Vol.\text{-}\%)} \mathbf{119} + 2\ HCl + 8\ H_2O$$

Schema 136: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Pth) \cdot (H_2Im)_2(Pth) \cdot 2\ EtOH$ (**119**)

Verbindung **119** wird in guter Ausbeute bei der Umsetzung von 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$, 0.5 g (7.34 mmol) 1H-Imidazol (HIm) und 55.48 mg (333.93 µmol) Phthalsäure (H_2Pth) in 1 ml Ethanol erhalten. Das Probenglas wird zunächst für zwei Tage bei 40 °C erhitzt und anschließend bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die Kristallisation ist nach zwei Wochen beendet und die Lösung entfärbt. Die Aufreinigung der Titelverbindung **119** erfolgt durch das Waschen mit trockenem Ethanol und trockenem Dichlormethan.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 428.61 (m), 574.92 (w), 591.40 (w), 622.31 (s), 649.10 (s), 657.34 (s), 690.31 (m), 741.83 (vs), 754.19 (vs), 822.19 (s), 832.50 (s), 846.92 (m), 904.62 (m), 943.77 (m), 1034.44 (m), 1063.29 (s), 1075.65 (s), 1092.14 (m), 1106.56 (m), 1139.53 (m), 1170.44 (vw), 1259.05 (m), 1320.87 (m), 1360.02 (s), 1386.81 (m), 1454.81 (w), 1479.54 (m), 1504.26 (m), 1539.29 (m), 1572.26 (m), 1605.23 (m), 1891.66 (w), 2363.55 (m), 2581.98 (m), 2691.19 (w), 2790.10 (w), 2825.13 (w), 2899.31 (w), 3025.01 (w), 3107.44 (w). **^{1}H NMR** ([D$_6$]DMSO, ppm, RT): δ = 8.31 (m. 3 H), 8.17 (q. 2 H), 7.65 (m. 3.5 H), 7.48 (q. 2 H), 7.45 (m. 3 H), 7.28 (m. 3 H), 7.02 (m. 7 H), (entspricht 3 HIm, 3.5 H_2Im^+, H_2Pth).



Abb. 288: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Pth) \cdot (H_2Im)_2(Pth) \cdot 2\ EtOH$ (**119**)

5.3.123 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HBTC) \cdot 7.14\ HIm \cdot 0.44\ H_2O$ (120)

$$[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(MeO)_2] \cdot DABCO\ (\mathbf{95}) + 13.14\ HIm + 2\ H_3BTC + 0.44\ H_2O \xrightarrow[40\ °C,\ 2\ d \rightarrow RT,\ 2\ d]{MeOH/HIm\ (1:1\ Vol.-\%)} \mathbf{120} + 6\ MeOH + DABCO$$

Schema 137: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HBTC) \cdot 7.14\ HIm \cdot 0.44\ H_2O$ (**120**)

Bei der Umsetzung von 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(MeO)_2] \cdot DABCO$ (**95**), 1 g (14.69 mmol) 1H-Imidazol (HIm) und 62 mg (295 µmol) Trimesinsäure (H_3BTC) in 1 ml Methanol bei 40 °C beginnt nach wenigen Stunden die Bildung von **120** in Form schwarzer stark-verwachsener Kristalle. Nach mehrtägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur hat sich die Lösung entfärbt. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol und trockenem Dichlormethan erhält man **120** in guter Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HBTC) \cdot 3\ HIm$) $C_{36}H_{40}Cl_{12}N_{18}Nb_6O_6$, M = 1803.67 g·mol^{-1}: C 24.00 (23.97), N 14.00 (13.98), H 2.40 (2.24). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 513.10 (m), 616.13 (s), 634.68 (m), 655.28 (vs), 706.80 (s), 737.71 (s), 754.19 (s), 768.62 (m), 824.25 (s), 855.16 (m), 877.83 (m), 943.77 (m), 1071.53 (vs), 1102.44 (m), 1137.47 (m), 1259.05 (s), 1320.87 (s), 1351.78 (s), 1425.96 (m), 1498.08 (m), 1535.17 (s), 1603.17 (m), 2340.88 (m), 2361.49 (m), 2924.04 (w), 3018.83 (w), 3107.44 (w), 3136.29 (w).

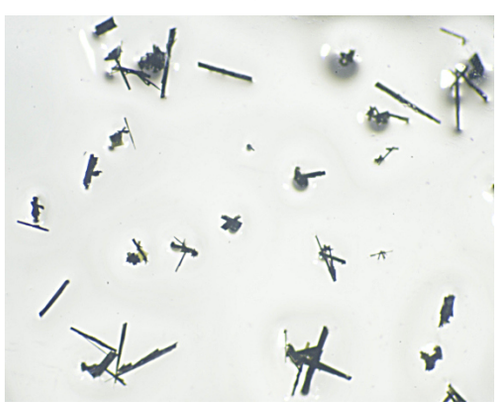
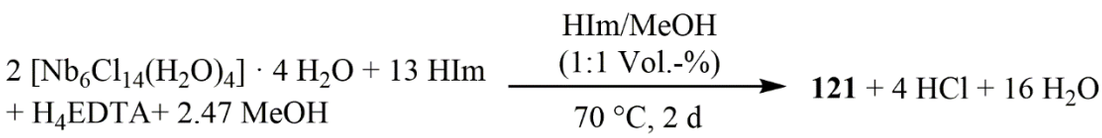


Abb. 289: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HBTC) \cdot 7.14\ HIm \cdot 0.44\ H_2O$ (**120**)

5.3.124 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2(EDTA) \cdot HIm \cdot 2.47\ MeOH$ (121)



Schema 138: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2(EDTA) \cdot HIm \cdot 2.47\ MeOH$ (**121**)

Verbindung **121** wird in moderater Ausbeute bei der Umsetzung von 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$, 1 g (14.69 mmol) 1H-Imidazol (HIm) und 48.79 mg (166.69 µmol) Ethylendiamintetraessigsäure (H_4EDTA) in 1 ml Methanol erhalten. Dazu wird das Probenglas für zwei Tage auf 70 °C erhitzt. Die Kristallisation ist nach einer Woche beendet und die Lösung entfärbt. Die Aufreinigung von Titelverbindung **121** erfolgt durch das Waschen mit trockenem Ethanol und trockenem Dichlormethan.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2(EDTA) \cdot HIm \cdot 4\ MeOH$) $C_{53}H_{80}Cl_{24}N_{28}Nb_{12}O_{12}$, M = 3267.08 g·mol^{-1}: C 19.55 (19.48), N 12.24 (12.00), H 2.62 (2.47). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 486.31 (w), 552.25 (m), 591.40 (m), 618.19 (s), 657.34 (vs), 737.71 (s), 752.13 (s), 830.44 (m), 890.19 (m), 902.56 (m), 943.77 (m), 974.68 (w), 984.98 (w), 1030.32 (m), 1073.59 (vs), 1104.50 (m), 1139.53 (m), 1193.11 (w), 1261.11 (m), 1292.02 (m), 1322.93 (m), 1355.90 (w), 1386.81 (m), 1413.60 (m), 1434.20 (m), 1444.51 (w), 1454.81 (w), 1498.08 (m), 1504.26 (m), 1526.93 (m), 1549.60 (m), 1574.32 (m), 2340.88 (w), 2361.49 (w), 2524.28 (w), 2633.49 (w), 2709.73 (w), 2732.40 (w), 2827.19 (w), 2926.10 (w), 3022.95 (w), 3132.16 (w).

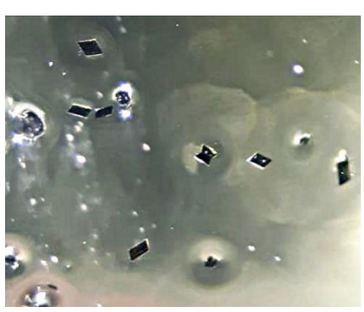
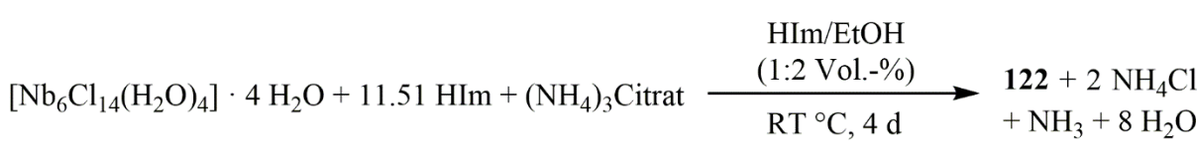


Abb. 290: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2(EDTA) \cdot HIm \cdot 2.47\ MeOH$ (**121**)

5.3.125 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCitrat) \cdot 5.51\ HIm$ (122)



Schema 139: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCitrat) \cdot 5.51\ HIm$ (**122**)

Große, stark-verwachsene Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCitrat) \cdot 5.51\ HIm$ (**122**) kristallisieren 4 Tage nach der Umsetzung von 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$, 1 g (14.69 mmol) 1H-Imidazol (HIm) und 81.22 mg (333.93 µmol) Ammoniumcitrat ($(NH_4)_3Citrat$) in 2 ml

Ethanol. Die Kristalle werden mit Ethanol und Dichlormethan gewaschen und man erhält **122** in moderater Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCitrat) \cdot 2\ HIm$ $C_{30}H_{37}Cl_{12}N_{16}Nb_6O_7$, M = 1716.57 g·mol^{-1}: C 20.89 (20.99), N 13.08 (13.06), H 2.15 (2.17). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 408.01 (vw), 445.10 (w), 498.67 (w), 533.70 (m), 618.19 (s), 636.74 (m), 657.34 (s), 739.77 (s), 828.38 (s), 892.25 (m), 941.71 (m), 1069.47 (vs), 1104.50 (m), 1135.41 (m), 1242.56 (m), 1281.71 (w), 1320.87 (m), 1376.50 (m), 1440.38 (m), 1496.02 (m), 1506.32 (m), 1533.11 (m), 1574.32 (m), 2633.49 (w), 2790.10 (w), 2837.49 (w), 2926.10 (w), 3031.19 (w), 3125.98 (w).

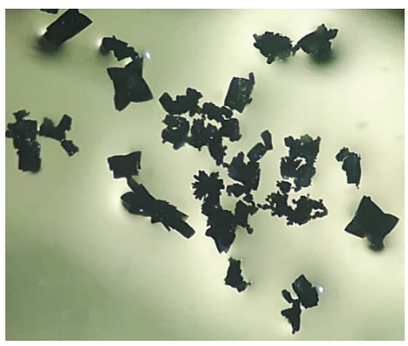


Abb. 291: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCitrat) \cdot 5.51\ HIm$ (**122**)

5.3.126 $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Qdt) \cdot 4\ MeOH$ (123)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 6\ 4\text{-MeIm} + H_2Qdt + 4\ MeOH \xrightarrow[40\ °C,\ 1\ h \rightarrow\ RT,\ 1\ w]{4\text{-MeIm/MeOH (1:2 Vol.-\%)}} \mathbf{123} + 2\ HCl + 8\ H_2O$$

Schema 140: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Qdt) \cdot 4\ MeOH$ (**123**)

In einem Probenglas werden 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$**,** 1 g (12.18 mmol) 4-Methyl-Imidazol (4-Me-Im) und 19.04 mg (166.96 µmol) Quadratsäure (H_2Qdt) mit 2 ml Methanol versetzt, verschlossen, für eine Stunde bei 40 °C erhitzt und anschließend bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach einer Woche befinden sich viele kleine Kristalle der Titelverbindung **123** im Probenglas. Die Kristalle werden zwei Mal mit je 2 ml trockenem Ethanol und Dichlormethan gewaschen und das Lösungsmittel abgedampft. Man erhält Verbindung **123** in guter Ausbeute.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 626.43 (m), 655.28 (s), 754.19 (w), 791.28 (m), 824.25 (m), 958.20 (m), 1011.77 (w), 1038.56 (w), 1104.50 (s), 1147.77 (w), 1172.50 (w), 1234.32 (m), 1265.23 (m), 1343.53 (m), 1390.93 (m), 1436.26 (s), 1448.63 (s), 1493.96 (vs), 1603.17 (m), 2604.64 (w), 2761.25 (w), 2860.16 (w), 2921.98 (w), 2992.04 (w), 3095.07 (w), 3142.47 (w), 3216.65 (w). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT) : 7.45 (s, 1 H), 6.68 (m, 1 H), 2.11 (s, 3 H).

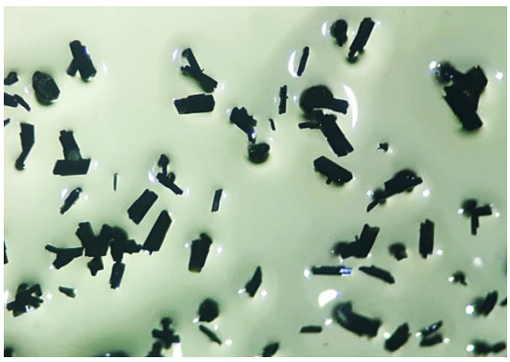


Abb. 292: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Qdt) \cdot 4\ MeOH$ (**123**)

5.3.127 $[Nb_6Cl_{12}(EtCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ EtCN$ (124)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 8\ EtCN + 8\ Ac_2O + 2\ Cl^- \xrightarrow[40\ °C,\ 2\ d \rightarrow\ RT,\ 1\ w]{EtCN/Ac_2O\ (1{:}8\ Vol.\text{-}\%)} \mathbf{124} + 16\ AcOH + 2\ e^-$$

Schema 141: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(EtCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ EtCN$ (**124**)

In einem Probenglas werden 50 mg (41.74 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit einem Lösungsmittelgemisch aus 0.25 ml Propionitril (EtCN) und 2 ml Essigsäureanhydrid (Ac_2O) versetzt, verschlossen und für zwei Tage auf 40 °C erhitzt. Anschließend für mehrere Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen und man erhält schwarze Kristalle der Titelverbindung **124**. Die Kristallisation erfolgt über einen sehr langen Zeitraum, sodass die Lösung selbst nach mehreren Wochen noch dunkel ist. Die Aufreinigung erfolgt durch das Waschen mit trockenem Ethanol und trockenem Dichlormethan.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 558.43 (s), 583.16 (m), 595.52 (m), 620.25 (m), 626.43 (m), 644.98 (m), 653.22 (m), 667.65 (m), 698.56 (m), 735.65 (m), 776.86 (vs), 846.92 (m), 1003.53 (w), 1069.47 (m), 1261.11 (w), 1306.44 (m), 1376.50 (m), 1403.29 (m), 1454.81 (m), 2277.00 (s), 2340.88 (w), 2361.49 (w), 2882.83 (w), 2915.80 (m), 2944.65 (m), 2983.80 (w). **^{1}H NMR** ($[D_6]$DMSO, ppm, RT): δ = 2.45 (q. 2 H), 1.15 (t. 3 H).

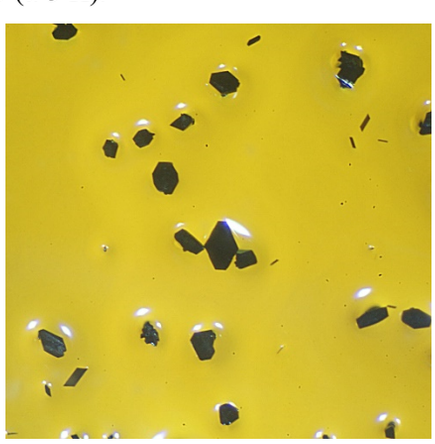


Abb. 293: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(EtCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ EtCN$ (**124**)

5.3.128 $[Nb_6Cl_{12}(PrCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ PrCN$ (125)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 8\ PrCN + 8\ TMAc_2O + 2\ Cl^- \xrightarrow[40\ °C,\ 2\ d \rightarrow\ RT,\ 2\ w]{PrCN/TMAc_2O\ (4:1\ Vol.-\%)} \mathbf{125} + 16\ TMAcOH + 2\ e^-$$

Schema 142: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(PrCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ PrCN$ (**125**)

Die Synthese der Verbindung $[Nb_6Cl_{12}(PrCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ PrCN$ (**125**) erfolgt in einem Probenglas durch Umsetzung von 50 mg (41.74 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ in einem Gemisch aus 2 ml Butyronitril (PrCN) und 0.5 ml Pivalinsäureanhydrid ($TMAc_2O$). Das Probenglas wird für zwei Tage bei 40 °C erhitzt und anschließend bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach mehreren Tagen beginnt die Kristallisation von **125**. Nach dem Waschen mit Ethanol und Dichlormethan wird **125** in moderater Ausbeute erhalten.

C/H/N-Analyse % gefunden (berechnet) $C_{32}H_{56}N_8Cl_{30}Nb_{12}$, M = 2731.31 g·mol^{-1}: C 13.74 (14.07), H 1.87 (2.07), N 3.83 (4.10). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 546.07 (m), 700.62 (m), 731.53 (vs), 766.56 (m), 838.68 (m), 871.65 (s), 916.98 (s), 952.01 (m), 1032.38 (m), 1055.05 (m), 1094.20 (s), 1230.20 (m), 1252.87 (m), 1267.29 (m), 1335.29 (s), 1382.69 (m), 1405.35 (s), 1456.87 (s), 2281.12 (vs), 2359.43 (m), 2874.59 (m), 2934.34 (m), 2967.31 (m). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 2.45 (t. 2 H), 1.57 (q. 2 H), 0.97 (t. 3 H).

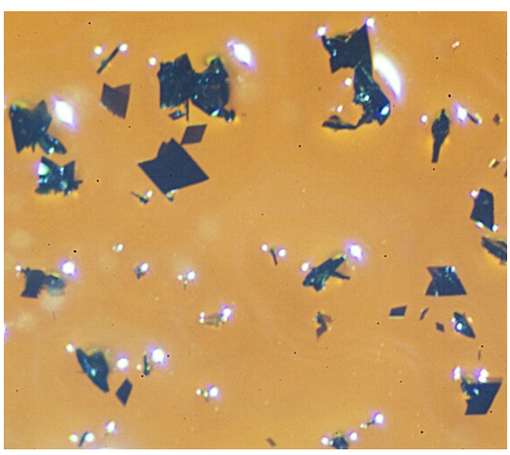


Abb. 294: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(PrCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ PrCN$ (**125**)

5.3.129 $[Nb_6Cl_{12}(i\text{-}PrCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ i\text{-}PrCN$ (126)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 8\ i\text{-}PrCN + 8\ Ac_2O + 2\ Cl^- \xrightarrow[110\ °C,\ 2\ d \rightarrow\ RT,\ 4\ w]{i\text{-}PrCN/Ac_2O\ (1:1\ Vol.-\%)} \mathbf{126} + 16\ AcOH + 2\ e^-$$

Schema 143: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(i\text{-}PrCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ i\text{-}PrCN$ (**126**)

Bei der Umsetzung von 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ in einem Gemisch aus 1 ml *iso*-Butyronitril (*i*-PrCN) und 1 ml Essigsäureanhydrid (Ac_2O) bei 110 °C verfärbt sich die

Reaktionslösung dunkelbraun. Nach mehrwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur bilden sich große stark-verwachsene Kristalle von **126**. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol und trockenem Dichlormethan erhält man **126** in moderater Ausbeute.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 490.43 (w), 500.73 (w), 554.31 (s), 576.98 (w), 595.52 (w), 735.65 (w), 776.86 (m), 846.92 (w), 873.71 (w), 898.44 (w), 914.92 (w), 937.59 (m), 968.50 (w), 1003.53 (w), 1046.80 (w), 1102.44 (s), 1156.02 (w), 1172.50 (m), 1219.90 (w), 1267.29 (m), 1312.62 (m), 1362.08 (m), 1388.87 (m), 1454.81 (s), 1708.27 (w), 2241.97 (m), 2274.94 (vs), 2872.52 (w), 2897.25 (w), 2936.40 (w), 2977.62 (w). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 2.87 (m. 1 H), 1.23 (d. 6 H).



Abb. 295: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(i\text{-PrCN})_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ i\text{-PrCN}$ (**126**)

5.3.130 $[Nb_6Cl_{12}(Pyr)_6]_3[Nb_6Cl_{18}]_2 \cdot 6\ Pyr \cdot 2\ MeCN \cdot 0.37\ H_2O$ (127)

$$3\ [Nb_6Cl_{12}(EtCN)_6][Nb_6Cl_{18}]\ (\mathbf{124}) \cdot 2\ EtCN + 24\ Pyr + 2\ MeCN + 0.37\ H_2O + 2\ e^- \xrightarrow[RT,\ 4\ w]{MeCN/Pyr\ (1:2\ Vol.-\%)} \mathbf{127} + 24\ EtCN + [Nb_6Cl_{18}]^{2-}$$

Schema 144: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(Pyr)_6]_3[Nb_6Cl_{18}]_2 \cdot 6\ Pyr \cdot 2\ MeCN \cdot 0.37\ H_2O$ (**127**)

Bei der Umsetzung von $[Nb_6Cl_{12}(EtCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ EtCN$ (**124**) in einem Lösungsmittelgemisch aus 2 ml Pyridin und 1 ml MeCN bei Raumtemperatur konnten nach mehreren Wochen wenige Kristalle von **127** auf dem Boden des Probenglases erhalten werden. Diese Verbindung wurde lediglich einkristallografisch analysiert.

5.3.131 $[Nb_6Cl_{15}(i\text{-PrCN})_3]$ (128)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 3\ i\text{-PrCN} + 8\ TMAc_2O + Cl^- \xrightarrow[110°C,\ 2\ d]{i\text{-PrCN}/TMAc_2O\ (4:1\ Vol.-\%)} \mathbf{128} + 16\ TMAc_2O + e^-$$

Schema 145: Synthese von $[Nb_6Cl_{15}(i\text{-PrCN})_3]$ (**128**)

In einem Probenglas wurden 50 mg (41.74 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit einem Lösungsmittelgemisch aus 2 ml *iso*-Butyronitril (*i*-PrCN) und 0.5 ml Pivalinsäureanhydrid ($TMAc_2O$)

versetzt, verschlossen und für mehrere Tage auf 70 °C erhitzt. Man erhält, neben viel gelbem Feststoff, schwarze Kristalle der Titelverbindung **128**. Durch das mehrmalige Waschen mit Ethanol konnte der amorphe Feststoff entfernt werden und die Kristalle von **128** für die Analysen genutzt werden.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 560.49 (s), 669.71 (m), 688.25 (m), 750.07 (m), 776.86 (s), 908.74 (m), 933.47 (m), 1098.32 (vs), 1164.26 (m), 1310.56 (s), 1368.26 (s), 1388.87 (s), 1440.38 (s), 1450.69 (vs), 1615.54 (m), 2270.82 (vs), 2870.46 (m), 2915.80 (m), 2979.68 (m). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 2.86 (m. 1 H), 1.23 (d. 6 H).

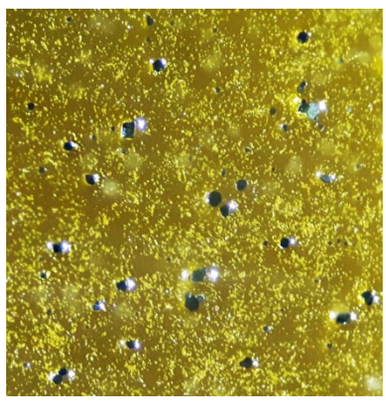


Abb. 296: Kristalle von $[Nb_6Cl_{15}(i\text{-PrCN})_3]$ (**128**)

5.3.132 $[Nb_6Cl_{18-x}(MeCN)_x]$ (3 < *x* < 4) (129a - g)

$$K_4[Nb_6Cl_{18}] + x\ MeCN + (4\text{-}x)\ Cl^- \xrightarrow[70°C,\ 1\ w]{MeCN} \mathbf{129a,\ e} + 4\ KCl + (4\text{-}x)\ e^-$$

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + x\ MeCN + (4\text{-}x)\ Cl^- \xrightarrow[40°C,\ 1\ w]{MeCN} \mathbf{129d,\ f,\ g} + 8\ H_2O + (4\text{-}x)\ e^-$$

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + x\ MeCN + (4\text{-}x)\ Cl^- \xrightarrow[RT,\ 4\ w]{MeCN} \mathbf{129b,\ c} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2 + (4\text{-}x)\ e^-$$

Schema 146: Synthesen von $[Nb_6Cl_{18-x}(MeCN)_x]$ (3 < *x* < 4) (**129a - g**)

Verbindung **129** wurde als unerwartetes Zersetzungsprodukt in mehreren Reaktionen erhalten. Dabei wurde der entsprechende Cluster-Präkursor für einige Tage bei 40 °C erhitzt. In manchen Fällen kristallisierte **129** bereits in der Siedehitze, manchmal entstanden die Kristalle erst nachdem das Probenglas mehrere Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen wurde.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 488.37 (m), 612.01 (m), 723.28 (s), 785.10 (s), 943.77 (s), 1030.32 (vs), 1145.71 (s), 1178.68 (s), 1360.02 (s), 1403.29 (s), 2909.62 (m), 2965.25 (m). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 2.07 (s. 3 H).

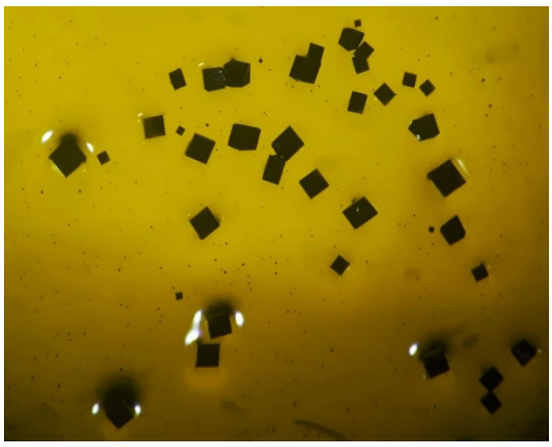


Abb. 297: Kristalle von $[Nb_6Cl_{18-x}(MeCN)_x]$ ($3 < x < 4$) (**129a - g**)

5.3.133 (HPyr)$_3$[Nb$_6$Cl$_{18}$] · (HPyr)Cl · 4 Dxn (130)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 4\ Pyr + 5\ HCl + 4\ Dxn \xrightarrow[70\ °C,\ 3\ d \rightarrow RT,\ 2\ d]{Dxn/Pyr\ (2:1\ Vol.-\%)} \mathbf{130} + 8\ H_2O + H^+ + e^-$$

Schema 147: Synthese von (HPyr)$_3$[Nb$_6$Cl$_{18}$] · (HPyr)Cl · 4 Dxn (**130**)

In einem Probenglas werden 20 mg (16.70 µmol) der Präkursorverbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit einem Gemisch aus 1 ml Pyridin (Pyr) und 1 ml Dioxan (Dxn) versetzt. Nach dem zweitägigen Erhitzen bei 40 °C wird das Probengefäß bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach mehreren Monaten haben sich neben gelben Feststoff auch wenige schwarze Kristalle der Verbindung $[H(Pyr)_4Cl][Nb_6Cl_{18}] \cdot 4$ Dxn (**130**) gebildet.

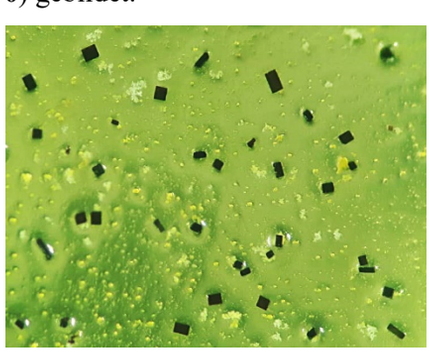


Abb. 298: Kristalle von (HPyr)$_3$[Nb$_6$Cl$_{18}$] · (HPyr)Cl · 4 Dxn (**130**)

5.3.134 (H$_2$Pyz$_3$)[Nb$_6$Cl$_{18}$] (131)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 3\ Pyz + 4\ HCl \xrightarrow[40\ °C,\ 4\ d \rightarrow RT,\ 4\ w]{CH_2Cl_2/Et_2O\ (1:1\ Vol.-\%)} \mathbf{131} + 8\ H_2O + 2\ H^+ + 2\ e^-$$

Schema 148: Synthese von (H$_2$Pyz$_3$)[Nb$_6$Cl$_{18}$] (**131**)

Die Umsetzung von 50 mg (41.74 µmol) der Präkursorverbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ und 66.86 mg (834.82 µmol) Pyrazin (Pyz) in einem Lösungsmittelgemisch aus 1 ml Dichlormethan und 1 ml Diethylether (Et_2O) führte nach viertägigem Erhitzen auf 40 °C und anschließender mehrwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur zur Kristallisation weniger schwarzer Kristalle der Verbindung $(H_2Pyz_3)[Nb_6Cl_{18}]$ (**131**).

5.3.135 $(HTzn)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (132)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 2\ Tzn + 10\ SOCl_2 + 2\ THF \xrightarrow[RT,\ 3\ d]{THF/SOCl_2\ (4:1\ Vol.-\%)} \mathbf{132} + 9\ SO_2 + 14\ HCl + SCl_2$$

Schema 149: Synthese von $(HTzn)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**132**)

Die Synthese von $(HTzn)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**132**) wird wie folgt durchgeführt. Zu 50 mg (41.74 µmol) $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ gibt man 55 mg (667.86 µmol) 1,3,5-Triazin (Tzn), 4 ml Tetrahydrofuran (THF) und 1 ml Thionylchlorid ($SOCl_2$) in ein 8 ml großes Probenglas. Der Deckel wird nur so fest gedreht, dass ein Druckausgleich zur umgebenden Luft stattfinden und das entstehende HCl und SO_2 entweichen kann. Nachdem nach etwa einer Stunde die Gasentwicklung abgenommen und die Lösung sich dunkelbraun verfärbt hat, wird die Lösung filtriert und in ein anderes 8 ml Probenglas gegeben. Innerhalb von 3 Tagen bilden sich schwarze Kristalle von $(HTzn)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**132**). Kristalle zur Röntgenstrukturaufklärung werden direkt der Mutterlauge entnommen. Die weitere Aufarbeitung geschieht wie folgt. Die überstehende Lösung wird mit einer Pipette entfernt und die Kristalle dreimal mit je 3 ml Heptan gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man Verbindung **132** in moderater Ausbeute.

IR (ATR, RT, cm^{-1}): 533.70 (m), 556.37 (m), 597.58 (s), 624.37 (s), 675.89 (s), 727.40 (m), 801.59 (m), 877.83 (s), 1040.62 (vs), 1073.59 (s), 1269.35 (m), 1304.38 (s), 1331.17 (s), 1407.41 (s), 1444.51 (m), 1551.66 (m), 1623.78 (m), 1667.05 (s), 1679.42 (s), 1714.45 (s), 2886.95 (s), 2971.44 (s), 3152.77 (s). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT) : 8.82 (m, 2 H), 9.32 (s, 1 H). **^{13}C NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): 166.12 (s), 157.31 (s).



Abb. 299: Kristalle von $(HTzn)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**132**)

5.3.136 $(HPz)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (133)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 8\ Ac_2O + 2\ Pz + 4\ HCl \xrightarrow[40\ °C,\ 3\ d]{CH_2Cl_2/Ac_2O\ (1:2\ Vol.-\%)} \mathbf{133} + 16\ AcOH + 2\ H^+ + 2\ e^-$$

Schema 150: Synthese von $(HPz)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**133**)

Ein Probenglas wird mit 20 mg (16.70 µmol) der Präkursorverbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ und 150.44 mg (834 µmol) Phenazin (Pz) befüllt und mit 2 ml Essigsäureanhydrid und 1 ml Dichlormethan aufgefüllt, verschlossen und in ein 40°C-Sandbad gegeben. Nach einem Tag bilden sich die ersten Kristalle, nach mehreren Tagen hat sich die zuvor dunkel-braune Lösung entfärbt. Die Kristalle werden zwei Mal mit je 2 ml trockenem Ethanol und Dichlormethan gewaschen und das Lösungsmittel abgedampft. Man erhält Verbindung **133** in guter Ausbeute.

C/N/H-Analyse % gefunden (berechnet für $(HPz)_2[Nb_6Cl_{18}]$) $C_{24}H_{18}Cl_{18}N_4Nb_6$, M = 1557.97 g·mol^{-1}: C 19.05 (18.55), N 3.60 (3.43), H 1.16 (1.34). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 436.85 (m), 469.82 (m), 562.55 (s), 591.40 (s), 605.83 (s), 655.28 (m), 667.65 (m), 696.49 (s), 735.65 (vs), 745.95 (vs), 774.80 (m), 824.25 (s), 853.10 (m), 865.47 (m), 900.50 (s), 912.86 (s), 958.20 (m), 974.68 (m), 1129.23 (m), 1149.83 (m), 1221.96 (m), 1322.93 (m), 1345.59 (m), 1403.29 (m), 1417.72 (m), 1473.35 (m), 1514.57 (m), 1611.42 (m), 2742.70 (w), 3064.16 (w). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT) : 8.29 (m, 4 H), 7.99 (m, 4 H).



Abb. 300: Kristalle von $(HPz)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**133**)

5.3.137 $(HPh\text{-}Pyr)_3[Nb_6Cl_{18}] \cdot (HPh\text{-}Pyr)Cl$ (134)

$$1/2\ [Nb_6Cl_{12}(EtCN)_6][Nb_6Cl_{18}] + 4\ Ph\text{-}Pyr + 4\ HCl \xrightarrow[RT,\ 2\ m]{EtCN/Ac_2O\ (8:1\ Vol.-\%)} \mathbf{134} + 6\ EtCN$$

Schema 151: Synthese von $(HPh\text{-}Pyr)_3[Nb_6Cl_{18}] \cdot (HPh\text{-}Pyr)Cl$ (**134**)

Verbindung **134** wird nach oben dargestellter Reaktionsgleichung erhalten. Es werden 100 mg (644 µmol) 4-Phenyl-Pyridin (4-Ph-Pyr) in der Reaktionslösung von

$[Nb_6Cl_{12}(EtCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ EtCN$ (**124**) aufgelöst und anschließend filtriert. Nach mehreren Monaten kristallisieren große schwarze Blöcke von **134** auf dem Boden des Probenglases.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 408.01 (w), 480.13 (m), 548.13 (s), 607.89 (m), 647.04 (m), 690.31 (s), 723.28 (s), 737.71 (s), 760.37 (vs), 783.04 (m), 813.95 (s), 919.04 (m), 984.98 (m), 993.23 (m), 1005.59 (m), 1042.68 (m), 1092.14 (m), 1197.23 (s), 1230.20 (m), 1287.90 (m), 1357.96 (m), 1413.60 (m), 1440.38 (m), 1479.54 (m), 1496.02 (m), 1504.26 (m), 1510.45 (m), 1574.32 (m), 1588.75 (s), 1603.17 (m), 1629.96 (s), 2841.62 (m), 2897.25 (m), 2930.22 (m), 2989.98 (m), 3053.86 (m), 3210.47 (w).

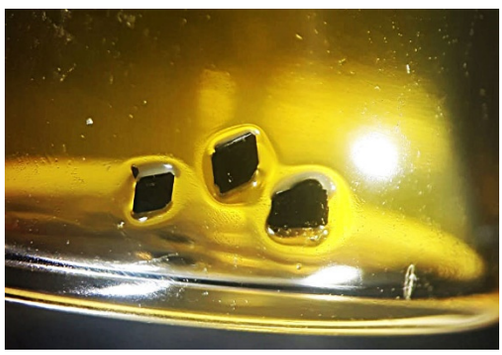


Abb. 301: Kristalle von $(HPh\text{-}Pyr)_3[Nb_6Cl_{18}] \cdot (HPh\text{-}Pyr)Cl$ (**134**)

5.3.138 (4,4‘-H_2Bipyr$_3$)[Nb_6Cl_{18}] (135)

$$[Nb_6Cl_{14}(MeOH)_4] \cdot 3\ MeOH + 3\ 4,4'\text{-Bipyr} + 4\ HCl \xrightarrow[70\ °C,\ 4\ d \rightarrow RT,\ 4\ w]{THF} \mathbf{135} + 7\ MeOH + 2\ H^+ + 2\ e^-$$

Schema 152: Synthese von (4,4‘-H_2Bipyr$_3$)[Nb_6Cl_{18}] (**135**)

Verbindung **135** wurde bei der Umsetzung von 20 mg (15.56 µmol) der Präkursorverbindung $[Nb_6Cl_{14}(MeOH)_4] \cdot 3\ MeOH$ mit 48.88 mg (313 µmol) 4,4‘-Bipyridin (4,4‘-Bipyr) in 2 ml Tetrahydrofuran (THF) erhalten. Dabei wurde das Probenglas zunächst für vier Tage auf 70 °C erhitzt und anschließend für mehrere Wochen erschütterungsfrei gelagert. Man erhält neben gelbem amorphen Feststoff wenige schwarze Kristalle von (4,4‘-H_2Bipyr$_3$)[Nb_6Cl_{18}] (**135**).

5.3.139 (4,4‘-H_2Bipyr)$_2$[Nb_6Cl_{18}] · 0.5 MeOH (136)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 4\ Pyz + 2\ 4,4'\text{-Bipyr} + 4\ HCl + 0.5\ MeOH \xrightarrow[RT,\ 2\ m]{MeOH} \mathbf{136} + 4\ Pyz + 2\ H^+ + 2\ e^-$$

Schema 153: Synthese von (4,4‘-H_2Bipyr)$_2$[Nb_6Cl_{18}] · 0.5 MeOH (**136**)

In einem 4-ml-Probenglas mit Schraubverschluss werden 20 mg (12.95 µmol) der Präkursorverbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) mit 80.93 mg (518 µmol) 4,4‘-Bipyridin (4,4‘-Bipyr) vermengt und in 2 ml handelsüblichem Methanol gelöst. Das Probenglas wird verschlossen und für mehrere Wochen

erschütterungsfrei bei Raumtemperatur gelagert. Man erhält Verbindung **136** in Form kleiner schwarzer sehr dünner Nadeln.



Abb. 302: Kristalle von (4,4'-H_2Bipyr)$_2$[Nb_6Cl_{18}] · 0.5 MeOH (**136**)

5.3.140 $(H_2Im)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (137)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 2\ HIm + 10\ SOCl_2 + 2\ THF \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{THF/SOCl_2\ (4{:}1\ Vol.\text{-}\%)} \mathbf{137} + 9\ SO_2 + 14\ HCl + SCl_2$$

Schema 154: Synthese von $(H_2Im)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**137**)

In einem Probenglas werden 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ und 6.82 mg (100.18 µmol) 1H-Imidazol (HIm) mit einem Gemisch aus 2 ml Tetrahydrofuran (THF) und 0.5 ml Thionylchlorid ($SOCl_2$) versetzt. Der Deckel wird in den ersten Stunden nur so fest zugedreht, dass ein Druckausgleich zur umgebenden Luft stattfinden und das entstehende HCl und SO_2 entweichen kann. Nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur entstehen schwarze Kristalle von **137**, die Aufreinigung erfolgt mit trockenem Ethanol. Die Kristallinität der Produktverbindung kann durch das Filtrieren der Lösung und erschütterungsfreie Lagerung verbessert werden.

5.3.141 $(H_2Tz)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (138)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 2\ HTz + 10\ SOCl_2 + 2\ THF \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{THF/SOCl_2\ (5{:}1\ Vol.\text{-}\%)} \mathbf{138} + 9\ SO_2 + 14\ HCl + SCl_2$$

Schema 155: Synthese von $(H_2Tz)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**138**)

Bei der Umsetzung von 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ und 6.92 mg (100.18 µmol) 1,2,4-Triazol (HTz) in einem Gemisch aus 2.5 ml Tetrahydrofuran (THF) und 0.5 ml Thionylchlorid ($SOCl_2$) bei Raumtemperatur beginnt nach wenigen Stunden die Bildung von **138** in

Form schwarzer Kristalle. Nach mehrtägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur hat sich die Lösung etwas entfärbt. Nach dem Waschen mit trockenem Ethanol erhält man **138** in guter Ausbeute.

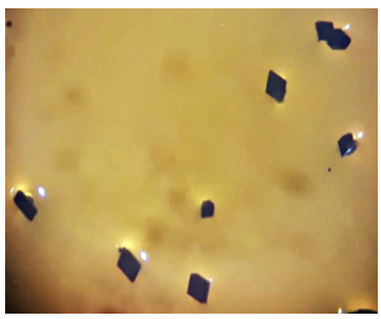


Abb. 303: Kristalle von $(H_2Tz)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**138**)

5.3.142 $(H_2Tez)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (139)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 2\ HTez + 10\ SOCl_2 + 2\ THF \xrightarrow[RT,\ 3\ d]{THF/SOCl_2\ (1{:}4\ Vol.\text{-}\%)} \mathbf{139} + 9\ SO_2 + 14\ HCl + SCl_2$$

Schema 156: Synthese von $(H_2Tez)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**139**)

In einem 8-ml-Probenglas werden 50 mg (41.74 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ und 58.48 mg (834.82 µmol) Tetrazol (HTez) in einem Gemisch aus 4 ml Tetrahydrofuran (THF) und 2 ml Thionylchlorid ($SOCl_2$) versetzt, eine halbe Stunde bei Raumtemperatur stehen gelassen und die Lösung anschließend in ein neues Probenglas filtriert. Nach dreitägiger erschütterungsfreier Lagerung erhält man schwarze Kristalle von **139**.

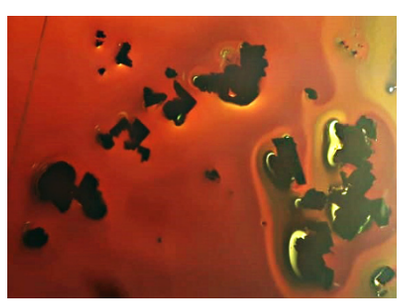


Abb. 304: Kristalle von $(H_2Tez)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**139**)

5.3.143 $(H_2BIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (140)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 2\ HBIm + 10\ SOCl_2 \xrightarrow[RT,\ 2\ d]{THF/SOCl_2\ (1{:}2\ Vol.\text{-}\%)} \mathbf{140} + 9\ SO_2 + 14\ HCl + SCl_2$$

Schema 157: Synthese von $(H_2BIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**140**)

Die Verbindung $(H_2BIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**140**) wird durch die Umsetzung von 50 mg (41.74 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ und 39.45 mg (333.93 µmol) Benzimidazol (HBIm) in einem Gemisch aus 4 ml Tetrahydrofuran (THF) und 0.5 ml Thionylchlorid ($SOCl_2$) erhalten. Dabei wurde die

Lösung nach einer Stunde in ein neues Probenglas filtriert und anschließend für mehrere Tage stehen gelassen. Man erhält **140** in sehr guter Ausbeute.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 405.95 (m), 422.43 (m), 537.83 (m), 597.58 (s), 620.25 (s), 669.71 (m), 750.07 (vs), 787.16 (s), 853.10 (m), 906.68 (m), 937.59 (m), 978.80 (m), 1005.59 (m), 1106.56 (m), 1135.41 (m), 1158.08 (m), 1230.20 (m), 1263.17 (m), 1349.72 (m), 1378.56 (m), 1442.44 (m), 1491.90 (m), 1617.60 (m), 2332.64 (m), 2340.88 (m), 2361.49 (m), 2864.28 (m), 2973.50 (m), 3035.31 (m), 3068.29 (m), 3125.98 (w). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 9.57 (s. 1 H), 7.87 (m. 2 H), 7.59 (m. 2 H).

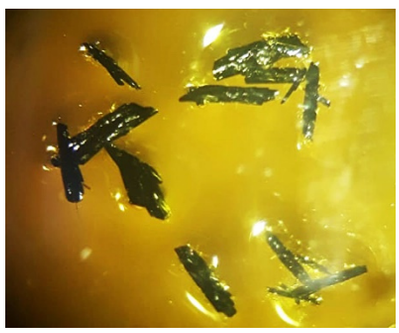


Abb. 305: Kristalle von $(H_2BIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**140**)

5.3.144 $(HBTh)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (141)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 2\ BTh + 10\ SOCl_2 + 2\ THF \xrightarrow[RT,\ 1\ d]{THF/SOCl_2\ (1:1\ Vol.-\%)} \mathbf{141} + 9\ SO_2 + 14\ HCl + SCl_2$$

Schema 158: Synthese von $(HBTh)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**141**)

Man erhält große schwarze Kristalle von **141** bei der Umsetzung von 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit 0.05 ml (0.46 µmol) Benzothiazol (BTh) in einem Gemisch aus 1 ml Tetrahydrofuran (THF) und 1 ml Thionylchlorid ($SOCl_2$) bei Raumtemperatur nach einem Tag. Nach dem Waschen mit Diethylether erhält man $(HBTh)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**141**) in sehr guter Ausbeute.

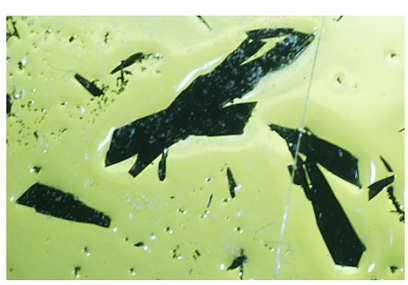
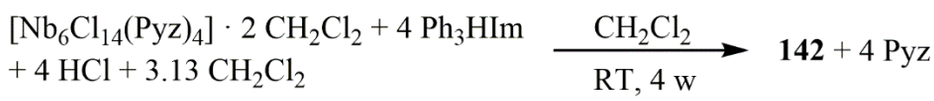


Abb. 306: Kristalle von $(HBTh)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**141**)

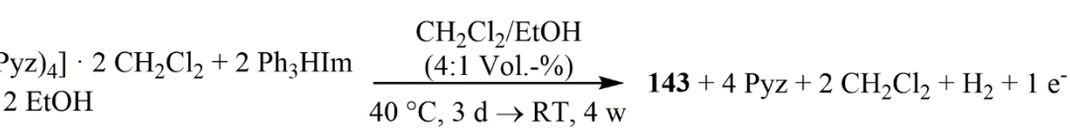
5.3.145 $(Ph_3H_2Im)_4[Nb_6Cl_{18}] \cdot 5.13\ CH_2Cl_2$ (142)



Schema 159: Synthese von $(Ph_3H_2Im)_4[Nb_6Cl_{18}] \cdot 5.13\ CH_2Cl_2$ (**142**)

Bei der Umsetzung von 20 mg (12.95 µmol) der Präkursorverbindung $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) und 76.78 mg (259.08 µmol) 2,4,5-Triphenyl-1H-Imidazol (Ph_3HIm) in 2 ml Dichlormethan entsteht Verbindung **142** nach mehrwöchiger Kristallisation in Form weniger kleiner Kristalle auf Höhe der Lösungsmittelgrenze. Aufgrund der geringen Ausbeute wurde die Verbindung lediglich einkristallografisch analysiert.

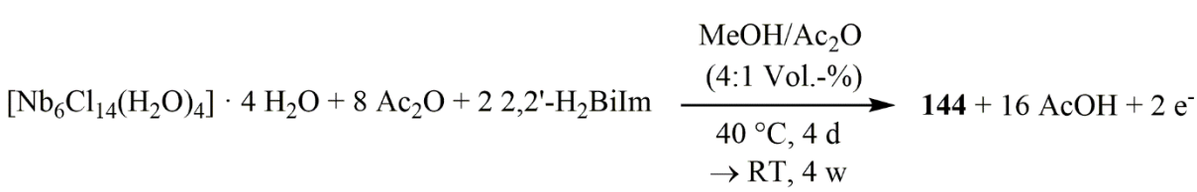
5.3.146 $(Ph_3H_2Im)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ EtOH$ (143)



Schema 160: Synthese von $(Ph_3H_2Im)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ EtOH$ (**143**)

Verbindung **143** wurde durch das Lösen von 20 mg (16.70 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ und 98.97 mg (333.93 µmol) 2,4,5-Triphenyl-1H-Imidazol (Ph_3HIm) in 2 ml Dichlormethan und 0.5 ml Ethanol bei 40 °C und anschließender mehrwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur erhalten.

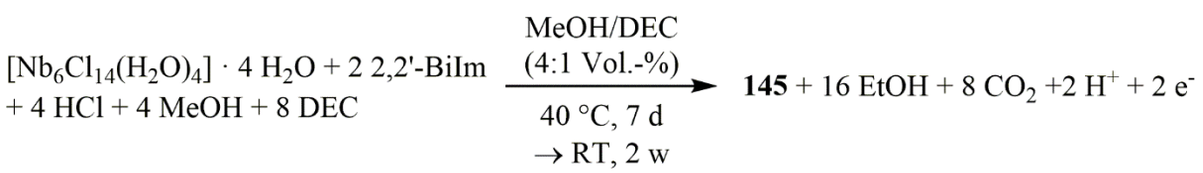
5.3.147 $(2,2'\text{-}H_3BiIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (144)



Schema 161: Synthese von $(2,2'\text{-}H_3BiIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**144**)

Ein Probenglas wird mit 20 mg (16.70 µmol) der Präkursorverbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ und 89.59 mg (668 µmol) 2,2'-Bi-Imidazol (2,2'-H_2BiIm) befüllt, mit 4 ml Methanol und 1 ml Essigsäureanhydrid aufgefüllt, verschlossen und bei 40 °C mehrere Tage in einem Sandbad erhitzt. Nach mehreren Monaten erschütterungsfreiem Lagern bei Raumtemperatur bilden sich wenige Kristalle der Verbindung **144** auf dem Boden des Probenglases.

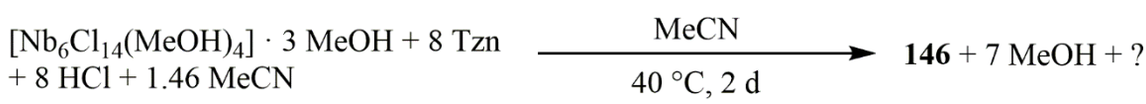
5.3.148 (2,2'-H_3BiIm)[$Nb_6Cl_{16}(MeOH)_2$] · (2,2'-H_3BiIm)Cl · 2 MeOH (145)



Schema 162: Synthese von (2,2'-H_3BiIm)[$Nb_6Cl_{16}(MeOH)_2$] · (2,2'-H_3BiIm)Cl · 2 MeOH (**145**)

Die Umsetzung von 20 mg (16.70 µmol) [$Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4$] · 4 H_2O und 44.79 mg (334 µmol) 2,2'-1H,1H-Bi-Imidazol (2,2'-H_2BiIm) in einem Lösungsmittelgemisch aus 2 ml Methanol und 0.5 ml Diethylcarbonat (DEC) führte zu wenigen Kristallen der Verbindung (2,2'-H_3BiIm)[$Nb_6Cl_{16}(MeOH)_2$] · (2,2'-H_3BiIm)Cl · 2 MeOH (**145**). Dabei wurde das Probenglas für sieben Tage bei 40 °C erhitzt und anschließend für mehrere Wochen bei Raumtemperatur erschütterungsfrei gelagert.

5.3.149 $(N_2CH_5)_4[Nb_6Cl_{18}]$ · 4 $(N_2CH_5)Cl$ · 1.46 MeCN (146)

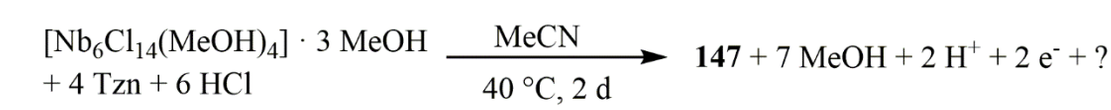


Schema 163: Synthese von $(N_2CH_5)_4[Nb_6Cl_{18}]$ · 4 $(N_2CH_5)Cl$ · 1.46 MeCN (**146**)

Verbindung **146** wird bei der Umsetzung von 20 mg (15.56 µmol) der Präkursorverbindung [$Nb_6Cl_{14}(MeOH)_4$] · 3 MeOH und 25.38 mg (312.98 µmol) 1,2,4-Triazin (Tzn) in 2 ml Acetonitril bei 40 °C für zwei Tage erhalten. Die großen Kristalle wachsen auf Höhe der Lösungsmittelgrenze und werden nach dem Waschen mit trockenem Ethanol in moderater Ausbeute erhalten.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 552.25 (vs), 560.49 (vs), 616.13 (s), 630.55 (s), 653.22 (s), 667.65 (s), 1042.68 (w), 1071.53 (w), 1108.62 (w), 1360.02 (m), 1442.44 (m), 1564.02 (s), 1718.57 (w), 2340.88 (m), 2359.43 (m), 2921.98 (m), 2973.50 (m), 3002.34 (m), 3051.80 (m), 3076.53 (m), 3119.80 (m), 3130.10 (m), 3140.41 (m), 3163.07 (m).

5.3.150 $(N_2CH_5)_2[Nb_6Cl_{18}]$ · 2 $(N_2CH_5)Cl$ (147)



Schema 164: Synthese von $(N_2CH_5)_2[Nb_6Cl_{18}]$ · 2 $(N_2CH_5)Cl$ (**147**)

Verbindung **147** wird bei der Reaktion von **146** und anschließender mehrmonatiger Lagerung bei Raumtemperatur erhalten. In einem Probenglas werden 20 mg (15.65 µmol) der Präkursorverbindung [$Nb_6Cl_{14}(MeOH)_4$] · 3 MeOH und 25.38 mg (312.98 µmol) 1,2,4-Triazin (Tzn) mit 2 ml Acetonitril

versetzt. Nach dem zweitägigen Erhitzen auf 40 °C wird das Probengefäß bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach mehreren Monaten haben sich neben gelben Feststoff auch wenige schwarze Kristalle der Verbindung $(N_2CH_5)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ (N_2CH_5)Cl$ (**147**) gebildet.

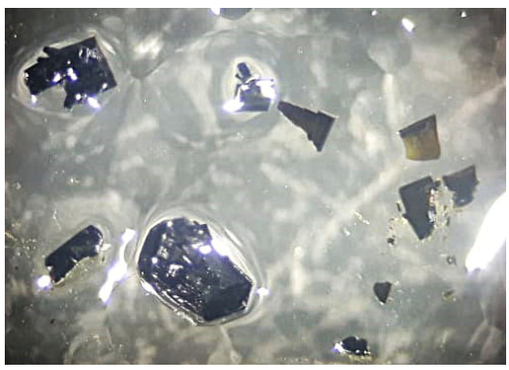


Abb. 307: Kristalle von $(N_2CH_5)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ (N_2CH_5)Cl$ (**147**)

5.3.151 $(TAT)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 6\ CH_3NO$ (148)

$$[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2 + 6\ Ph_2NH + 8\ CH_3NO \xrightarrow[40\ °C,\ 1\ d \rightarrow RT,\ 8\ w]{CH_3NO_2} \mathbf{148} + 4\ Pyz + 2\ CH_2Cl_2 + 2\ NO_2 + 16\ H^+ + 10\ e^-$$

Schema 165: Synthese von $(TAT)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 6\ CH_3NO$ (**148**)

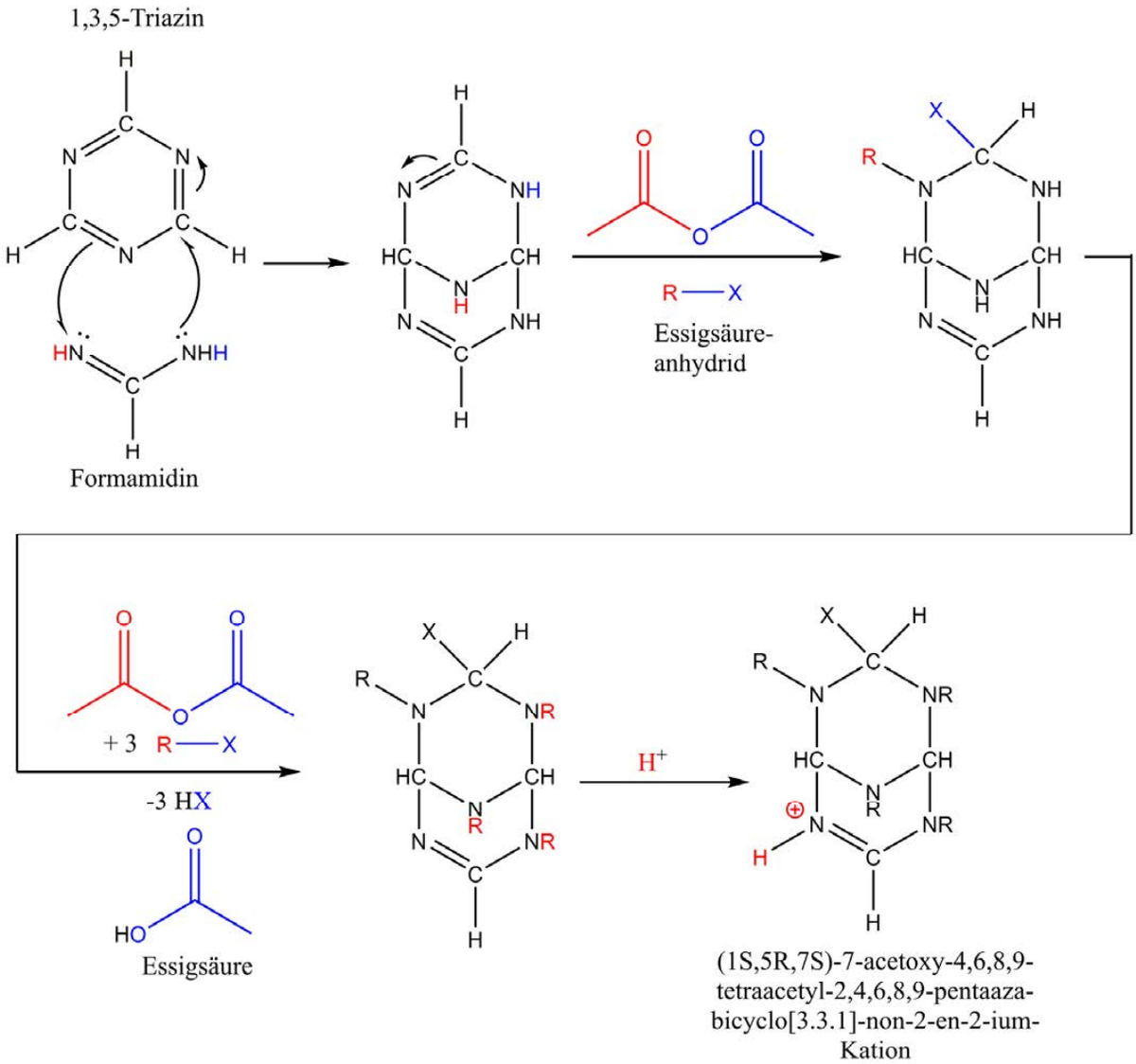
In einem Probenglas mit Schraubverschluss werden 20 mg (16.70 µmol) $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ mit 56.51 mg (334 µmol) Diphenylamin in 2 ml Nitromethan gelöst und das Probenglas verschlossen. Nach mehreren Wochen verfärbt sich die Lösung dunkelblau, nach mehreren Monaten beginnt die Kristallisation der Titelverbindung **148**, in Form weniger kleiner Kristalle.

5.3.152 $(ATPBN)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (149)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 2\ Tzn + 2\ (N_2CH_5)Cl + 4\ HCl + 8\ Ac_2O \xrightarrow[40\ °C,\ 3\ d \rightarrow RT,\ 4\ m]{CH_2Cl_2/Ac_2O\ (4:1\ Vol.-\%)} \mathbf{149} + 7\ AcOH + 6\ H^+ + 2\ e^-$$

Schema 166: Synthese von $(ATPBN)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**149**)

Ein 4-ml-Probenglas wird mit 20 mg (16.70 µmol) $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ und 27 mg (334 µmol) Triazin (Tzn) befüllt und anschließend mit einem Gemisch aus 2 ml Dichlormethan und 0.5 ml Essigsäureanhydrid aufgefüllt. Anschließend wird für 3 Tage in einem 40°C-Sandbad erhitzt, dabei bildet sich eine braune Lösung. Nach mehrmonatiger Lagerung bei Raumtemperatur befanden sich im Probenglas einzelne schwarze Kristalle der Verbindung **149** und sehr viel gelber amorpher Feststoff. Der vermutete Reaktionsmechanismus ist in Schema 167 dargestellt.



Schema 167: Vermutete Synthese des ATPBN-Kations

5.3.153 $(Ph_4P)_2[Nb_6Cl_{15.17}Br_{0.83}(EtOH)_2] \cdot 2\ EtOH$ (150)

$$[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(MeO)_2] \cdot DABCO\ (\mathbf{69}) + 2\ Ph_4PBr + 3.17\ HCl + 4\ EtOH \xrightarrow[40\ °C,\ 2\ d \rightarrow RT,\ 2\ d]{3\ EtOH} \mathbf{150} + 6\ MeOH + DABCO + 1.17\ HBr$$

Schema 168: Synthese von $(Ph_4P)_2[Nb_6Cl_{15.17(2)}Br_{0.83(2)}(EtOH)_2] \cdot 2\ EtOH$ (**150**)

In einem Probenglas wurden 50 mg (42.62 µmol) der Präkursorverbindung $[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2] \cdot DABCO \cdot 0.66\ CH_2Cl_2$ (**95**) und 178.72 mg (426.23 µmol) Tetraphenylphosphoniumbromid (Ph_4PBr) mit 3 ml Ethanol versetzt, verschlossen und für einen Tag bei 40 °C erhitzt. Neben gelbem amorphen Feststoff entstehen wenige schwarze Kristalle der Titelverbindung **150** am oberen Bereich des Probenglases. Durch das mehrmalige Waschen mit Ethanol konnte der amorphe Feststoff entfernt werden und die Kristalle von **150** für die Analysen genutzt werden.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 405.95 (w), 455.40 (w), 523.40 (vs), 601.71 (w), 688.25 (s), 721.22 (s), 756.25 (m), 797.47 (w), 846.92 (s), 873.71 (w), 927.29 (vw), 976.74 (w), 995.29 (w), 1032.38 (m), 1052.98 (s), 1104.50 (m), 1162.20 (w), 1184.86 (w), 1224.02 (w), 1287.90 (w), 1318.81 (m), 1380.63 (m), 1434.20 (s), 2359.43 (s), 2425.37 (s), 2450.09 (s), 2505.73 (s), 2689.13 (m), 2761.25 (m), 2874.59 (m), 3008.53 (m). **^{1}H NMR** ([D_6]DMSO, ppm, RT): δ = 7.95 (m. 1 H), 7.77 (m. 4 H).



Abb. 308: Kristalle von $(Ph_4P)_2[Nb_6Cl_{15.17(2)}Br_{0.83(2)}(EtOH)_2] \cdot 2$ EtOH (**150**)

5.3.154 (H-DABCO)$_4$[Nb$_6$Cl$_{12}$(NCS)$_6$] (151)

$$[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(MeO)_2] \cdot DABCO\ (\mathbf{69}) + 6\ NH_4NCS + 3\ DABCO \xrightarrow[40\ °C,\ 1\ d \rightarrow RT,\ 4\ d]{MeOH/Ac_2O\ (20{:}1\ Vol.\text{-}\%)} \mathbf{151} + 6\ MeOH + 6\ NH_3$$

Schema 169: Synthese von (H-DABCO)$_4$[Nb$_6$Cl$_{12}$(NCS)$_6$] (**151**)

Die Verbindung **151** kann nach der oben dargestellten Gleichung synthetisiert werden. In einem Probenglas werden 20 mg (15.56 µmol) des Präkursors $[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2] \cdot DABCO \cdot 0.66\ CH_2Cl_2$ (**95**), 9 mg (93.37 µmol) Kaliumthiocyanat (KNCS) und 12 mg (157.64 µmol) Ammoniumthiocyanat ($(NH_4)NCS$) mit 1 ml Methanol versetzt. Nach einem Tag bei 40 °C und mehreren Tagen bei Raumtemperatur entstehen schwarze blockförmige Kristalle von **151** in guter Ausbeute. Die Aufreinigung erfolgt durch das Waschen mit trockenem Ethanol und trockenem Dichlormethan.

IR (25 °C, ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 529.58 (m), 560.49 (m), 585.22 (m), 601.71 (m), 698.56 (m), 735.65 (m), 780.98 (m), 795.41 (m), 832.50 (m), 956.13 (m), 1046.80 (m), 1098.32 (s), 1248.74 (w), 1320.87 (w), 1349.72 (m), 1450.69 (m), 1582.57 (w), 2044.15 (vs), 2889.01 (m).

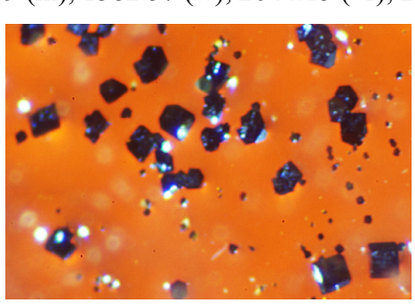


Abb. 309: Kristalle von (H-DABCO)$_4$[Nb$_6$Cl$_{12}$(NCS)$_6$] (**151**)

5.3.155 $[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 3\ MeOH$ (152)

$$[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O + 4\ DMC + 2\ K_2BDC + 2\ 18\text{-}K\text{-}6 \xrightarrow[110\ °C,\ 2\ d \rightarrow RT,\ 4\ w]{MeOH/MeCN/DMC\ (5:5:2\ Vol.\text{-}\%)} \mathbf{152} + MeOH + 4\ CO_2 + 2\ PSA$$

Schema 170: Synthese von $[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(MeO)_4Cl_6] \cdot 3\ MeOH$ (**152**)

Ein 8-ml-Probenglas wird mit 200 mg (167 µmol) $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$, 240 mg (908 µmol) Kaliumphthalat (K_2BDC) und 80.92 mg (333.93 µmol) 18-Krone-6 (18-K-6) befüllt und anschließend mit einem Gemisch aus 2 ml Methanol, 2 ml Acetonitril und 0.8 ml Dimethylcarbonat (DMC) aufgefüllt und verschlossen. Anschließend wird für 2 Tage in einem 110°C-Sandbad erhitzt, dabei bildet sich eine dunkelrote Lösung. Die Lösung wird filtriert und nach mehrmonatiger Lagerung bei Raumtemperatur befanden sich im Probenglas einzelne dunkelrote Kristalle der Verbindung **152** und sehr viel farbloser Feststoff. Der vermutete Synthesemechanismus ist in Schema 14 dargestellt.

5.3.156 $[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 0.3\ H_2O$ (153)

$$[Nb_6Cl_{14}(MeOH)_4] \cdot 3\ MeOH + 2\ K_2BDC + 2\ 18\text{-}K\text{-}6 \xrightarrow[110\ °C,\ 2\ d \rightarrow RT,\ 4\ m]{MeOH} \mathbf{153} + 3\ MeOH + 2\ PSA + 1.7\ H_2O$$

Schema 171: Synthese von $[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 0.3\ H_2O$ (**153**)

Verbindung **153** wurde bei der Umsetzung von 20 mg (15.56 µmol) der Präkursorverbindung $[Nb_6Cl_{14}(MeOH)_4] \cdot 3\ MeOH$ mit 8.23 mg (31.13 µmol) 18-Krone-6 (18-K-6) und 7.54 mg (31.13 µmol) Kaliumphthalat (K_2BDC) in 2 ml Methanol erhalten. Dabei wurde das Probenglas zunächst für zwei Tage auf 110 °C erhitzt bis sich eine dunkelrote Lösung gebildet hat, diese filtriert und anschließend für mehrere Monate erschütterungsfrei gelagert. Man erhält neben farblosem Feststoff wenige große dunkelrote Kristalle von $[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 0.3\ H_2O$ (**153**). Der vermutete Synthesemechanismus ist in Schema 14 dargestellt.

5.4 Kristallographische Daten

5.4.1 $[Nb_6Cl_{14}(EtOH)_4] \cdot 2\ EtOH$ (1)

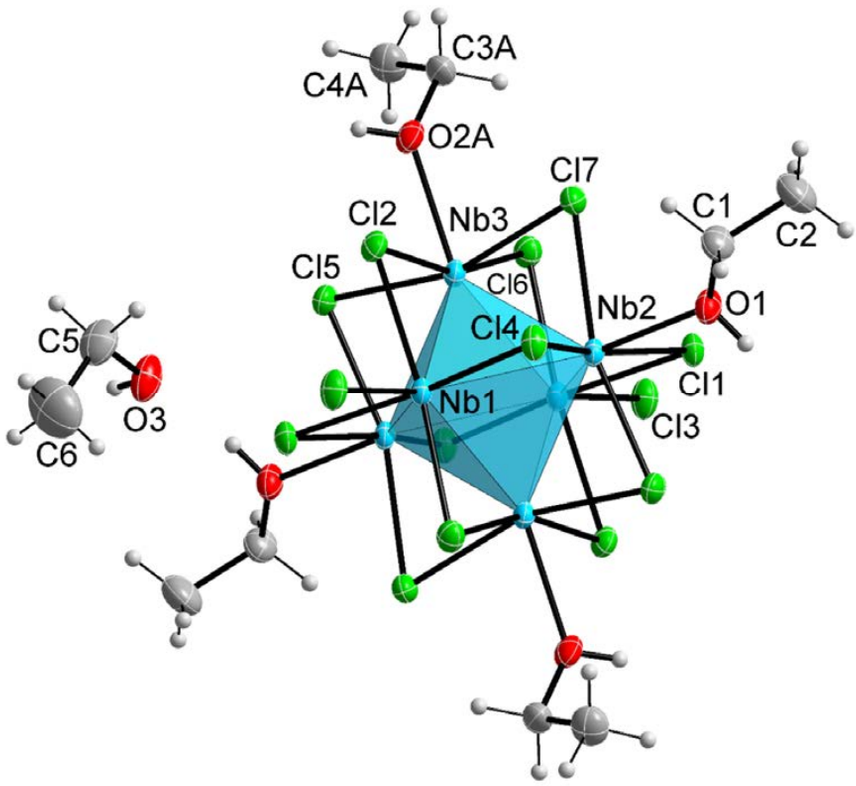


Abb. 310: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(EtOH)_4] \cdot 2\ EtOH$ (**1**). Thermische Ellipsoide sind mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Für den über O2 koordinierten Ethanol-Liganden ist nur eine von zwei kristallographischen Lagen dargestellt.

Tab. 31: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(EtOH)_4] \cdot 2\ EtOH$ (**1**)

Summenformel	$C_{12}H_{36}Cl_{14}Nb_6O_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1330.17
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.345, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.0578(7), 10.051(1), 10.4979(8)
α, β, γ [°]	82.138(5), 84.189(4), 89.763(5)
V [Å^3], Z	941.9(1), 1
2Θ maximal [°]	65
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	53062, 6828, 0.039
Parameter, GooF on F^2	209, 1.11
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.024/0.046, 0.033/0.051
Wichtungsfaktor A/B	0.0111/1.638
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.89, −0.84

5.4.2 $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-PrOH})_4] \cdot 2\ n\text{-PrOH}$ (2)

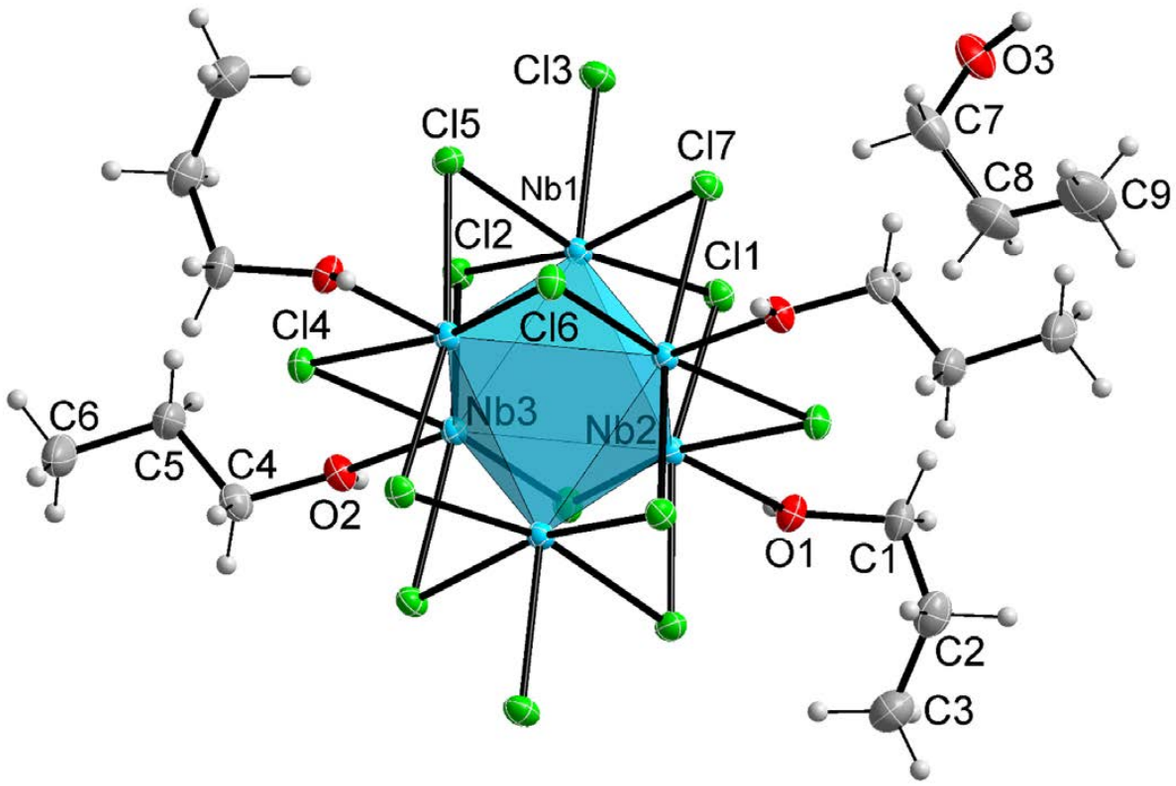


Abb. 311: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-PrOH})_4] \cdot 2\ n\text{-PrOH}$ (**2**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 32: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-PrOH})_4] \cdot 2\ n\text{-PrOH}$ (**2**)

Summenformel	$C_{18}H_{48}Cl_{14}Nb_6O_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1414.32
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.220, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	8.8780(3), 10.2264(5), 11.8163(5)
α, β, γ [°]	98.480(2), 93.615(2), 91.974(2)
V [Å^3], Z	1057.92(8), 1
2Θ maximal [°]	60
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	56624, 6203, 0.059
Parameter, GooF on F^2	215, 1.15
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.036/0.071, 0.058/0.088
Wichtungsfaktor A/B	0.0169/6.42
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	2.09, −0.96

5.4.3 $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrOH})_4] \cdot 2\ i\text{-PrOH}$ (3)

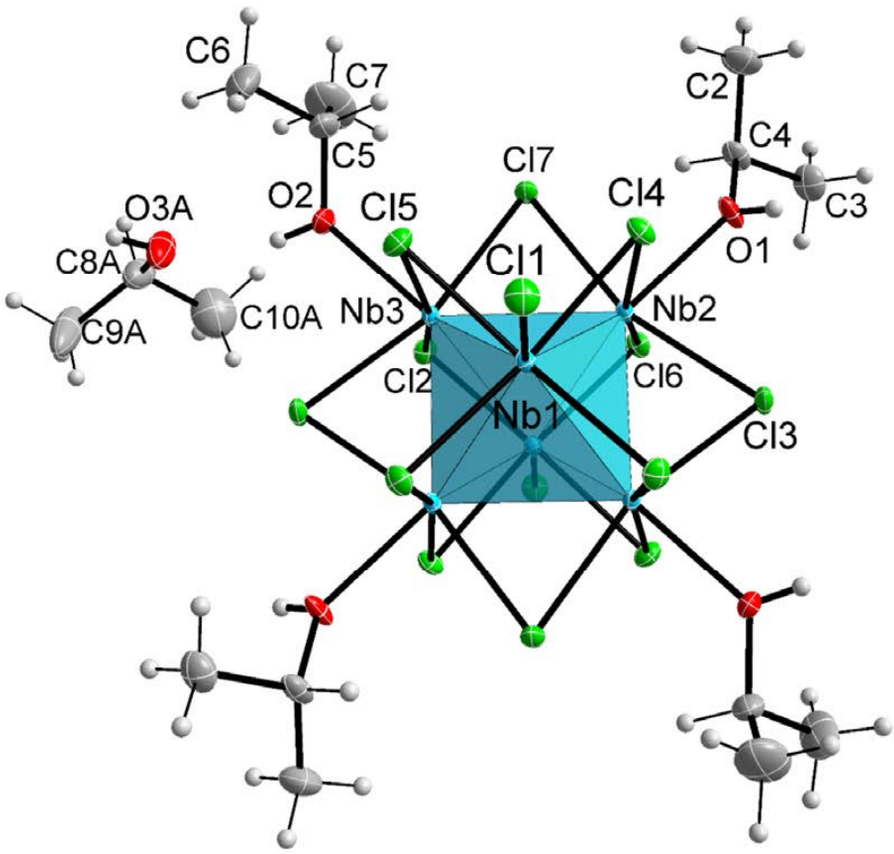


Abb. 312: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrOH})_4] \cdot 2\ i\text{-PrOH}$ (**3**). Thermische Ellipsoide sind mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Für das co-kristalline *iso*-Propanol-Molekül ist nur eine von zwei kristallographischen Lagen dargestellt.

Tab. 33: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrOH})_4] \cdot 2\ i\text{-PrOH}$ (**3**)

Summenformel	$C_{18}H_{48}Cl_{14}Nb_6O_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1414.32
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.185, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.054(1), 10.927(2), 11.494(2)
α, β, γ [°]	73.017(5), 81.396(5), 89.228(5)
V [Å^3], Z	1074.8(3), 1
2Θ maximal [°]	70.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	101049, 9484, 0.048
Parameter, GooF on F^2	229, 1.02
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.021/0.035, 0.031/0.037
Wichtungsfaktor A/B	0.0092/0.787200
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.61, −0.55

5.4.4 $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 9\ Pyr$ (4)

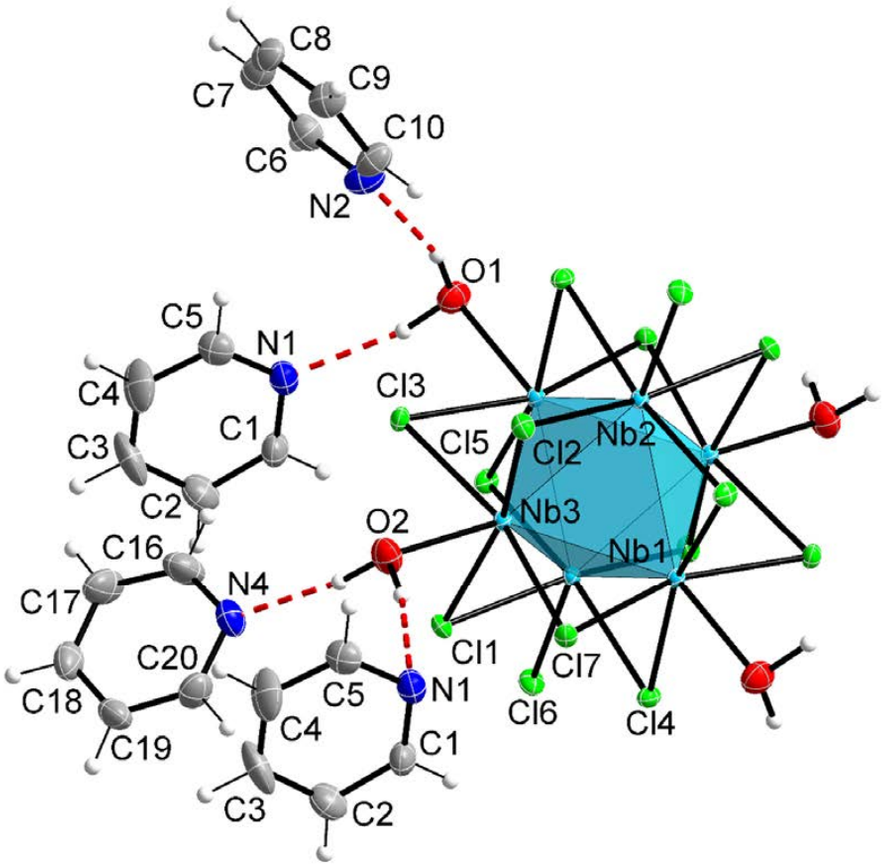


Abb. 313: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 9$ Pyr (**4**). Thermische Ellipsoide sind mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Ein weiteres co-kristallines, nicht koordinierendes, Pyridin-Molekül ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tab. 34: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 9$ Pyr (**4**)

Summenformel	$C_{45}H_{53}Cl_{14}N_9Nb_6O_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1837.72
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.851, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.4541(5), 13.5884(7), 13.6232(6)
α, β, γ [°]	83.899(2), 71.301(1), 88.379(2)
V [Å^3], Z	1648.3(1), 1
2Θ maximal [°]	54.4
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	78293, 7298, 0.064
Parameter, GooF on F^2	357, 1.03
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.029/0.060, 0.045/0.066
Wichtungsfaktor A/B	0.0221/4.7653
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.99, −0.72

5.4.5 $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_2(Pyr)_2] \cdot 6\ Pyr$ (5)

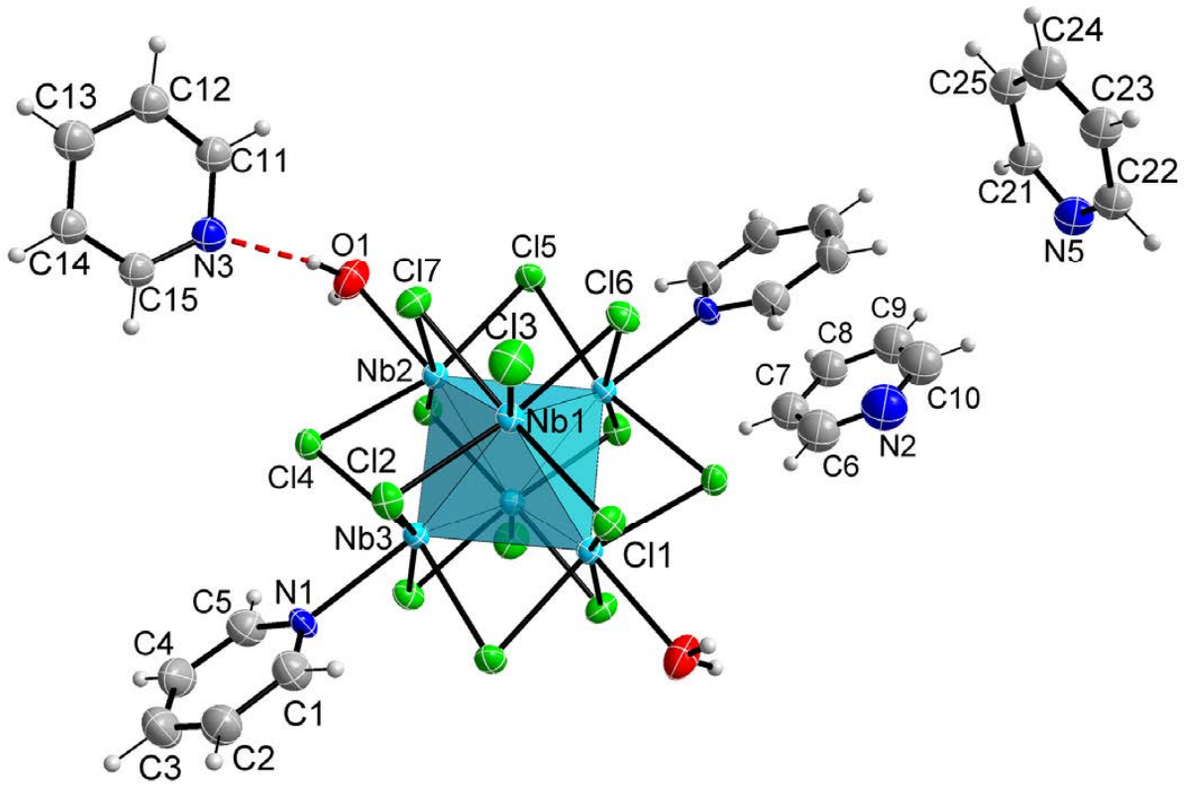


Abb. 314: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_2(Pyr)_2] \cdot 6$ Pyr (**5**). Thermische Ellipsoide sind mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die beiden co-kristallinen, nicht koordinierenden, Pyridin-Moleküle der asymmetrischen Einheit liegen in zwei kristallographischen Lagen vor, von denen nur eine dargestellt ist.

Tab. 35: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_2(Pyr)_2] \cdot 6$ Pyr (**5**)

Summenformel	$C_{40}H_{44}Cl_{14}N_8Nb_6O_2$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1722.58
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.027, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/n$, 14 (Stellung 2)
a, b, c [Å]	11.2452(6), 20.550(1), 13.1451(6)
α, β, γ [°]	90, 111.683(2), 90
V [Å^3], Z	2822.7(3), 2
2Θ maximal [°]	52.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	129088, 5574, 0.085
Parameter, GooF on F^2	278, 1.13
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.036/0.070, 0.046/0.073
Wichtungsfaktor A/B	0.018/13.094
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.04, −0.76

5.4.6 $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_4] \cdot 2.5\ CH_2Cl_2$ (6)

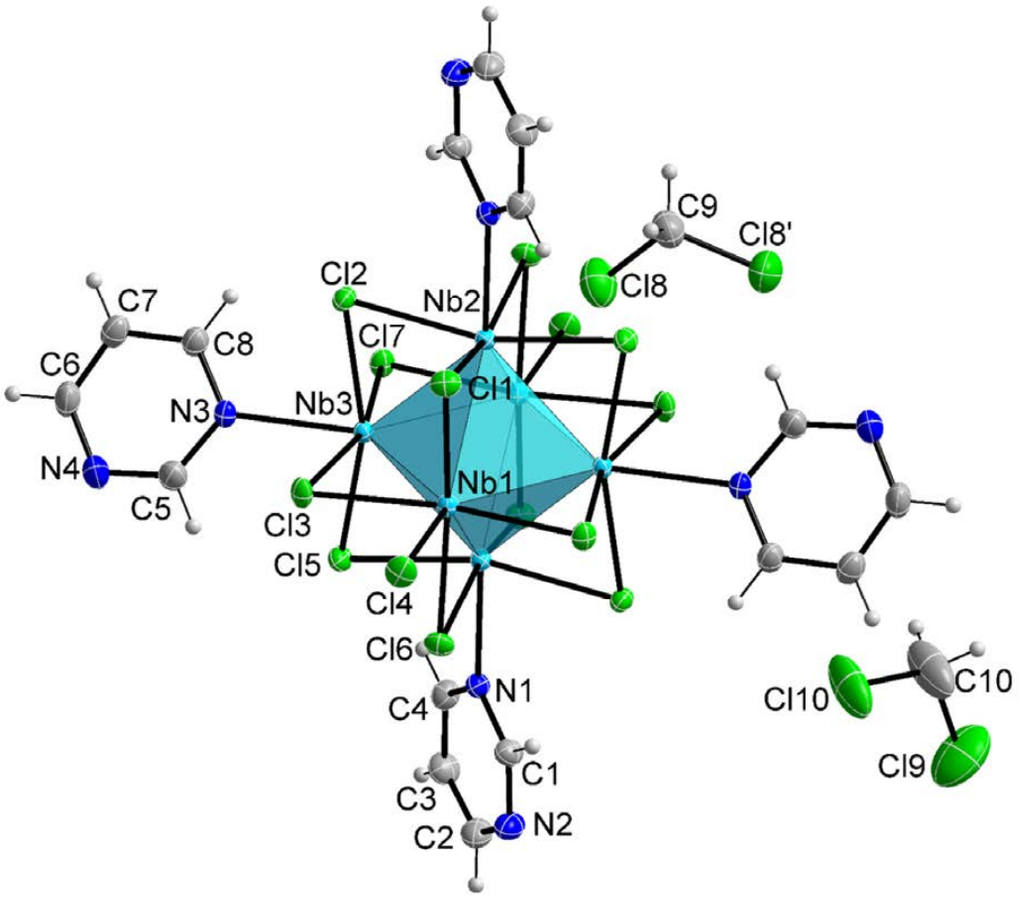


Abb. 315: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_4] \cdot 2.5\ CH_2Cl_2$ (**6**). Thermische Ellipsoide sind mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 36: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_4] \cdot 2.5\ CH_2Cl_2$ (**6**)

Summenformel	$C_{18.50}H_{20.99}Cl_{18.99}N_8Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1586.11
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.303, 123
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, *C*2/*c*, 15
a, *b*, *c* [Å]	24.774(2), 12.6942(8), 15.1788(8)
α, *β*, *γ* [°]	90, 106.635(2), 90
V [Å^3], *Z*	4573.7(5), 4
2Θ maximal [°]	59.4
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	104279, 6488, 0.068
Parameter, GooF on F^2	242, 1.06
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.027/0.052, 0.042/0.057
Wichtungsfaktor A/B	0.0214/15.9987
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.09, −1.25

5.4.7 $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (7)

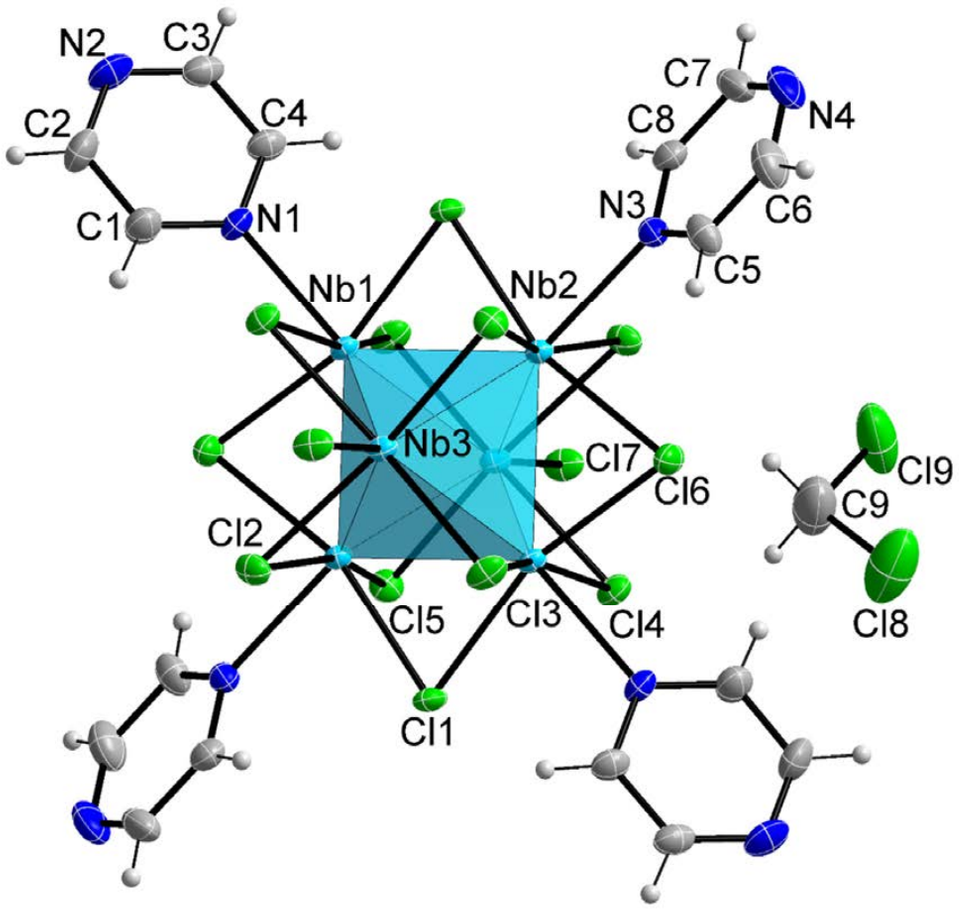


Abb. 316: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**). Thermische Ellipsoide sind mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 37: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**)

Summenformel	$C_{18}H_{20}Cl_{18}N_8Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1543.98
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.309, 123
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$, 14 (Stellung 1)
a, b, c [Å]	12.8052(7), 16.3220(8), 10.6493(5)
α, β, γ [°]	90, 93.834(2), 90
V [Å^3], Z	2220.8(2), 2
2Θ maximal [°]	59.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	38866, 6183, 0.078
Parameter, GooF on F^2	227, 1.03
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.034/0.064, 0.065/0.071
Wichtungsfaktor A/B	0.0214/15.9987
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.82, −1.04

5.4.8 $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 3.6$ Pyr-4-CN (8)

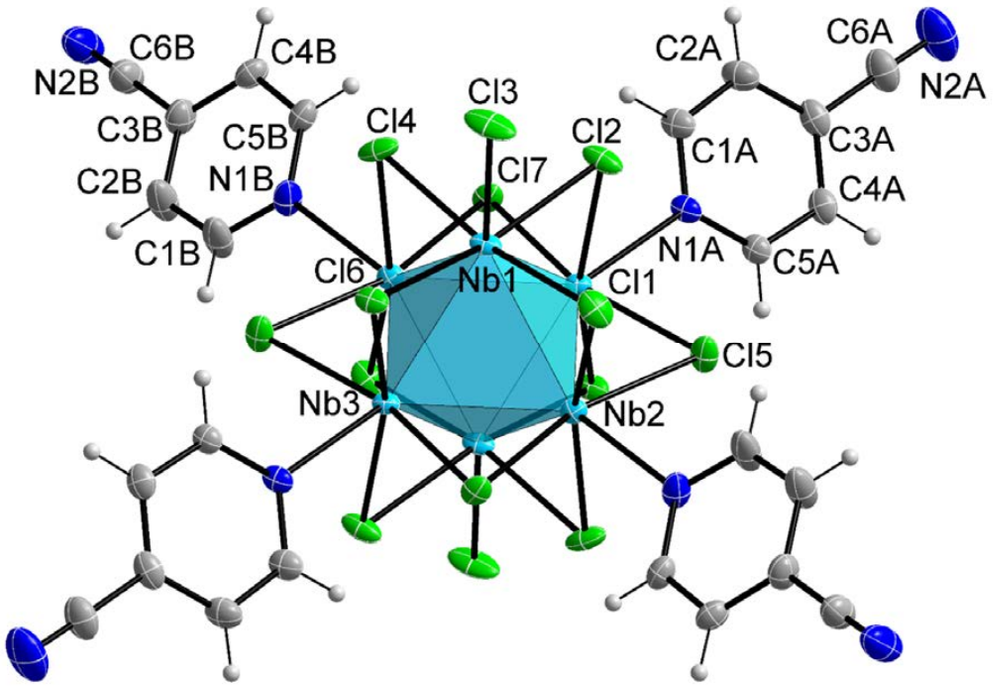


Abb. 317: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 3.6$ Pyr-4-CN (**8**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Zwei weitere co-kristalline Pyridin-4-Carbonitrile mit der Gesamtbesetzung von 1.6 Molekülen pro Cluster-Einheit liegen auf Inversionszentren und sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tab. 38: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 3.6$ Pyr-4-CN (**8**)

Summenformel	$C_{34.80}H_{23.20}Cl_{14}N_{11.60}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1657.61
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.078, 123
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$, 14 (Stellung 1)
a, b, c [Å]	15.5048(7), 17.2026(7), 10.4664(4)
α, β, γ [°]	90, 108.346(2), 90
V [Å^3], Z	2649.7(2), 2
2Θ maximal [°]	65
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	128771, 9555, 0.047
Parameter, GooF on F^2	301, 1.18
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.042/0.086, 0.059/0.104
Wichtungsfaktor A/B	0.0001/21.7174
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.59, −1.39

5.4.9 $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrCN})_4] \cdot i\text{-PrCN}$ (9)

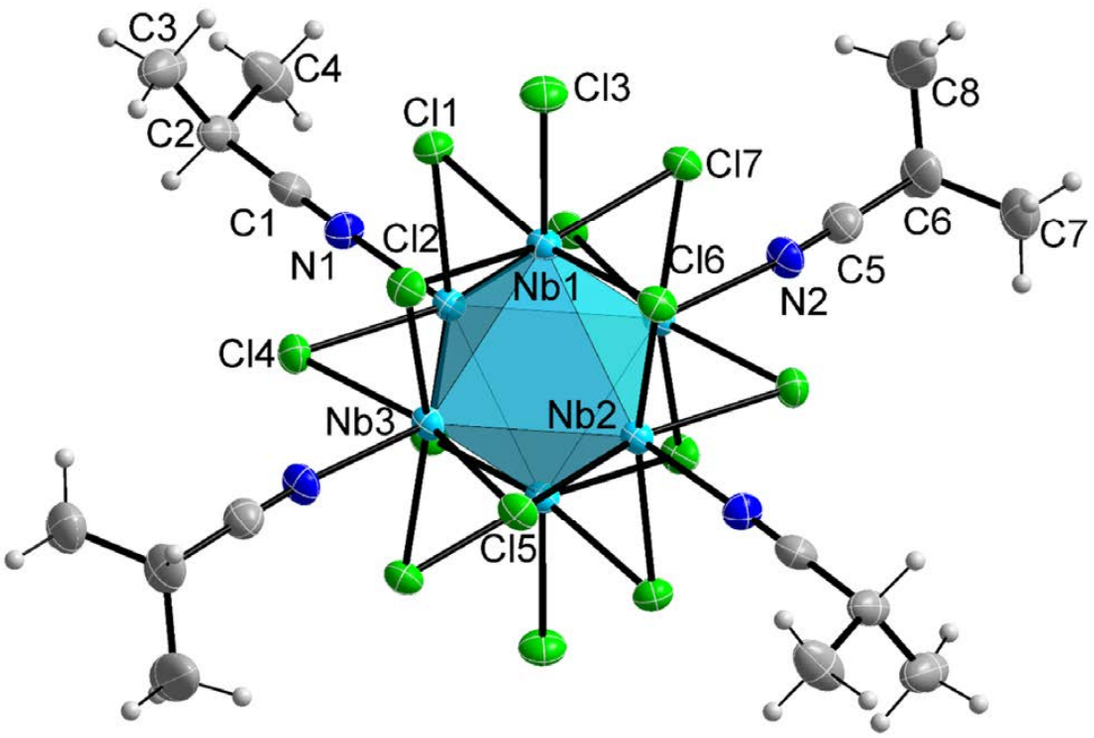


Abb. 318: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrCN})_4] \cdot i\text{-PrCN}$ (**9**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Ein weiteres co-kristallines *iso*-Butyronitril-Molekül liegt auf einem Inversionszentrum und ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tab. 39: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrCN})_4] \cdot i\text{-PrCN}$ (**9**)

Summenformel	$C_{20}H_{35}Cl_{14}N_5Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1399.29
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.020, 123
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, *Pbcn*, 60
a, *b*, *c* [Å]	20.1505(5), 11.2392(3), 20.3183(6)
α, *β*, *γ* [°]	90, 90, 90
V [Å^3], *Z*	4601.6(2), 4
2Θ maximal [°]	53.4
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	65514, 4881, 0.075
Parameter, GooF on F^2	230, 1.27
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.038/0.060, 0.072/0.085
Wichtungsfaktor A/B	0/31.0056
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.10, −0.86

5.4.10 $[Nb_6Cl_{14}(AcTz)_4] \cdot 2\ AcTz \cdot 2\ AcOH$ (10)

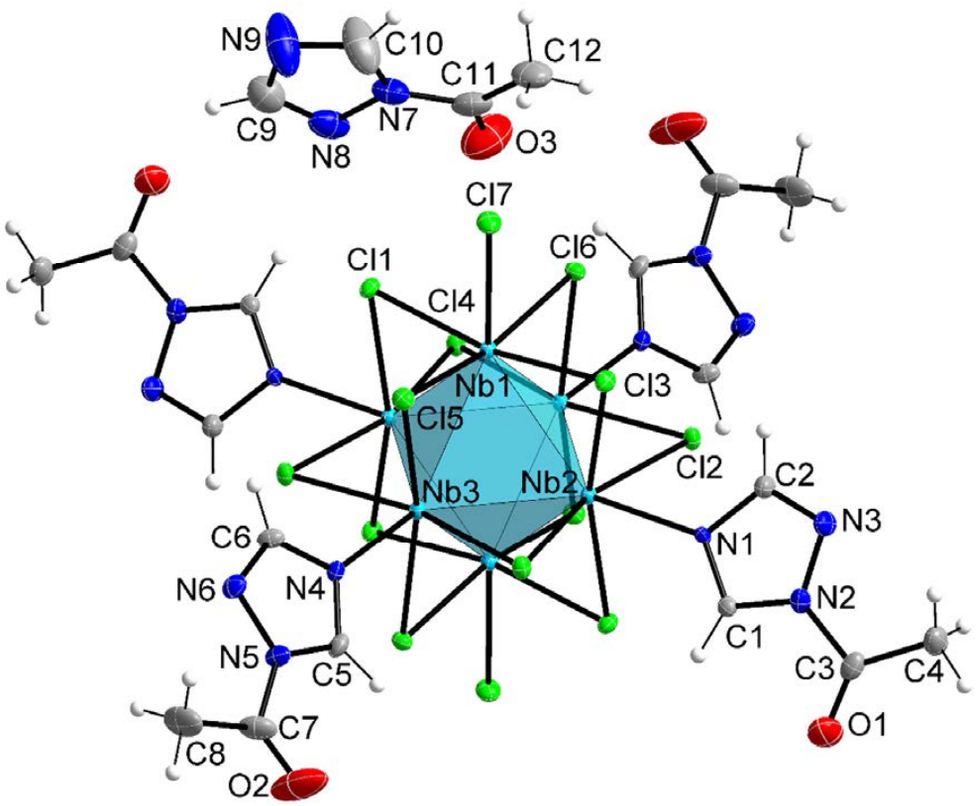


Abb. 319: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(AcTz)_4] \cdot 2\ AcTz \cdot 2\ AcOH$ (**10**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Zwei weitere co-kristalline Essigsäure-Moleküle liegen auf Symmetriezentren und sind aus Gründen der besseren Übersicht weggelassen.

Tab. 40: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(AcTz)_4] \cdot 2\ AcTz \cdot 2\ AcOH$ (**10**)

Summenformel	$C_{28}H_{38}Cl_{14}N_{18}Nb_6O_{10}$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1840.52
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.149, 123
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, *Pbcn*, 60
a, *b*, *c* [Å]	14.3645(6), 12.9185(6), 30.6511(1)
α, *β*, *γ* [°]	90, 90, 90
V [Å^3], *Z*	5687.9(4), 4
2Θ maximal [°]	50
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	27478, 5000, 0.048
Parameter, GooF on F^2	338, 1.09
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.043/0.058, 0.091/0.097
Wichtungsfaktor A/B	0.0488/18.7554
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	2.75, −1.31

5.4.11 $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 8$ THF (11)

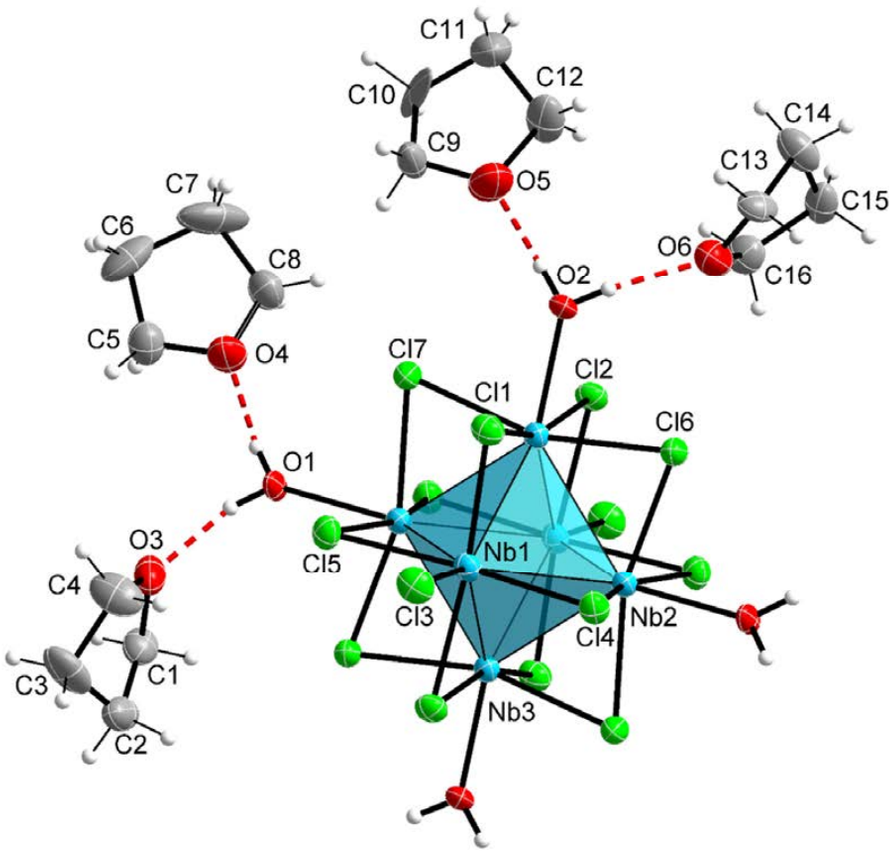


Abb. 320: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 8$ THF (**11**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 41: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 8$ THF (**11**)

Summenformel	$C_{32}H_{72}Cl_{14}Nb_6O_{12}$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1702.65
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.990, 123
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	12.100(3), 12.332(3), 12.429(3)
α, β, γ [°]	63.943(8), 62.879(8), 64.556(8)
V [Å^3], Z	1420.6(6), 1
2Θ maximal [°]	58.4
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	40280, 7568, 0.062
Parameter, GooF on F^2	290, 1.15
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.136/0.165, 0.366/0.385
Wichtungsfaktor A/B	0.0641/162.8847
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	4.67, −2.43

5.4.12 $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4$ TMen (12)

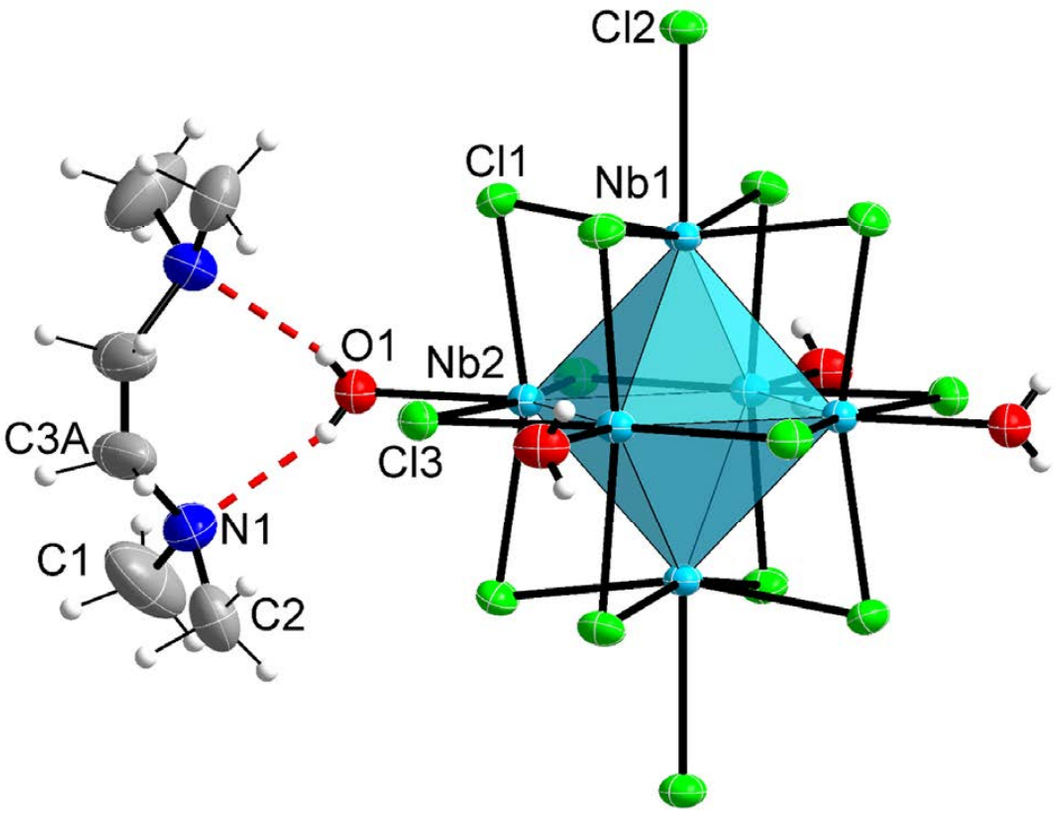


Abb. 321: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4$ TMen (**12**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 42: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4$ TMen (**12**)

Summenformel	$C_{24}H_{68}Cl_{14}N_8Nb_6O_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1586.62
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.967, 123
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, *I*4/*m*, 87
a, *b*, *c* [Å]	13.017(7), 13.017(7), 15.81(1)
α, *β*, *γ* [°]	90, 90, 90
V [Å^3], *Z*	2679(4), 2
2Θ maximal [°]	50
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	13229, 1246, 0.102
Parameter, GooF on F^2	84, 1.04
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.042/0.063, 0.105/0.119
Wichtungsfaktor A/B	0.0651/9.9589
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.70, −0.76

5.4.13 $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 2\ (HUtp)Cl \cdot 2\ Utp \cdot 1.7\ THF$ (13)

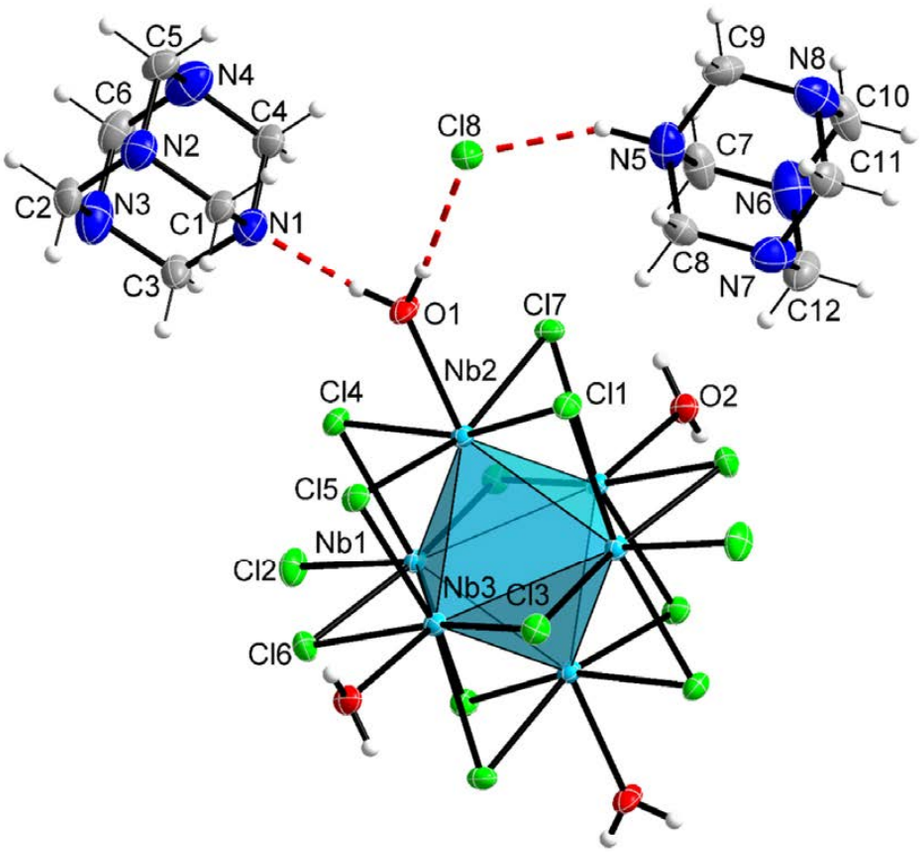


Abb. 322: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 2\ (HUtp)Cl \cdot 2\ Utp \cdot 1.7\ THF$ (**13**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Ein weiteres co-kristallines THF-Molekül mit der Gesamtbesetzung von 1.7 Molekülen pro Cluster-Einheit ist aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet.

Tab. 43: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 2\ (HUtp)Cl \cdot 2\ Utp \cdot 1.7\ THF$ (**13**)

Summenformel	$C_{30.80}H_{71.60}Cl_{16}N_{16}Nb_6O_{5.70}$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1882.11
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.972, 123
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	10.7525(6), 12.5925(6), 13.4691(7)
α, β, γ [°]	99.111(2), 109.390(2), 106.404(2)
V [Å^3], Z	1584.9(1), 1
2Θ maximal [°]	59.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	51137, 8824, 0.062
Parameter, GooF on F^2	328, 1.06
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.040/0.049, 0.109/0.115
Wichtungsfaktor A/B	0.0519/6.4414
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.53, −0.99

5.4.14 $[Nb_6Cl_{15}(H_2O)_3] \cdot 15\ t\text{-BuOH}$ (14)

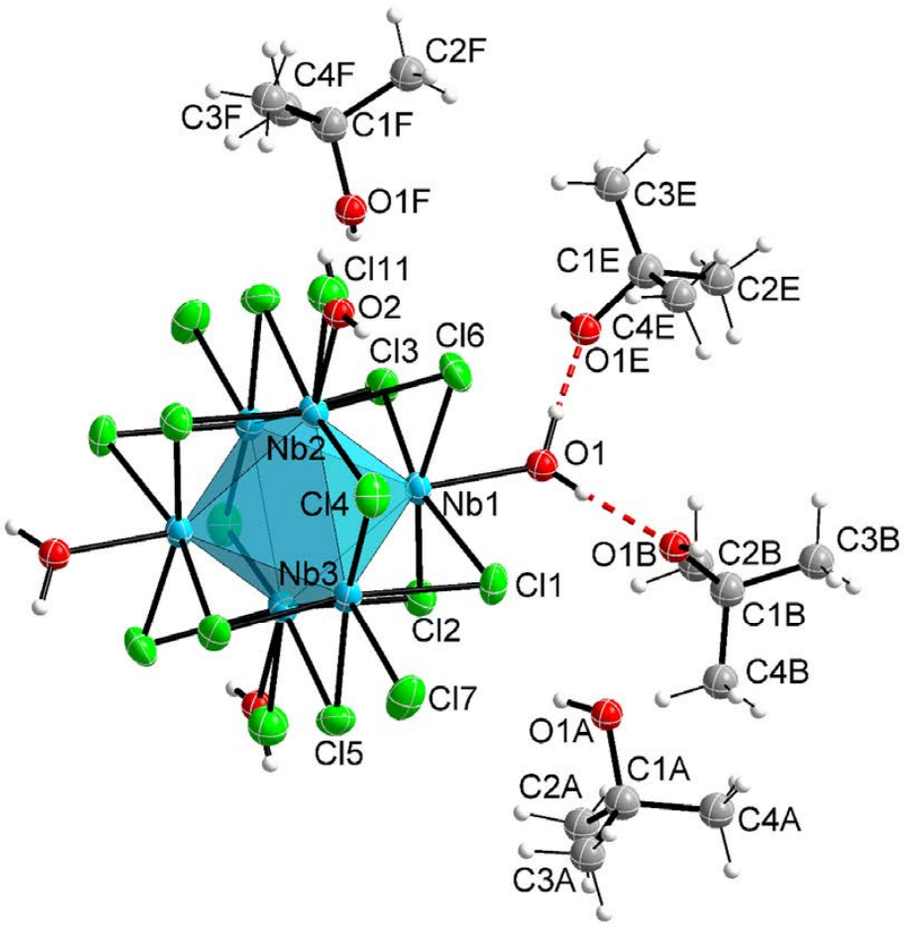


Abb. 323: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{15}(H_2O)_3] \cdot 15\ t$-BuOH (**14**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Methylgruppen von zwei kristallografisch-unabhängigen *t*-BuOH-Molekülen sind jeweils auf zwei Lagen fehlgeordnet, wovon nur eine Lage abgebildet ist. Nicht alle *t*-BuOH-Moleküle sind abgebildet.

Tab. 44: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{15}(H_2O)_3] \cdot 15\ t$-BuOH (**14**)

Summenformel	$C_{64}H_{166}Cl_{15}Nb_6O_{19}$
Molmasse [g·mol^{-1}]	2329.16
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.365, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/n$, 14 (Stellung 2)
a, b, c [Å]	13.3245(3), 23.6535(6), 18.7764(5)
α, β, γ [°]	90, 106.796(1), 90
V [Å^3], Z	5665.3(2), 2
2Θ maximal [°]	59.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	121384, 15871, 0.030
Parameter, GooF on F^2	471, 1.18
R1/ωR2(F2 > σ F2)), R1/ωR2(gesamt)	0.061/0.068, 0.145/0.150
Wichtungsfaktor A/B	0.036/26.5874
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.72, −0.84

5.4.15 $[Nb_6Cl_{14}(THF)_4] \cdot THF$ (15)

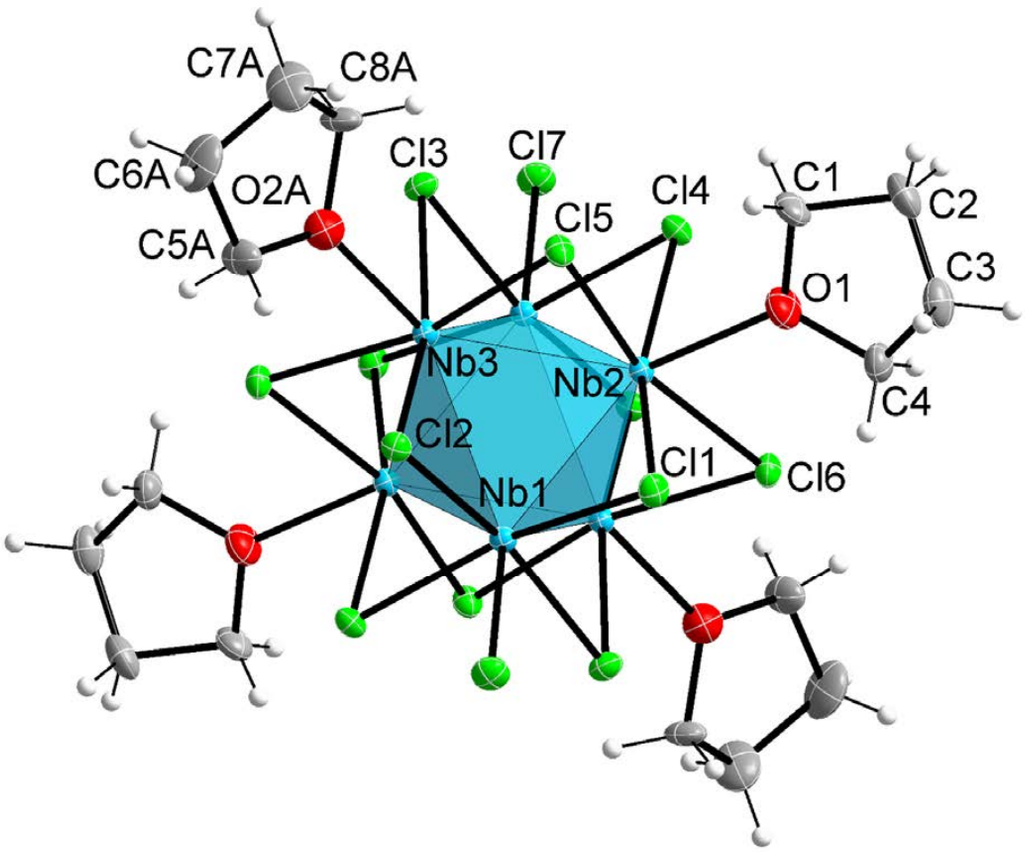


Abb. 324: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(THF)_4] \cdot THF$ (**15**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der THF-Ligand am Nb3 ist in zwei kristallografischen Lagen fehlgeordnet, von der nur eine Lage abgebildet ist. Ein co-kristallines Tetrahydrofuran liegt auf einer Spiegelebene und ist aus Gründen der Übersicht weggelassen worden.

Tab. 45: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(THF)_4] \cdot THF$ (**15**)

Summenformel	$C_{20}H_{40}Cl_{14}Nb_6O_5$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1414.28
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.275, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, *C*2/*c*, 15
a, *b*, *c* [Å]	18.696(1), 11.034(1), 20.273(2)
α, *β*, *γ* [°]	90, 99.095(3), 90
V [Å^3], *Z*	4129.5(6), 4
2Θ maximal [°]	60.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	13768, 7207, 0.06
Parameter, GooF on F^2	120, 1.05
R1/ωR2(F2 > σ F2)), R1/ωR2(gesamt)	0.045/0.086, 0.072/0.080
Wichtungsfaktor A/B	0.0222/21.6604
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.34, −1.06

5.4.16 $[Nb_6Cl_{14}(PyrNO)_4] \cdot 0.29$ MeCN (16)

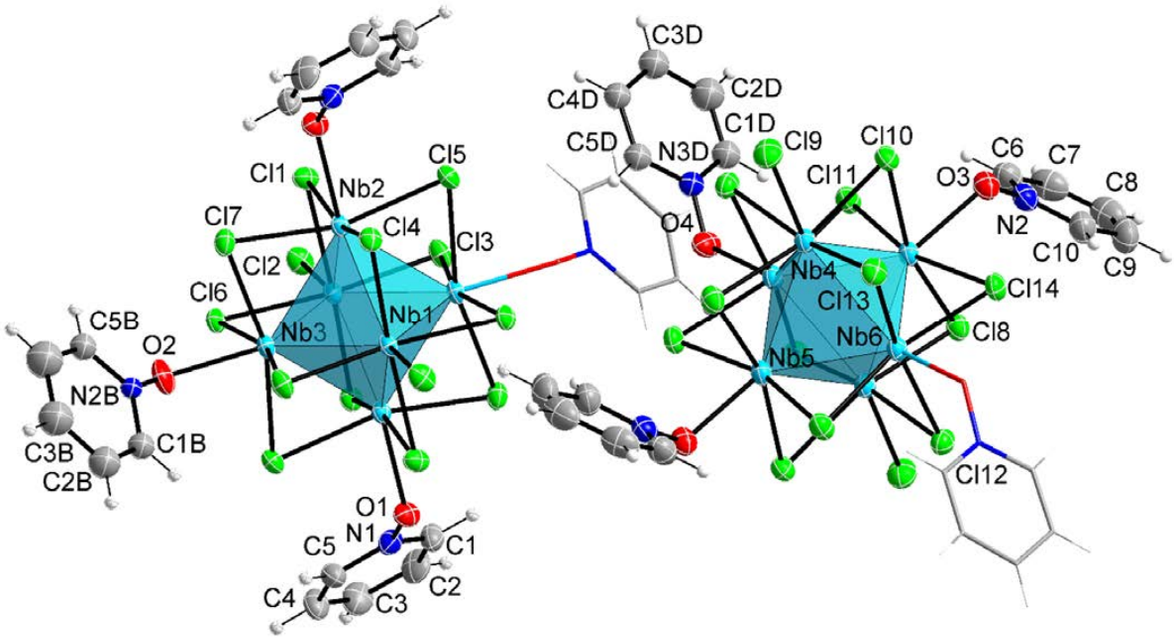


Abb. 325: Cluster-Einheit von $[Nb_6Cl_{14}(PyrNO)_4] \cdot 0.29$ MeCN (**16**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die PyrNO-Liganden mit O2 und O4 liegen jeweils auf zwei Lagen vor, wovon nur eine Lage abgebildet ist. Ein co-kristallines Acetonitril mit der Gesamtbesetzung von 0.29 Molekülen pro Cluster-Einheit ist aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet.

Tab. 46: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(PyrNO)_4] \cdot 0.29$ MeCN (**16**)

Summenformel	$C_{20.54}H_{20.83}Cl_{14}N_{4.29}Nb_6O_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1445.53
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.371, 123
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.3710(6), 12.8708(7), 18.006(1)
α, β, γ [°]	82.191(2), 81.112(3), 71.401(2)
V [Å^3], Z	2024.9(2), 2
2Θ maximal [°]	65
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	85715, 9031, 0.048
Parameter, GooF on F^2	434, 1.03
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.043/0.053, 0.097/0.105
Wichtungsfaktor A/B	0.0142/32.355198
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.58, −0.97

5.4.17 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-PyrNO})_4] \cdot 2\ MeCN$ (17)

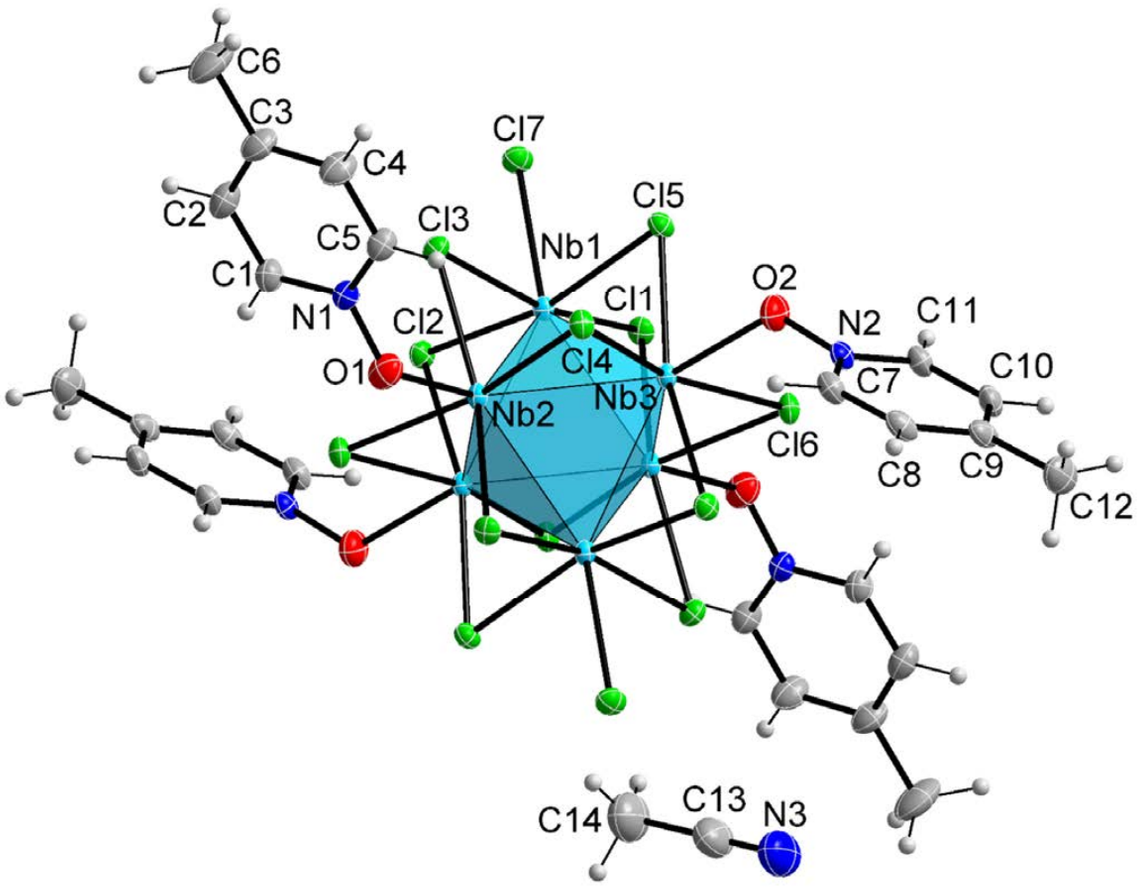


Abb. 326: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-PyrNO})_4] \cdot 2$ MeCN (**17**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 47: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-PyrNO})_4] \cdot 2$ MeCN (**17**)

Summenformel	$C_{28}H_{34}Cl_{14}N_6Nb_6O_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1572.37
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.201, 123
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.1617(18), 10.601(3), 13.338(3)
α, β, γ [°]	111.735(11), 97.610(8), 92.695(12)
V [Å^3], Z	1186.2(5), 1
2Θ maximal [°]	60
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	34535, 6893, 0.031
Parameter, GooF on F^2	265, 1.04
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.021/0.026, 0.064/0.067
Wichtungsfaktor A/B	0.045
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.86, −0.65

5.4.18 $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-ChiNO})_4] \cdot 0.36\ i\text{-ChiNO} \cdot 0.64\ MeCN$ (18)

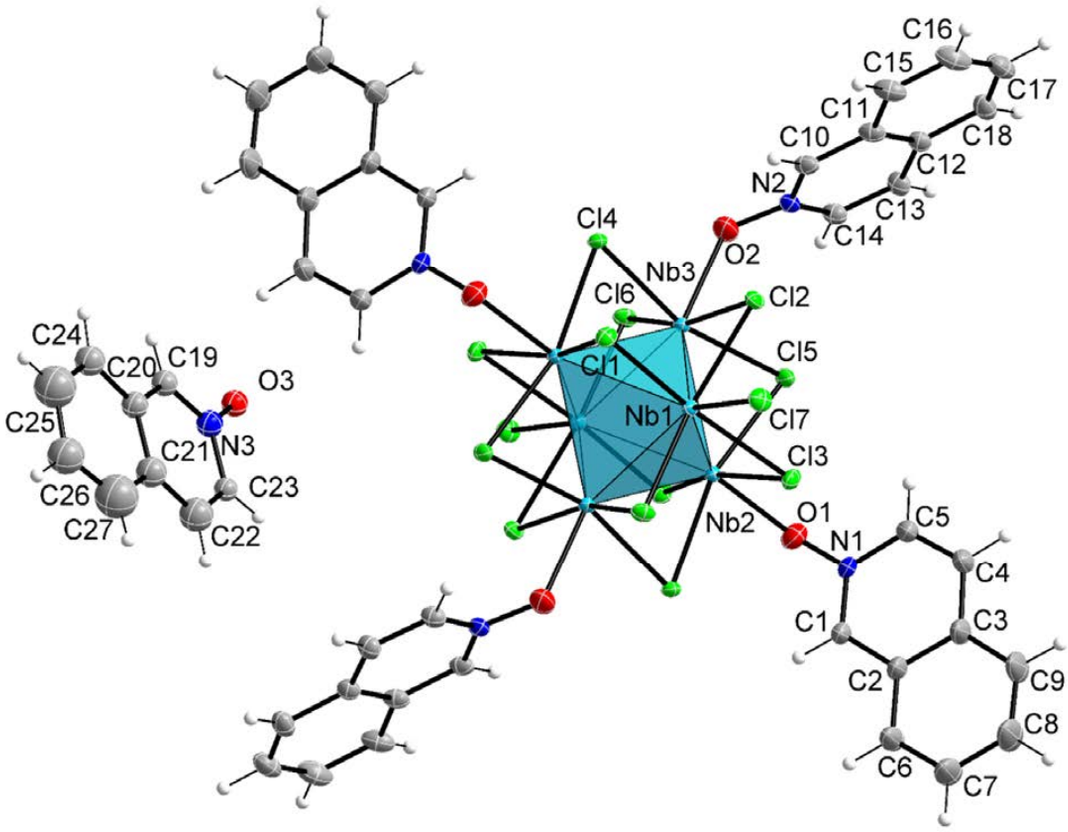


Abb. 327: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-ChiNO})_4] \cdot 0.36\ i\text{-ChiNO} \cdot 0.64$ MeCN (**18**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Das co-kristalline *iso*-Chinolin N-Oxid-Molekül und das MeCN-Molekül liegen auf demselben Inversionszentrum und wurden auf eine Besetzung von 0.36 *i*-ChiNO und 0.64 MeCN pro Cluster-Einheit verfeinert.

Tab. 48: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-ChiNO})_4] \cdot 0.36\ i\text{-ChiNO} \cdot 0.64$ MeCN (**18**)

Summenformel	$C_{41.84}H_{34.37}Cl_{14}N_{5.64}Nb_6O_{4.36}$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1739.70
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.062, 123
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, *b*, *c* [Å]	9.096(1), 11.233(2), 13.778(2)
α, *β*, *γ* [°]	76.766(4), 86.267(4), 84.756(4)
V [Å^3], *Z*	1363.2(4), 1
2Θ maximal [°]	65.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	61668, 9882, 0.029
Parameter, GooF on F^2	336, 1.08
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.021/0.028, 0.046/0.50
Wichtungsfaktor A/B	0.0402/4.22
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.08, −0.61

5.4.19 $[Nb_6Cl_{14}(Bu_2SO)_4]$ (19)

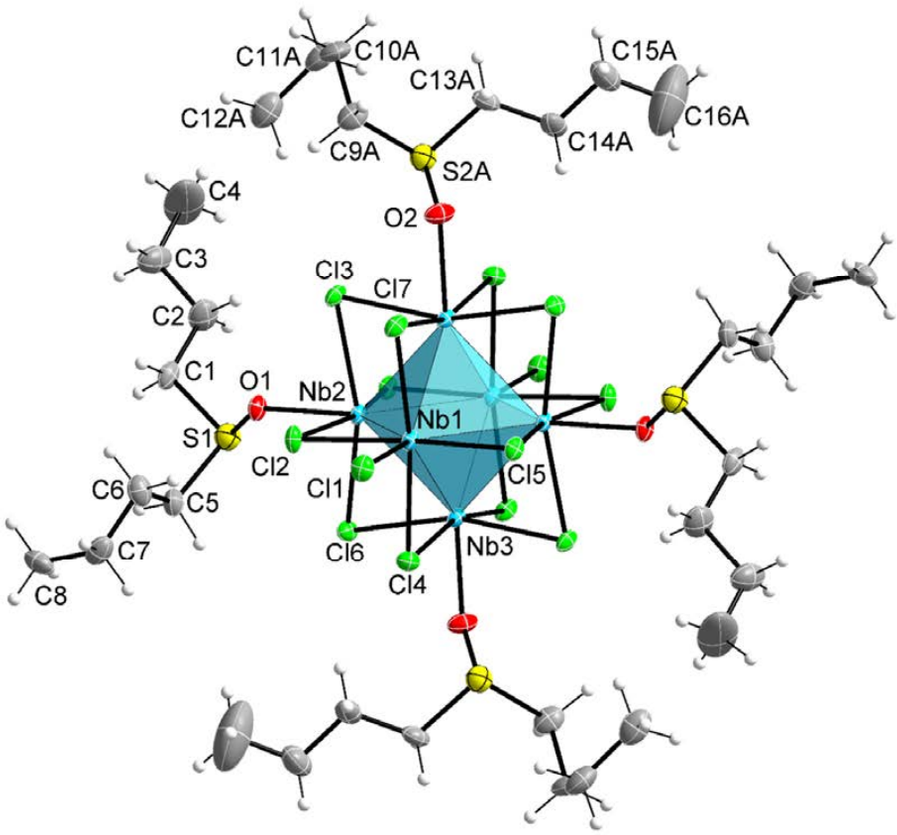


Abb. 328: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Bu_2SO)_4]$ (**19**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die beiden S-Atome und Butylketten am O2 sind auf zwei Lagen fehlgeordnet, von der nur eine Lage abgebildet ist.

Tab. 49: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Bu_2SO)_4]$ (**19**)

Summenformel	$C_{32}H_{72}Cl_{14}Nb_6O_4S_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1702.89
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.942, 123
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	11.438(1), 12.060(1), 12.236(1)
α, β, γ [°]	115.459(3), 102.419(3), 95.167(3)
V [Å^3], Z	1456.1(2), 1
2Θ maximal [°]	57.6
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	76822, 7581, 0.093
Parameter, GooF on F^2	360, 1.02
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.035/0.065, 0.058/0.066
Wichtungsfaktor A/B	0.0179/3.1916
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.36, −0.78

5.4.20 $[Nb_6Cl_{14}(Ph_2SO)_4] \cdot 2$ THF (20)

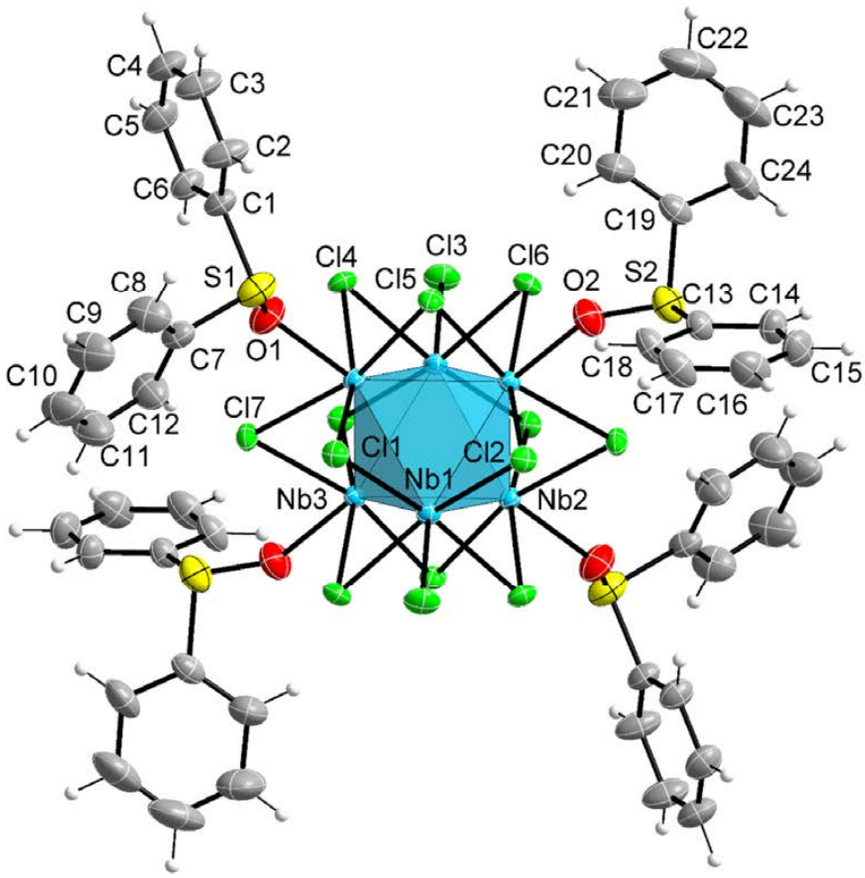


Abb. 329: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Ph_2SO)_4] \cdot 2$ THF (**20**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Ein kristallografisch-unabhängiges Tetrahydrofuran-Molekül pro asymmetrischer Einheit ist auf zwei Lagen fehlgeordnet und ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Tab. 50: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Ph_2SO)_4] \cdot 2$ THF (**20**)

Summenformel	$C_{56}H_{56}Cl_{14}Nb_6O_6S_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	2007
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.927, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/n$, 14 (Stellung 2)
a, b, c [Å]	14.239(2), 14.097(2), 17.330(2)
α, β, γ [°]	90, 96.117(4), 90
V [Å^3], Z	3458.8(7), 2
2Θ maximal [°]	70
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	87471, 15166, 0.038
Parameter, GooF on F^2	106, 1.07
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.040/0.053, 0.093/0.101
Wichtungsfaktor A/B	0.0348/8.839
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.96, −1.63

5.4.21 $[Nb_6Cl_{14}(MePhSO)_4] \cdot 4\ THF$ (21)

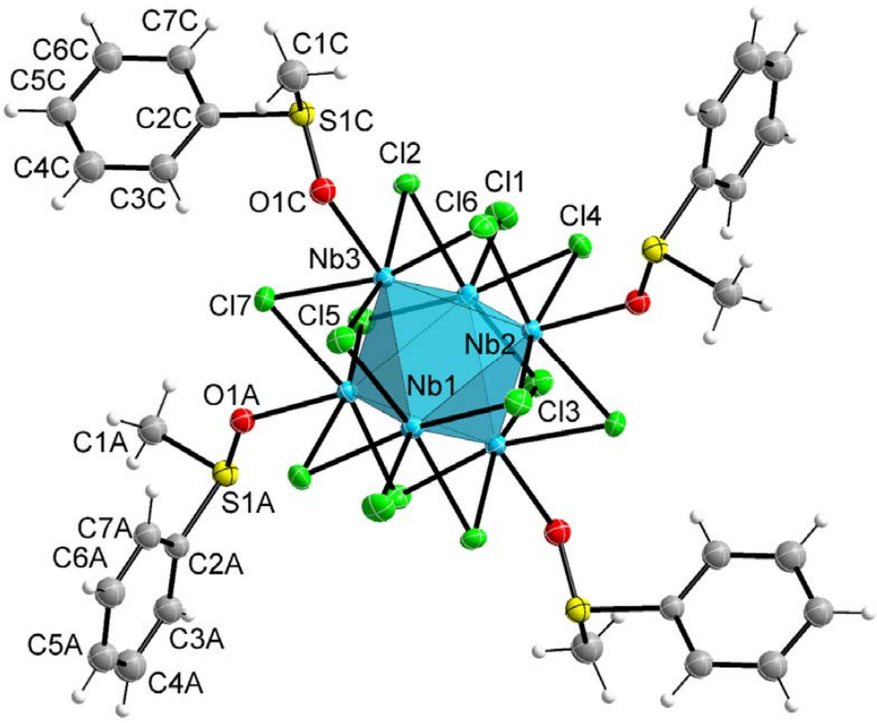


Abb. 330: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(MePhSO)_4] \cdot 4$ THF (**21**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die beiden kristallografisch-unabhängigen MePhSO-Liganden liegen in zwei unterschiedlichen kristallografischen Lagen vor, von denen nur eine abgebildet ist. Zwei weitere Tetrahydrofuran-Moleküle liegen in der asymmetrischen Einheit vor und sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Tab. 51: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(MePhSO)_4] \cdot 4$ THF (**21**)

Summenformel	$C_{44}H_{64}Cl_{14}Nb_6O_8S_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1902.95
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.993, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	11.6484(6), 11.7015(6), 12.9645(7)
α, β, γ [°]	110.760(2), 95.774(2), 102.121(2)
V [Å^3], Z	1585.7(2), 1
2Θ maximal [°]	61.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	71071, 9710, 0.045
Parameter, GooF on F^2	282, 1.03
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.043/0.067, 0.096/0.111
Wichtungsfaktor A/B	0.0365/9.4798
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.56, −1.71

5.4.22 $[Nb_6Cl_{14}(THTO)_4]$ (22)

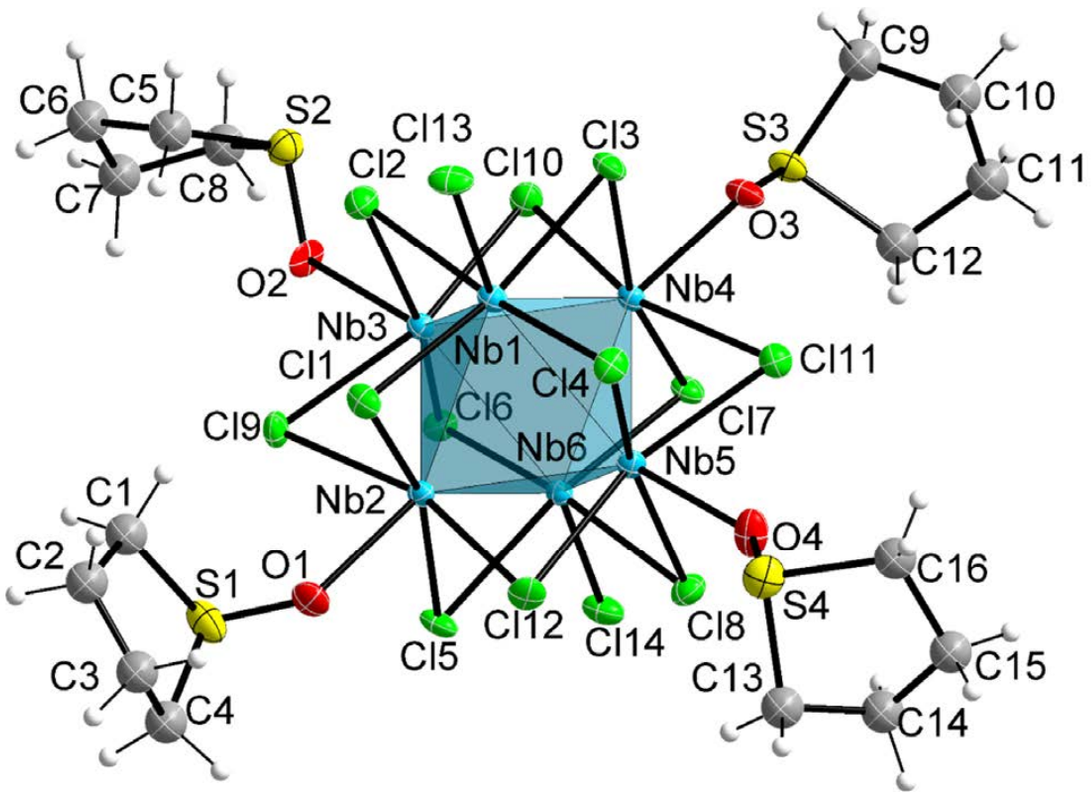


Abb. 331: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(THTO)_4]$ (**22**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 52: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(THTO)_4]$ (**22**)

Summenformel	$C_{16}H_{32}Cl_{14}Nb_6O_4S_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1470.41
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.433, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, *C*2/*c*, 15
a, *b*, *c* [Å]	27.779(3), 19.738(2), 19.728(4)
α, *β*, *γ* [°]	90, 132.088(2), 90
V [Å^3], *Z*	8028(2), 8
2Θ maximal [°]	55.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	9221, 5264, verzwillingt
Parameter, GooF on F^2	397, 1.05
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.094/0.185, 0.136/0.156
Wichtungsfaktor A/B	0/667.374
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.83, −1.61

5.4.23 $[Nb_6Cl_{14}(MePh_2PO)_4]$ (23)

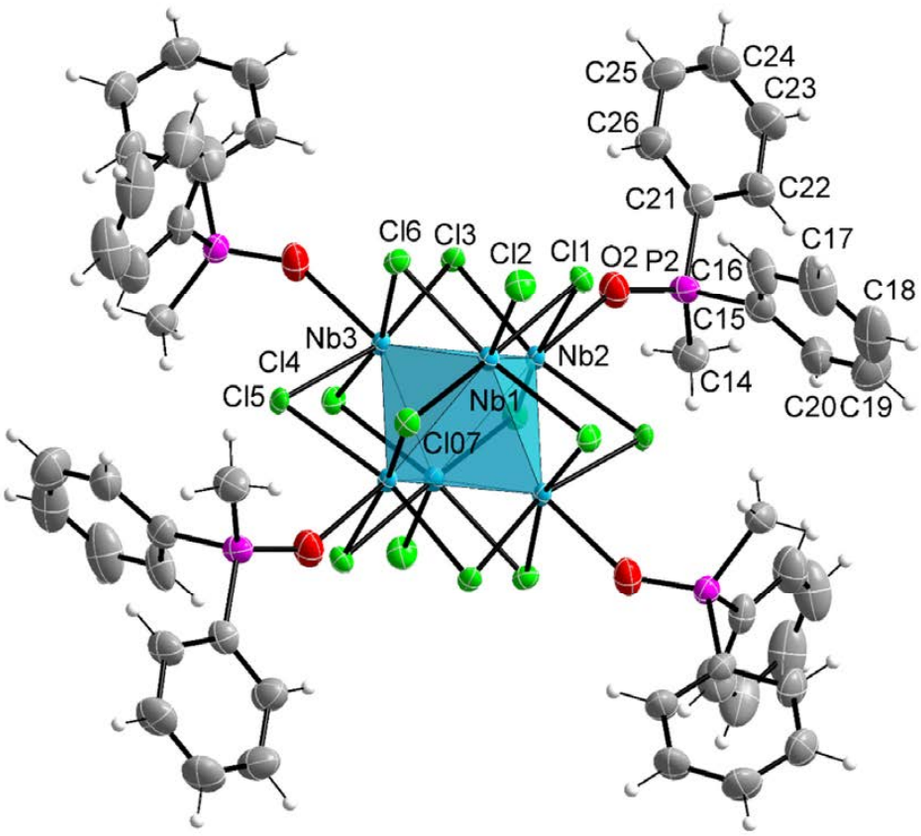


Abb. 332: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(MePh_2PO)_4]$ (**23**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 53: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(MePh_2PO)_4]$ (**23**)

Summenformel	$C_{52}H_{52}Cl_{14}Nb_6O_4P_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1918.58
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.936, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	11.585(2), 11.592(2), 13.662(2)
α, β, γ [°]	86.791(4), 65.755(4), 79.730(4)
V [Å^3], Z	1645.7(4), 1
2Θ maximal [°]	51.6
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	57437, 6294, 0.088
Parameter, GooF on F^2	363, 1.04
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.039/0.063, 0.089/0.101
Wichtungsfaktor A/B	0.0434/6.1503
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.96, −0.90

5.4.24 $[Nb_6Cl_{14}(EtPh_2PO)_4]$ (24)

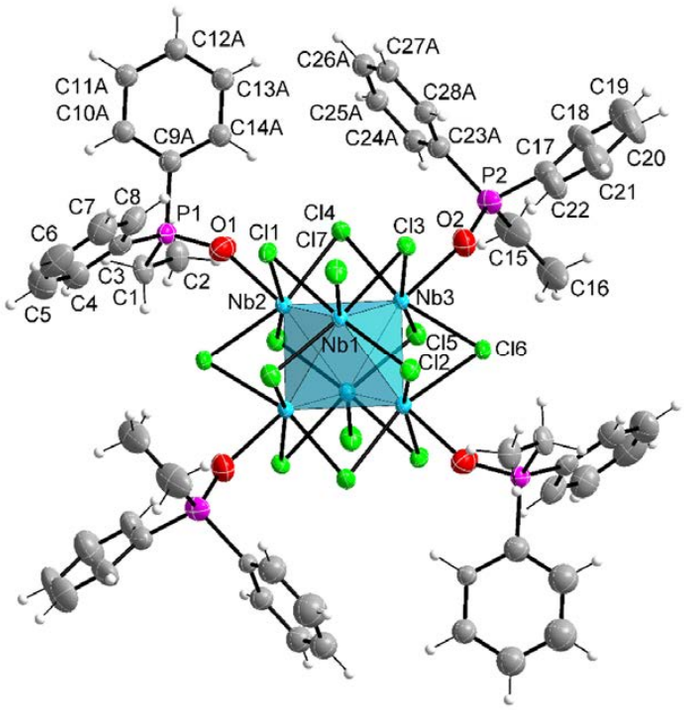


Abb. 333: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(EtPh_2PO)_4]$ (**24**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Phenylringe mit C9 sind in zwei und die Phenylringe mit C23 sind in drei verschiedenen kristallografischen Lagen fehlgeordnet. Nur die Hauptlage ist abgebildet.

Tab. 54: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(EtPh_2PO)_4]$ (**24**)

Summenformel	$C_{56}H_{60}Cl_{14}Nb_6O_4P_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1974.68
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.832, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/c$, 14 (Stellung 1)
a, b, c [Å]	11.5782(9), 18.3182(2), 16.8922(1)
α, β, γ [°]	90, 92.042(2), 90
V [Å^3], Z	3580.4(5), 2
2Θ maximal [°]	50
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	74707, 6294, 0.074
Parameter, GooF on F^2	338, 0.95
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.036/0.057, 0.109/0.129
Wichtungsfaktor A/B	0.0434/6.150300
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.77, −0.59

5.4.25 $[Nb_6Cl_{14}\{(Me_2N)_3PO\}_4] \cdot 0.52$ MeCN (25)

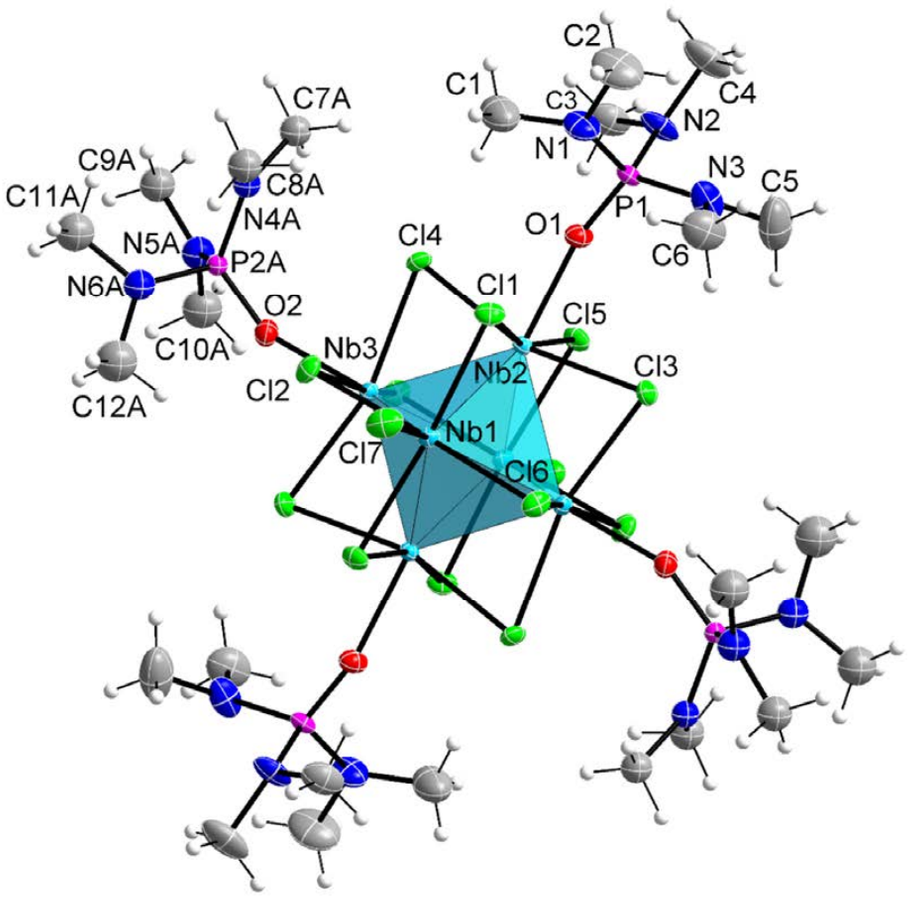


Abb. 334: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}\{(Me_2N)_3PO\}_4] \cdot 0.52$ MeCN (**25**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die $(Me_2N)_3P$-Gruppe am O2 ist auf zwei Lagen fehlgeordnet, von der nur eine Lage dargestellt ist. In einer der beiden Lagen liegt ein co-kristallines Acetonitril mit einer Gesamtbesetzung von 0.52 Molekülen pro Cluster-Einheit vor, welches nicht abgebildet ist.

Tab. 55: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}\{(Me_2N)_3PO\}_4] \cdot 0.52$ MeCN (**25**)

Summenformel	$C_{25.04}H_{73.58}Cl_{14}N_{12.52}Nb_6O_4P_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1792.08
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.905, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/n$, 14 (Stellung 2)
a, b, c [Å]	12.1391(7), 15.505(1), 16.949(1)
α, β, γ [°]	90, 101.713(2), 90
V [Å^3], Z	3123.7(3), 2
2Θ maximal [°]	50
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	79682, 5511, 0.115
Parameter, GooF on F^2	311, 1.04
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.035/0.061, 0.056/0.064
Wichtungsfaktor A/B	0/16.9639
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.76, −0.66

5.4.26 $[Nb_6Cl_{14}(Bu_3PO)_4]$ (26)

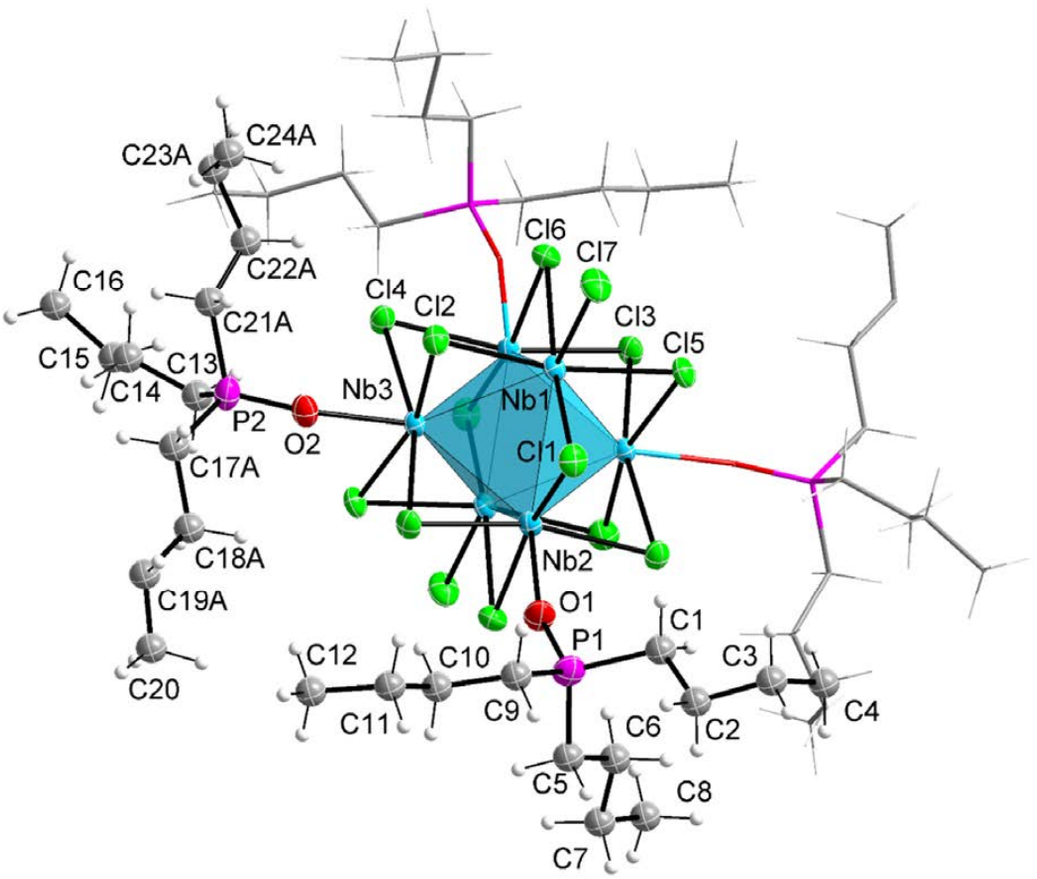


Abb. 335: Cluster-Einheit von $[Nb_6Cl_{14}(Bu_3PO)_4]$ (**26**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Butylkette von C17A bis C19A ist auf zwei Lagen und die Butylkette von C21A bis C24A ist auf drei Lagen fehlgeordnet, von der jeweils nur eine Lage dargestellt ist.

Tab. 56: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Bu_3PO)_4]$ (**26**)

Summenformel	$C_{48}H_{108}Cl_{14}Nb_6O_4P_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1926.98
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.679, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/c$, 14 (Stellung 1)
a, b, c [Å]	12.0663(5), 13.8870(6), 23.0191(9)
α, β, γ [°]	90, 98.784(2), 90
V [Å^3], Z	3811.9(3), 2
2Θ maximal [°]	60.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	119951, 11155, 0.078
Parameter, GooF on F^2	348, 1.09
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.045/0.068, 0.078/0.088
Wichtungsfaktor A/B	0/17.5744
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.95, −1.00

5.4.27 $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4] \cdot 2.34\ MeCN$ (27)

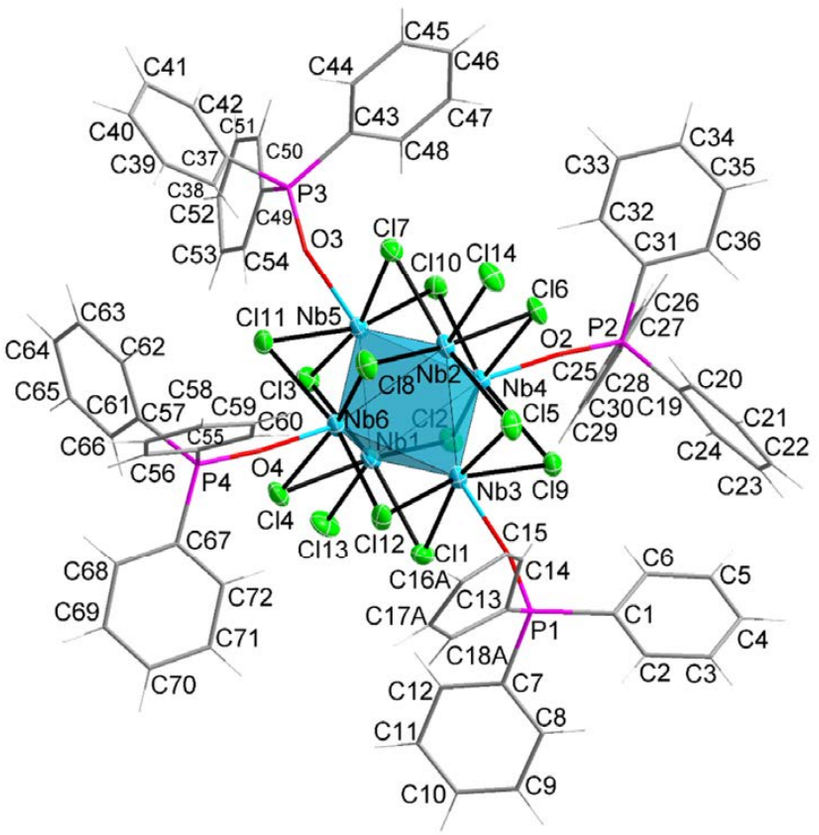


Abb. 336: Cluster-Einheit von $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4] \cdot 2.34$ MeCN (**27**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Phenylring von C16A bis C18A ist auf zwei Lagen fehlgeordnet, von der jeweils nur eine Lage dargestellt ist. Außerdem liegen drei kristallografisch-unabhängige Acetonitrile mit einer Gesamtbesetzung von 2.34 Molekülen pro Cluster-Einheit vor, die nicht abgebildet sind.

Tab. 57: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4] \cdot 2.34$ MeCN (**27**)

Summenformel	$C_{76.66}H_{66}Cl_{14}N_{2.34}Nb_6O_4P_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	2261.6
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.738, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/c$, 14 (Stellung 1)
a, b, c [Å]	26.598(1), 14.3906(4), 23.800(1)
α, β, γ [°]	90, 108.408(1), 90
V [Å^3], Z	8643.5(5), 4
2Θ maximal [°]	50
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	56141, 15238, 0.077
Parameter, GooF on F^2	957, 1.11
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.058/0.096, 0.114/0.137
Wichtungsfaktor A/B	0.0159/85.5353
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.12, −0.84

5.4.28 $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3AsO)_4] \cdot 1.86\ MeCN$ (28)

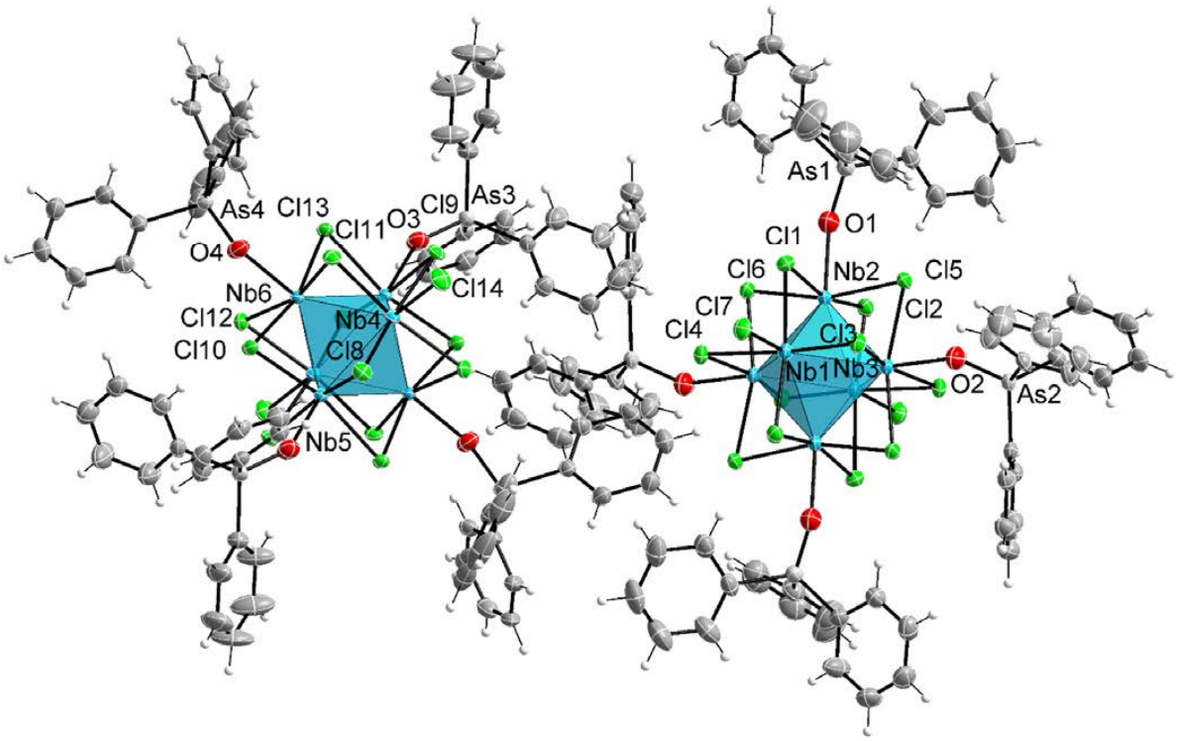


Abb. 337: Cluster-Einheit von $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3AsO)_4] \cdot 1.86\ MeCN$ (**28**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt, auf die Beschriftung der C-Atome wurde verzichtet. Zusätzlich liegen zwei kristallografisch-unabhängige Acetonitrile mit einer Gesamtbesetzung von 1.86 Molekülen pro Cluster-Einheit vor, die nicht abgebildet sind.

Tab. 58: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3AsO)_4] \cdot 1.86\ MeCN$ (**28**)

Summenformel	$C_{75.74}H_{65.6}As_4Cl_{14}N_{1.86}Nb_6O_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	2419.24
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.893, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	13.549(6), 13.987(5), 25.587(9)
α, β, γ [°]	77.00 (1), 84.14 (1), 63.96 (2)
V [Å^3], Z	4245(3), 2
2Θ maximal [°]	58.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	121050, 22602, 0.041
Parameter, GooF on F^2	957, 1.07
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.046/0.067, 0.114/0.127
Wichtungsfaktor A/B	0.053/22.814
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	3.22, −2.32

5.4.29 $[Nb_6Cl_{14}(DMF)_4] \cdot 2\ DMF$ (29)

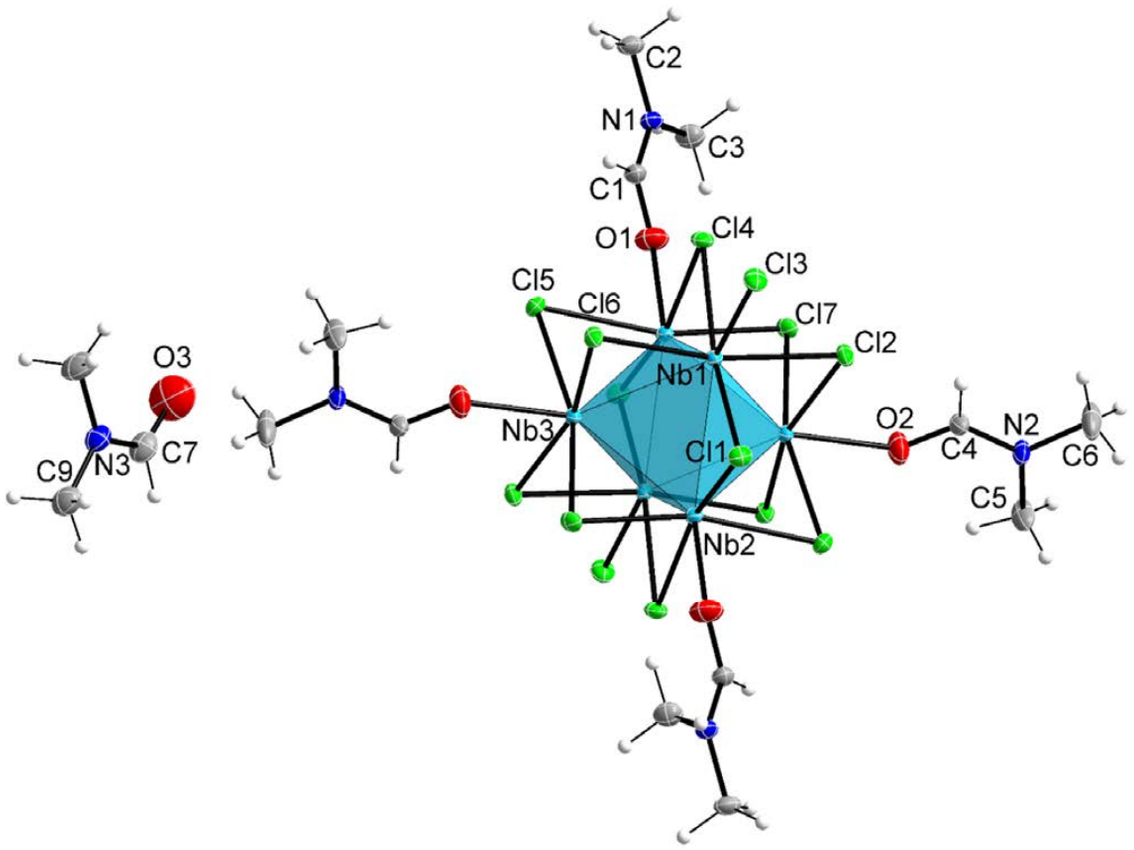


Abb. 338: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(DMF)_4] \cdot 2$ DMF (**29**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 59: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(DMF)_4] \cdot 2$ DMF (**29**)

Summenformel	$C_{18}H_{42}Cl_{14}N_6Nb_6O_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1492.33
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.154, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.7927(4), 10.9112(6), 11.3010(7)
α, β, γ [°]	84.423(4), 76.419(3), 79.071(4)
V [Å^3], Z	1150.7(1), 1
2Θ maximal [°]	66.4
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	60742, 8752, 0.048
Parameter, GooF on F^2	233, 1.14
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.023/0.033, 0.046/0.052
Wichtungsfaktor A/B	0/1.3753
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.10, −0.65

5.4.30 $[Nb_6Cl_{14}(BAA)_4]$ (30)

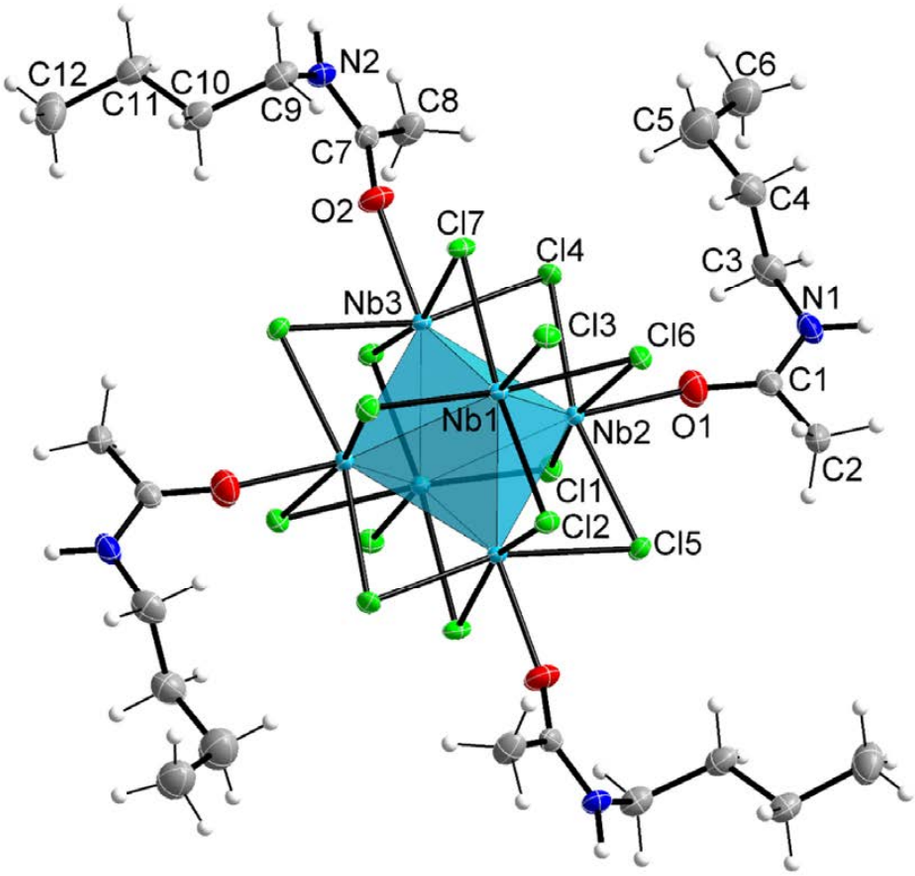


Abb. 339: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(BAA)_4]$ (**30**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 60: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(BAA)_4]$ (**30**)

Summenformel	$C_{24}H_{52}Cl_{14}N_4Nb_6O_4$
Molmasse [g·mol-1]	1514.45
ρ(calc.) [g·cm-3], Temperatur [K]	2.078, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/n$, 14 (Stellung 2)
a, b, c [Å]	13.8986(9), 12.5120(8), 14.0735(7)
α, β, γ [°]	90, 98.494(2), 90
V [$Å^3$], Z	2420.5(3), 2
2Θ maximal [°]	65
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	102909, 8769, 0.047
Parameter, GooF on F2	248, 1.19
R1/ωR2(F2 > σ F2)), R1/ωR2(gesamt)	0.034/0.039, 0.072/0.074
Wichtungsfaktor A/B	0.0288/3.386900
Restelektronendichte (max.,min.) [e·$Å^{-3}$]	1.05, −0.87

5.4.31 $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_2(MeCN)_2] \cdot 2\ MeCN$ (31)

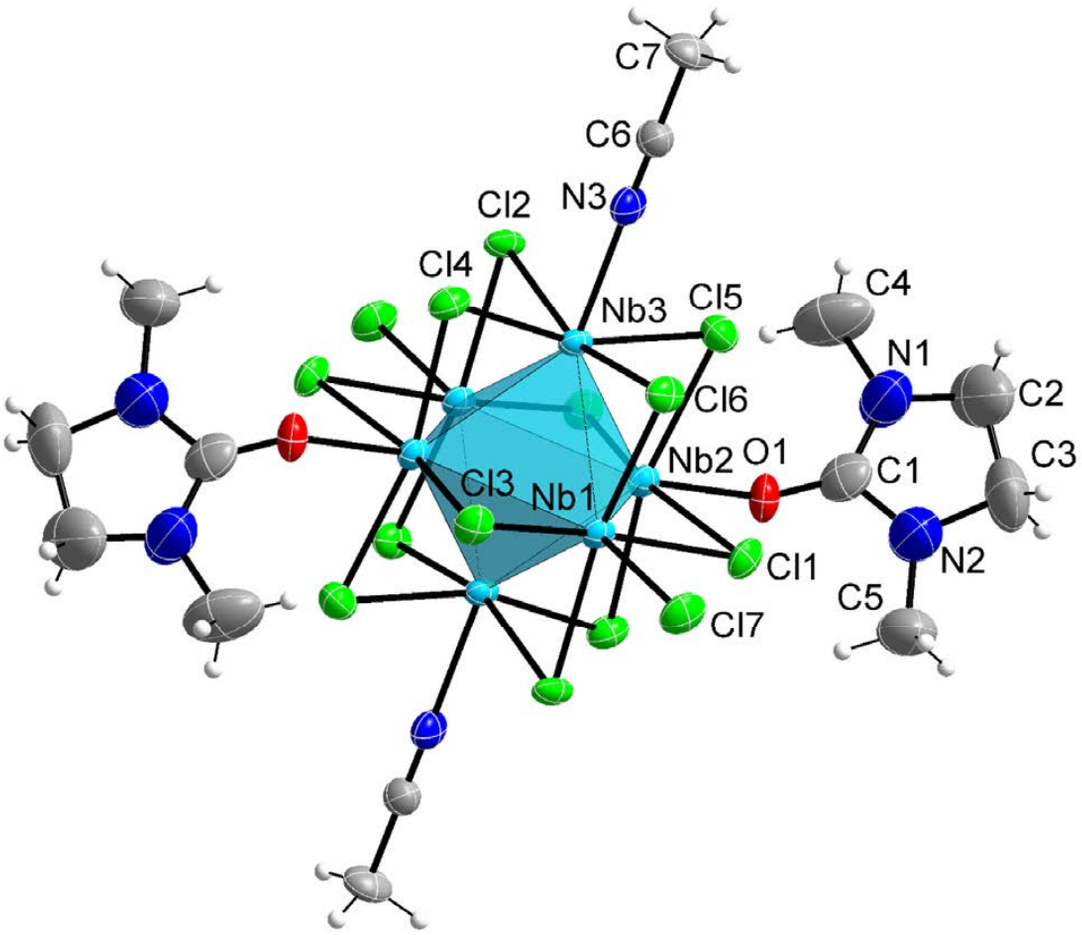


Abb. 340: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_2(MeCN)_2] \cdot 2\ MeCN$ (**31**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Zwei co-kristalline Acetonitril-Moleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tab. 61: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_2(MeCN)_2] \cdot 2\ MeCN$ (**31**)

Summenformel, Molmasse [g·mol^{-1}]	$C_{18}H_{32}Cl_{14}N_8Nb_6O_2$
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.319, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	8.9508(9), 10.344(1), 11.801(1)
α, β, γ [°]	82.702(6), 73.618(5), 82.975(5)
V [Å^3], Z, 2Θ maximal [°]	1035.5(2), 1, 55.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	53833, 4779, 0.342
Parameter, GooF on F^2	218, 1.07
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.068/0.169, 0.090/0.113
Wichtungsfaktor A/B	0.0315/3.9821
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.07, −1.35

5.4.32 $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_4] \cdot 2\ MeCN$ (32)

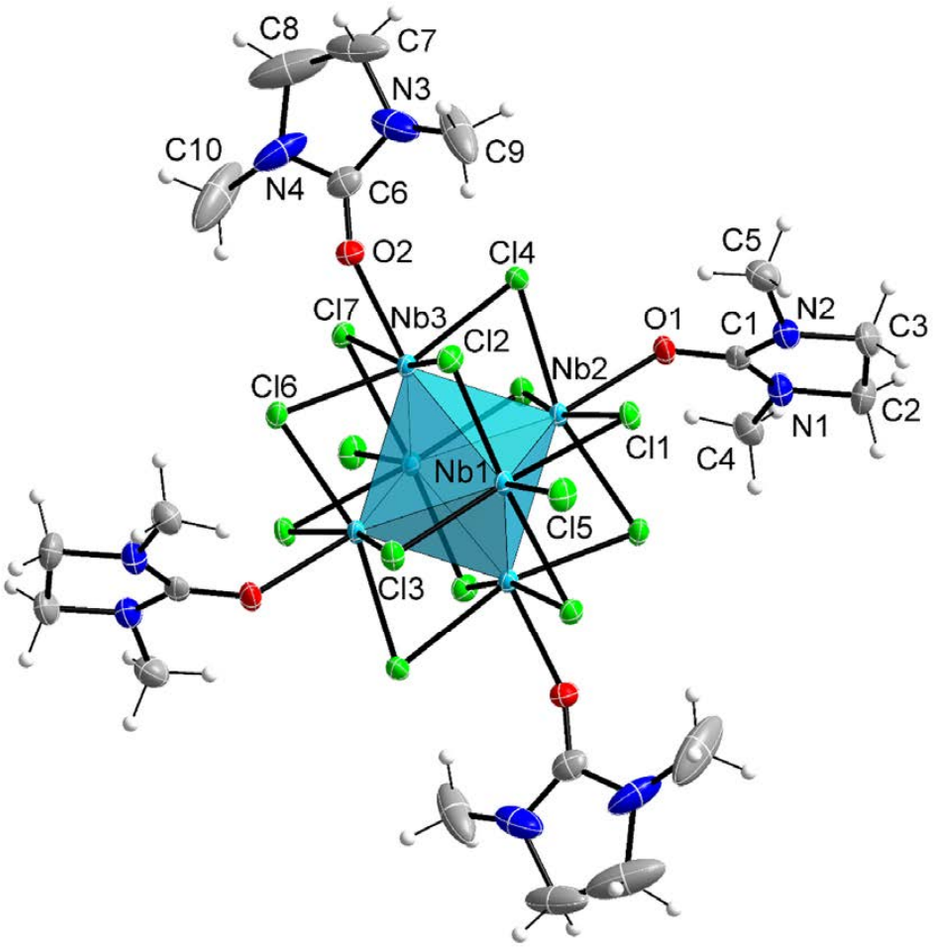


Abb. 341: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_4] \cdot 2\ MeCN$ (**32**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Ein zusätzliches co-kristallines Acetonitril liegt in der asymmetrischen Einheit vor, ist auf zwei kristallografische Lagen fehlgeordnet und aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tab. 62: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_4] \cdot 2\ MeCN$ (**32**)

Summenformel, Molmasse [g·mol^{-1}]	$C_{24}H_{46}Cl_{14}N_{10}Nb_6O_4$, 1592.47
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.190, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.9226(6), 10.9078(8), 12.1585(8)
α, β, γ [°]	94.567(2), 111.568(2), 95.846(2)
V [Å^3], Z, 2Θ maximal [°]	1207.7(1), 1, 56.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	48941, 6057, 0.064
Parameter, GooF on F^2	267, 1.03
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.033/0.058, 0.061/0.069
Wichtungsfaktor A/B	0.0233/2.6425
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.90, −0.96

5.4.33 $[Nb_6Cl_{14}(DMPH)_4] \cdot 2\ MeCN$ (33)

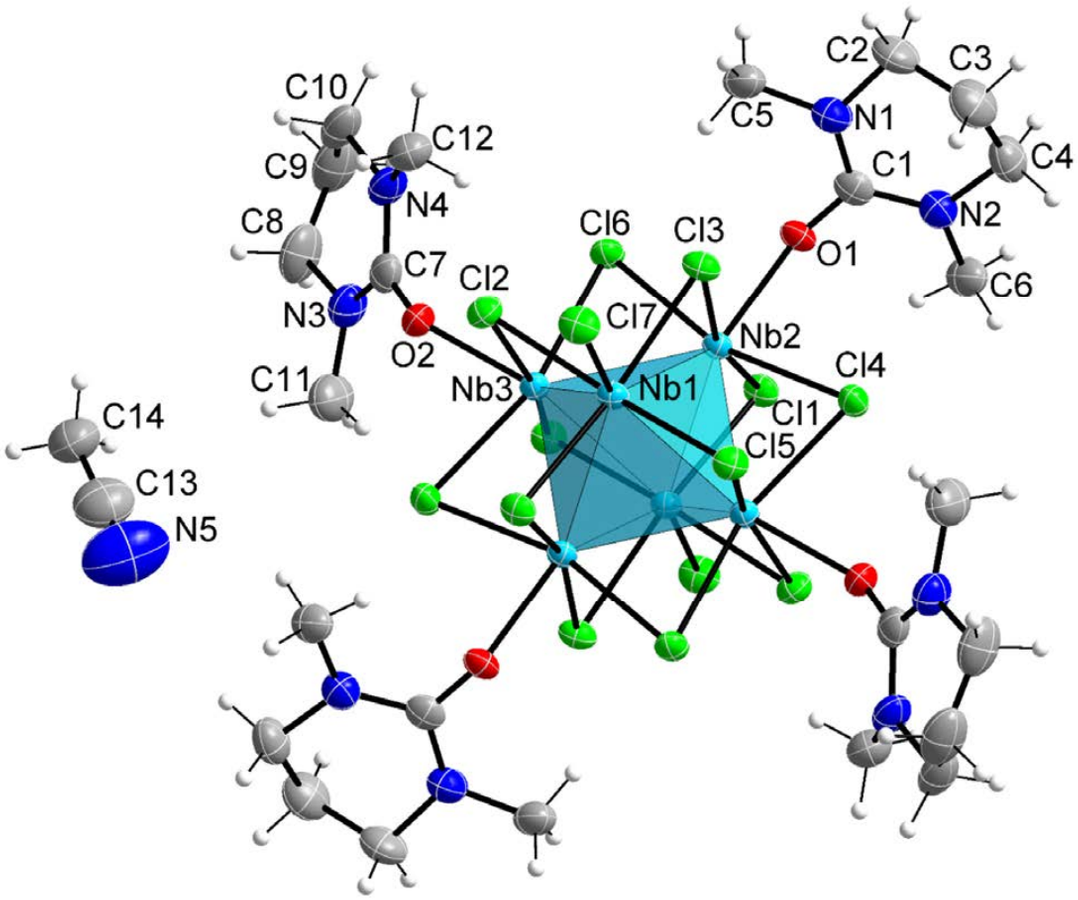


Abb. 342: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(DMPH)_4] \cdot 2\ MeCN$ (**33**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 63: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(DMPH)_4] \cdot 2\ MeCN$ (**33**)

Summenformel	$C_{28}H_{54}Cl_{14}N_{10}Nb_6O_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1648.57
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.096, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/c$, 14 (Stellung 1)
a, b, c [Å]	11.431(2), 23.357(5), 9.788(2)
α, β, γ [°]	90, 91.546(4), 90
V [Å^3], Z	2612.3(9), 2
2Θ maximal [°]	62.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	96085, 8417, 0.058
Parameter, GooF on F^2	285, 1.10
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.029/0.045, 0.046/0.049
Wichtungsfaktor A/B	0.0086/3.9239
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.53, −0.56

5.4.34 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pyr})_4]$ (34)

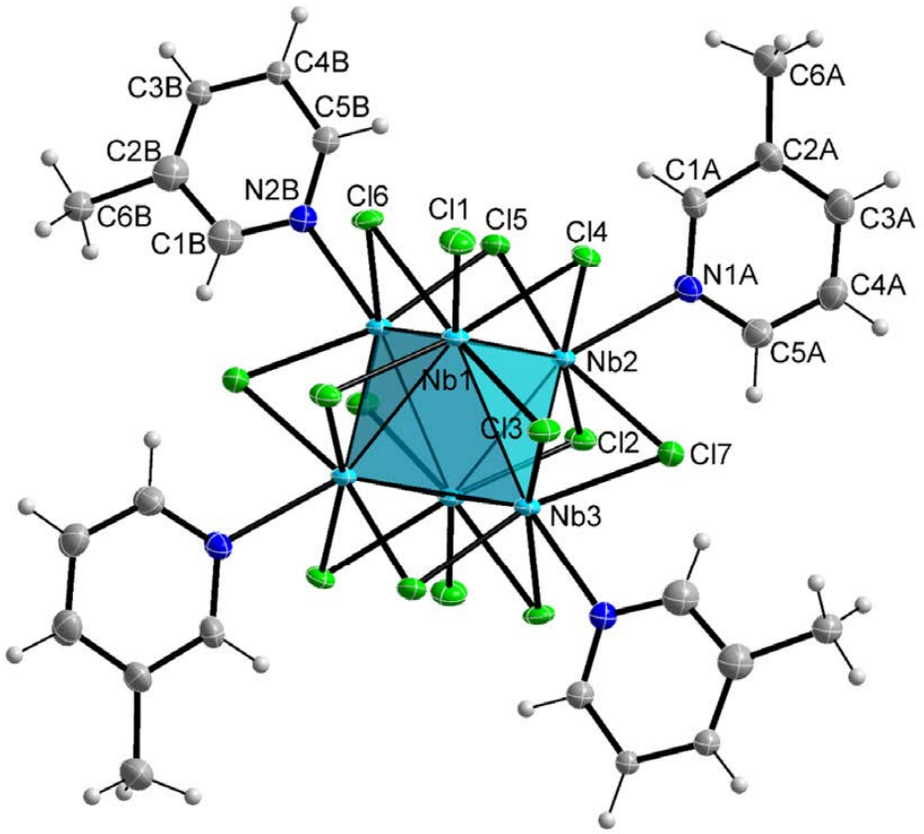


Abb. 343: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pyr})_4]$ (**34**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die 3-Methyl-Pyridin-Liganden am N2 sind in zwei kristallografischen Lagen fehlgeordnet, es ist nur eine dieser Lagen abgebildet.

Tab. 64: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pyr})_4]$ (**34**)

Summenformel	$C_{24}H_{28}Cl_{14}N_4Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1426.26
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.065, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.231(1), 11.262(1), 12.711(2)
α, β, γ [°]	106.257(4), 108.174(4), 101.142(4)
V [Å^3], Z	1147.0(2), 1
2Θ maximal [°]	59.4
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	55476, 6454, 0.046
Parameter, GooF on F^2	214, 1.07
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.058/0.068, 0.172/0.181
Wichtungsfaktor A/B	0.0904/17.3637
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	2.42, −1.29

5.4.35 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Pyr})_4]$ (35)

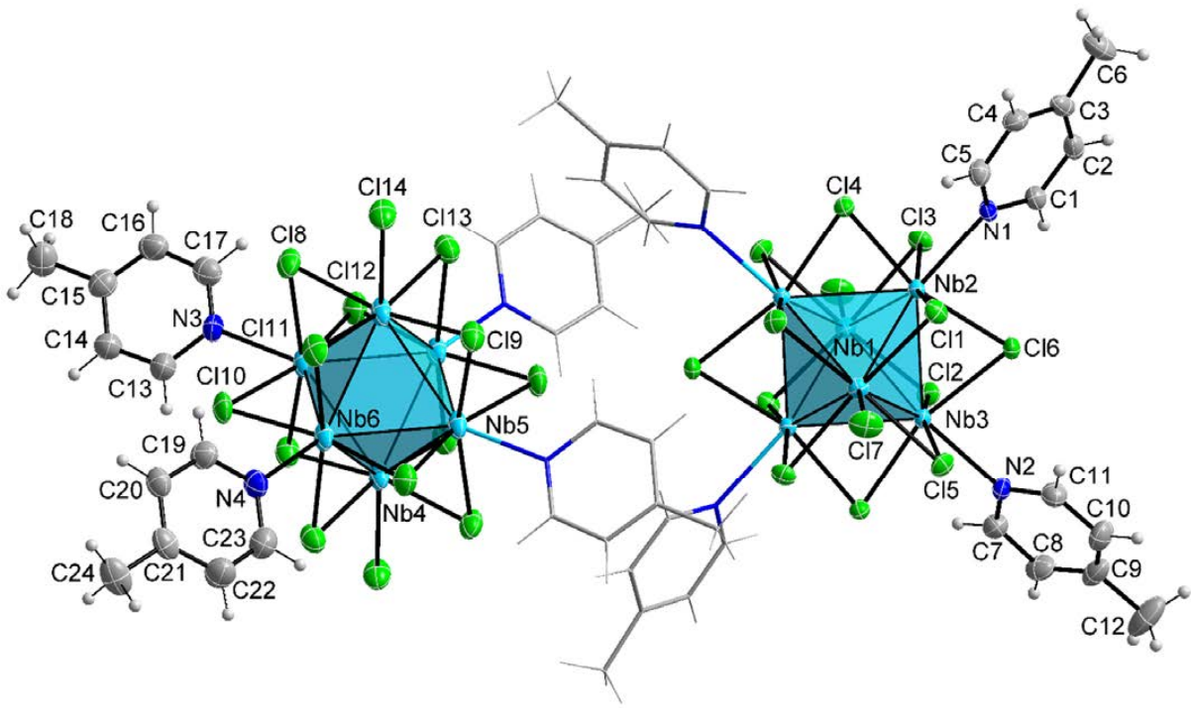


Abb. 344: Cluster-Einheit von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Pyr})_4]$ (**35**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 65: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Pyr})_4]$ (**35**)

Summenformel	$C_{24}H_{28}Cl_{14}N_4Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1426.26
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.226, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/c$, 14 (Stellung 1)
a, b, c [Å]	14.993(2), 19.139(2), 14.857(2)
α, β, γ [°]	90, 93.325(4), 90
V [Å^3], Z	4256.2(9), 4
2Θ maximal [°]	51.6
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	187603, 8138, 0.141
Parameter, GooF on F^2	438, 1.02
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.039/0.069, 0.079/0.091
Wichtungsfaktor A/B	0.0336/21.1958
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.74, −0.88

5.4.36 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}NH_2\text{-}Pyr)_4] \cdot 2.12$ MeCN (36)

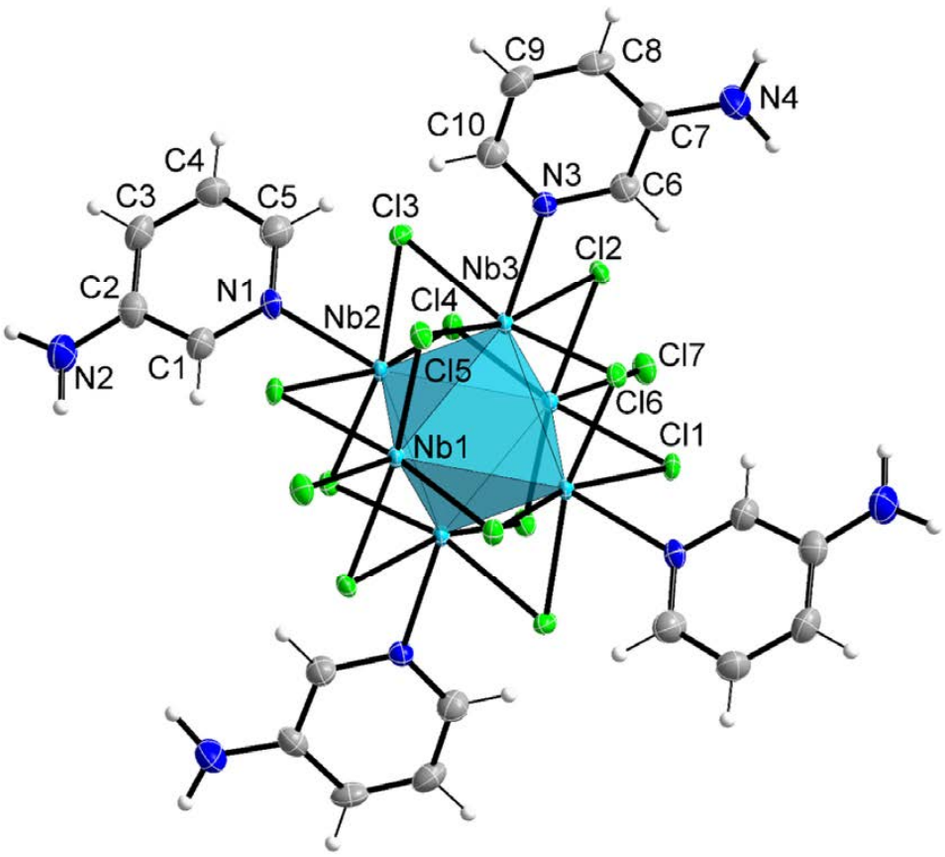


Abb. 345: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}NH_2\text{-}Pyr)_4] \cdot 2.12$ MeCN (**36**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Zwei kristallografisch-unabhängige Acetonitrile mit einer Gesamtbesetzung von 2.12 Molekülen pro Cluster-Einheit liegen auf Inversionszentren und sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet worden.

Tab. 66: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}NH_2\text{-}Pyr)_4] \cdot 2.12$ MeCN (**36**)

Summenformel	$C_{24.22}H_{30.33}Cl_{14}N_{10.11}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1516.86
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.264, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.2441(5), 11.0741(6), 12.1801(7)
α, β, γ [°]	104.792(2), 106.286(2), 100.565(2)
V [Å^3], Z	1112.7(1), 1
2Θ maximal [°]	50
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	34282, 3909, 0.037
Parameter, GooF on F^2	243, 1.23
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.035/0.041, 0.090/0.095
Wichtungsfaktor A/B	0.0396/5.7104
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	2.19, −1.75

5.4.37 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-}NH_2\text{-}Pyr)_4] \cdot 4$ MeCN (37)

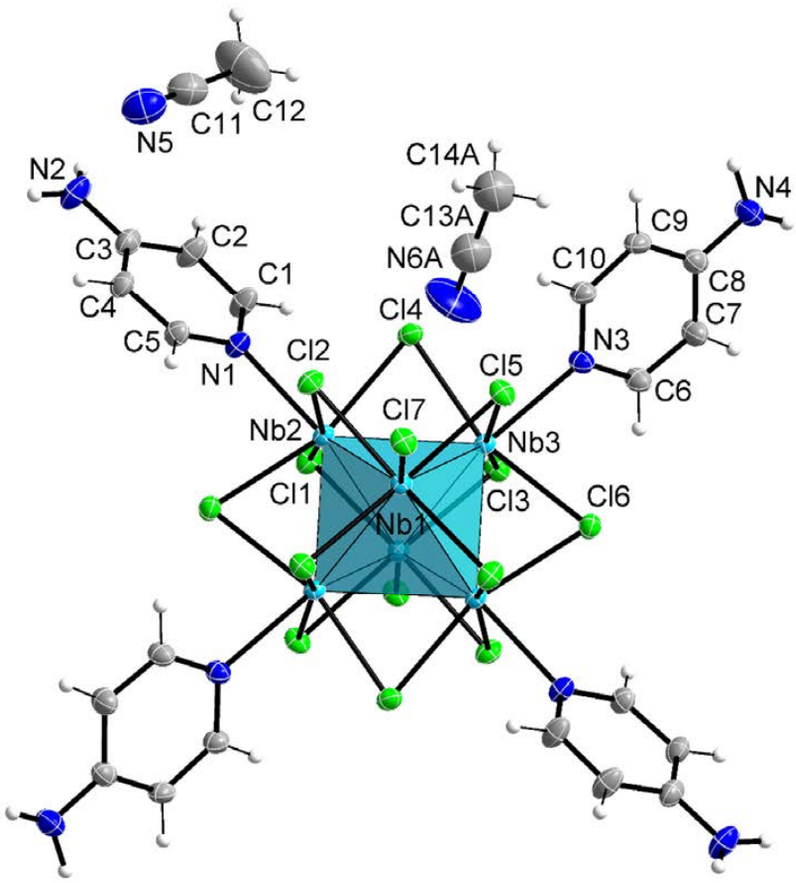


Abb. 346: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-}NH_2\text{-}Pyr)_4] \cdot 4$ MeCN (**37**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Außerdem enthält die Struktur zwei kristallografisch-unabhängige Acetonitrile, von denen eines in zwei kristallografischen Lagen vorliegt.

Tab. 67: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-}NH_2\text{-}Pyr)_4] \cdot 4$ MeCN (**37**)

Summenformel	$C_{28}H_{36}Cl_{14}N_{12}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1594.44
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.948, 173
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/n$, 14 (Stellung 2)
a, b, c [Å]	12.565(1), 14.767(2), 14.656(2)
α, β, γ [°]	90, 91.289(4), 90
V [Å^3], Z	2718.5(5), 2
2Θ maximal [°]	65.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	72688, 9907, 0.046
Parameter, GooF on F^2	283, 1.02
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.030/0.053, 0.056/0.063
Wichtungsfaktor A/B	0.0194/4.4457
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.72, −0.74

5.4.38 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-DMA-Pyr})_4] \cdot 4$ Aceton (38)

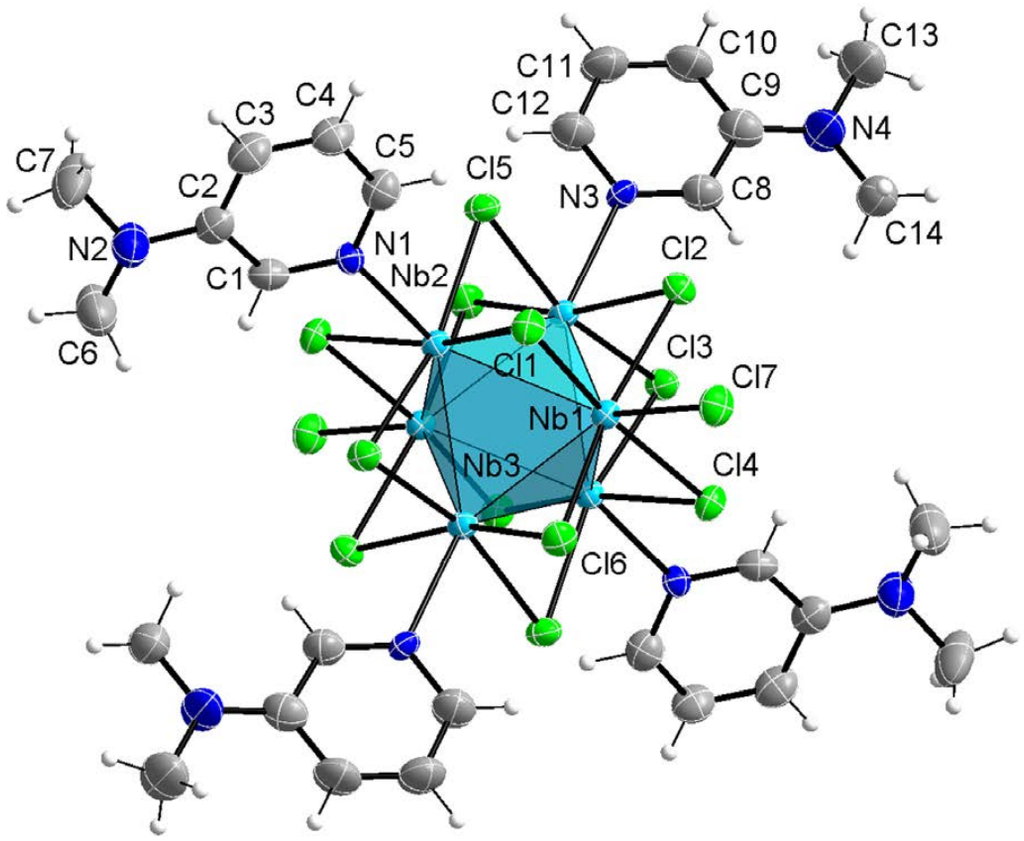


Abb. 347: Cluster-Einheit von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-DMA-Pyr})_4] \cdot 4$ Aceton (**38**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Es liegen zwei kristallografisch unabhängige Niobcluster-Einheiten in der asymmetrischen Einheit vor, von denen nur eine dargestellt ist. Zusätzlich befinden sich vier kristallografisch-unabhängige Aceton-Moleküle in der asymmetrischen Einheit, sie sind aus Gründen der besseren Übersicht weggelassen.

Tab. 68: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-DMA-Pyr})_4] \cdot 4$ Aceton (**38**)

Summenformel	$C_{40}H_{64}Cl_{14}N_8Nb_6O_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1774.76
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.868, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/c$, 14 (Stellung 1)
a, b, c [Å]	21.7871(8), 13.1144(5), 23.882(1)
α, β, γ [°]	90, 112.373(1), 90
V [Å^3], Z	6310.2(4), 4
2Θ maximal [°]	50
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	132256, 11118, 0.074
Parameter, GooF on F^2	664, 1.03
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.029/0.049, 0.060/0.070
Wichtungsfaktor A/B	0.0249/18.13
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.55, −0.49

5.4.39 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-DMA-Pyr})_4] \cdot 8\ MeCN$ (39)

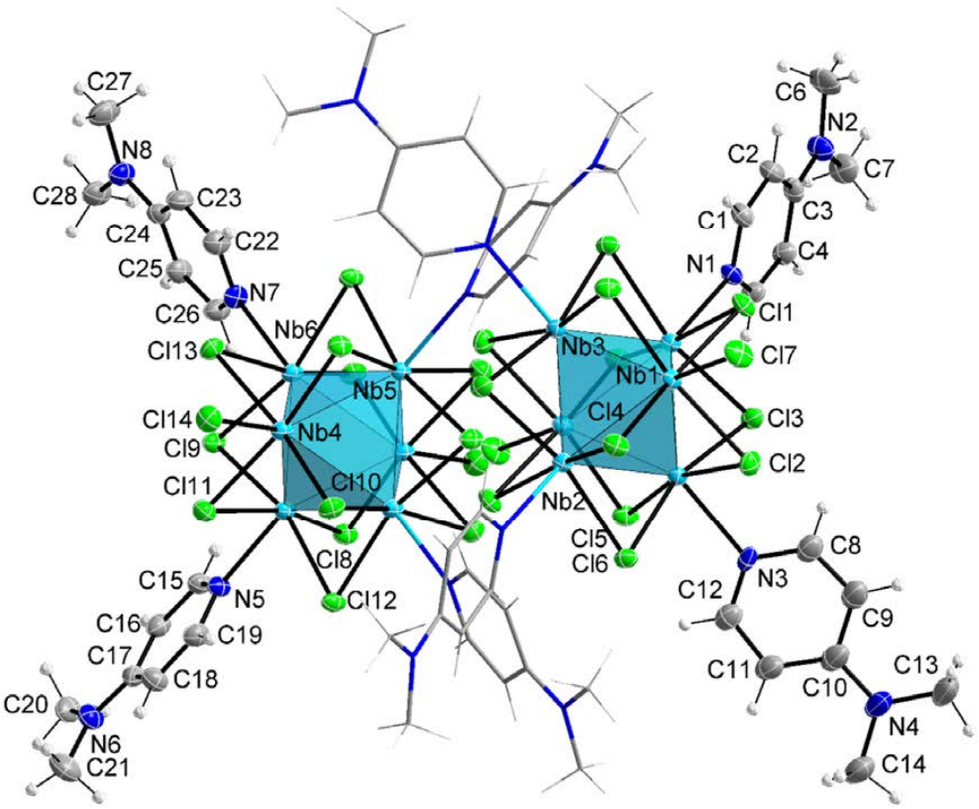


Abb. 348: Cluster-Einheit von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-DMA-Pyr})_4] \cdot 8\ MeCN$ (**39**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Zusätzlich befinden sich vier kristallografisch-unabhängige Acetonitrile in der asymmetrischen Einheit, von denen eines in zwei kristallografischen Lagen vorliegt. Alle co-kristallinen Moleküle sind aus Gründen der besseren Übersicht weggelassen.

Tab. 69: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-DMA-Pyr})_4] \cdot 8\ MeCN$ (**39**)

Summenformel	$C_{72}H_{104}Cl_{28}N_{24}Nb_{12}$
Molmasse [g·mol^{-1}]	3413.32
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.945, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	15.172(1), 15.246(2), 15.526(1)
α, β, γ [°]	113.572(4), 90.758(4), 114.866(4)
V [Å^3], Z	2914.6(5), 1
2Θ maximal [°]	57.6
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	151885, 15095, 0.057
Parameter, GooF on F^2	624, 1.14
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.041/0.068, 0.077/0.094
Wichtungsfaktor A/B	0.0117/18.928
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.46, −1.08

5.4.40 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4] \cdot 1.56$ MeCN (Nadeln) (40a)

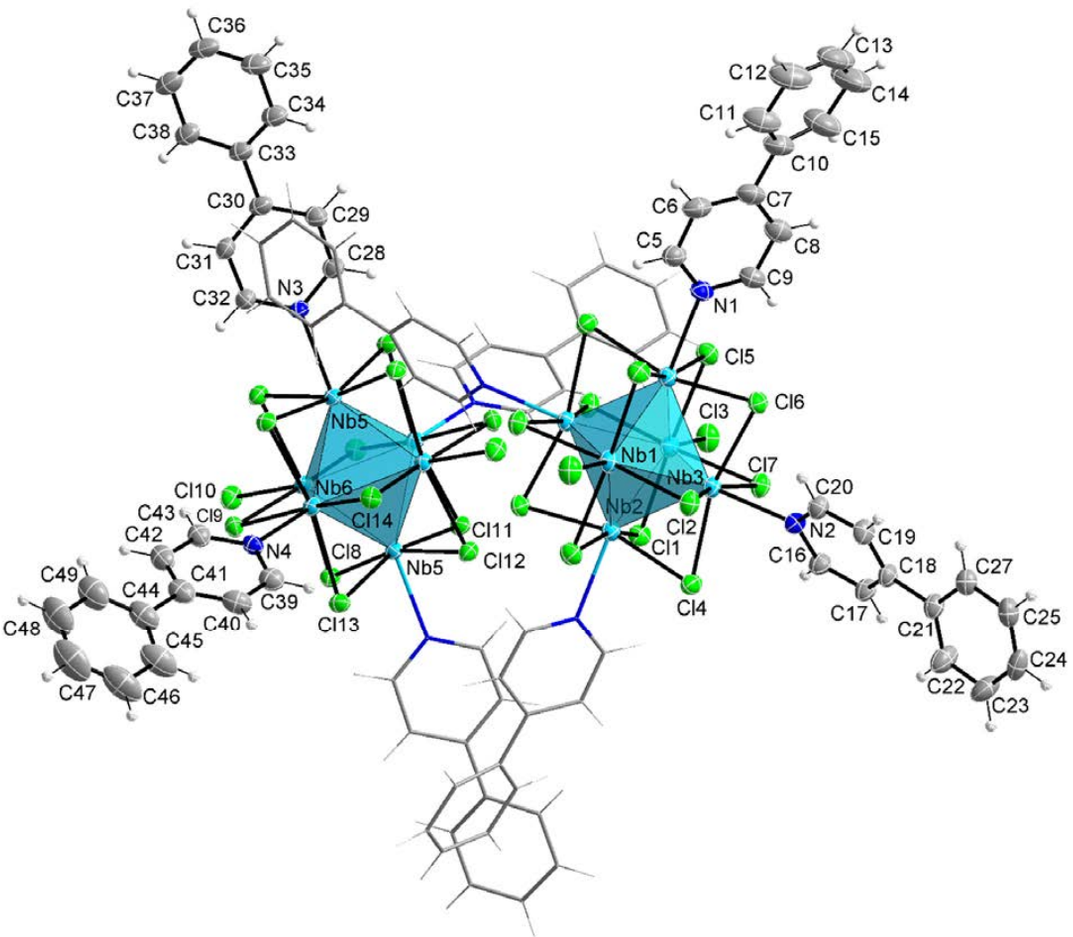


Abb. 349: Cluster-Einheit von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4] \cdot 1.56$ MeCN (Nadeln) (**40a**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Zwei co-kristalline Acetonitrile mit der Gesamtbesetzung von 1.56 Molekülen pro Cluster-Einheit sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tab. 70: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4] \cdot 1.56$ MeCN (Nadeln) (**40a**)

Summenformel, Molmasse [g·mol^{-1}]	$C_{47.13}H_{40.69}Cl_{14}N_{5.56}Nb_6$, 1738.71
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.825, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/n$, 14 (Stellung 2)
a, b, c [Å]	14.4523(5), 27.102(1), 16.1931(6)
α, β, γ [°]	90, 93.910(1), 90
V [Å^3], Z, 2Θ maximal [°]	6327.9(4), 4, 58.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	161650, 16822, 0.051
Parameter, GooF on F^2	641, 1.11
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.054/0.071, 0.133/0.148
Wichtungsfaktor A/B	0.0388/72.194283
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	2.66, −1.01

5.4.41 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4] \cdot 6$ MeCN (Blöcke) (40b)

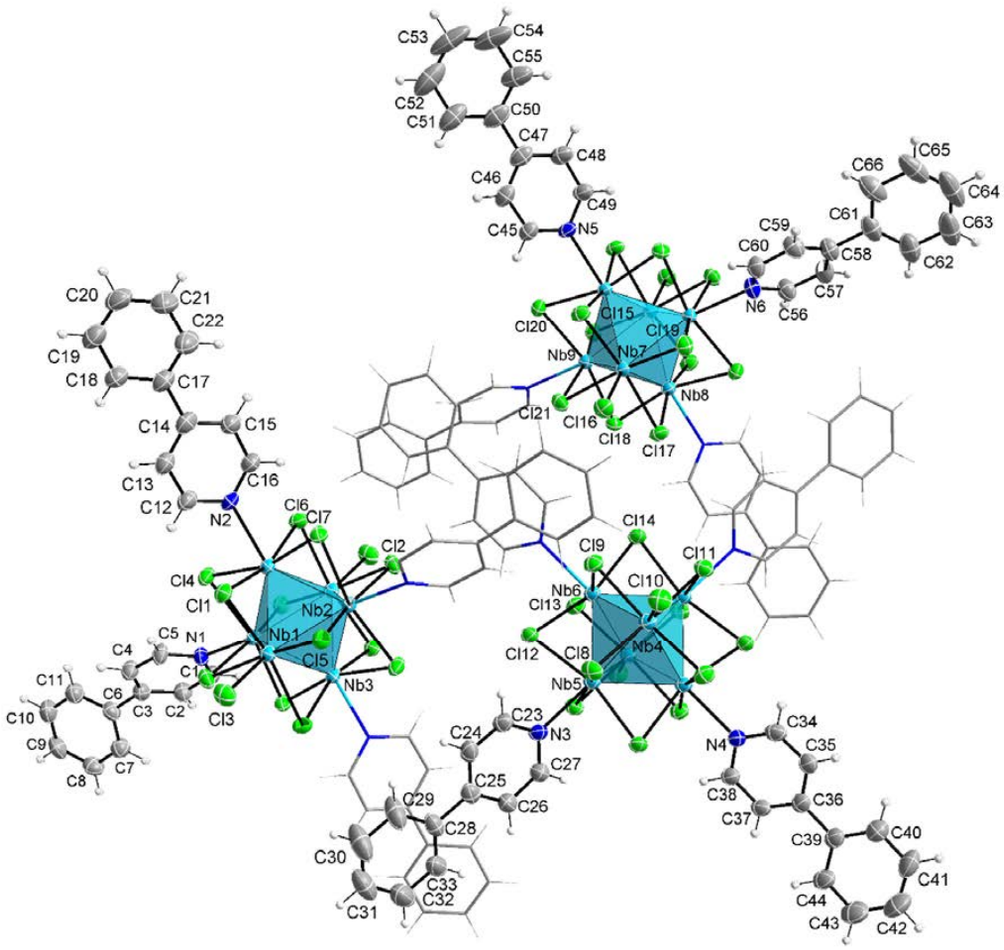


Abb. 350: Cluster-Einheit von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4] \cdot 6$ MeCN (Blöcke) (**40b**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Drei kristallografisch-unabhängige co-kristalline Acetonitril-Moleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Tab. 71: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4] \cdot 6$ MeCN (Blöcke) (**40b**)

Summenformel, Molmasse [g·mol^{-1}]	$C_{48}H_{42}Cl_{14}N_6Nb_6$, 1756.63
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.964, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	16.7841(7), 17.109(1), 19.016(1)
α, β, γ [°]	111.733(3), 108.969(3), 101.809(3)
V [Å^3], Z, 2Θ maximal [°]	4456.5(5), 3, 62.4
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	279456, 28518, 0.066
Parameter, GooF on F^2	1003, 1.21
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.039/0.069, 0.072/0.092
Wichtungsfaktor A/B	0.0138/15.8327
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.32, −1.04

5.4.42 $[Nb_6Cl_{14}(3,3'\text{-Bipyr})_4]$ (41)

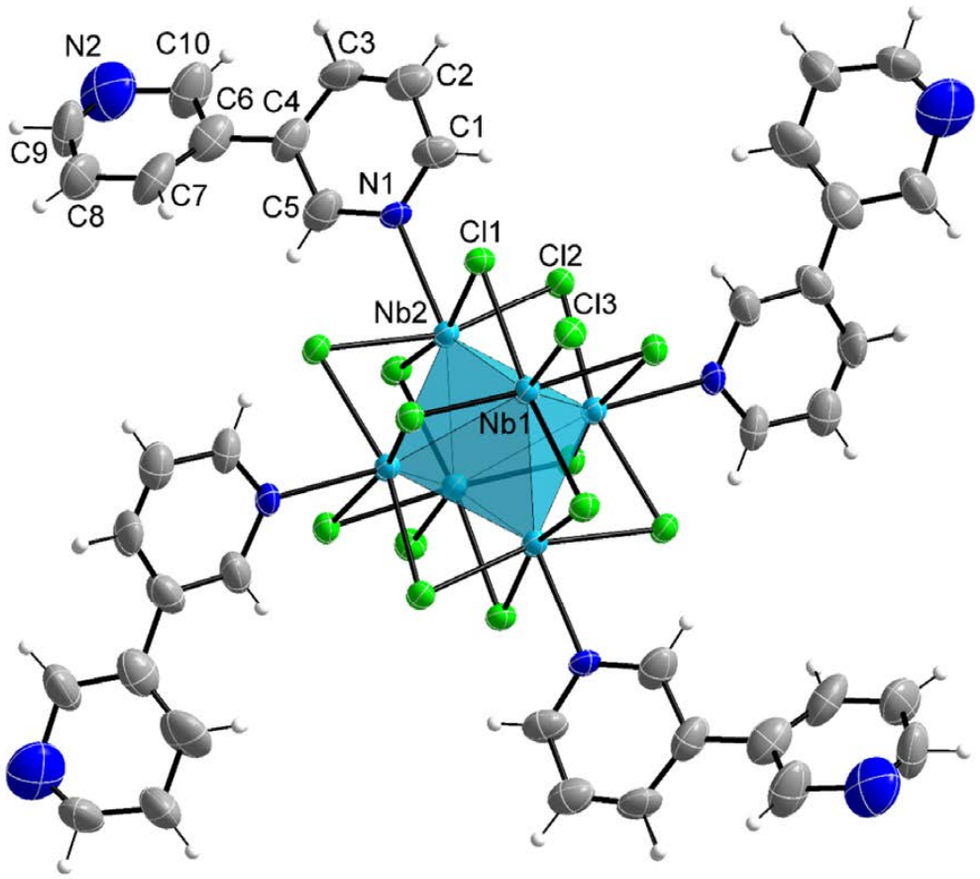


Abb. 351: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(3,3'\text{-Bipyr})_4]$ (**41**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 72: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(3,3'\text{-Bipyr})_4]$ (**41**)

Summenformel	$C_{40}H_{32}Cl_{14}N_8Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1678.49
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.216, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	tetragonal, *P*4/*mnc*, 128
a, *b*, *c* [Å]	13.8942(8), 13.8942(8), 13.0319(8)
α, *β*, *γ* [°]	90, 90, 90
V [Å^3], *Z*	2515.8(3), 2
2Θ maximal [°]	50.6
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	14516, 1199, 0.044
Parameter, GooF on F^2	128, 1.21
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.047/0.062, 0.092/0.104
Wichtungsfaktor A/B	0/29.481
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.09, −0.91

5.4.43 $[Nb_6Cl_{14}(4,4'Bipyr)_4] \cdot 2\ MeCN$ (42)

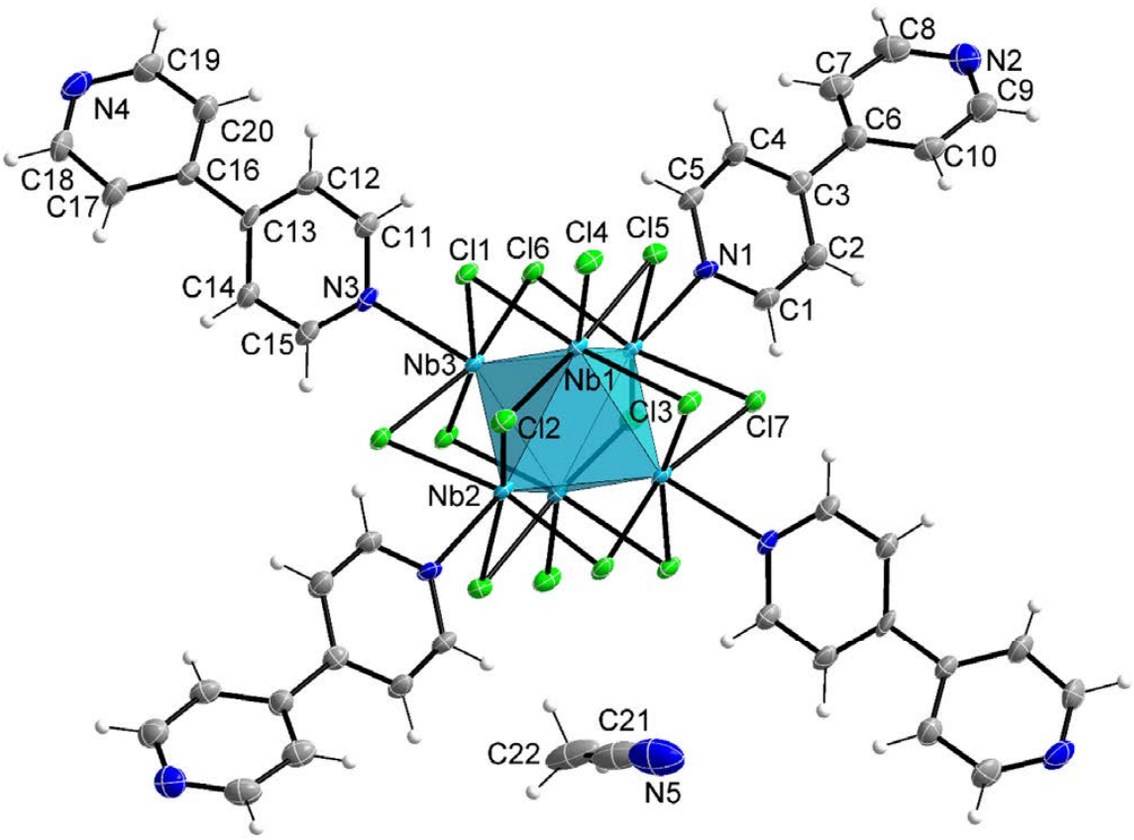


Abb. 352: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(4,4'\text{-Bipyr})_4] \cdot 2$ MeCN (**42**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 73: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(4,4'\text{-Bipyr})_4] \cdot 2$ MeCN (**42**)

Summenformel	$C_{44}H_{38}Cl_{14}N_{10}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1760.60
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.093, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.280(7), 10.641(7), 14.69(1)
α, β, γ [°]	83.34(2), 77.31(3), 82.41(2)
V [Å^3], Z	1397(2), 1
2Θ maximal [°]	56
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	19239, 6758, 0.052
Parameter, GooF on F^2	335, 1.15
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.056/0.094, 0.136/0.181
Wichtungsfaktor A/B	0.0755/12.7161
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	3.40, −1.98

5.4.44 $[Nb_6Cl_{14}(EDP)_4] \cdot 4$ MeCN (43)

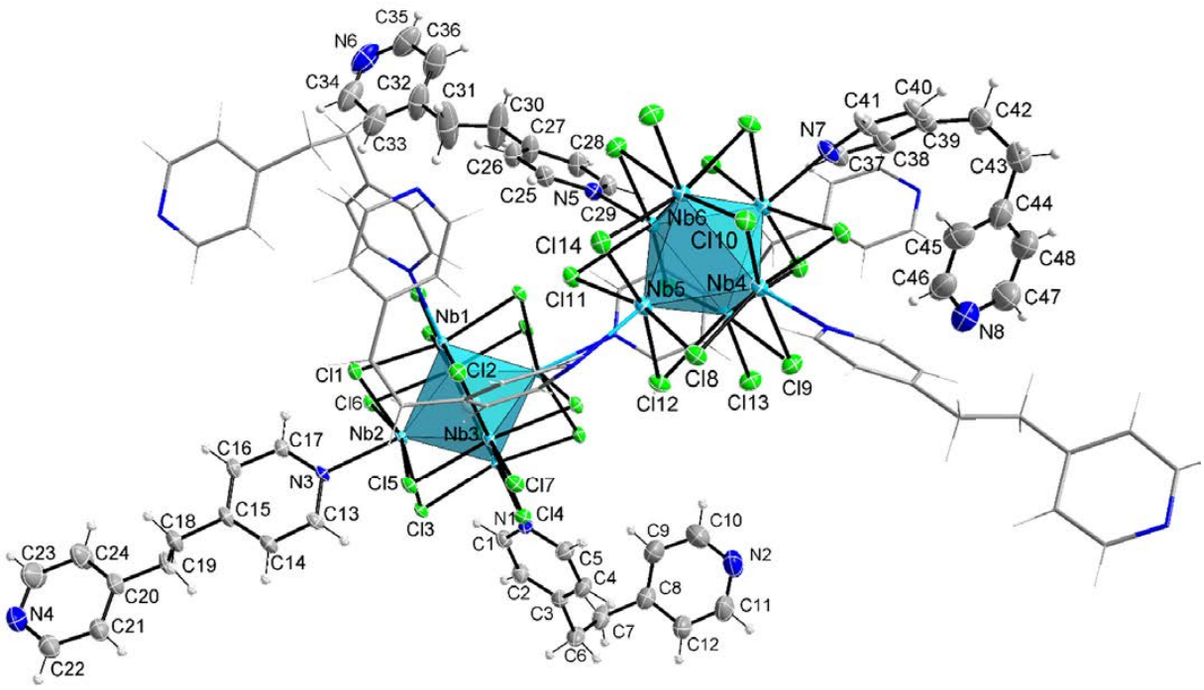


Abb. 353: Cluster-Einheit von $[Nb_6Cl_{14}(EDP)_4] \cdot 4$ MeCN (**43**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Zwei weitere co-kristalline Acetonitrile pro asymmetrischer Einheit sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tab. 74: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(EDP)_4] \cdot 4$ MeCN (**43**)

Summenformel	$C_{52}H_{54}Cl_{14}N_{10}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1872.81
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.915, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	11.452(2), 16.241(3), 18.388(3)
α, β, γ [°]	83.890(4), 72.774(4), 88.880(4)
V [Å^3], Z	3247.5(9), 2
2Θ maximal [°]	59.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	93747, 18107, 0.048
Parameter, GooF on F^2	741, 1.09
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.040/0.060, 0.099/0.114
Wichtungsfaktor A/B	0.0495/10.4874
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.65, −1.07

5.4.45 $[Nb_6Cl_{14}(TMDP)_4] \cdot 2\ MeCN$ (44)

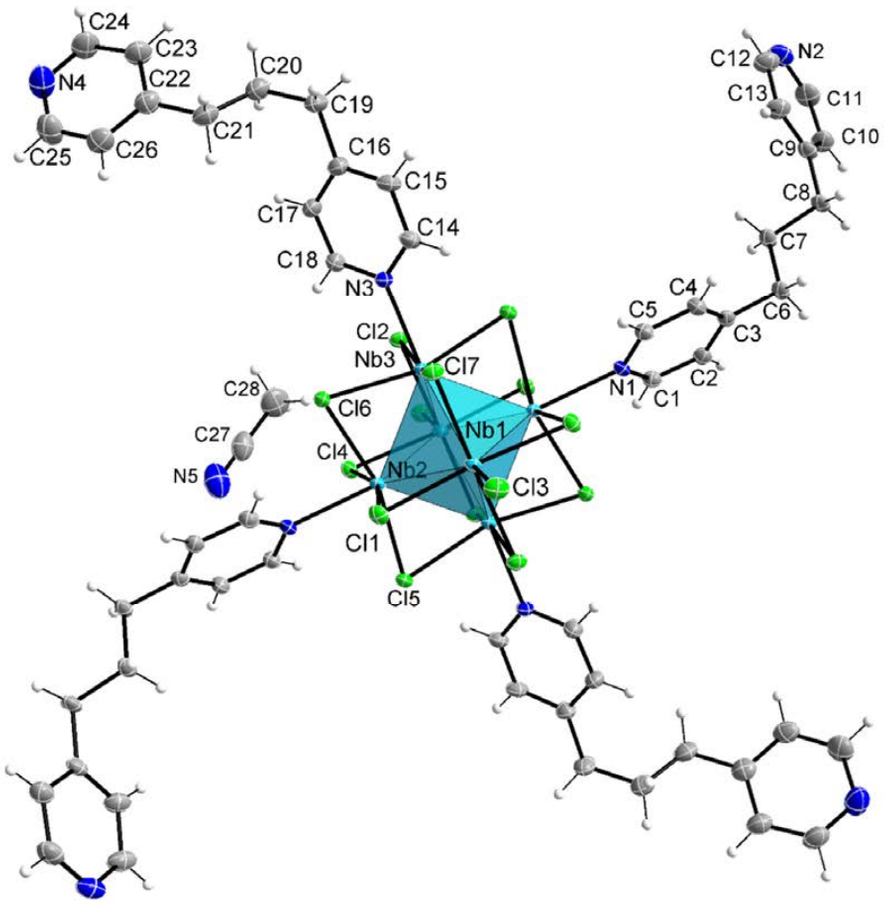


Abb. 354: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(TMDP)_4] \cdot 2$ MeCN (**44**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 75: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(TMDP)_4] \cdot 2$ MeCN (**44**)

Summenformel	$C_{56}H_{62}Cl_{14}N_{10}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1928.91
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.906, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.5665(4), 12.2551(5), 14.7057(6)
α, β, γ [°]	98.707(1), 97.770(1), 94.383(2)
V [Å^3], Z	1680.3(1), 1
2Θ maximal [°]	58.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	77166, 8990, 0.091
Parameter, GooF on F^2	389, 1.09
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.050/0.057, 0.128/0.141
Wichtungsfaktor A/B	0.0897/3.0752
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.71, −2.37

5.4.46 $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-Chi})_4] \cdot 0.71\ MeCN \cdot Tol$ (45)

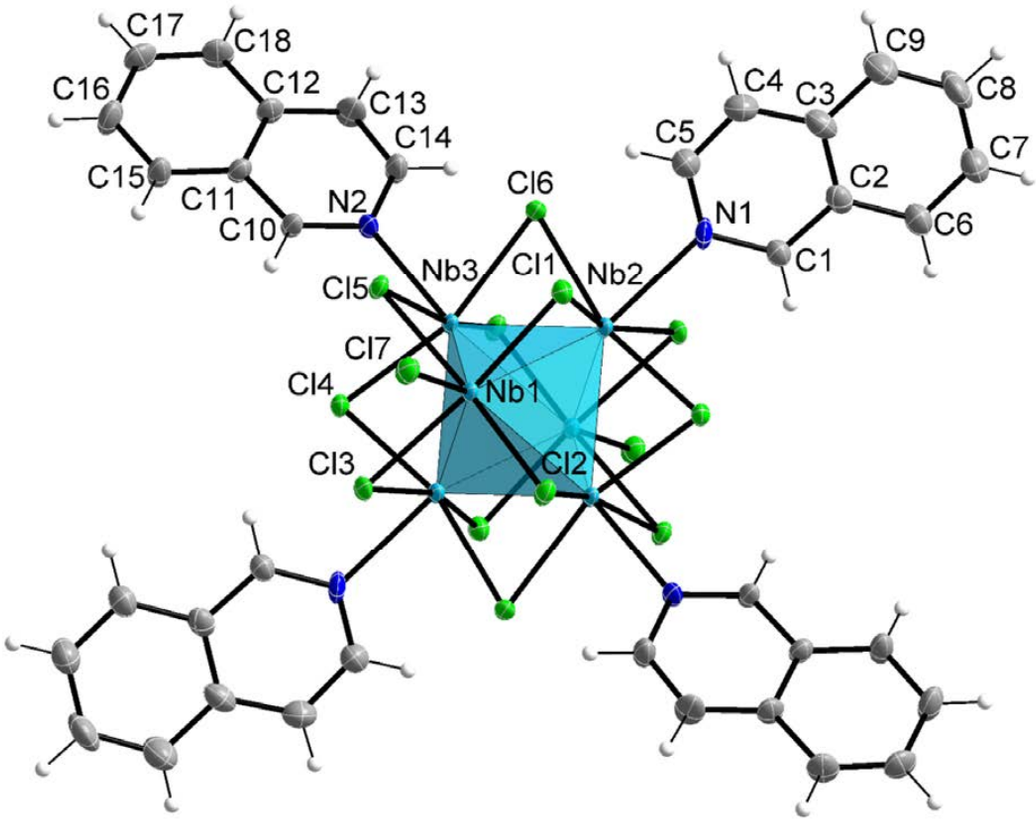


Abb. 355: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-Chi})_4] \cdot 0.71\ MeCN \cdot Tol$ (**45**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Zusätzlich befinden sich zwei kristallografisch-unabhängige Acetonitrile in der asymmetrischen Einheit mit einer Gesamtbesetzung von 0.71 Molekülen pro Cluster-Einheit und zwei kristallografisch-unabhängige Toluole mit einer Gesamtbesetzung von einem Molekül pro Cluster-Einheit. Alle co-kristallinen Moleküle sind aus Gründen der besseren Übersicht weggelassen.

Tab. 76: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-Chi})_4] \cdot 0.71\ MeCN \cdot Tol$ (**45**)

Summenformel	$C_{44.58}H_{37.64}Cl_{14}N_{4.71}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1693.11
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.023, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.2719(6), 12.2312(10), 12.7655(10)
α, β, γ [°]	104.806(3), 96.313(2), 90.823(2)
V [Å^3], Z	1389.8(2), 1
2Θ maximal [°]	55
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	45412, 6372, 0.067
Parameter, GooF on F^2	313, 0.82
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.035/0.063, 0.087/0.112
Wichtungsfaktor A/B	0.0708/9.8539
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.11, −0.78

5.4.47 $[Nb_6Cl_{14}(s\text{-Nic})_4] \cdot 1.23\ MeCN$ (46)

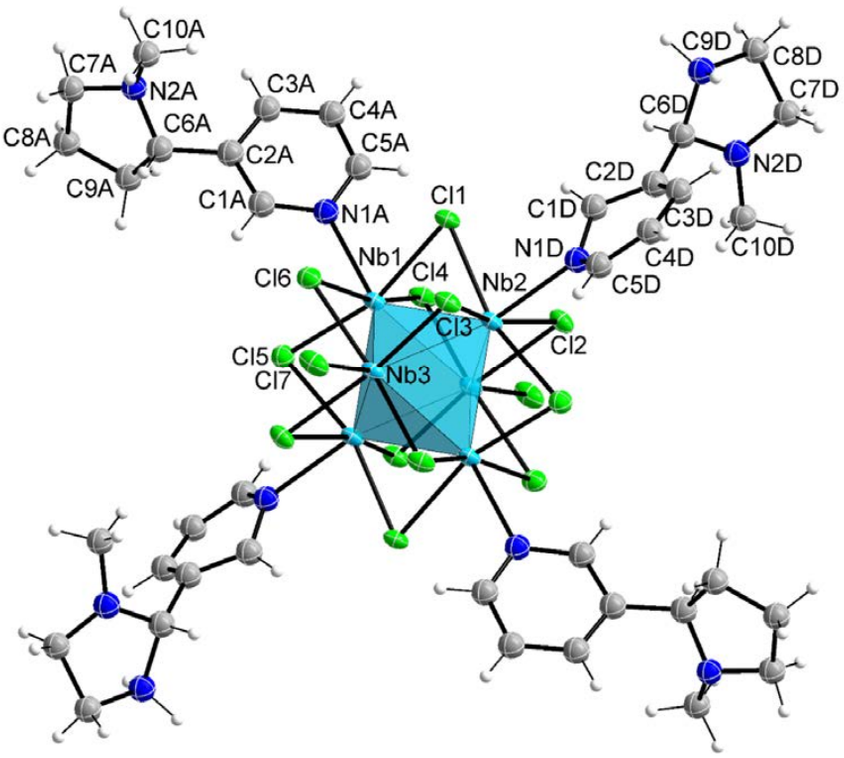


Abb. 356: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(s\text{-Nic})_4] \cdot 1.23$ MeCN (**46**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die s-Nicotin-Liganden am Nb1 und Nb2 liegen in zwei kristallografischen Lagen, von denen nur die Hauptlage abgebildet ist. Zusätzlich liegt die N-methylpyrrolidin-Gruppe am C2D in drei verschiedenen kristallografischen Lagen vor. Außerdem liegen bei der kristallografischen Hauptlage zwei co-kristalline Acetonitrile mit einer Gesamtbesetzung von 1.23 Molekülen pro Cluster-Einheit vor. Diese sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Verfeinerung in der chiralen Raumgruppe *R*3 war nicht erfolgreich.

Tab. 77: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(s\text{-Nic})_4] \cdot 1.23$ MeCN (**46**)

Summenformel	$C_{42.4}H_{59.54}Cl_{14}N_{9.23}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1752.33
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	trigonal, $R\bar{3}$, 148
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	1.742, 123
a, *b*, *c* [Å]	42.660(2), 42.660(2), 9.5401(5)
α, *β*, *γ* [°]	90, 90, 120
V [Å^3], *Z*	15036(2), 9
2Θ maximal [°]	60.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	18954, 9741, 0.025
Parameter, GooF on F^2	235, 1.09
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.063/0.083, 0.152/0.169
Wichtungsfaktor A/B	0.0446/595.1025
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.86, −1.92

5.4.48 $[Nb_6Cl_{14}(DMNA)_4] \cdot 2.28\ MeCN$ (47)

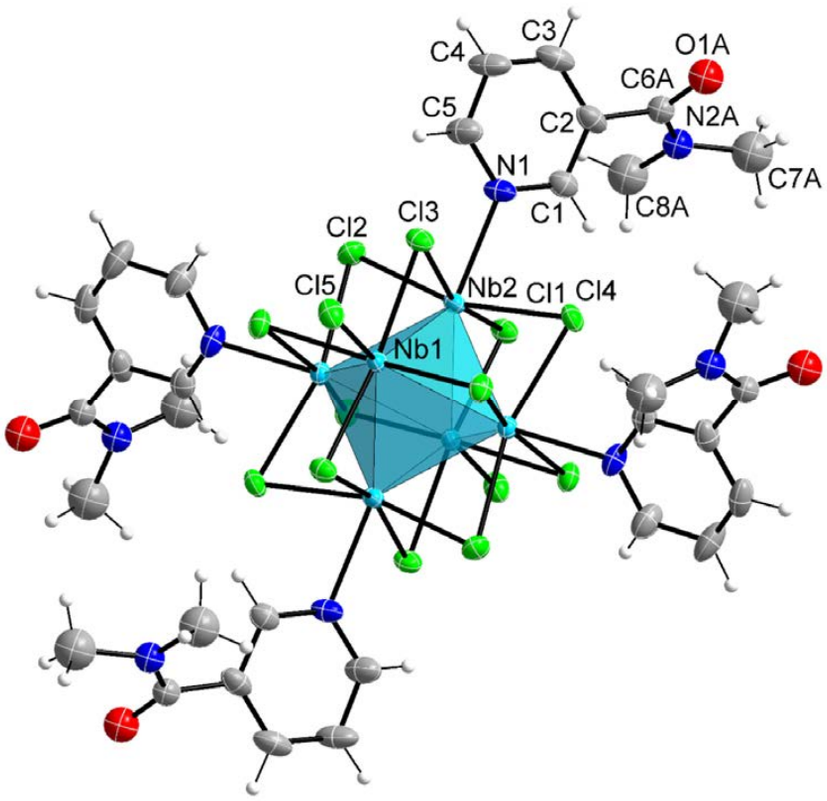


Abb. 357: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(DMNA)_4] \cdot 2.28$ MeCN (**47**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Dimethylformamid-Gruppe am C2 liegt in zwei verschiedenen kristallografischen Lagen vor, von denen nur eine abgebildet ist. Zwei kristallografisch-unabhängige Acetonitrile mit einer Gesamtbesetzung von 2.28 Molekülen pro Cluster-Einheit liegen auf Inversionszentren und sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet worden.

Tab. 78: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(DMNA)_4] \cdot 2.28$ MeCN (**47**)

Summenformel	$C_{36.56}H_{46.84}Cl_{14}N_{10.28}Nb_6O_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1748.02
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.712, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	tetragonal, $P4_2/ncm$, 138
a, b, c [Å]	22.5415(6), 22.5415(6), 13.3456(5)
α, β, γ [°]	90, 90, 90
V [Å^3], Z	6781.2(4), 4
2Θ maximal [°]	65
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	25867, 6128, 0.058
Parameter, GooF on F^2	177, 1.03
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.039/0.070, 0.084/0.094
Wichtungsfaktor A/B	0.0317/18.9484
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.19, −0.65

5.4.49 $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}Ald)_4] \cdot Pyz$ (48)

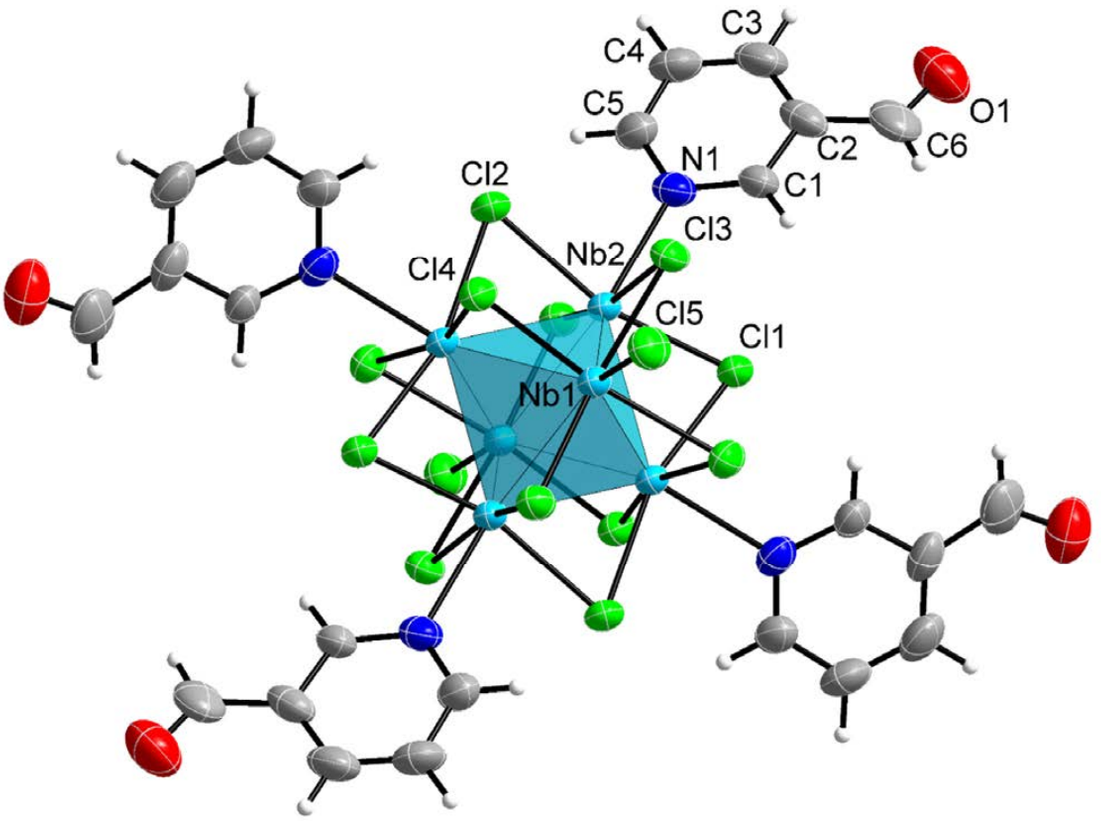


Abb. 358: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}Ald)_4] \cdot Pyz$ (**48**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Ein co-kristallines Pyrazin liegt auf einem Inversionszentrum und ist zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

Tab. 79: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}Ald)_4] \cdot Pyz$ (**48**)

Summenformel	$C_{28}H_{24}Cl_{14}N_6Nb_6O_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1562.29
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.384, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, *C*2/*m*, 12
a, *b*, *c* [Å]	15.301(2), 20.230(3), 8.421(1)
α, *β*, *γ* [°]	90, 123.391, 90
V [Å^3], *Z*	2176.3(5), 2
2Θ maximal [°]	60.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	23344, 2901, 0.131
Parameter, GooF on F^2	137, 0.78
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.052/0.096, 0.127/0.153
Wichtungsfaktor A/B	0.2131/1.0027
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.06, −0.98

5.4.50 $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}CN)_{2.9}(MeCN)_{1.1}] \cdot 1.44\ MeCN$ (49)

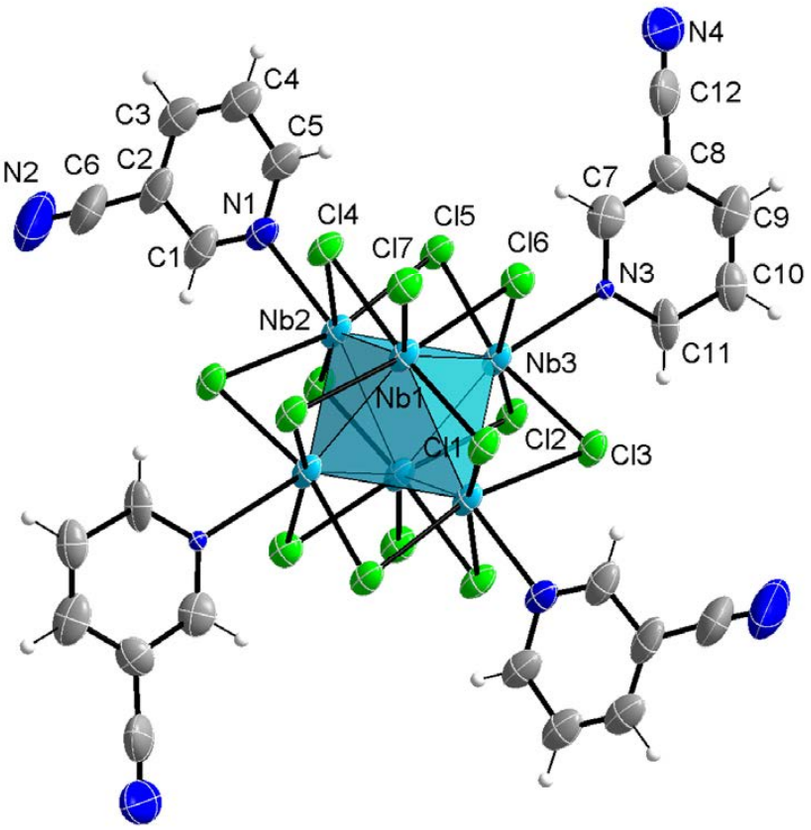


Abb. 359: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}CN)_{2.9}(MeCN)_{1.1}] \cdot 1.44\ MeCN$ (**49**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Ligandenposition am N3 ist mischbesetzt durch Pyr-4-CN und MeCN im Verhältnis 9/11, es ist nur der Pyr-4-CN-Ligand abgebildet. Aufgrund der Mischbesetzung wurde das Donor-N nicht anisotrop verfeinert. Zwei weitere MeCN-Moleküle mit einer Gesamtbesetzung von 1.44 Molekülen pro Cluster-Einheit sind co-kristallin und sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet worden.

Tab. 80: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}CN)_{2.9}(MeCN)_{1.1}] \cdot 1.44\ MeCN$ (**49**)

Summenformel	$C_{24.49}H_{22.18}Cl_{14}N_{9.34}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1501.03
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.103, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/c$, 14 (Stellung 1)
a, b, c [Å]	11.560(2), 19.748(4), 10.443(2)
α, β, γ [°]	90, 95.997(5), 90
V [Å^3], Z	2371.0(7), 2
2Θ maximal [°]	50
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	115485, 4183, 0.071
Parameter, GooF on F^2	282, 1.26
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.040/0.061, 0.080/0.098
Wichtungsfaktor A/B	0.013/18.438
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.78, −0.75

5.4.51 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-F-Pyr})_4] \cdot 1.51\ CH_2Cl_2$ (50)

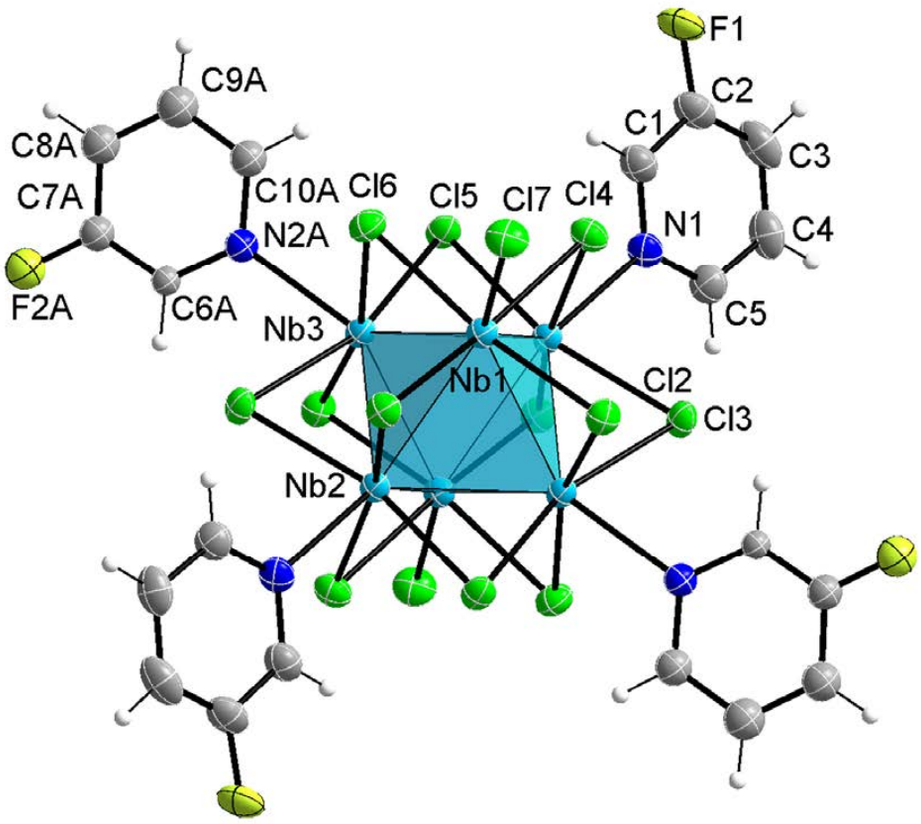


Abb. 360: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-F-Pyr})_4] \cdot 1.51\ CH_2Cl_2$ (**50**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der 3-F-Pyridin-Ligand am Nb3 liegt in zwei kristallografischen Lagen mit einem Besetzungsverhältnis von 60/40 vor, wurde nur isotrop verfeinert und es ist nur die Hauptlage abgebildet. Ein co-kristallines Dichlormethan ist zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

Tab. 81: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-F-Pyr})_4] \cdot 1.51\ CH_2Cl_2$ (**50**)

Summenformel	$C_{21.51}H_{19.02}Cl_{17.02}F_4N_4Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1570.37
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.316, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.247(3), 11.232(3), 11.757(2)
α, β, γ [°]	74.020(9), 76.06(1), 77.98(1)
V [Å^3], Z	1126.0(5), 1
2Θ maximal [°]	62.6
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	63347, 8160, 0.053
Parameter, GooF on F^2	240, 1.05
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.0370.062, 0.083/0.091
Wichtungsfaktor A/B	0.03620/3.4134
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.92, −1.48

5.4.52 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Cl-Pyr})_4] \cdot 3\text{-Cl-Pyr}$ (51)

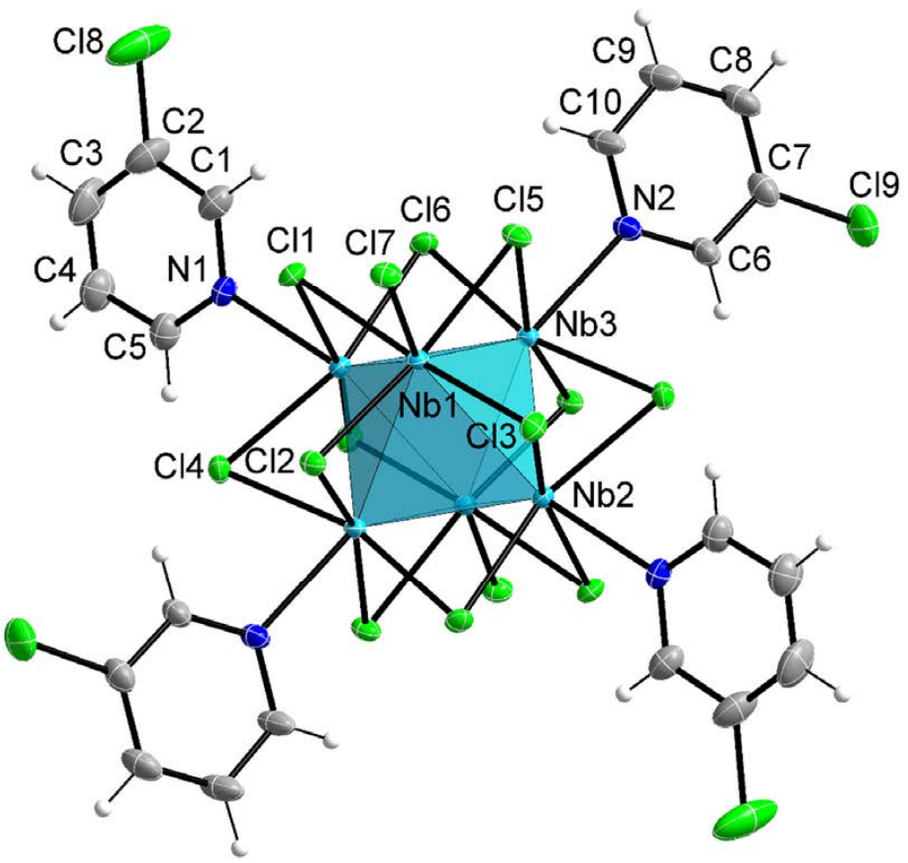


Abb. 361: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Cl-Pyr})_4] \cdot 3\text{-Cl-Pyr}$ (**51**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Ein co-kristallines 3-Chlorpyridin liegt auf einem Inversionszentrum und ist zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

Tab. 82: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Cl-Pyr})_4] \cdot 3\text{-Cl-Pyr}$ (**51**)

Summenformel	$C_{25}H_{20}Cl_{19}N_5Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1621.47
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.285, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	8.968(2), 11.690(4), 11.872(4)
α, β, γ [°]	103.187(17), 99.496(10), 97.021(11)
V [Å^3], Z	1178.4(6), 1
2Θ maximal [°]	65.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	49686, 8575, 0.022
Parameter, GooF on F^2	260, 1.01
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.038/0.042, 0.113/0.118
Wichtungsfaktor A/B	0.0712/5.44
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.06, −0.98

5.4.53 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Br-Pyr})_4] \cdot 1.49$ MeCN (52)

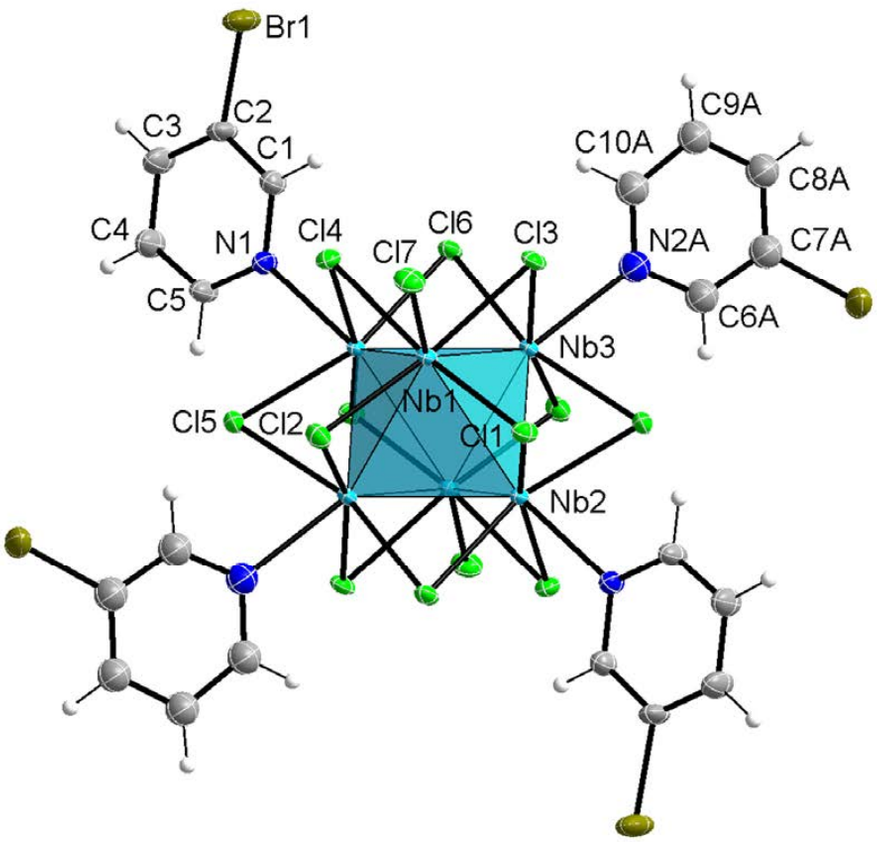


Abb. 362: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Br-Pyr})_4] \cdot 1.49$ MeCN (**52**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der 3-Br-Pyr-Ligand am Nb3 ist auf zwei Lagen fehlgeordnet, wovon nur die Hauptlage abgebildet ist. Zwei weitere co-kristalline MeCN-Moleküle mit einer Gesamtbesetzung von 1.49 Molekülen pro Cluster-Einheit sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt worden.

Tab. 83: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Br-Pyr})_4] \cdot 1.49$ MeCN (**52**)

Summenformel	$C_{22.97}H_{20.46}Br_4Cl_{14}N_{5.49}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1746.80
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.345, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.7179(7), 10.8888(8), 13.067(1)
α, β, γ [°]	66.235(2), 80.695(2), 79.046(2)
V [Å^3], Z	1236.8(2), 1
2Θ maximal [°]	60
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	54989, 7213, 0.053
Parameter, GooF on F^2	244, 1.05
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.039/0.058, 0.102/0.112
Wichtungsfaktor A/B	0.0498/7.4182
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	2.44, −2.10

5.4.54 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-I-Pyr})_4] \cdot 2.97\ CH_2Cl_2$ (53)

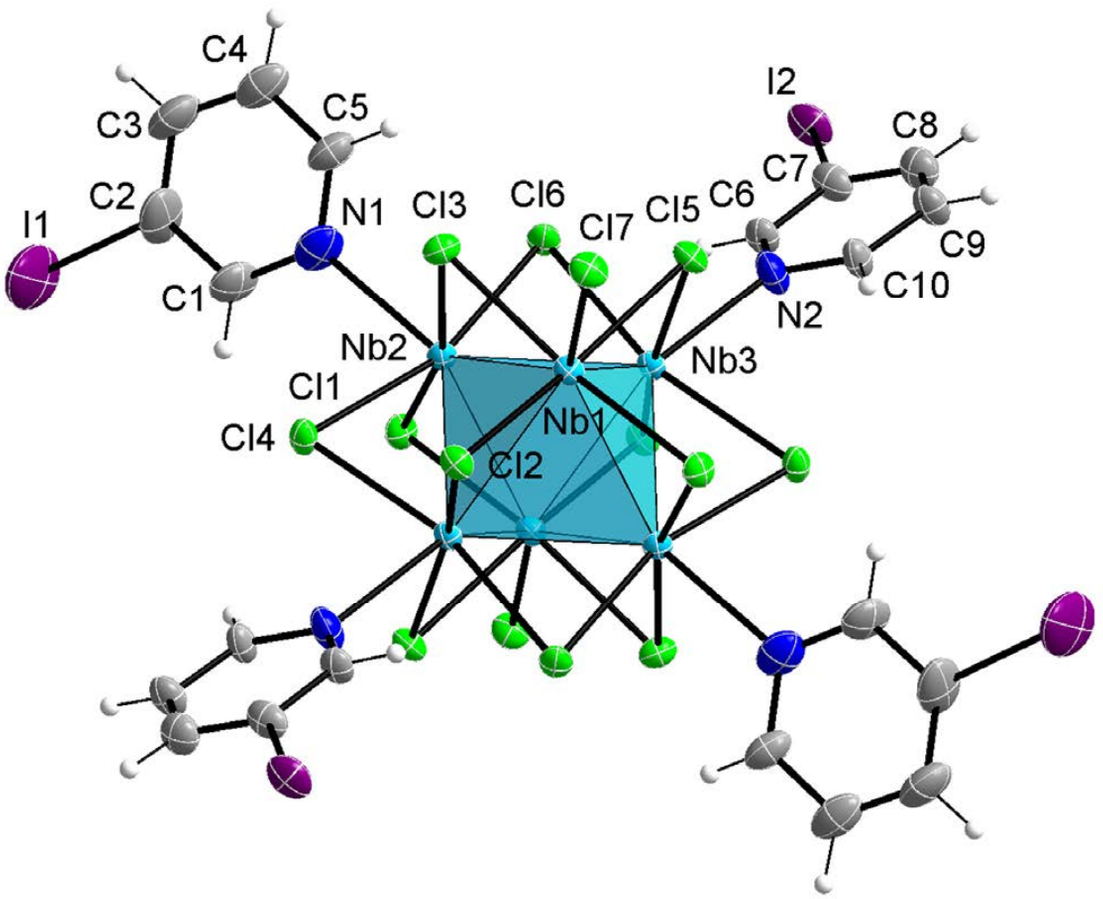


Abb. 363: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-I-Pyr})_4] \cdot 2.97\ CH_2Cl_2$ (**53**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Es liegen zwei kristallografisch unabhängige Niobcluster-Einheiten in der asymmetrischen Einheit vor, von denen nur eine dargestellt ist. Außerdem wurden die co-kristallinen Dichlormethan-Moleküle zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Tab. 84: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-I-Pyr})_4] \cdot 2.97\ CH_2Cl_2$ (**53**)

Summenformel	$C_{23.06}H_{22.1}Cl_{19.94}I_4N_4Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	2127.26
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.379, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	13.022(2), 13.216(2), 17.268(4)
α, β, γ [°]	91.07(1), 90.70(1), 91.929(7)
V [Å^3], Z	2969(1), 2
2Θ maximal [°]	61
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	122402, 18158, 0.048
Parameter, GooF on F^2	508, 1.15
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2)$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.093/0.113, 0.242/0.253
Wichtungsfaktor A/B	4.59, −4.76
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.039/221.35

5.4.55 $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2$ MeCN (54)

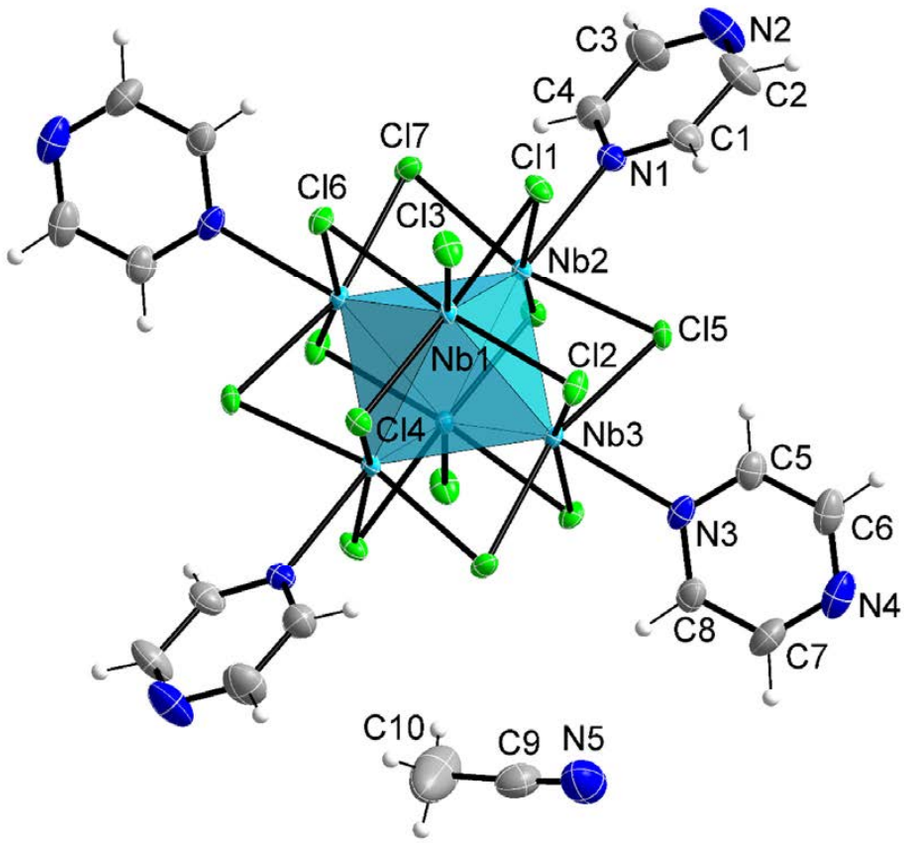


Abb. 364: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2$ MeCN (**54**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Das co-kristalline Acetonitril liegt in zwei kristallografischen Lagen vor, von denen nur eine abgebildet ist.

Tab. 85: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2$ MeCN (**54**)

Summenformel	$C_{20}H_{22}Cl_{14}N_{10}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1456.23
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.365, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	8.5627(6), 10.2813(7), 12.1262(8)
α, β, γ [°]	86.051(2), 75.732(2), 81.406(2)
V [Å^3], Z	1022.4(1), 1
2Θ maximal [°]	57.4
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	43310, 5317, 0.049
Parameter, GooF on F^2	248, 1.01
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.024/0.034, 0.044/0.047
Wichtungsfaktor A/B	0.0161/1.5183
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.88, −0.57

5.4.56 $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ AsPh_3$ (55)

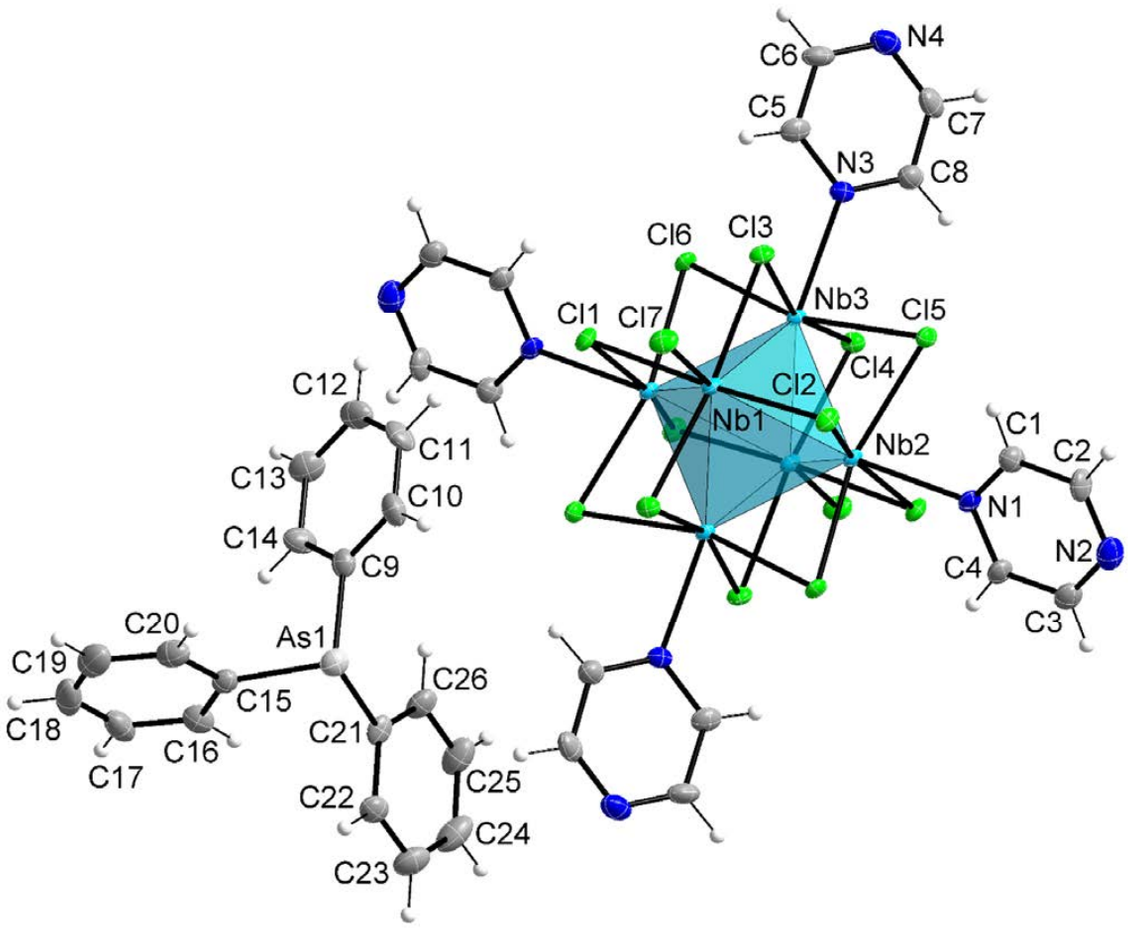


Abb. 365: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ AsPh_3$ (**55**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 86: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ AsPh_3$ (**55**)

Summenformel	$C_{52}H_{46}As_2Cl_{14}N_8Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1986.56
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.029, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.258 (2), 13.124 (2), 13.484 (3)
α, β, γ [°]	87.529(8), 86.839(9), 84.051(9)
V [Å^3], Z	1625.8(5), 1
2Θ maximal [°]	56.6
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	29198, 7999, 0.06
Parameter, GooF on F^2	370, 1.03
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.044/0.077, 0.098/0.112
Wichtungsfaktor A/B	0.0541/2.4691
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.18, −1.30

5.4.57 $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ Chi$ (56)

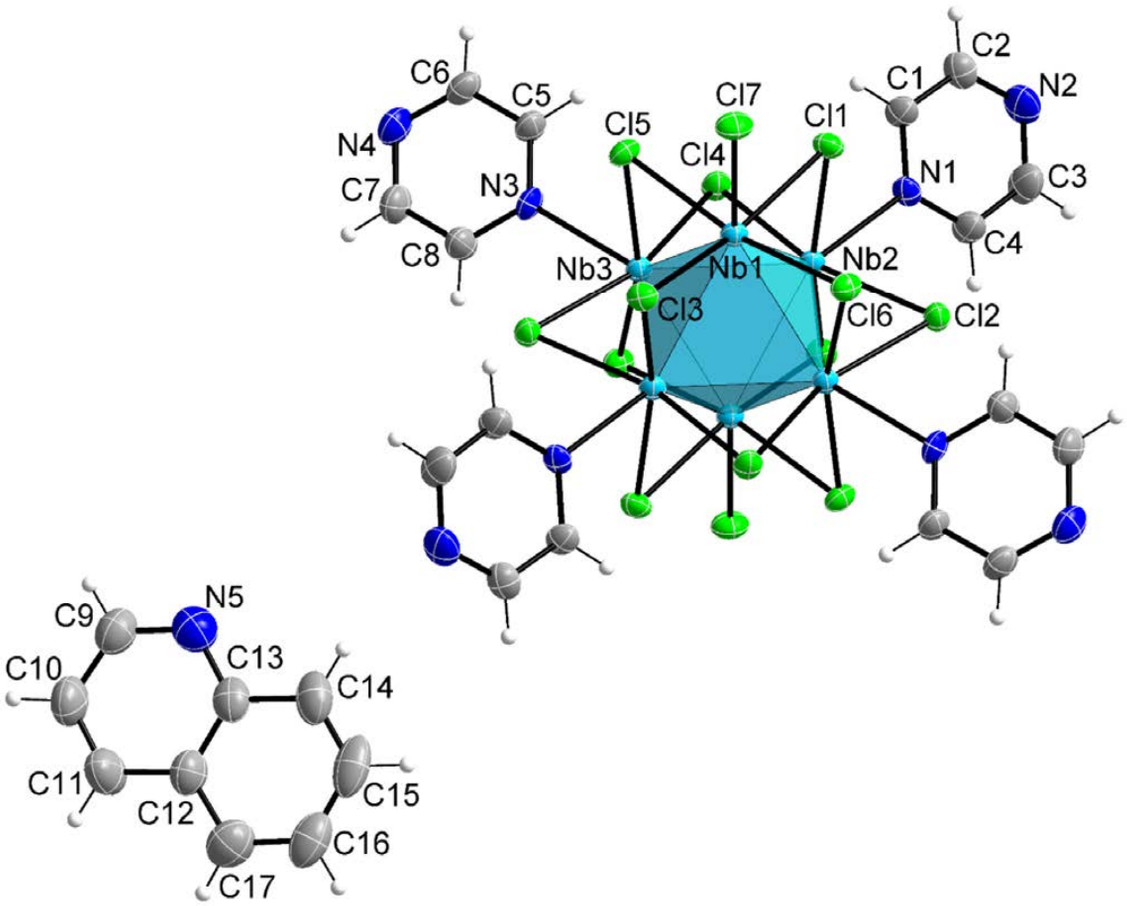


Abb. 366: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2$ Chi (**56**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 87: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2$ Chi (**56**)

Summenformel	$C_{34}H_{30}Cl_{14}N_{10}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1632.44
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.192, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/c$, 14 (Stellung 1)
a, b, c [Å]	14.1957(6), 14.0883(6), 12.6408(7)
α, β, γ [°]	90, 101.946(2), 90
V [Å^3], Z	2473.3(2), 2
2Θ maximal [°]	65
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	54411, 8923, 0.05
Parameter, GooF on F^2	289, 1.19
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.050/0.078, 0.095/0.119
Wichtungsfaktor A/B	0/27.3578
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.89, −1.92

5.4.58 $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot Pyz$ (57)

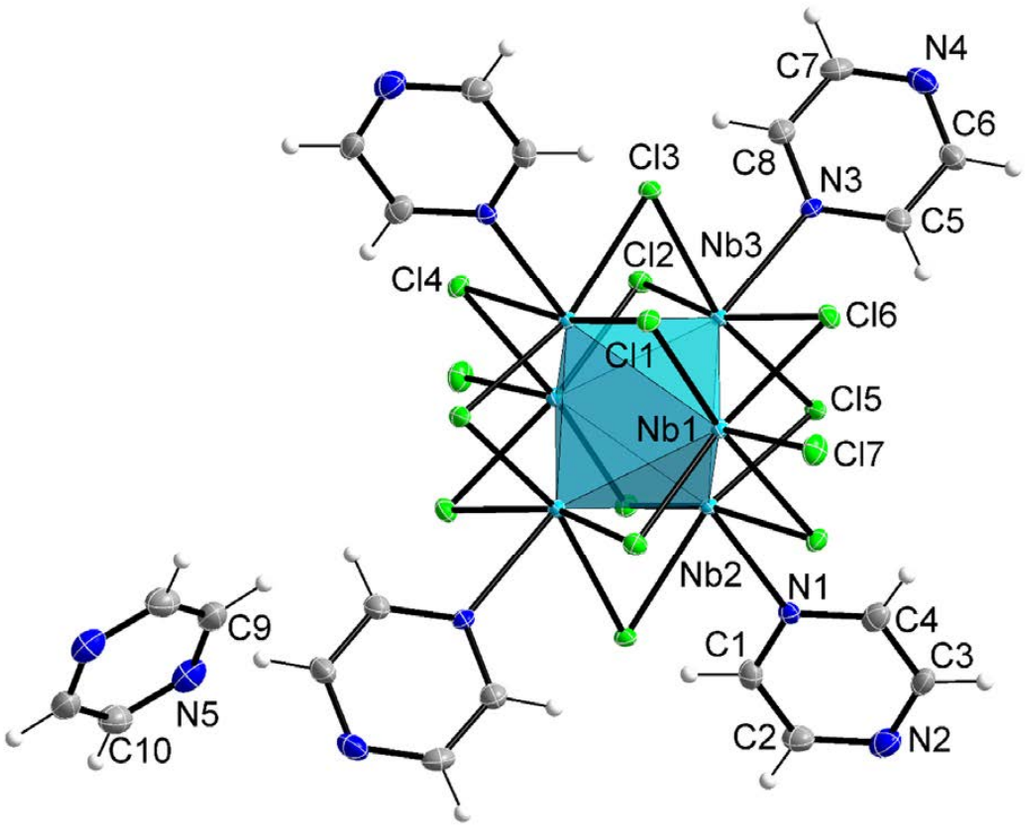


Abb. 367: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot Pyz$ (**57**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Das co-kristalline Pyrazin-Molekül liegt auf einem Symmetriezentrum.

Tab. 88: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot Pyz$ (**57**)

Summenformel	$C_{20}H_{20}Cl_{14}N_{10}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1454.22
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.444, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.002(2), 9.911(3), 11.601 (2)
α, β, γ [°]	73.225(1), 86.211(1), 86.658(1)
V [Å^3], Z	987.9(4), 1
2Θ maximal [°]	50
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	40251, 3482, 0.067
Parameter, GooF on F^2	226, 1.08
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.023/0.036, 0.037/0.041
Wichtungsfaktor A/B	0/2.0768
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.54, −0.51

5.4.59 $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_{2.7}(MeCN)_{1.7}] \cdot 2\ MeCN$ (58)

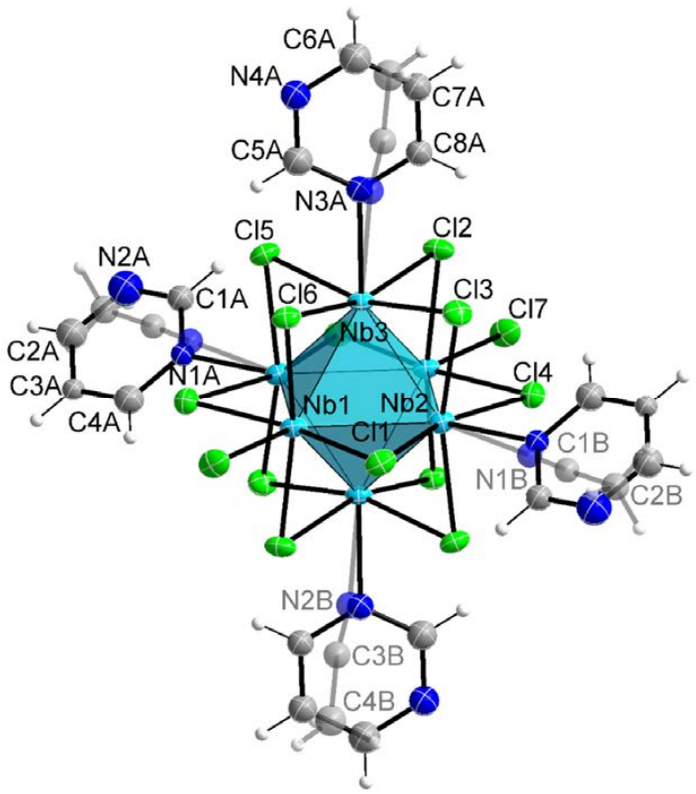


Abb. 368: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_{2.7}(MeCN)_{1.7}] \cdot 2\ MeCN$ (**58**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Vier exo-Positionen sind mischbesetzt durch Pyrimidin (Front-Ellipse-Darstellung) und Acetonitril (verblasste Solid-Ellipse-Ansicht). Die Positionen am N1 sind im Verhältnis 50/50 besetzt, die zweite Position wurde auf eine Besetzung von 77.7 % Pyrimidin verfeinert. Außerdem befindet sich in der asymmetrischen Einheit ein co-kristallines Acetonitril, welches in zwei kristallografischen Lagen vorliegt und der besseren Übersicht halber nicht abgebildet wurde.

Tab. 89: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_{2.7}(MeCN)_{1.7}] \cdot 2\ MeCN$ (**58**)

Summenformel	$C_{17.11}H_{20.55}Cl_{14}N_{8.55}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1399.73
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.313, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/c$, 14 (Stellung 1)
a, b, c [Å]	10.6801(10), 18.1858(2), 10.8501(11)
α, β, γ [°]	90, 107.528(3), 90
V [Å^3], Z	2009.5(3), 2
2Θ maximal [°]	50
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	20686, 3529, 0.105
Parameter, GooF on F^2	170, 1.03
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.045/0.084, 0.079/0.094
Wichtungsfaktor A/B	0.0151/22.3789
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.15, −0.96

5.4.60 $[Nb_6Cl_{14}(Pdz)_4] \cdot 2.5\ MeCN$ (59)

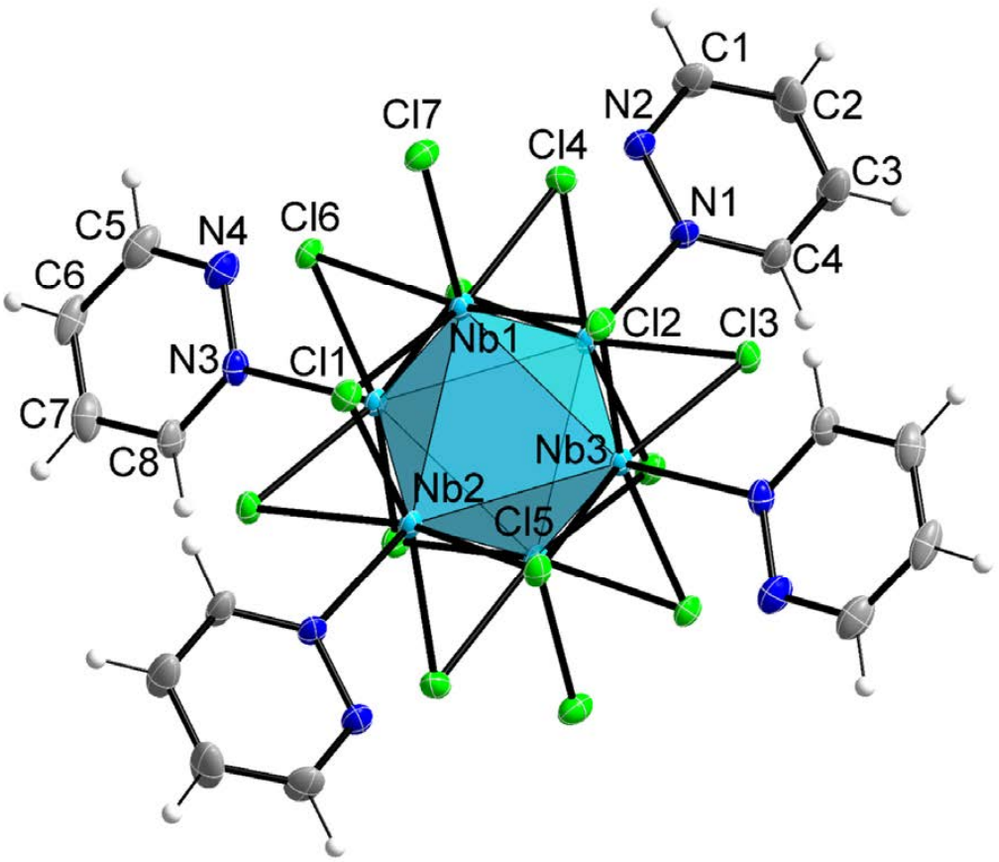


Abb. 369: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Pdz)_4] \cdot 2.5$ MeCN (**59**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die acht co-kristallinen Acetonitril-Moleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Außerdem liegen drei kristallografisch-unabhängige Acetonitrile mit einer Gesamtbesetzung von 2.5 Molekülen pro Cluster-Einheit vor, die nicht abgebildet sind.

Tab. 90: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Pdz)_4] \cdot 2.5$ MeCN (**59**)

Summenformel	$C_{21}H_{23.50}Cl_{14}N_{10.50}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1476.76
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.251, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.559(8), 10.621(9), 11.82(1)
α, β, γ [°]	67.74(2), 84.81(2), 79.02(2)
V [Å^3], Z	1090(2), 1
2Θ maximal [°]	59.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	18381, 6216, 0.056
Parameter, GooF on F^2	240, 1.02
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.042/0.072, 0.099/0.113
Wichtungsfaktor A/B	0.059
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.80, −1.37

5.4.61 $[Nb_6Cl_{14}(HIm)_4] \cdot 2\ MeCN$ (60)

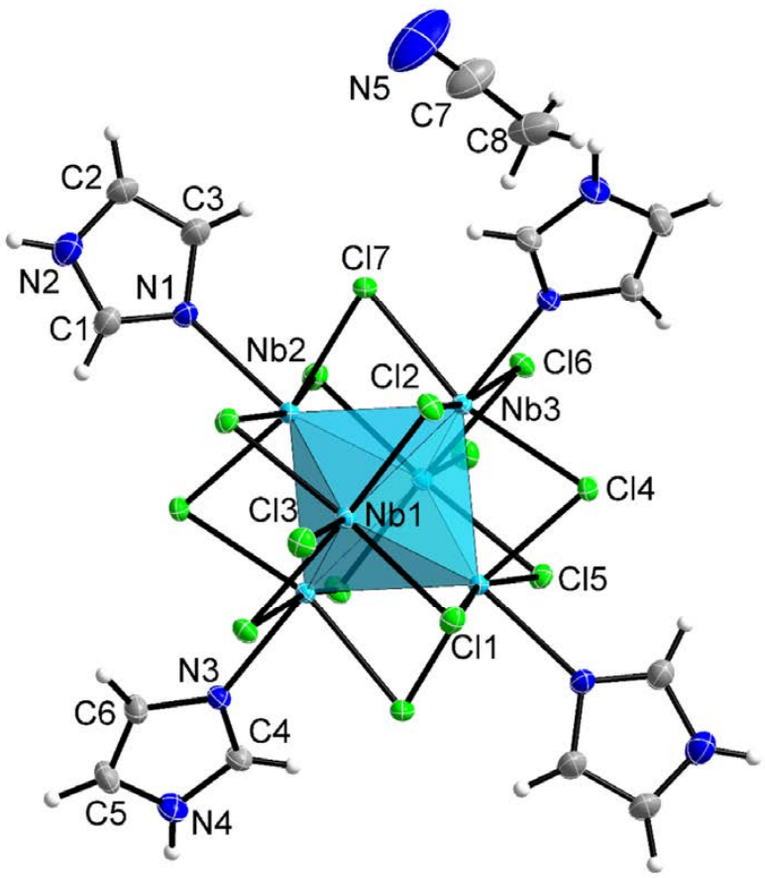


Abb. 370: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(HIm)_4] \cdot 2$ MeCN (**60**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 91: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(HIm)_4] \cdot 2$ MeCN (**60**)

Summenformel	$C_{16}H_{22}Cl_{14}N_{10}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1408.19
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.348, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/c$, 14 (Stellung 1)
a, b, c [Å]	11.0324(3), 12.3587(3), 14.7752(4)
α, β, γ [°]	90, 98.562(1), 90
V [Å^3], Z	1992.09(9), 2
2Θ maximal [°]	60.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	33805, 5831, 0.050
Parameter, GooF on F^2	211, 1.07
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.026/0.040, 0.047/0.055
Wichtungsfaktor A/B	0.0064/3.7842
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.65, −0.61

5.4.62 $[Nb_6Cl_{14}(2\text{-Me-Im})_{3.6}(MeCN)_{0.4}] \cdot 2\ MeCN$ (61)

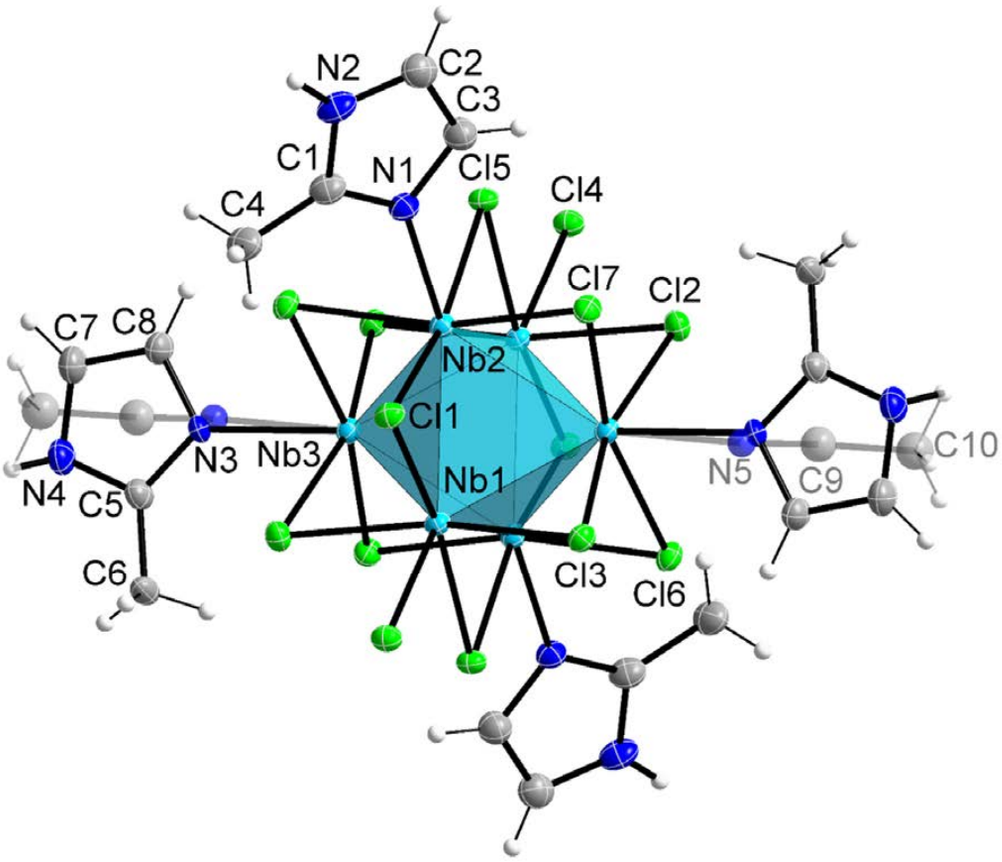


Abb. 371: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(2\text{-Me-Im})_{3.6}(MeCN)_{0.4}] \cdot 2\ MeCN$ (**61**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Ligandenpositionen am Nb3 sind durch 2-Methyl-Imidazol (Front-Ellipse-Darstellung) und Acetonitril (verblasste Solid-Ellipse-Ansicht) im Verhältnis 80/20 mischbesetzt (fixiert). Außerdem befinden sich zwei kristallografisch-unabhängige Acetonitrile mit der Gesamtbesetzung von einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind diese nicht abgebildet.

Tab. 92: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(2\text{-Me-Im})_{3.6}(MeCN)_{0.4}] \cdot 2\ MeCN$ (**61**)

Summenformel	$C_{19.20}H_{27.20}Cl_{14}N_{9.60}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1446.26
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.261, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	orthorhombisch, *Pbca*, 61
a, *b*, *c* [Å]	18.0049(15), 11.227(1), 21.0168(19)
α, *β*, *γ* [°]	90, 90, 90
V [Å^3], *Z*	4248.4(6), 4
2Θ maximal [°]	65.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	210630, 7686, 0.047
Parameter, GooF on F^2	237, 1.85
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.039/0.044, 0.195/0.205
Wichtungsfaktor A/B	0.0395/23.8886
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.83, −1.35

5.4.63 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Im})_4] \cdot 2\ MeCN$ (62)

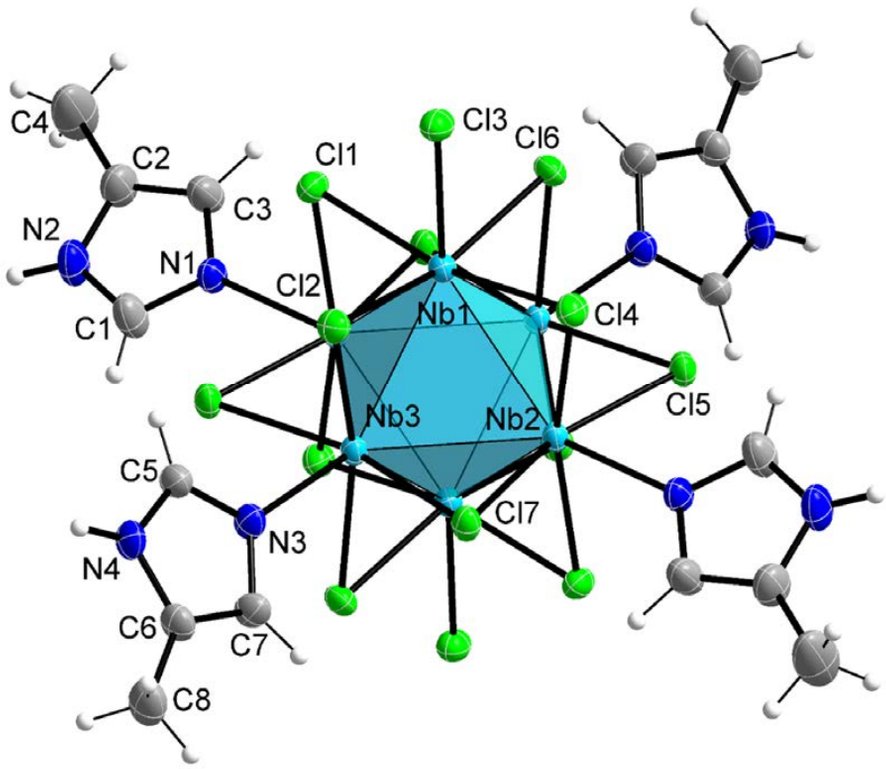


Abb. 372: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Im})_4] \cdot 2$ MeCN (**62**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Das co-kristalline Acetonitril der asymmetrischen Einheit liegt in zwei kristallografischen Lagen vor und ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tab. 93: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Im})_4] \cdot 2$ MeCN (**62**)

Summenformel	$C_{20}H_{30}Cl_{14}N_{10}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1464.30
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.260, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/c$, 14 (Stellung 1)
a, b, c [Å]	10.5940(5), 13.6235(6), 14.9571(6)
α, β, γ [°]	90, 94.489(2), 90
V [Å^3], Z	2152.1(2), 2
2Θ maximal [°]	65.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	55543, 7827, 0.037
Parameter, GooF on F^2	231, 1.07
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.037/0.058, 0.068/0.078
Wichtungsfaktor A/B	0/12.047200
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.47, −0.77

5.4.64 $[Nb_6Cl_{14}(HBIm)_4] \cdot 2.08\ MeCN$ (63)

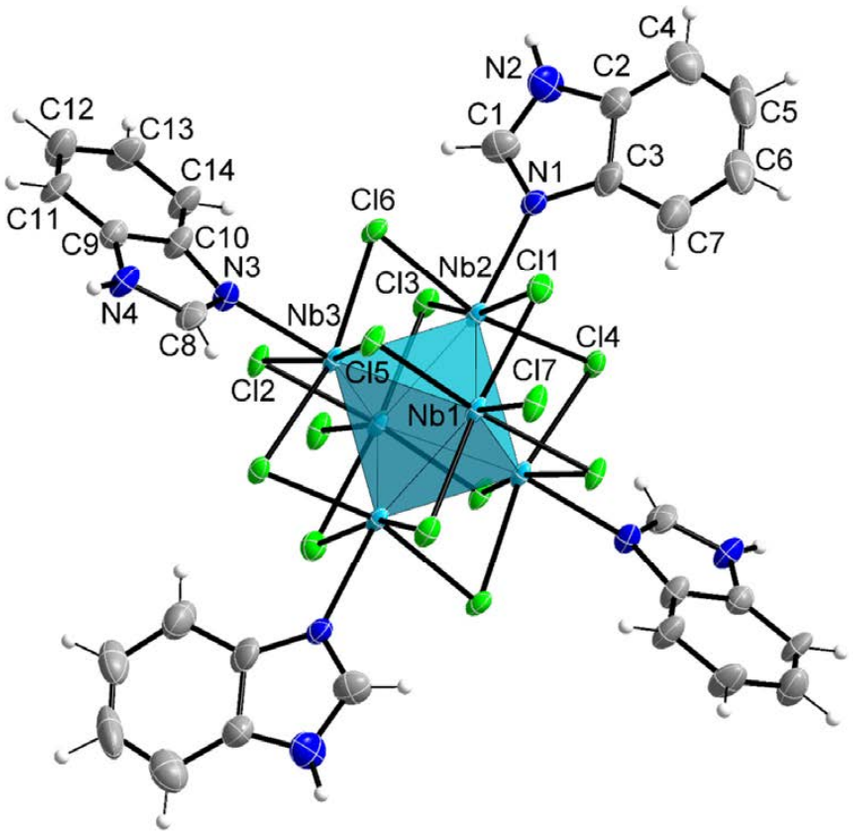


Abb. 373: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(HBIm)_4] \cdot 2.08$ MeCN (**63**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Zwei weitere Acetonitrile liegen in der asymmetrischen Einheit mit einer Gesamtbesetzung von 2.08 Molekülen vor und sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Tab. 94: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(HBIm)_4] \cdot 2.08$ MeCN (**63**)

Summenformel	$C_{33.61}H_{32.41}Cl_{14}N_{10.80}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1641.43
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.157, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.722(2), 11.100(3), 13.056(3)
α, β, γ [°]	65.416(5), 89.079(5), 81.035(5)
V [Å^3], Z	1263.7(5), 1
2Θ maximal [°]	59.6
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	39954, 7134, 0.052
Parameter, GooF on F^2	283, 1.12
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.090/0.108, 0.248/0.258
Wichtungsfaktor A/B	0/98.933
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	3.33, −1.65

5.4.65 $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Vinyl-Im})_4] \cdot 2$ MeCN (64)

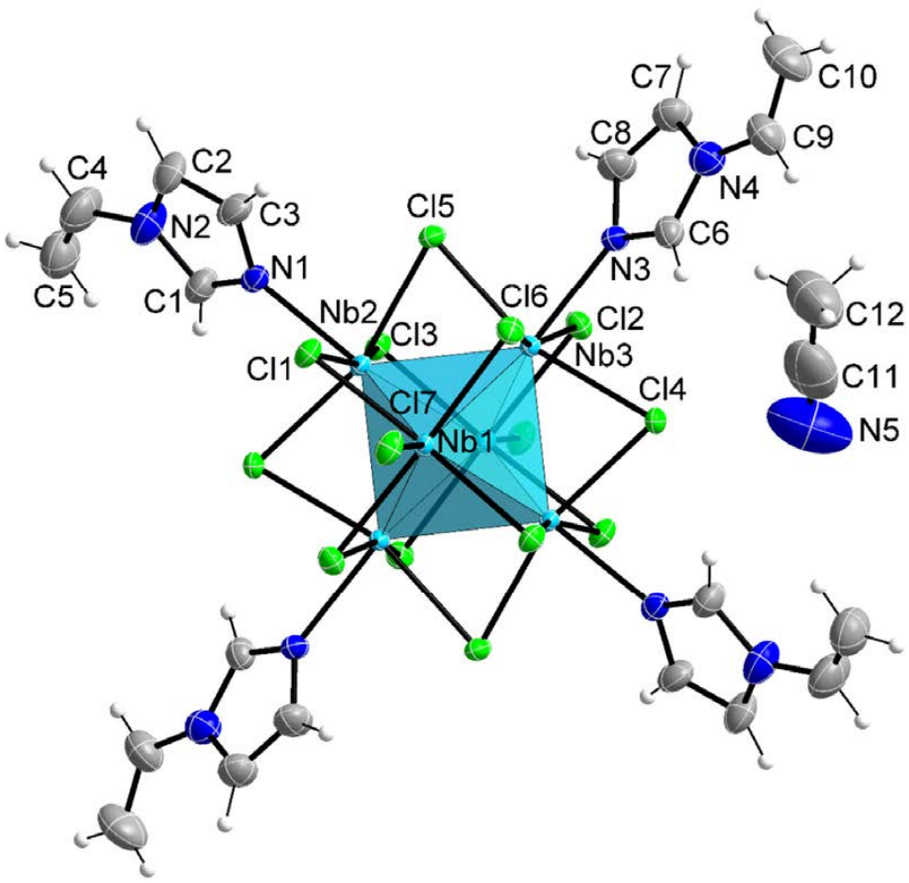


Abb. 374: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Vinyl-Im})_4] \cdot 2$ MeCN (**64**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 95: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Vinyl-Im})_4] \cdot 2$ MeCN (**64**)

Summenformel	$C_{24}H_{30}Cl_{14}N_{10}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1512.34
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.261, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.1743(6), 11.1509(8), 11.5616(9)
α, β, γ [°]	70.126(2), 88.871(2), 87.057(2)
V [Å^3], Z	1110.9(1), 1
2Θ maximal [°]	59.4
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	48186, 6271, 0.075
Parameter, GooF on F^2	246, 1.06
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.036/0.056, 0.079/0.087
Wichtungsfaktor A/B	0.0352/2.7097
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.26, −0.74

5.4.66 $[Nb_6Cl_{14}(DImM)_4] \cdot 2\ MeCN$ (65)

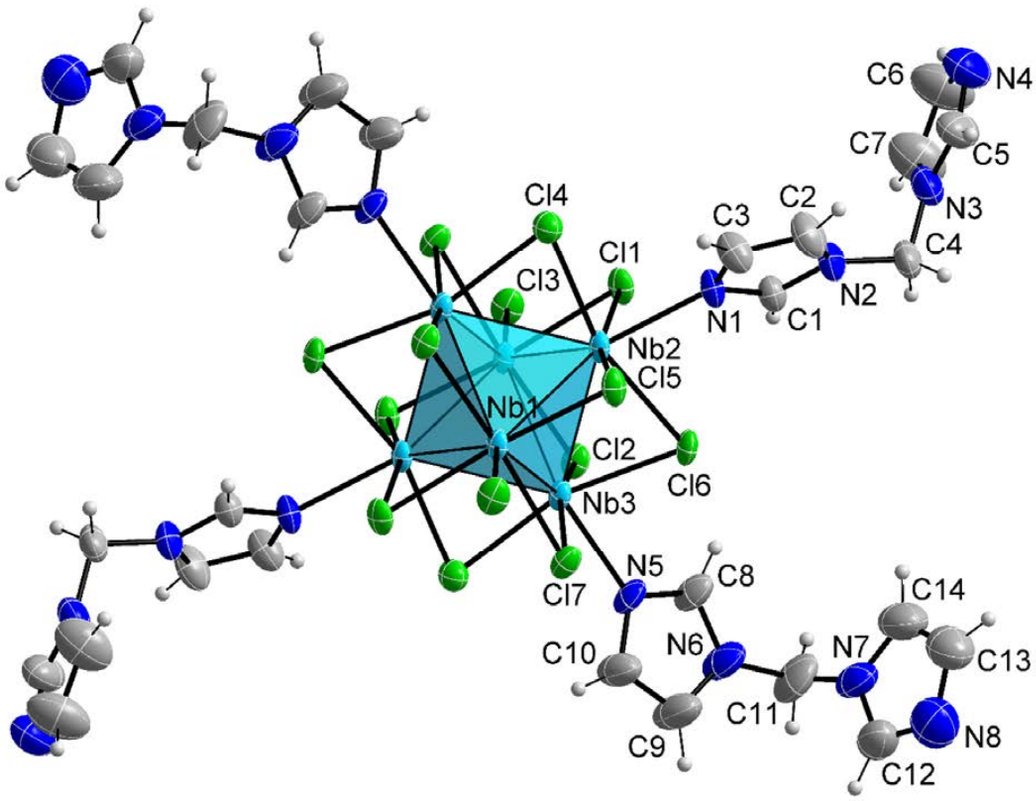


Abb. 375: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(DImM)_4] \cdot 2$ MeCN (**65**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Das co-kristalline Acetonitril-Molekül der asymmetrischen Einheit ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tab. 96: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(DImM)_4] \cdot 2$ MeCN (**65**)

Summenformel	$C_{32}H_{38}Cl_{14}N_{18}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1728.56
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.034, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.2024(8), 11.396(2), 15.043(2)
α, β, γ [°]	107.553(6), 101.963(6), 101.615(6)
V [Å^3], Z	1411.3(3), 1
2Θ maximal [°]	66.4
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	86460, 10704, 0.056
Parameter, GooF on F^2	318, 1.04
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.048/0.088, 0.105/0.127
Wichtungsfaktor A/B	0.0231/16.4104
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	2.20, −1.15

5.4.67 $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Ad-Im})_4] \cdot 3.34\ CH_2Cl_2$ (66)

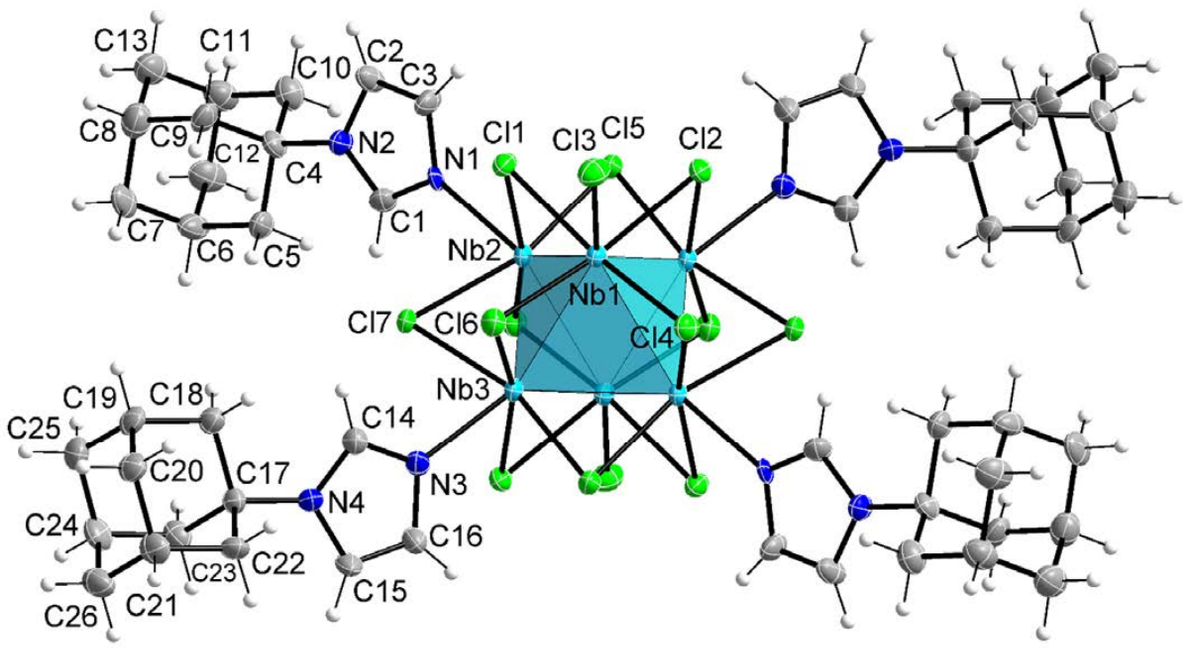


Abb. 376: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Ad-Im})_4] \cdot 3.34\ CH_2Cl_2$ (**66**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Zwei Dichlormethane mit einer Gesamtbesetzung von 3.34 Molekülen pro Cluster-Einheit liegen in der Struktur vor und sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Tab. 97: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Ad-Im})_4] \cdot 3.34\ CH_2Cl_2$ (**66**)

Summenformel	$C_{55.34}H_{78.68}Cl_{20.68}N_8Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	2146.52
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.787, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	12.46(2), 13.39(1), 13.89(1)
α, β, γ [°]	109.83(3), 107.09(5), 99.29(5)
V [Å^3], Z	1994(4), 2
2Θ maximal [°]	52.6
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	8006, 5204, verzwillingt
Parameter, GooF on F^2	418, 1.04
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.061/0.104, 0.137/0.153
Wichtungsfaktor A/B	0.072/0
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.29, −1.04

5.4.68 $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot 2$ HPzl (Nadeln) (67a)

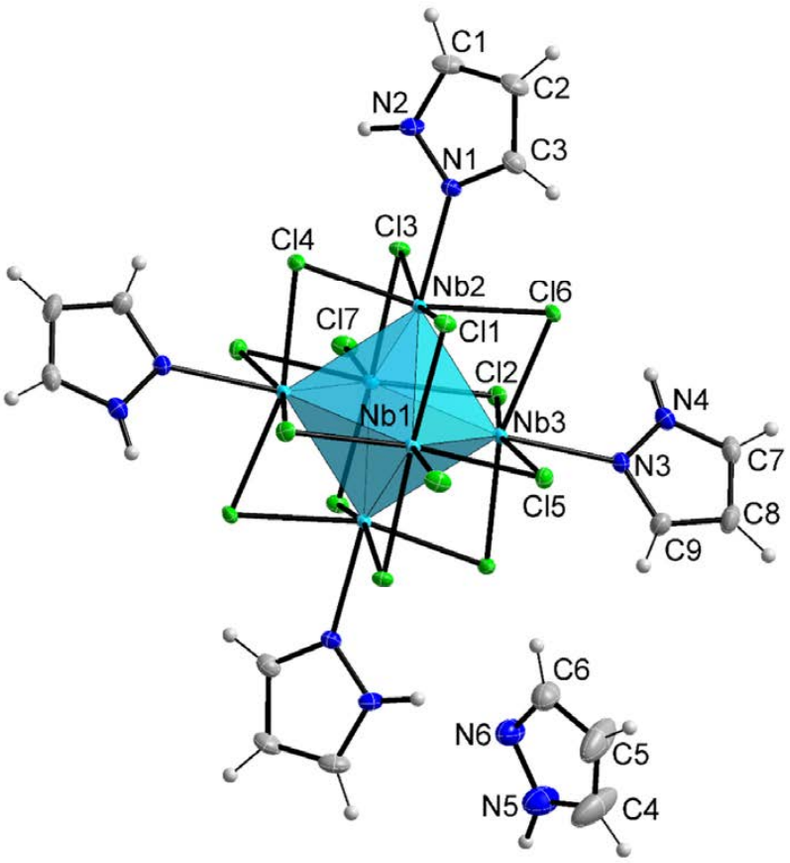


Abb. 377: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot 2$ HPzl (Nadeln) (**67a**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 98: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot 2$ HPzl (Nadeln) (**67a**)

Summenformel	$C_{18}H_{24}Cl_{14}N_{12}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1462.25
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.384, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.294(1), 10.387(1), 11.113(1)
α, β, γ [°]	95.741(4), 104.285(4), 98.276(4)
V [Å^3], Z	1018.5(2), 1
2Θ maximal [°]	65.4
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	46113, 7441, 0.051
Parameter, GooF on F^2	239, 1.03
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.026/0.040, 0.048/0.052
Wichtungsfaktor A/B	0.0152/0.8609
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.80, −0.79

5.4.69 $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot 2\ HPzl \cdot 2\ MeCN$ (Blöcke) (67b)

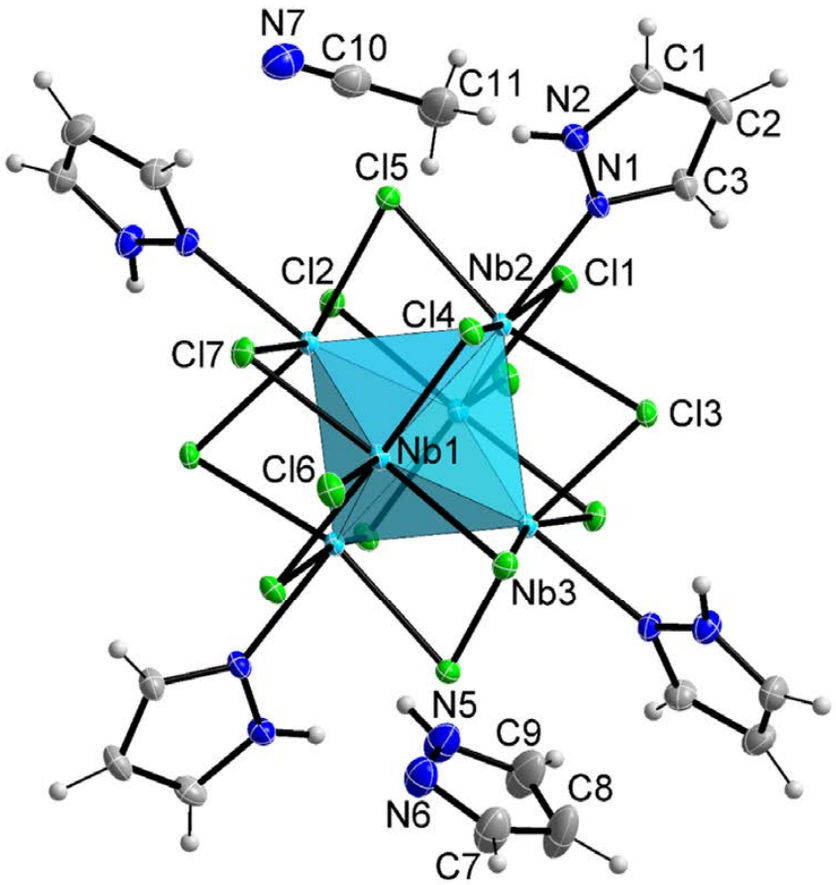


Abb. 378: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot 2\ HPzl \cdot 2\ MeCN$ (Blöcke) (**67b**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 99: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot 2\ HPzl \cdot 2\ MeCN$ (Blöcke) (**67b**)

Summenformel	$C_{22}H_{30}Cl_{14}N_{14}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1544.36
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.210, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/c$, 14 (Stellung 1)
a, b, c [Å]	9.570(2), 12.524(2), 19.377(4)
α, β, γ [°]	90, 91.896(4), 90
V [Å^3], Z	2321.1(7), 2
2Θ maximal [°]	65.4
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	90973, 8473, 0.047
Parameter, GooF on F^2	259, 1.09
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.023/0.034, 0.040/0.042
Wichtungsfaktor A/B	0.0079/2.4283
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.87, −0.59

5.4.70 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pzl})_4] \cdot 4\ MeCN$ (68)

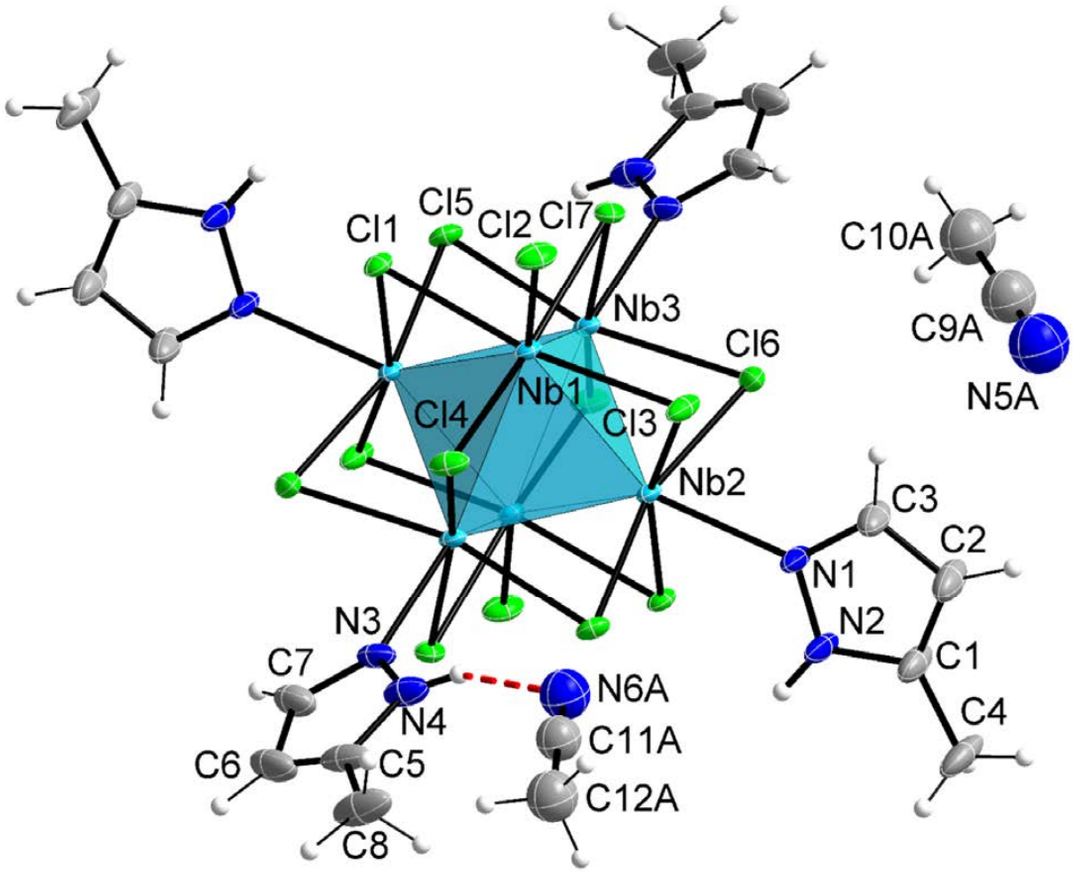


Abb. 379: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pzl})_4] \cdot 4$ MeCN (**68**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Zusätzlich liegen in der asymmetrischen Einheit zwei Acetonitril-Moleküle in jeweils zwei kristallografischen Lagen vor, von der nur eine Lage abgebildet ist.

Tab. 100: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pzl})_4] \cdot 4$ MeCN (**68**)

Summenformel	$C_{24}H_{36}Cl_{14}N_{12}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1546.41
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.174, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.411(1), 11.422(1), 11.763(1)
α, β, γ [°]	74.451(4), 79.901(4), 77.837(3)
V [Å^3], Z	1181.3(2), 1
2Θ maximal [°]	65.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	74672, 8595, 0.05
Parameter, GooF on F^2	257, 1.04
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.038/0.058, 0.092/0.102
Wichtungsfaktor A/B	0.0408/5.6569
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.87, −0.97

5.4.71 $[Nb_6Cl_{14}(HTz)_4] \cdot 2\ MeCN$ (69)

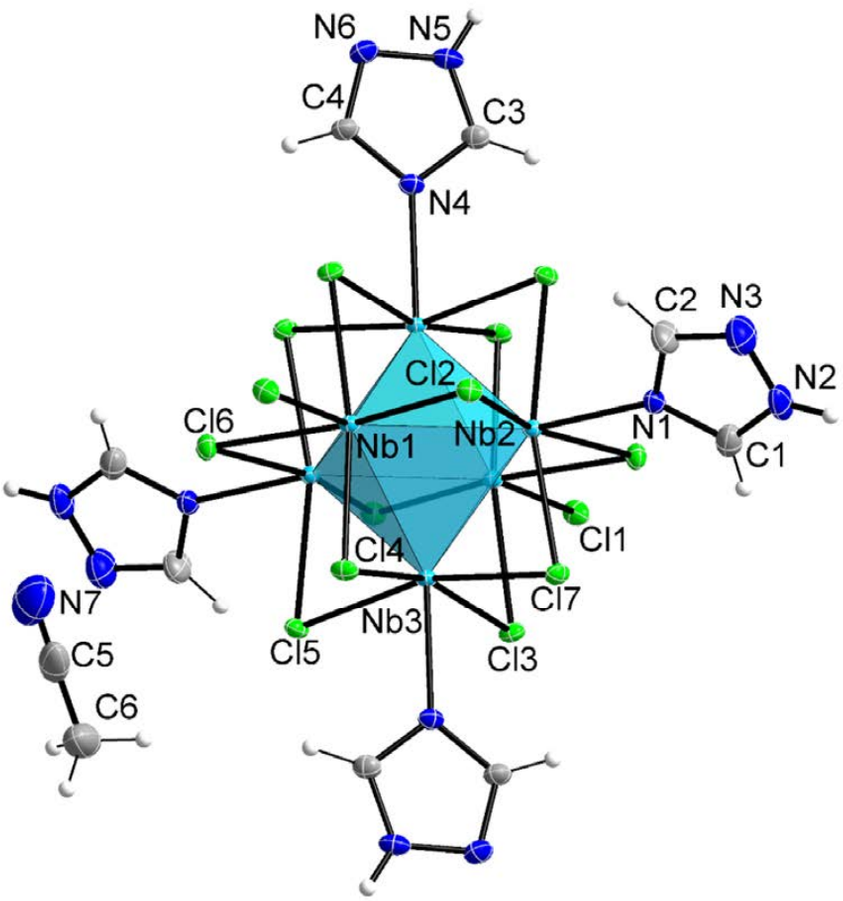


Abb. 380: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(HTz)_4] \cdot 2$ MeCN (**69**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 101: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(HTz)_4] \cdot 2$ MeCN (**69**)

Summenformel	$C_{12}H_{18}Cl_{14}N_{14}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1412.16
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.465, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/c$, 14 (Stellung 1)
a, b, c [Å]	10.6367(5), 17.2178(7), 10.5795(5)
α, β, γ [°]	90, 100.891(2), 90
V [Å^3], Z	1902.6(2), 2
2Θ maximal [°]	56.4
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	99322, 4948, 0.055
Parameter, GooF on F^2	212, 1.09
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.021/0.030, 0.033/0.035
Wichtungsfaktor A/B	0.0054/3.1624
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.51, −0.53

5.4.72 $[Nb_6Cl_{14}(Oxz)_4] \cdot 3\ MeCN$ (70)

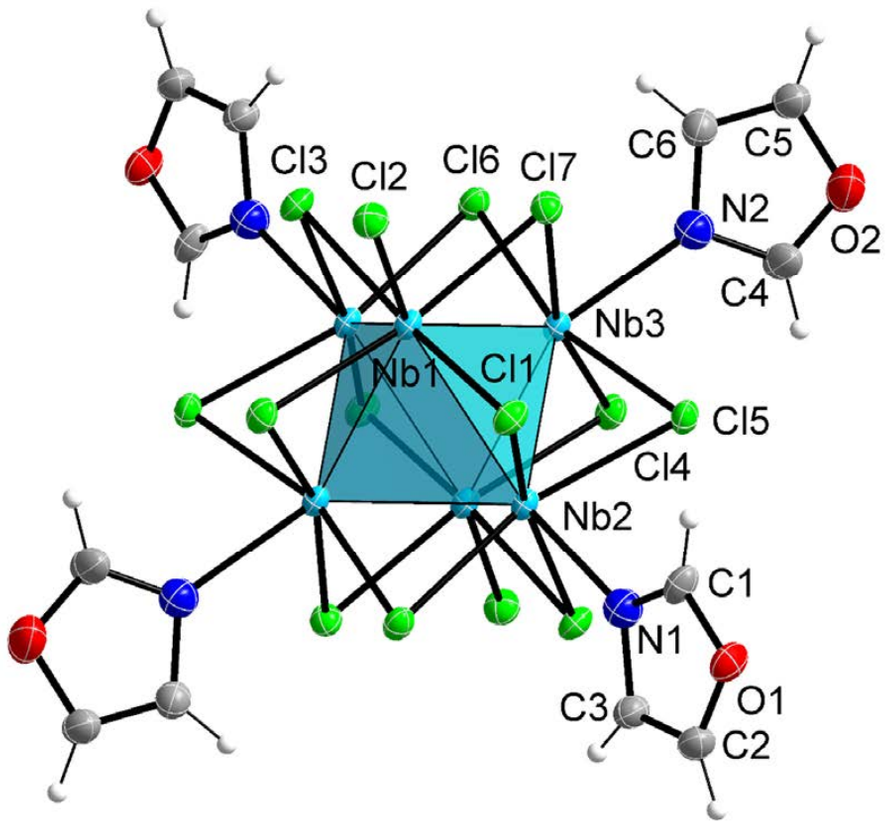


Abb. 381: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Oxz)_4] \cdot 3$ MeCN (**70**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Zwei kristallografisch-unabhängige Acetonitril-Positionen in der asymmetrischen Einheit mit einer Gesamtbesetzung von 3 Molekülen pro Cluster-Einheit sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet worden.

Tab. 102: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Oxz)_4] \cdot 3$ MeCN (**70**)

Summenformel	$C_{18}H_{21}Cl_{14}N_7Nb_6O_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1453.18
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.392, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, *C*2/*c*, 15
a, *b*, *c* [Å]	21.7777(9), 14.7425(6), 12.5814(5)
α, *β*, *γ* [°]	90, 92.328(2), 90
V [Å^3], *Z*	4036.0(3), 4
2Θ maximal [°]	65.4
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	53153, 7373, 0.068
Parameter, GooF on F^2	230, 0.96
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.041/0.091, 0.074/0.089
Wichtungsfaktor A/B	0.0213/47.1195
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.92, −1.06

5.4.73 $[Nb_6Cl_{14}(Thz)_4] \cdot 2\ MeCN$ (71)

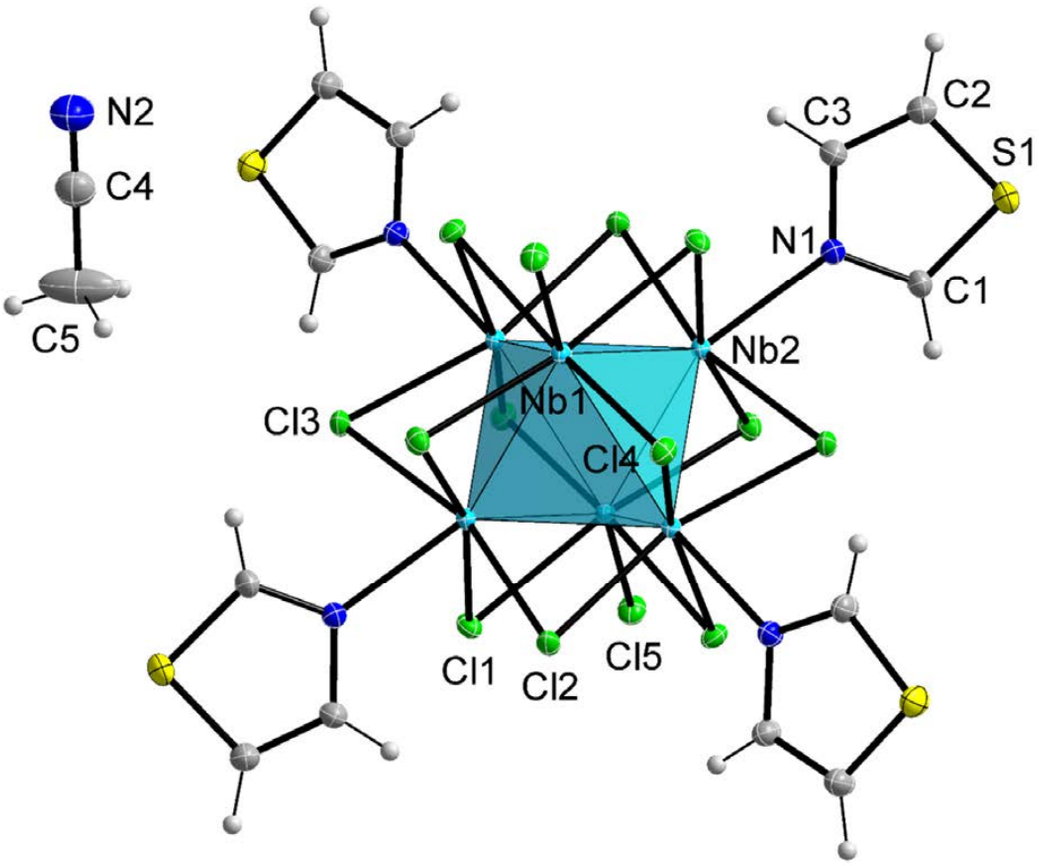


Abb. 382: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Thz)_4] \cdot 2\ MeCN$ (**71**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 103: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Thz)_4] \cdot 2\ MeCN$ (**71**)

Summenformel	$C_{16}H_{18}Cl_{14}N_6Nb_6S_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1476.36
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.447, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, *C*2/*m*, 12
a, *b*, *c* [Å]	14.202(1), 14.203(1), 10.1813(8)
α, *β*, *γ* [°]	90, 102.649(2), 90
V [Å^3], *Z*	2003.8(3), 2
2Θ maximal [°]	65
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	23170, 3770, 0.03
Parameter, GooF on F^2	115, 0.96
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.021/0.026, 0.063/0.068
Wichtungsfaktor A/B	0.05/2.1118
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.75, −0.97

5.4.74 $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 2\ MeCN$ (72)

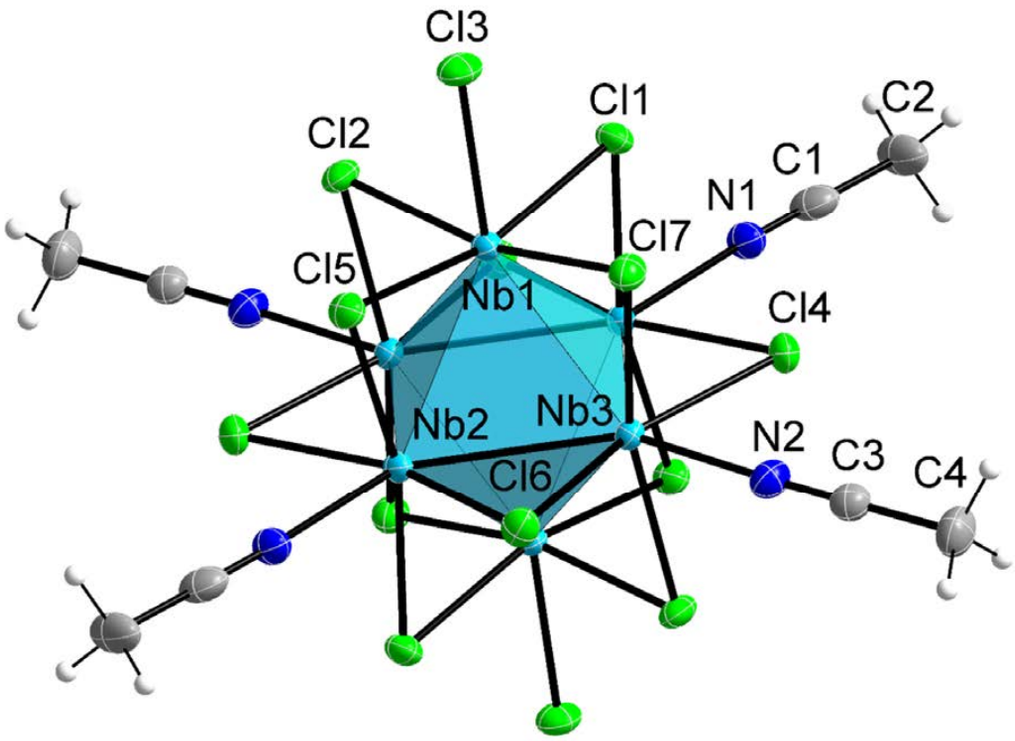


Abb. 383: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 2\ MeCN$ (**72**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Zwei co-kristalline Acetonitril-Moleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tab. 104: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 2\ MeCN$ (**72**)

Summenformel	$C_{12}H_{18}Cl_{14}N_6Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1300.08
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.495, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.072(7), 10.074(10), 10.441(8)
α, β, γ [°]	110.55(3), 99.52(3), 96.72(4)
V [Å^3], Z	865(1), 1
2Θ maximal [°]	56.4
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	33805, 4052, 0.050
Parameter, GooF on F^2	176, 1.09
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.032/0.040, 0.084/0.088
Wichtungsfaktor A/B	0.0358/3.0583
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.02, −0.79

5.4.75 $[Nb_6Cl_{14}(EtCN)_4]$ (73)

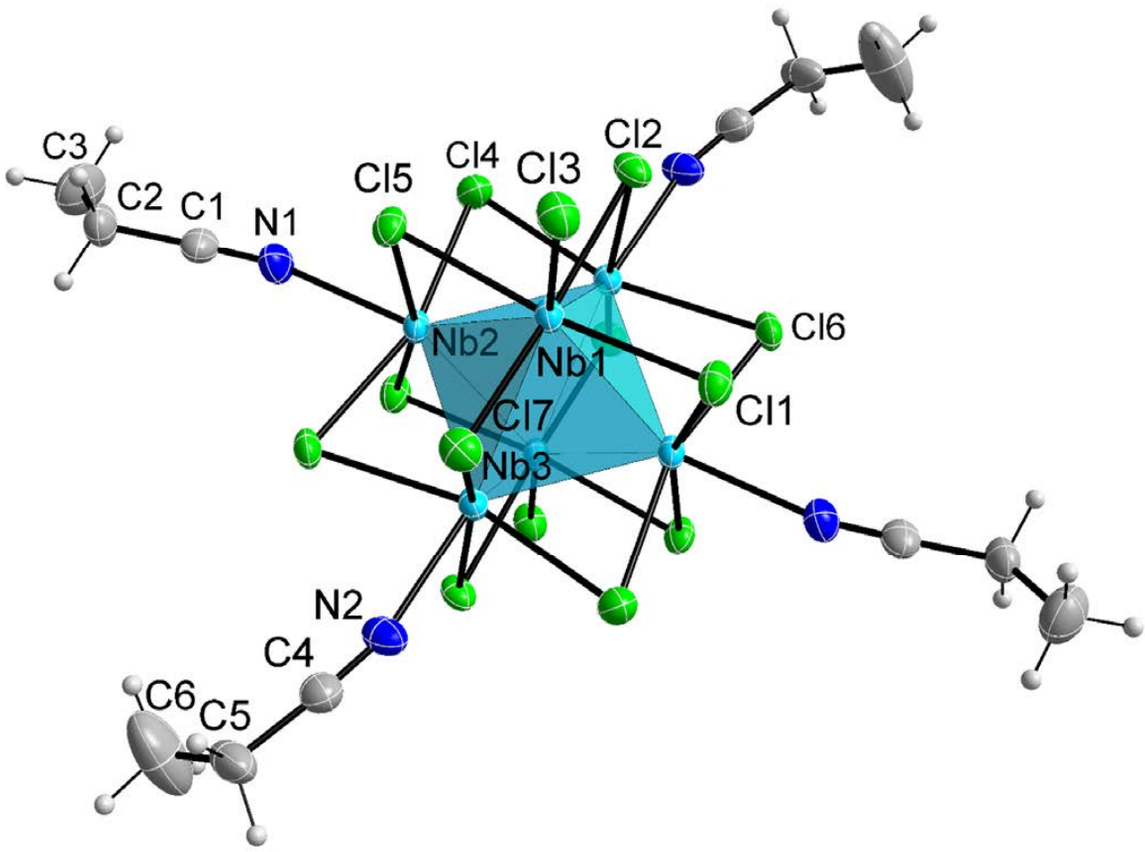


Abb. 384: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(EtCN)_4]$ (**73**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 105: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(EtCN)_4]$ (**73**)

Summenformel	$C_{12}H_{20}Cl_{14}N_4Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1274.08
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.496, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	8.747(1), 10.297(1), 10.884(1)
α, β, γ [°]	66.019(3), 71.174(4), 81.984(4)
V [Å^3], Z	847.7(2), 1
2Θ maximal [°]	55.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	29169, 3941, 0.082
Parameter, GooF on F^2	167, 0.78
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.033/0.051, 0.094/0.112
Wichtungsfaktor A/B	0.0326/0.5012
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.84, −0.76

5.4.76 $[Nb_6Cl_{14}(PrCN)_4]$ (74)

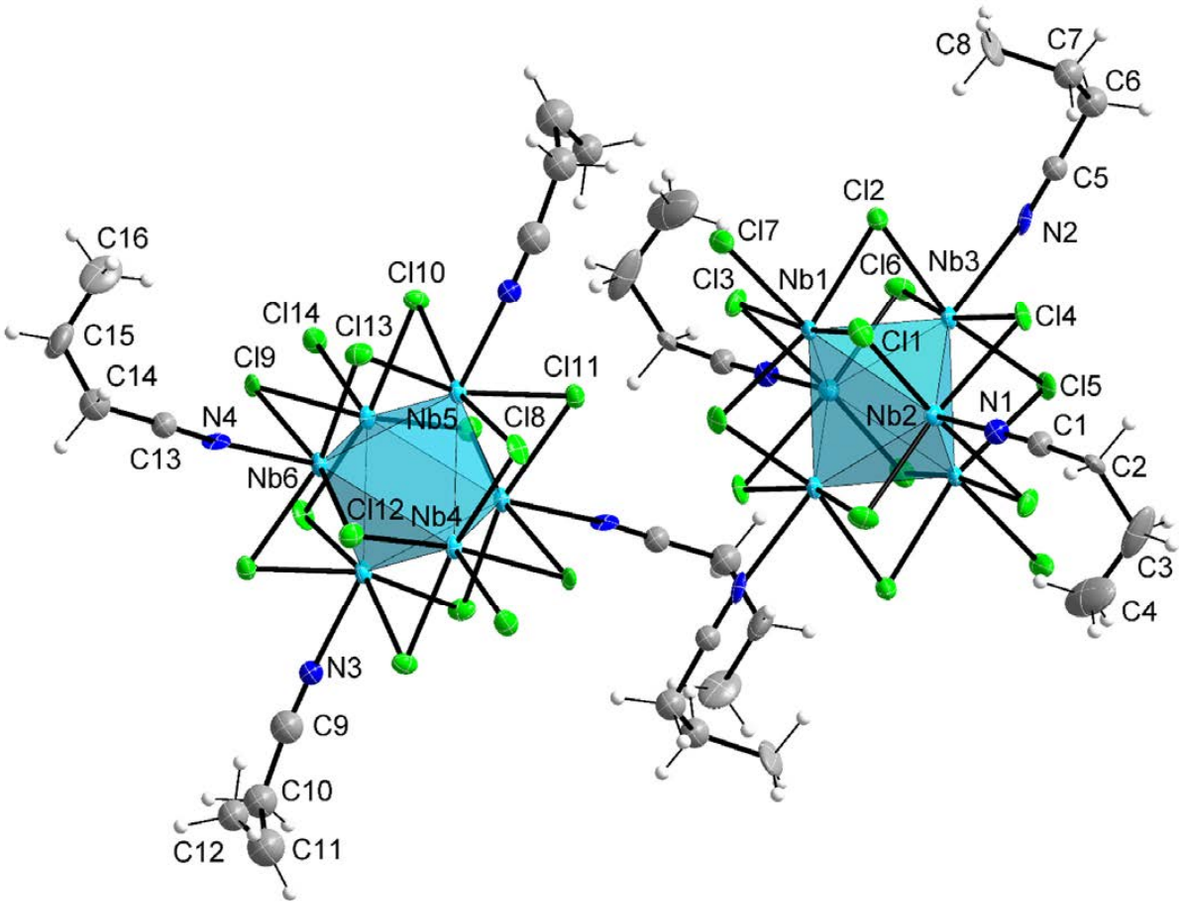


Abb. 385: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(PrCN)_4]$ (**74**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Aufgrund der starken Verzwilligung des gemessenen Kristalls konnten einige Atome nicht anisotrop verfeinert werden.

Tab. 106: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(PrCN)_4]$ (**74**)

Summenformel	$C_{16}H_{27}Cl_{14}N_4Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1329.17
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.345, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, *b*, *c* [Å]	9.314(3), 13.049(4), 17.531(5)
α, *β*, *γ* [°]	69.98(1), 77.10(1), 71.52(1)
V [Å^3], *Z*	1883 (1), 2
2Θ maximal [°]	49.4
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	4548, 4548, verzwillingt
Parameter, GooF on F^2	306, 0.65
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.056/0.111, 0.150/0.167
Wichtungsfaktor A/B	0/0
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.95, −0.89

5.4.77 $[Nb_6Cl_{14}(CSN)_4] \cdot 2\ CSN$ (75)

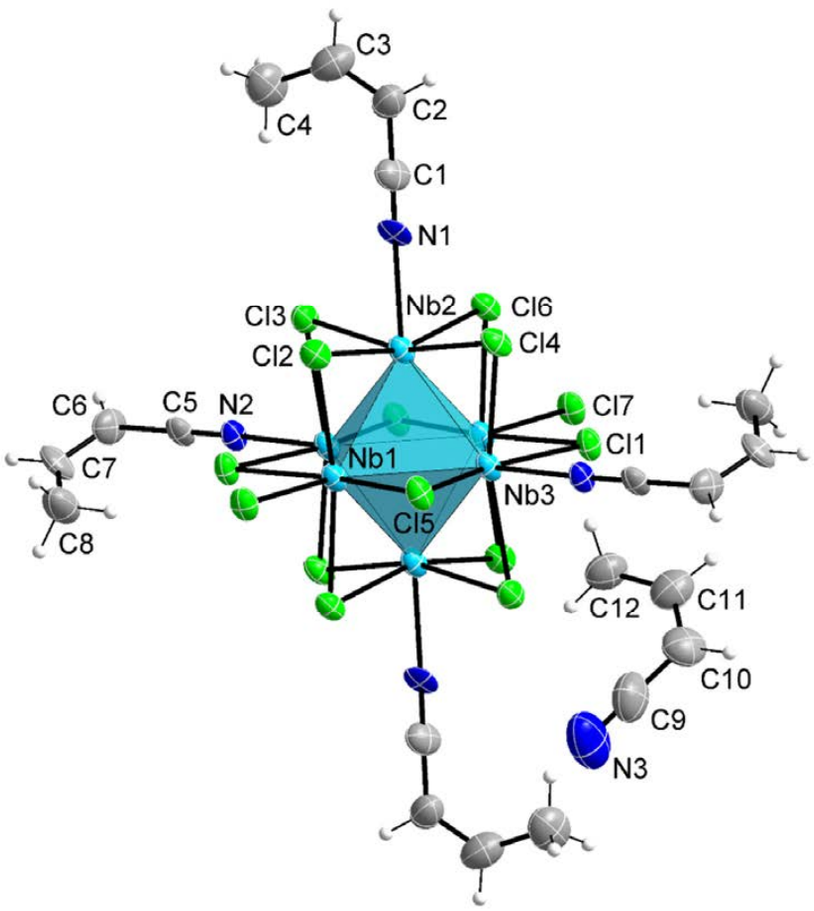


Abb. 386: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(CSN)_4] \cdot 2\ CSN$ (**75**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 107: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(CSN)_4] \cdot 2\ CSN$ (**75**)

Summenformel	$C_{24}H_{30}Cl_{14}N_6Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1456.30
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.182, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/c$, 14 (Stellung 1)
a, b, c [Å]	8.9648(7), 23.376(3), 10.611(1)
α, β, γ [°]	90, 94.590(5), 90
V [Å^3], Z	2216.4(4), 2
2Θ maximal [°]	50
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	52832, 3905, 0.187
Parameter, GooF on F^2	230, 1.25
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.070/0.110, 0.146/0.169
Wichtungsfaktor A/B	0.0001/59.9728
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.32, −1.39

5.4.78 $[Nb_6Cl_{14}(BSN)_4] \cdot BSN$ (76)

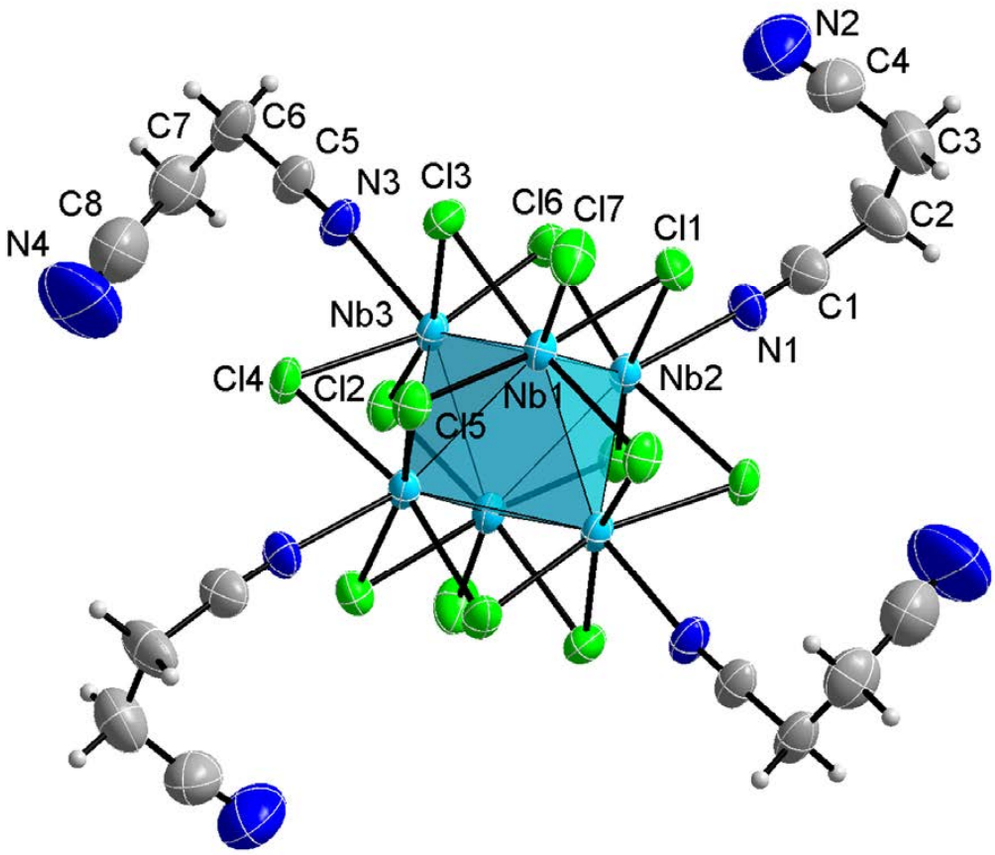


Abb. 387: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(BSN)_4] \cdot BSN$ (**76**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Das co-kristalline Bernsteinsäuredinitril-Molekül ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tab. 108: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(BSN)_4] \cdot BSN$ (**76**)

Summenformel	$C_{20}H_{20}Cl_{14}N_{10}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1454.22
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.261, 296
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/c$, 14 (Stellung 1)
a, b, c [Å]	12.456(2), 16.541(3), 10.665(2)
α, β, γ [°]	90, 103.585(6), 90
V [Å^3], Z	2136.0(7), 2
2Θ maximal [°]	55
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	21967, 4891, 0.07
Parameter, GooF on F^2	226, 1.00
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.043/0.092, 0.089/0.111
Wichtungsfaktor A/B	0.0461/1.3261
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.66, −0.76

5.4.79 $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}PrNH_2)_4] \cdot 3\ n\text{-}PrNH_2$ (77)

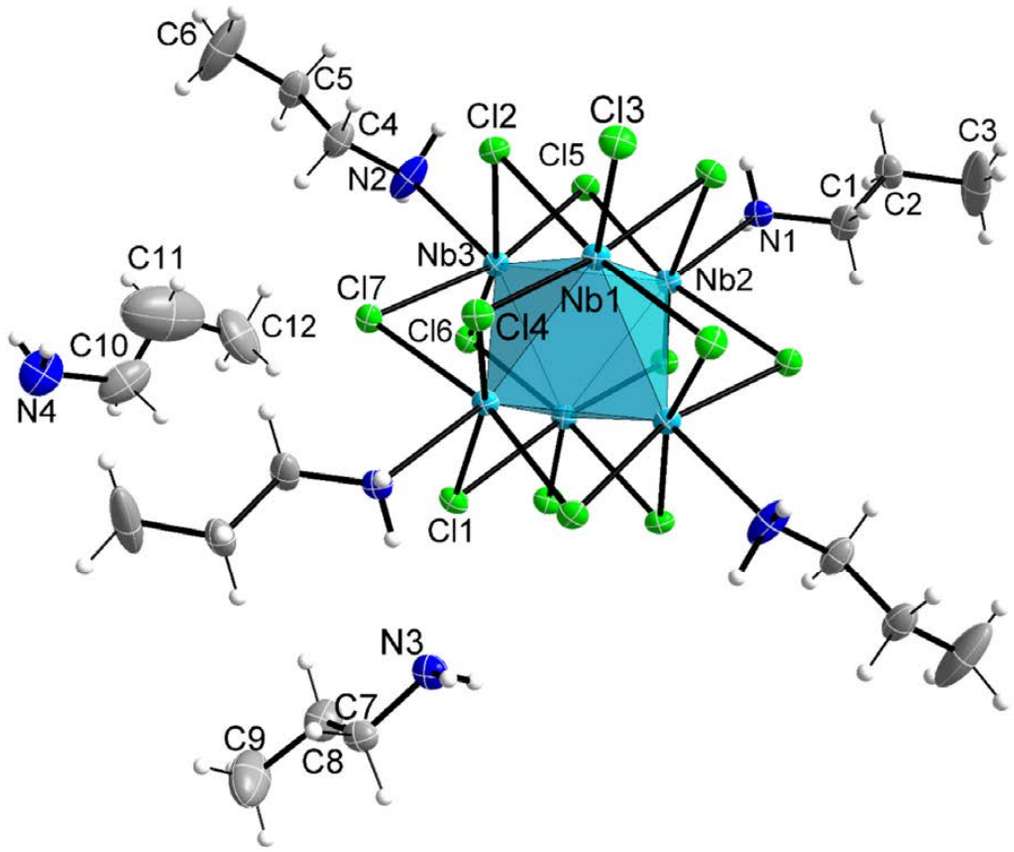


Abb. 388: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}PrNH_2)_4] \cdot 3\ n\text{-}PrNH_2$ (**77**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Das co-kristalline *n*-Propylamin-Molekül mit N4 liegt auf einem Inversionszentrum.

Tab. 109: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}PrNH_2)_4] \cdot 3\ n\text{-}PrNH_2$ (**77**)

Summenformel	$C_{21}H_{63}Cl_{14}N_7Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1467.54
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.974, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.1565(9), 9.3007(9), 14.615(1)
α, β, γ [°]	85.195(3), 86.753(3), 85.099(3)
V [Å^3], Z	1234.2(2), 1
2Θ maximal [°]	61.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	58519, 7551, 0.047
Parameter, GooF on F^2	272, 1.08
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.022/0.026, 0.054/0.056
Wichtungsfaktor A/B	0.0166/1.3479
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.89, −0.72

5.4.80 $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}BuNH_2)_4] \cdot 3\ n\text{-}BuNH_2$ (78)

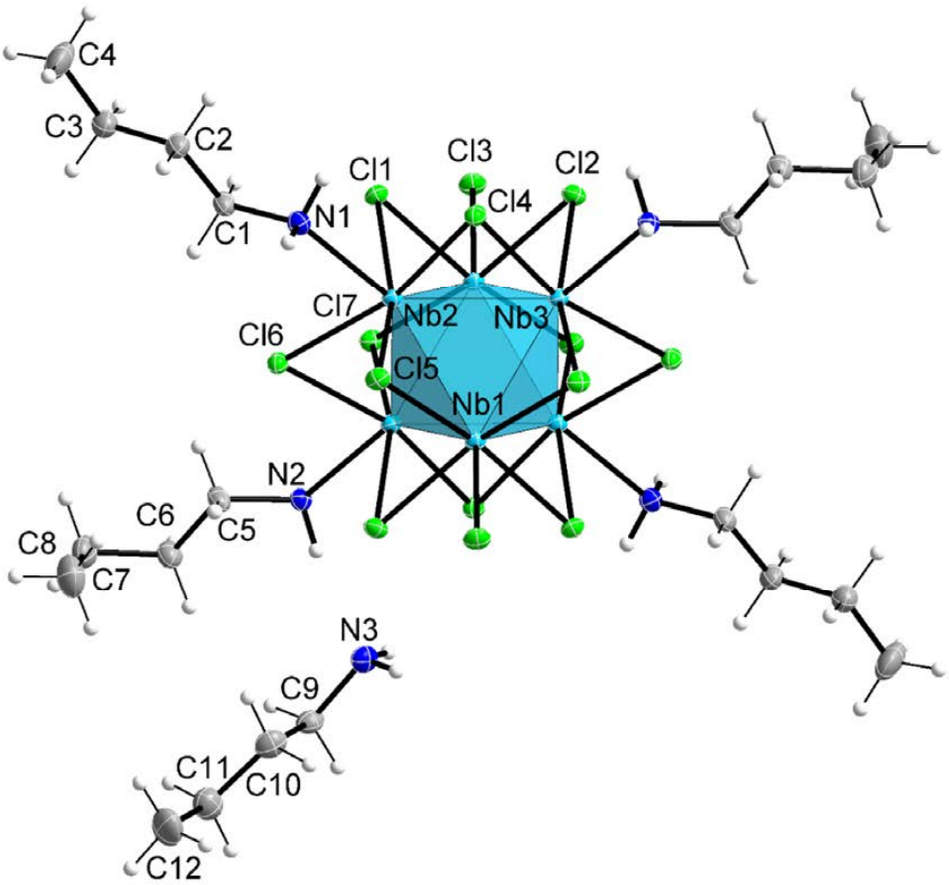


Abb. 389: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}BuNH_2)_4] \cdot 3\ n\text{-}BuNH_2$ (**78**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Ein weiteres co-kristallines *n*-Butylamin-Molekül liegt auf einem Inversionszentrum und ist aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen worden.

Tab. 110: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}BuNH_2)_4] \cdot 3\ n\text{-}BuNH_2$ (**78**)

Summenformel	$C_{28}H_{77}Cl_{14}N_7Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1565.72
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.918, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, *b*, *c* [Å]	9.118(1), 9.292(1), 16.172(2)
α, *β*, *γ* [°]	92.228(6), 96.442(6), 94.518(6)
V [Å^3], *Z*	1355.7(3), 1
2Θ maximal [°]	57.6
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	6956, 5282, verzwillingt
Parameter, GooF on F^2	277, 1.05
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.044/0.067, 0.102/0.112
Wichtungsfaktor A/B	0.0592/0
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.32, −1.04

5.4.81 $[Nb_6Cl_{14}(DMen)_4] \cdot 4$ DMen (79)

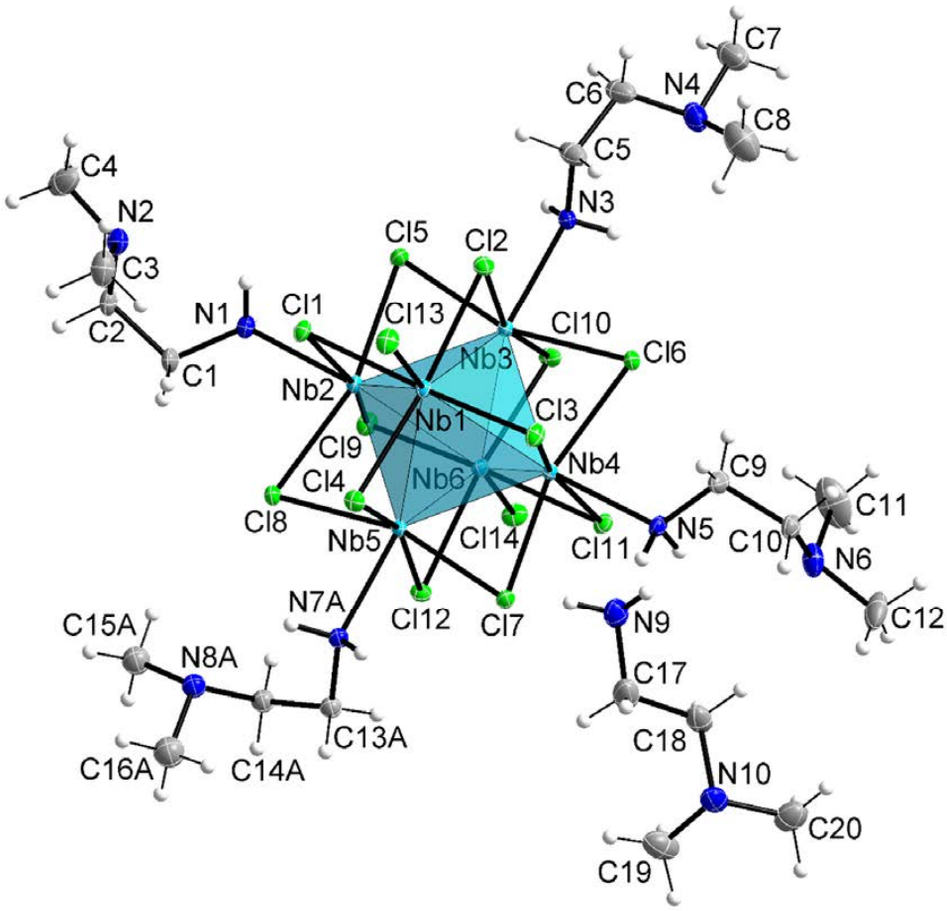


Abb. 390: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(DMen)_4] \cdot 4$ DMen (**79**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der DMen-Ligand am Nb5 ist auf zwei verschiedene kristallografische Lagen fehlgeordnet, nur die Hauptlage ist abgebildet. Ein weiteres co-kristallines Dimethyl-Ethylendiamin-Molekül liegt auf einem Inversionszentrum und ist aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen worden.

Tab. 111: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(DMen)_4] \cdot 4$ DMen (**79**)

Summenformel, Molmasse [g·mol^{-1}]	$C_{24}H_{72}Cl_{14}N_{12}Nb_6$, 1582.7
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.908, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	14.1494(2), 14.6010(2), 15.785 (2)
α, β, γ [°]	63.656(3), 87.851(5), 71.705(4)
V [Å^3], Z, 2Θ maximal [°]	2754.8(6), 2, 55
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	105200, 12619, 0.048
Parameter, GooF on F^2	556, 1.04
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.024/0.038, 0.047/0.052
Wichtungsfaktor A/B	0.0079/2.6195
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.88, −0.50

5.4.82 $[Nb_6Cl_{14}(Anilin)_4] \cdot 11$ Anilin (80)

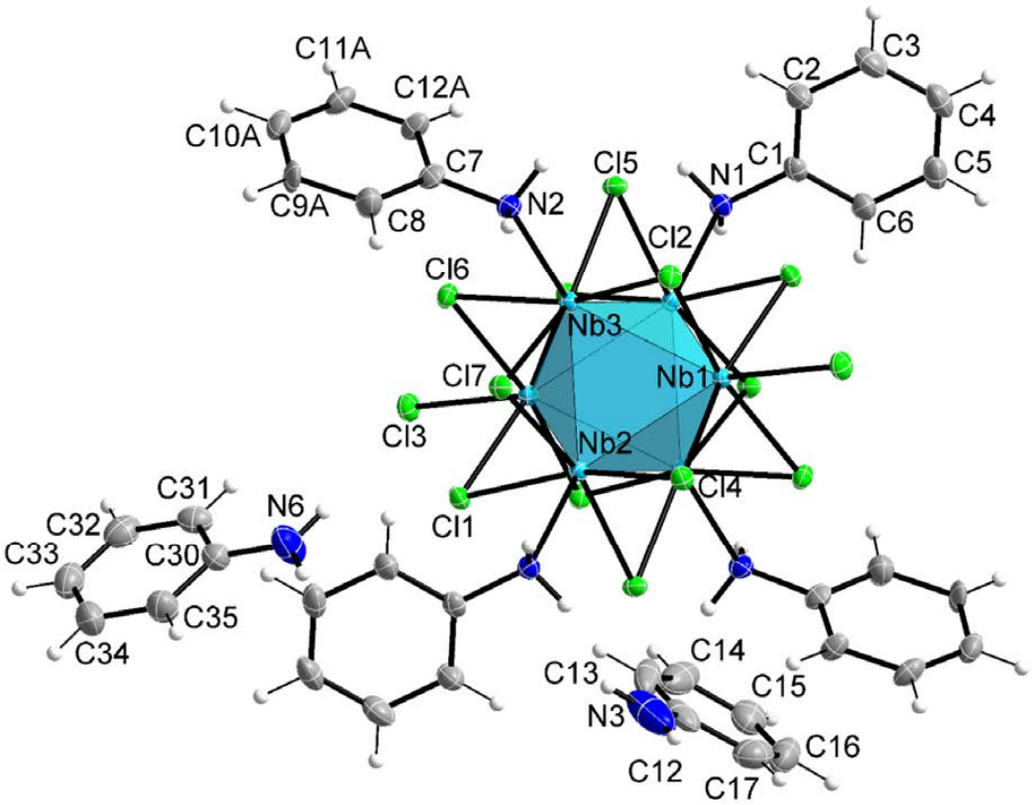


Abb. 391: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Anilin)_4] \cdot 11$ Anilin (**80**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Für den über N2-koordinierten Anilin-Liganden ist nur eine von zwei kristallographischen Lagen dargestellt. Insgesamt befinden sich sieben co-kristalline Anilin-Moleküle in der asymmetrischen Einheit, drei davon liegen auf einem Inversionszentrum. Dadurch ergeben sich insgesamt elf Anilin-Moleküle pro Cluster-Einheit, aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nicht alle co-kristallinen Moleküle abgebildet.

Tab. 112: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Anilin)_4] \cdot 11$ Anilin (**80**)

Summenformel	$C_{90}H_{105}Cl_{14}N_{15}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	2450.64
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.638, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	10.4760(8), 15.523(2), 15.887(2)
α, β, γ [°]	74.235(5), 88.644(6), 88.153(5)
V [Å^3], Z	2484.7(4), 1
2Θ maximal [°]	65.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	156654, 18012, 0.044
Parameter, GooF on F^2	738, 1.09
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.025/0.036, 0.055/0.062
Wichtungsfaktor A/B	0.0204/1.9579
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.69, −0.55

5.4.83 $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrAI})_4] \cdot 1.87$ MeCN (81)

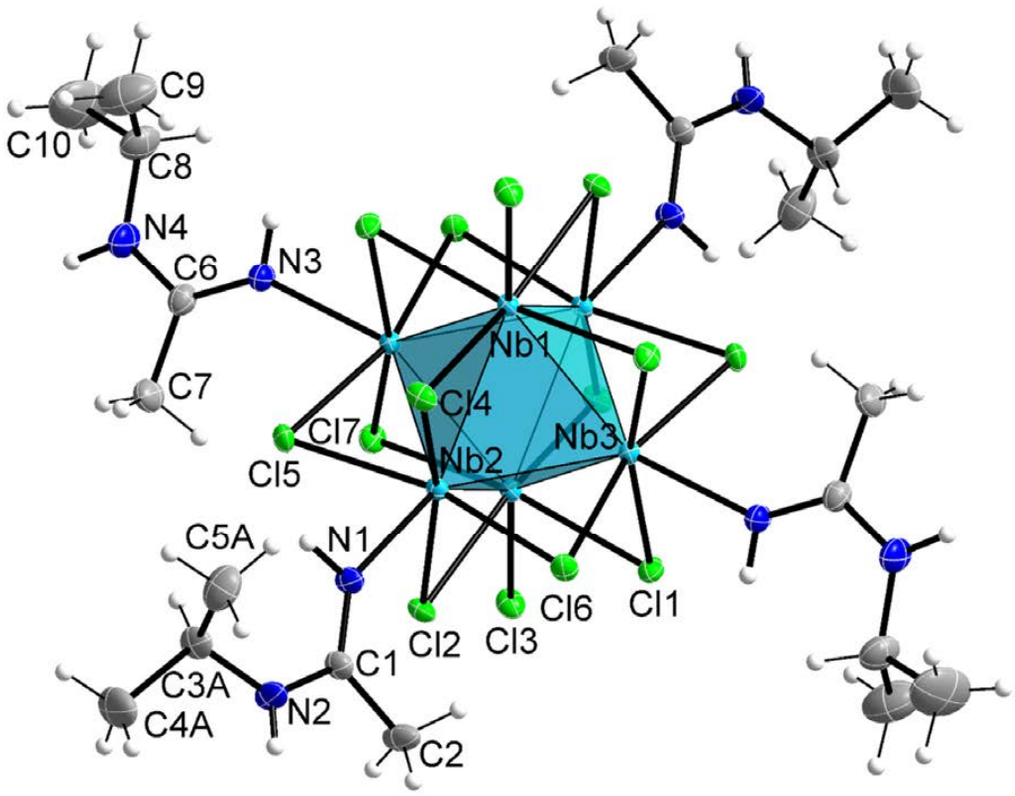


Abb. 392: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrAI})_4] \cdot 1.87$ MeCN (**81**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die *iso*-Propyl-Gruppe am N2 liegt in zwei kristallografischen Lagen vor, von der nur eine abgebildet ist. Zwei weitere Acetonitrile liegen jeweils auf einem Inversionszentrum, das führt zu einer Gesamtbesetzung von 1.87 Molekülen pro Cluster-Einheit, diese sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Tab. 113: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrAI})_4] \cdot 1.87$ MeCN (**81**)

Summenformel	$C_{23.73}H_{53.60}Cl_{14}N_{9.87}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1531.02
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.917, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, *C*2/*c*, 15
a, *b*, *c* [Å]	17.8416(16), 19.9596(16), 14.9436(13)
α, *β*, *γ* [°]	90, 94.461(4), 90
V [Å^3], *Z*	5305.5(8), 4
2Θ maximal [°]	60
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	109282, 7702, 0.034
Parameter, GooF on F^2	289, 1.03
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.016/0.017, 0.040/0.041
Wichtungsfaktor A/B	0.0162/10.3867
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.15, −0.53

5.4.84 $[Nb_6Cl_{14}(AAI)_4] \cdot 2\ MeCN$ (82)

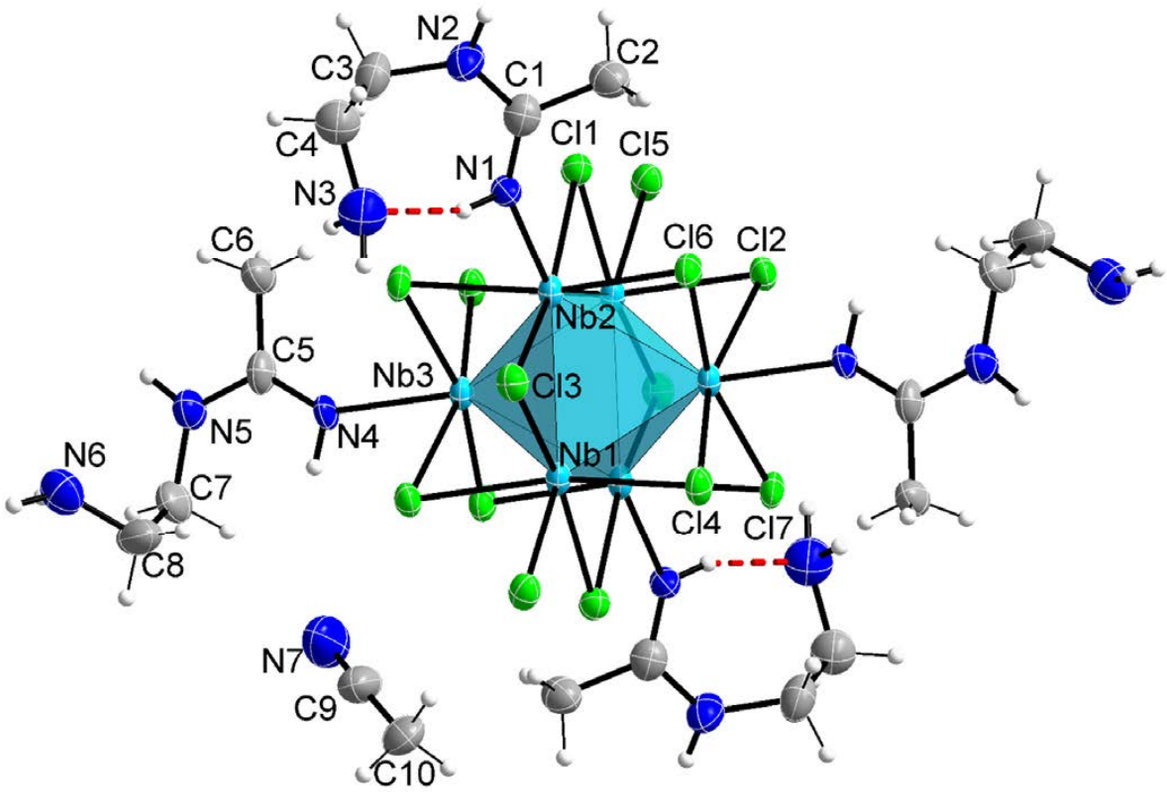


Abb. 393: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(AAI)_4] \cdot 2\ MeCN$ (**82**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 114: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(AAI)_4] \cdot 2\ MeCN$ (**82**)

Summenformel	$C_{20}H_{50}Cl_{14}N_{14}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1540.50
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.108, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, *C*2/*c*, 15
a, *b*, *c* [Å]	18.082(1), 13.694(1), 20.239(2)
α, *β*, *γ* [°]	90, 104.456(4), 90
V [Å^3], *Z*	4852.9(7), 4
2Θ maximal [°]	52.8
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	9566, 4949, 0.057
Parameter, GooF on F^2	250, 1.06
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.048/0.076, 0.109/0.123
Wichtungsfaktor A/B	0.0529/7.9256
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.19, −0.90

5.4.85 $[Nb_6Cl_{14}(DAI)_4] \cdot 2$ MeCN (83)

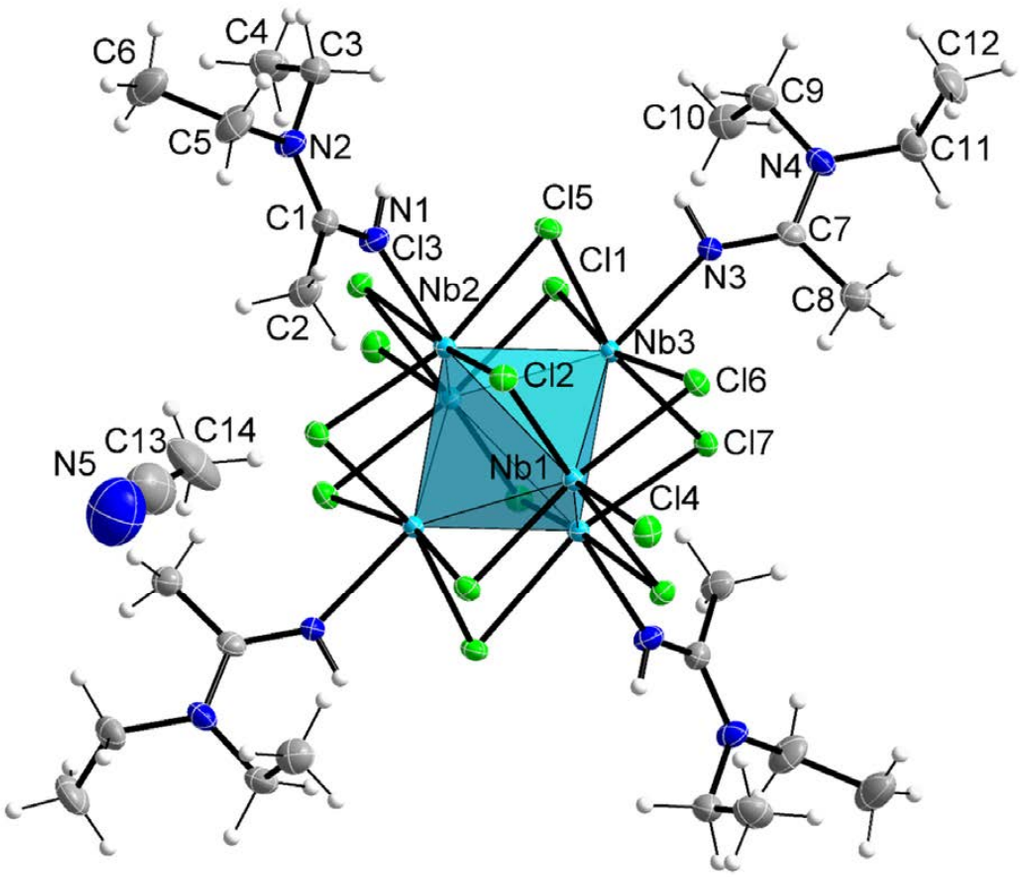


Abb. 394: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(DAI)_4] \cdot 2$ MeCN (**83**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 115: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(DAI)_4] \cdot 2$ MeCN (**83**)

Summenformel	$C_{28}H_{62}Cl_{14}N_{10}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1592.64
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.947, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	trigonal, $R\bar{3}$, 148
a, b, c [Å]	30.140(4), 30.140(4), 15.543(4)
α, β, γ [°]	90, 90, 120
V [Å^3], Z	12228(4), 9
2Θ maximal [°]	62.6
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	verzwillingt
Parameter, GooF on F^2	269, 0.91
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, R1/ωR^2(gesamt)	0.040/0.065, 0.097/0.106
Wichtungsfaktor A/B	0.0507/0
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.87, −1.09

5.4.86 $[Nb_6Cl_{14}(DMTH)_4] \cdot 2\ DCM$ (84)

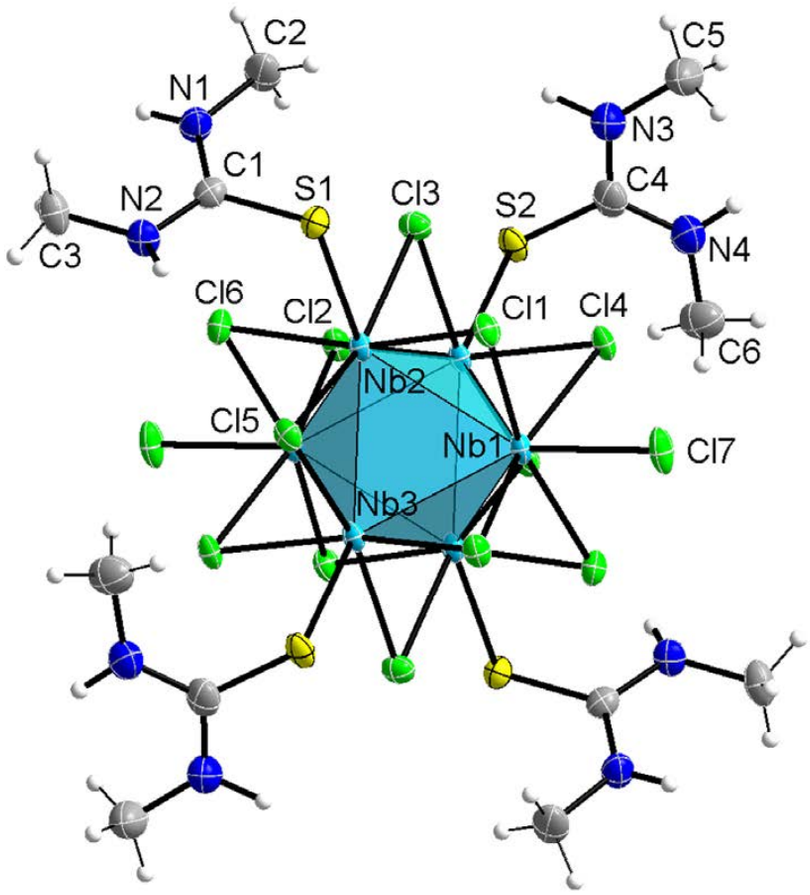


Abb. 395: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(DMTH)_4] \cdot 2$ DCM (**84**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Das co-kristalline Dichlormethan-Molekül liegt auf einem Symmetriezentrum und ist zur besseren Übersicht weggelassen worden.

Tab. 116: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(DMTH)_4] \cdot 2$ DCM (**84**)

Summenformel	$C_{14}H_{36}Cl_{18}N_8Nb_6S_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1640.31
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.318, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	11.1805(12), 11.2814(11), 11.5624(18)
α, β, γ [°]	91.984(6), 117.079(6), 111.226(6)
V [Å^3], Z	1175.0(3), 1
2Θ maximal [°]	64.4
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	59926, 8527, 0.047
Parameter, GooF on F^2	248, 1.03
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.037/0.062, 0.078/0.088
Wichtungsfaktor A/B	0.0313/3.894
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.45, −1.97

5.4.87 $[Nb_6Cl_{14}(TAA)_4] \cdot 2\ DCM$ (85)

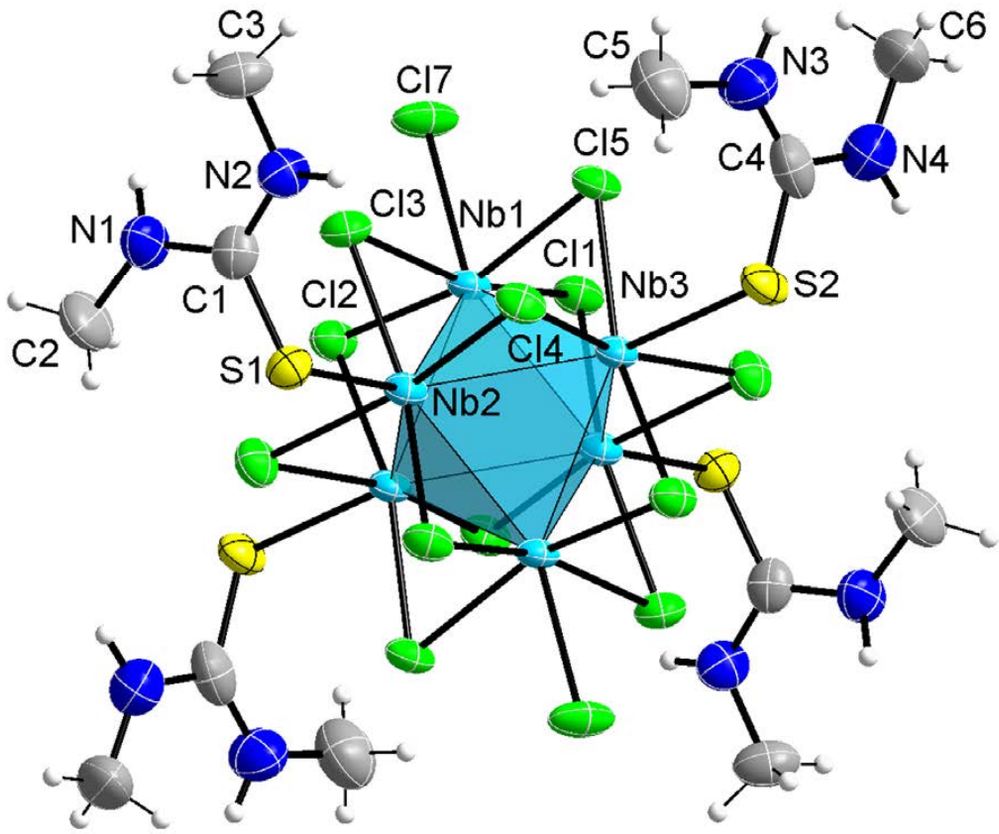


Abb. 396: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(TAA)_4] \cdot 2$ DCM (**85**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Das co-kristalline Dichlormethan-Molekül liegt auf einem Symmetriezentrum und ist zur besseren Übersicht weggelassen worden.

Tab. 117: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(TAA)_4] \cdot 2$ DCM (**85**)

Summenformel	$C_{10}H_{24}Cl_{18}N_4Nb_6S_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1524.13
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.383, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, *C*2/*m*, 12
a, *b*, *c* [Å]	15.352(6), 15.707(6), 9.003(3)
α, *β*, *γ* [°]	90, 101.93(2), 90
V [Å^3], *Z*	2124(1), 2
2Θ maximal [°]	50
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	3535, 1057, 0.104
Parameter, GooF on F^2	105, 1.09
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.061/0.116, 0.133/0.175
Wichtungsfaktor A/B	0.0502/114.12
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.88, −0.85

5.4.88 $[Nb_6Cl_{14}(PMe_2Ph)_4] \cdot Pyz$ (86)

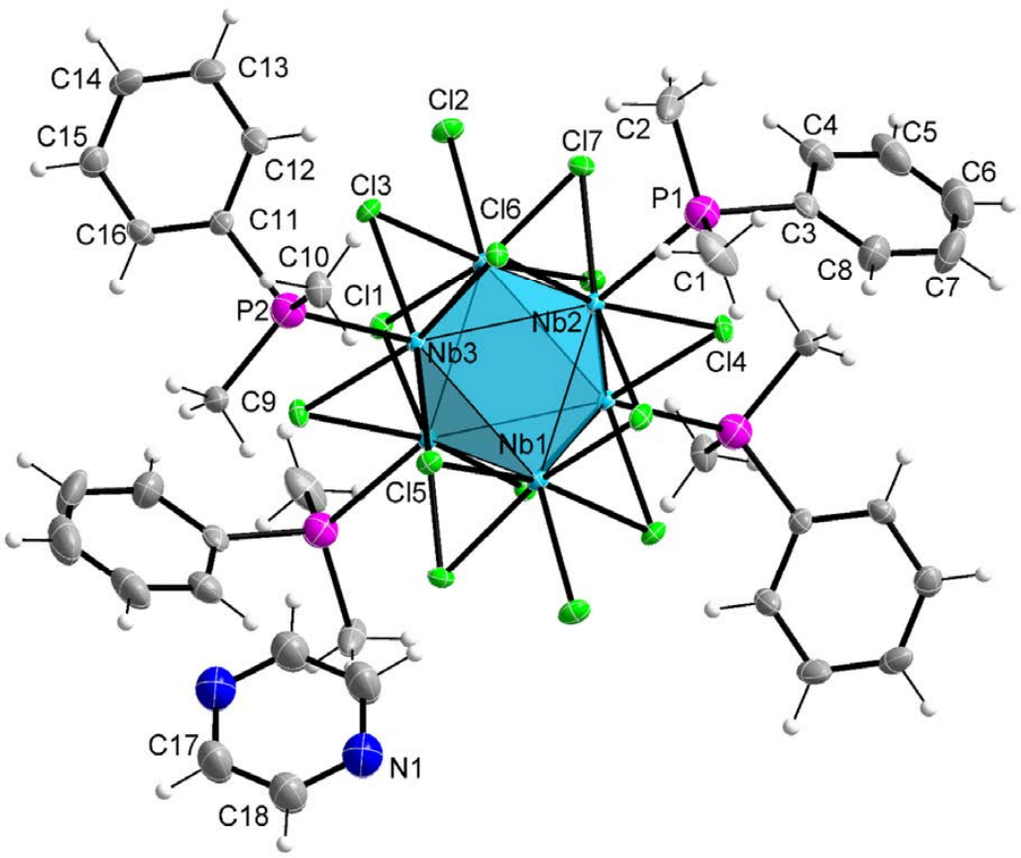


Abb. 397: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(PMe_2Ph)_4] \cdot Pyz$ (**86**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Das co-kristalline Pyrazin-Molekül liegt auf einem Inversionszentrum.

Tab. 118: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(PMe_2Ph)_4] \cdot Pyz$ (**86**)

Summenformel	$C_{36}H_{48}Cl_{14}N_2Nb_6P_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1686.4
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.064, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/c$, 14 (Stellung 1)
a, b, c [Å]	14.8615(6), 14.8514(5), 13.8087(5)
α, β, γ [°]	90, 117.077(1), 90
V [Å^3], Z	2713.7(2), 2
2Θ maximal [°]	55.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	80127, 6254, 0.066
Parameter, GooF on F^2	284, 0.78
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.025/0.039, 0.084/0.099
Wichtungsfaktor A/B	0.1
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.70, −0.72

5.4.89 $[Nb_6Cl_{14}(PEtPh_2)_4] \cdot 1.48\ MeCN$ (87)

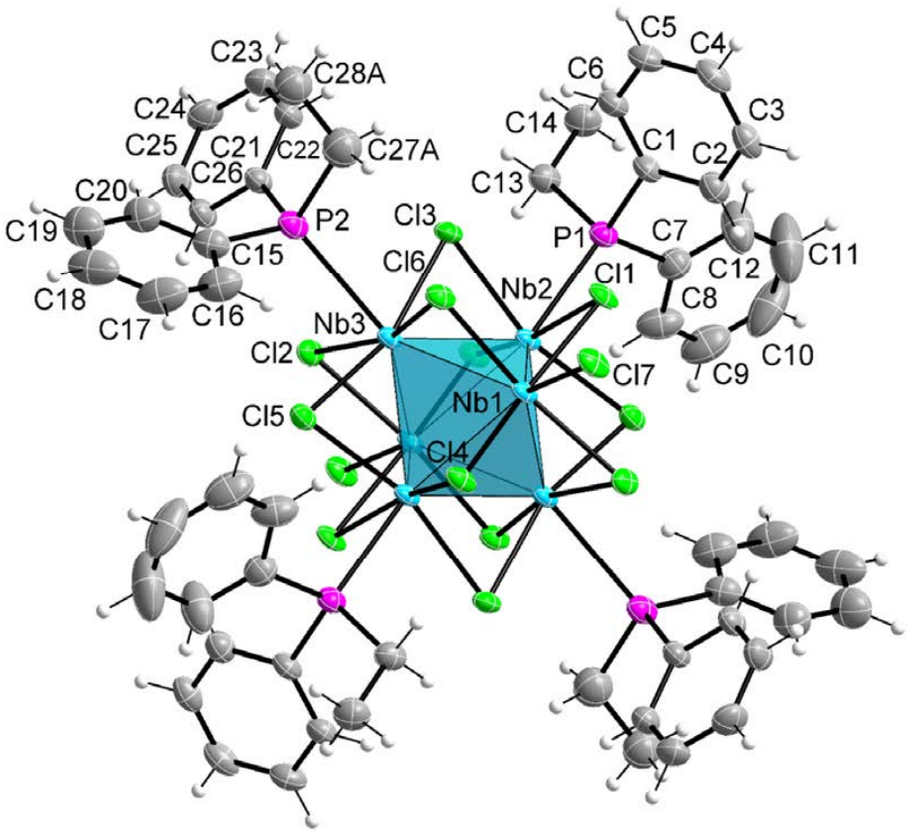


Abb. 398: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(PEtPh_2)_4] \cdot 1.48$ MeCN (**87**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Ethyl-Gruppe am P2 liegt in zwei kristallografischen Lagen vor, von denen nur eine abgebildet ist. Ein co-kristallines Acetonitril befindet sich in der asymmetrischen Einheit mit einer Gesamtbesetzung von 1.48 Molekülen pro Cluster-Einheit und ist aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen worden.

Tab. 119: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(PEtPh_2)_4] \cdot 1.48$ MeCN (**87**)

Summenformel	$C_{58.96}H_{64.44}Cl_{14}N_{1.48}Nb_6P_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1971.52
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.855, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/c$, 14 (Stellung 1)
a, b, c [Å]	15.005(3), 18.437(4), 14.495(3)
α, β, γ [°]	90, 118.329(4), 90
V [Å^3], Z	3530(1), 2
2Θ maximal [°]	60
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	60112, 10282, 0.031
Parameter, GooF on F^2	377, 1.18
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.046/0.058, 0.113/0.130
Wichtungsfaktor A/B	0.0461/16.4991
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.99, −0.84

5.4.90 $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_4]$ (88)

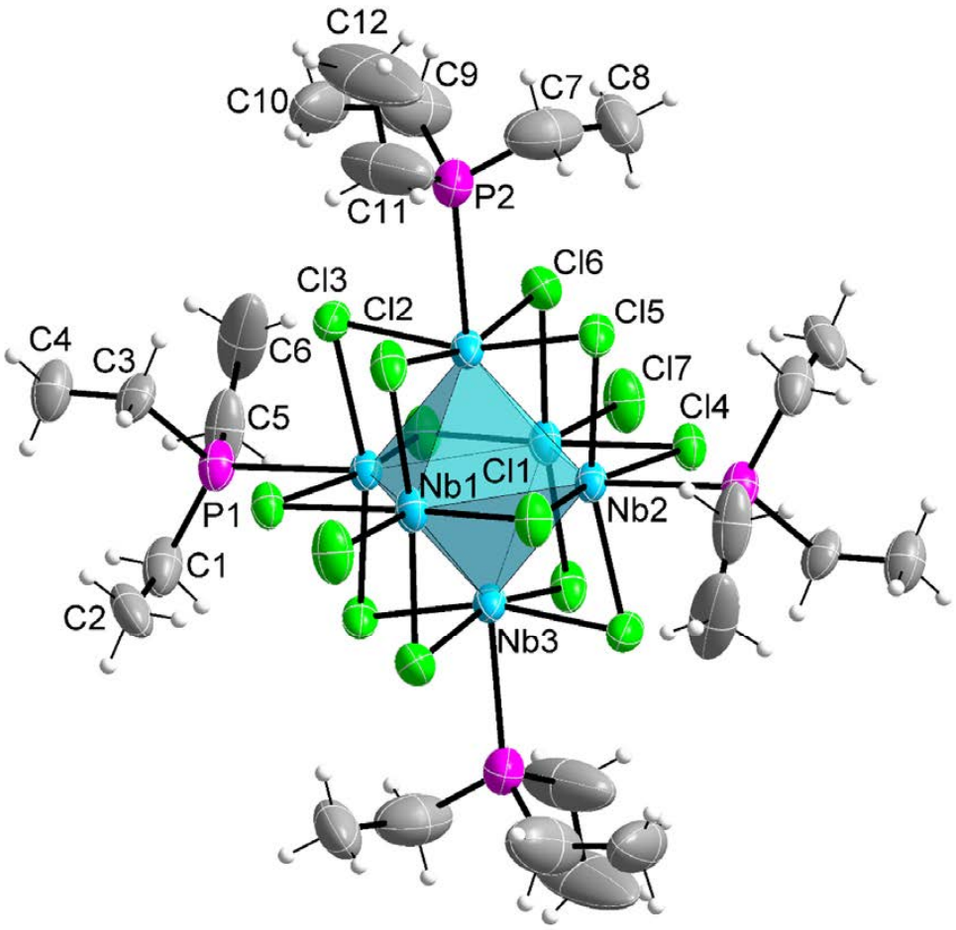


Abb. 399: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_4]$ (**88**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 120: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_4]$ (**88**)

Summenformel	$C_{24}H_{60}Cl_{14}Nb_6P_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1526.36
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.064, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, *C*2/*c*, 15
a, *b*, *c* [Å]	26.276(3), 16.1501(15), 13.2575(14)
α, *β*, *γ* [°]	90, 119.168(3), 90
V [Å^3], *Z*	4912.6(9), 4
2Θ maximal [°]	50
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	35718, 4321, 0.071
Parameter, GooF on F^2	223, 1.06
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.053/0.080, 0.158/0.187
Wichtungsfaktor A/B	0.1208/11.8052
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.14, −0.82

5.4.91 $[Nb_6Cl_{14}(DMSeH)_4] \cdot 3.7$ Aceton (89)

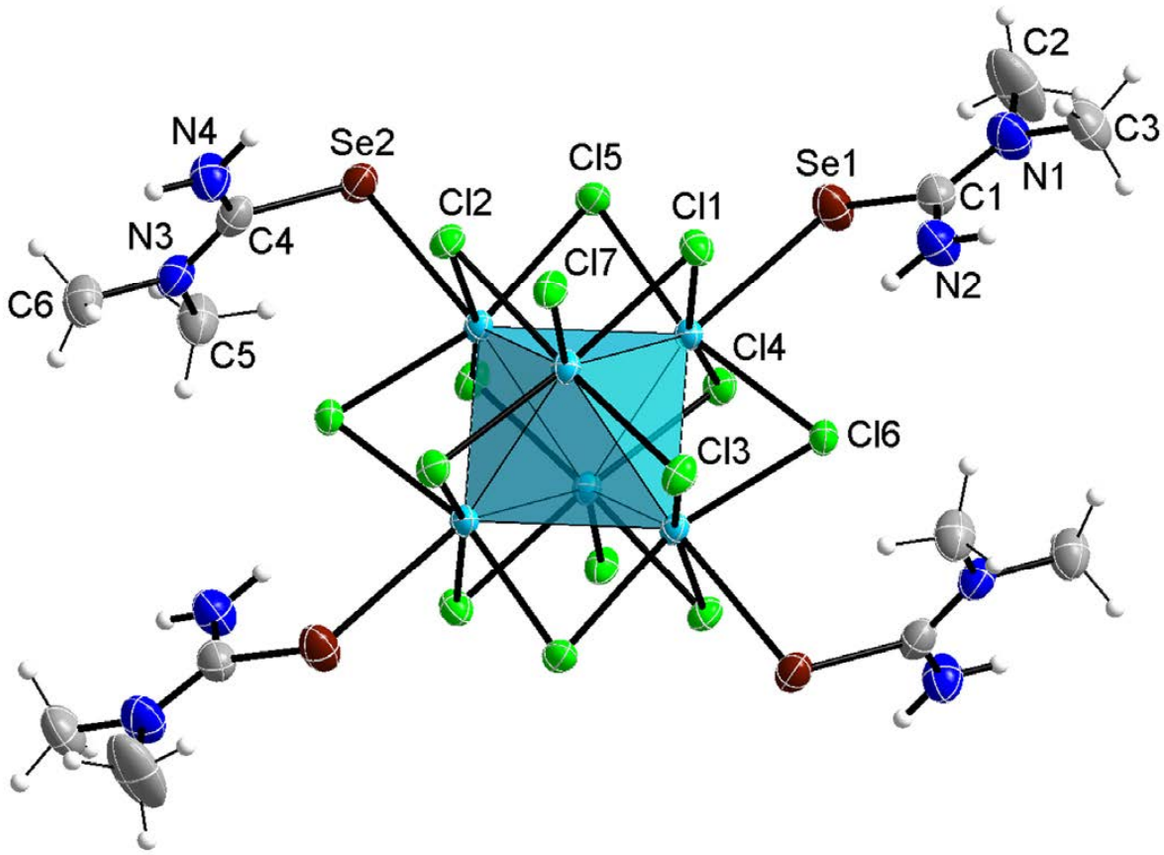


Abb. 400: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(DMSeH)_4] \cdot 3.7$ Aceton (**89**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die co-kristallinen Aceton-Moleküle sind zur besseren Übersicht weggelassen worden.

Tab. 121: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(DMSeH)_4] \cdot 3.7$ Aceton (**89**)

Summenformel	$C_{23.08}H_{54.14}Cl_{14}N_8Nb_6O_{3.7}Se_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1872.44
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.160, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/n$, 14 (Stellung 2)
a, b, c [Å]	13.4269(8), 10.7745(6), 19.970(1)
α, β, γ [°]	90, 94.661(2), 90
V [Å^3], Z	2879.5(3), 2
2Θ maximal [°]	65.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	80305, 10470, 0.038
Parameter, GooF on F^2	283, 1.01
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.047/0.067, 0.134/0.146
Wichtungsfaktor A/B	0.0754/16.973
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.79, −3.36

5.4.92 $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4][Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 6\ MeCN$ (90)

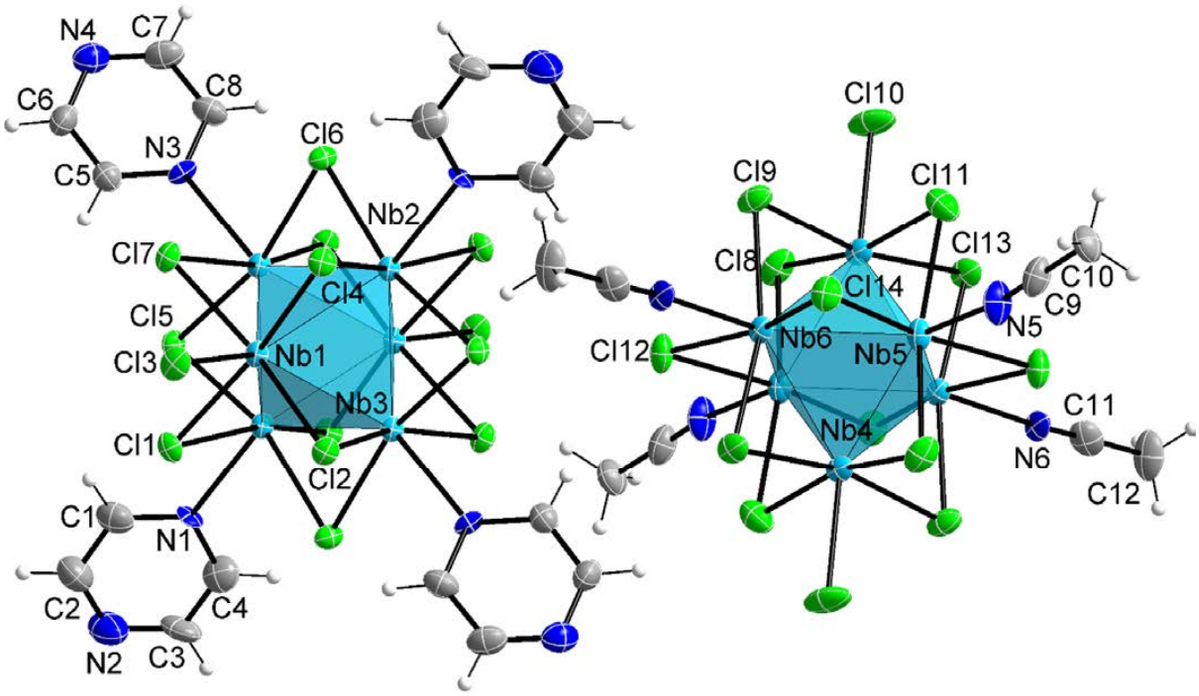


Abb. 401: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4][Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 6\ MeCN$ (**90**). Thermische Ellipsoide sind mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die drei co-kristallinen, Acetonitril-Moleküle in der asymmetrischen Einheit sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tab. 122: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4][Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 6\ MeCN$ (**90**)

Summenformel	$C_{18}H_{23}Cl_{14}N_9Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1419.21
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.283, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.2004(7), 14.511(1), 16.493(1)
α, β, γ [°]	104.221(3), 101.477(3), 95.962(3)
V [Å^3], Z	4129.2(6), 2
2Θ maximal [°]	50.8
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	84672, 7597, 0.058
Parameter, GooF on F^2	430, 1.12
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.049/0.066, 0.101/0.114
Wichtungsfaktor A/B	0.0068/49.723198
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.95, −1.22

5.4.93 $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_{3.76}(OPEt_3)_{0.24}][Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 4\ MeCN$ (91)

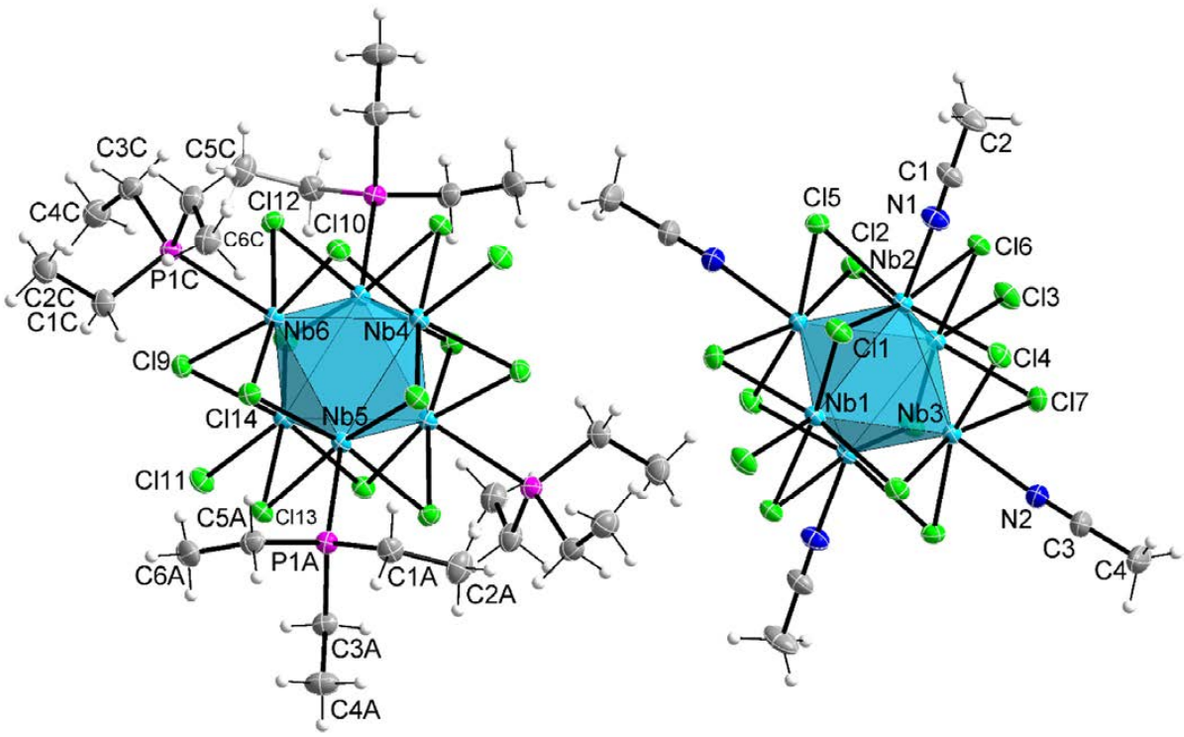


Abb. 402: Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_{3.76}(OPEt_3)_{0.24}][Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot LM$ (**91**). Thermische Ellipsoide sind mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Ligandenpositionen am Nb5 und Nb6 sind durch $PEt_3/OPEt_3$ im Verhältnis 94/6 mischbesetzt, es sind nur die PEt_3-Liganden dargestellt. Vier co-kristalline Acetonitril-Moleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tab. 123: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_{3.76}(OPEt_3)_{0.24}][Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot LM$ (**91**)

Summenformel	$C_{40}H_{84}Cl_{28}N_8Nb_{12}O_{0.24}P_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	2913.36
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.096, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	11.599(1), 12.797(1), 16.357(1)
α, β, γ [°]	73.119(3), 88.177(3), 83.339(4)
V [Å^3], Z	2307.6(4), 1
2Θ maximal [°]	58.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	118057, 12392, 0.053
Parameter, GooF on F^2	481, 1.14
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.038/0.058, 0.072/0.088
Wichtungsfaktor A/B	0/17.7485
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.21, −1.26

5.4.94 1D-[$Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2$] · 2 HIm (92)

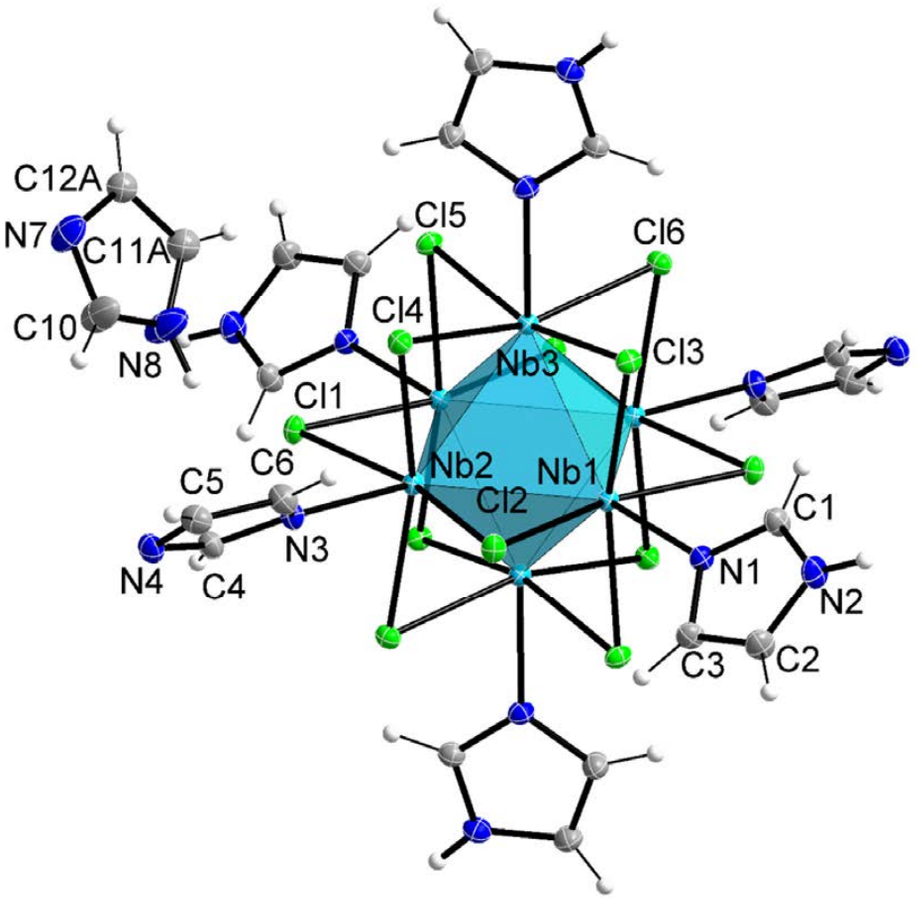


Abb. 403: ORTEP-Plot der Struktur von 1D-[$Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2$] · 2 HIm (**92**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Für das koordinierte Imidazol ist nur eine von zwei kristallographischen Lagen dargestellt.

Tab. 124: Kristallographische Daten zu 1D-[$Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2$] · 2 HIm (**92**)

Summenformel	$C_{24}H_{30}Cl_{12}N_{16}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1525.50
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.189, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, *C*2/*c*, 15
a, *b*, *c* [Å]	19.632(1), 13.6864(7), 18.339(1)
α, *β*, *γ* [°]	90, 110.025(1), 90
V [Å^3], *Z*	4629.7(4)
2Θ maximal [°]	66.6
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	85806, 8842, 0.027
Parameter, GooF on F^2	264, 1.15
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.020/0.022, 0.046/0.048
Wichtungsfaktor A/B	0.014/12.605
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.10, −0.65

5.4.95 2D-[$Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2$] · 2 HIm · 2 MeCN (93)

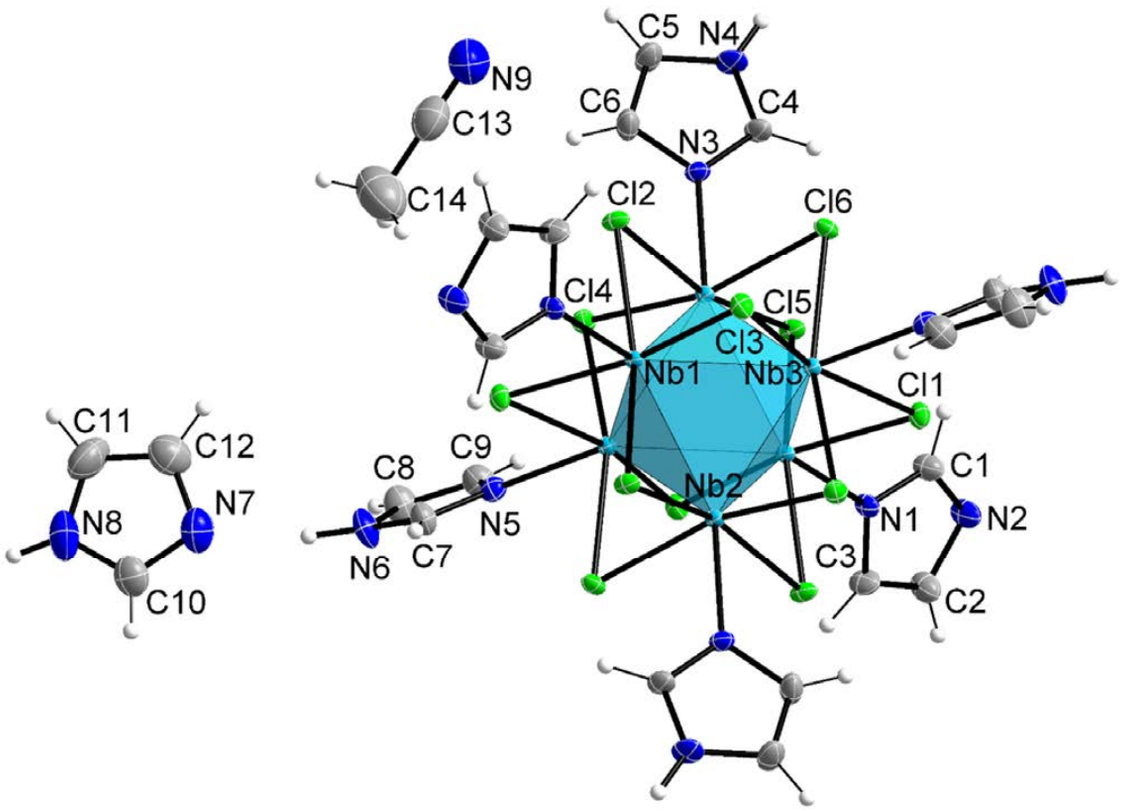


Abb. 404: ORTEP-Plot der Struktur von 2D-[$Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2$] · 2 HIm · 2 MeCN (**93**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 125: Kristallographische Daten zu 2D-[$Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2$] · 2 HIm · 2 MeCN (**93**)

Summenformel	$C_{28}H_{36}Cl_{12}N_{18}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1607.61
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.068, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/c$, 14 (Stellung 1)
a, b, c [Å]	10.4810(8), 17.517(2), 14.066(1)
α, β, γ [°]	90, 91.367(4), 90
V [Å^3], Z	2581.7(4), 2
2Θ maximal [°]	54.4
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	47905, 5741, 0.06
Parameter, GooF on F^2	293, 1.04
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.031/0.051, 0.053/0.059
Wichtungsfaktor A/B	0.0123/6.915
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.60, −0.56

5.4.96 2D-[$Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2$] · 3 DMSO (94)

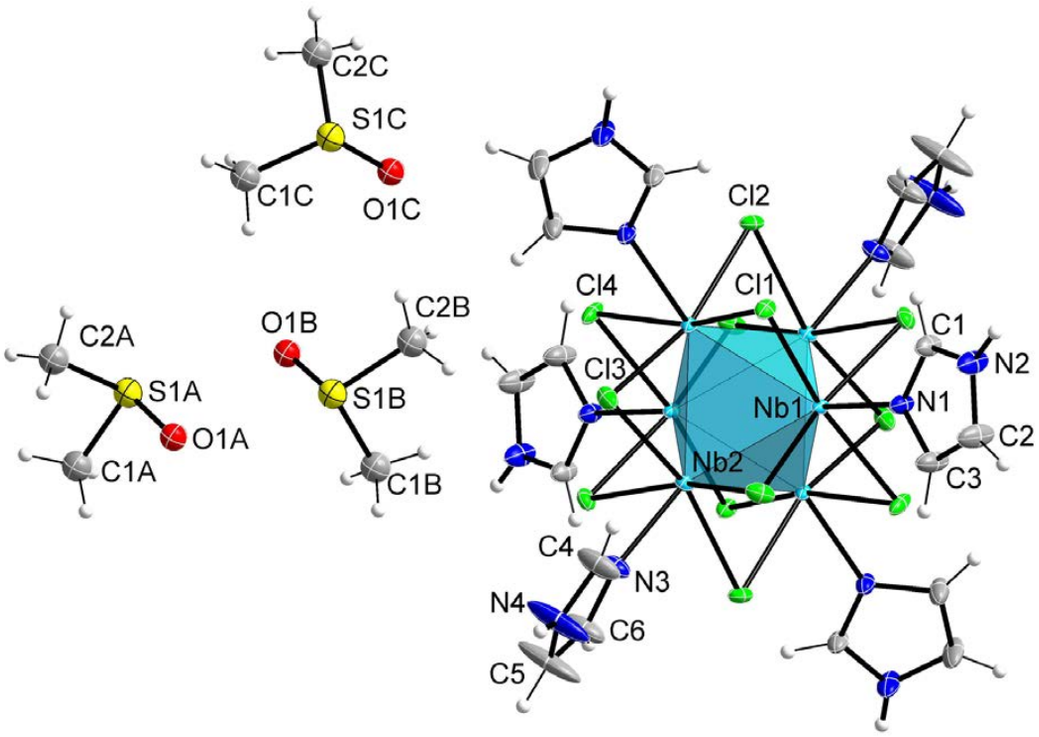


Abb. 405: ORTEP-Plot der Struktur von 2D-[$Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2$] · 3 DMSO (**94**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Alle drei co-kristallinen Dimethylsulfoxid-Moleküle liegen auf Inversionszentren.

Tab. 126: Kristallographische Daten zu 2D-[$Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2$] · 3 DMSO (**94**)

Summenformel	$C_{24}H_{42}Cl_{12}N_{12}Nb_6O_3S_3$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1625.73
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.072, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, *C*2/*m*, 12
a, *b*, *c* [Å]	14.3906(4), 17.3906(5), 10.4121(3)
α, *β*, *γ* [°]	90, 91.184(1), 90
V [Å^3], *Z*	2605.2(1), 2
2Θ maximal [°]	56.8
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	32248, 3361, 0.034
Parameter, GooF on F^2	170, 1.04
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.029/0.034, 0.070/0.073
Wichtungsfaktor A/B	0.0288/23.1908
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.31, −2.16

5.4.97 3D-$[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2] \cdot DABCO \cdot 1.66\ CH_2Cl_2$ (95)

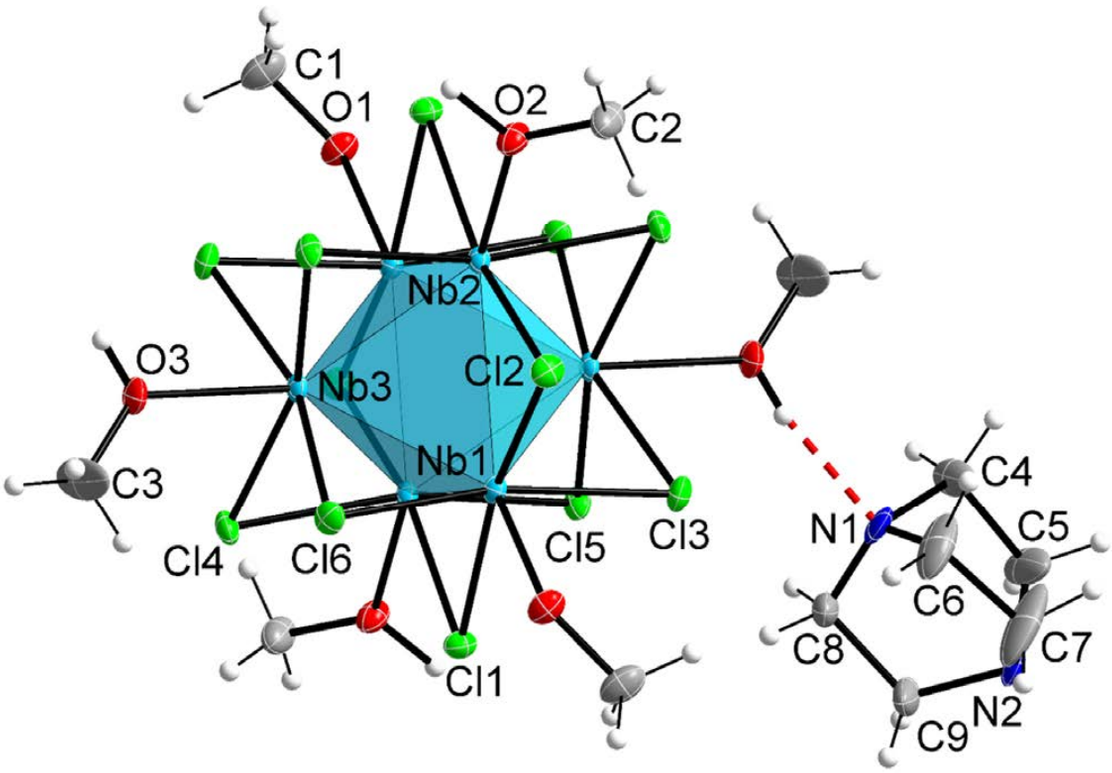


Abb. 406: ORTEP-Plot der Struktur von 3D-$[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2] \cdot DABCO \cdot LM$ (**95**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Das 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan-Molekül liegt auf einem Inversionszentrum. Außerdem befindet sich in der asymmetrischen Einheit ein Dichlormethan-Molekül, das in zwei unterschiedlichen kristallografischen Lagen vorliegt. Es wurde der Übersicht halber nicht abgebildet.

Tab. 127: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2] \cdot DABCO \cdot LM$ (**95**)

Summenformel	$C_{13.66}H_{37.32}Cl_{15.32}N_2Nb_6O_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1426.2
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.317, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, *C*2/*c*, 15
a, *b*, *c* [Å]	26.381(4), 12.946(2), 13.618(2)
α, *β*, *γ* [°]	90, 118.478(7), 90
V [Å^3], *Z*	4088(1), 4
2Θ maximal [°]	66.6
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	76276, 7853, 0.074
Parameter, GooF on F^2	276, 1.07
R1/ωR2(F2 > σ F2)), R1/ωR2(gesamt)	0.034/0.051, 0.071/0.080
Wichtungsfaktor A/B	0.0182/34.810799
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.35, −1.16

5.4.98 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]Cl_2 \cdot H_2O$ (96)

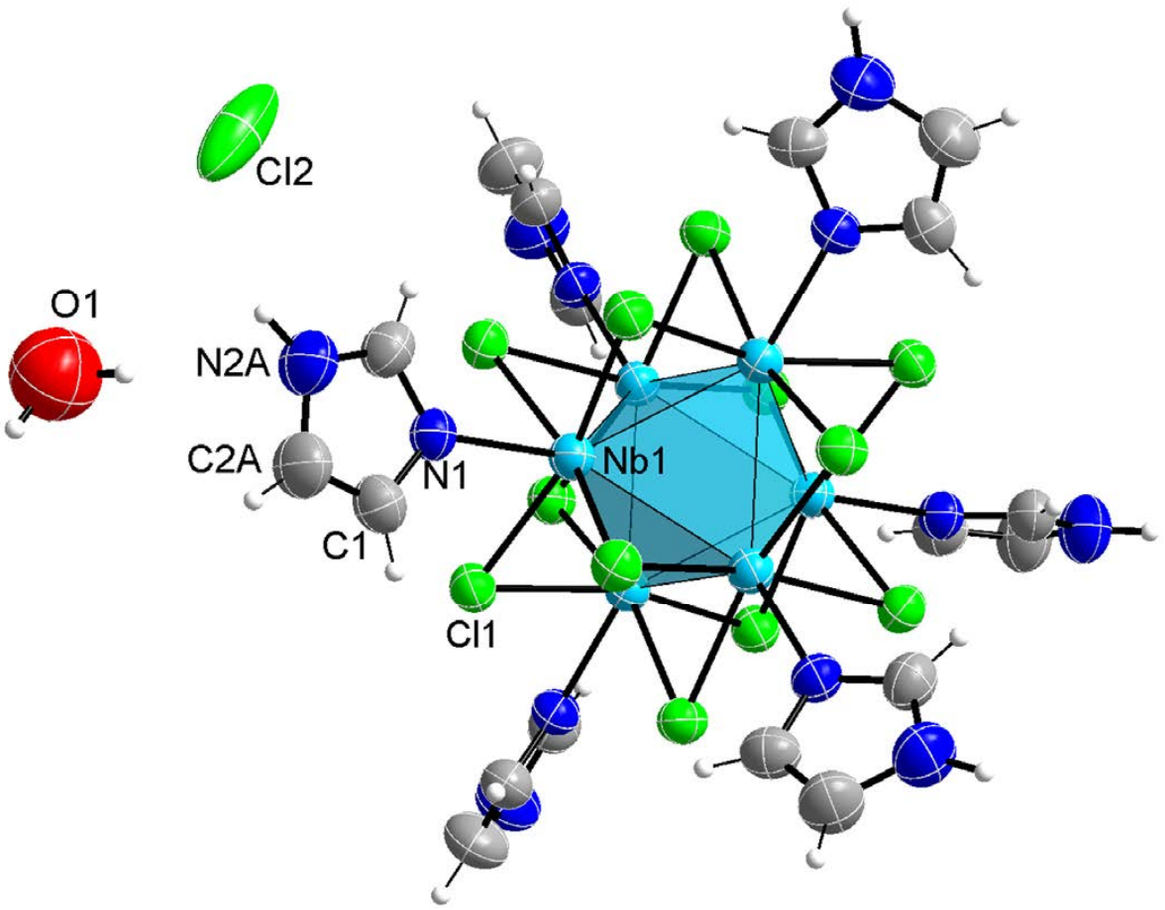


Abb. 407: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]Cl_2 \cdot H_2O$ (**96**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 128: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]Cl_2 \cdot H_2O$ (**96**)

Summenformel	$C_{18}H_{28}Cl_{14}N_{12}Nb_6O$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1482.28
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.226, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	kubisch, $Fd\bar{3}m$, 227
a, b, c [Å]	20.6803(7), 20.6803(7), 20.6803(7)
α, β, γ [°]	90, 90, 90
V [Å^3], Z	8844.4(9), 8
2Θ maximal [°]	60
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	1078, 654, 0.054
Parameter, GooF on F^2	30, 1.20
R1/ωR2(F2 > σ F2)), R1/ωR2(gesamt)	0.050/0.082, 0.157/0.176
Wichtungsfaktor A/B	0.0721/82.927
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.15, −0.56

5.4.99 $[Nb_6Cl_{12}(HTz)_6]Cl_2$ (97)

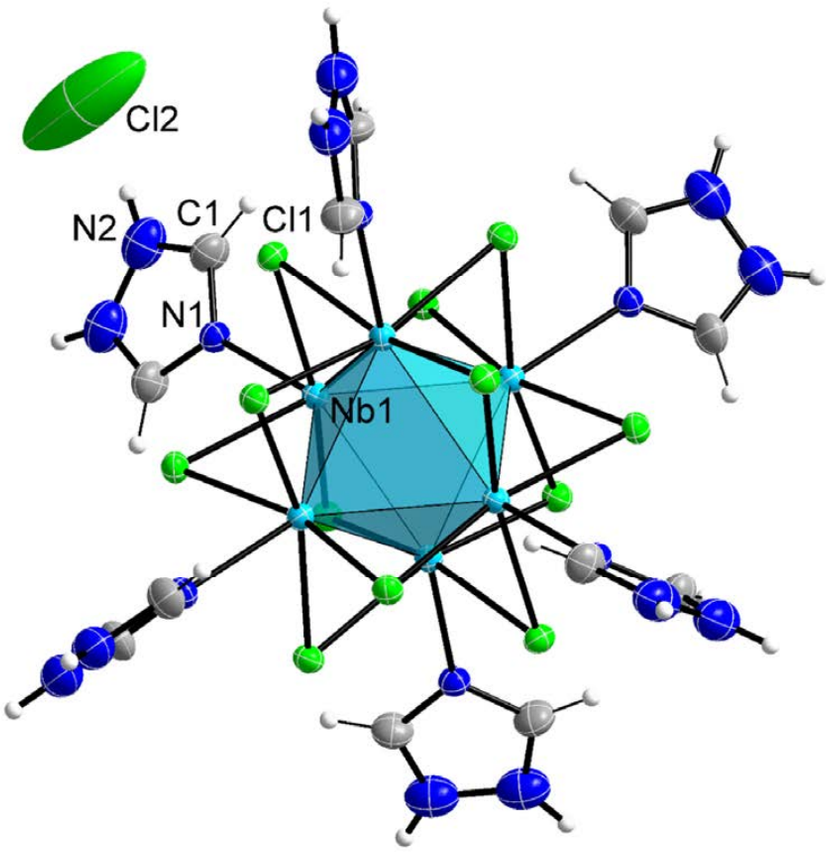


Abb. 408: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HTz)_6]Cl_2$ (**97**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Das Proton am N2 ist halb-besetzt.

Tab. 129: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HTz)_6]Cl_2$ (**97**)

Summenformel	$C_{12}H_{18}Cl_{14}N_{18}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1468.20
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.324, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	kubisch, $Fd\bar{3}m$, 227
a, b, c [Å]	20.3228(10), 20.3228(10), 20.3228(10)
α, β, γ [°]	90, 90, 90
V [Å^3], Z	8394(1), 8
2Θ maximal [°]	50
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	5690, 394, 0.042
Parameter, GooF on F^2	394, 1.25
R1/ωR2(F2 > σ F2)), R1/ωR2(gesamt)	0.045/0.066, 0.088/0.121
Wichtungsfaktor A/B	0.0226/714.261
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.08, −0.66

5.4.100 $[Nb_6Cl_{12}(2\text{-Me-Im})_6]Cl_2 \cdot 2$ 2-Me-Im (98)

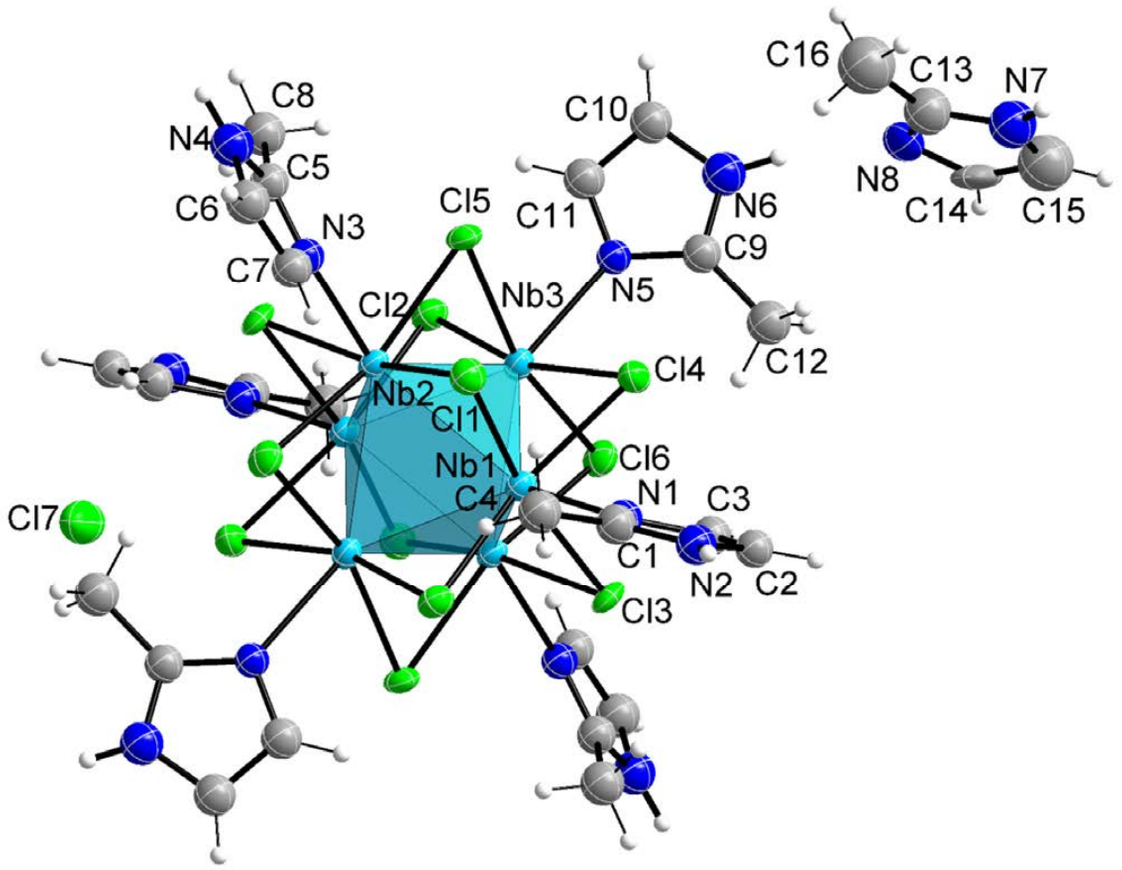


Abb. 409: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(2\text{-Me-Im})_6]Cl_2 \cdot 2$ 2-Me-Im (**98**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 130: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(2\text{-Me-Im})_6]Cl_2 \cdot 2$ 2-Me-Im (**98**)

Summenformel	$C_{32}H_{48}Cl_{14}N_{16}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1710.62
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.023, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/n$, 14 (Stellung 2)
a, b, c [Å]	9.871(2), 20.615(4), 14.069(4)
α, β, γ [°]	90, 101.177(7), 90
V [Å^3], Z	2808(1), 2
2Θ maximal [°]	54
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	6078, 4691, 0.101
Parameter, GooF on F^2	198, 0.76
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.064/0.111, 0.145/0.177
Wichtungsfaktor A/B	0.0974
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.92, −0.84

5.4.101 $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6]Cl_2 \cdot 2\ EtOH$ (99)

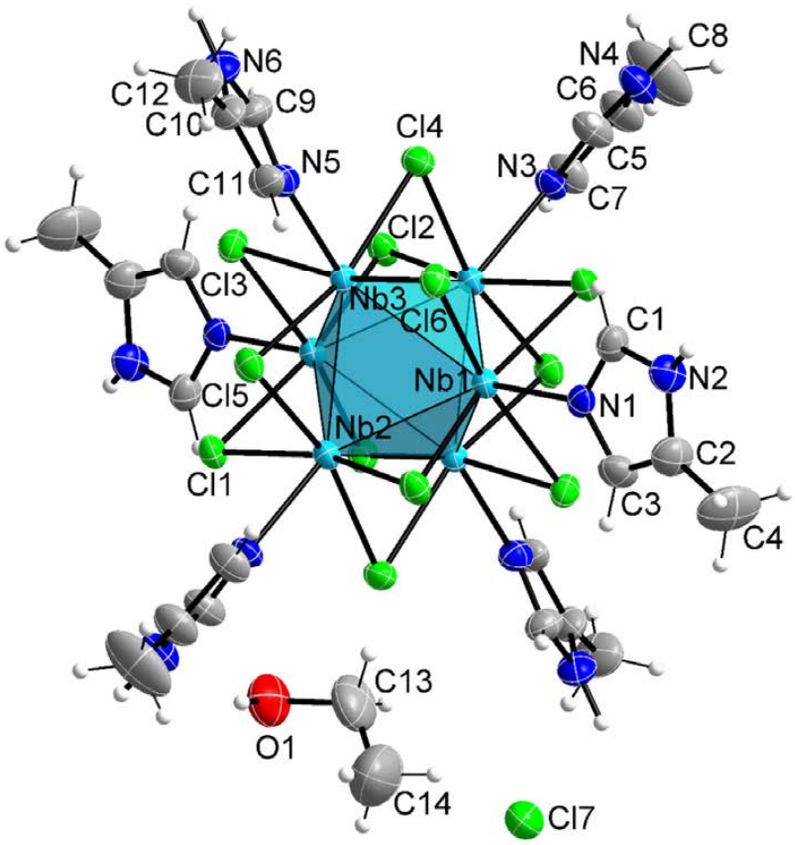


Abb. 410: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6]Cl_2 \cdot 2$ EtOH (**99**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 131: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6]Cl_2 \cdot 2$ EtOH (**99**)

Summenformel	$C_{28}H_{46}Cl_{14}N_{12}Nb_6O_2$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1636.52
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.997, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	8.784(3), 12.971(5), 14.113(5)
α, β, γ [°]	62.831(12), 89.702(14), 73.907(14)
V [Å^3], Z	1360.7(8), 1
2Θ maximal [°]	57.8
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	43186, 7067, 0.122
Parameter, GooF on F^2	297, 0.92
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.047/0.079, 0.111/0.133
Wichtungsfaktor A/B	0.0432/0
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.12, −1.06

5.4.102 $[Nb_6Cl_{12}(HBIm)_6]Cl_2 \cdot 4\ EtOH \cdot 2\ HBIm$ (100)

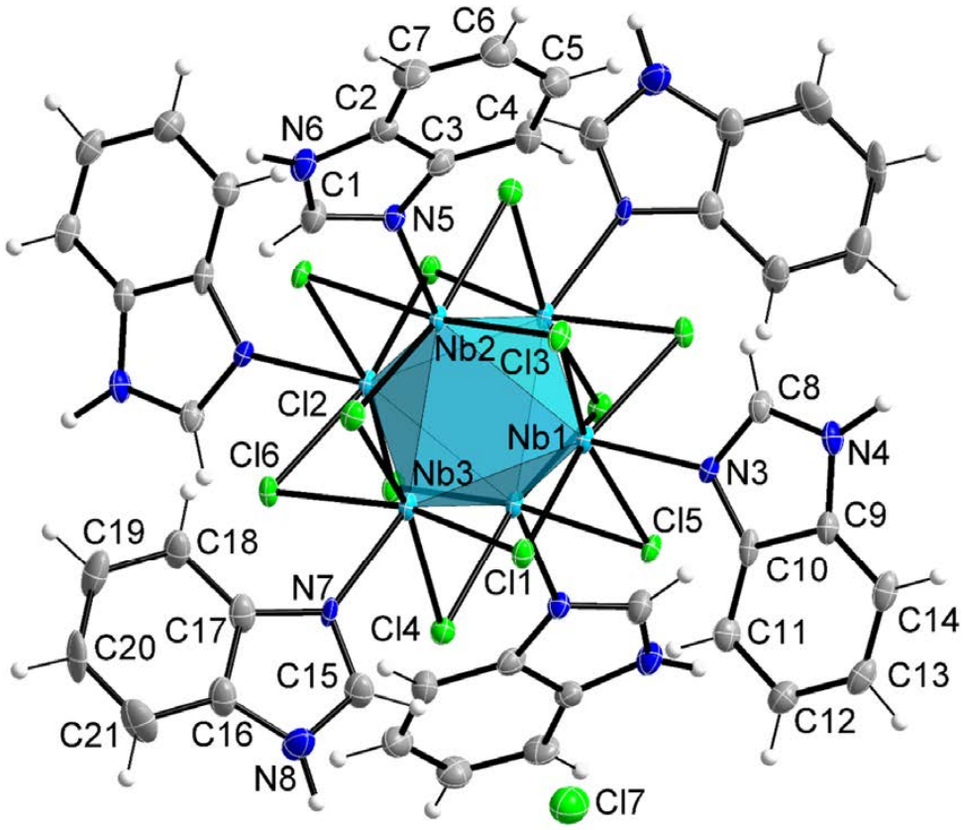


Abb. 411: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(HBIm)_6]Cl_2 \cdot 4\ EtOH \cdot 2\ HBIm$ (**100**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die co-kristallinen Ethanol-Moleküle und ein co-kristallines Benzimidazol-Moleküle der asymmetrischen Einheit sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tab. 132: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(HBIm)_6]Cl_2 \cdot 4\ EtOH \cdot 2\ HBIm$ (**100**)

Summenformel	$C_{64}H_{72}Cl_{14}N_{16}Nb_6O_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	2183.13
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.767, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	13.1603(6), 13.2720(5), 13.4425(5)
α, β, γ [°]	65.600(2), 89.035(2), 74.716(2)
V [Å^3], Z	2051.2(2), 1
2Θ maximal [°]	50.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	39232, 7283, 0.081
Parameter, GooF on F^2	471, 1.03
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.037/0.068, 0.083/0.096
Wichtungsfaktor A/B	0.0434/4.408400
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.83, −0.98

5.4.103 $[Nb_6Cl_{12}(1\text{-Ad-Im})_6]Cl_2$ (101)

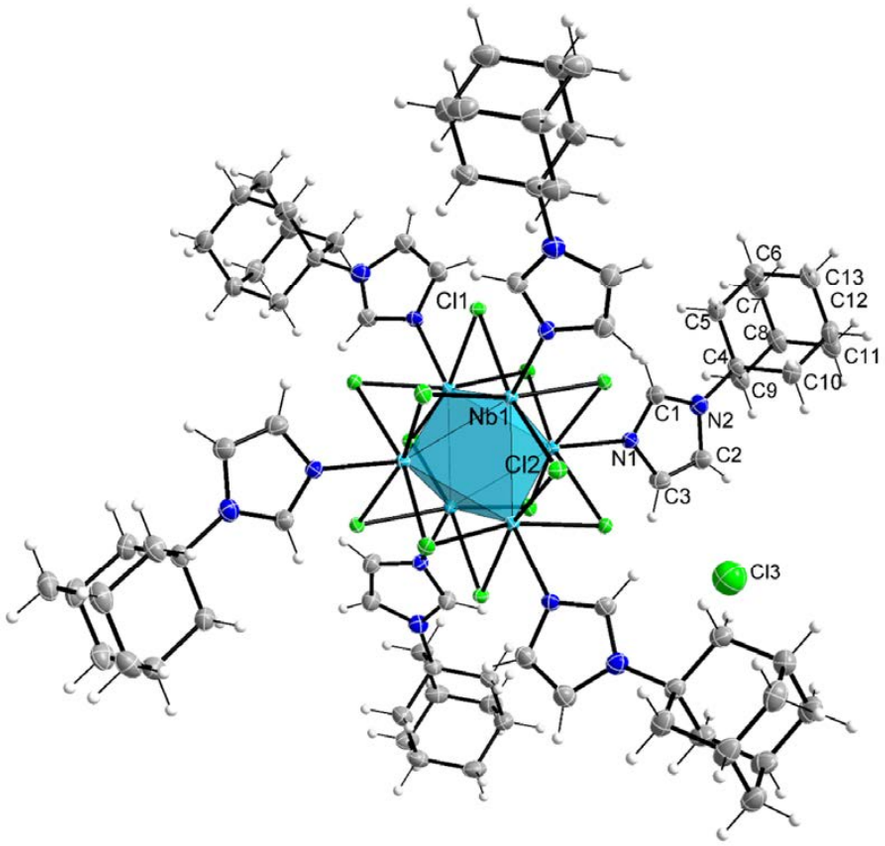


Abb. 412: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Ad\text{-}Im)_6]Cl_2$ (**101**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 133: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Ad\text{-}Im)_6]Cl_2$ (**101**)

Summenformel	$C_{78}H_{108}Cl_{14}N_{12}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	2267.52
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.814, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	kubisch, $Pa\bar{3}$, 205
a, b, c [Å]	20.2480(7). 20.2480(7). 20.2480(7)
α, β, γ [°]	90, 90, 90
V [Å^3], Z	8301.3(9), 4
2Θ maximal [°]	59.4
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	399023, 3890, 0.053
Parameter, GooF on F^2	167, 1.19
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.037/0.045, 0.094/0.104
Wichtungsfaktor A/B	0.0396/33.231
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.07, −2.45

5.4.104 $[Nb_6Cl_{13}(HIm)_5]Cl \cdot HIm \cdot 0.94\ MeCN$ (102)

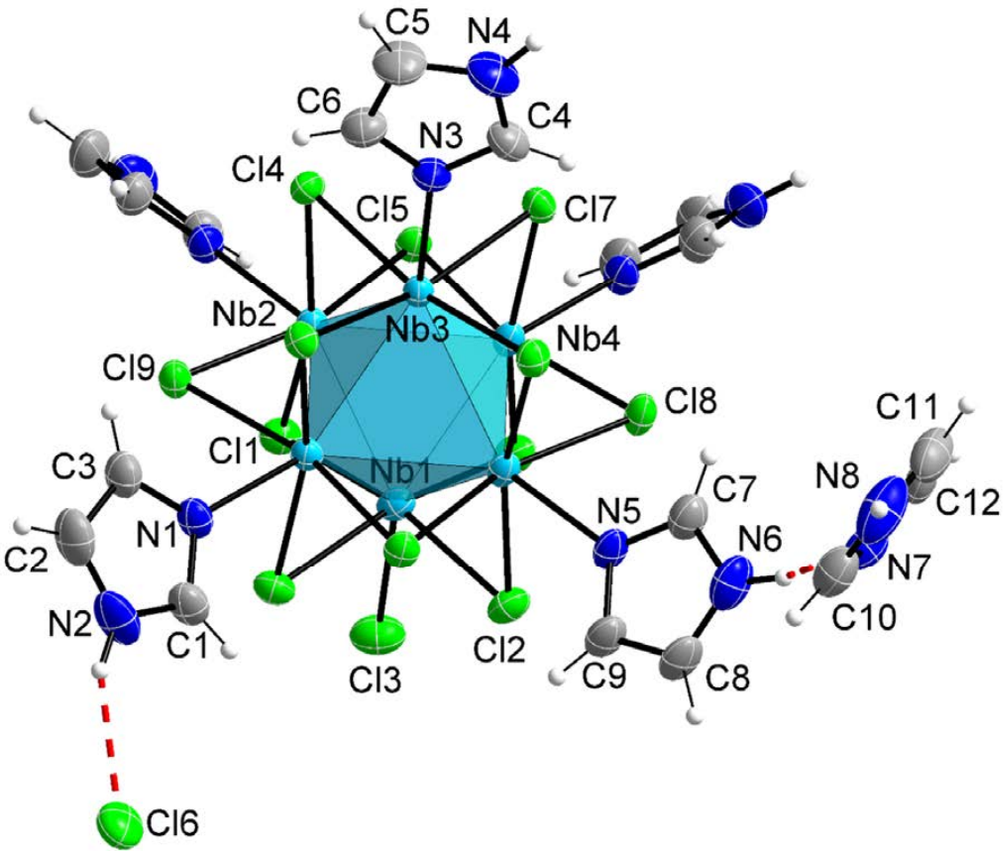


Abb. 413: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{13}(HIm)_5]Cl \cdot HIm \cdot 0.94\ MeCN$ (**102**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Das co-kristalline Imidazol liegt auf einem Inversionszentrum, das co-kristalline Acetonitril wurde auf eine Besetzung von 0.94 Molekülen pro Cluster-Einheit verfeinert und zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

Tab. 134: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{13}(HIm)_5]Cl \cdot HIm \cdot 0.94\ MeCN$ (**102**)

Summenformel	$C_{19.88}H_{26.81}Cl_{14}N_{12.94}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1500.74
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.996, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	orthorhombisch, *Pnma*, 62
a, *b*, *c* [Å]	19.775(1), 14.5386(8), 17.375(1)
α, *β*, *γ* [°]	90, 90, 90
V [Å^3], *Z*	4995.2(5), 4
2Θ maximal [°]	60
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	221301, 7542, 0.032
Parameter, GooF on F^2	286, 1.16
R1/ωR2(F2 > σ F2)), R1/ωR2(gesamt)	0.060/0.064, 0.187/0.194
Wichtungsfaktor A/B	0.0856/48.7034
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	2.96, −1.41

5.4.105 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HPO_4) \cdot 2\ HIm \cdot 3\ MeOH$ (103)

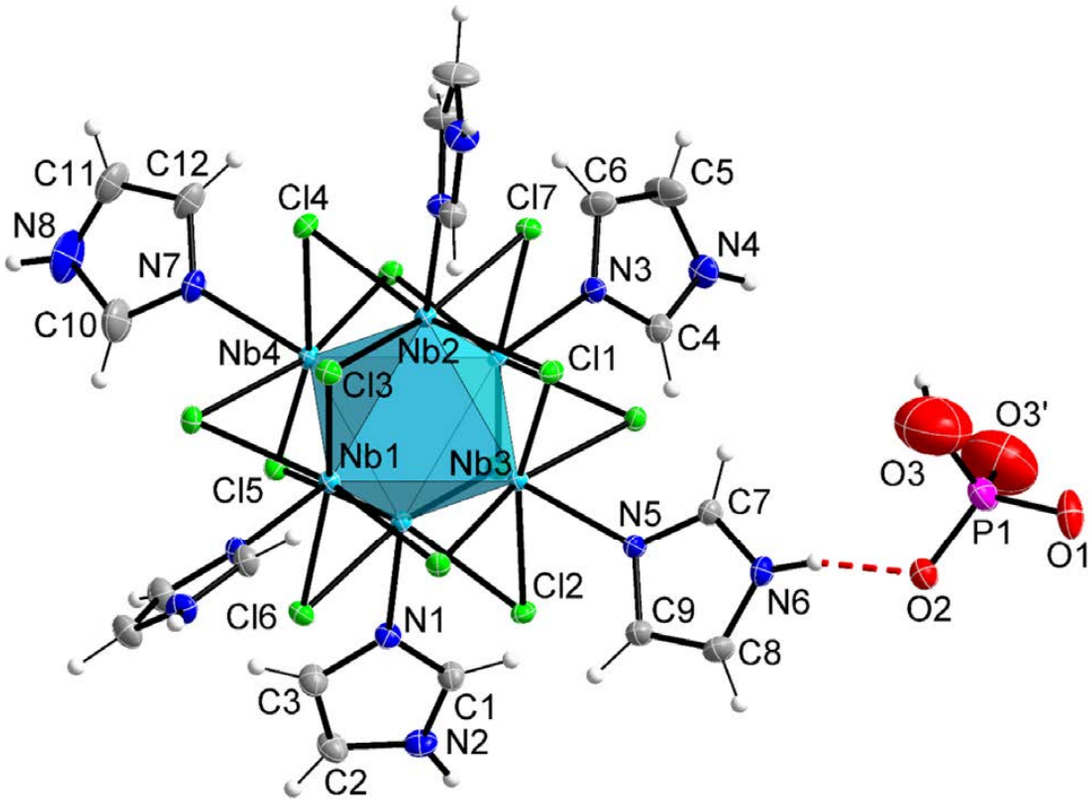


Abb. 414: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HPO_4) \cdot 2\ HIm \cdot 3\ MeOH$ (**103**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Das O3‘ des Hydrogenphosphat-Anions ist Symmetrie-erzeugt, das Proton ist halb-besetzt. Insgesamt zwei kristallografisch-unabhängige Imidazole mit einer Gesamtbesetzung von zwei Molekülen pro Cluster-Einheit und drei kristallografisch-unabhängige Methanole mit einer Gesamtbesetzung von drei Molekülen pro Cluster-Einheit liegen jeweils auf Inversionszentren und sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tab. 135: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HPO_4) \cdot 2\ HIm \cdot 3\ MeOH$ (**103**)

Summenformel	$C_{27}H_{45}Cl_{12}N_{16}Nb_6O_7P$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1719.62
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.149, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	orthorhombisch, *Pnma*, 62
a, *b*, *c* [Å]	19.1309(8), 14.3930(5), 19.3062(8)
α, *β*, *γ* [°]	90, 90, 90
V [Å^3], *Z*	5316.0(4), 4
2Θ maximal [°]	55.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	142716, 6379, 0.073
Parameter, GooF on F^2	267, 1.07
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.032/0.048, 0.077/0.085
Wichtungsfaktor A/B	0.0346/24.3259
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.34, −1.27

5.4.106 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HAsO_4) \cdot 1.5\ HIm \cdot 2.32\ MeOH$ (104)

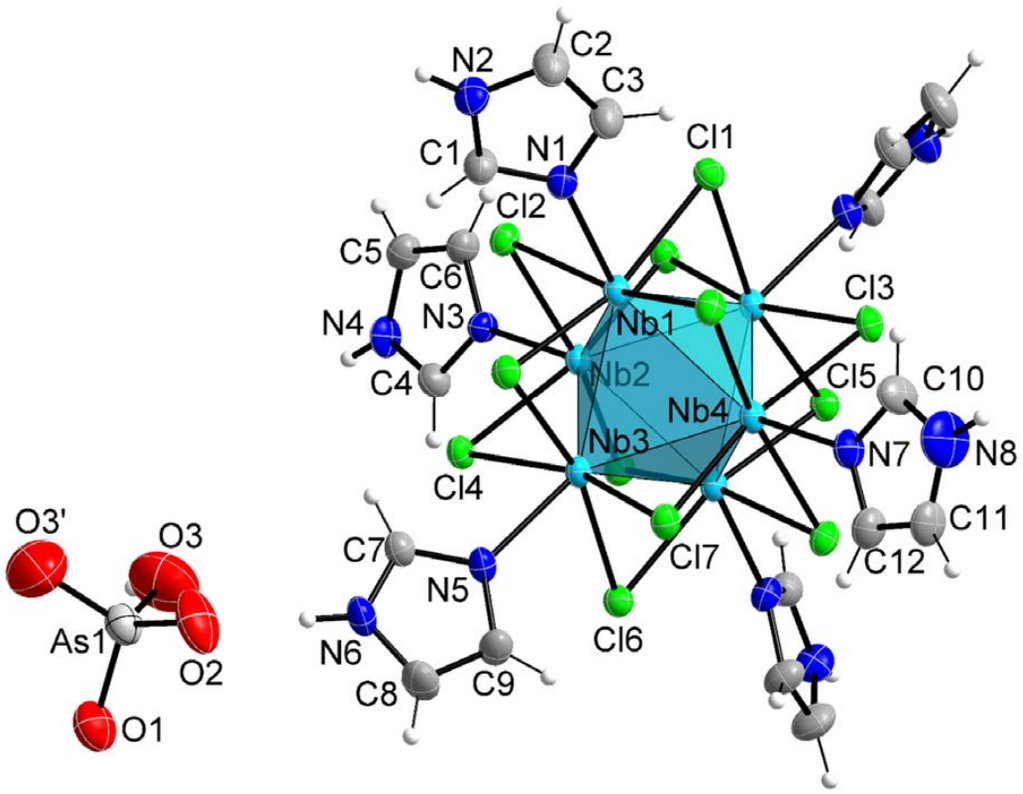


Abb. 415: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HAsO_4) \cdot 1.5\ HIm \cdot 2.32\ MeOH$ (**104**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Das O3‘ des Hydrogenarsenat-Anions ist Symmetrie-erzeugt, das Proton ist halb-besetzt. Insgesamt zwei kristallografisch-unabhängige Imidazole mit einer Gesamtbesetzung von 1.5 Molekülen pro Cluster-Einheit und drei kristallografisch-unabhängige Methanole mit einer Gesamtbesetzung von 2.32 Molekülen pro Cluster-Einheit liegen jeweils auf Inversionszentren und sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tab. 136: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HAsO_4) \cdot 1.5\ HIm \cdot 2.32\ MeOH$ (**104**)

Summenformel	$C_{24.82}H_{40.27}AsCl_{12}N_{15}Nb_6O_{6.32}$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1707.63
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.083, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	orthorhombisch, *Pnma*, 62
a, *b*, *c* [Å]	19.4387(7), 14.5635(5), 19.2312(7)
α, *β*, *γ* [°]	90, 90, 90
V [Å^3], *Z*	5444.3(3), 4
2Θ maximal [°]	55.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	32140, 6499, 0.042
Parameter, GooF on F^2	333, 1.05
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.041/0.071, 0.098/0.116
Wichtungsfaktor A/B	0.0486/29.1971
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.72, −1.27

5.4.107 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](CrO_4) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (105)

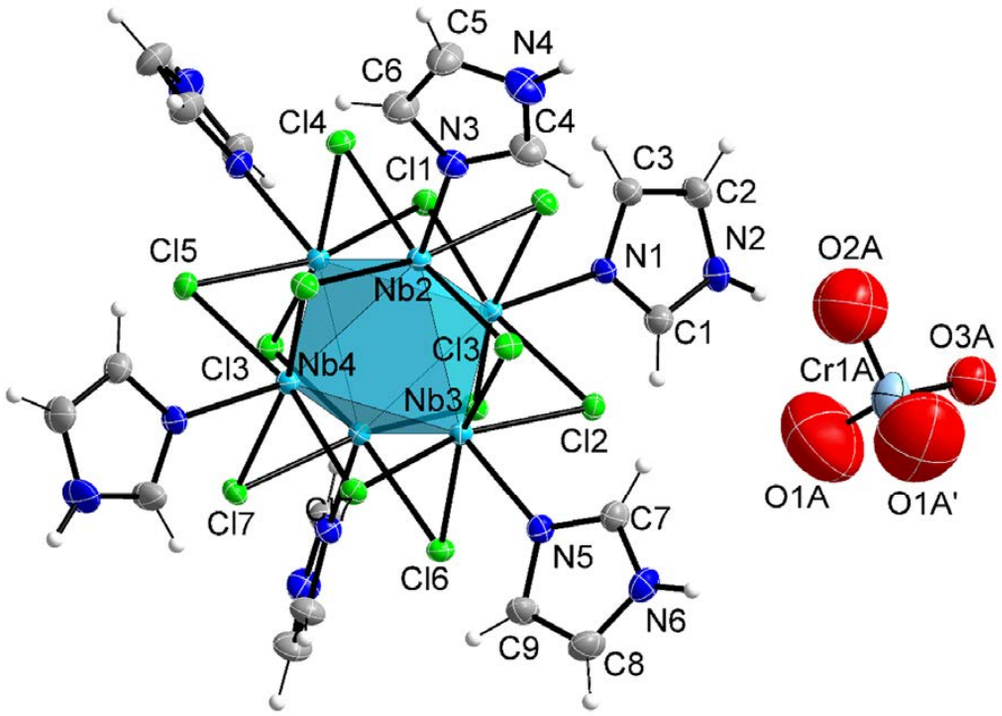


Abb. 416: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](CrO_4) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (**105**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Das Chromat-Anion liegt in zwei unterschiedlichen kristallografischen Lagen im Verhältnis 77/23 vor, nur die Hauptlage ist dargestellt. Insgesamt zwei Imidazol und zwei halb-besetzte Methanole liegen jeweils auf einem Inversionszentrum und sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tab. 137: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](CrO_4) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (**105**)

Summenformel	$C_{25}H_{36}Cl_{12}CrN_{16}Nb_6O_5$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1675.56
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.041, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	orthorhombisch, *Pnma*, 62
a, *b*, *c* [Å]	19.4201(13), 14.7384(10), 19.0495(13)
α, *β*, *γ* [°]	90, 90, 90
V [Å^3], *Z*	5452.4(6), 4
2Θ maximal [°]	55
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	85047, 6494, 0.018
Parameter, GooF on F^2	330, 1.12
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.035/0.039, 0.094/0.101
Wichtungsfaktor A/B	0.041/32.189
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.40, −1.21

5.4.108 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](SO_4) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (106)

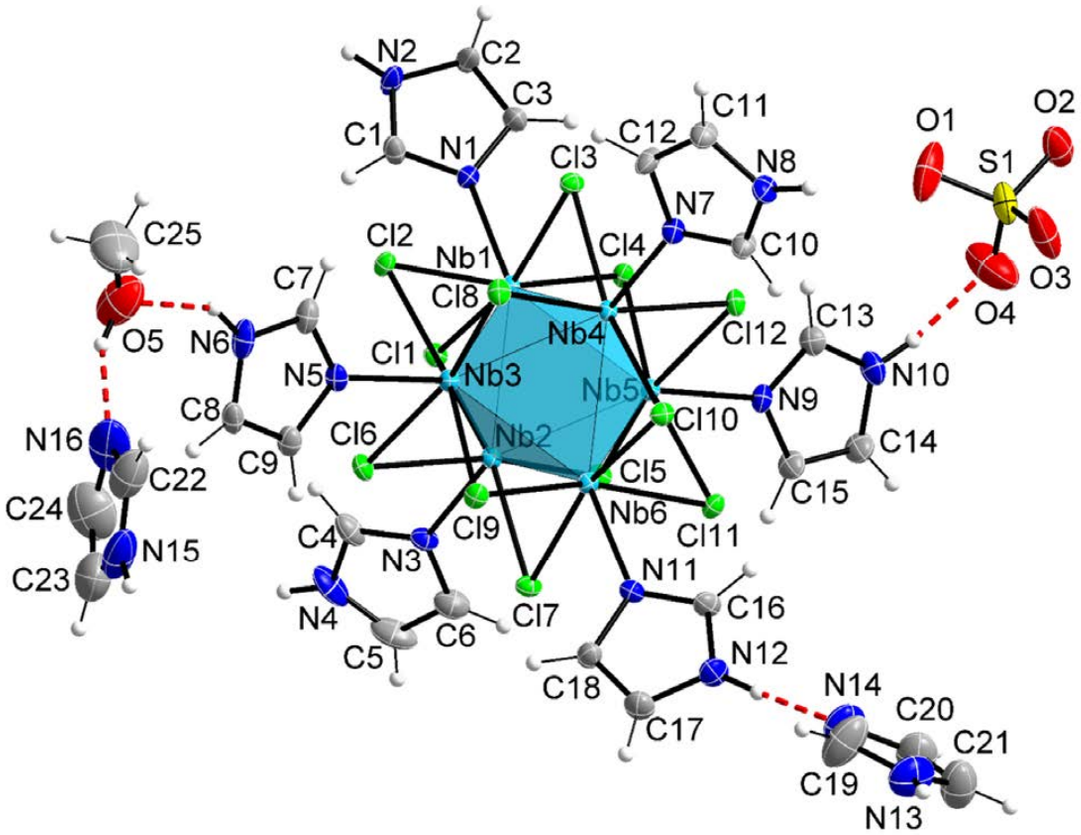


Abb. 417: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](SO_4) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (**106**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 138: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](SO_4) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (**106**)

Summenformel	$C_{25}H_{36}Cl_{12}N_{16}Nb_6O_5S$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1655.62
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.182, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1$, 4
a, b, c [Å]	8.7619(2), 26.7297(9), 11.4012(4)
α, β, γ [°]	90, 109.332(2), 90
V [Å^3], Z	2519.6(1), 2
2Θ maximal [°]	65
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	68330, 18208, 0.058
Parameter, GooF on F^2	589, 1.04
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.037/0.052, 0.061/0.067
Wichtungsfaktor A/B	0.0142/2.2672
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.15, −0.86

5.4.109 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](S_2O_3) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (107)

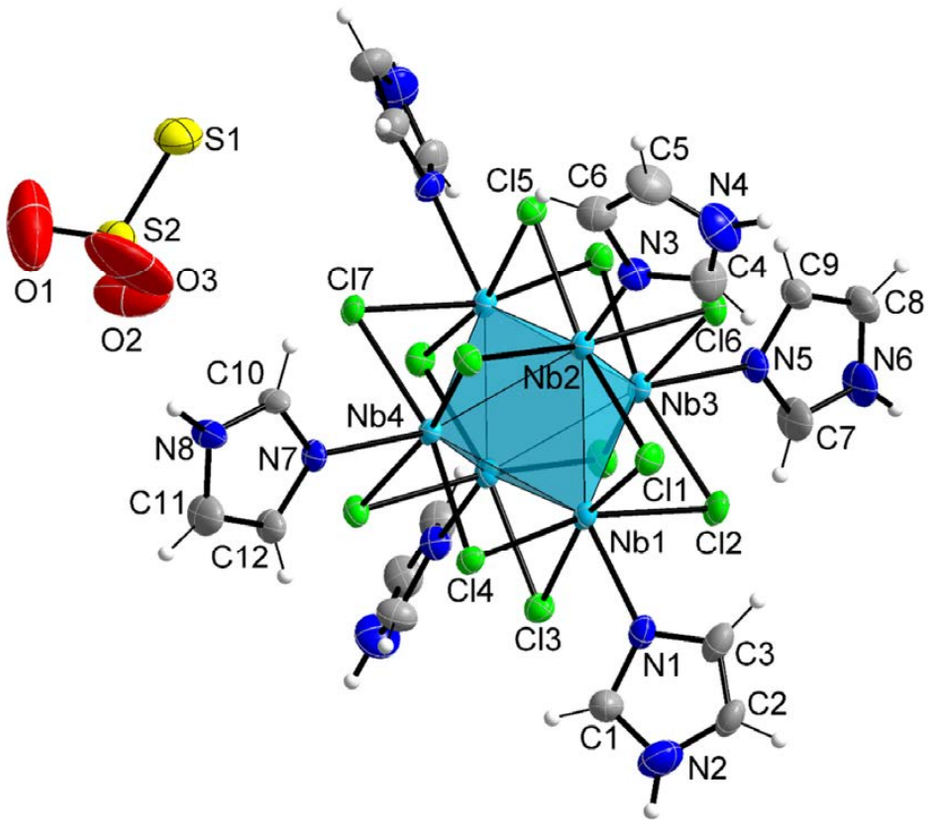


Abb. 418: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](S_2O_3) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (**107**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die O-Atome des Thiosulfat-Anions befinden sich auf einer Spiegelebene und liegen dadurch in zwei unterschiedlichen kristallografischen Lagen vor. Insgesamt zwei Imidazol und zwei halb-besetzte Methanole liegen jeweils auf einem Inversionszentrum und sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tab. 139: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](S_2O_3) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (**107**)

Summenformel	$C_{25}H_{36}Cl_{12}N_{16}Nb_6O_4S_2$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1671.68
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.074, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	orthorhombisch, *Pnma*, 62
a, *b*, *c* [Å]	19.012(3), 14.794(2), 19.037(3)
α, *β*, *γ* [°]	90, 90, 90
V [Å^3], *Z*	5354(1), 4
2Θ maximal [°]	55
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	148550, 6380, 0.052
Parameter, GooF on F^2	339, 1.25
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.059/0.068, 0.133/0.144
Wichtungsfaktor A/B	0/102.871712
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.55, −1.29

5.4.110 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Cr_3O_8(HIm)_4] \cdot HIm \cdot 2\ MeOH$ (108)

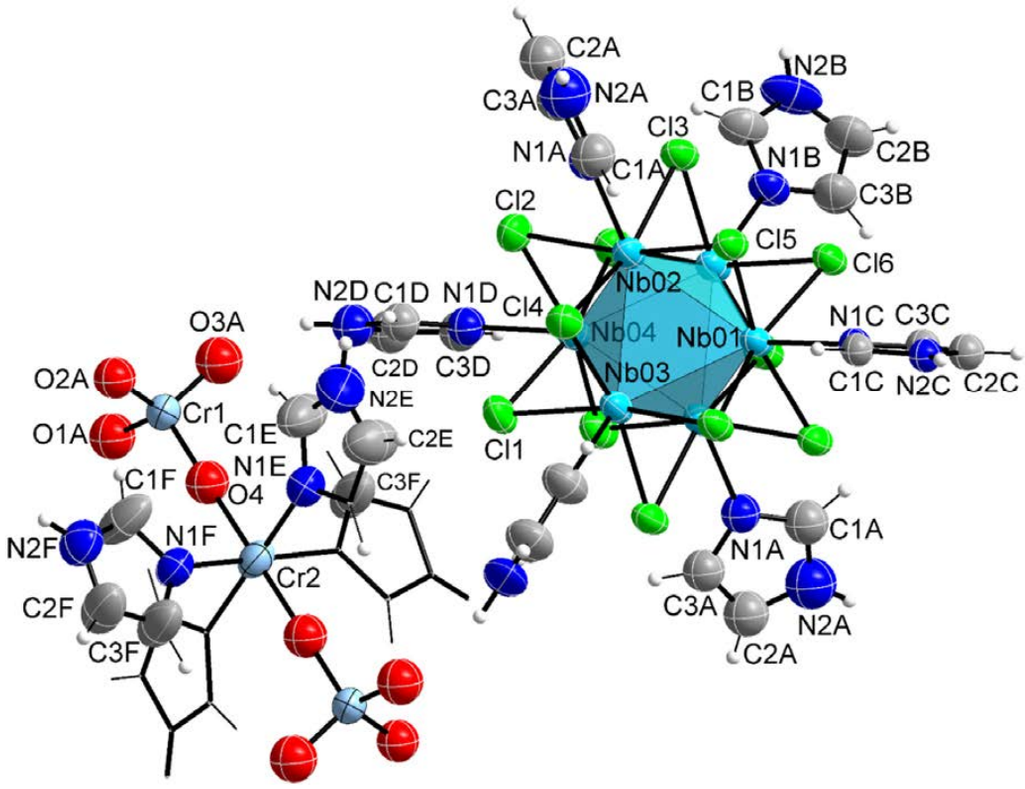


Abb. 419: Cluster-Einheit von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Cr_3O_8(HIm)_4] \cdot HIm \cdot 2\ MeOH$ (**108**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Imidazol-Liganden am Nb1 und Nb4 liegen auf einer Spiegelebene, dadurch ergeben sich für diese Liganden jeweils zwei Lagen. Die O1-, O2,- O3-Atome besitzen zwei kristallografische Lagen, von denen nur eine abgebildet ist. Ein co-kristallines Imidazol wurde weggelassen, außerdem enthält die asymmetrische Einheit insgesamt sechs Lagen, auf denen sich Methanol befindet, die Gesamtbesetzung wurde auf zwei Moleküle je Cluster-Einheit fixiert, die Methanole sind der Übersicht halber nicht abgebildet.

Tab. 140: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Cr_3O_8(HIm)_4] \cdot HIm \cdot 2\ MeOH$ (**108**)

Summenformel	$C_{35}H_{52}Cl_{12}Cr_3N_{22}Nb_6O_{10}$
Molmasse [g·mol^{-1}]	2079.84
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.810, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, *C*2/*c*, 15
a, *b*, *c* [Å]	16.297(3), 34.703(7), 14.267(3)
α, *β*, *γ* [°]	90, 108.895(4), 90
V [Å^3], *Z*	7634(3), 4
2Θ maximal [°]	64.4
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	89927, 13987, 0.063
Parameter, GooF on F^2	397, 1.03
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.059/0.142, 0.180/0.237
Wichtungsfaktor A/B	0.1204/18.7358
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.11, −0.76

5.4.111 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_3[Nb_{10}O_{28}] \cdot 9.41\ HIm \cdot 0.59\ Pyr \cdot H_2O$ (109)

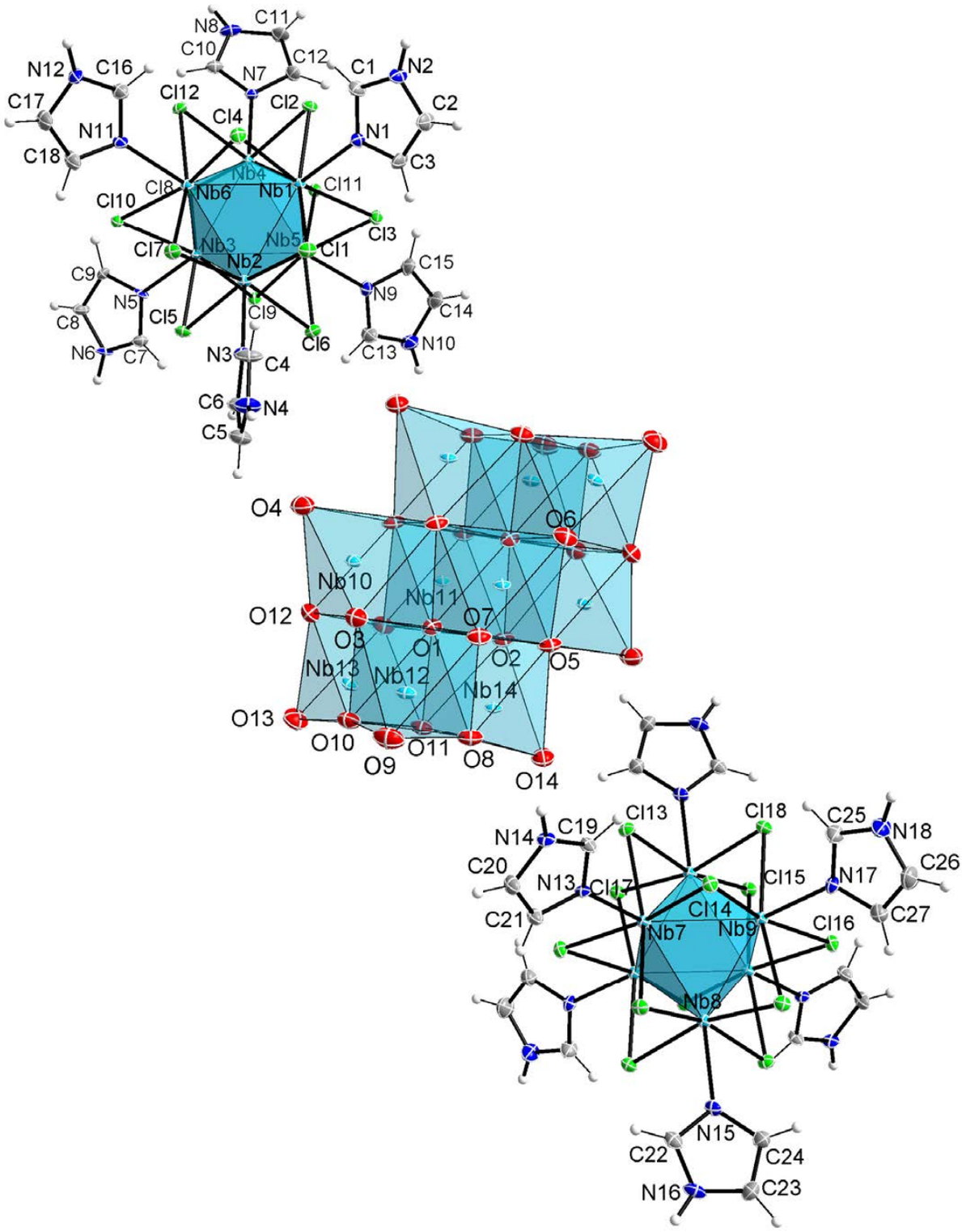


Abb. 420: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_3[Nb_{10}O_{28}] \cdot LM$ (**109**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die insgesamt neun co-kristallinen Imidazol-Moleküle, ein Wasser und eine durch Imidazol und Pyridin im Verhältnis 41/59 mischbesetzte Lage der asymmetrischen Einheit sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tab. 141: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_3[Nb_{10}O_{28}] \cdot LM$ (**109**)

Summenformel	$C_{58.18}H_{78.6}Cl_{18}N_{37.4}Nb_{14}O_{15}$
Molmasse [g·mol^{-1}]	3480.92
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.108, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, *b*, *c* [Å]	16.6544(8), 17.5921(8), 19.0947(9)
α, *β*, *γ* [°]	90.314(2), 90.515(2), 101.417(2)
V [Å^3], *Z*	5483.4(4), 4
2Θ maximal [°]	56.8
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	132747, 27376, 0.110
Parameter, GooF on F^2	556, 1.00
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.044/0.101, 0.073/0.089
Wichtungsfaktor A/B	0.0247/17.454
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.34, −1.13

5.4.112 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 4.84\ HIm$ (110a)

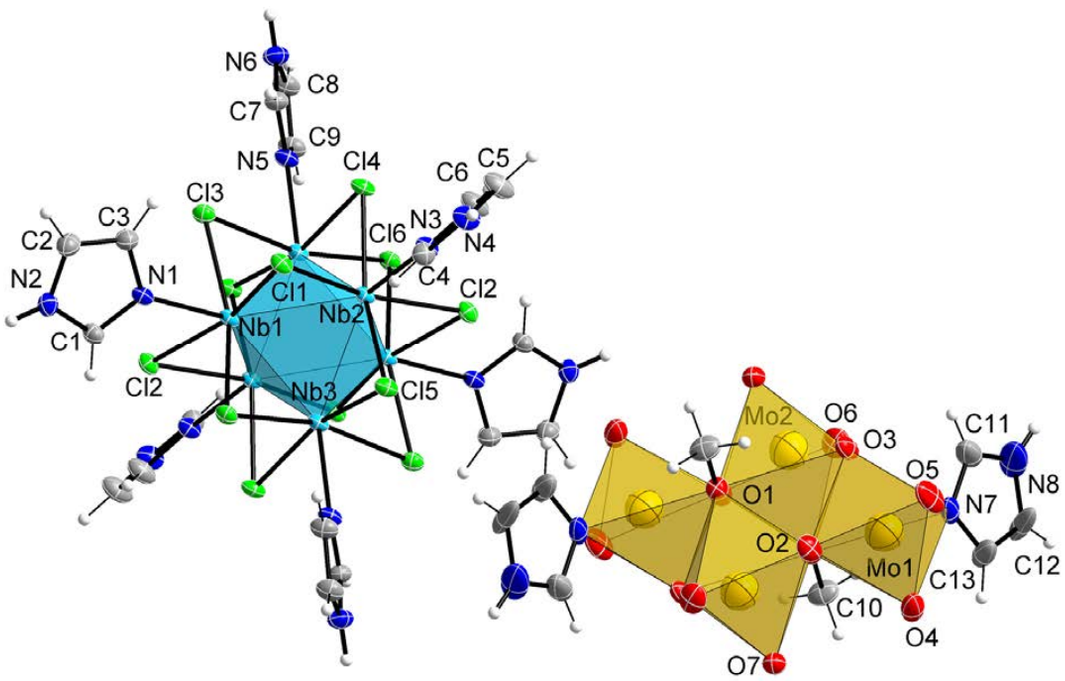


Abb. 421: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot LM$ (**110a**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. In der asymmetrischen Einheit befinden sich 3 kristallografisch-unabhängige Imidazole, eines liegt auf einem Inversionszentrum, ein weiteres liegt in zwei unterschiedlichen kristallografischen Lagen vor. Die Gesamtbesetzung beträgt 4.84 Moleküle pro Cluster-Einheit. Die co-kristallinen Imidazole sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tab. 142: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot LM$ (**110a**)

Summenformel	$C_{40.51}H_{57.35}Cl_{12}Mo_4N_{25.68}Nb_6O_{14}$
Molmasse [g·mol^{-1}]	2494.72
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.169, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.6263(2), 12.1782(3), 17.0906(4)
α, β, γ [°]	83.891(1), 74.779(1), 82.103(1)
V [Å^3], Z	1909.74(8), 1
2Θ maximal [°]	65
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	116296, 13842, 0.062
Parameter, GooF on F^2	537, 1.07
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.039/0.062, 0.072/0.085
Wichtungsfaktor A/B	0.0134/9.2432
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.18, −3.37

5.4.113 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 2$ MeOH (110b)

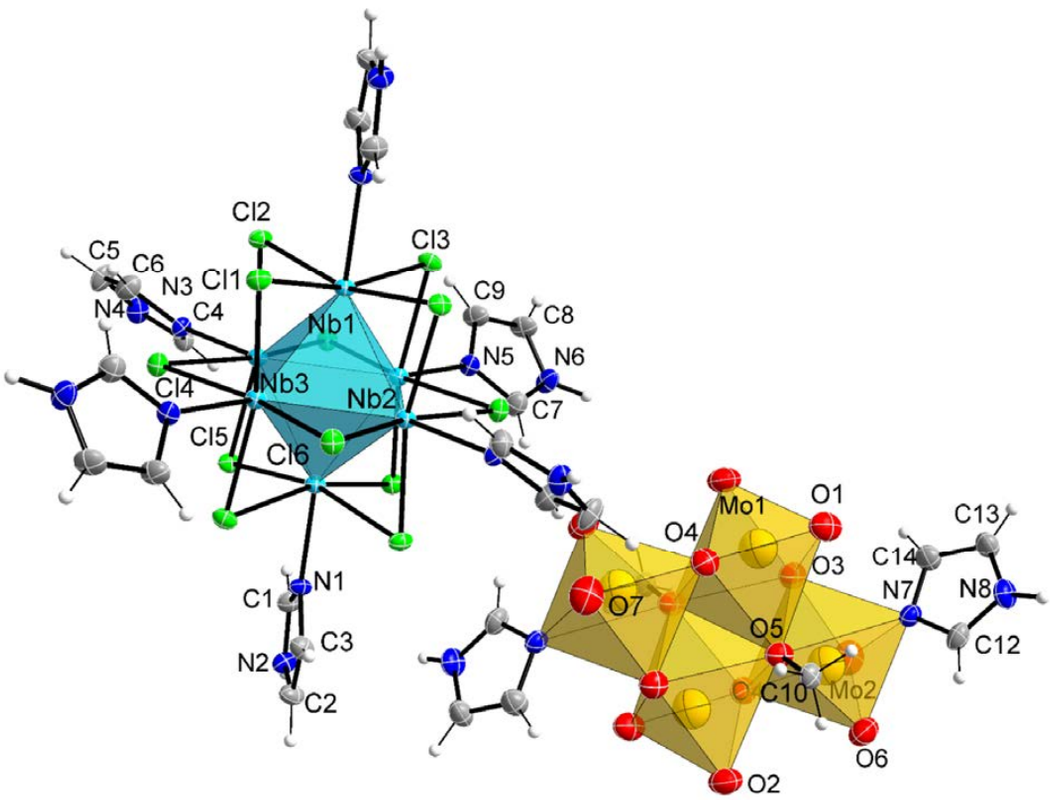


Abb. 422: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot$ LM (**110b**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Ein co-kristallines, nicht koordinierendes, Methanol-Molekül ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tab. 143: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 2$ MeOH (**110b**)

Summenformel	$C_{28}H_{46}Cl_{12}Mo_4N_{16}Nb_6O_{16}$
Molmasse [g·mol^{-1}]	2229.42
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.363, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	10.718(2), 12.007(3), 12.257(3)
α, β, γ [°]	86.07(1), 89.090(9), 84.634(9)
V [Å^3], Z	1566.6(6), 1
2Θ maximal [°]	53
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	30722, 6471, 0.059
Parameter, GooF on F^2	375, 1.05
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.038/0.054, 0.092/0.101
Wichtungsfaktor A/B	0.0383/8.7302
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.87, −1.49

5.4.114 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2[W_4O_{12}(OMe)_4] \cdot 8\ HIm$ (111)

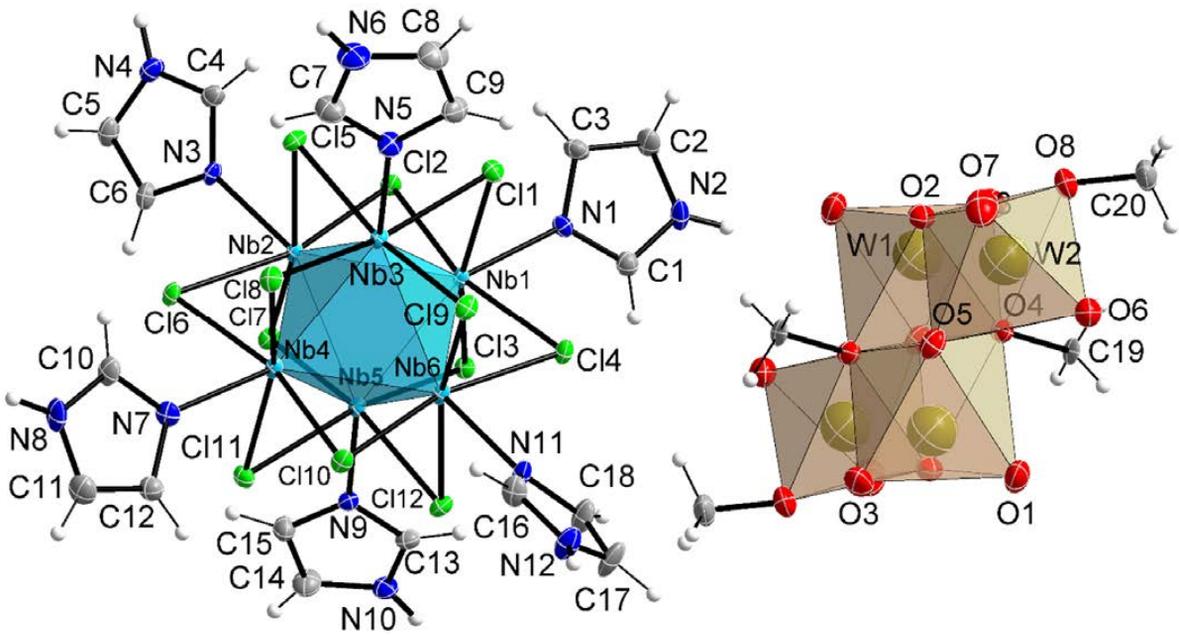


Abb. 423: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2[W_4O_{12}(OMe)_4] \cdot 8$ HIm (**111**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die vier co-kristallinen Imidazol-Moleküle der asymmetrischen Einheit sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tab. 144: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2[W_4O_{12}(OMe)_4] \cdot 8$ HIm (**111**)

Summenformel	$C_{64}H_{92}Cl_{24}N_{40}Nb_{12}O_{16}W_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	4378.88
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.311, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	11.700(2), 15.781(3), 17.966(4)
α, β, γ [°]	83.653(4), 73.063(4), 84.424(4)
V [Å^3], Z	3146(1), 1
2Θ maximal [°]	56
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	139374, 15070, 0.084
Parameter, GooF on F^2	730, 1.04
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.032/0.046, 0.072/0.079
Wichtungsfaktor A/B	0.0264/15.5535
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.56, −1.48

5.4.115 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Cl)(OAc) \cdot 2\ MeOH$ (112)

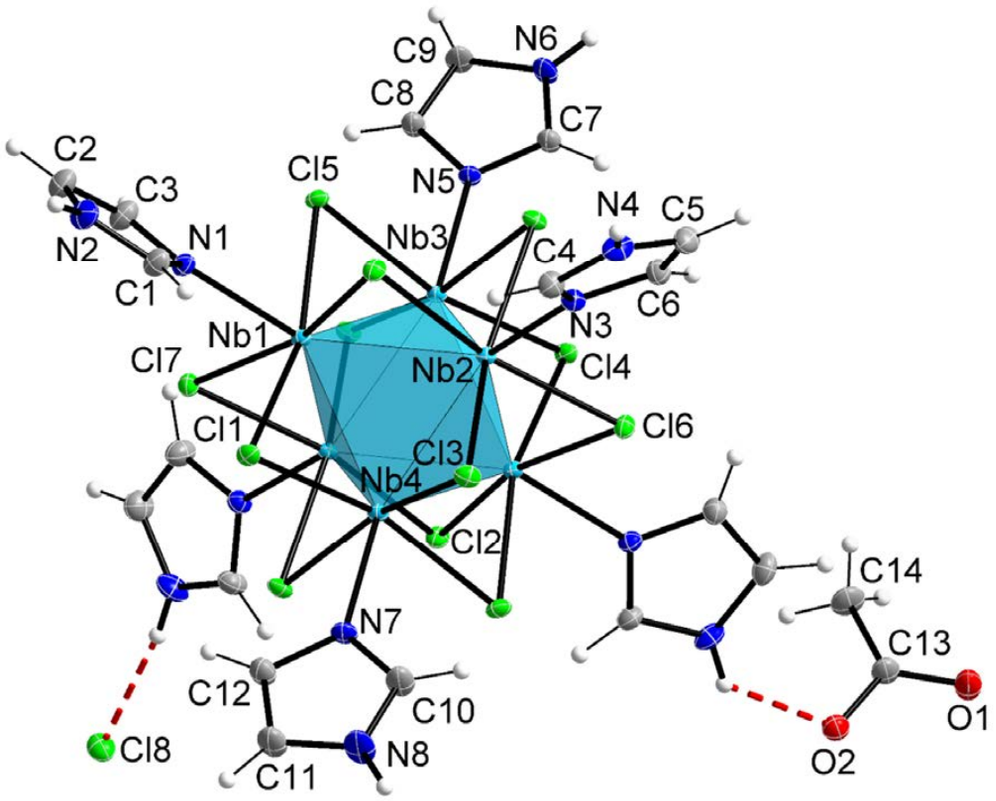


Abb. 424: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Cl)(OAc) \cdot 2\ MeOH$ (**112**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Das Acetat-Anion liegt auf einem Inversionszentrum. Insgesamt befinden sich in der asymmetrischen Einheit zwei Methanole, das erste liegt auf einem Inversionszentrum, das zweite befindet sich ebenfalls auf einem Inversionszentrum und liegt außerdem in drei unterschiedlichen kristallografischen Lagen vor. Die Methanol-Moleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tab. 145: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Cl)(OAc) \cdot 2\ MeOH$ (**112**)

Summenformel	$C_{22}H_{35}Cl_{13}N_{12}Nb_6O_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1549.93
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.194, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	orthorhombisch, *Pnma*, 62
a, *b*, *c* [Å]	17.604(2), 14.688(1), 18.146(2)
α, *β*, *γ* [°]	90, 90, 90
V [Å^3], *Z*	4692.2(8), 4
2Θ maximal [°]	57.4
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	257549, 8902, 0.077
Parameter, GooF on F^2	314, 1.09
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.027/0.040, 0.047/0.051
Wichtungsfaktor A/B	0.0126/7.9575
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.99, −0.78

5.4.116 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot 3\ MeOH$ (113)

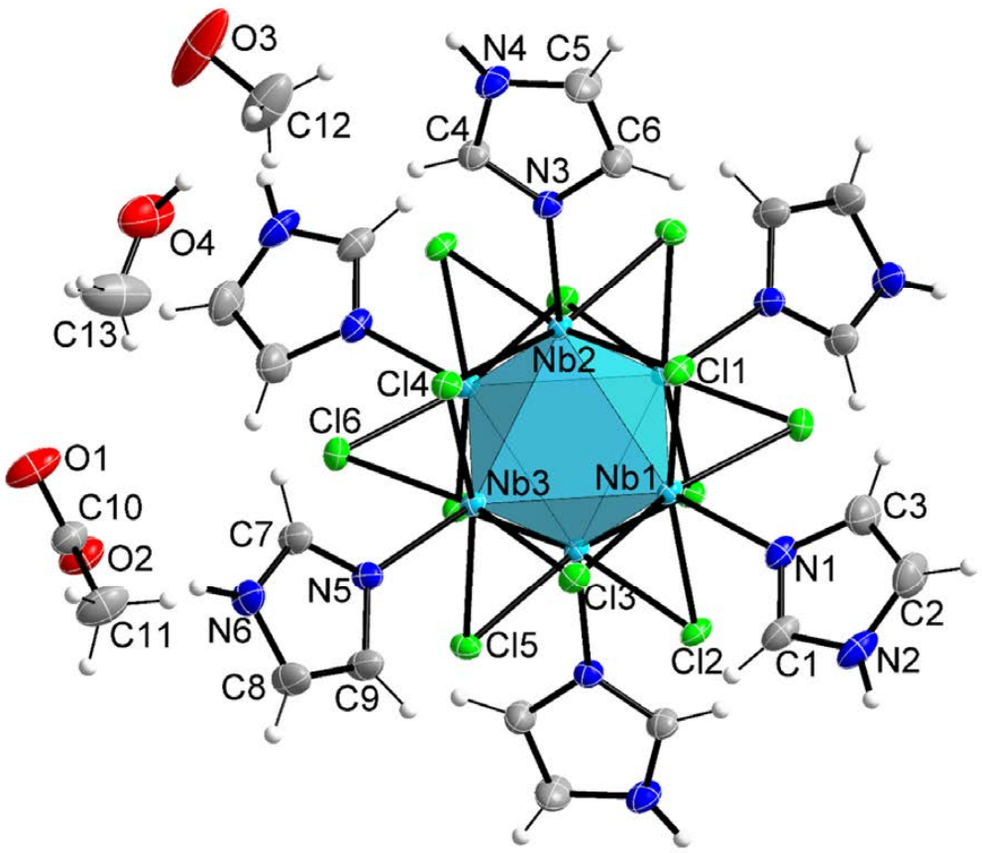


Abb. 425: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot 3$ MeOH (**113**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Das co-kristalline Methanol-Molekül mit O4 liegt auf einem Inversionszentrum.

Tab. 146: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot 3$ MeOH (**113**)

Summenformel	$C_{25}H_{42}Cl_{12}N_{12}Nb_6O_7$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1605.56
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.121, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	8.8537(9), 11.353(1), 13.750(1)
α, β, γ [°]	80.011(2), 76.285(3), 70.225(3)
V [Å^3], Z	1256.9(2), 1
2Θ maximal [°]	65.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	70104, 9138, 0.044
Parameter, GooF on F^2	296, 1.03
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.017/0.020, 0.040/0.041
Wichtungsfaktor A/B	0.011/0.6756
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.54, −0.44

5.4.117 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot (H_2Im)(OAc) \cdot 2\ AcOH$ (114)

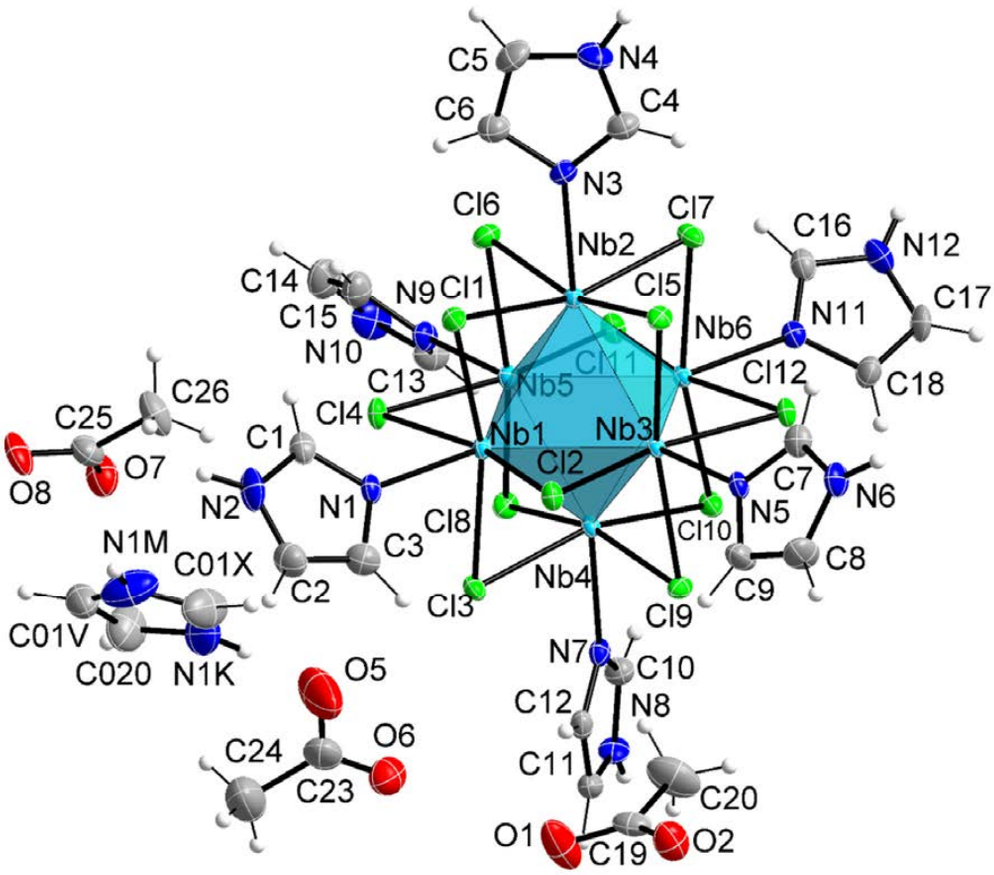


Abb. 426: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot (H_2Im)(OAc) \cdot 2$ AcOH (**114**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Zwei weitere co-kristalline Essigsäure-Moleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tab. 147: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot (H_2Im)(OAc) \cdot 2$ AcOH (**114**)

Summenformel	$C_{31}H_{46}Cl_{12}N_{14}Nb_6O_{10}$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1757.68
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.000, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	14.370(2), 15.717(2), 15.742(2)
α, β, γ [°]	63.025(4), 84.387(4), 67.636(4)
V [Å^3], Z	2918.2(6), 2
2Θ maximal [°]	51.6
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	119992, 11216, 0.077
Parameter, GooF on F^2	666, 1.02
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.027/0.051, 0.043/0.049
Wichtungsfaktor A/B	0.01/4.9511
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.71, −0.53

5.4.118 1D-[$Nb_6Cl_{12}(HIm)_5(Im)$](OAc) · 2 HIm · MeOH (115)

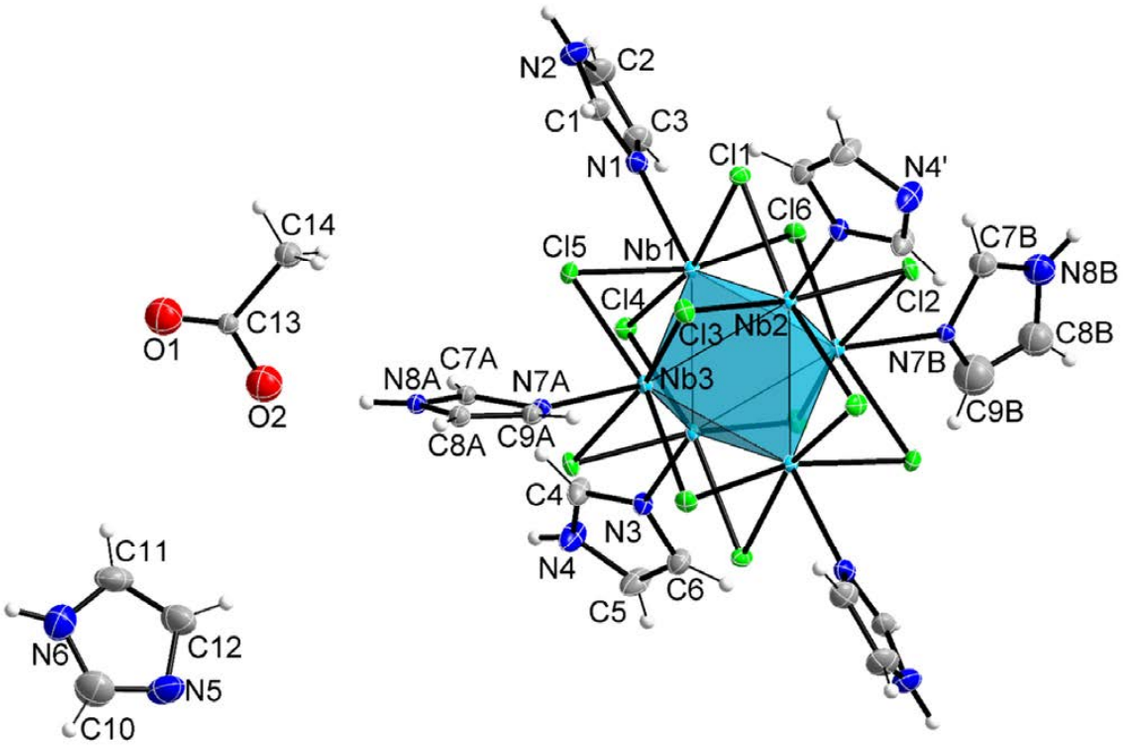


Abb. 427: ORTEP-Plot der Struktur von 1D-[$Nb_6Cl_{12}(HIm)_5(Im)$](OAc) · 2 HIm · MeOH (**115**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Imidazol-Ligand am Nb3 liegt in zwei kristallografischen Lagen vor, die beide abgebildet sind. Das Proton am N4 ist nur halbbesetzt, da das N4 mit einem N4‘ einer anderen Cluster-Einheit per Wasserstoffbrücke verbunden ist. Das co-kristalline Methanol-Molekül liegt auf einem Inversionszentrum und ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tab. 148: Kristallographische Daten zu 1D-[$Nb_6Cl_{12}(HIm)_5(Im)$](OAc) · 2 HIm · MeOH (**115**)

Summenformel	$C_{27}H_{38}Cl_{12}N_{16}Nb_6O_3$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1617.59
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.015, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.5327(5), 11.7101(7), 12.7293(7)
α, β, γ [°]	107.399(2), 99.340(2), 91.956(2)
V [Å^3], Z	1332.8(1), 1
2Θ maximal [°]	50
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	44566, 4670, 0.058
Parameter, GooF on F^2	295, 1.06
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.028/0.037, 0.065/0.069
Wichtungsfaktor A/B	0.031/3.4164
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.04, −0.44

5.4.119 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCOO)_2 \cdot 4\ HIm$ (116)

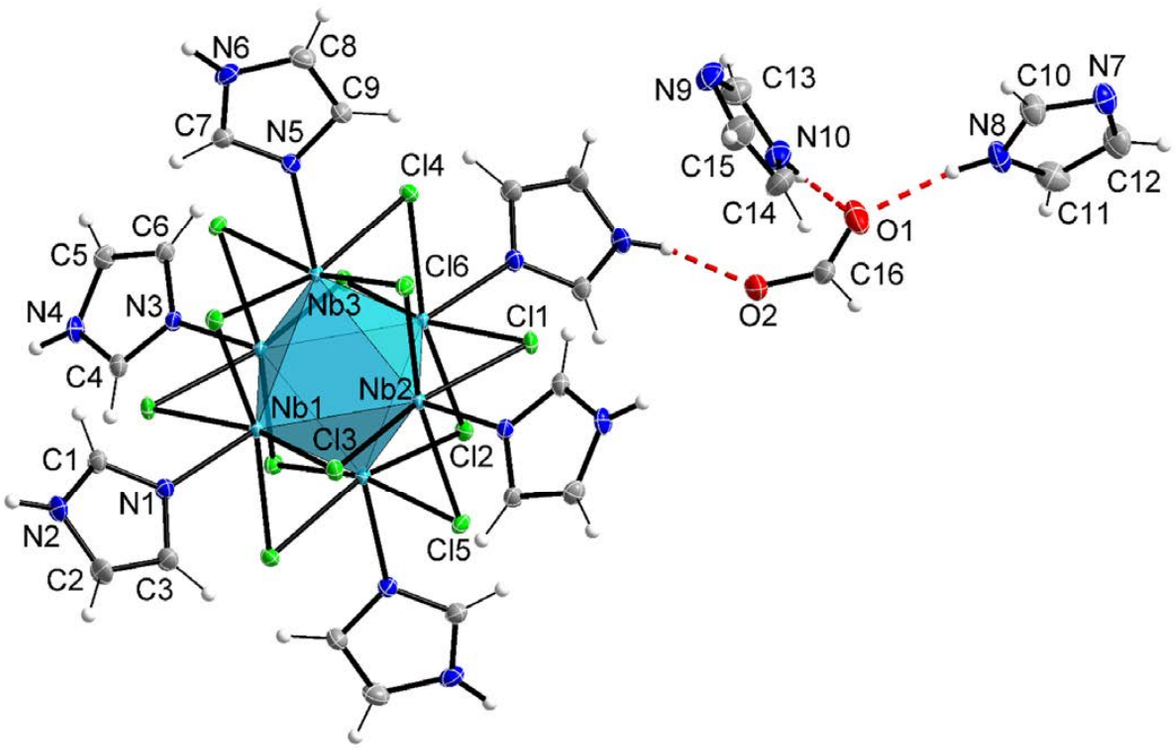


Abb. 428: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCOO)_2 \cdot 4\ HIm$ (**116**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 149: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCOO)_2 \cdot 4\ HIm$ (**116**)

Summenformel	$C_{32}H_{42}Cl_{12}N_{20}Nb_6O_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1753.71
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.995, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.614(4), 12.699(5), 12.938(5)
α, β, γ [°]	108.92(1), 93.311(9), 100.16(1)
V [Å^3], Z	1460(1), 1
2Θ maximal [°]	58.4
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	7852, 7852, verzwillingt
Parameter, GooF on F^2	335, 0.93
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.030/0.035, 0.078/0.081
Wichtungsfaktor A/B	0.0568
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.16, −1.01

5.4.120 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Ox) \cdot MeOH$ (117)

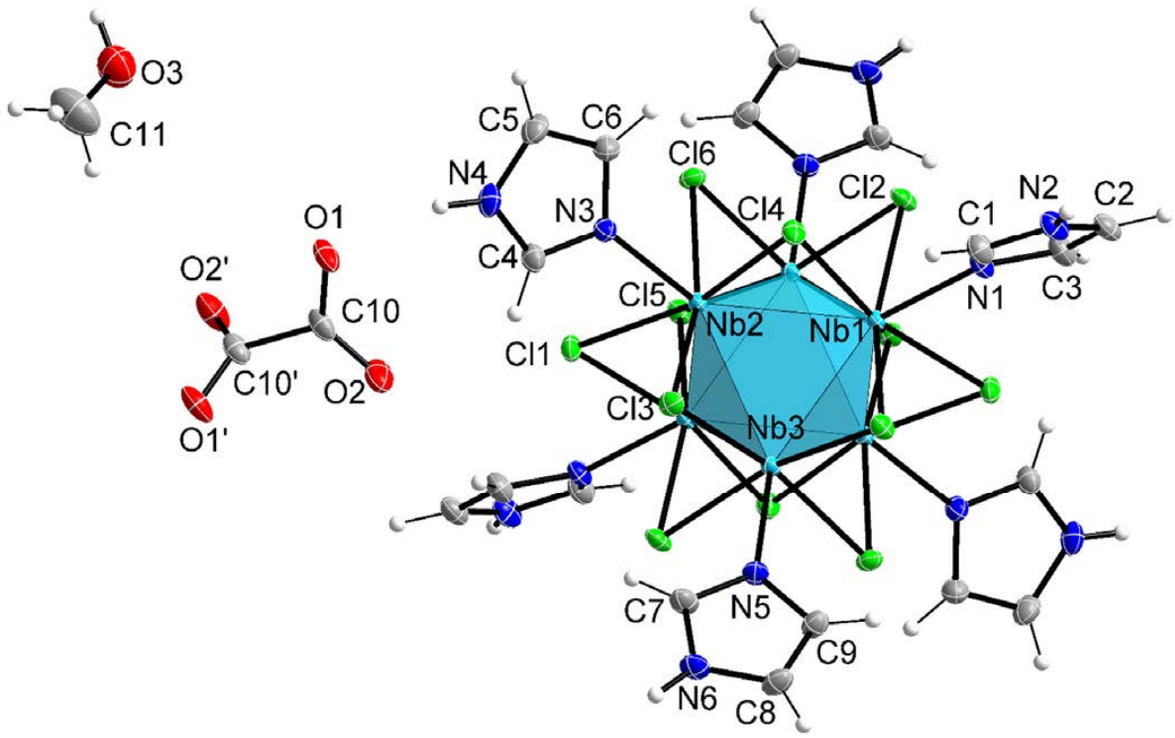


Abb. 429: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Ox) \cdot MeOH$ (**117**). Thermische Ellipsoide sind mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Das co-kristalline Methanol-Molekül liegt auf einem Inversionszentrum, es ist nur eine Lage dargestellt.

Tab. 150: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Ox) \cdot MeOH$ (**117**)

Summenformel	$C_{21}H_{28}Cl_{12}N_{12}Nb_6O_5$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1511.41
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.300, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/c$, 14 (Stellung 1)
a, b, c [Å]	10.5117(7), 10.6814(7), 19.978(1)
α, β, γ [°]	90, 103.398(2), 90
V [Å^3], Z	2182.1(2), 2
2Θ maximal [°]	66.4
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	74331, 8360, 0.033
Parameter, GooF on F^2	265, 1.23
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.020/0.022, 0.041/0.042
Wichtungsfaktor A/B	0.0028/2.8006
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.61, −0.48

5.4.121 $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Ox) \cdot HCl$ (118)

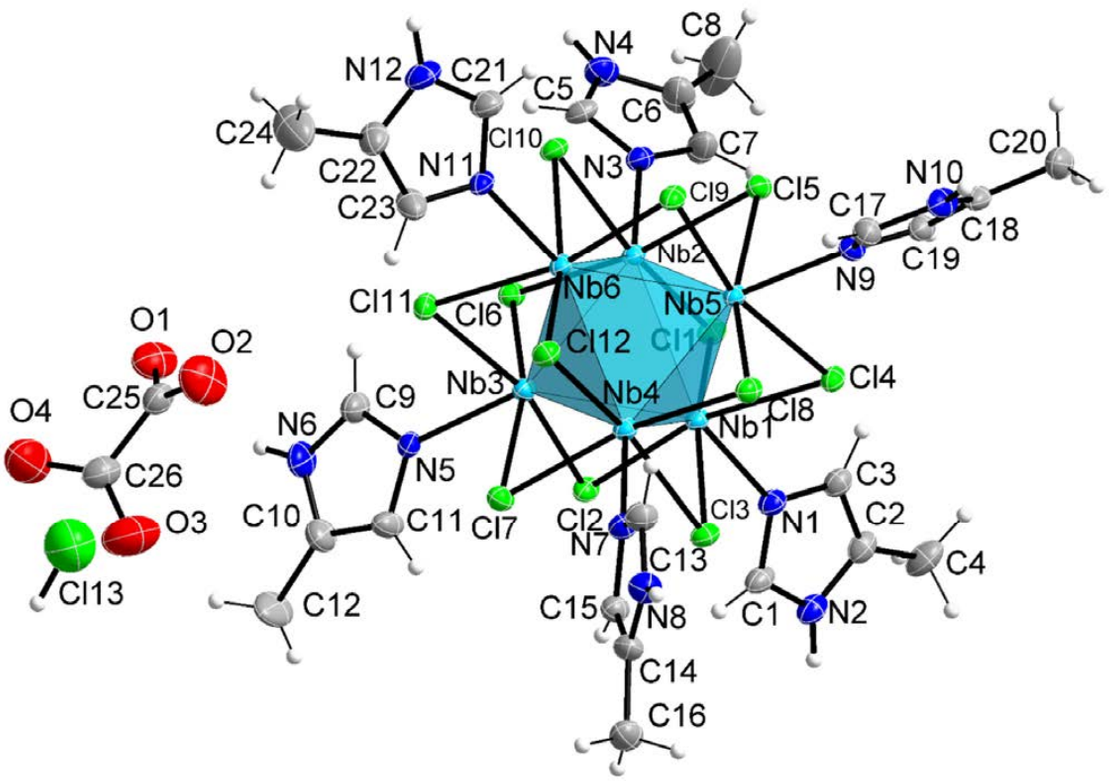


Abb. 430: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Ox) \cdot HCl$ (**118**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Für das fehlgeordnete co-kristalline HCl-Molekül ist nur eine von zwei kristallografischen Lagen dargestellt.

Tab. 151: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Ox) \cdot HCl$ (**118**)

Summenformel	$C_{26}H_{37}Cl_{13}N_{12}Nb_6O_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1600.99
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.156, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/c$, 14 (Stellung 1)
a, b, c [Å]	12.6866(6), 14.3939(7), 27.020(1)
α, β, γ [°]	90, 91.294(2), 90
V [Å^3], Z	4932.9(4), 4
2Θ maximal [°]	55
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	253738, 11328, 0.074
Parameter, GooF on F^2	570, 1.16
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.040/0.057, 0.087/0.097
Wichtungsfaktor A/B	0.0096/49.6782
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.37, −1.67

5.4.122 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Pth) \cdot (H_2Im)_2(Pth) \cdot 2\ EtOH$ (119)

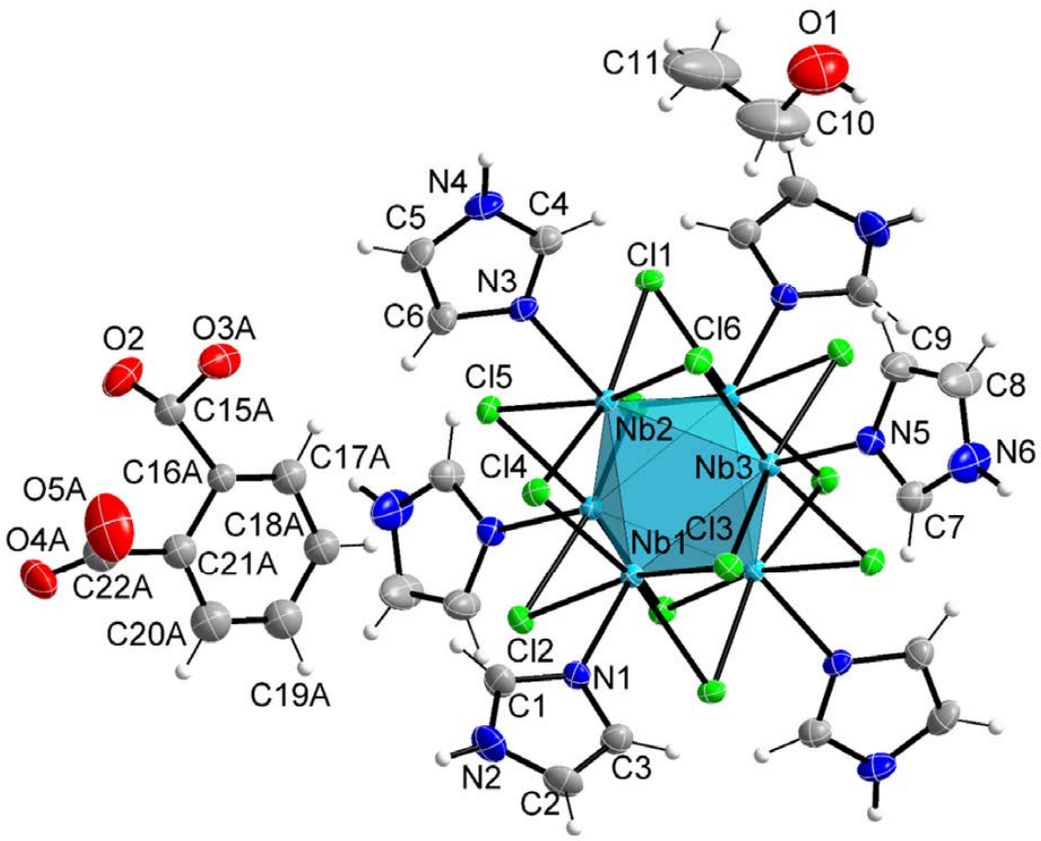


Abb. 431: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Pth) \cdot (H_2Im)_2Pth \cdot 2\ EtOH$ (**119**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Das Phthalat-Anion liegt in zwei kristallografischen Lagen vor, von der nur eine abgebildet ist, das Imidazolium-Kation der asymmetrischen Einheit ist aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen worden.

Tab. 152: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Pth) \cdot (H_2Im)_2Pth \cdot 2\ EtOH$ (**119**)

Summenformel	$C_{44}H_{54}Cl_{12}N_{16}Nb_6O_{10}$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1949.88
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.956, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, *P*21/*c*, 14 (Stellung 1)
a, *b*, *c* [Å]	8.6820(5), 16.165(1), 23.609(2)
α, *β*, *γ* [°]	90, 92.044(2), 90
V [Å^3], *Z*	3311.4(4), 2
2Θ maximal [°]	59.4
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	147419, 9343, 0.064
Parameter, GooF on F^2	419, 1.08
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.028/0.036, 0.057/0.060
Wichtungsfaktor A/B	0.0172/7.0155
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.94, −0.88

5.4.123 [Nb$_6$Cl$_{12}$(HIm)$_6$](HBTC) · 7.14 HIm · 0.44 H$_2$O (120)

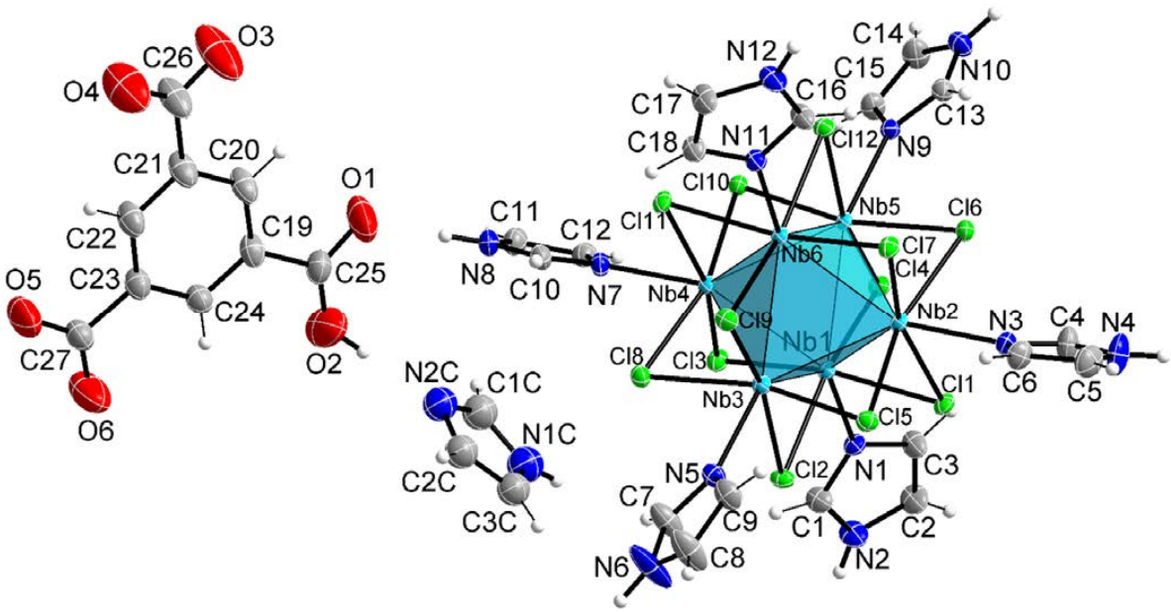


Abb. 432: ORTEP-Plot der Struktur von [Nb$_6$Cl$_{12}$(HIm)$_6$](HBTC) · 7.14 HIm · 0.44 H$_2$O (**120**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Insgesamt vier kristallografisch-unabhängige Imidazole, von denen eines in zwei kristallografischen Lagen vorliegt, mit einer Gesamtbesetzung von 7.14 Molekülen und ein Wasser mit einer Besetzung von 0.44 Molekülen befinden sich in der asymmetrischen Einheit und sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Lediglich ein co-kristallines Imidazol ist abgebildet.

Tab. 153: Kristallographische Daten zu [Nb$_6$Cl$_{12}$(HIm)$_6$](HBTC) · 7.14 HIm · 0.44 H$_2$O (**120**)

Summenformel	$C_{37.70}H_{42.14}Cl_{12}N_{19.14}Nb_6O_{6.44}$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1849.02
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.892, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	8.816(3), 19.496(5), 21.546(7)
α, β, γ [°]	63.417(9), 87.26(2), 78.99(1)
V [Å^3], Z	3248(2), 2
2Θ maximal [°]	55
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	124230, 14922, 0.039
Parameter, GooF on F^2	677, 1.18
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.047/0.060, 0.121/0.140
Wichtungsfaktor A/B	0.0389/34.6757
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	3.91, −1.37

5.4.124 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2(EDTA) \cdot HIm \cdot 2.47\ MeOH$ (121)

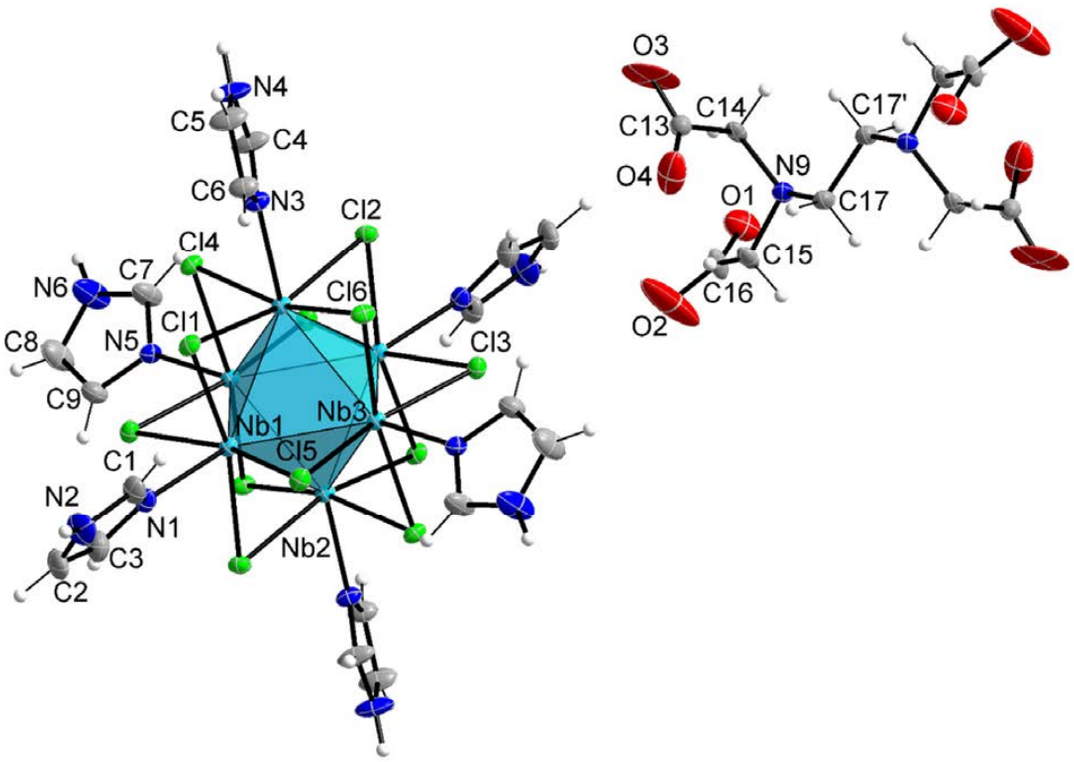


Abb. 433: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2(EDTA) \cdot HIm \cdot 2.47\ MeOH$ (**121**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Nur die Hälfte des EDTA-Anions liegt in der asymmetrischen Einheit, außerdem ist die Besetzung des Anions 50 %. Die restlichen 50 % dieser Raumlage sind durch ein Imidazol und ein Methanol besetzt, diese sind nicht abgebildet. Ein weiteres co-kristallines Methanol in der asymmetrischen Einheit liegt in zwei kristallografischen Lagen vor und ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Gesamtbesetzung der co-kristallinen Methanole beträgt 2.47 Moleküle pro Cluster-Einheit.

Tab. 154: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2(EDTA) \cdot HIm \cdot 2.47\ MeOH$ (**121**)

Summenformel	$C_{26.97}H_{41.87}Cl_{12}N_{14}Nb_6O_{6.47}$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1648.53
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.071, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	8.7160(4), 11.3084(6), 15.5243(8)
α, β, γ [°]	110.500(2), 91.757(2), 110.509(2)
V [Å^3], Z	1321.7(1), 1
2Θ maximal [°]	66.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	69518, 10029, 0.034
Parameter, GooF on F^2	362, 1.03
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.033/0.044, 0.072/0.078
Wichtungsfaktor A/B	0.0264/4.6458
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	2.25, −1.25

5.4.125 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCitrat) \cdot 5.51\ HIm$ (122)

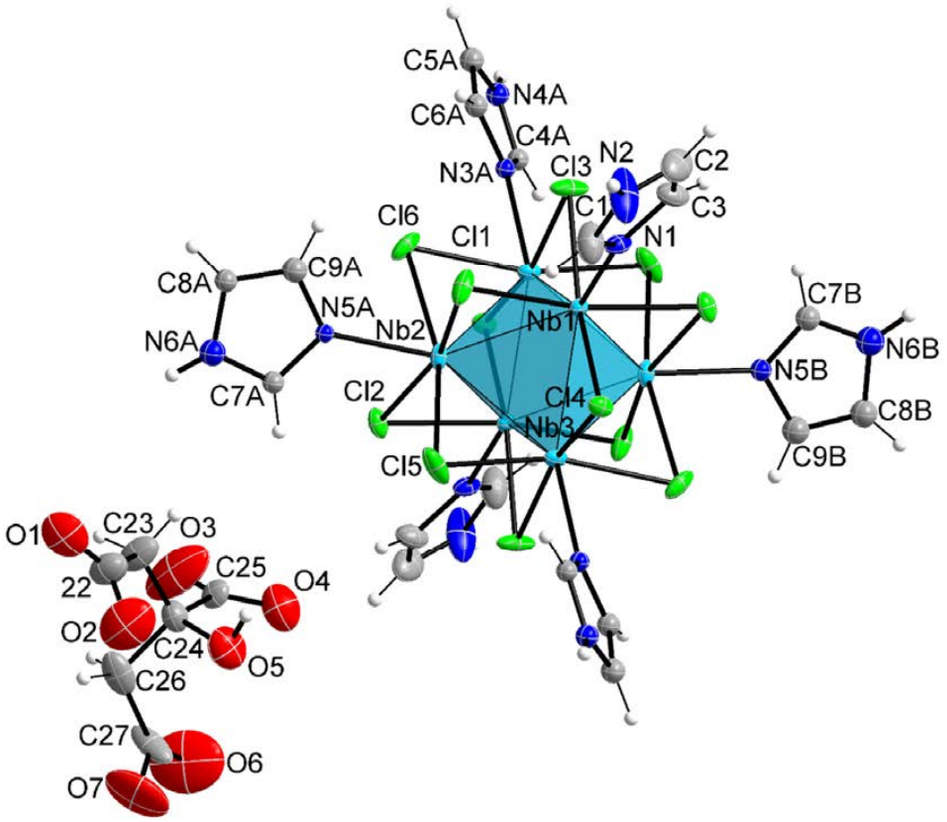


Abb. 434: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCitrat) \cdot 5.51$ HIm (**122**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Imidazol-Liganden mit dem N3 und dem N5 liegt in zwei kristallografischen Lagen mit einer Besetzung von je 50/50 vor. Das HCitrat-Anion liegt auf einem Inversionszentrum. Drei co-kristalline Imidazole liegen in der asymmetrischen Einheit mit einer Gesamtbesetzung von 5.51 Molekülen pro Cluster-Einheit vor und sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Tab. 155: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCitrat) \cdot 5.51$ HIm (**122**)

Summenformel	$C_{32.27}H_{41.03}Cl_{12}N_{17.51}Nb_6O_7$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1769.20
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.871, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	8.750(1), 11.377(1), 17.055(2)
α, β, γ [°]	75.955(5), 85.104(7), 72.461(5)
V [Å^3], Z	1570.4(3), 1
2Θ maximal [°]	58.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	39041, 7890, 0.055
Parameter, GooF on F^2	407, 1.00
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.045/0.076, 0.102/0.120
Wichtungsfaktor A/B	0.0536/8.9255
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.63, −1.02

5.4.126 [Nb_6Cl_{12}(4-Me-Im)$_6$](Qdt) · 4 MeOH (123)

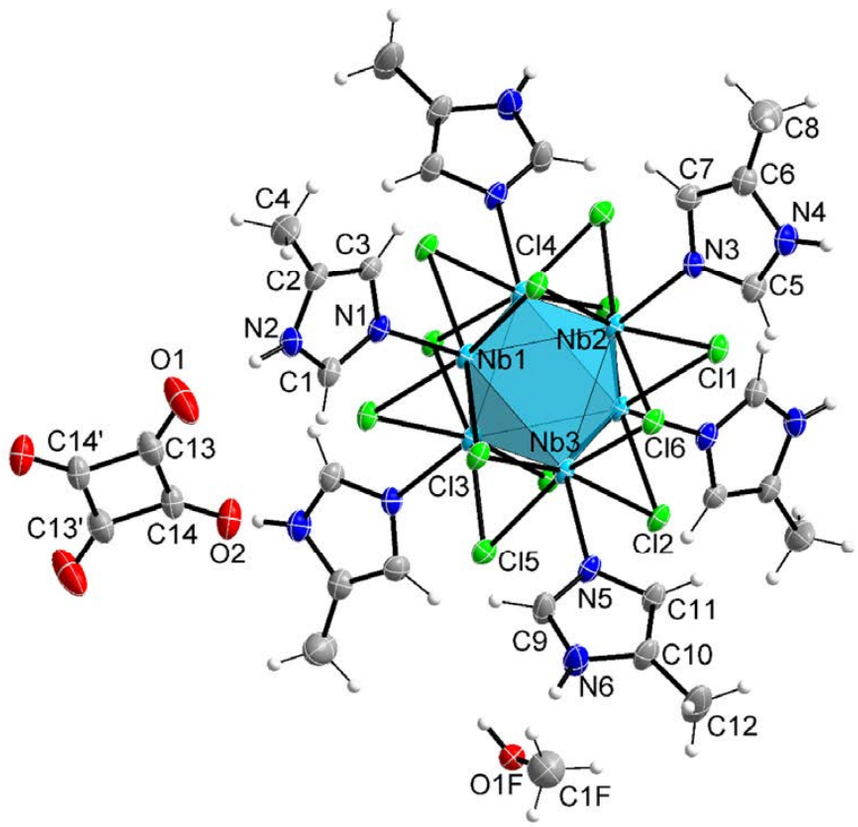


Abb. 435: ORTEP-Plot der Struktur von [Nb_6Cl_{12}(4-Me-Im)$_6$](Qdt) · 4 MeOH (**123**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Insgesamt befinden sich vier Methanol-Moleküle (fixiert) auf sechs verschiedenen Positionen in der asymmetrischen Einheit, zwei Methanole liegen in zwei verschiedenen kristallografischen Lagen vor, es ist lediglich ein Methanol-Molekül abgebildet.

Tab. 156: Kristallographische Daten zu [Nb_6Cl_{12}(4-Me-Im)$_6$](Qdt) · 4 MeOH (**123**)

Summenformel	$C_{32}H_{52}Cl_{12}N_{12}Nb_6O_8$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1715.71
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.756, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	8.6147(8), 13.1645(10), 15.6995(15)
α, β, γ [°]	73.251(2), 80.766(3), 72.702(2)
V [Å^3], Z	1622.4(3), 1
2Θ maximal [°]	63.4
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	85527, 11771, 0.085
Parameter, GooF on F^2	338, 1.07
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.052/0.104, 0.119/0.141
Wichtungsfaktor A/B	0.0532/6.3414
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.75, −1.38

5.4.127 $[Nb_6Cl_{12}(EtCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ EtCN$ (124)

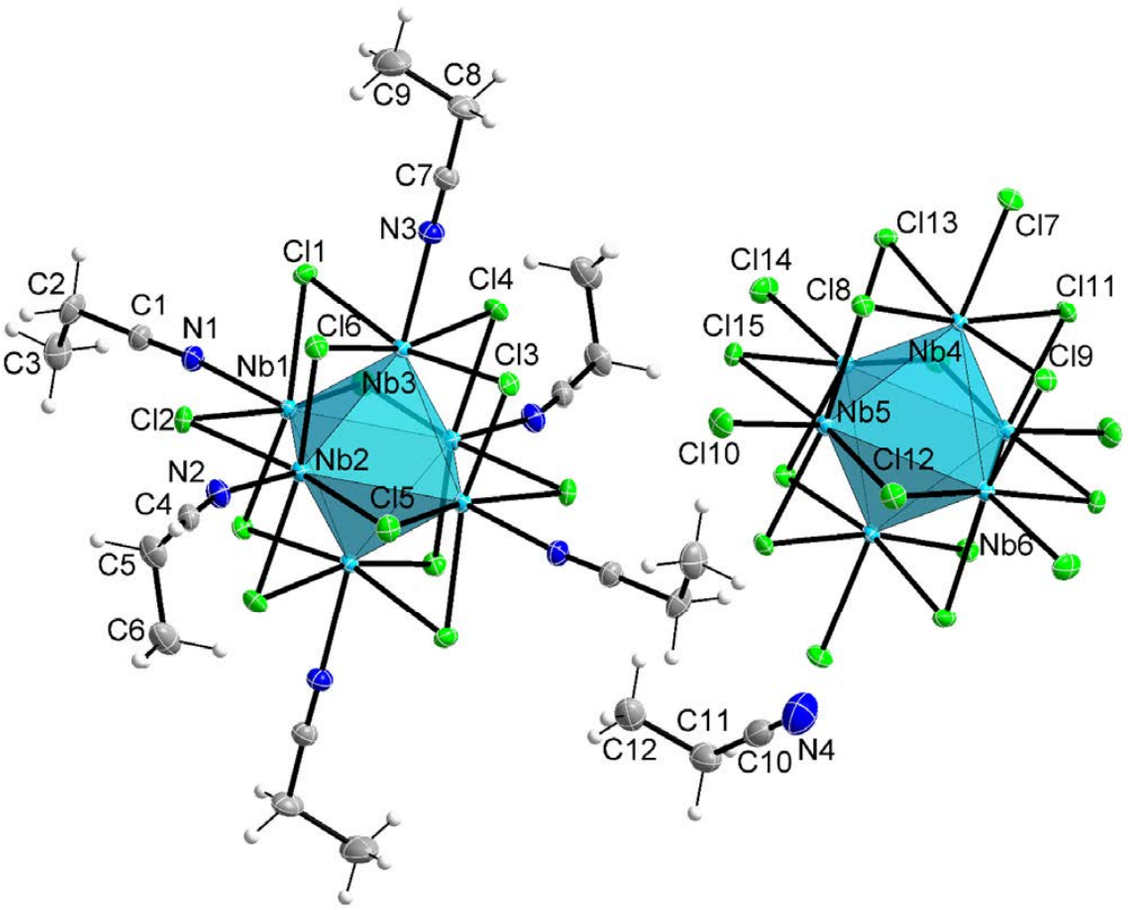


Abb. 436: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(EtCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ EtCN$ (**124**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 157: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(EtCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ EtCN$ (**124**)

Summenformel	$C_{24}H_{40}Cl_{30}N_8Nb_{12}$
Molmasse [g·mol^{-1}]	2619.09
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.451, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/c$, 14 (Stellung 1)
a, b, c [Å]	13.1769(4), 21.5853(6), 12.5221(4)
α, β, γ [°]	90, 94.746(1), 90
V [Å^3], Z	3549.4(2), 2
2Θ maximal [°]	66.6
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	325014, 13617, 0.035
Parameter, GooF on F^2	339, 1.13
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.017/0.019, 0.036/0.037
Wichtungsfaktor A/B	0.009/3.8691
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.80, −0.47

5.4.128 $[Nb_6Cl_{12}(PrCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ PrCN$ (125)

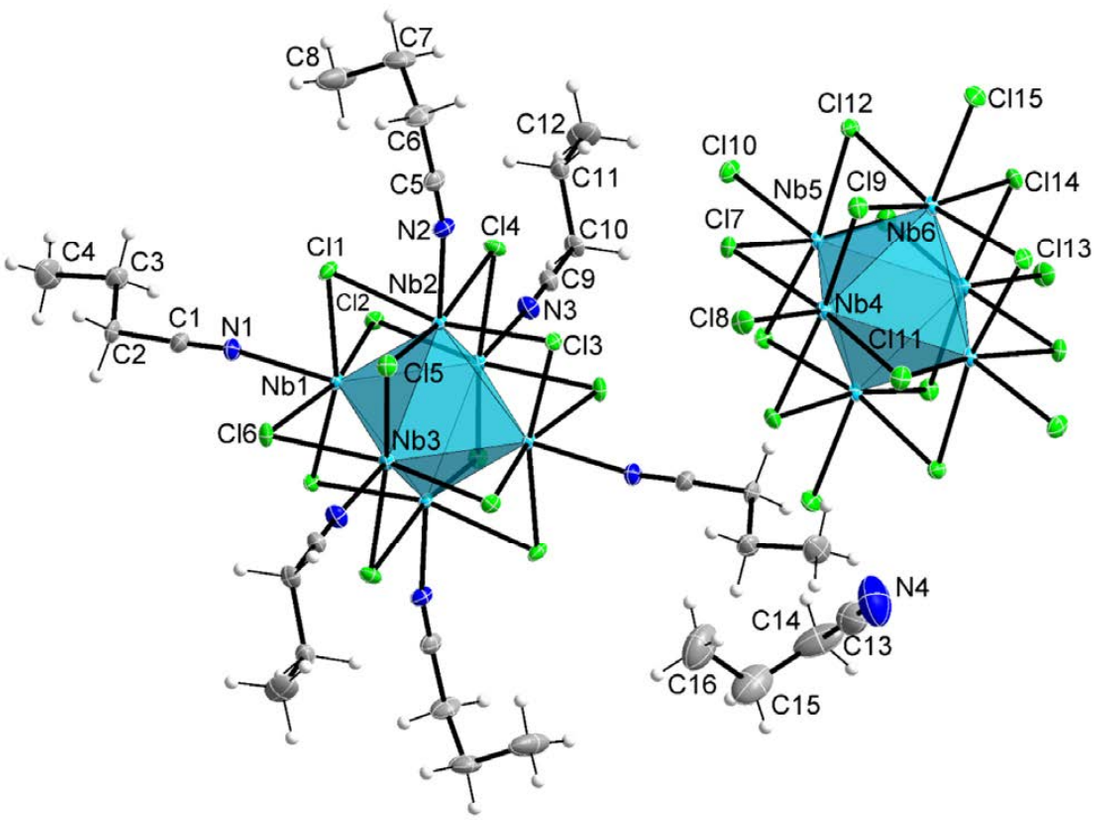


Abb. 437: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(PrCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ PrCN$ (**125**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 158: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(PrCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ PrCN$ (**125**)

Summenformel	$C_{32}H_{56}Cl_{30}N_8Nb_{12}$
Molmasse [g·mol^{-1}]	2731.31
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.267, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	12.1579(6), 12.5867(6), 13.1617(6)
α, β, γ [°]	93.853(2), 93.886(2), 93.501(2)
V [Å^3], Z	2000.6(2), 1
2Θ maximal [°]	64.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	107615, 13983, 0.049
Parameter, GooF on F^2	375, 1.03
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.027/0.042, 0.050/0.055
Wichtungsfaktor A/B	0.0169/3.4651
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.71, −1.00

5.4.129 $[Nb_6Cl_{12}(i\text{-PrCN})_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ i\text{-PrCN}$ (126)

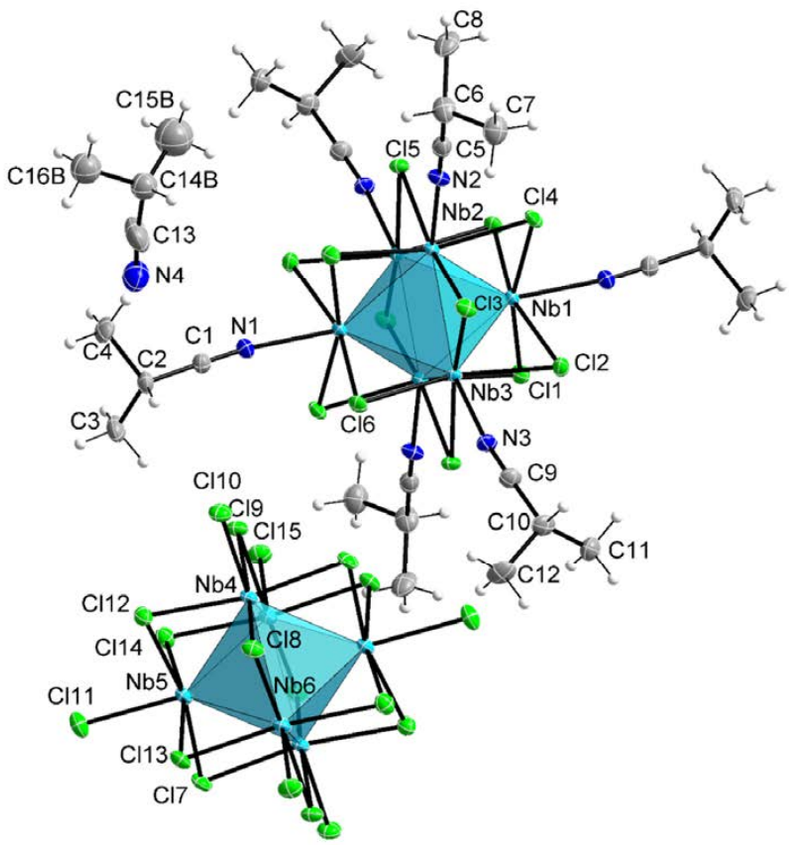


Abb. 438: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(i\text{-PrCN})_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ i\text{-PrCN}$ (**126**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Das co-kristalline *iso*-Butyronitril liegt auf einem Inversionszentrum, es ist nur eine Lage dargestellt.

Tab. 159: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(i\text{-PrCN})_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ i\text{-PrCN}$ (**126**)

Summenformel	$C_{32}H_{56}Cl_{30}N_8Nb_{12}$
Molmasse [g·mol^{-1}]	2731.26
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.275, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	11.4039(9), 12.997(1), 13.576(1)
α, β, γ [°]	97.242(2), 92.288(2), 91.041(2)
V [Å^3], Z	1994.0(3), 1
2Θ maximal [°]	58.4
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	49309, 10672, 0.027
Parameter, GooF on F^2	378, 1.17
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.035/0.045, 0.079/0.087
Wichtungsfaktor A/B	0.0267/9.8368
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.69, −0.95

5.4.130 $[Nb_6Cl_{12}(Pyr)_6]_3[Nb_6Cl_{18}]_2 \cdot 6\ Pyr \cdot 2\ MeCN \cdot 0.37\ H_2O$ (127)

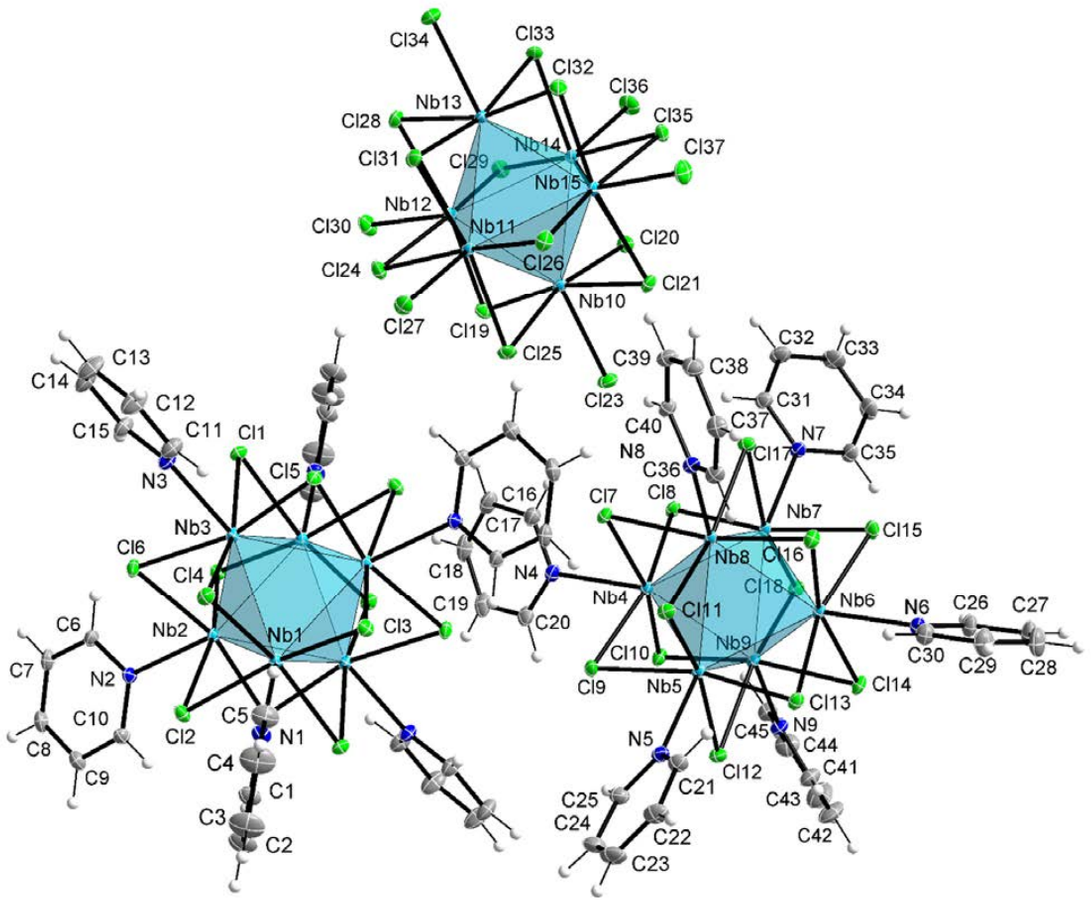


Abb. 439: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(Pyr)_6]_3[Nb_6Cl_{18}]_2 \cdot$ LM (**127**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die co-kristallinen Lösungsmittel, drei Pyridin, zwei Acetonitril und 0.37 Wasser sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tab. 160: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(Pyr)_6]_3[Nb_6Cl_{18}]_2 \cdot$ LM (**127**)

Summenformel	$C_{124}H_{126.74}Cl_{72}N_{26}Nb_{30}O_{0.37}$
Molmasse [g·mol^{-1}]	7326.84
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.240, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/c$, 14 (Stellung 1)
a, b, c [Å]	13.898(2), 27.744(5), 28.607(5)
α, β, γ [°]	90, 99.966(6), 90
V [Å^3], Z	10864(3), 2
2Θ maximal [°]	66.6
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	617303, 41684, 0.056
Parameter, GooF on F^2	1137, 1.08
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.029/0.041, 0.053/0.057
Wichtungsfaktor A/B	0.0164/22.3824
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.44, −0.87

5.4.131 $[Nb_6Cl_{15}(i\text{-PrCN})_3]$ (128)

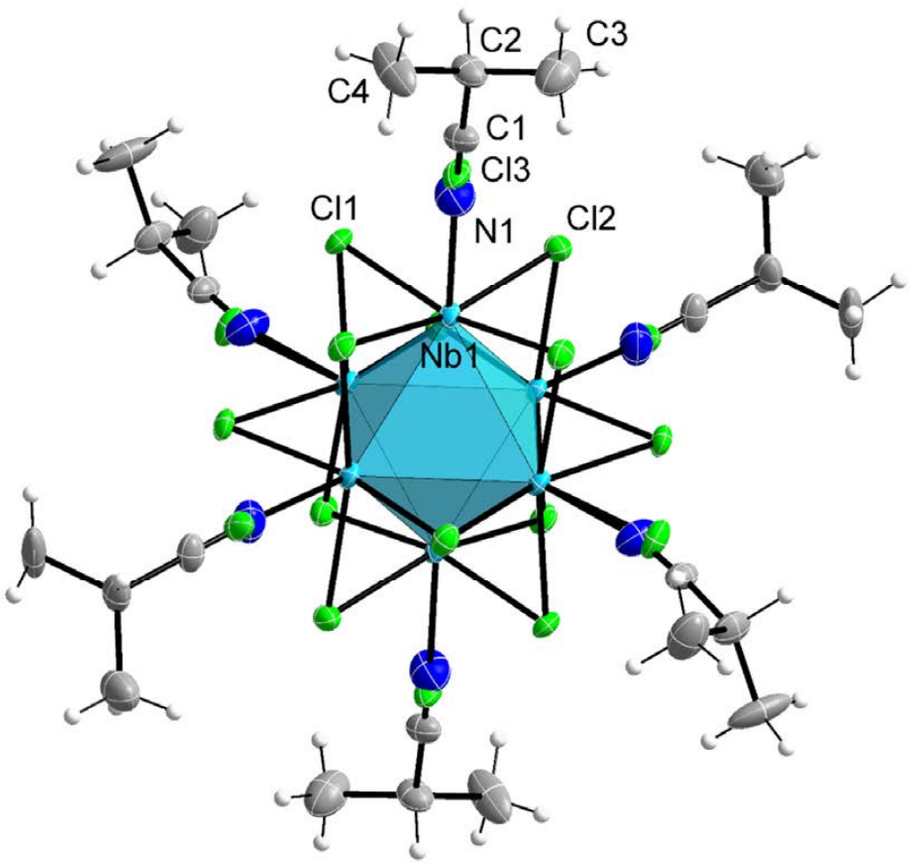


Abb. 440: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{15}(i\text{-PrCN})_3]$ (**128**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Mischbesetzung über alle sechs äußeren Ligandenpositionen ist abgebildet.

Tab. 161: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{15}(i\text{-PrCN})_3]$ (**128**)

Summenformel	$C_{12}H_{21}Cl_{15}N_3Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1296.53
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.374, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	trigonal, $R\bar{3}$, 148
a, b, c [Å]	19.08(2), 19.08(2), 8.626(10)
α, β, γ [°]	90, 90, 120
V [Å^3], Z	2721(5), 3
2Θ maximal [°]	66.4
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	12808, 2308, 0.046
Parameter, GooF on F^2	84, 1.06
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$, $R1/\omega R^2$(gesamt)	0.029/0.046, 0.063/0.069
Wichtungsfaktor A/B	0.0322/0.6568
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.74, −0.67

5.4.132 $[Nb_6Cl_{18-x}(MeCN)_x]$ ($3 < x < 4$) (129a, b, c, d, e, f, g)

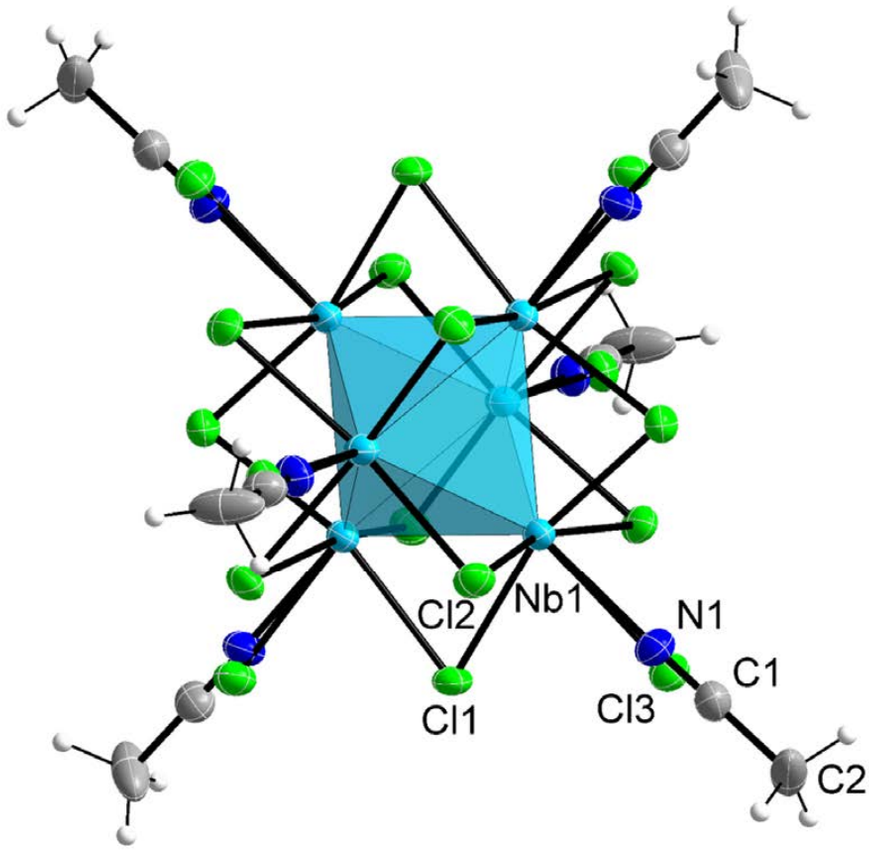


Abb. 441: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{18-x}(MeCN)_x]$ ($3 < x < 4$) (**129a**, **b**, **c**, **d**, **e**, **f**, **g**) am Beispiel von **129a**. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Mischbesetzung über alle sechs äußeren Ligandenpositionen ist abgebildet.

Tab. 162: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{18-x}(MeCN)_x]$ ($3 < x < 4$) (**129a**, **b**, **c**)

$[(Nb_6Cl_{12})Cl_{6-x}(MeCN)_x]$	**a (x = 3.78)**	**b (x = 3.64)**	**c (x = 3.48)**
Summenformel	$C_{7.56}H_{11.34}Cl_{14.22}N_{3.78}Nb_6$	$C_{7.28}H_{10.92}Cl_{14.36}N_{3.64}Nb_6$	$C_{6.97}H_{10.45}Cl_{14.52}N_{3.48}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1216.75	1215.95	1215.08
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temp. [K]	2.627, 123	2.656, 123	2.651, 123
Kristallsystem, RG, Nr.	trigonal, $R\bar{3}$, 148	trigonal, $R\bar{3}$, 148	trigonal, $R\bar{3}$, 148
a, c [Å]	13.151(1), 15.406(2)	13.100(5), 15.344(5)	13.1044(5), 15.3561(7)
α, β, γ [°]	90, 90, 120	90, 90, 120	90, 90, 120
V [Å^3], Z	2307.4(5), 3	2280(2), 3	2283.7(2), 3
2Θ maximal [°]	58.2	50.2	64.6
Refl. (ges.), (unabh.), R(int)	9250, 1172, 0.064	8018, 925, 0.050	9832, 1838, 0.036
Parameter, GooF on F^2	67, 1.07	66, 1.05	67, 1.07
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2))$,	0.031, 0.079	0.026, 0.065	0.029, 0.073
Wichtungsfaktor A/B	0.0292/21.155	0.0263/18.8283	0.0296/10.789
e$^-$-Dichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.86, −0.68	0.97, −0.54	1.24, −0.76

Tab. 163: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{18-x}(MeCN)_x]$ ($3 < x < 4$) (**129d**, **e**, **f**)

$[(Nb_6Cl_{12})Cl_{6-x}(MeCN)_x]$	**d (x = 3.36)**	**e (x = 3.24)**	**f (x = 3.20)**
Summenformel	$C_{6.708}H_{10.062}Cl_{14.646}N_{3.354}Nb_6$	$C_{6.48}H_{9.72}Cl_{14.76}N_{3.24}Nb_6$	$C_{6.39}H_{9.59}Cl_{14.80}N_{3.20}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1214.37	1213.72	1213.47

ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temp. [K]	2.650, 123	2.655, 123	2.647, 123
Kristallsystem, RG, Nr.	trigonal, $R\bar{3}$, 148	trigonal, $R\bar{3}$, 148	trigonal, $R\bar{3}$, 148
a, *c* [Å]	13.084(1), 15.396(2)	13.0991(8), 15.326(1)	13.072(2), 15.435(3)
α, *β*, *γ* [°]	90, 90, 120	90, 90, 120	90, 90, 120
V [Å^3], *Z*	2282.5(4), 3	2277.4(3), 3	2284.1(9), 3
2Θ maximal [°]	58.6	50	52.8
Refl. (ges.), (unabh.), R(int)	11689, 1125, 0.057	7741, 890, 0.065	9200, 1044, 0.114
Parameter, GooF on F^2	66, 1.12	66, 1.05	67, 1.09
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2)$),	0.031, 0.071	0.029, 0.058	0.048, 0.103
Wichtungsfaktor A/B	0.0281/14.1368	0.015/25.99	0.0386/22.358
e$^-$-Dichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.74, −0.51	0.88, −0.52	1.15, −0.71

Tab. 164: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{18-x}(MeCN)_x]$ ($3 < x < 4$) (**129g**)

$[(Nb_6Cl_{12})Cl_{6-x}(MeCN)_x]$	**g (x = 3.13)**
Summenformel	$C_{6.26}H_{9.39}Cl_{14.87}N_{3.13}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1213.10
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temp. [K]	2.642, 123
Kristallsystem, RG, Nr.	trigonal, $R\bar{3}$, 148
a, *c* [Å]	13.0851(8), 15.423(1)
α, *β*, *γ* [°]	90, 90, 120
V [Å^3], *Z*	2287.0(3), 3
2Θ maximal [°]	57.4
Refl. (ges.), (unabh.), R(int)	21440, 1314, 0.042
Parameter, GooF on F^2	67, 1.28
$R1/\omega R2(F^2 > \sigma F^2)$),	0.037, 0.090
Wichtungsfaktor A/B	0/40.268
e$^-$-Dichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.44, −0.81

5.4.133 $(HPyr)_3[Nb_6Cl_{18}] \cdot (HPyr)Cl \cdot 4\ Dxn$ (130)

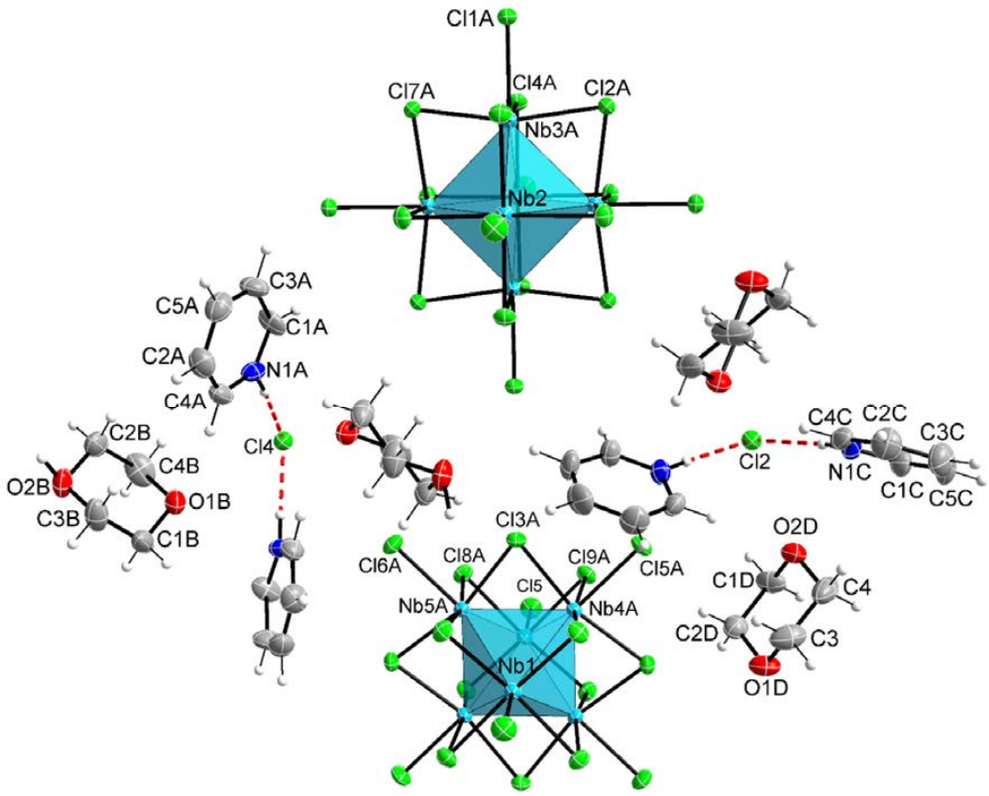


Abb. 442: ORTEP-Plot der Struktur von $(HPyr)_3[Nb_6Cl_{18}] \cdot (HPyr)Cl \cdot 4\ Dxn$ (**130**). Thermische Ellipsoide sind mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die in der asymmetrischen Einheit befindlichen zwei Cluster-Anionen sind auf zwei Lagen fehlgeordnet, von der nur eine dargestellt ist. Die Chlorid-Anionen, die nicht am Niobcluster koordiniert sind, werden durch acht Moleküle umgeben. Dabei ist lediglich die halbe Koordinationsphäre dieser Chlorid-Anionen dargestellt. Alle acht Positionen sind mit Pyridinium-Kationen und Dioxan-Molekülen im Verhältnis 1/1 mischbesetzt.

Tab. 165: Kristallographische Daten zu $(HPyr)_3[Nb_6Cl_{18}] \cdot (HPyr)Cl \cdot 4\ Dxn$ (**130**)

Summenformel	$C_{36}H_{56}Cl_{19}N_4Nb_6O_8$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1903.86
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.011, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	orthorhombisch, *Cmmm*, 65
a, *b*, *c* [Å]	17.236(1), 21.087(2), 17.304(1)
α, *β*, *γ* [°]	90, 90, 90
V [Å^3], *Z*	6289.4(8), 4
2Θ maximal [°]	66.4
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	198905, 6457, 0.048
Parameter, GooF on F^2	375, 1.15
R1/ωR2(F2 > σ F2)), R1/ωR2(gesamt)	0.019/0.023, 0.032/0.033
Wichtungsfaktor A/B	0.0029/7.9274
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.41, −0.45

5.4.134 $(H_2Pyz_3)[Nb_6Cl_{18}]$ (131)

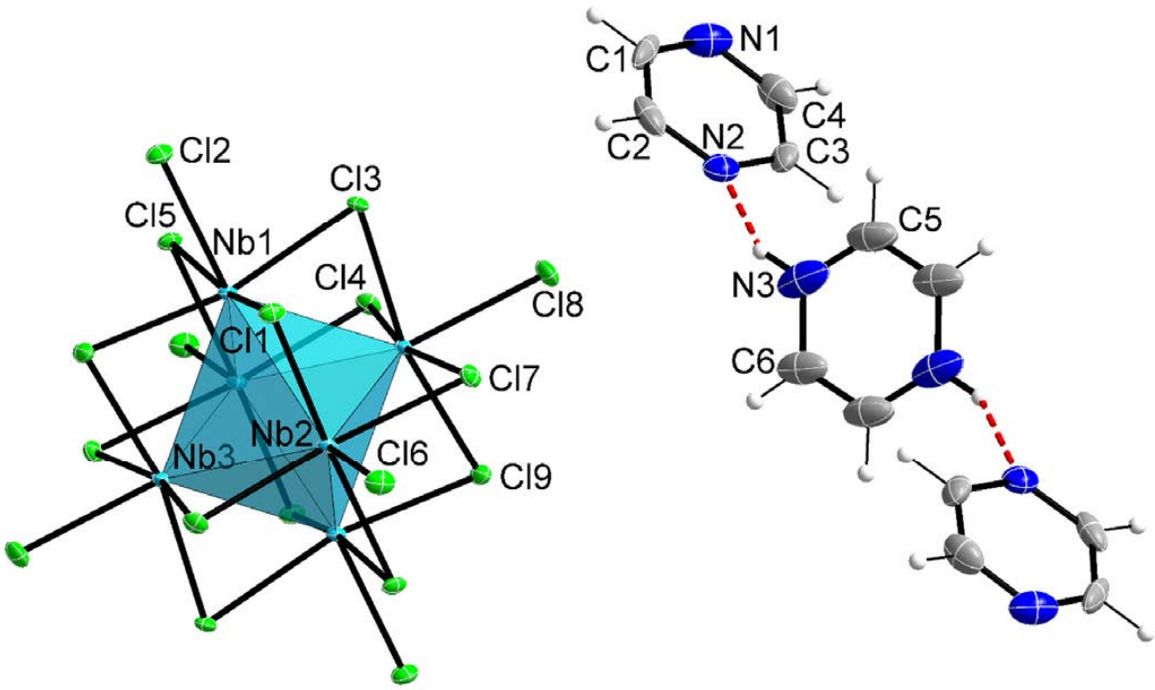


Abb. 443: ORTEP-Plot der Struktur von $(H_2Pyz_3)[Nb_6Cl_{18}]$ (**131**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Das Pyrazinium-Kation mit N3 liegt auf einem Inversionszentrum.

Tab. 166: Kristallographische Daten zu $(H_2Pyz_3)[Nb_6Cl_{18}]$ (**131**)

Summenformel	$C_{12}H_{14}Cl_{18}N_6Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1437.85
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.566, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	8.624(1), 9.442(2), 12.189(2)
α, β, γ [°]	72.554(8), 79.351(6), 87.571(7)
V [Å^3], Z	930.5(3), 1
2Θ maximal [°]	52.1
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	21187, 3695, 0.07
Parameter, GooF on F^2	191, 1.03
R1/ωR2(F2 > σ F2)), R1/ωR2(gesamt)	0.034/0.057, 0.068/0.074
Wichtungsfaktor A/B	0.0264/3.5338
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.66, −0.70

5.4.135 $(HTzn)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ THF$ (132)

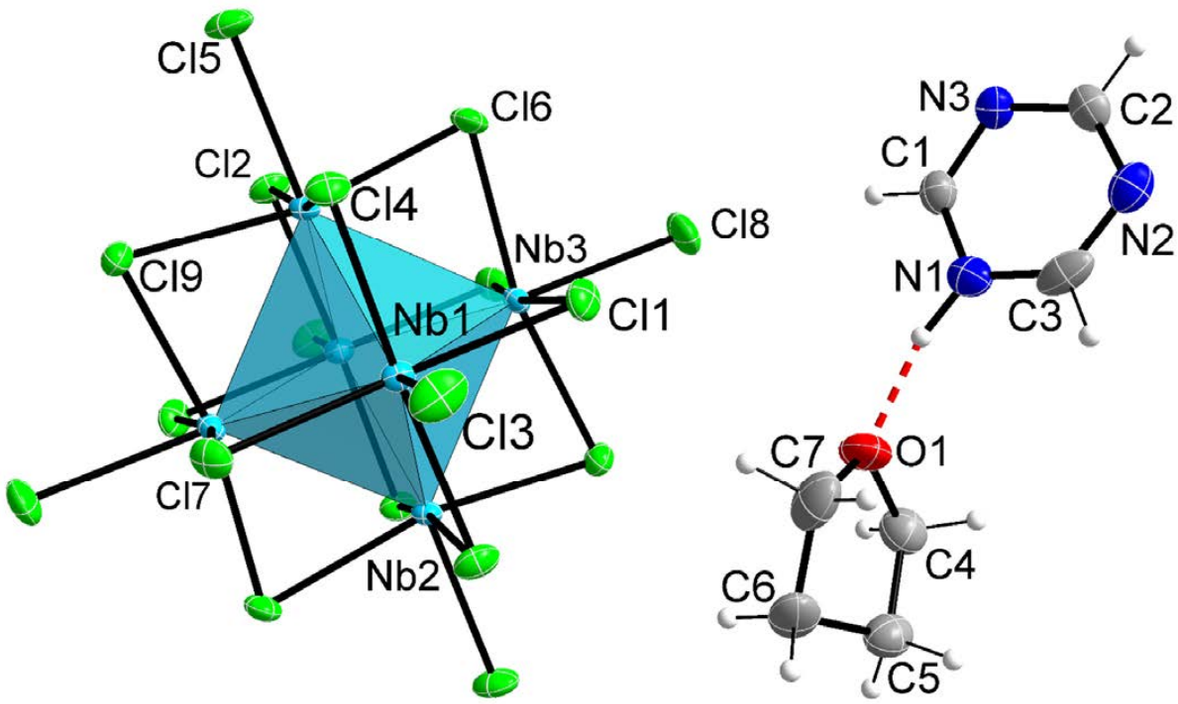


Abb. 444: ORTEP-Plot der Struktur von $(HTzn)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ THF$ (**132**). Thermische Ellipsoide sind mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 167: Kristallographische Daten zu $(HTzn)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ THF$ (**132**)

Summenformel	$C_{14}H_{24}Cl_{18}N_6Nb_6O_2$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1503.95
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.429, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.0146(7), 11.1633(8), 11.275(1)
α, β, γ [°]	101.058(3), 101.288(3), 106.660(5)
V [Å^3], Z	1028.2(1), 1
2Θ maximal [°]	54.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	50085, 4559, 0.067
Parameter, GooF on F^2	210, 1.05
R1/ωR2(F2 > σ F2)), R1/ωR2(gesamt)	0.026/0.040, 0.041/0.044
Wichtungsfaktor A/B	0.0154/0.6297
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.53, −0.49

5.4.136 $(HPz)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (133)

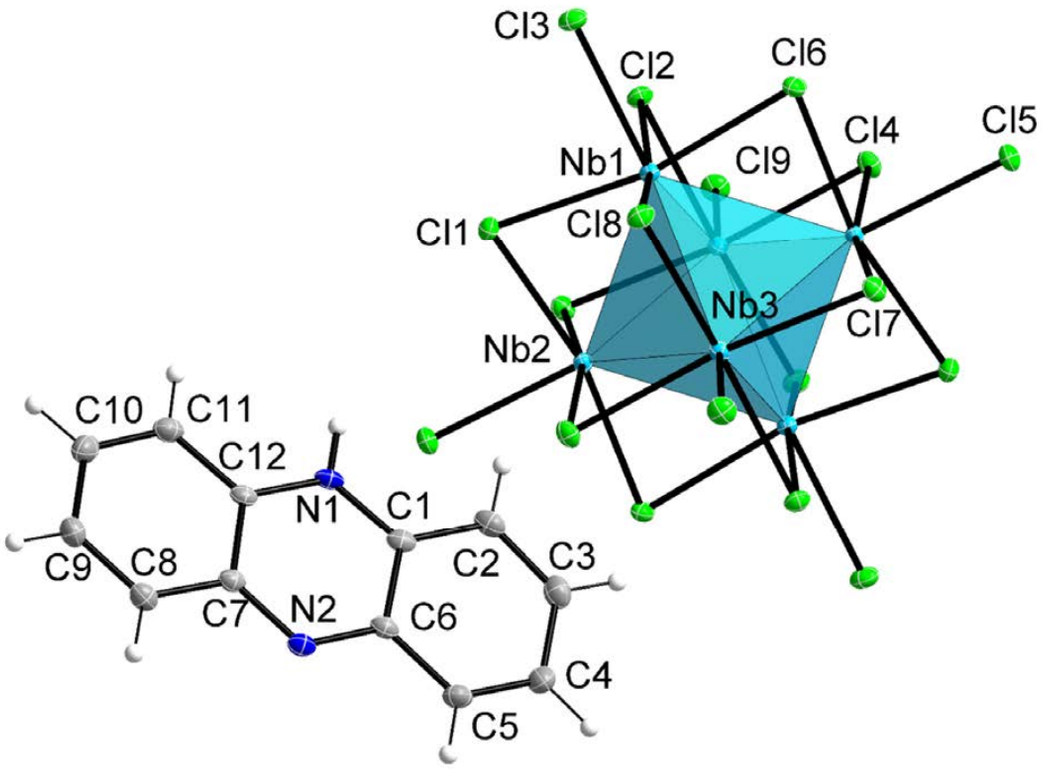


Abb. 445: ORTEP-Plot der Struktur von $(HPz)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**133**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 168: Kristallographische Daten zu $(HPz)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**133**)

Summenformel	$C_{24}H_{18}Cl_{18}N_4Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1557.98
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.534, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.4597(2), 9.5942(3), 12.3758(3)
α, β, γ [°]	94.966(1), 107.835(1), 104.092(1)
V [Å^3], Z	1021.13(5), 1
2Θ maximal [°]	65
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	43580, 7402, 0.05
Parameter, GooF on F^2	237, 1.08
R1/ωR2(F2 > σ F2)), R1/ωR2(gesamt)	0.028/0.039, 0.048/0.053
Wichtungsfaktor A/B	0.008/1.6458
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.91, −0.74

5.4.137 (HPh-Pyr)$_3$[Nb$_6$Cl$_{18}$] · (HPh-Pyr)Cl (134)

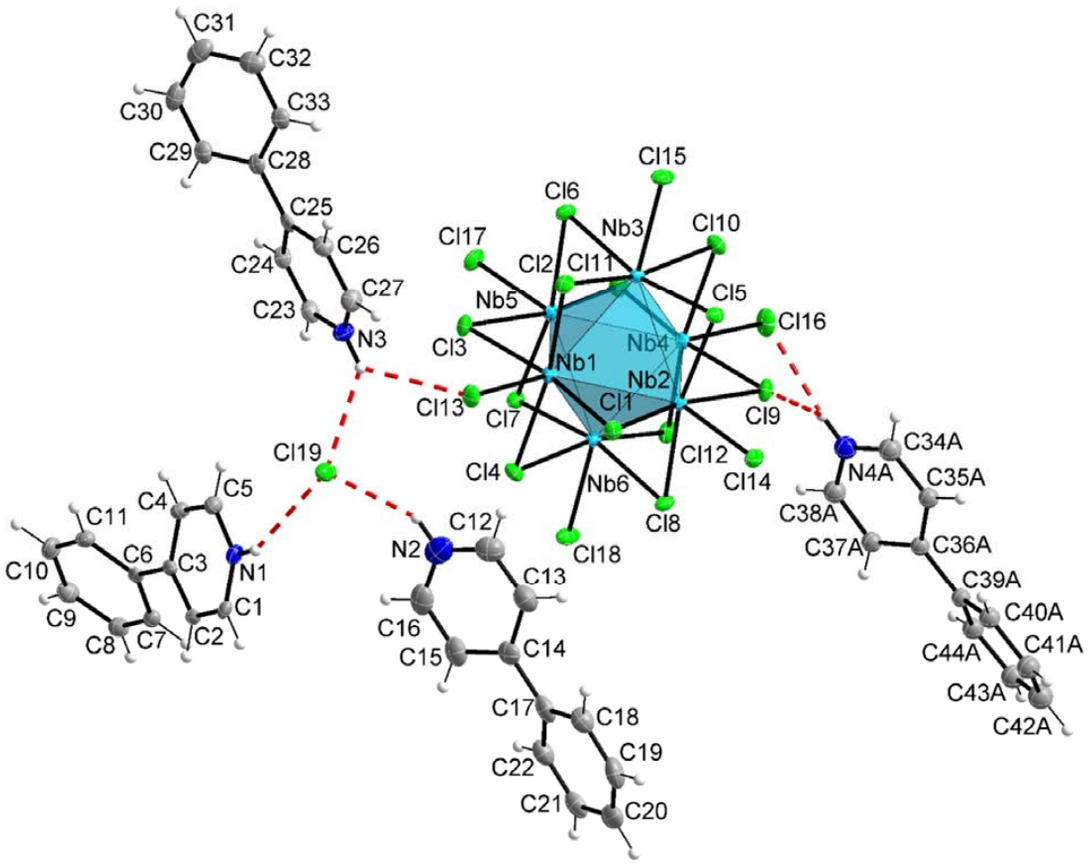


Abb. 446: ORTEP-Plot der Struktur von (HPh-Pyr)$_3$[Nb$_6$Cl$_{18}$] · (HPh-Pyr)Cl (**134**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Das HPh-Pyr-Kation mit N4 ist in zwei kristallografischen Lagen fehlgeordnet, von denen nur die Hauptlage abgebildet ist.

Tab. 169: Kristallographische Daten zu (HPh-Pyr)$_3$[Nb$_6$Cl$_{18}$] · (HPh-Pyr)Cl (**134**)

Summenformel	$C_{44}H_{40}Cl_{19}N_4Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1855.86
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.062, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	orthorhombisch, *Pbca*, 61
a, *b*, *c* [Å]	19.9923(15), 14.3301(11), 41.727(3)
α, *β*, *γ* [°]	90, 90. 90
V [Å^3], *Z*	11954(2), 8
2Θ maximal [°]	50
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	272505, 10527, 0.063
Parameter, GooF on F^2	652, 1.12
R1/ωR2(F2 > σ F2)), R1/ωR2(gesamt)	0.030/0.043, 0.052/0.055
Wichtungsfaktor A/B	0.0095/39.033
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.53, −0.53

5.4.138 (4,4‘-H_2Bipyr$_3$)[Nb_6Cl_{18}] (135)

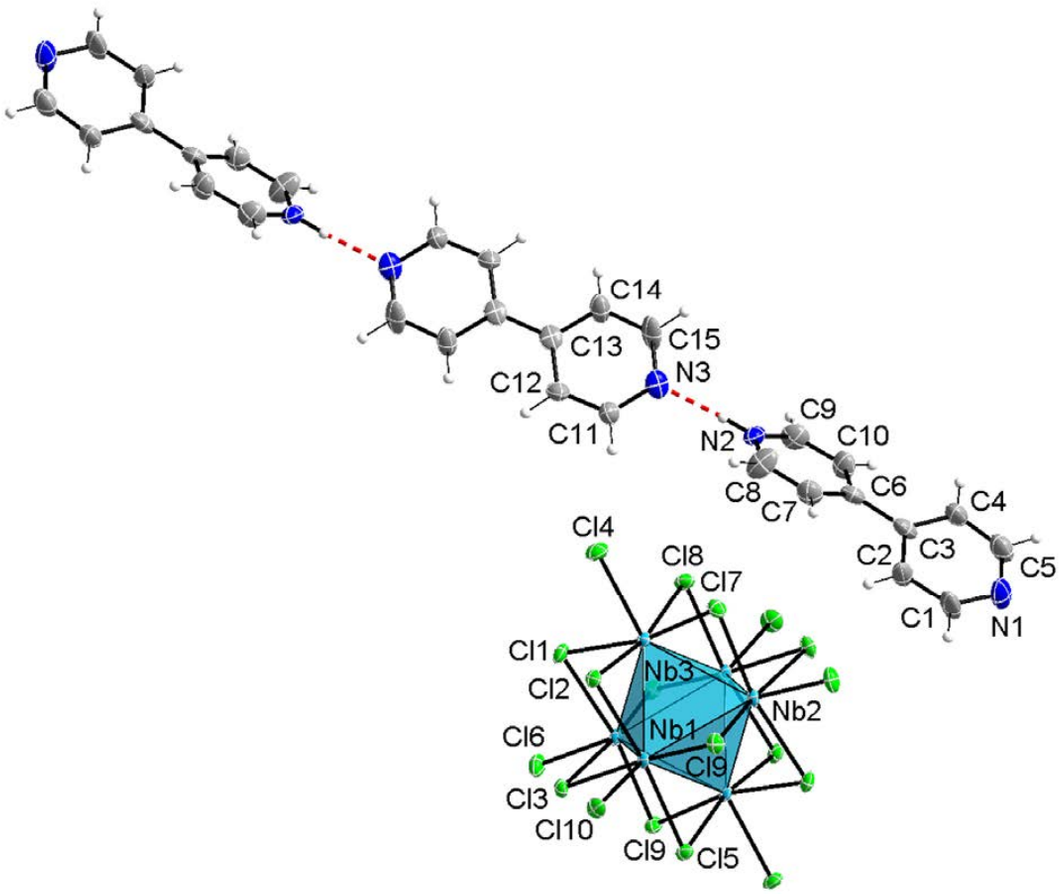


Abb. 447: ORTEP-Plot der Struktur von (4,4‘-H_2Bipyr$_3$)[Nb_6Cl_{18}] (**135**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Das 4,4‘-Bipyridin-Molekül mit N3 liegt auf einem Inversionszentrum.

Tab. 170: Kristallographische Daten zu (4,4‘-H_2Bipyr$_3$)[Nb_6Cl_{18}] (**135**)

Summenformel	$C_{30}H_{26}Cl_{18}N_6Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1666.12
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.286, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, *C*2/*c*, 15
a, *b*, *c* [Å]	14.069(3), 21.896(3), 16.965(2)
α, *β*, *γ* [°]	90, 112.135(9), 90
V [Å^3], *Z*	4841(1), 4
2Θ maximal [°]	50
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	30122, 4216, 0.098
Parameter, GooF on F^2	274, 1.02
R1/ωR2(F2 > σ F2)), R1/ωR2(gesamt)	0.038/0.081, 0.064/0.080
Wichtungsfaktor A/B	0.0206/47.3068
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.69, −0.58

5.4.139 (4,4'-H_2Bipyr)$_2$[Nb_6Cl_{18}] · 0.5 MeOH (136)

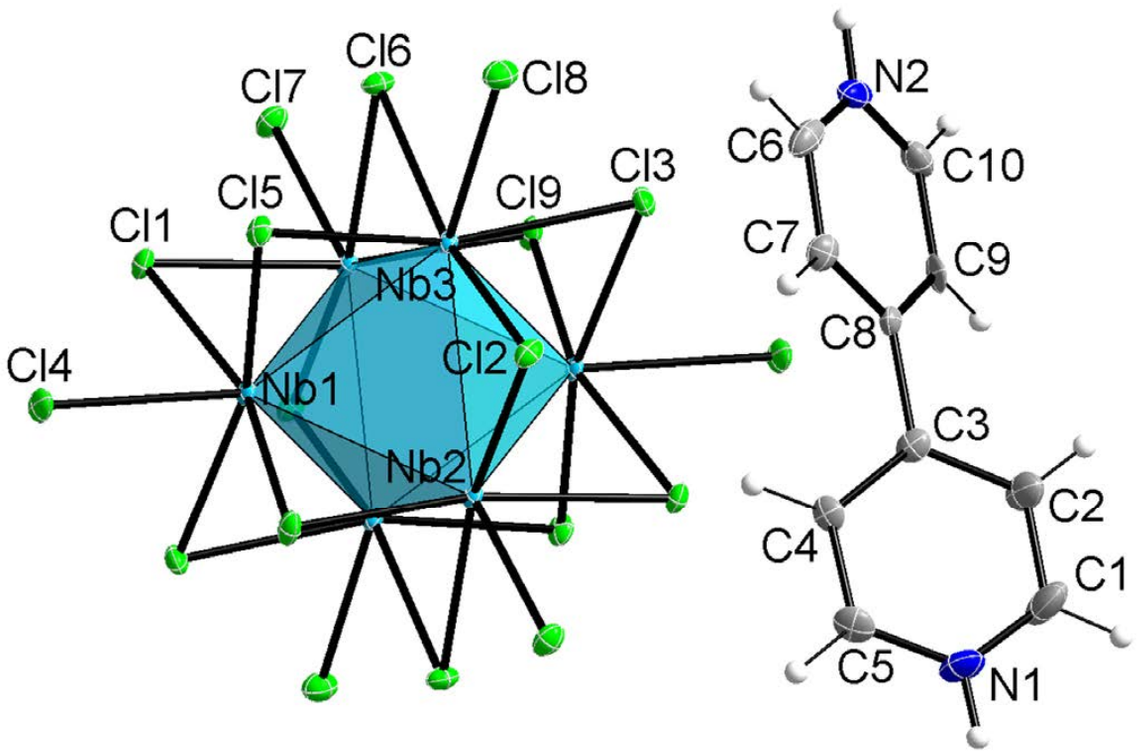


Abb. 448: ORTEP-Plot der Struktur von (4,4'-H_2Bipyr)$_2$[Nb_6Cl_{18}] · 0.5 MeOH (**136**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Das co-kristalline Methanol-Molekül befindet sich auf einem Inversionszentrum und ist aus Übersichtgründen nicht abgebildet.

Tab. 171: Kristallographische Daten zu (4,4'-H_2Bipyr)$_2$[Nb_6Cl_{18}] · 0.5 MeOH (**136**)

Summenformel	$C_{20.50}H_{22}Cl_{18}N_4Nb_6O_{0.50}$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1527.98
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.388, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/c$, 14 (Stellung 1)
a, b, c [Å]	10.4616(8), 19.066(2), 11.6525(9)
α, β, γ [°]	90, 113.904(3), 90
V [Å^3], Z	2124.9(3), 2
2Θ maximal [°]	50.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	61186, 3579, 0.126
Parameter, GooF on F^2	229, 1.06
R1/ωR2(F2 > σ F2)), R1/ωR2(gesamt)	0.031/0.052, 0.049/0.054
Wichtungsfaktor A/B	0.0174/3.359
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.61, −0.58

5.4.140 $(H_2Im)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ THF$ (137)

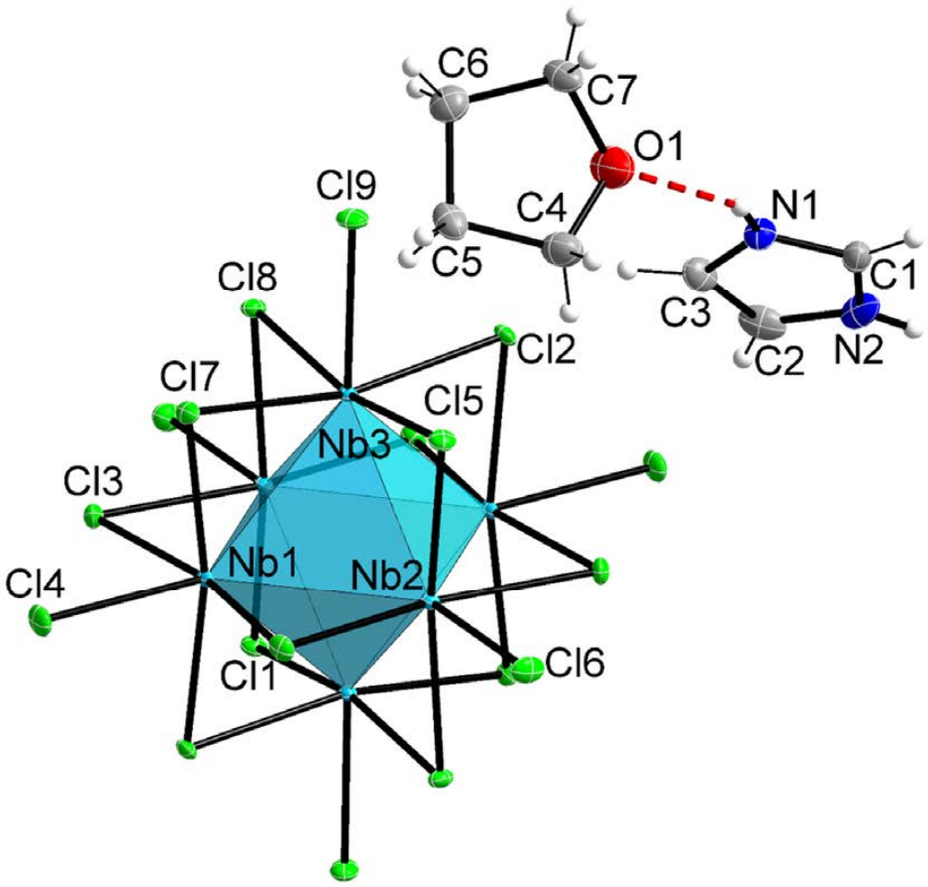


Abb. 449: ORTEP-Plot der Struktur von $(H_2Im)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**137**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 172: Kristallographische Daten zu $(H_2Im)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**137**)

Summenformel	$C_{14}H_{26}Cl_{18}N_4Nb_6O_2$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1477.95
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.492, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, *C*2/*c*, 15
a, *b*, *c* [Å]	22.750(1), 13.282(1), 17.106(1)
α, *β*, *γ* [°]	90, 130.347(3), 90
V [Å^3], *Z*	3939.4(4), 4
2Θ maximal [°]	59.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	86565, 5561, 0.118
Parameter, GooF on F^2	212, 1.07
R1/ωR2(F2 > σ F2)), R1/ωR2(gesamt)	0.042/0.078, 0.050/0.056
Wichtungsfaktor A/B	0.012/17.2749
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.82, −0.96

5.4.141 $(H_2Tz)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (138)

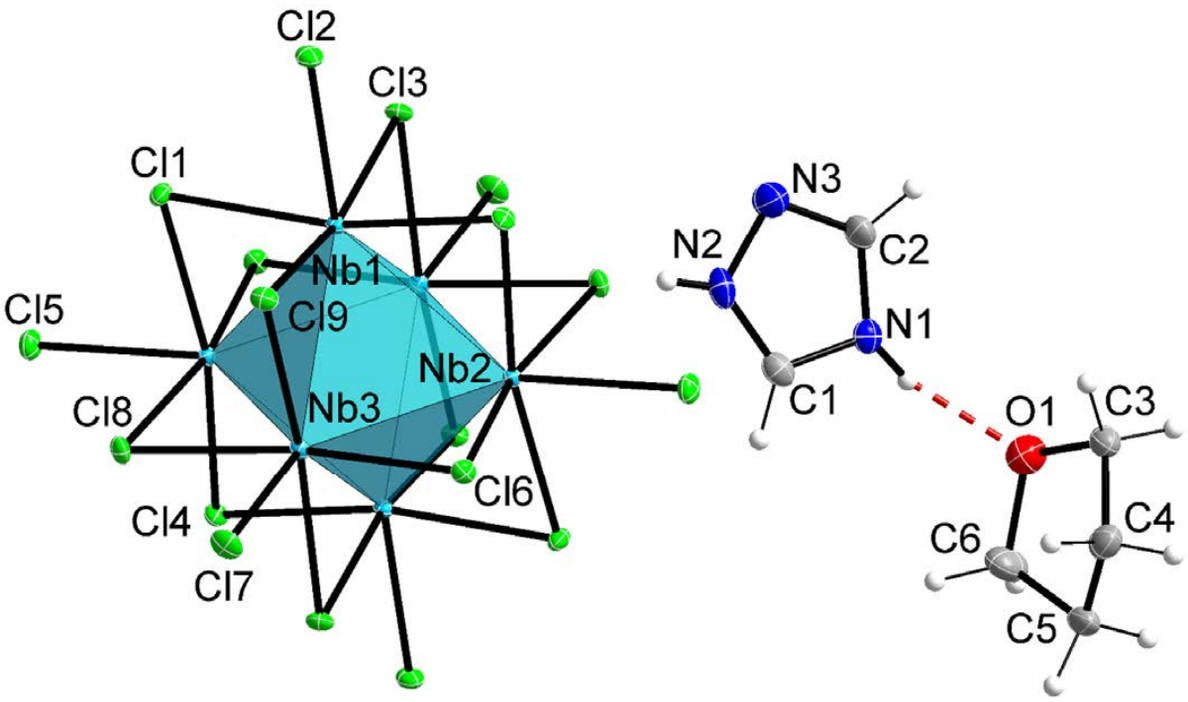


Abb. 450: ORTEP-Plot der Struktur von $(HTz)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**138**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 173: Kristallographische Daten zu $(HTz)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**138**)

Summenformel	$C_{12}H_{24}Cl_{18}N_6Nb_6O_2$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1479.93
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.506, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	8.8950(7), 9.4431(8), 12.666(1)
α, β, γ [°]	109.196(3), 99.886(3), 94.070(3)
V [Å^3], Z	980.5(1), 1
2Θ maximal [°]	70.4
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	46481, 7975, 0.046
Parameter, GooF on F^2	202, 1.03
R1/ωR2(F2 > σ F2)), R1/ωR2(gesamt)	0.033/0.055, 0.043/0.047
Wichtungsfaktor A/B	0.0099/1.1718
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.80, −0.83

5.4.142 $(H_2Tez)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ THF$ (139)

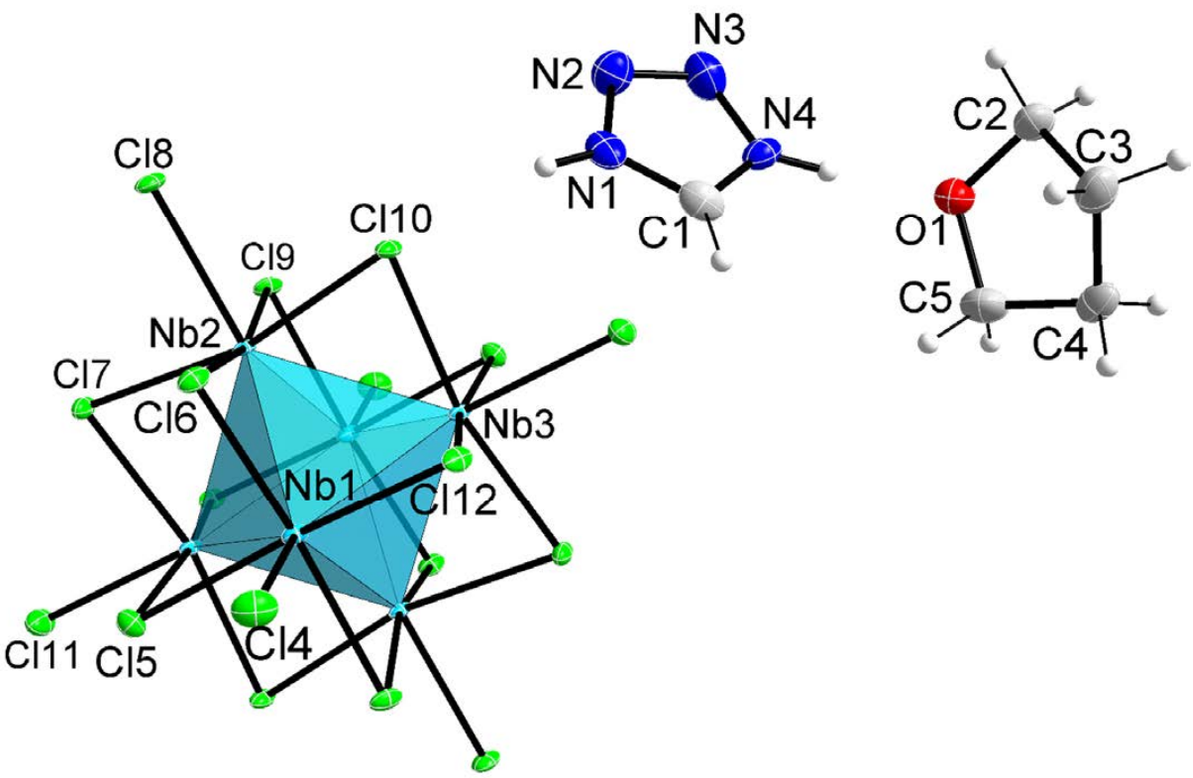


Abb. 451: ORTEP-Plot der Struktur von $(HTez)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**139**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 174: Kristallographische Daten zu $(HTez)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**139**)

Summenformel	$C_{10}H_{22}Cl_{18}N_8Nb_6O_2$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1481.91
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.523, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	8.731(1), 9.382(1), 12.760(1)
α, β, γ [°]	108.138(8), 98.813(5), 93.372(6)
V [Å^3], Z	975.3(2), 1
2Θ maximal [°]	50.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	29301, 3453, 0.156
Parameter, GooF on F^2	202, 1.04
R1/ωR2(F2 > σ F2)), R1/ωR2(gesamt)	0.049/0.088, 0.094/0.106
Wichtungsfaktor A/B	0.0506/0
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.38, −0.86

5.4.143 $(H_2BIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (140)

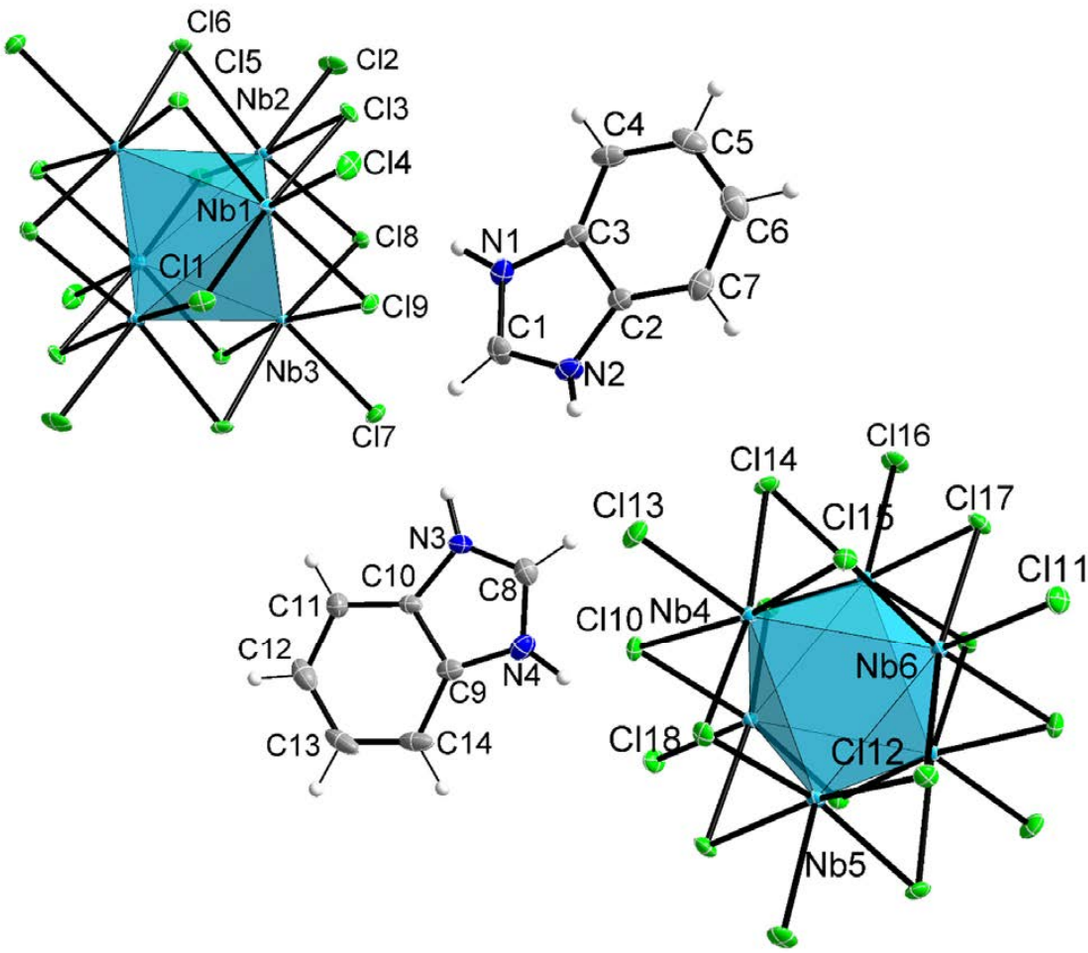


Abb. 452: ORTEP-Plot der Struktur von $(H_2BIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**140**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 175: Kristallographische Daten zu $(H_2BIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**140**)

Summenformel	$C_{28}H_{28}Cl_{36}N_8Nb_{12}$
Molmasse [g·mol^{-1}]	2867.7
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.610, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.0534(3), 14.1416(6), 14.3939(6)
α, β, γ [°]	86.089(1), 82.860(2), 89.918(1)
V [Å^3], Z	1824.2(1), 1
2Θ maximal [°]	65.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	112127, 13235, 0.053
Parameter, GooF on F^2	384, 1.12
R1/ωR2(F2 > σ F2)), R1/ωR2(gesamt)	0.030/0.037, 0.065/0.068
Wichtungsfaktor A/B	0.0145/6.5097
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.42, −1.50

5.4.144 (HBTh)$_2$[Nb$_6$Cl$_{18}$] · 2 THF (141)

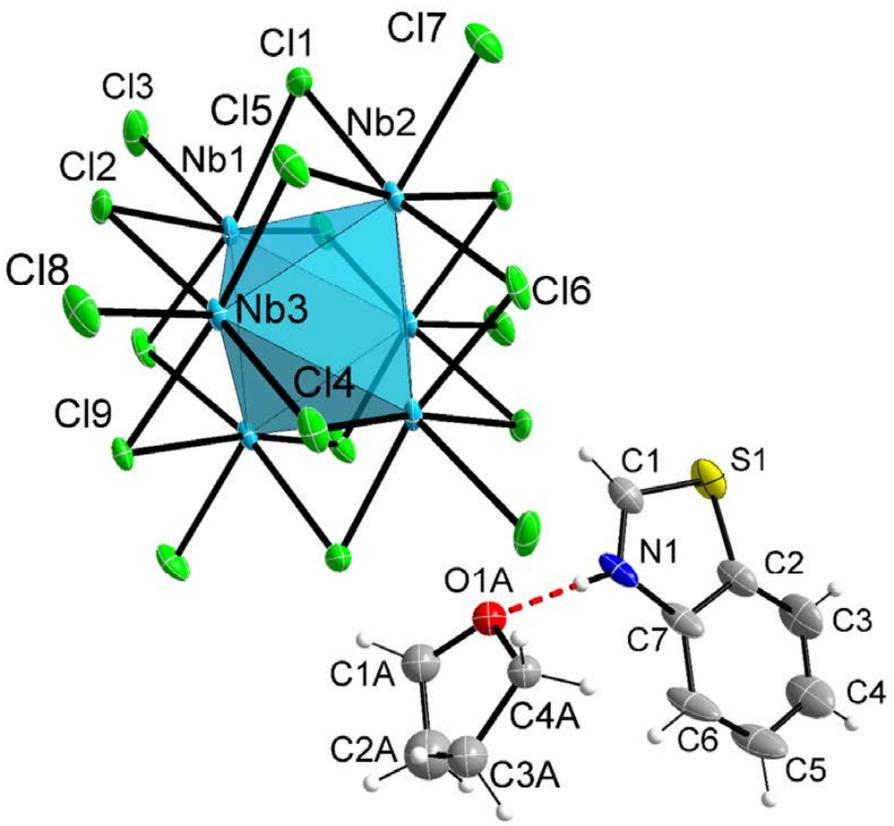


Abb. 453: ORTEP-Plot der Struktur von (HBTh)$_2$[Nb$_6$Cl$_{18}$] · 2 THF (**141**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Das co-kristallinen Tetrahydrofuran-Molekül liegt in zwei kristallographischen Lagen vor, von denen nur eine dargestellt ist.

Tab. 176: Kristallographische Daten zu (HBTh)$_2$[Nb$_6$Cl$_{18}$] · 2 THF (**141**)

Summenformel	$C_{22}H_{28}Cl_{18}N_2Nb_6O_2S_2$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1612.14
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.355, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/c$, 14 (Stellung 1)
a, b, c [Å]	8.7110(3), 24.171(1), 11.0653(4)
α, β, γ [°]	90, 102.598(1), 90
V [Å^3], Z	2273.8(2), 2
2Θ maximal [°]	55.8
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	102833, 5454, 0.045
Parameter, GooF on F^2	236, 1.05
R1/ωR2(F2 > σ F2)), R1/ωR2(gesamt)	0.023/0.029, 0.046/0.048
Wichtungsfaktor A/B	0.0139/5.2448
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.40, −0.67

5.4.145 $(Ph_3H_2Im)_4[Nb_6Cl_{18}] \cdot 5.13\ CH_2Cl_2$ (142)

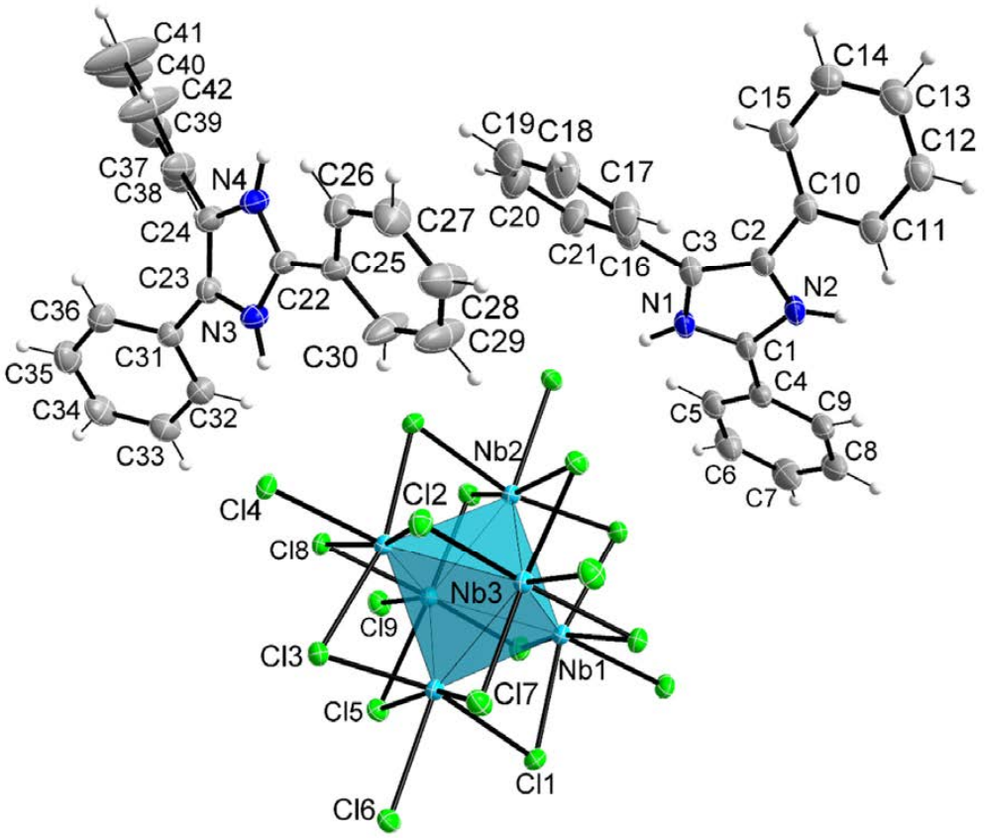


Abb. 454: ORTEP-Plot der Struktur von $(Ph_3H_2Im)_4[Nb_6Cl_{18}] \cdot 5.13\ CH_2Cl_2$ (**142**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Insgesamt drei kristallografisch unabhängige co-kristalline Dichlormethan-Moleküle mit einer Gesamtbesetzung von 5.13 Molekülen pro Cluster liegen in der asymmetrischen Einheit vor und sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tab. 177: Kristallographische Daten zu $(Ph_3H_2Im)_4[Nb_6Cl_{18}] \cdot 5.13\ CH_2Cl_2$ (**142**)

Summenformel	$C_{89.13}H_{78.26}Cl_{28.26}N_8Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	2820.69
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.634, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/c$, 14 (Stellung 1)
a, b, c [Å]	13.6903(5), 19.7413(6), 21.7080(7)
α, β, γ [°]	90, 102.338(1), 90
V [Å^3], Z	5731.4(3), 2
2Θ maximal [°]	65
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	179563, 20726, 0.04
Parameter, GooF on F^2	630, 1.06
R1/ωR2(F2 > σ F2)), R1/ωR2(gesamt)	0.056/0.074, 0.150/0.169
Wichtungsfaktor A/B	0.0789/26.7146
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	2.75, −1.33

5.4.146 $(Ph_3H_2Im)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ EtOH$ (143)

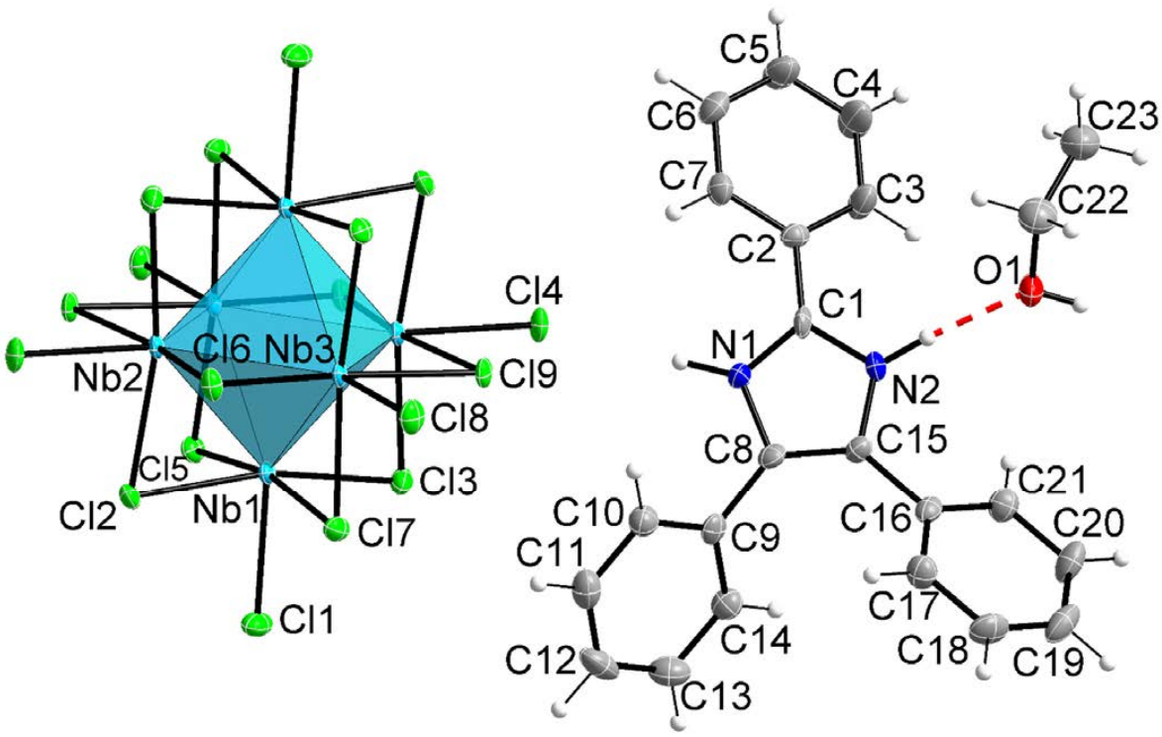


Abb. 455: ORTEP-Plot der Struktur von $(Ph_3H_2Im)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ EtOH$ (**143**). Thermische Ellipsoide sind mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 178: Kristallographische Daten zu $(Ph_3H_2Im)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ EtOH$ (**143**)

Summenformel	$C_{46}H_{46}Cl_{18}N_4Nb_6O_2$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1882.42
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.025, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/n$, 14 (Stellung 2)
a, b, c [Å]	8.5200(7), 18.450(2), 19.763(2)
α, β, γ [°]	90, 96.282(3), 90
V [Å^3], Z	3088.0(5), 2
2Θ maximal [°]	50.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	65594, 5470, 0.073
Parameter, GooF on F^2	347, 1.03
R1/ωR2(F2 > σ F2)), R1/ωR2(gesamt)	0.023/0.038, 0.039/0.043
Wichtungsfaktor A/B	0.013/2.9012
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.41, −0.49

5.4.147 (2,2‘-$H_3BiIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (144)

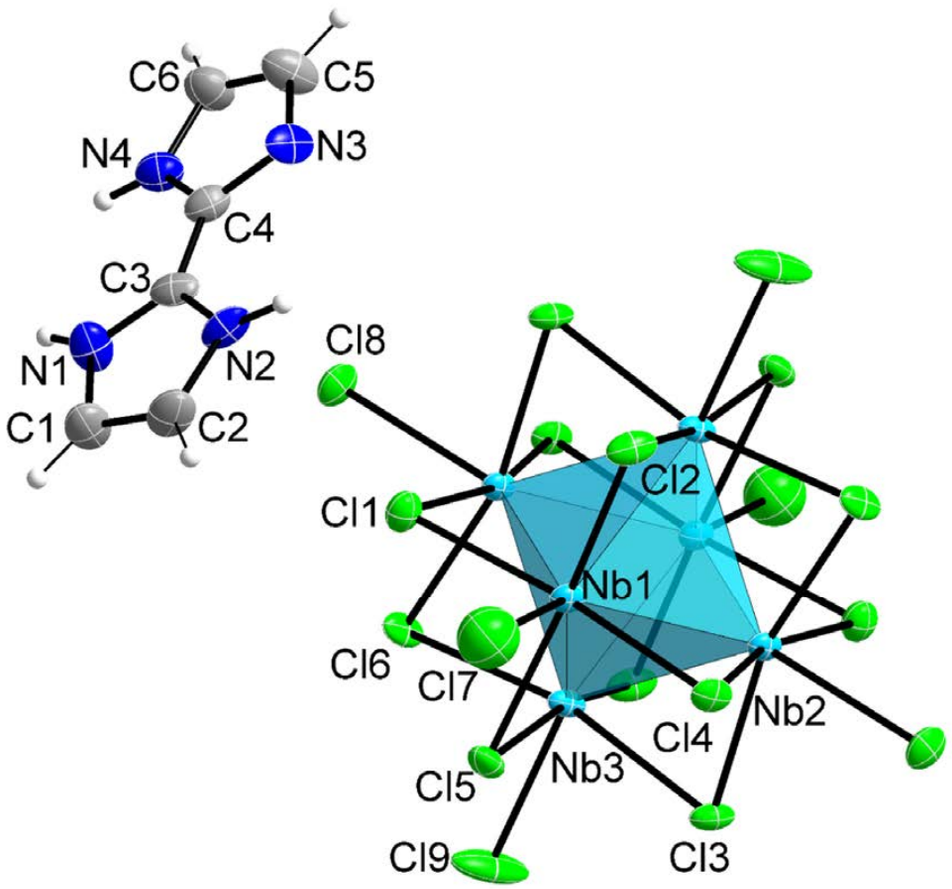


Abb. 456: ORTEP-Plot der Struktur von (2,2‘-$H_3BiIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**144**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 179: Kristallographische Daten zu (2,2‘-$H_3BiIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**144**)

Summenformel	$C_{12}H_{14}Cl_{18}N_8Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1465.87
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.636, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	8.996(9), 9.36(1), 12.41(1)
α, β, γ [°]	101.32(3), 104.09(2), 107.68(4)
V [Å^3], Z	923(2), 1
2Θ maximal [°]	50.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	2963, 2271, 0.041
Parameter, GooF on F^2	202, 0.96
R1/ωR2(F2 > σ F2)), R1/ωR2(gesamt)	0.047/0.088, 0.105/0.124
Wichtungsfaktor A/B	0.067/1.8038
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.72, −1.15

5.4.148 (2,2'-H_3BiIm)[$Nb_6Cl_{16}(MeOH)_2$] · (2,2'-H_3BiIm)Cl · 2 MeOH (145)

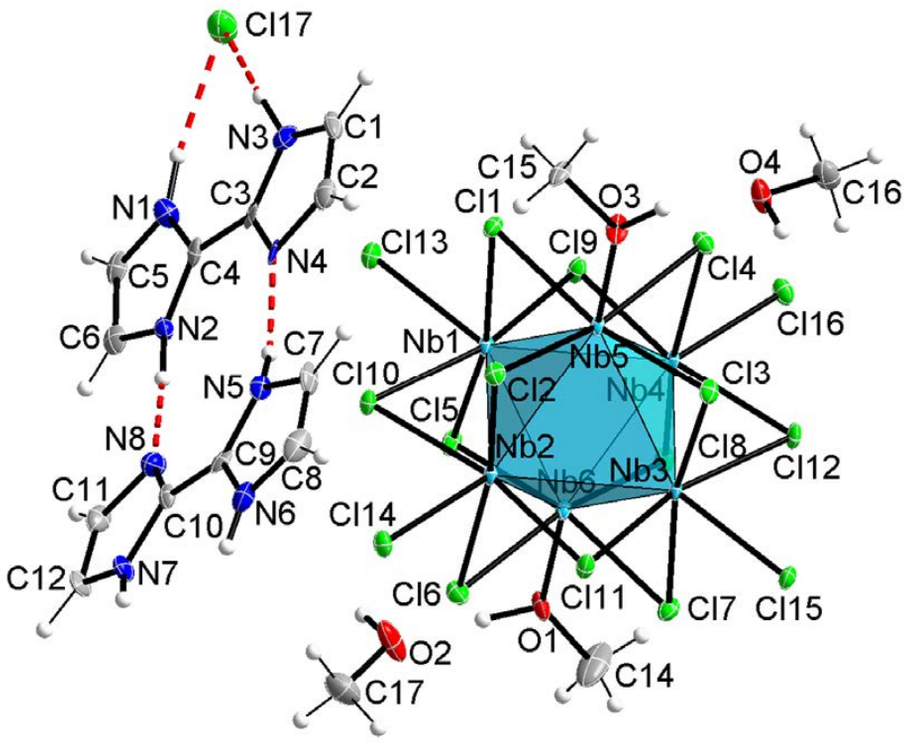


Abb. 457: ORTEP-Plot der Struktur von (2,2'-H_3BiIm)[$Nb_6Cl_{16}(MeOH)_2$] · (2,2'-H_3BiIm)Cl · LM (**145**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 180: Kristallographische Daten zu (2,2'-H_3BiIm)[$Nb_6Cl_{16}(MeOH)_2$] · (2,2'-H_3BiIm)Cl (**145**)

Summenformel	$C_{16}H_{30}Cl_{17}N_8Nb_6O_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1558.59
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.338, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/c$, 14 (Stellung 1)
a, b, c [Å]	12.540(2), 24.883(3), 14.506(2)
α, β, γ [°]	90, 101.947(4), 90
V [Å^3], Z	4428(1), 4
2Θ maximal [°]	50.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	202607, 7858, 0.24
Parameter, GooF on F^2	475, 1.06
R1/ωR2(F2 > σ F2)), R1/ωR2(gesamt)	0.050/0.095, 0.071/0.081
Wichtungsfaktor A/B	0.0265/9.1056
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.69, −0.81

5.4.149 $(N_2CH_5)_4[Nb_6Cl_{18}] \cdot 4\ (N_2CH_5)Cl \cdot 1.46\ MeCN$ (146)

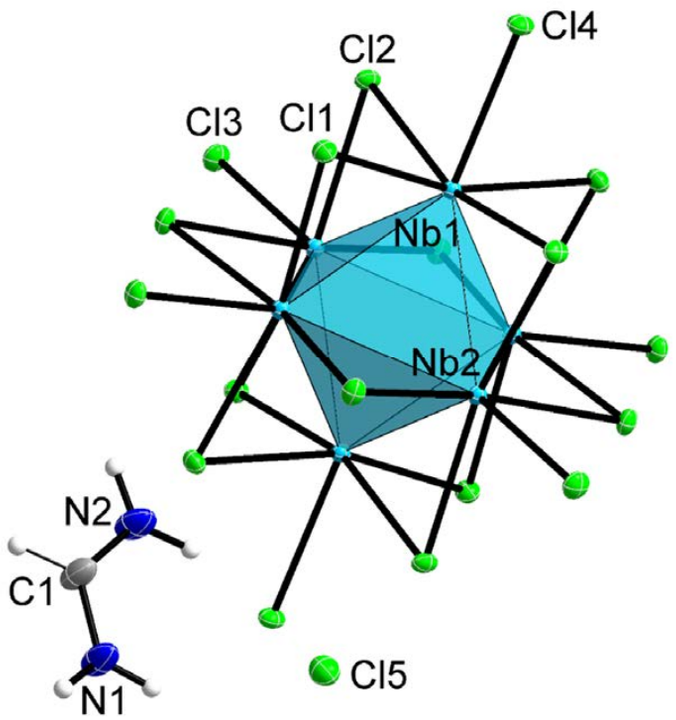


Abb. 458: ORTEP-Plot der Struktur von $(N_2CH_5)_4[Nb_6Cl_{18}] \cdot 4\ (N_2CH_5)Cl \cdot 1.46$ MeCN (**146**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Ein co-kristallines Acetonitril liegt auf einem Inversionszentrum mit der Besetzung von 1.46 Molekülen pro Cluster-Einheit und ist aus Gründen der Übersicht weggelassen worden.

Tab. 181: Kristallographische Daten zu $(N_2CH_5)_4[Nb_6Cl_{18}] \cdot 4\ (N_2CH_5)Cl \cdot 1.46$ MeCN (**146**)

Summenformel	$C_{10.9}H_{44.36}Cl_{22}N_{17.46}Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1757.62
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.021, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	orthorhombisch, *P*4/*mnc*, 128
a, *b*, *c* [Å]	12.307(2), 12.307(2), 19.065(2)
α, *β*, *γ* [°]	90, 90, 90
V [Å^3], *Z*	2887.9(8), 2
2Θ maximal [°]	65.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	103939, 2716, 0.029
Parameter, GooF on F^2	84, 1.17
R1/ωR2(F2 > σ F2)), R1/ωR2(gesamt)	0.019/0.020, 0.063/0.066
Wichtungsfaktor A/B	0.037/3.4091
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.99, −0.66

5.4.150 $(N_2CH_5)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ (N_2CH_5)Cl$ (147)

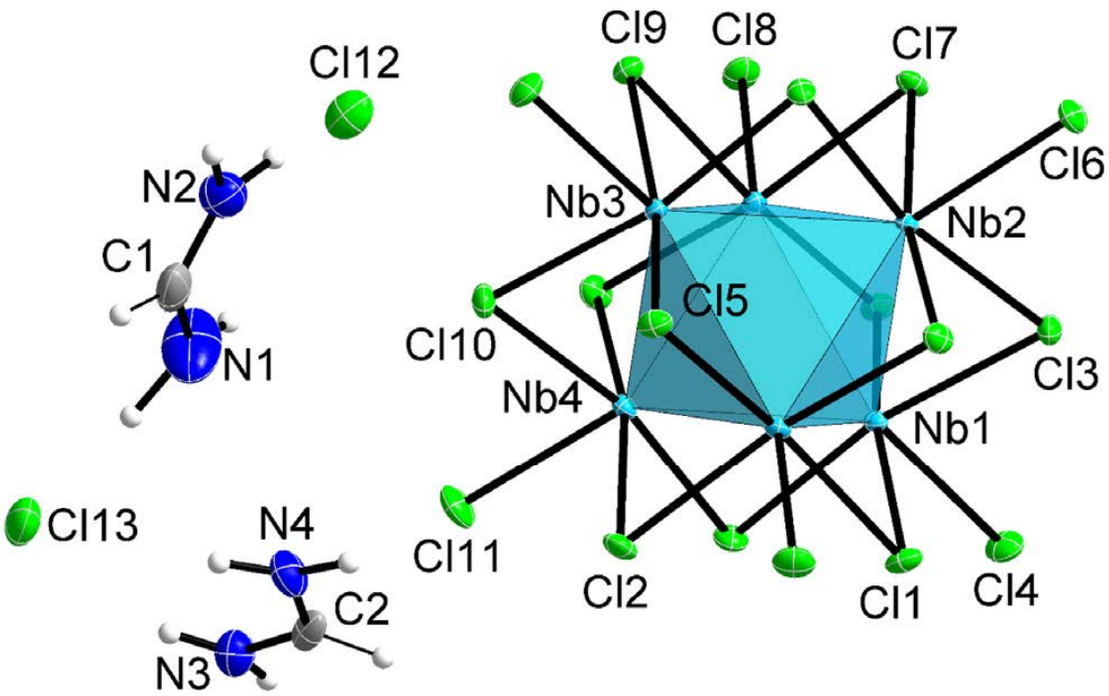


Abb. 459: ORTEP-Plot der Struktur von $(N_2CH_5)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ (N_2CH_5)Cl$ (**147**). Thermische Ellipsoide sind mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 182: Kristallographische Daten zu $(N_2CH_5)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ (N_2CH_5)Cl$ (**147**)

Summenformel	$C_4H_{20}Cl_{20}N_8Nb_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1446.73
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.638, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/m$, 11
a, b, c [Å]	8.7195(5), 17.9381(12), 12.0033(6)
α, β, γ [°]	90, 104.222(2), 90
V [Å^3], Z	1819.9(2), 2
2Θ maximal [°]	50
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	11180, 3305, 0.053
Parameter, GooF on F^2	186, 1.03
R1/ωR2(F2 > σ F2)), R1/ωR2(gesamt)	0.033/0.058, 0.059/0.066
Wichtungsfaktor A/B	0.0239/0.168
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.62, −0.72

5.4.151 $(TAT)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 6\ CH_3NO$ (148)

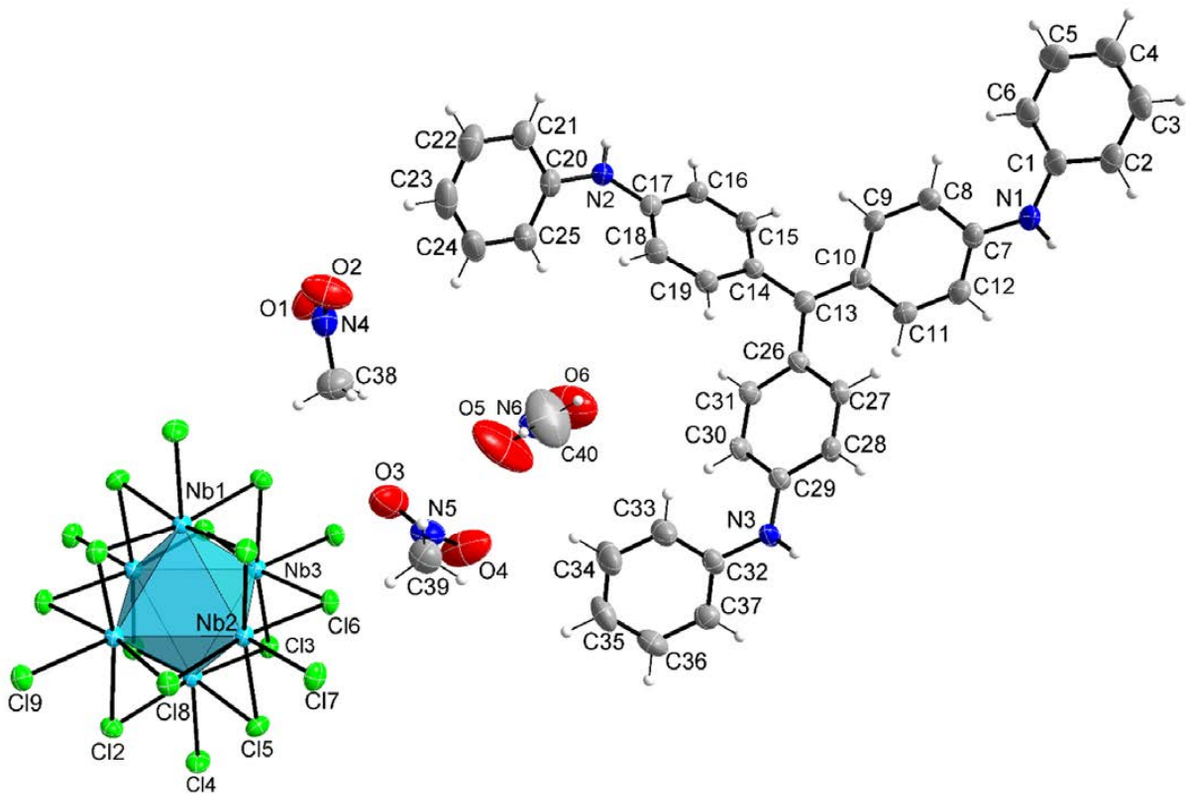


Abb. 460: ORTEP-Plot der Struktur von $(TAT)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 6\ CH_3NO$ (**148**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 183: Kristallographische Daten zu $(TAT)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 6\ CH_3NO$ (**148**)

Summenformel	$C_{80}H_{76}Cl_{18}N_{12}Nb_6O_{12}$
Molmasse [g·mol^{-1}]	2593.08
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.758, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/n$, 14 (Stellung 2)
a, b, c [Å]	18.7144(4), 8.5807(2), 31.4489(6)
α, β, γ [°]	90, 104.079(1), 90
V [Å^3], Z	4898.5(2), 2
2Θ maximal [°]	66.4
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	140512, 18678, 0.069
Parameter, GooF on F^2	582, 1.06
R1/ωR2(F2 > σ F2)), R1/ωR2(gesamt)	0.038/0.061, 0.068/0.078
Wichtungsfaktor A/B	0.0141/8.7203
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.89, −0.77

5.4.152 (ATPBN)$_2$[Nb$_6$Cl$_{18}$] (149)

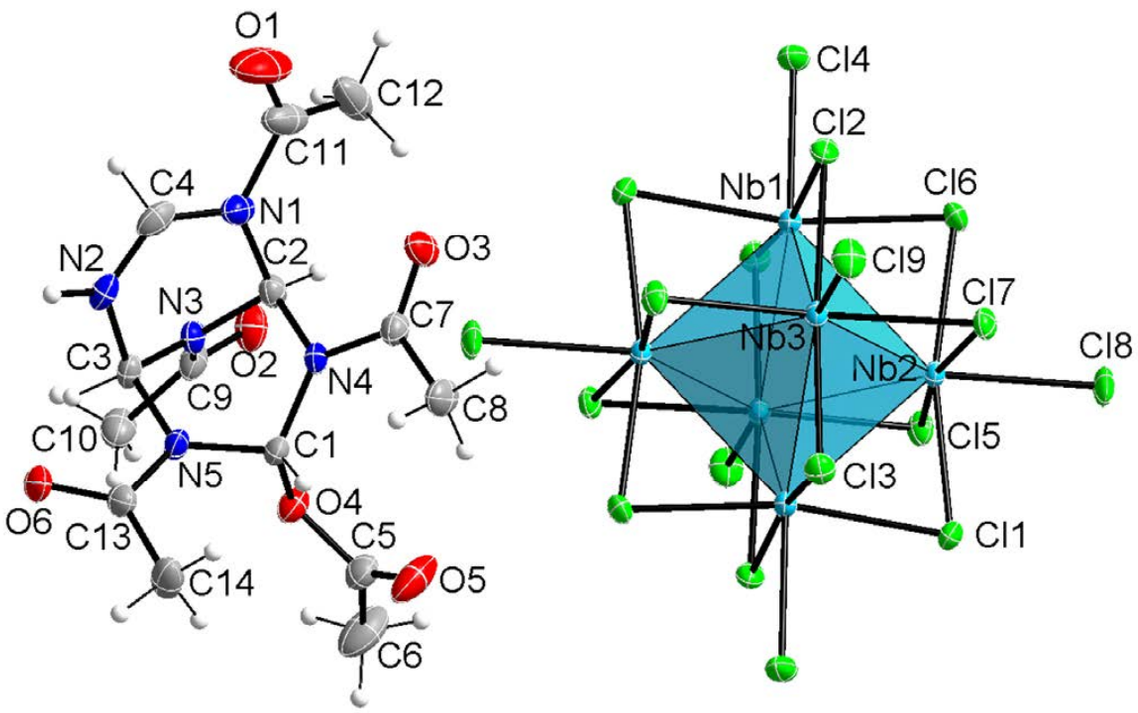


Abb. 461: ORTEP-Plot der Struktur von (ATPBN)$_2$[Nb$_6$Cl$_{18}$] (**149**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 184: Kristallographische Daten zu (ATPBN)$_2$[Nb$_6$Cl$_{18}$] (**149**)

Summenformel	$C_{80}H_{76}Cl_{18}N_{12}Nb_6O_{12}$
Molmasse [g·mol^{-1}]	2593.08
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.758, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, *P*21/*n*, 14 (Stellung 2)
a, *b*, *c* [Å]	18.7144(4), 8.5807(2), 31.4489(6)
α, *β*, *γ* [°]	90, 104.079(1), 90
V [Å^3], *Z*	4898.5(2), 2
2Θ maximal [°]	66.4
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	140512, 18678, 0.069
Parameter, GooF on F^2	582, 1.06
R1/ωR2(F2 > σ F2)), R1/ωR2(gesamt)	0.038/0.051, 0.071/0.078
Wichtungsfaktor A/B	0.0141/8.7203
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	0.89, −0.77

5.4.153 $(Ph_4P)_2[Nb_6Cl_{15.17(2)}Br_{0.83(2)}(EtOH)_2] \cdot 2\ EtOH$ (150)

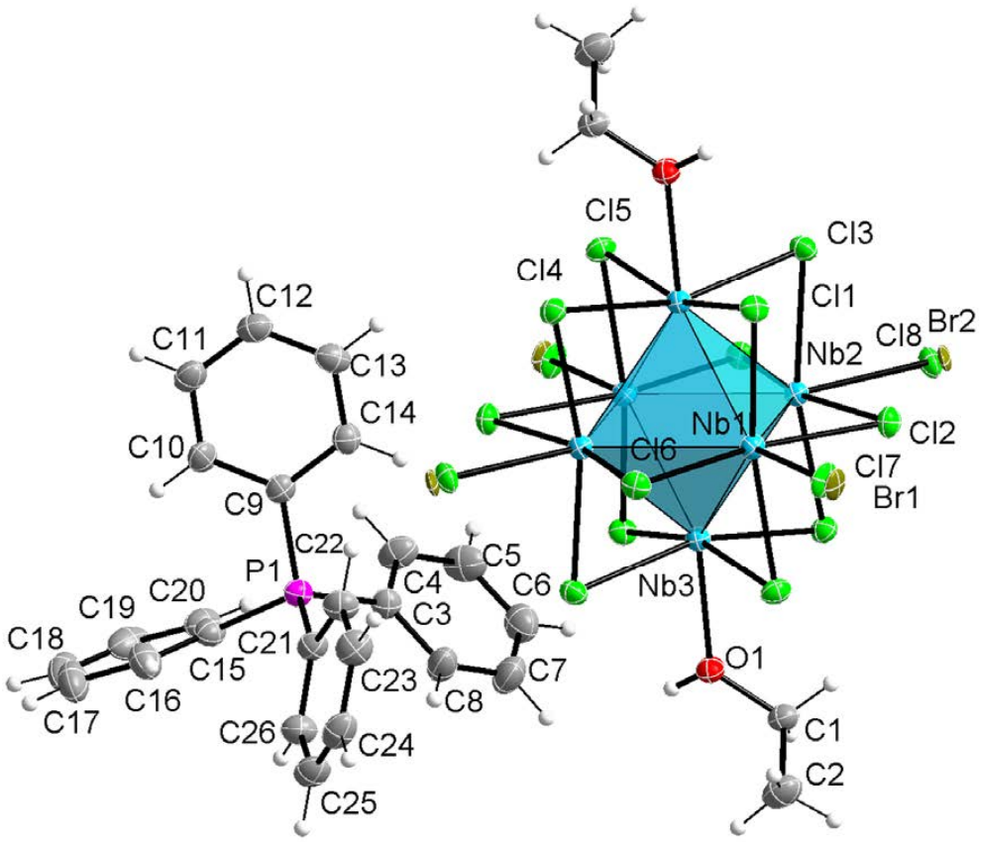


Abb. 462: ORTEP-Plot der Struktur von $(Ph_4P)_2[Nb_6Cl_{15.17(2)}Br_{0.83(2)}(EtOH)_2] \cdot 2\ EtOH$ (**150**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Vier der exo-Positionen sind durch Chlorido- und Bromido-Liganden im Verhältnis 3.17/0.83 mischbesetzt. Das co-kristalline Ethanol in der asymmetrischen Einheit liegt in zwei kristallografischen Lagen vor und ist aus Gründen der Übersicht weggelassen worden.

Tab. 185: Kristallographische Daten zu $(Ph_4P)_2[Nb_6Cl_{15.17(2)}Br_{0.83(2)}(EtOH)_2] \cdot 2\ EtOH$ (**150**)

Summenformel	$C_{56}H_{62}Br_{0.83}Cl_{15.17}Nb_6O_4P_2$
Molmasse [g·mol^{-1}]	2022.46
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.914, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.8967(5), 13.0135(6), 14.4997(9)
α, β, γ [°]	87.920(2), 79.512(2), 72.865(2)
V [Å^3], Z	1754.4(2), 1
2Θ maximal [°]	65.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	106352, 12682, 0.084
Parameter, GooF on F^2	433, 1.05
R1/ωR2(F2 > σ F2)), R1/ωR2(gesamt)	0.041/0.085, 0.082/0.114
Wichtungsfaktor A/B	0.0296/8.4892
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	2.31, −1.24

5.4.154 (H-DABCO)$_4$[Nb$_6$Cl$_{12}$(NCS)$_6$] (151)

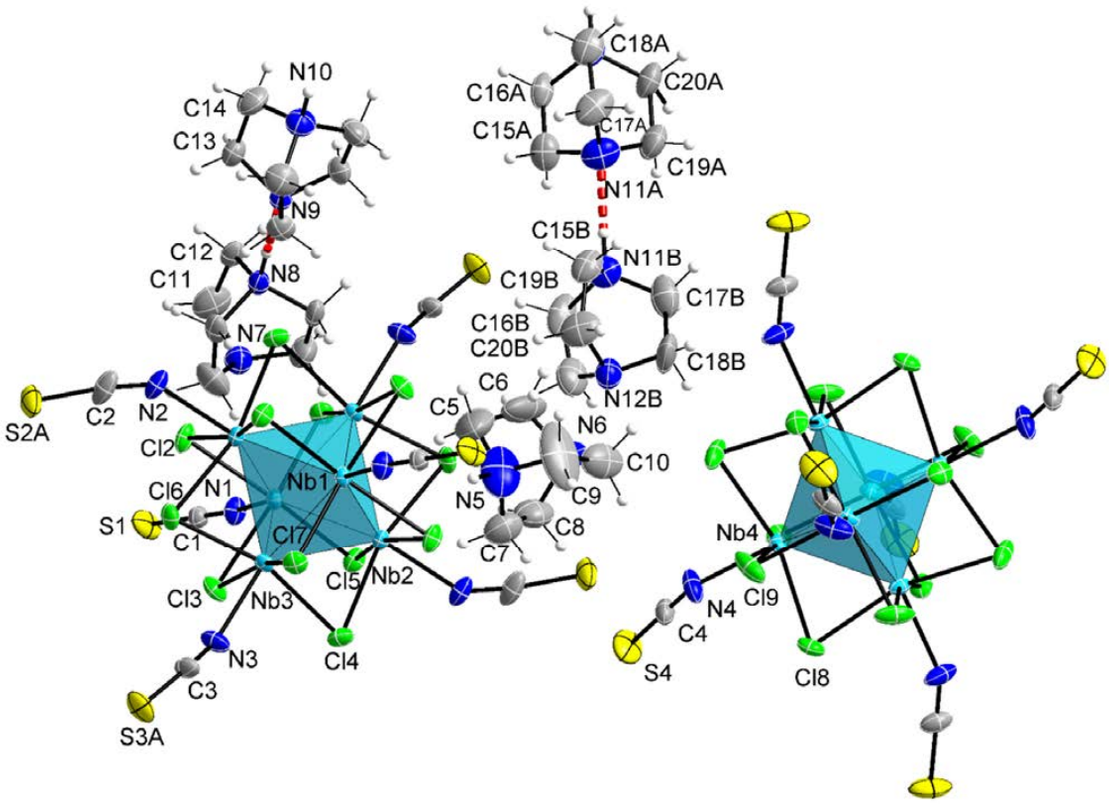


Abb. 463: ORTEP-Plot der Struktur von (H-DABCO)$_4$[Nb$_6$Cl$_{12}$(NCS)$_6$] (**151**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 186: Kristallographische Daten zu (H-DABCO)$_4$[Nb$_6$Cl$_{12}$(NCS)$_6$] (**151**)

Summenformel	$C_{30}H_{52}Cl_{12}N_{14}Nb_6S_6$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1784.08
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.092, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	trigonal, $R\bar{3}$, 148
a, b, c [Å]	25.399(2), 25.399(2), 30.418(2)
α, β, γ [°]	90, 90, 120
V [Å^3], Z	16993(3), 12
2Θ maximal [°]	65.2
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	84629, 13784, 0.040
Parameter, GooF on F^2	500, 1.08
R1/ωR2(F2 > σ F2)), R1/ωR2(gesamt)	0.040/0.050, 0.085/0.094
Wichtungsfaktor A/B	0.0219/222.37
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	2.04, −1.80

5.4.155 $[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 3\ MeOH$ (152)

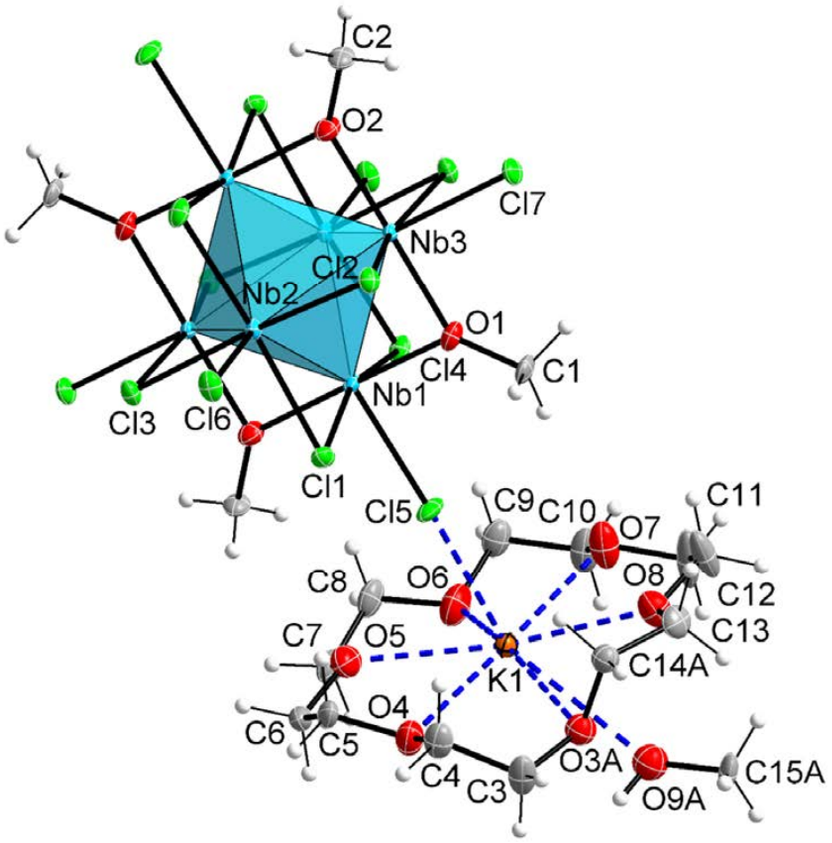


Abb. 464: ORTEP-Plot der Struktur von $[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 3$ MeOH (**152**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die asymmetrische Einheit enthält drei co-kristalline Methanole, die sich alle drei jeweils auf einem Inversionszentrum befinden, es ist nur ein Methanol abgebildet.

Tab. 187: Kristallographische Daten zu $[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 3$ MeOH (**152**)

Summenformel	$C_{31}H_{72}Cl_{14}K_2Nb_6O_{19}$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1880.84
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	2.033, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	triklin, $P\bar{1}$, 2
a, b, c [Å]	9.6042(5), 12.2149(7), 14.6835(8)
α, β, γ [°]	77.607(2), 71.606(2), 71.388(2)
V [Å^3], Z	1536.6(2), 1
2Θ maximal [°]	65
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	34905, 10921, 0.036
Parameter, GooF on F^2	332, 1.09
R1/ωR2(F2 > σ F2)), R1/ωR2(gesamt)	0.037/0.060, 0.068/0.081
Wichtungsfaktor A/B	0/6.6701
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	1.96, −1.39

5.4.156 $[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 0.3\ H_2O$ (153)

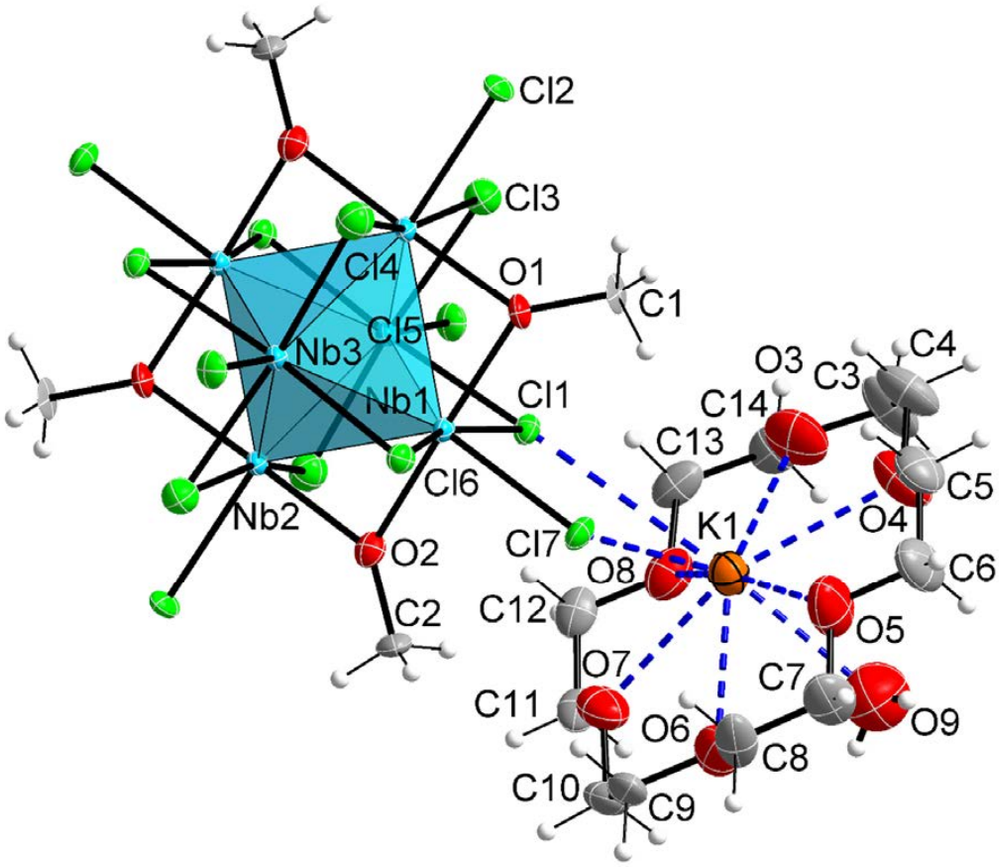


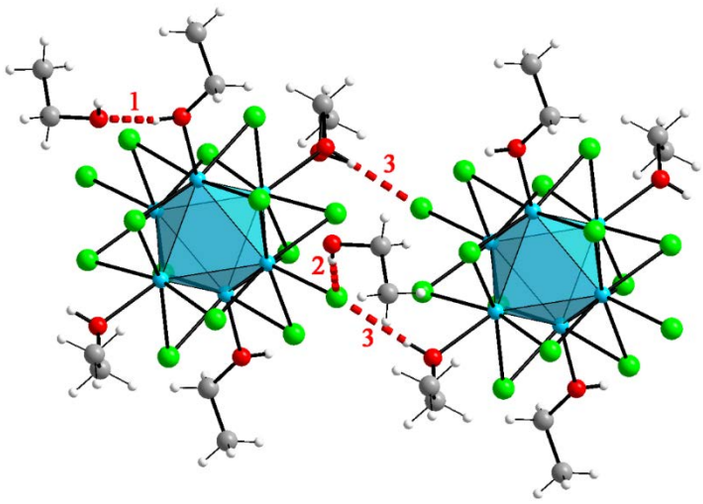
Abb. 465: ORTEP-Plot der Struktur von $[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 0.3\ H_2O$ (**153**). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Das co-kristalline Wasser befindet sich auf einem Inversionszentrum und wurde auf eine Besetzung von 0.3 Molekülen pro Cluster-Einheit fixiert.

Tab. 188: Kristallographische Daten zu $[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 0.3\ H_2O$ (**153**)

Summenformel	$C_{28}H_{60.6}Cl_{14}K_2Nb_6O_{16.3}$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1790.12
ρ(calc.) [g·cm^{-3}], Temperatur [K]	1.978, 123
Kristallsystem, Raumgruppe, Nr.	monoklin, $P2_1/c$, 14 (Stellung 1)
a, b, c [Å]	11.5459(9), 15.311(1), 17.451(1)
α, β, γ [°]	90, 103.031(2), 90
V [Å^3], Z	3005.5(4), 2
2Θ maximal [°]	50
Reflexe (gesamt), Reflexe (unabhängig), R(int)	91148, 5222, 0.036
Parameter, GooF on F^2	297, 0.86
R1/ωR2(F2 > σ F2)), R1/ωR2(gesamt)	0.050/0.054, 0.130/0.135
Wichtungsfaktor A/B	0.0684/66.7886
Restelektronendichte (max.,min.) [e·Å^{-3}]	2.16, −1.36

5.5 Weitere Abbildungen

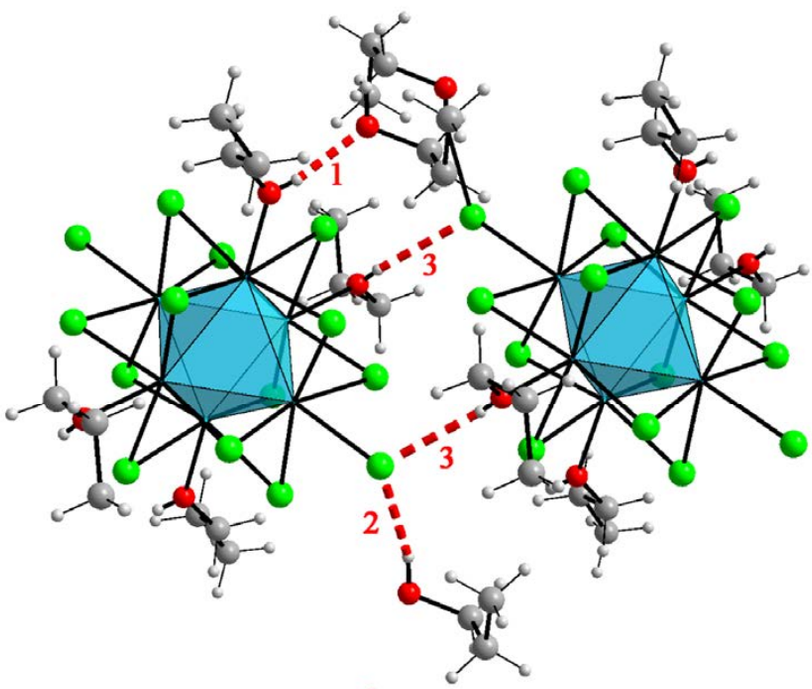
5.5.1 $[Nb_6Cl_{14}(EtOH)_4] \cdot 2\ EtOH$ (1)



1: d = 2.59 Å; <(D-H...A) = 173°
2: d = 3.11 Å; <(D-H...A) = 176°
3: d = 3.18 Å; <(D-H...A) = 173°

Abb. 466: Wasserstoffbrücken in $[Nb_6Cl_{14}(EtOH)_4] \cdot 2\ EtOH$ (**1**)

5.5.2 $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}PrOH)_4] \cdot 2\ n\text{-}PrOH$ (2)



1: d = 2.56 Å; <(D-H...A) = 168°
2: d = 3.15 Å; <(D-H...A) = 166°
3: d = 3.14 Å; <(D-H...A) = 160°

Abb. 467: Wasserstoffbrücken in $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}PrOH)_4] \cdot 2\ n\text{-}PrOH$ (**2**)

5.5.3 $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrOH})_4] \cdot 2\ i\text{-PrOH}$ (3)

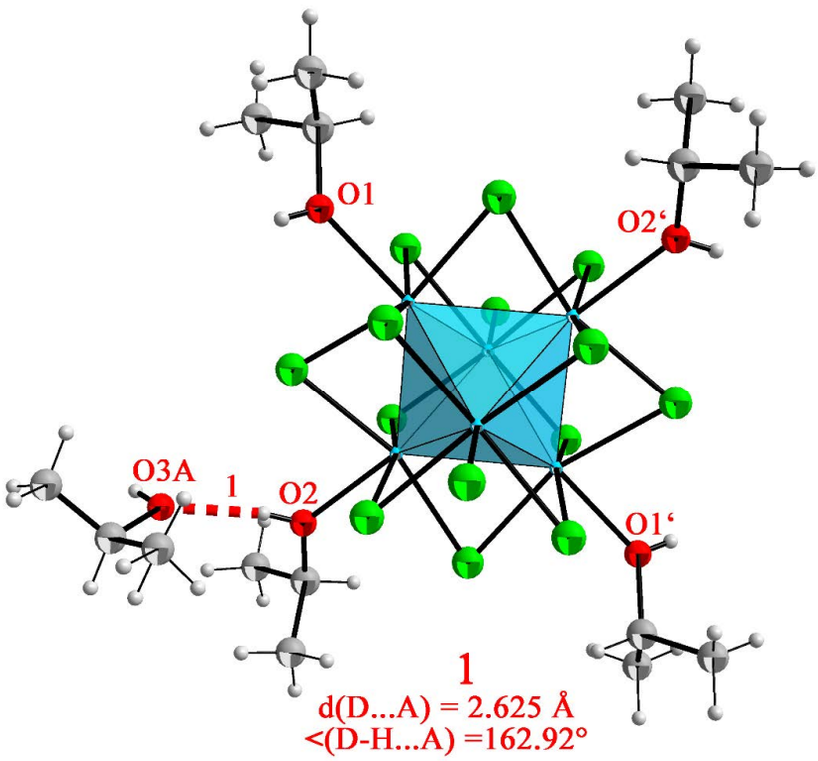


Abb. 468: Wasserstoffbrücken in $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrOH})_4] \cdot 2\ i\text{-PrOH}$ (**3**)

5.5.4 $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 9$ Pyr (4)

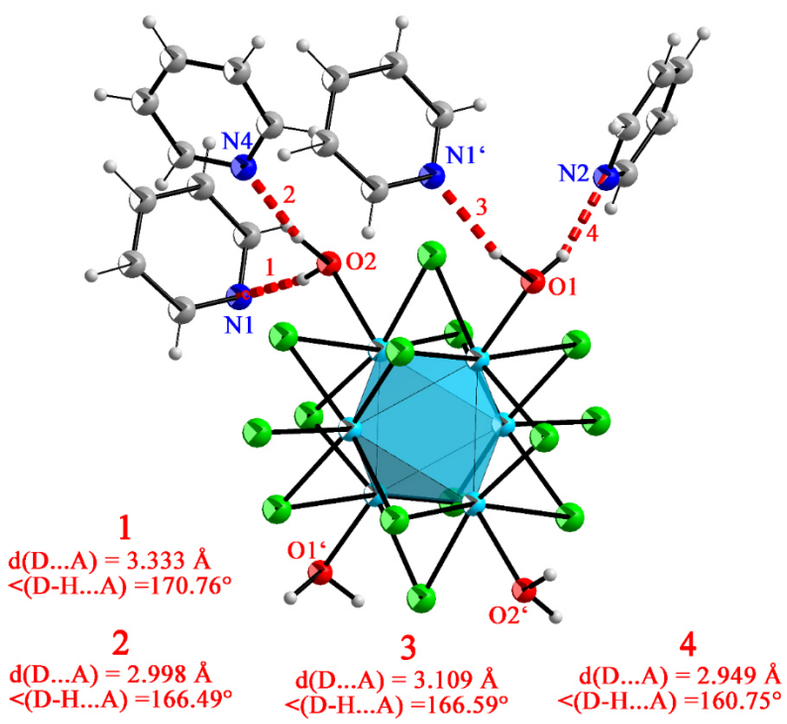


Abb. 469: Wasserstoffbrücken in $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 9$ Pyr (**4**)

5.5.5 $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_2(Pyr)_2] \cdot 6\ Pyr$ (5)

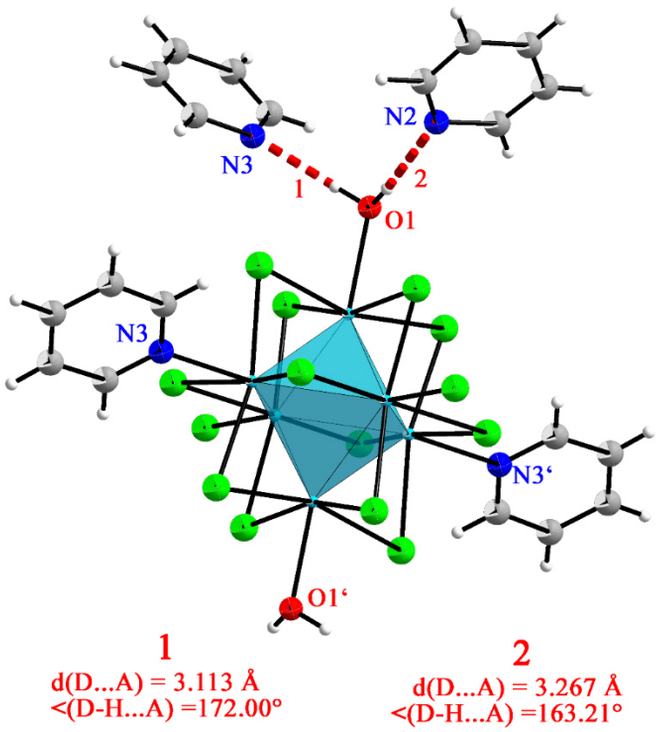


Abb. 470: Wasserstoffbrücken in $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_2(Pyr)_2] \cdot 6$ Pyr (**5**)

5.5.6 $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_4] \cdot 2.5\ CH_2Cl_2$ (6)

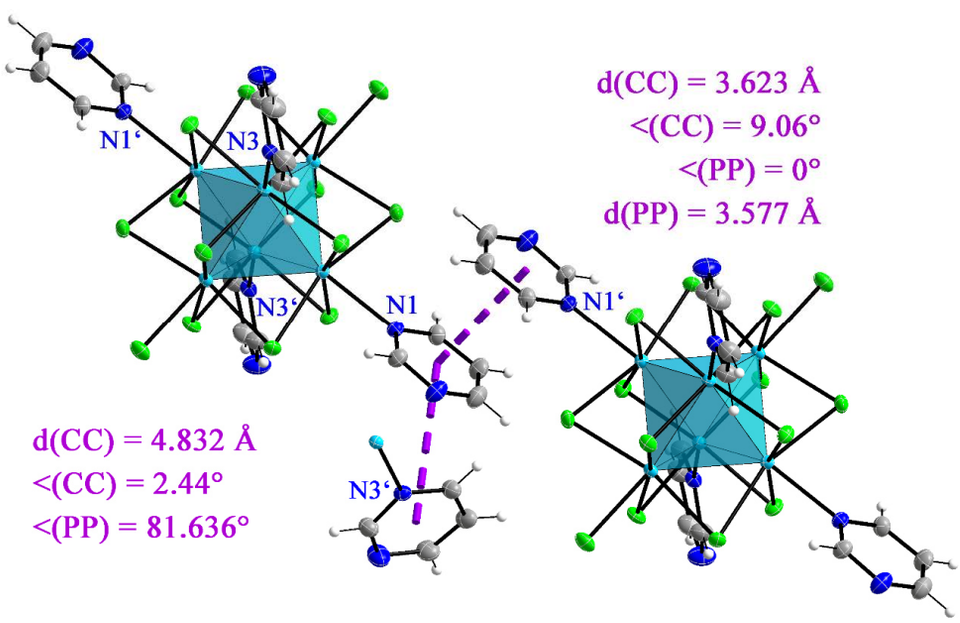


Abb. 471: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_4] \cdot 2.5\ CH_2Cl_2$ (**6**)

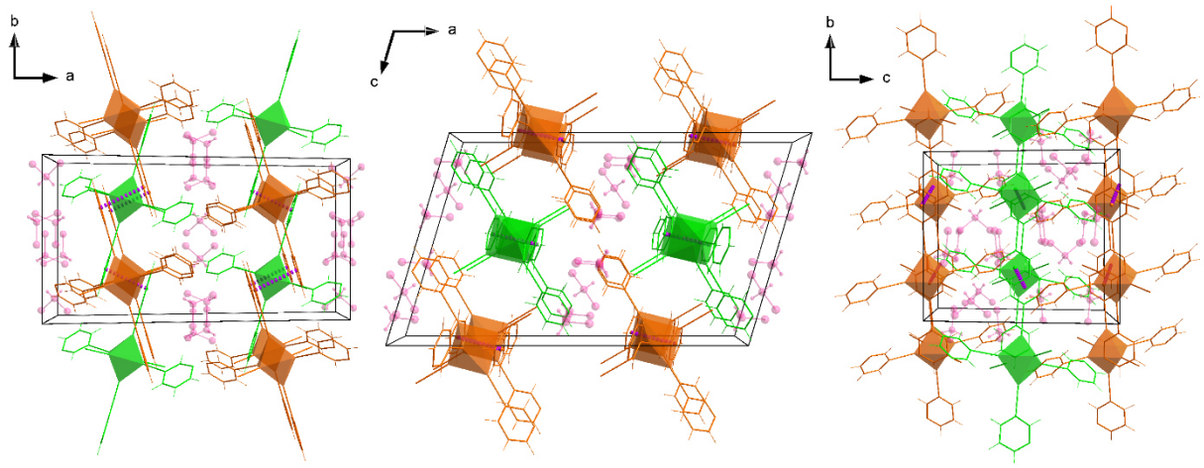


Abb. 472: Packungsbilder von $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_4] \cdot 2.5\ CH_2Cl_2$ (**6**)

5.5.7 $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (7)

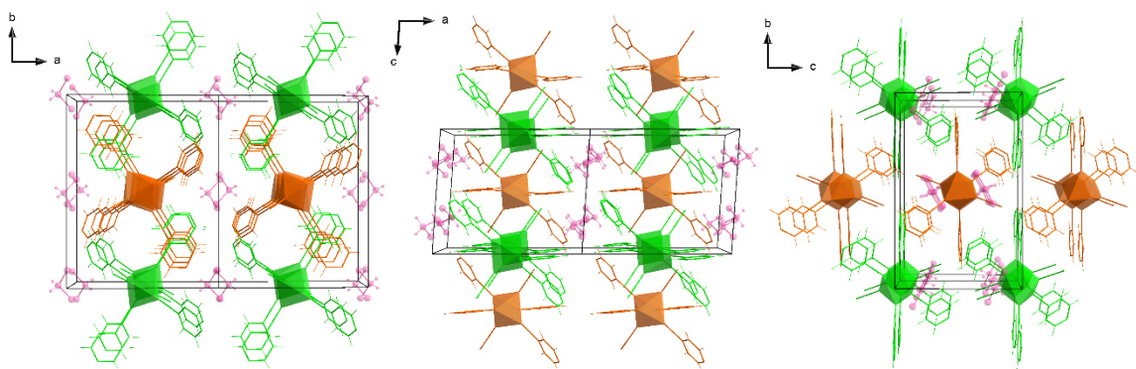


Abb. 473: Packungsbilder von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**)

5.5.8 $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 8\ THF$ (11)

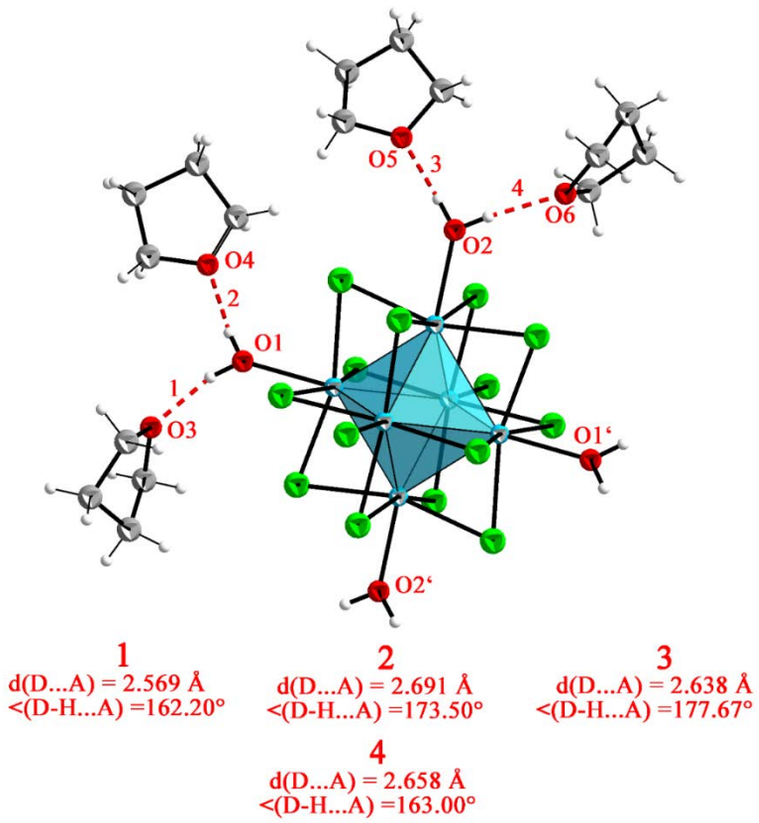


Abb. 474: Wasserstoffbrücken in $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot THF$ (**11**)

5.5.9 $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ TMen$ (12)

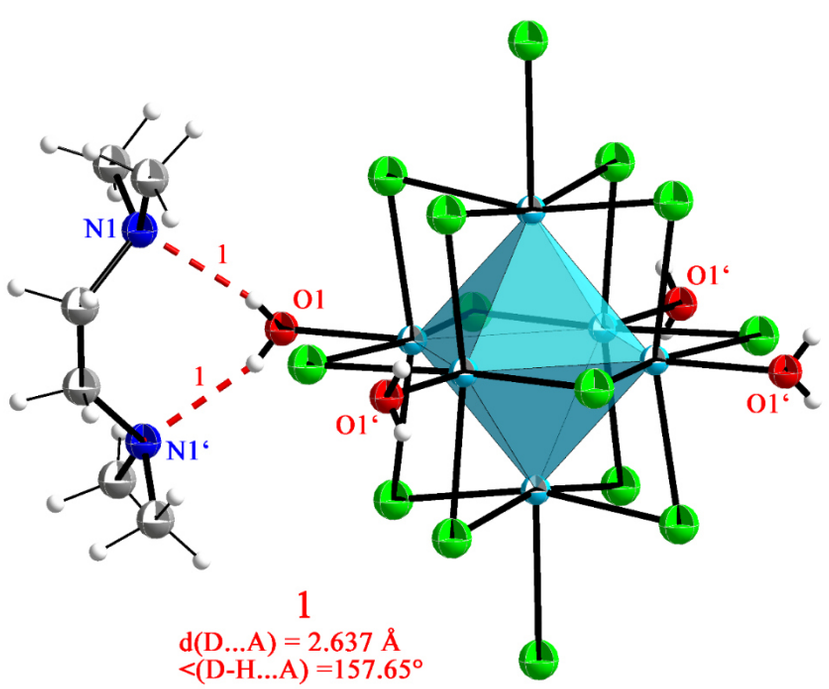


Abb. 475: Wasserstoffbrücken in $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ TMen$ (**12**)

5.5.10 $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 2\ (HUtp)Cl \cdot 2\ Utp \cdot 1.7\ THF$ (13)

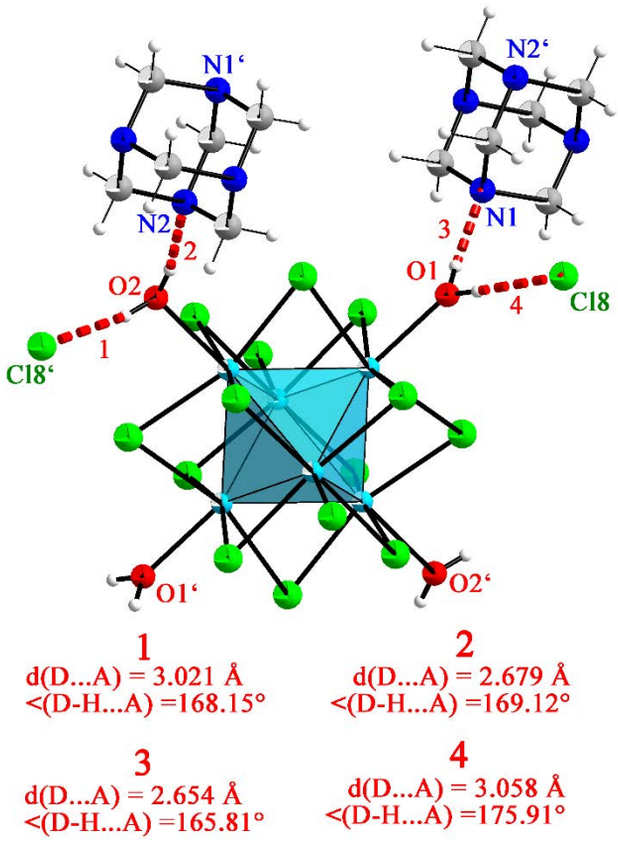


Abb. 476: Wasserstoffbrücken der H_2O-Liganden in $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot (HUtp)Cl \cdot 2\ Utp \cdot 1.7\ THF$ (**13**)

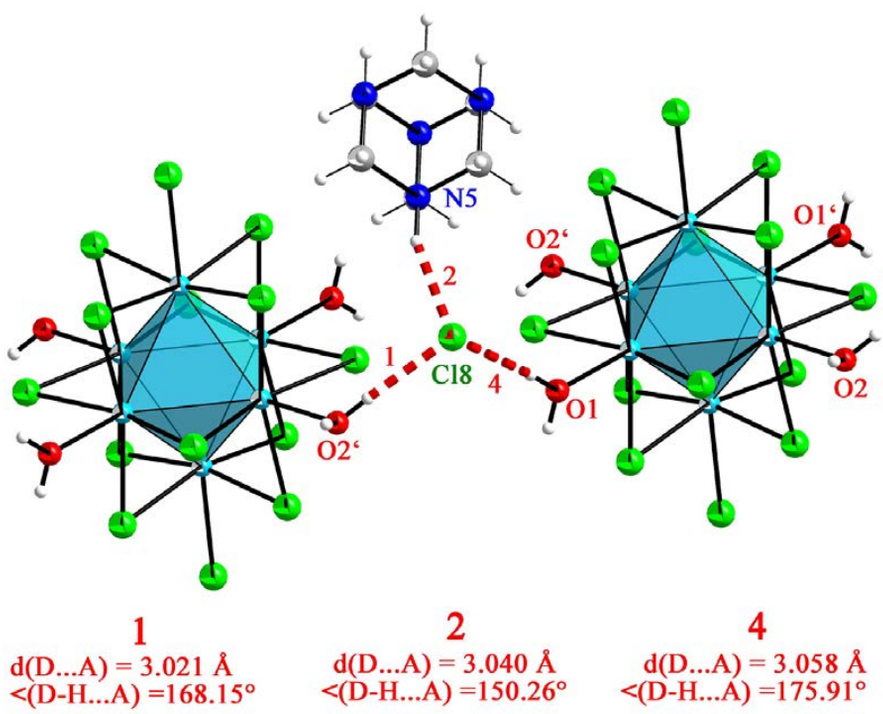


Abb. 477: Wasserstoffbrücken des Chlorid-Anions in $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot (HUtp)Cl \cdot 2\ Utp \cdot 1.7\ THF$ (**13**)

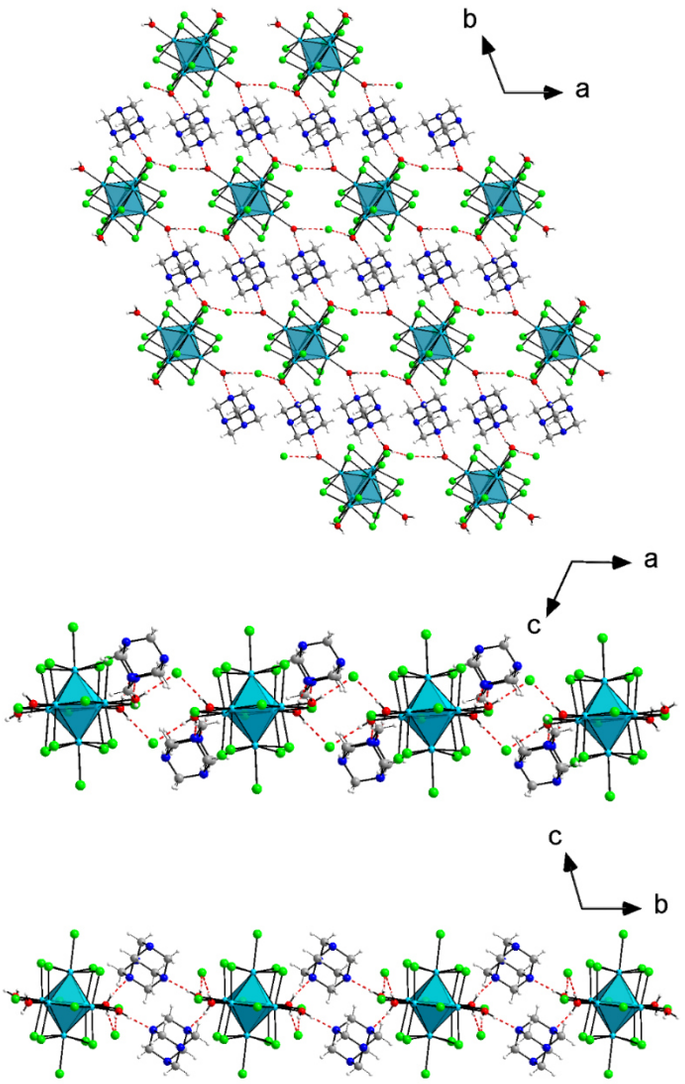


Abb. 478: Packungsbild von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot (HUtp)Cl \cdot 2\ Utp \cdot 1.7\ THF$ (**13**)

5.5.11 $[Nb_6Cl_{14}(PyrNO)_4] \cdot 0.29$ MeCN (16)

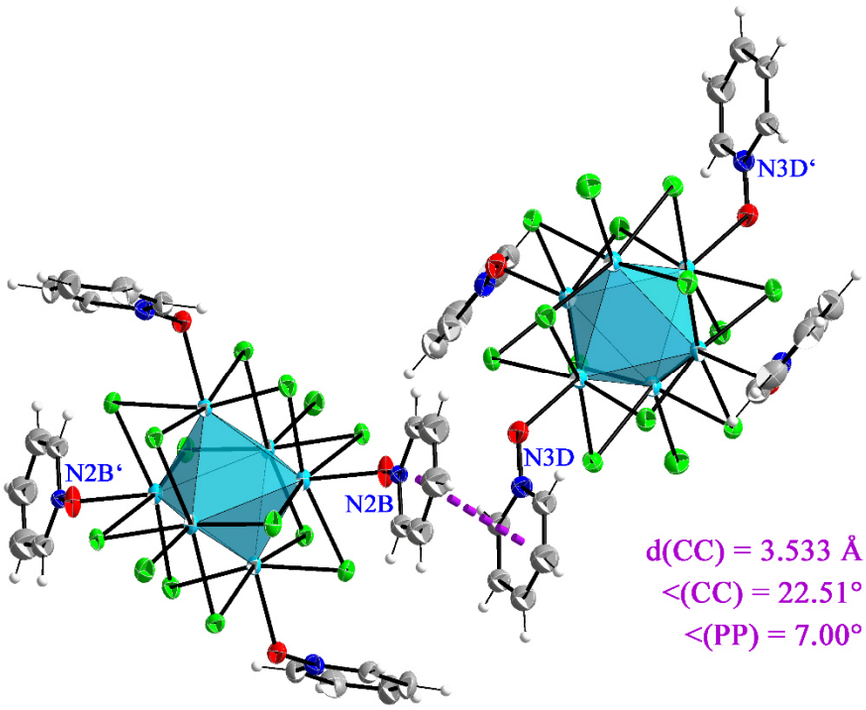


Abb. 479: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(PyrNO)_4] \cdot 0.29$ MeCN (**16**)

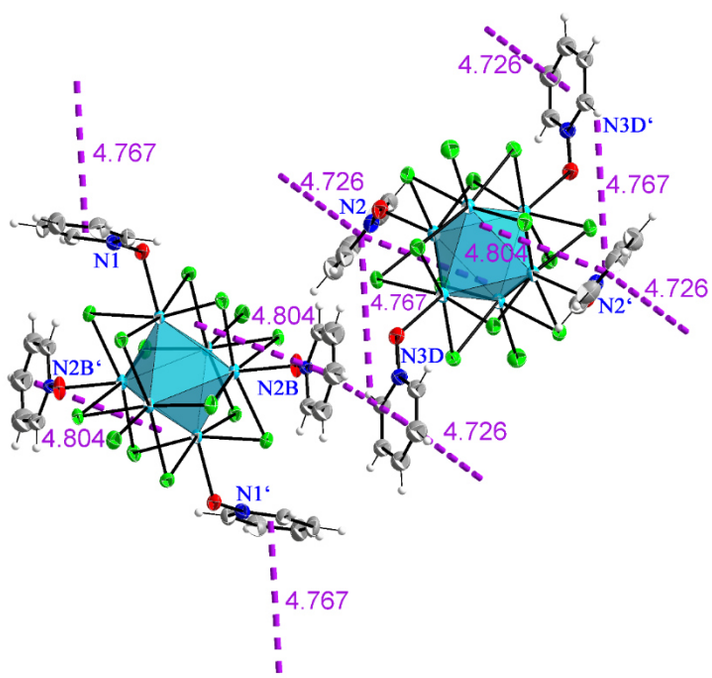


Abb. 480: Weitere π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(PyrNO)_4] \cdot 0.29$ MeCN (**16**)

5.5.12 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-PyrNO})_4] \cdot 2\ MeCN$ (17)

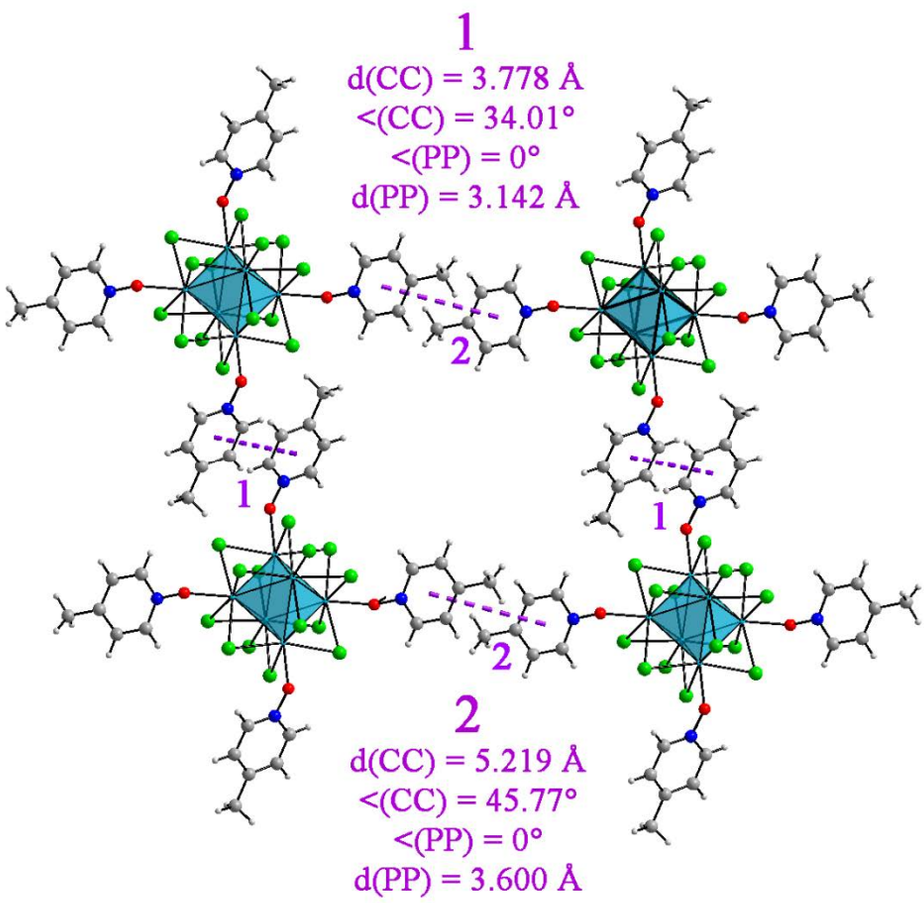


Abb. 481: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-PyrNO})_4] \cdot 2\ MeCN$ (**17**)

5.5.13 $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-ChiNO})_4] \cdot 0.36\ i\text{-ChiNO} \cdot 0.64\ MeCN$ (18)

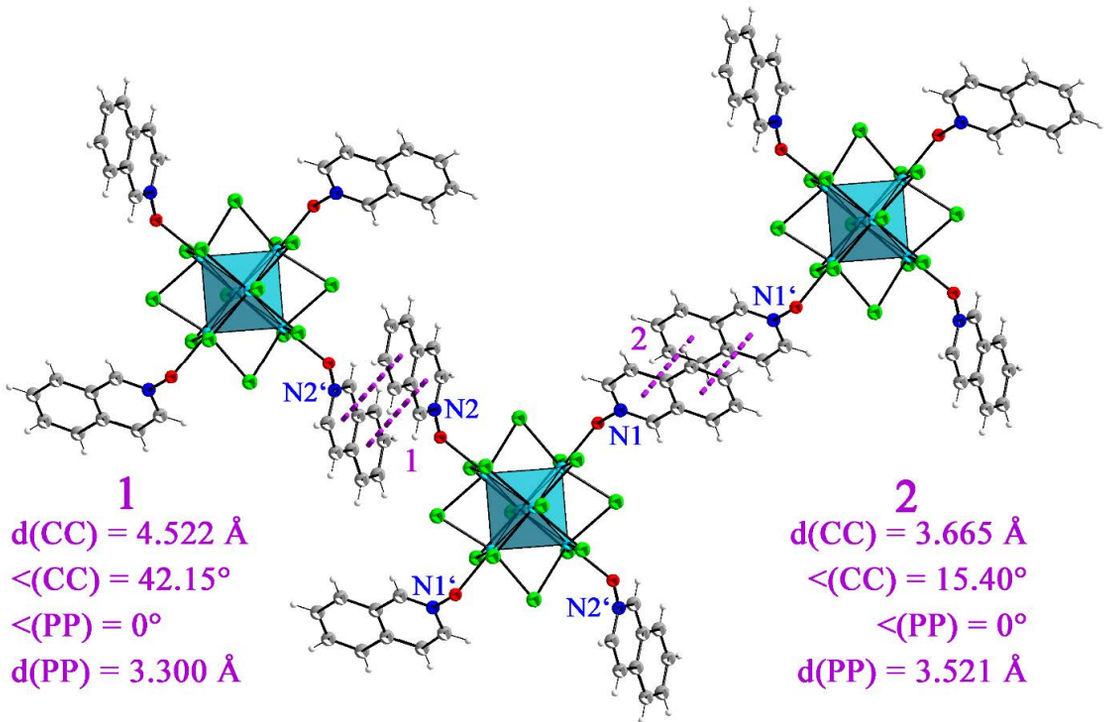


Abb. 482: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-ChiNO})_4] \cdot 0.36\ i\text{-ChiNO} \cdot 0.64$ MeCN (**18**)

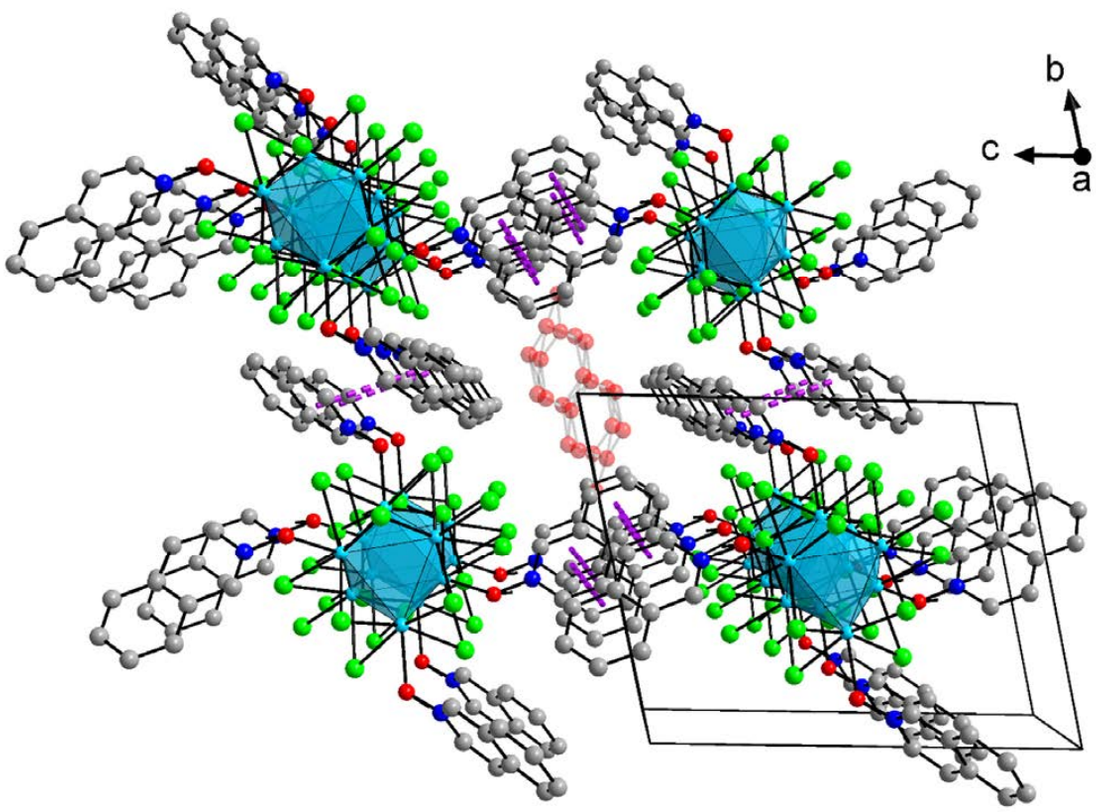


Abb. 483: Clusterschichtung in $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-ChiNO})_4] \cdot 0.36\ i\text{-ChiNO} \cdot 0.64$ MeCN (**18**) (co-krist. *i*-ChiNO blass-rot)

5.5.14 $[Nb_6Cl_{14}(Ph_2SO)_4] \cdot 2\ THF$ (20)

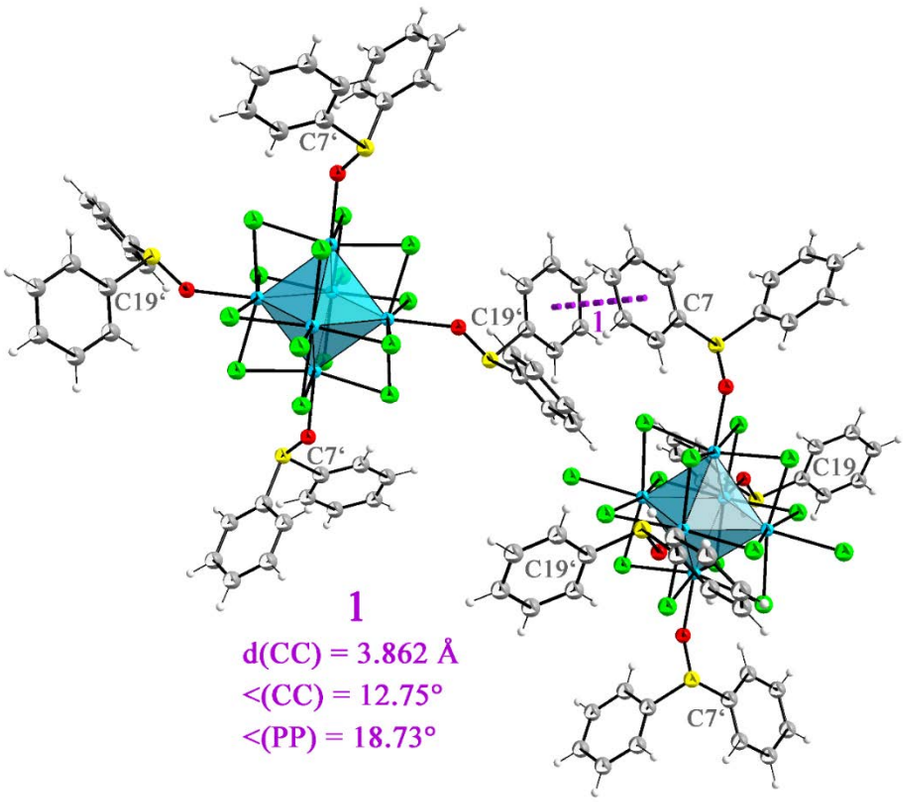


Abb. 484: Nicht-parallele π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(Ph_2SO)_4] \cdot 2$ THF (**20**)

5.5.15 $[Nb_6Cl_{14}(MePhSO)_4] \cdot 4\ THF$ (21)

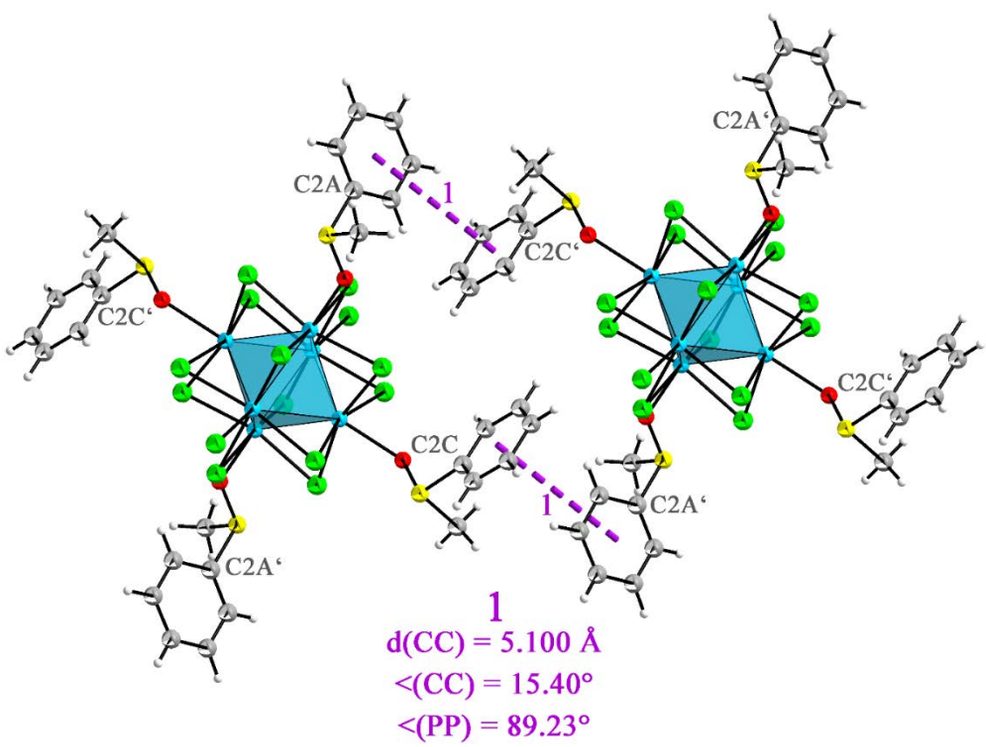


Abb. 485: T-förmige π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(MePhSO)_4] \cdot 2$ THF (**21**)

5.5.16 $[Nb_6Cl_{14}(THTO)_4]$ (22)

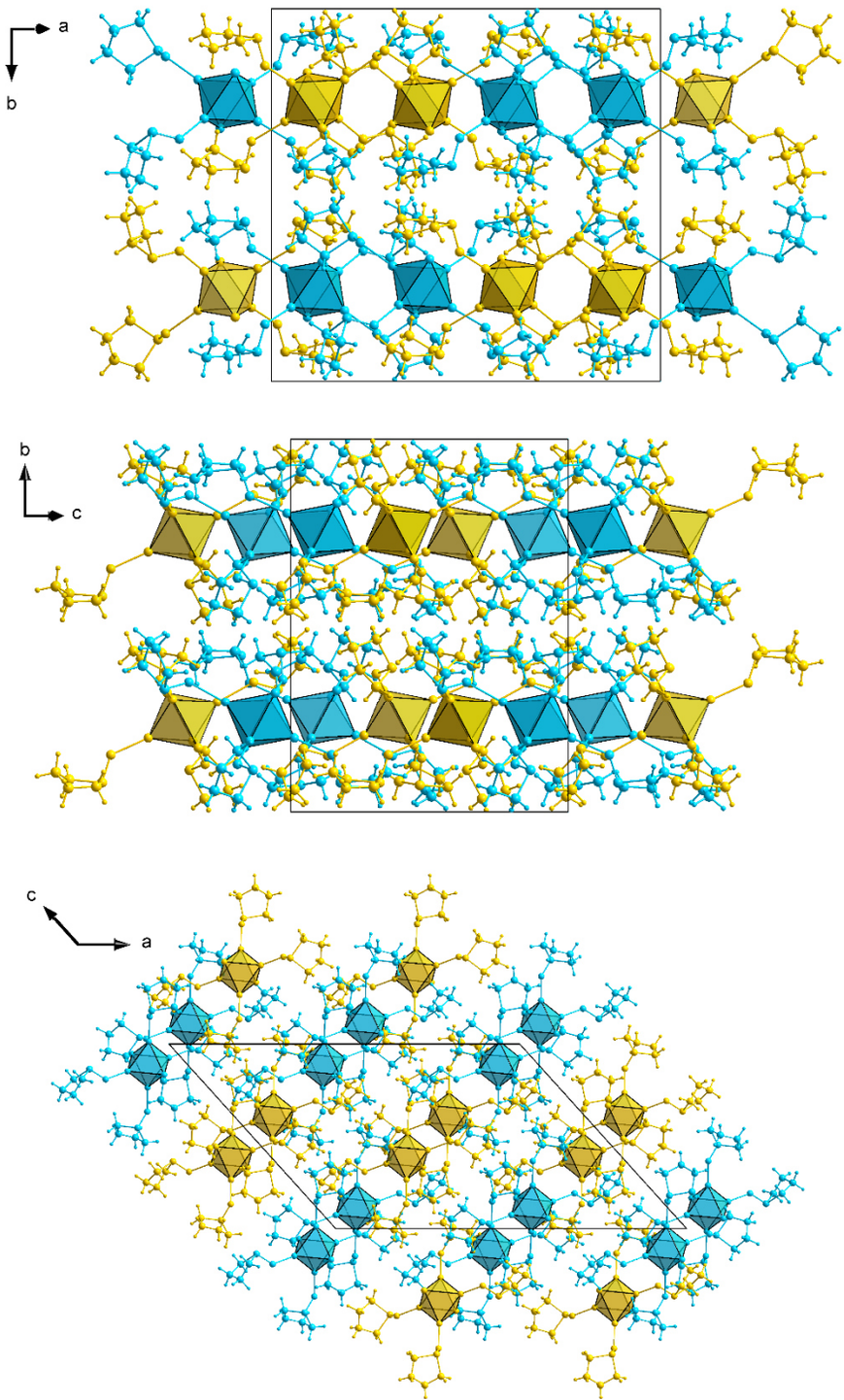


Abb. 486: Packungsbilder von $[Nb_6Cl_{14}(THTO)_4]$ (**22**)

5.5.17 $[Nb_6Cl_{14}(MePh_2PO)_4]$ (23)

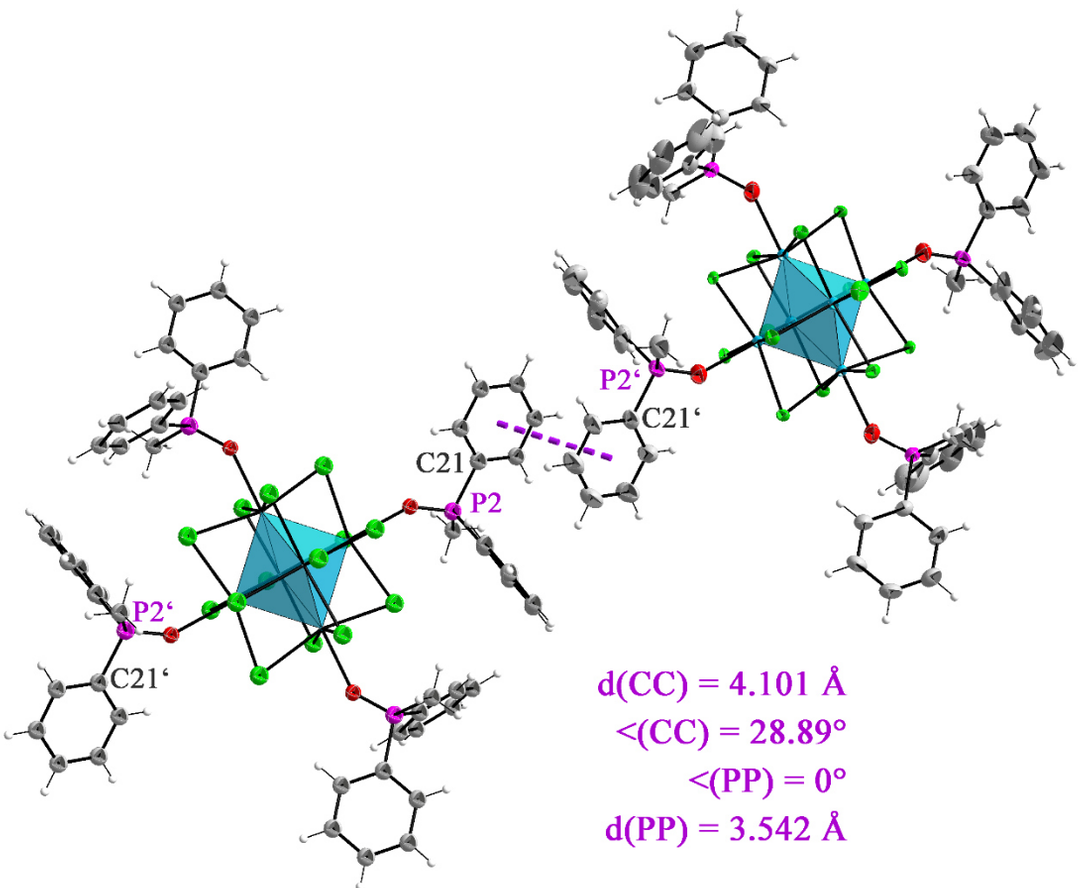


Abb. 487: Parallel-versetzte π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(MePh_2PO)_4]$ (**23**)

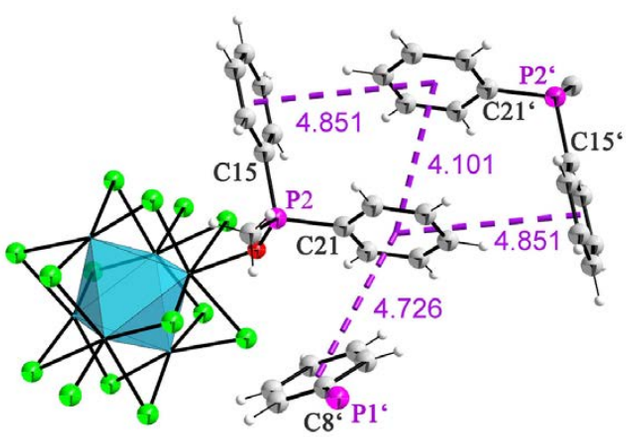


Abb. 488: T-förmige π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(MePh_2PO)_4]$ (**23**)

5.5.18 $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_2(MeCN)_2] \cdot 2\ MeCN$ (31)

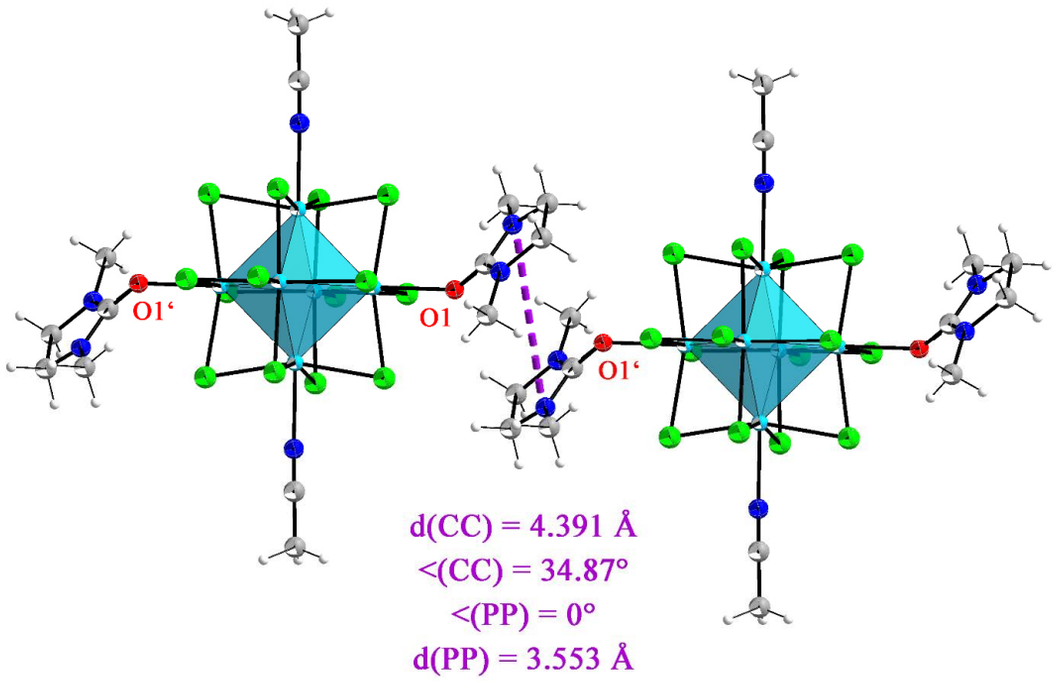


Abb. 489: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_2(MeCN)_2]$ (**31**)

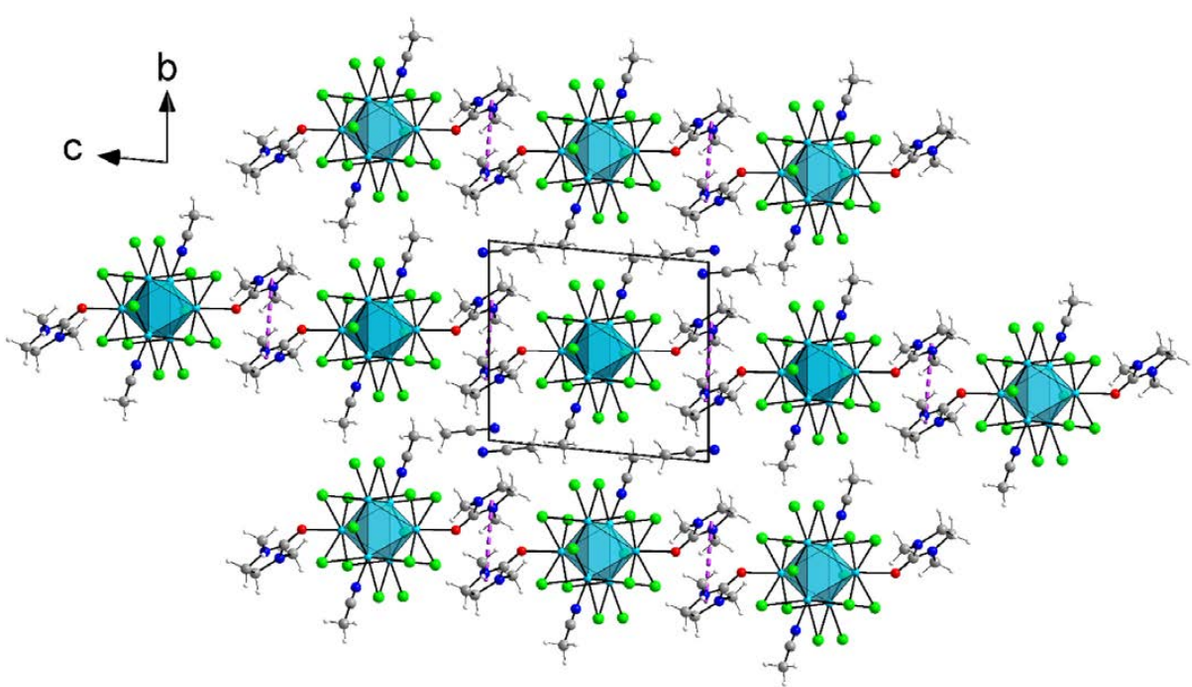


Abb. 490: Packungsbild von $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_2(MeCN)_2]$ (**31**)

5.5.19 $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_4] \cdot 2\ MeCN$ (32)

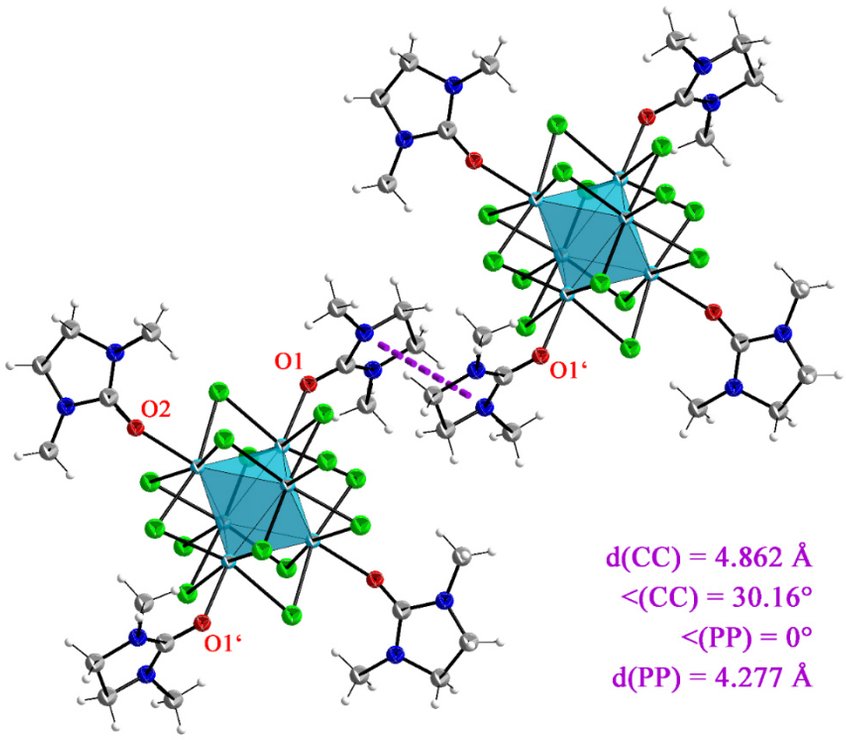


Abb. 491: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_4]$ (**32**)

5.5.20 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}Me\text{-}Pyr)_4]$ (34)

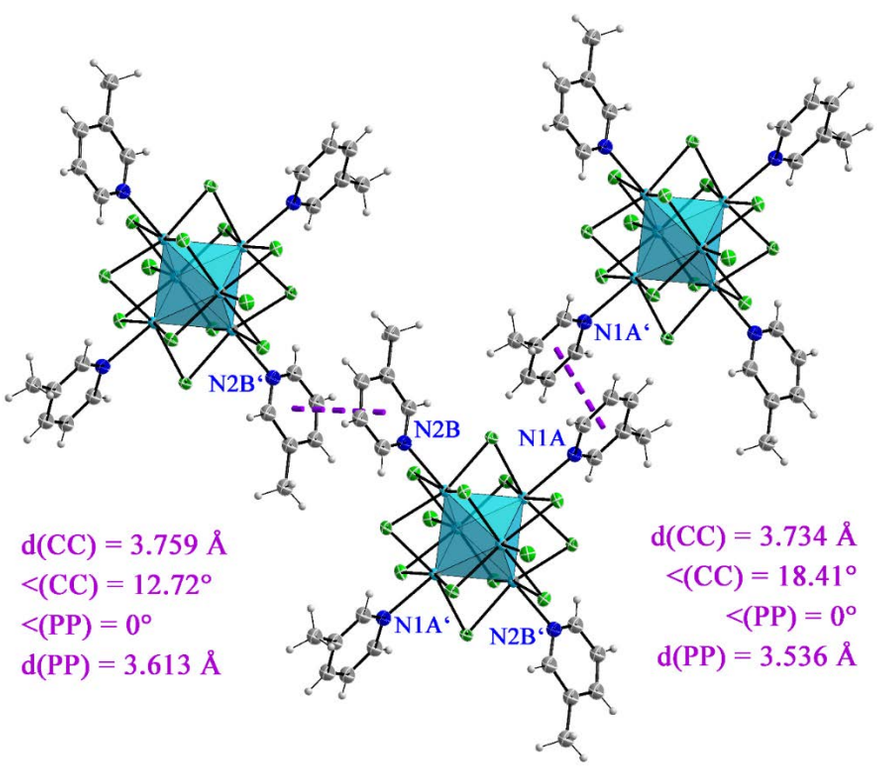


Abb. 492: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}Me\text{-}Pyr)_4]$ (**34**)

5.5.21 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Pyr})_4]$ (35)

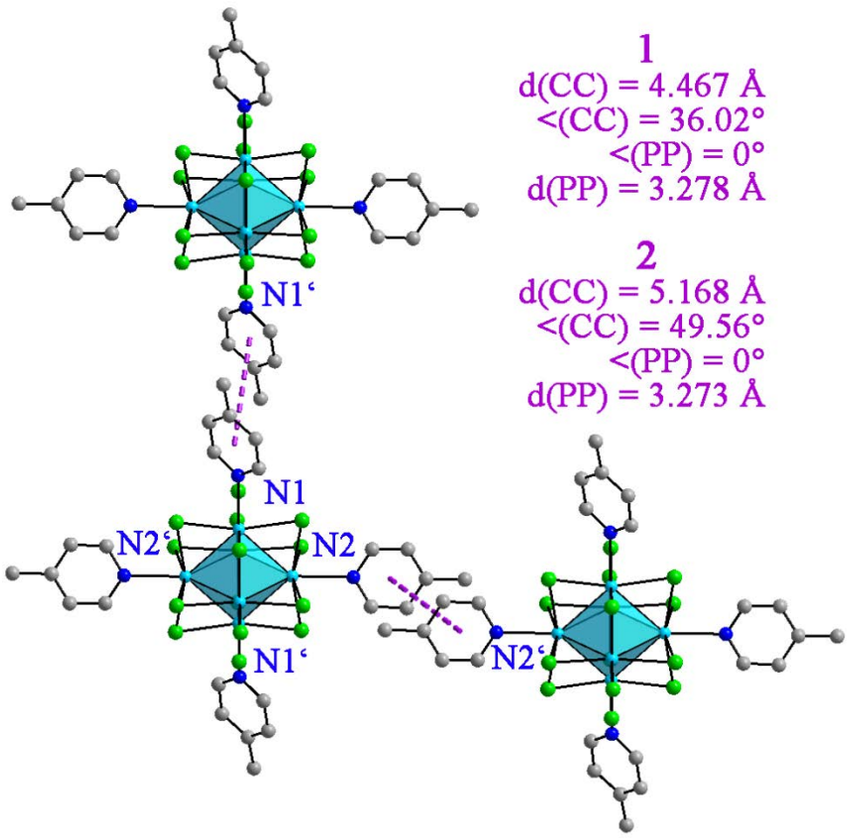


Abb. 493: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Pyr})_4]$ (**35**)

5.5.22 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}NH_2\text{-}Pyr)_4] \cdot 2.12$ MeCN (36)

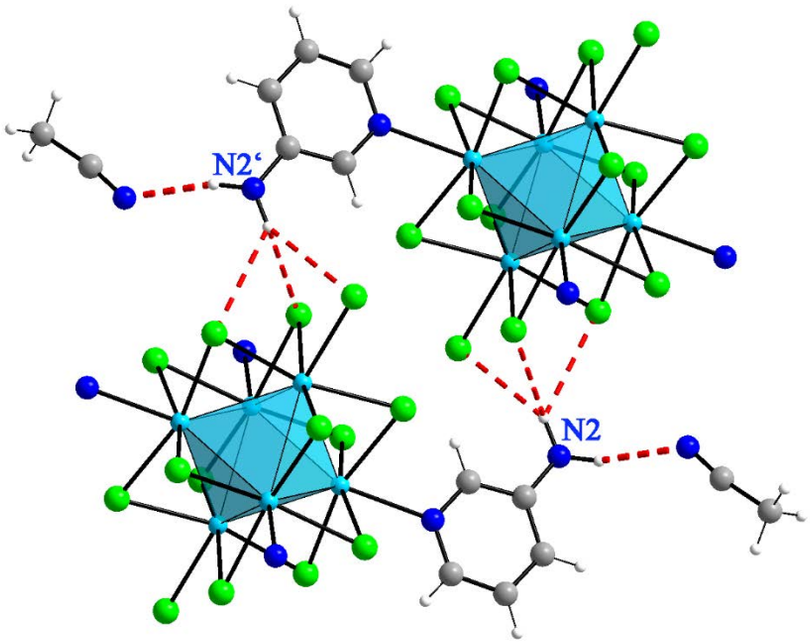


Abb. 494: Wasserstoffbrücken der 3-Amino-Pyridin-Liganden in $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}NH_2\text{-}Pyr)_4]$ (**36**)

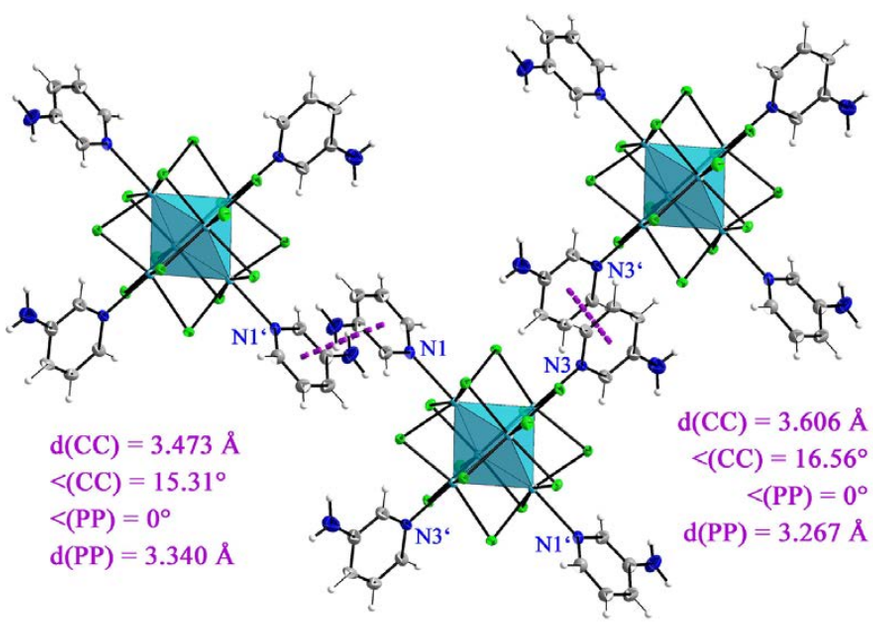


Abb. 495: π-Wechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}NH_2\text{-}Pyr)_4]$ (**36**)

5.5.23 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-}NH_2\text{-}Pyr)_4] \cdot 4$ MeCN (37)

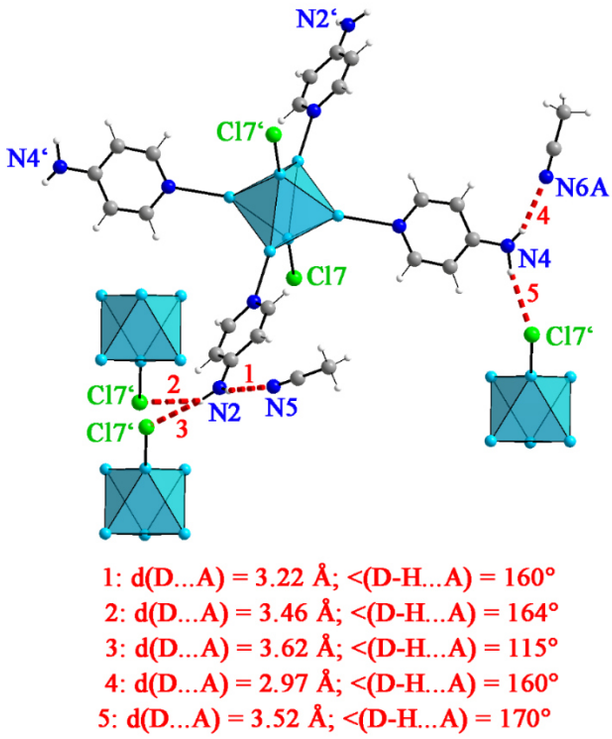


Abb. 496: Wasserstoffbrücken der 4-Amino-Pyridin-Liganden in $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-}NH_2\text{-}Pyr)_4]$ (**37**)

5.5.24 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}DMA\text{-}Pyr)_4] \cdot 4$ Aceton (38)

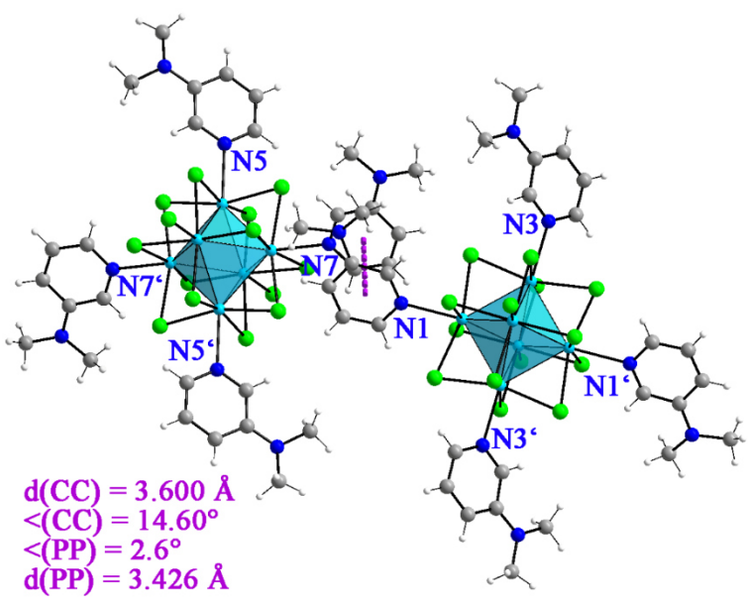


Abb. 497: π-π-Wechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}DMA\text{-}Pyr)_4] \cdot 4$ Aceton (**38**)

5.5.25 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-DMA-Pyr})_4] \cdot 8\ MeCN$ (39)

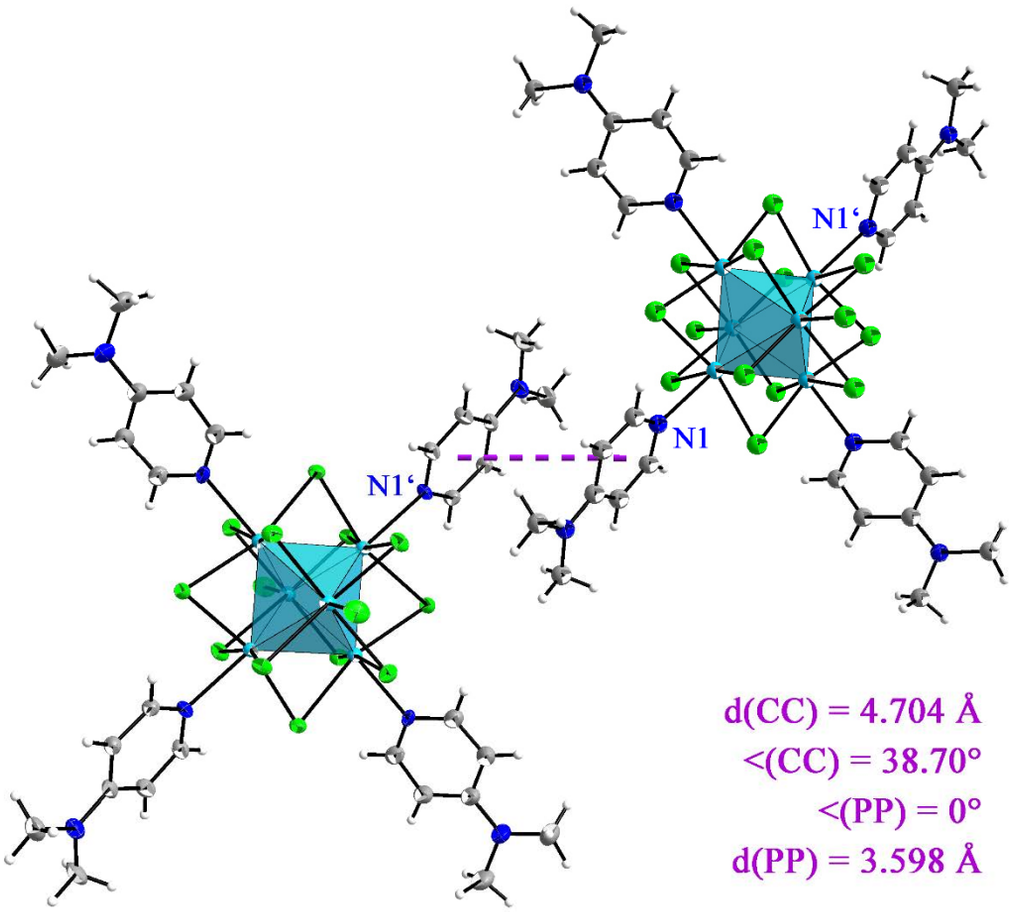


Abb. 498: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-DMAP})_4] \cdot 8\ MeCN$ (**39**)

5.5.26 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4] \cdot 1.56$ MeCN (Nadeln) (40a)

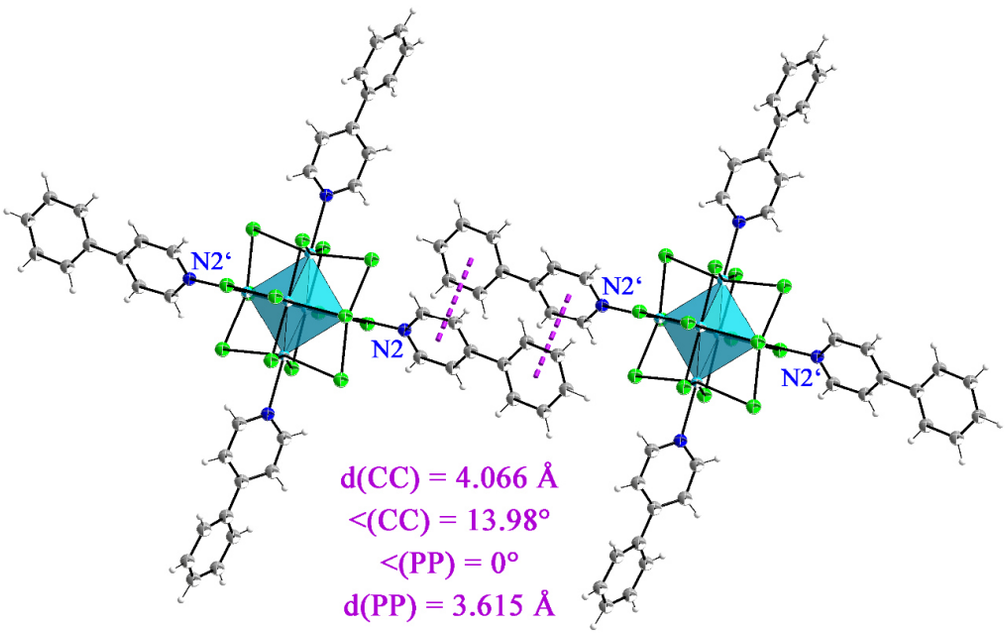


Abb. 499: π-π-Wechselwirkungen der ersten Cluster-Einheit in $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4] \cdot$ LM (**40a**)

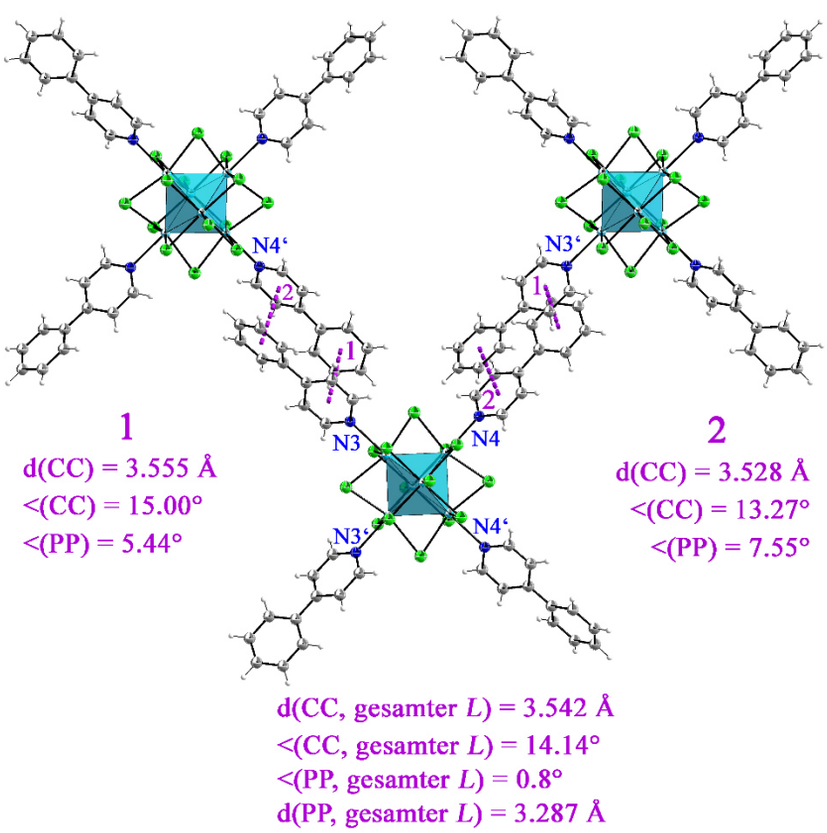


Abb. 500: π-π-Wechselwirkungen der zweiten Cluster-Einheit in $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4] \cdot$ LM (**40a**)

5.5.27 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4] \cdot 6$ MeCN (Blöcke) (40b)

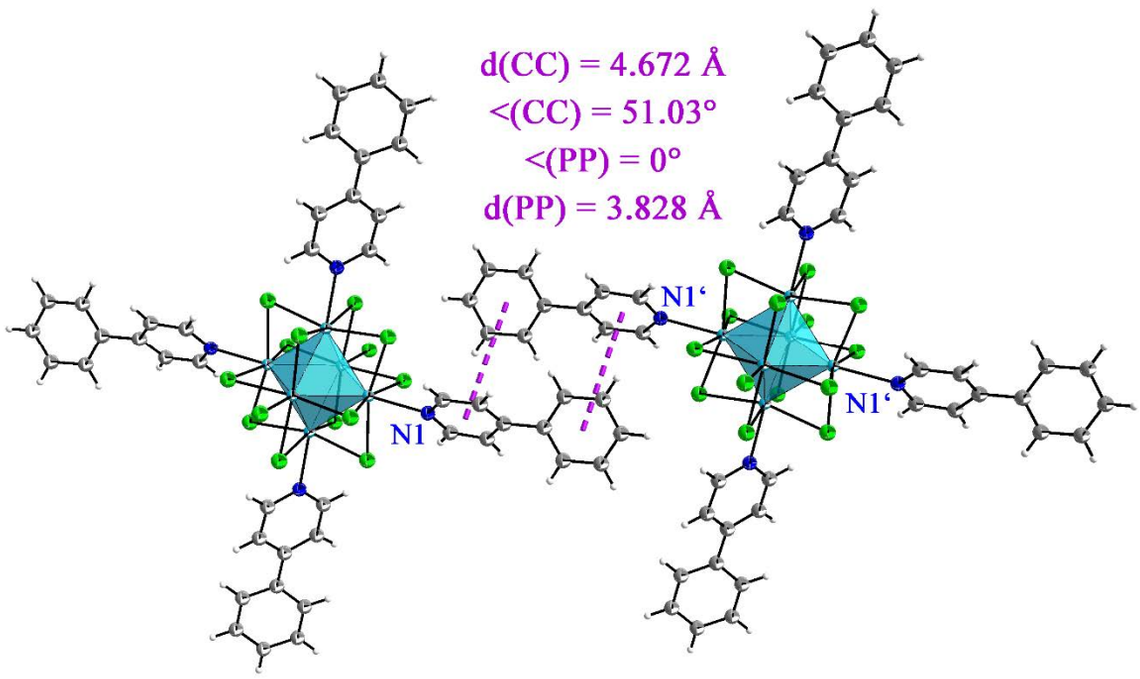


Abb. 501: π-π-Wechselwirkungen der ersten Cluster-Einheit in $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4] \cdot$ LM (**40b**)

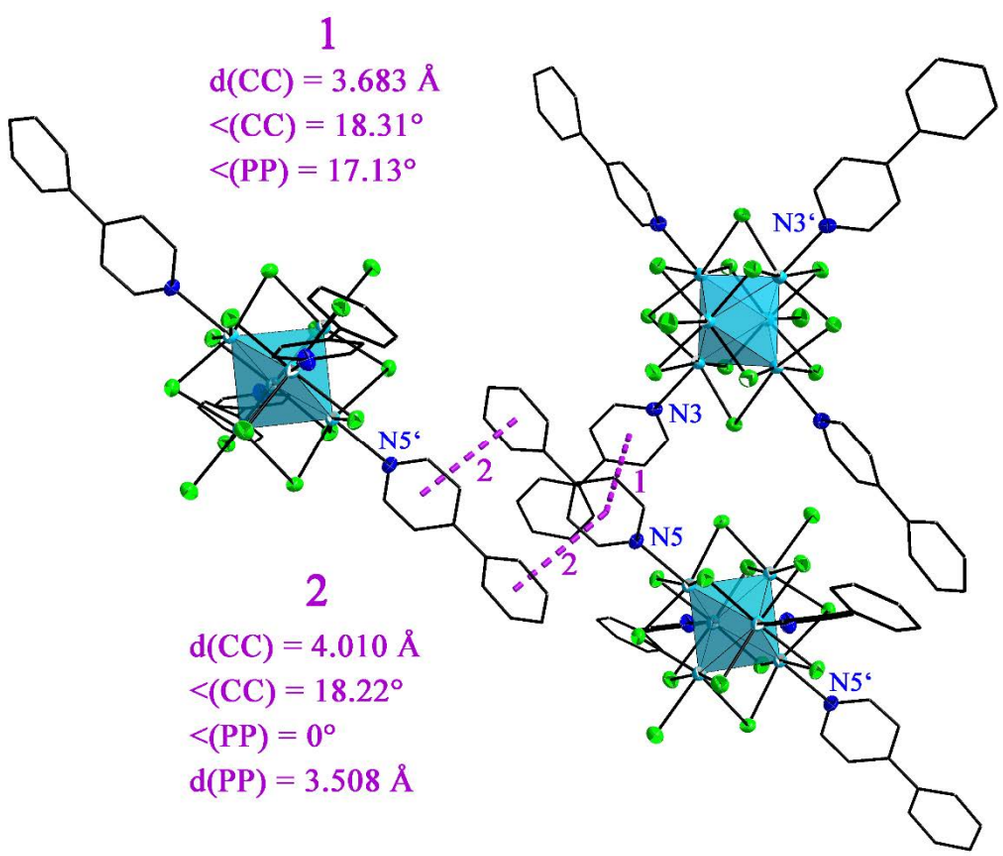


Abb. 502: π-π-Wechselwirkungen zwischen der 2. und 3. Cluster-Einheit in **40b**

5.5.28 $[Nb_6Cl_{14}(4,4'Bipyr)_4] \cdot 2\ MeCN$ (42)

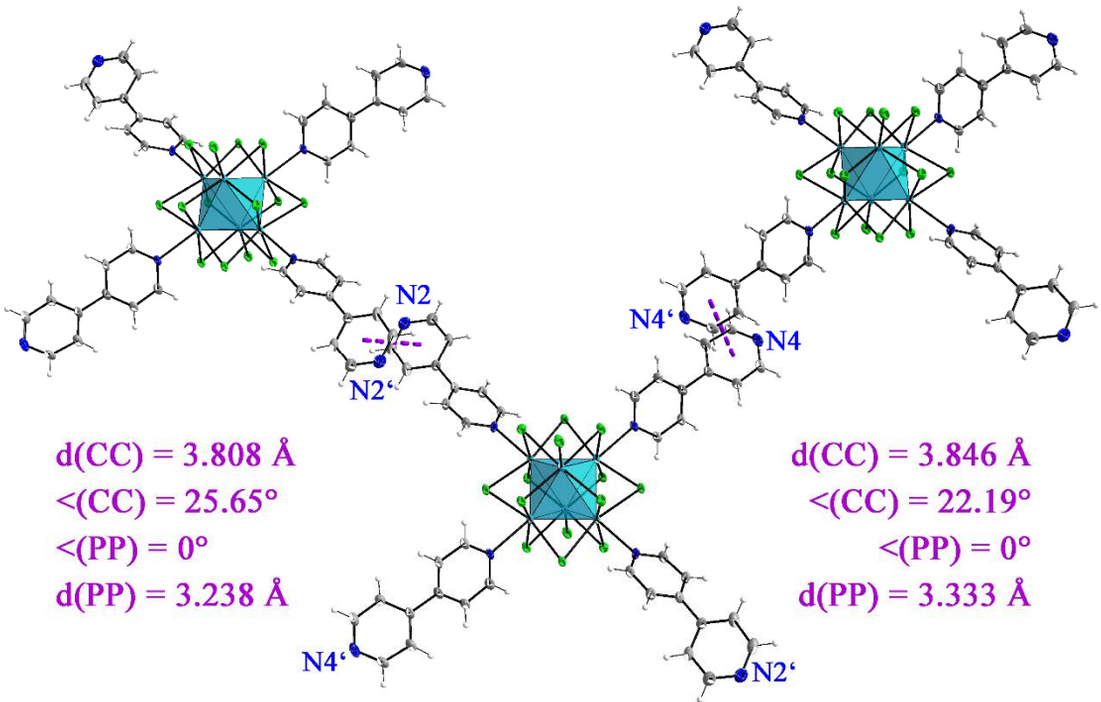


Abb. 503: π-π-Wechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(4,4'Bipyr)_4] \cdot 2\ MeCN$ (**42**)

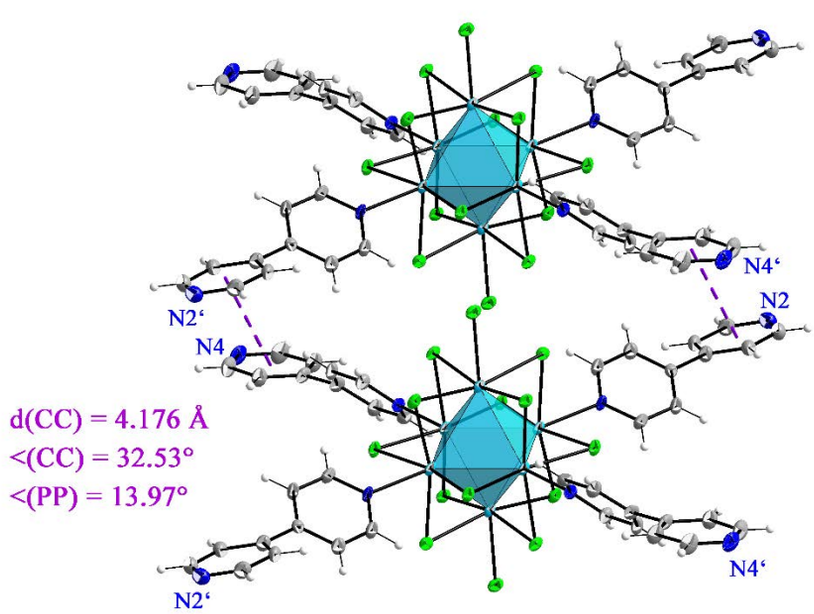


Abb. 504: π-π-Wechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(4,4'Bipyr)_4] \cdot 2\ MeCN$ (**42**)

5.5.29 $[Nb_6Cl_{14}(EDP)_4] \cdot 4$ MeCN (43)

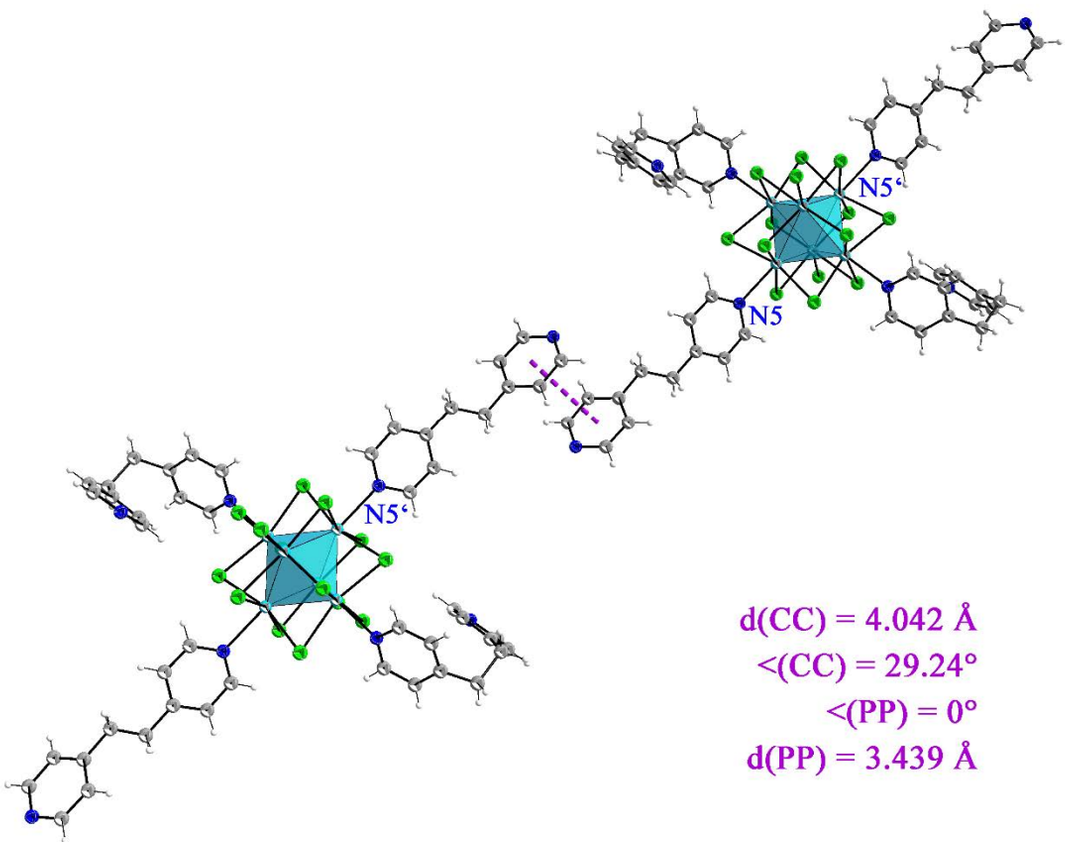


Abb. 505: π-π-Wechselwirkungen der ersten Cluster-Einheit in $[Nb_6Cl_{14}(EDP)_4] \cdot 4$ MeCN (**43**)

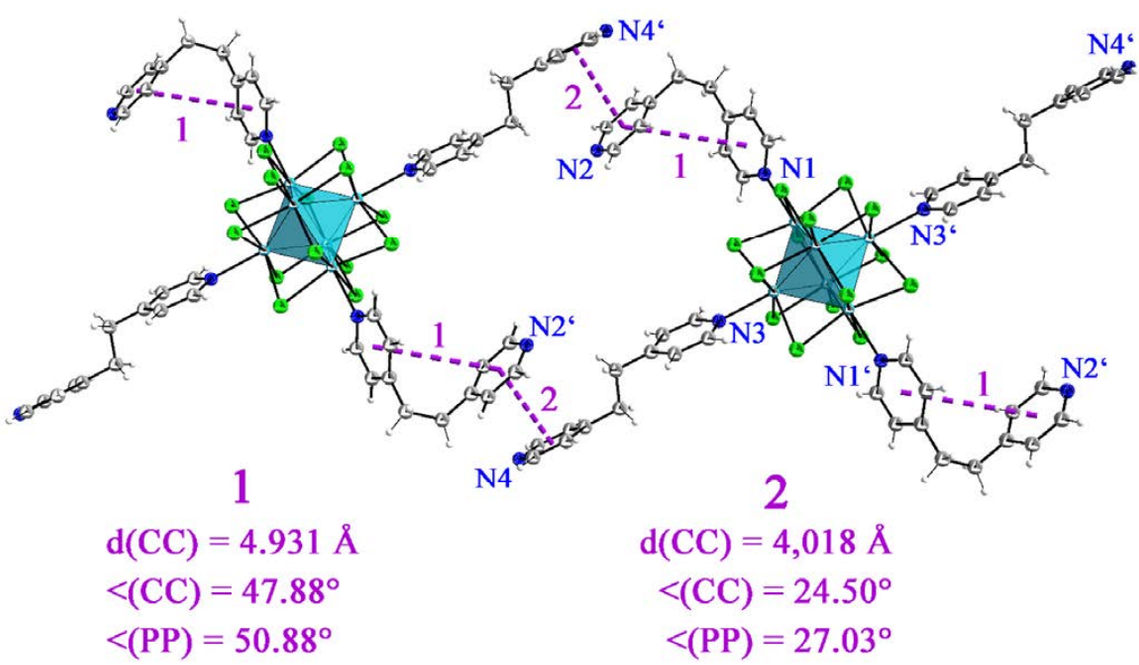


Abb. 506: π-π-Wechselwirkungen der ersten Cluster-Einheit in $[Nb_6Cl_{14}(EDP)_4] \cdot 4$ MeCN (**43**)

5.5.30 $[Nb_6Cl_{14}(TMDP)_4] \cdot 2\ MeCN$ (44)

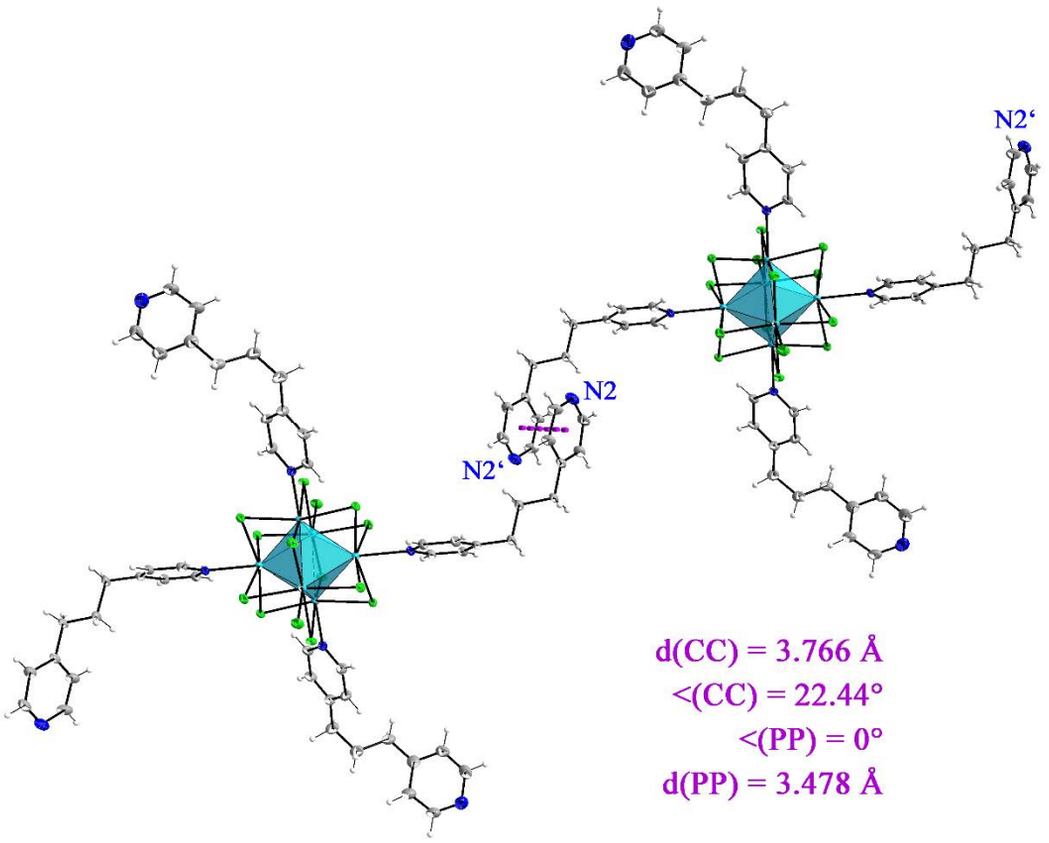


Abb. 507: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(TMDP)_4] \cdot 2\ MeCN$ (**44**)

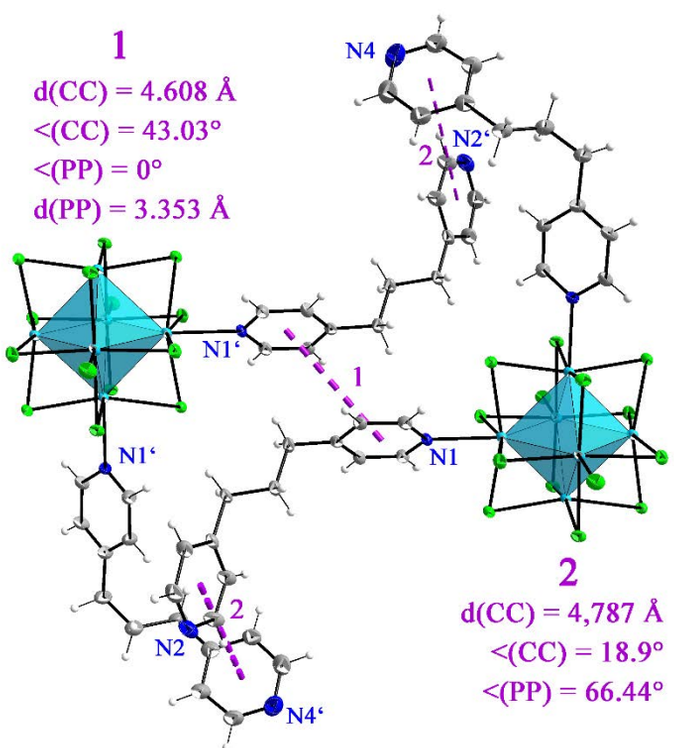


Abb. 508: Weitere π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(TMDP)_4] \cdot 2\ MeCN$ (**44**)

5.5.31 $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-Chi})_4] \cdot 0.71\ MeCN \cdot Tol$ (45)

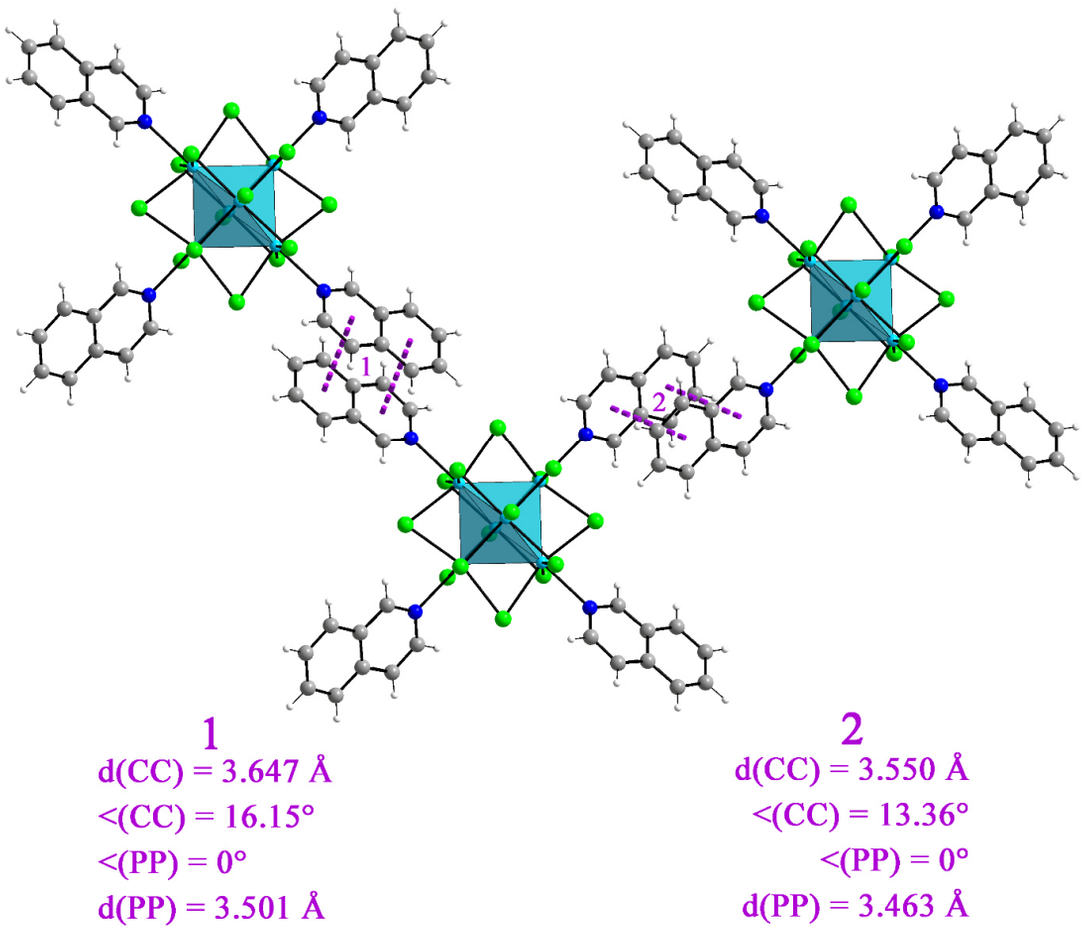


Abb. 509: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-Chi})_4] \cdot 0.71\ MeCN \cdot Tol$ (**45**)

5.5.32 $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}Ald)_4] \cdot Pyz$ (48)

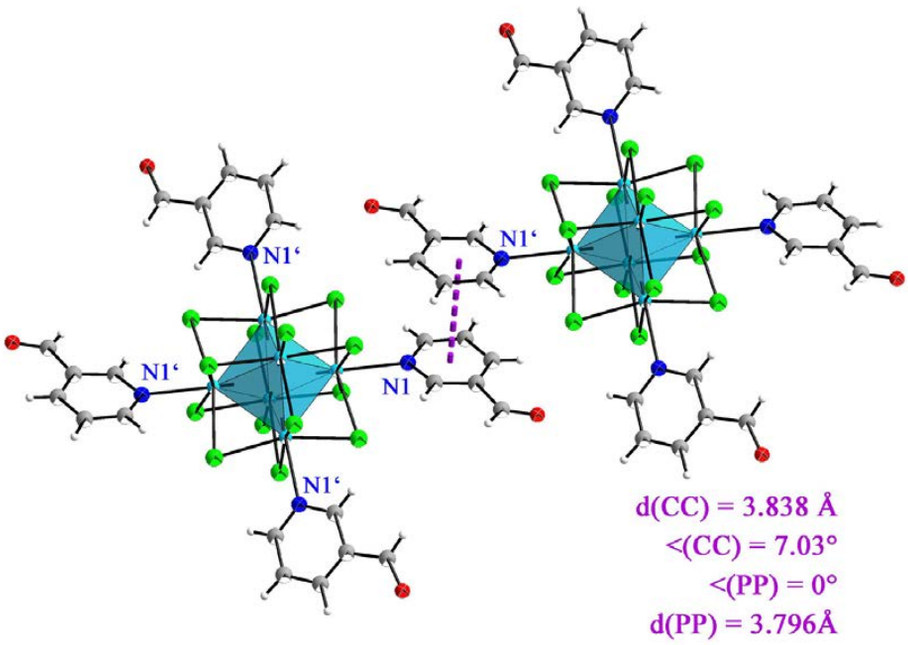


Abb. 510: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}Ald)_4]$ (**48**)

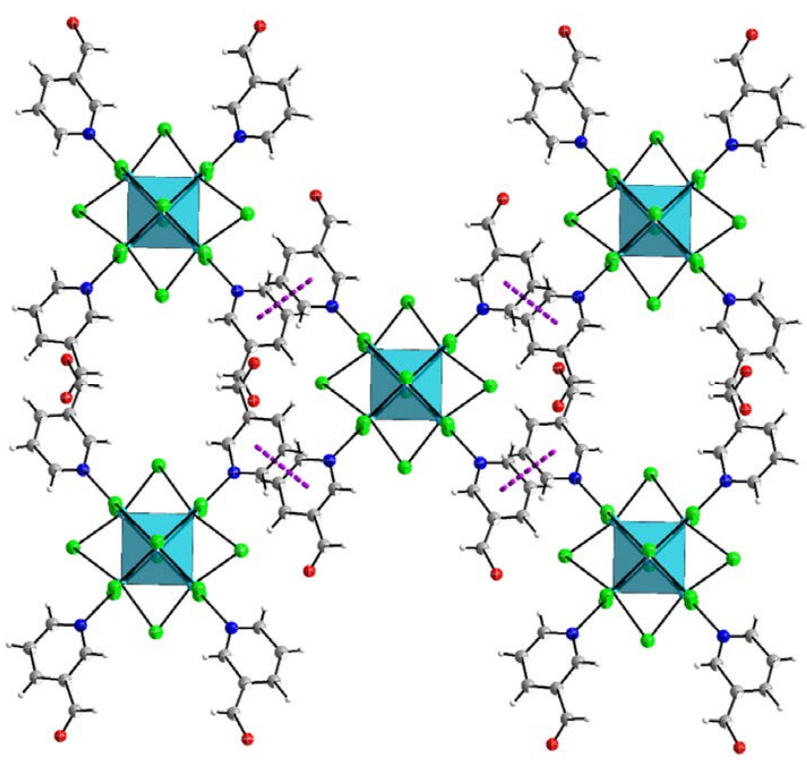


Abb. 511: 2D-Ausrichtung der π-π-Wechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}Ald)_4]$ (**48**)

5.5.33 $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}CN)_{2.9}(MeCN)_{1.1}] \cdot 1.44\ MeCN$ (49)

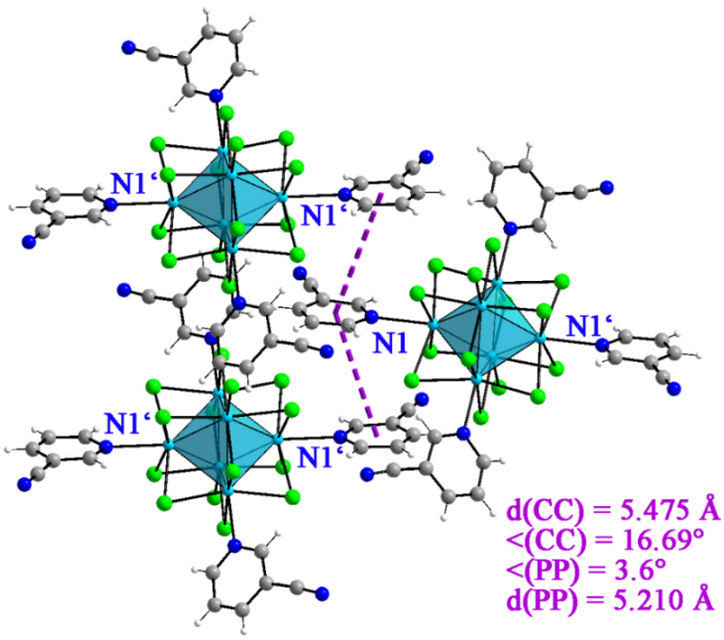


Abb. 512: π-Wechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}CN)_{2.9}(MeCN)_{1.1}] \cdot 1.44\ MeCN$ (**49**)

5.5.34 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}F\text{-}Pyr)_4] \cdot 1.51\ CH_2Cl_2$ (50)

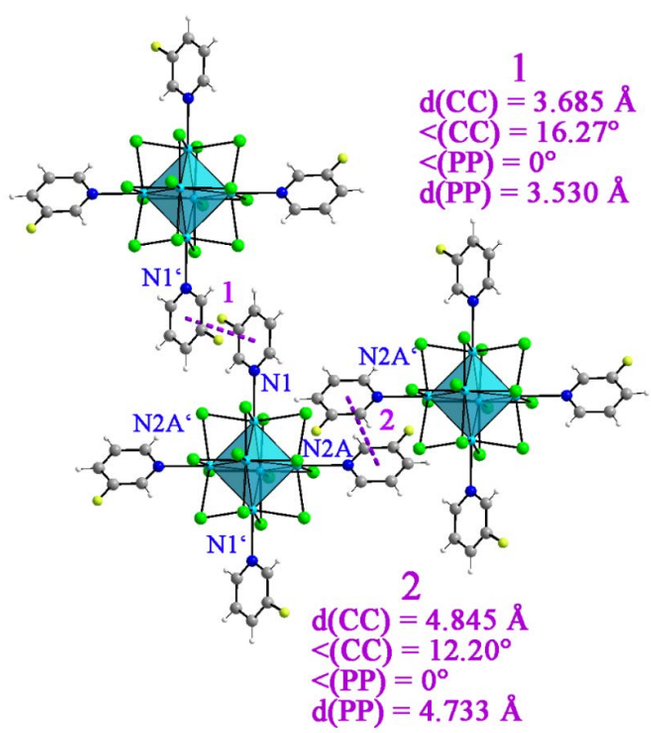


Abb. 513: π-Wechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}F\text{-}Pyr)_4] \cdot 1.51\ CH_2Cl_2$ (**50**)

5.5.35 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Cl-Pyr})_4] \cdot 3\text{-Cl-Pyr}$ (51)

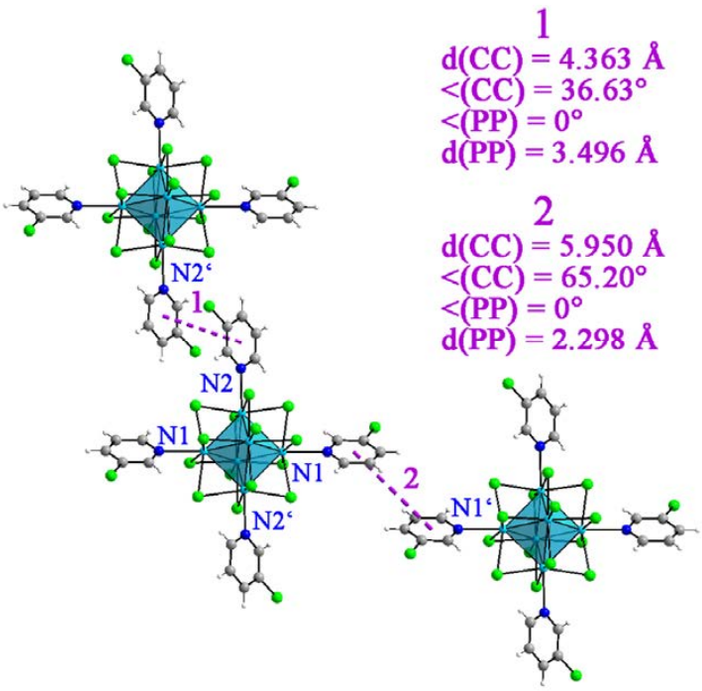


Abb. 514: π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Cl-Pyr})_4] \cdot 3\text{-Cl-Pyr}$ (**51**)

5.5.36 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Br-Pyr})_4] \cdot 1.49\ MeCN$ (52)

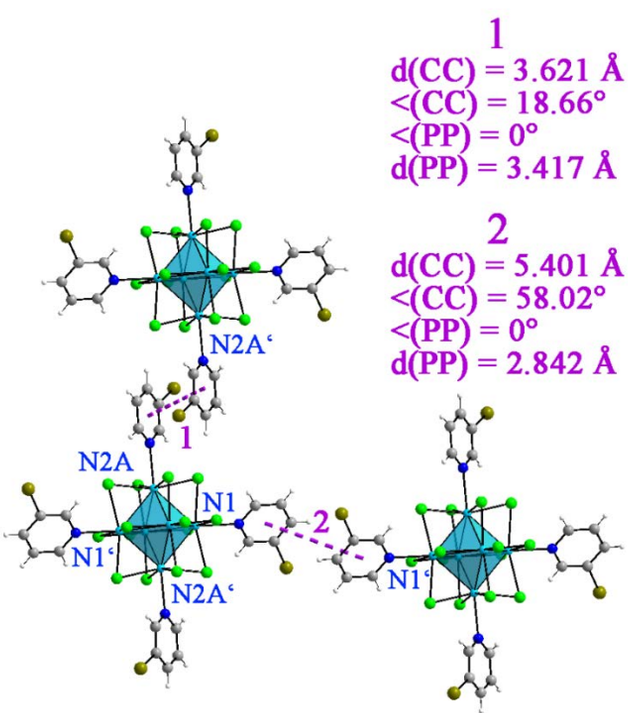


Abb. 515: π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Br-Pyr})_4] \cdot 1.49\ MeCN$ (**52**)

5.5.37 $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2$ MeCN (54)

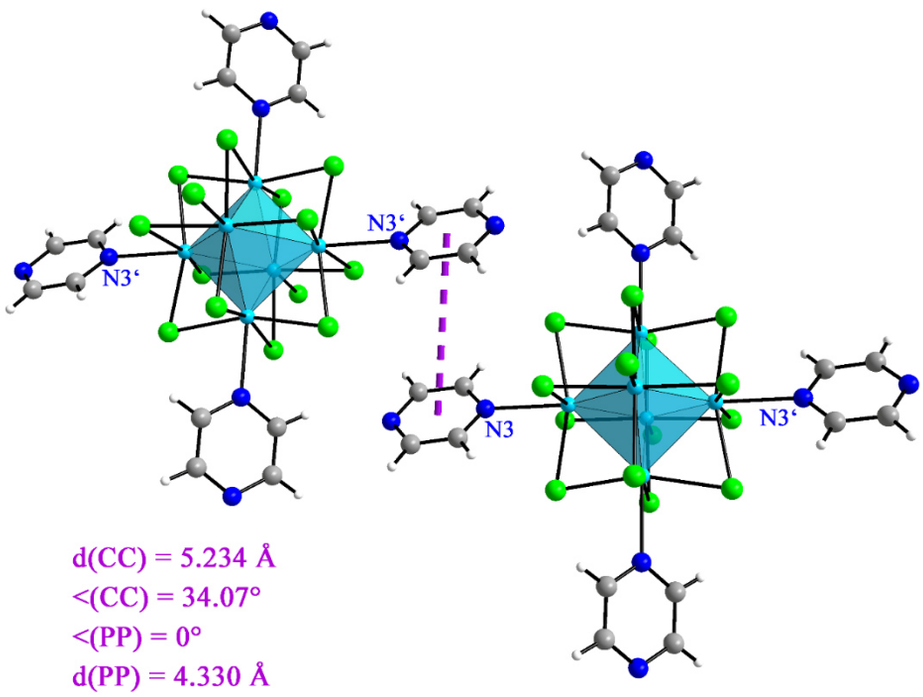


Abb. 516: π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2$ MeCN (**54**)

5.5.38 $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2$ Chi (56)

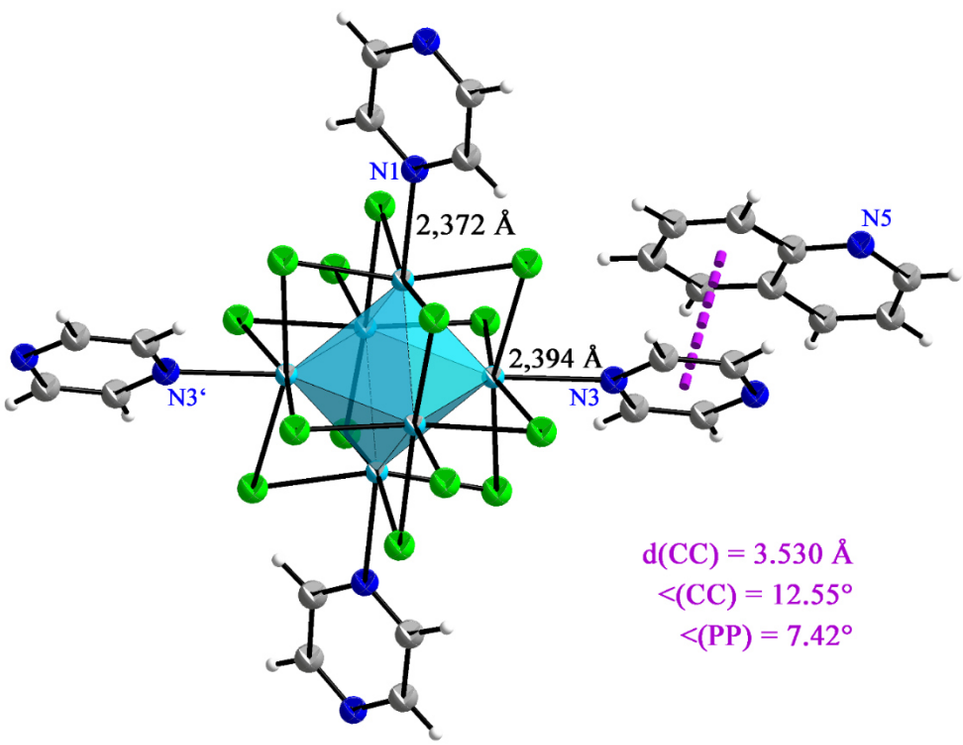


Abb. 517: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2$ Chi (**56**)

5.5.39 $[Nb_6Cl_{14}(Pdz)_4] \cdot 2.5\ MeCN$ (59)

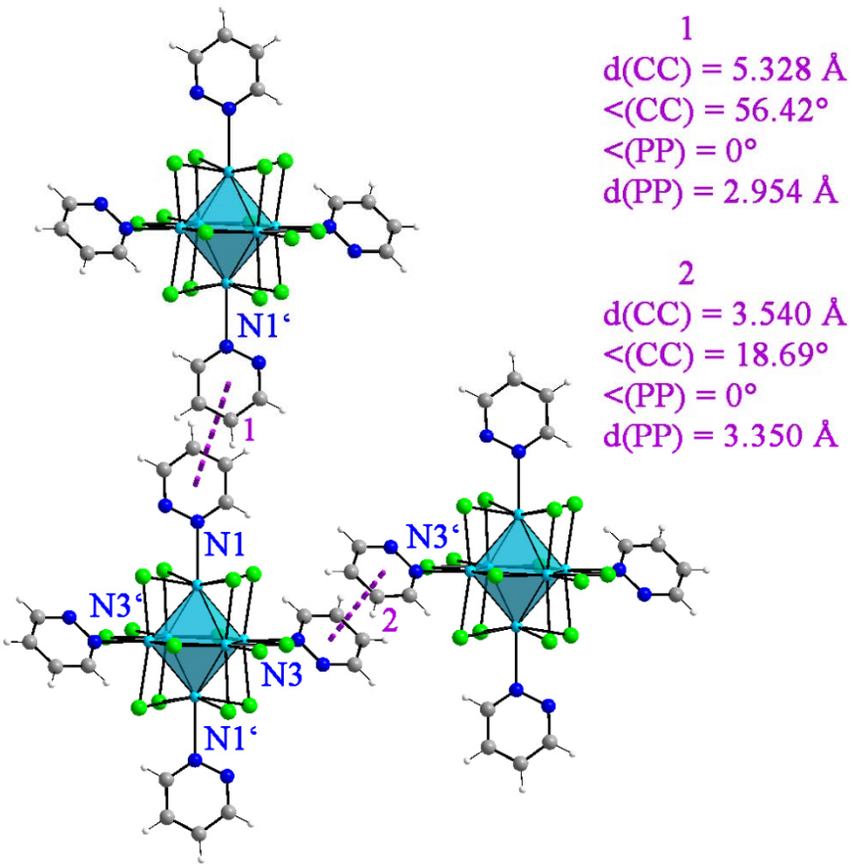


Abb. 518: π-π-Wechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(Pdz)_4] \cdot 2.5\ MeCN$ (**59**)

5.5.40 $[Nb_6Cl_{14}(HIm)_4] \cdot 2\ MeCN$ (60)

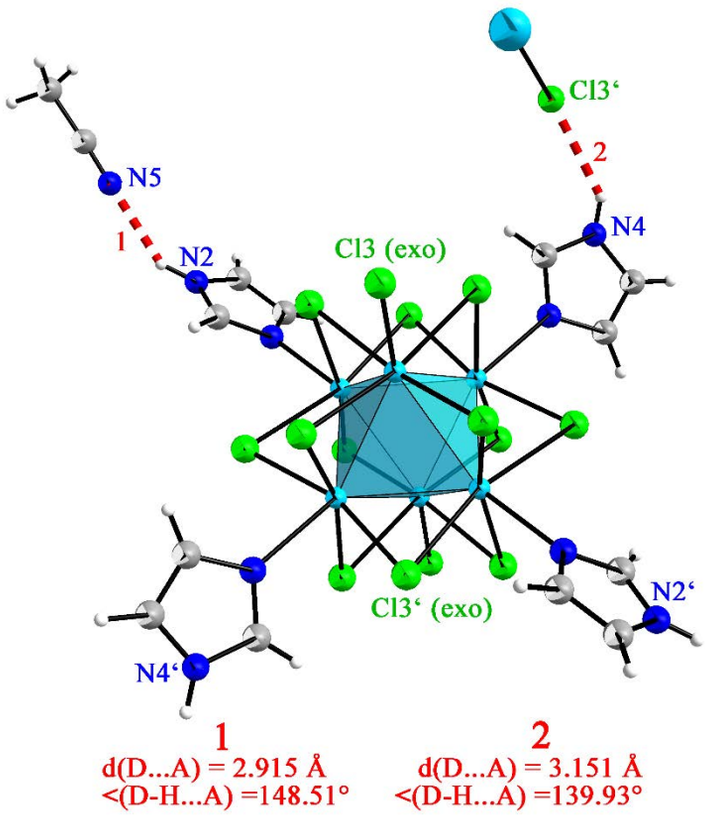


Abb. 519: Wasserstoffbrücken der Imidazol-Liganden in $[Nb_6Cl_{14}(HIm)_4] \cdot 2$ HIm (**60**)

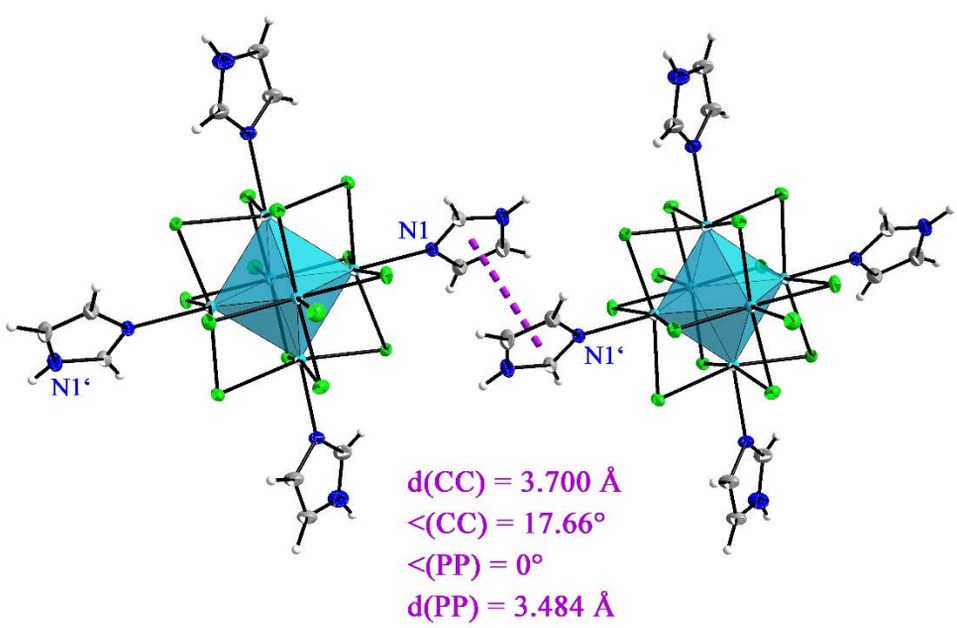


Abb. 520: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(HIm)_4] \cdot 2$ HIm (**60**)

5.5.41 $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Im})_4] \cdot 2\ MeCN$ (62)

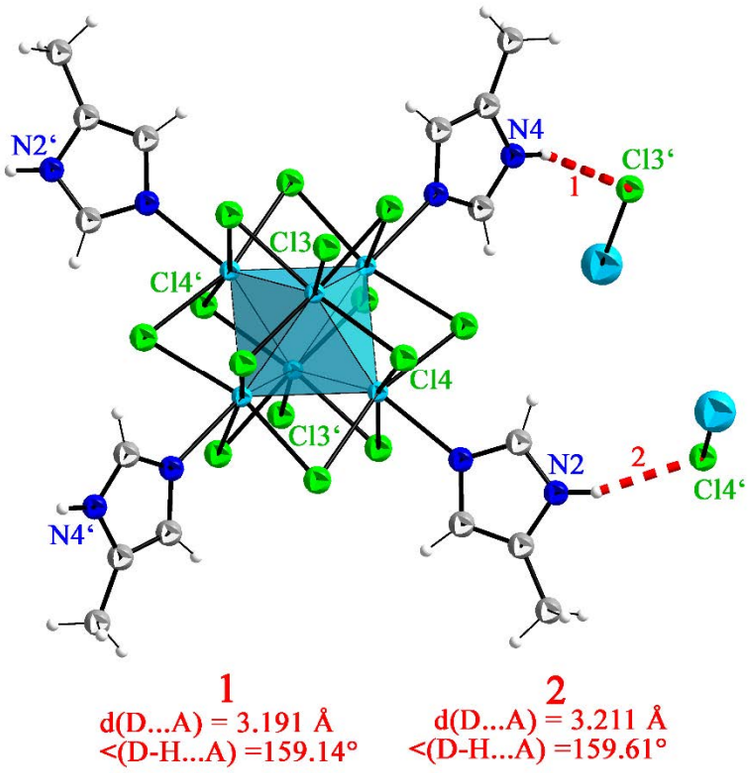


Abb. 521: Wasserstoffbrücken der Imidazol-Liganden in $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Im})_4] \cdot 2\ MeCN$ (**62**)

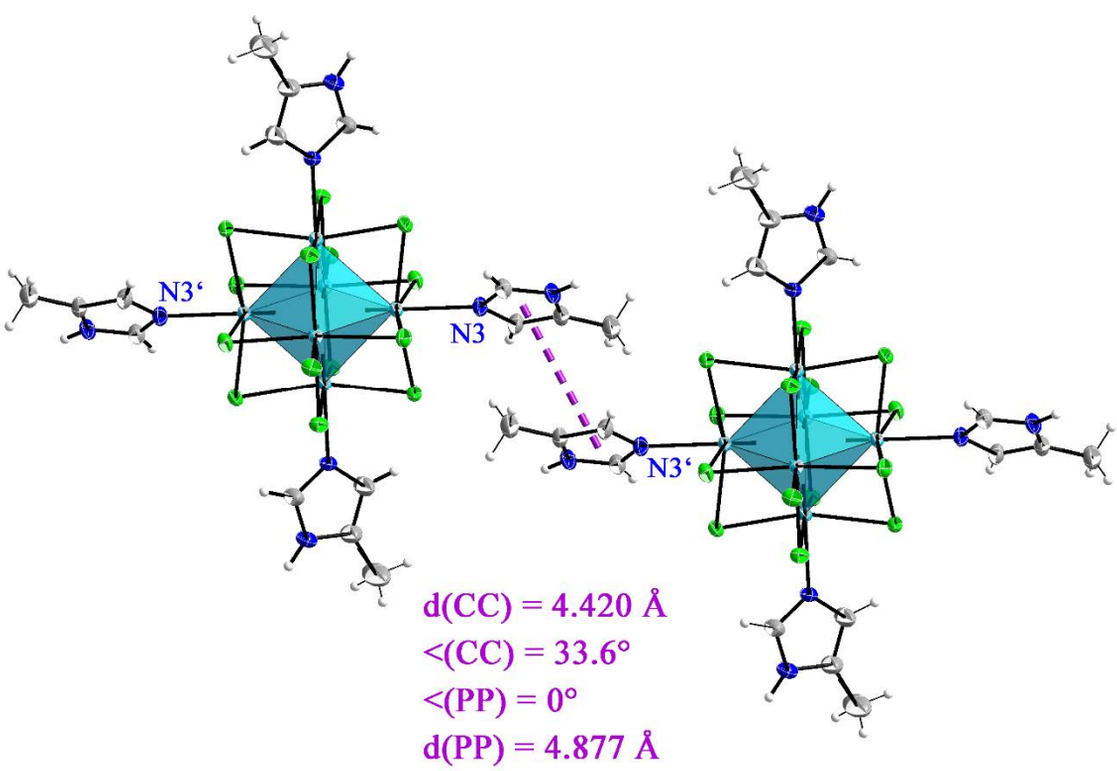


Abb. 522: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Im})_4] \cdot 2\ MeCN$ (**62**)

5.5.42 $[Nb_6Cl_{14}(HBIm)_4] \cdot 2.08$ MeCN (63)

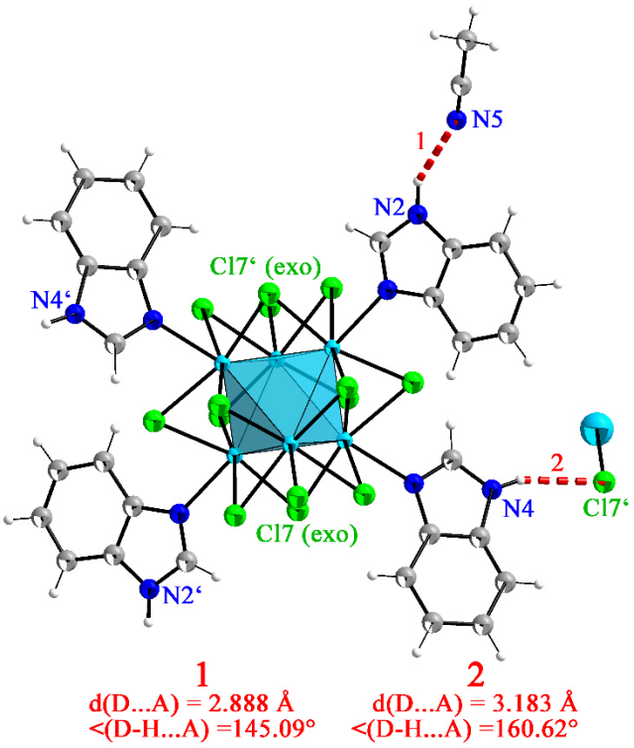


Abb. 523: Wasserstoffbrücken der Benzimidazol-Liganden in $[Nb_6Cl_{14}(HBIm)_4]$ (**63**)

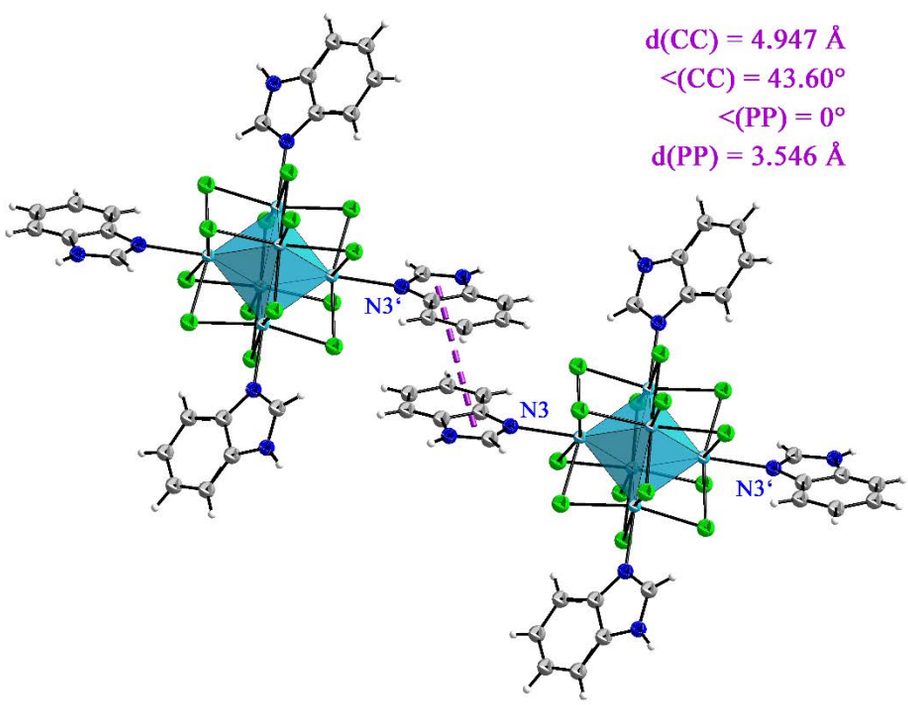


Abb. 524: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(HBIm)_4]$ (**63**)

5.5.43 $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Vinyl-Im})_4] \cdot 2\ MeCN$ (64)

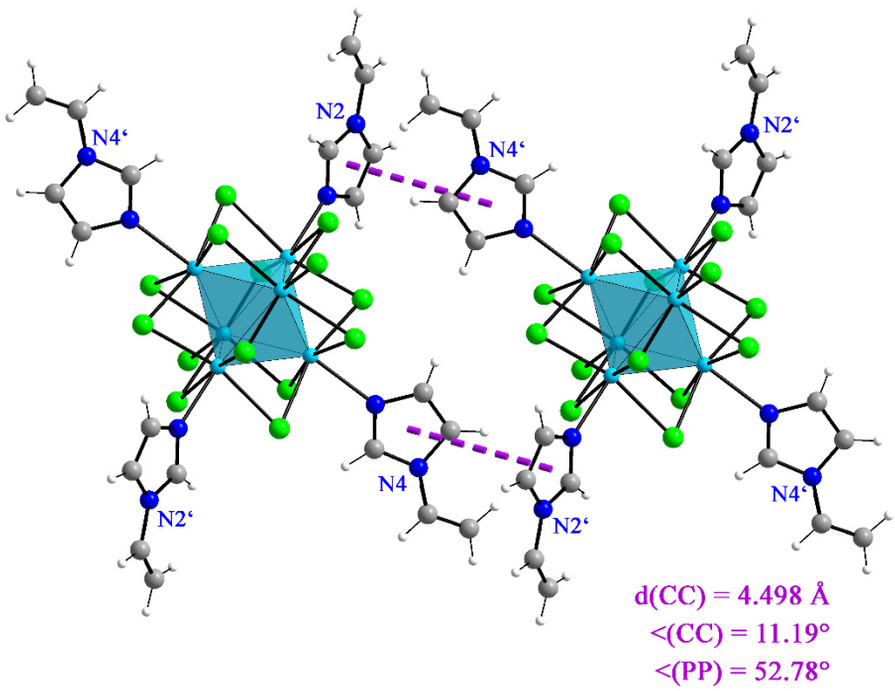


Abb. 525: Nicht-parallele π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Vinyl-Im})_4]$ (**64**)

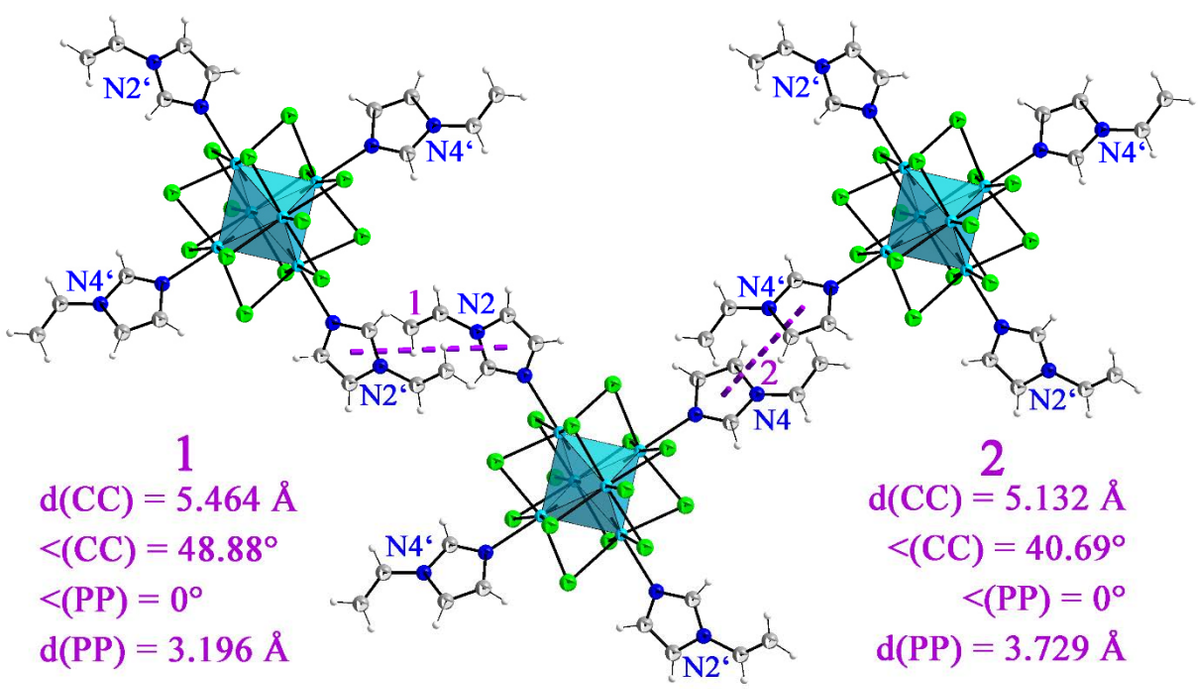


Abb. 526: Parallele π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Vinyl-Im})_4]$ (**64**)

5.5.44 $[Nb_6Cl_{14}(DImM)_4] \cdot 2\ MeCN$ (65)

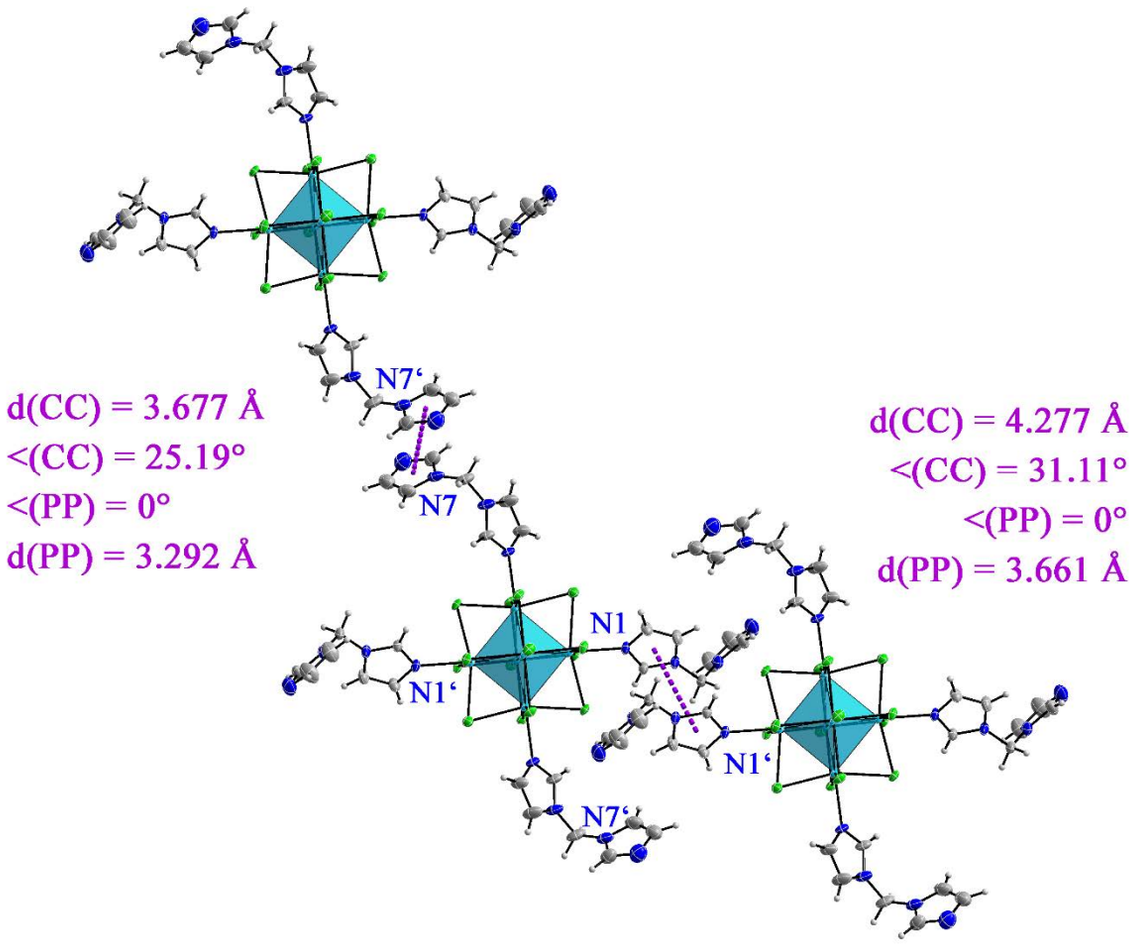


Abb. 527: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(1,1‘\text{-BiIm})_4]$ (**65**)

5.5.45 $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot 2$ HPzl (Nadeln) (67a)

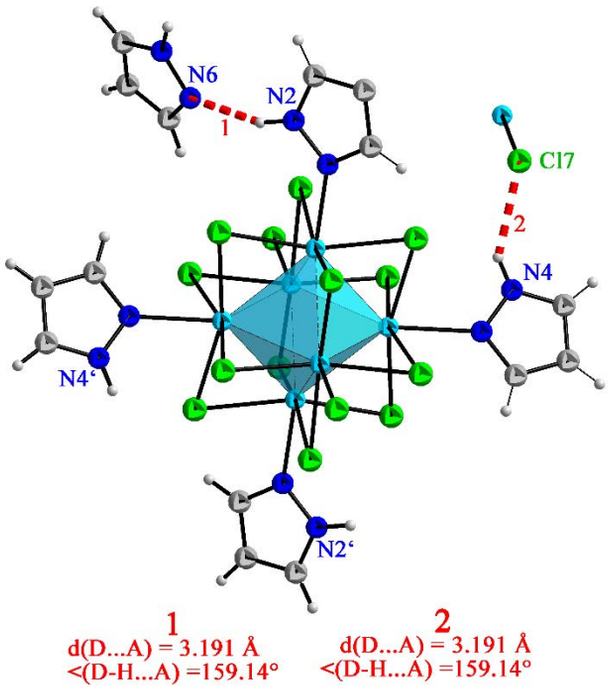
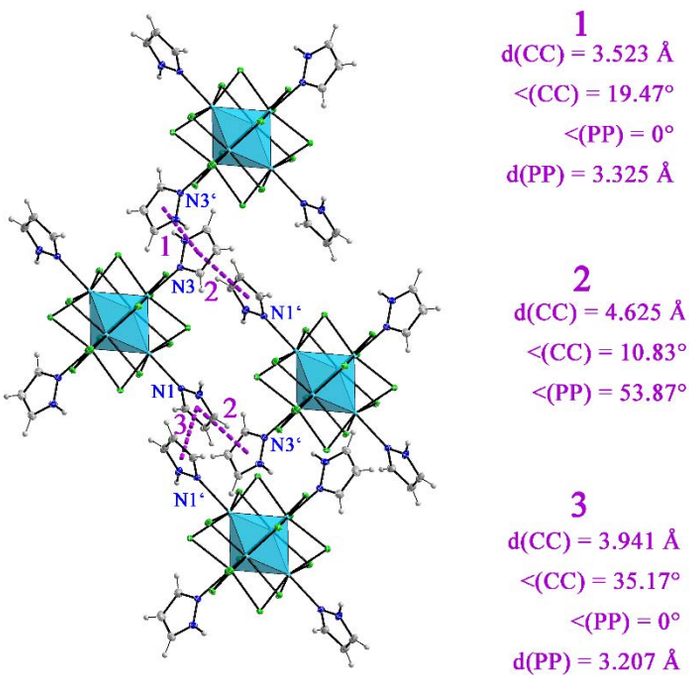


Abb. 528: Wasserstoffbrücken der Pyrazol-Liganden in $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot 2$ HPzl - Nadeln (**67a**)



e

Abb. 529: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot 2$ HPzl - Nadeln (**67a**)

5.5.46 $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot 2\ HPzl \cdot 2\ MeCN$ (Blöcke) (67b)

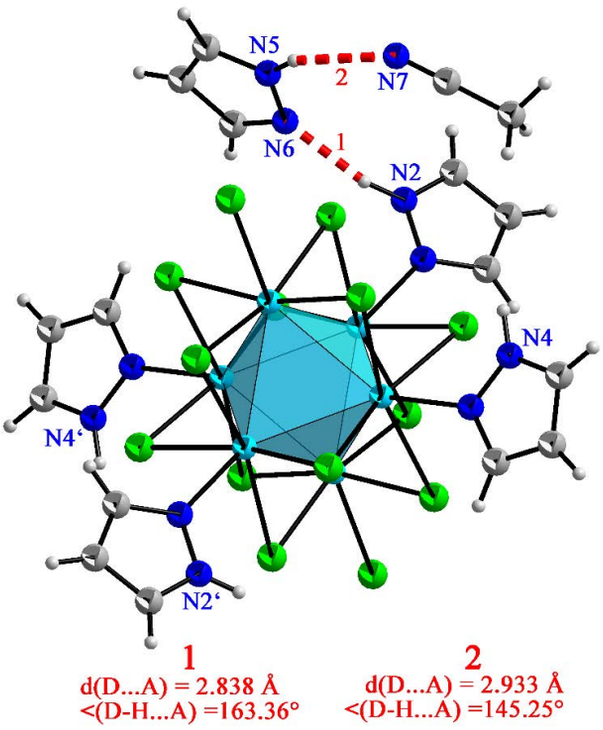


Abb. 530: Wasserstoffbrücken der Pyrazol-Liganden in $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot LM$ - Blöcke (**67b**)

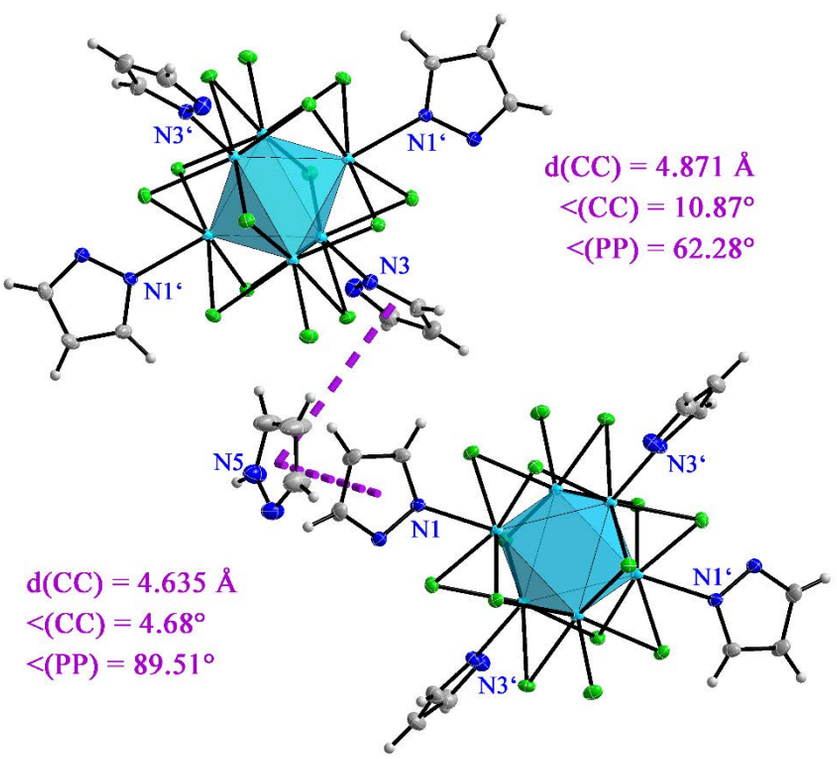


Abb. 531: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot LM$ - Blöcke (**67b**)

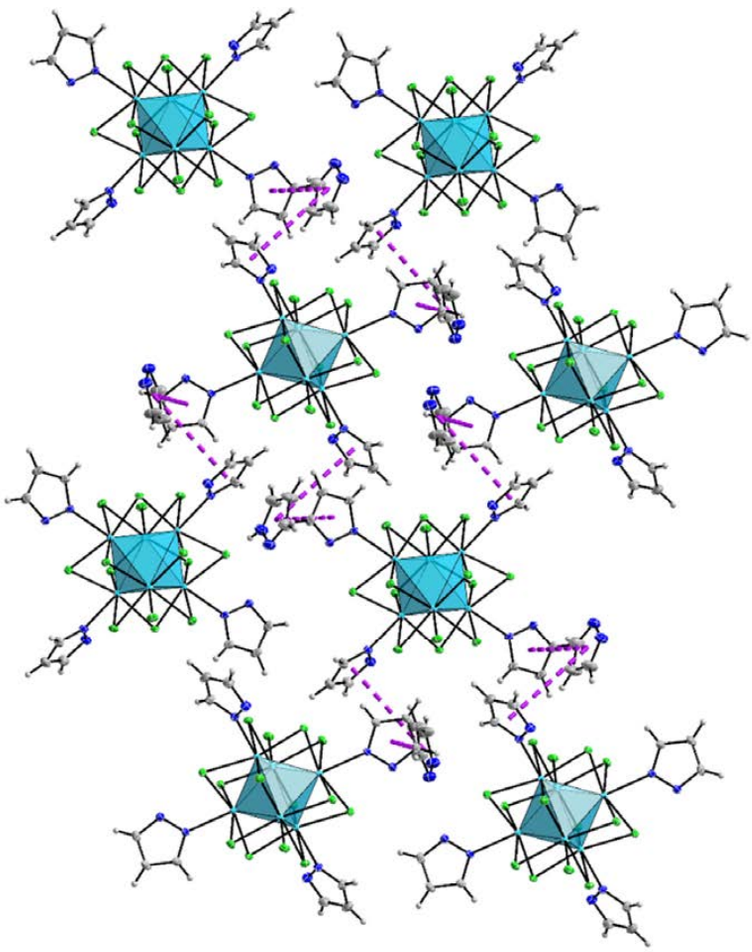


Abb. 532: 2D-Ausrichtung der π-π-Wechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot LM$ (**67b**)

5.5.47 $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pzl})_4] \cdot 4$ MeCN (68)

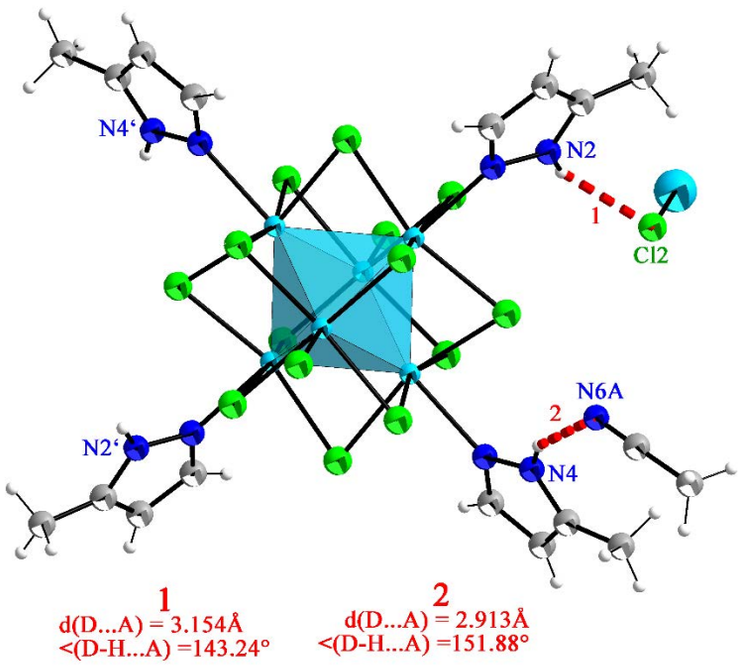


Abb. 533: H-Brücken der 3-Methyl-Pyrazol-Liganden in $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pzl})_4] \cdot$ LM (**68**)

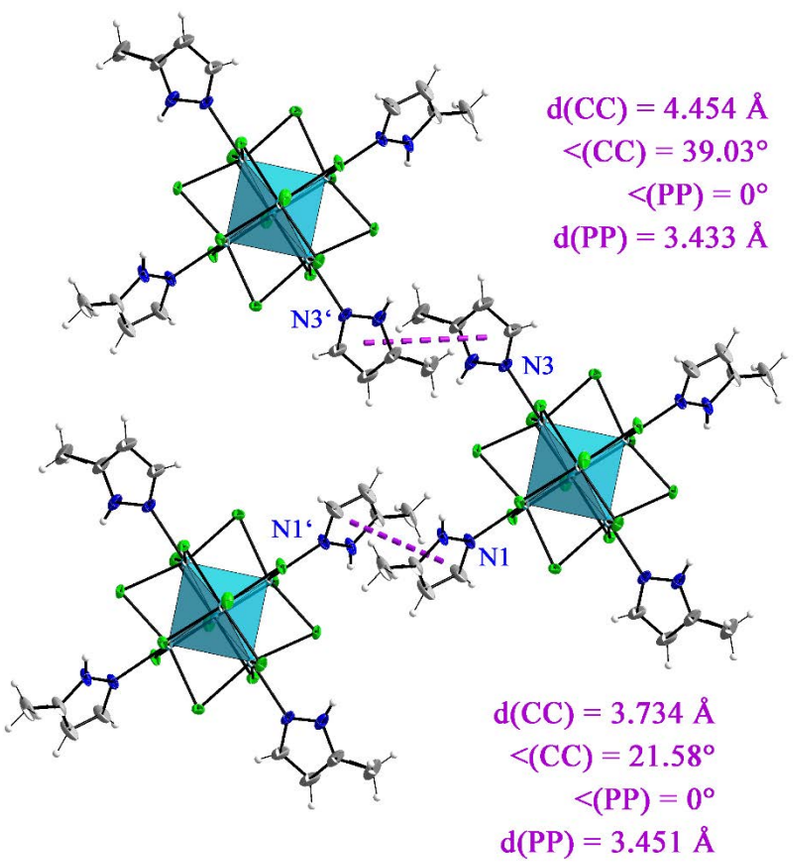


Abb. 534: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pzl})_4] \cdot 2$ MeCN (**68**)

5.5.48 $[Nb_6Cl_{14}(HTz)_4] \cdot 2\ MeCN$ (69)

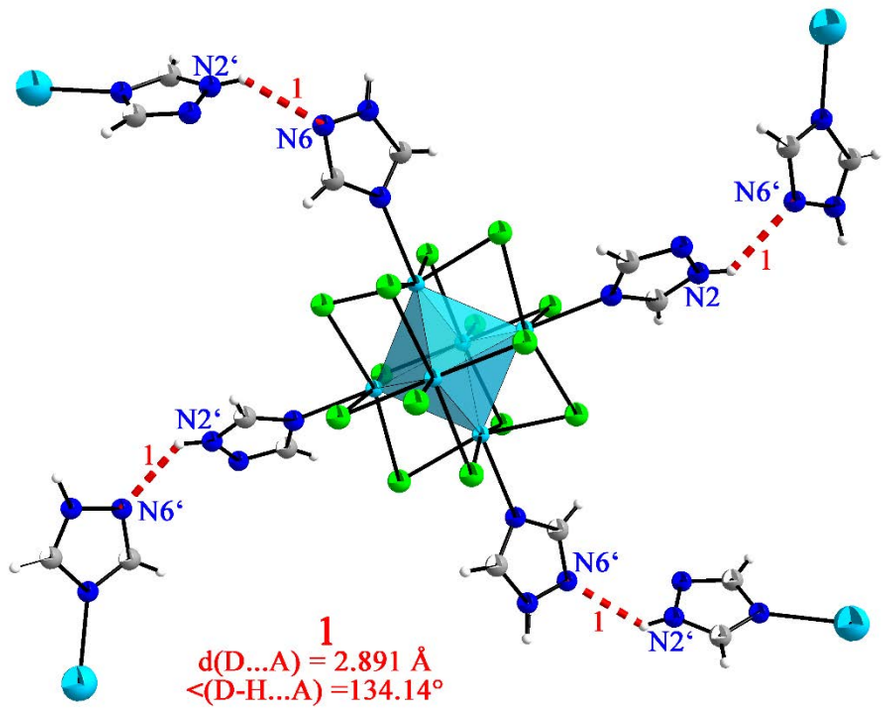


Abb. 535: Wasserstoffbrücken der 1,2,4-Triazol-Liganden in $[Nb_6Cl_{14}(HTz)_4] \cdot 2\ MeCN$ (**69**)

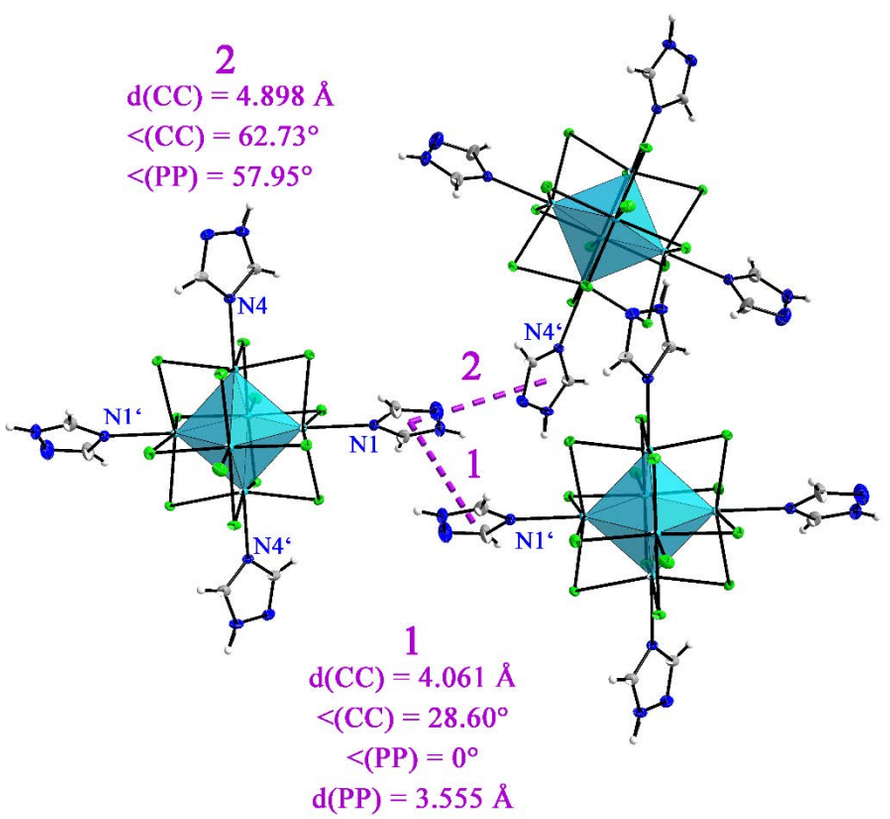


Abb. 536: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(HTz)_4] \cdot 2\ MeCN$ (**69**)

5.5.49 $[Nb_6Cl_{14}(Oxz)_4] \cdot 3\ MeCN$ (70)

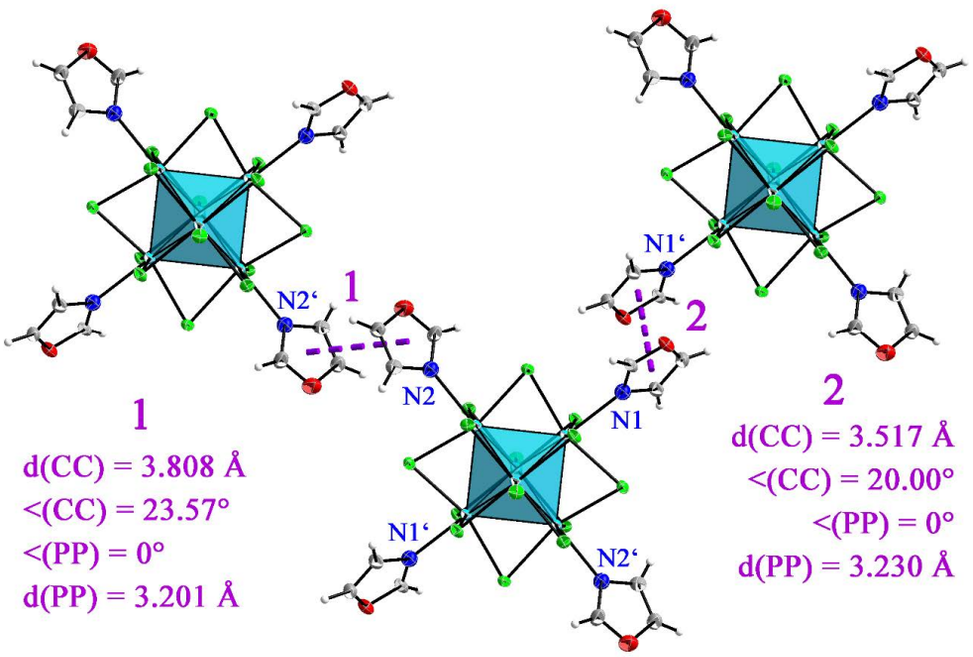


Abb. 537: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(Oxz)_4] \cdot 2\ MeCN$ (**70**)

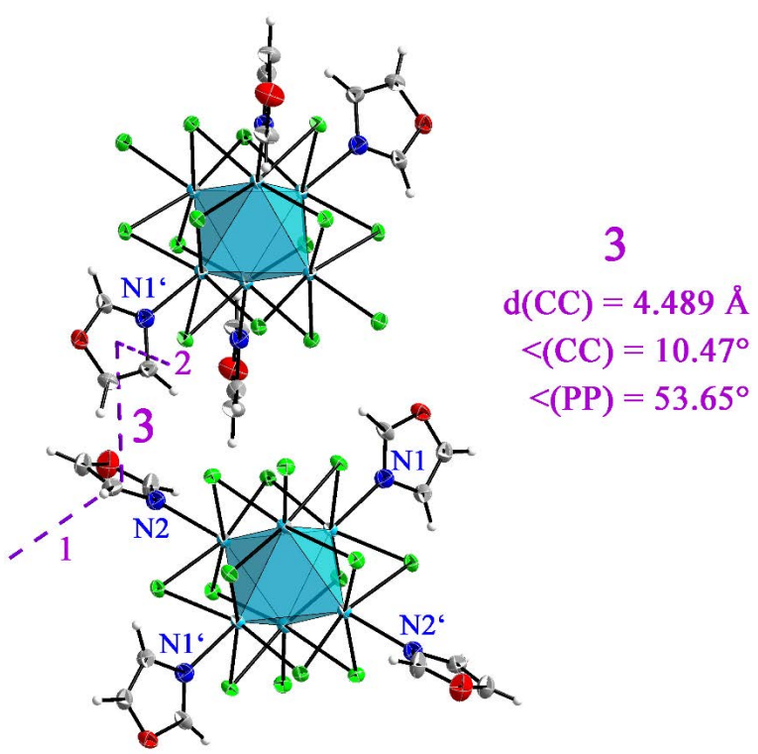


Abb. 538: Nicht-parallele π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(Oxz)_4] \cdot 2\ MeCN$ (**70**)

5.5.50 $[Nb_6Cl_{14}(Thz)_4] \cdot 2\ MeCN$ (71)

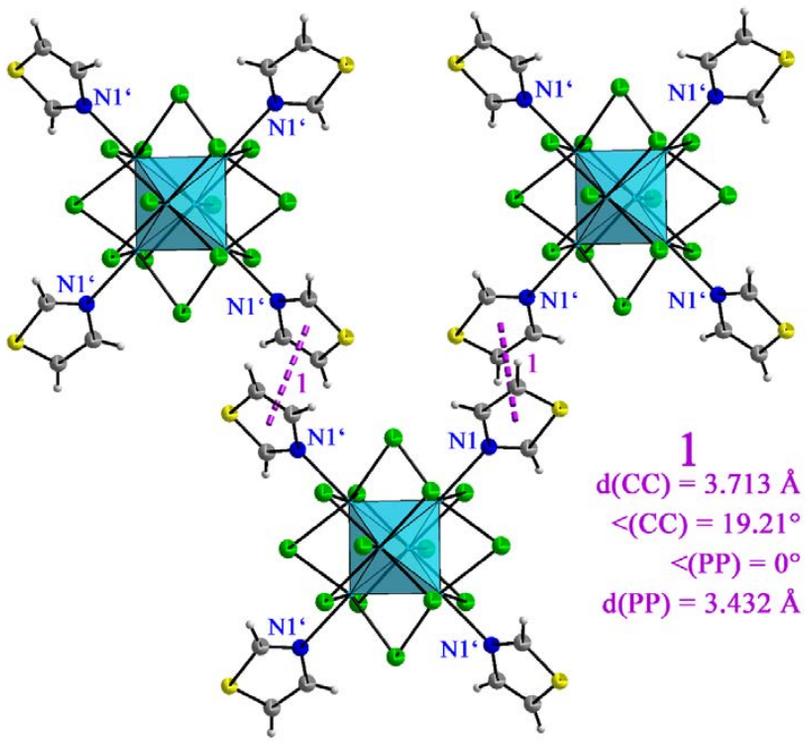


Abb. 539: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(Thz)_4] \cdot 2\ MeCN$ (**71**)

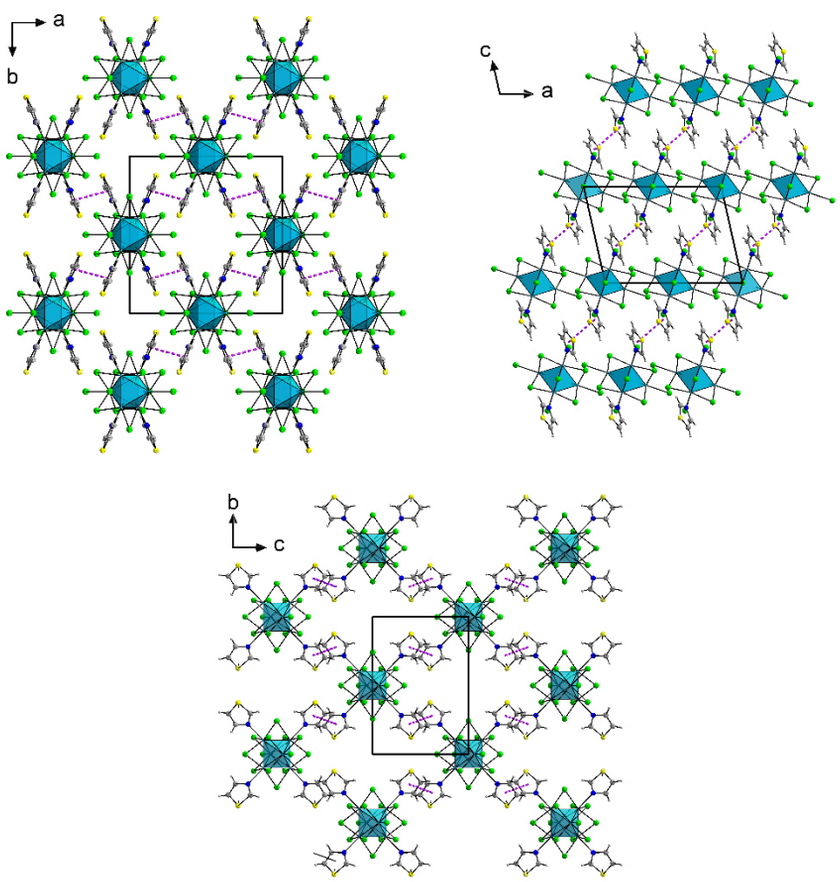


Abb. 540: Packungsbilder mit π-π-WW von $[Nb_6Cl_{14}(Thz)_4] \cdot 2\ MeCN$ (**71**)

5.5.51 $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}PrNH_2)_4] \cdot 3\ n\text{-}PrNH_2$ (77)

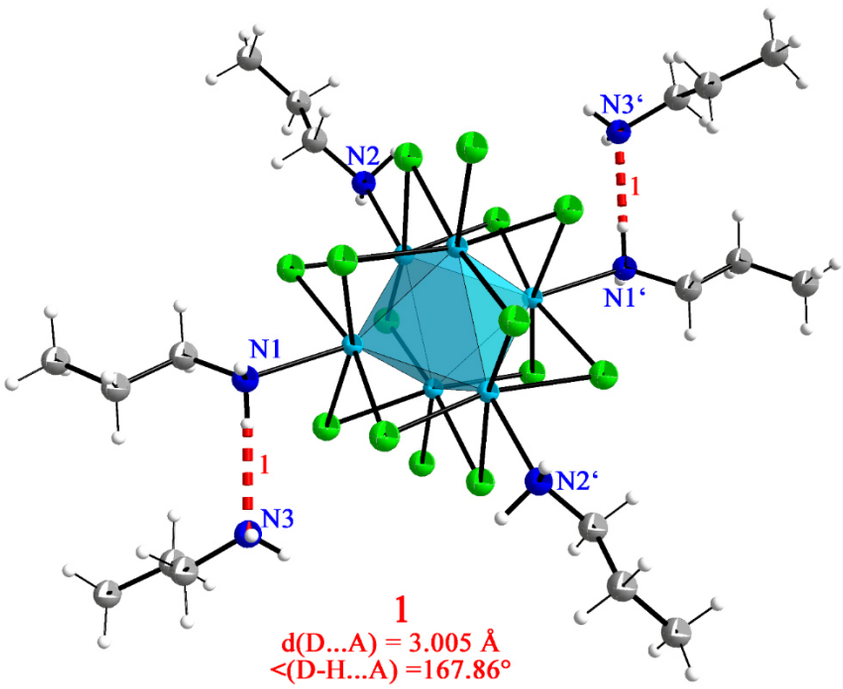


Abb. 541: Wasserstoffbrücken der Propylamin-Liganden in $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}PrNH_2)_4] \cdot 3\ n\text{-}PrNH_2$ (**77**)

5.5.52 $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}BuNH_2)_4] \cdot 3\ n\text{-}BuNH_2$ (78)

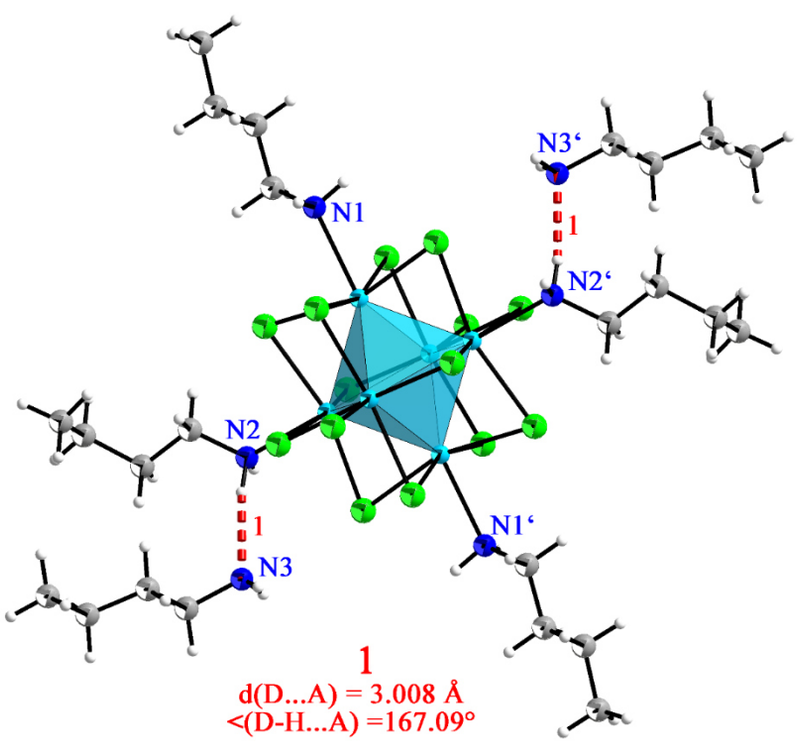


Abb. 542: Wasserstoffbrücken der Butylamin-Liganden in $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}BuNH_2)_4] \cdot 3\ n\text{-}PrNH_2$ (**78**)

5.5.53 $[Nb_6Cl_{14}(Anilin)_4] \cdot 11$ Anilin (80)

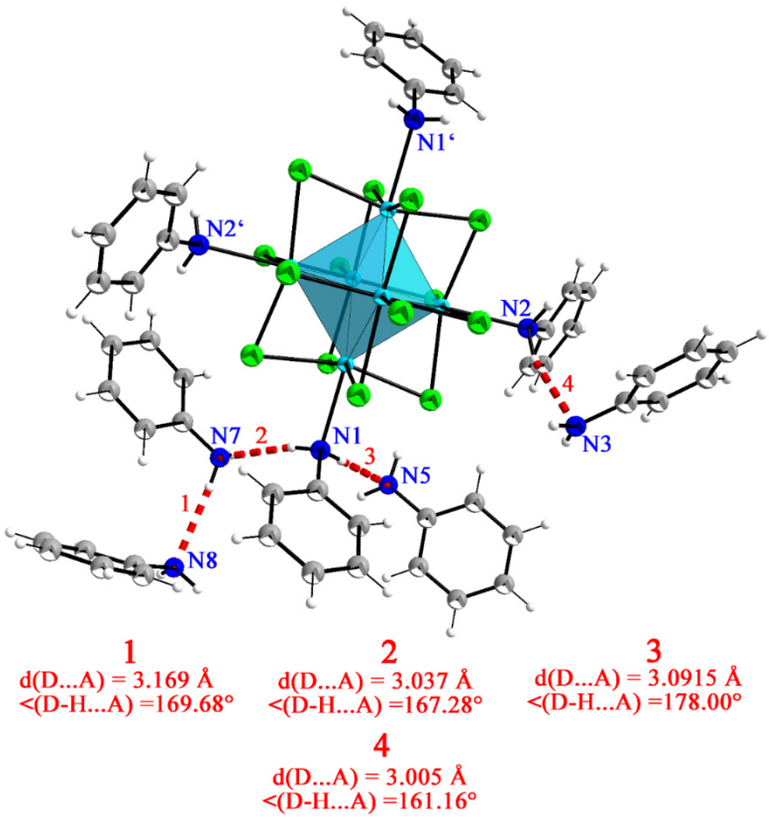


Abb. 543: Wasserstoffbrücken der Anilin-Liganden in $[Nb_6Cl_{14}(Anilin)_4] \cdot 11$ Anilin (**80**)

5.5.54 $[Nb_6Cl_{14}(AAI)_4] \cdot 2$ MeCN (82)

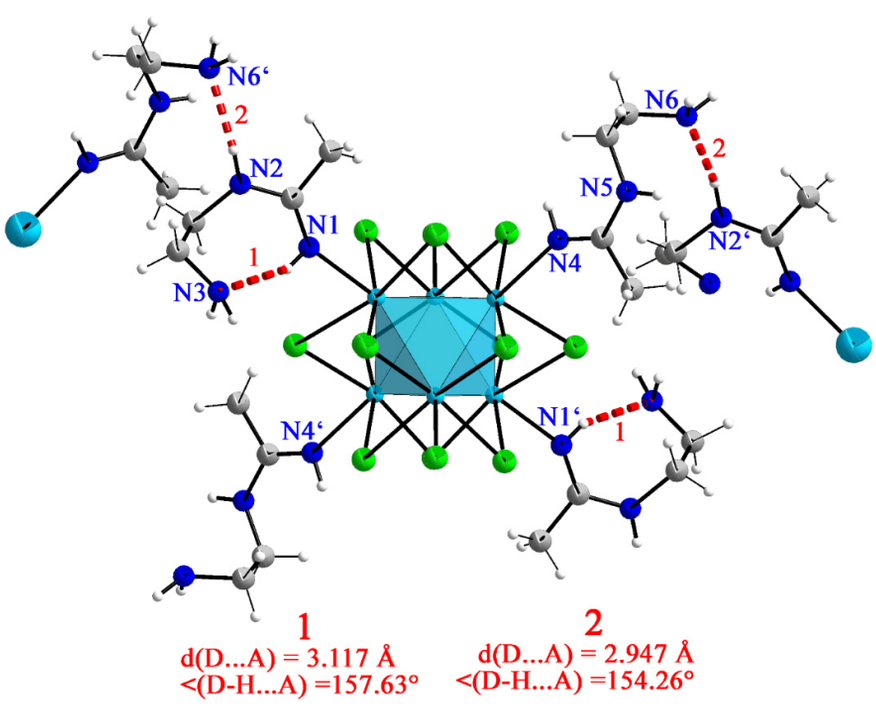


Abb. 544: Wasserstoffbrücken der N-(2-aminoethyl)-acet-imidamid-Liganden (AAI) in $[Nb_6Cl_{14}(AAI)_4]$ (**82**)

5.5.55 $[Nb_6Cl_{14}(PEtPh_2)_4] \cdot 1.48\ MeCN$ (87)

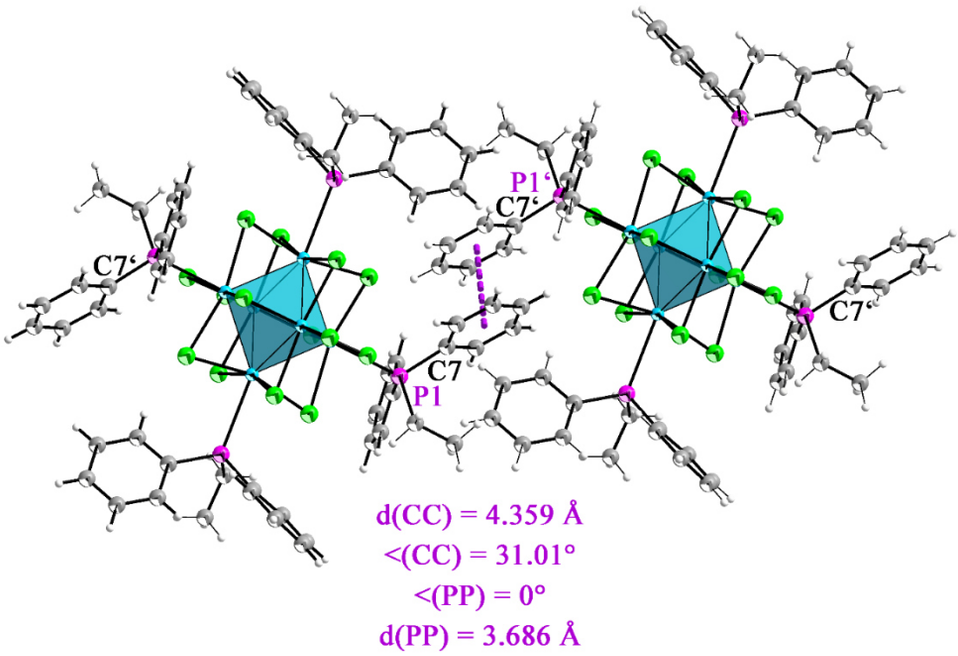


Abb. 545: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(PPh_2Et)_4]$ (**87**)

5.5.56 $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_{3.76}(OPEt_3)_{0.24}][Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 4\ MeCN$ (91)

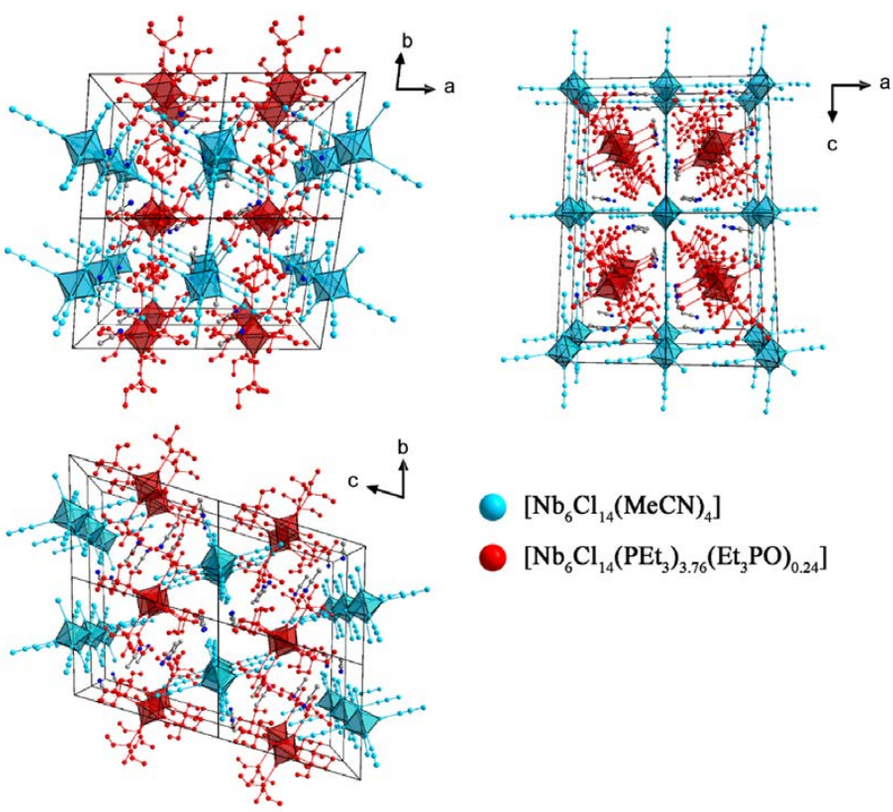


Abb. 546: Packungsbild von $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_{3.76}(OPEt_3)_{0.24}][Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 4$ MeCN (**91**)

5.5.57 1D-[$Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2$] · 2 HIm (92)

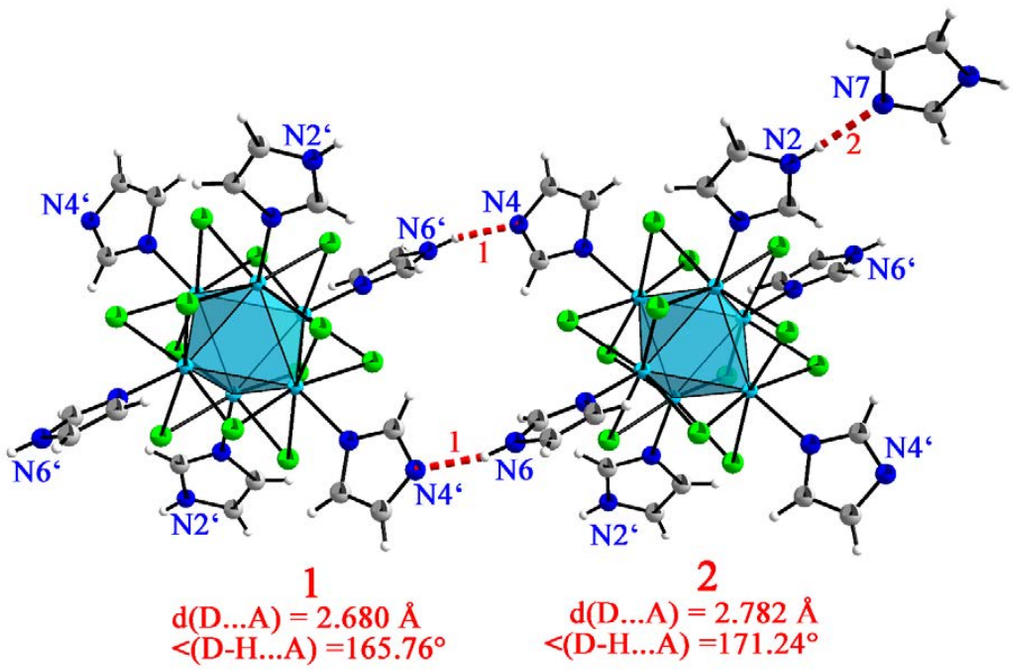


Abb. 547: Wasserstoffbrücken der Imidazol-Liganden in [$Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2$] · 2 HIm (**92**)

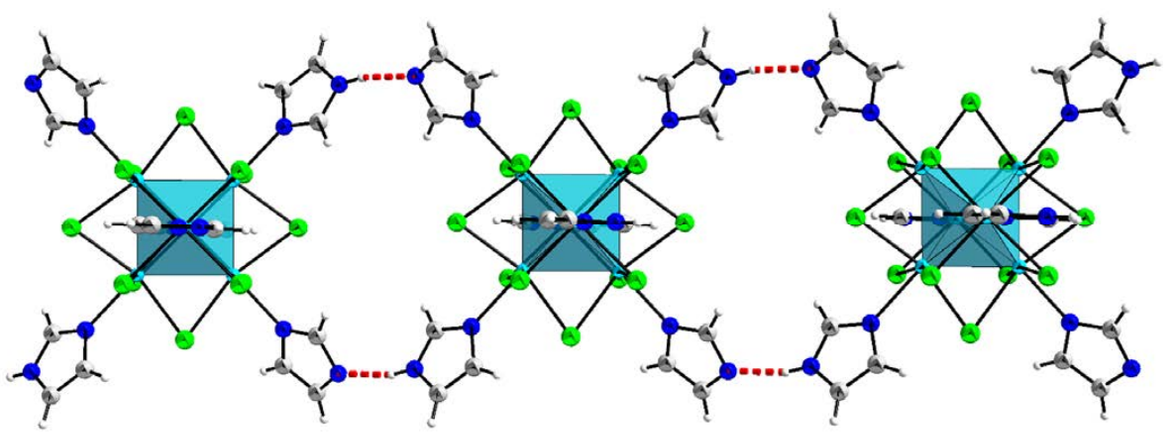


Abb. 548: Wasserstoffbrücken-Ketten in [$Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2$] · 2 HIm (**92**)

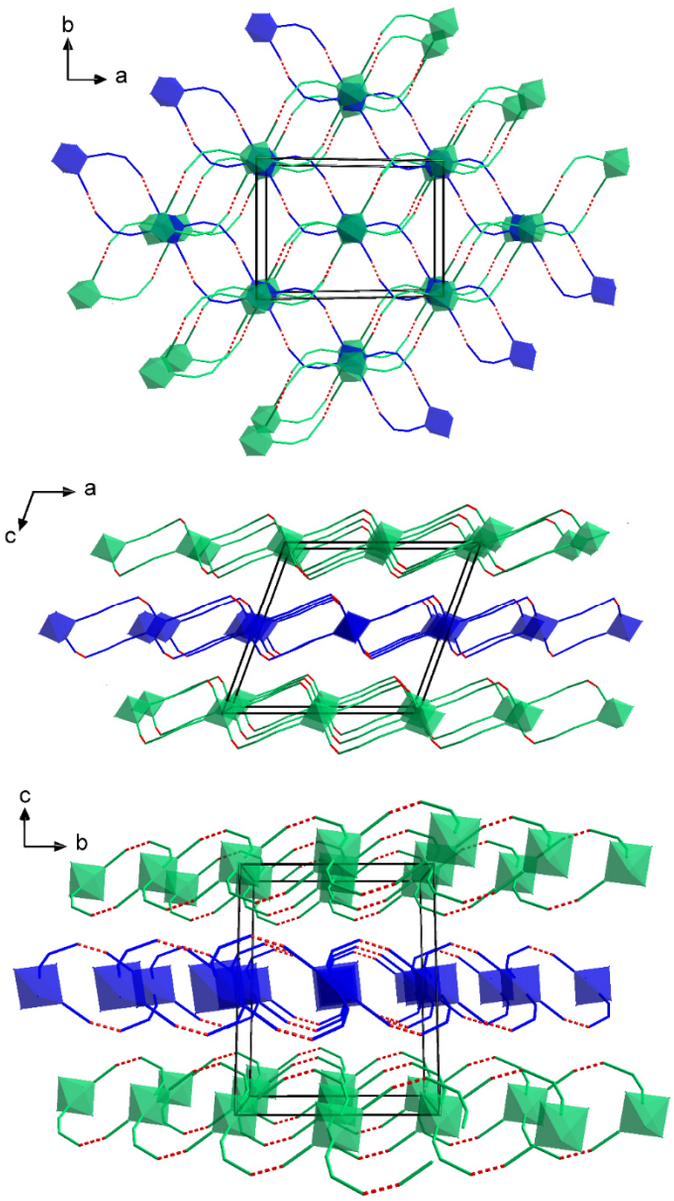


Abb. 549: Packungsbilder von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2] \cdot 2\ HIm$ (**92**)

5.5.58 2D-[$Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2$] · 2 HIm · 2 MeCN (93)

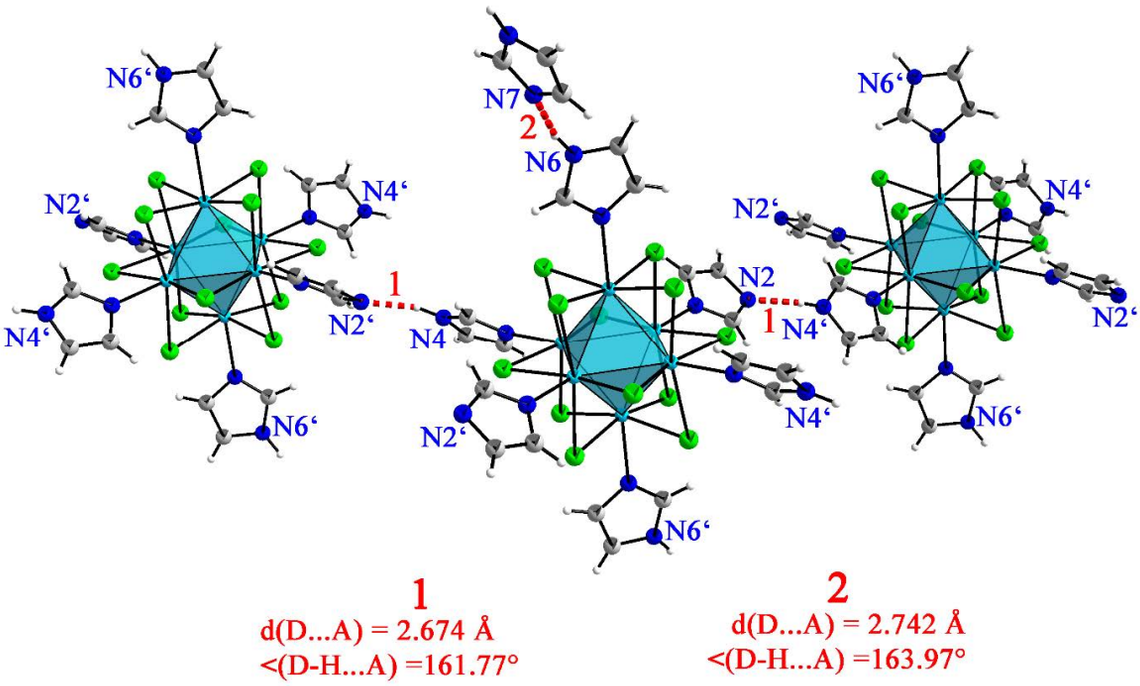


Abb. 550: Wasserstoffbrücken der Imidazol-Liganden in [$Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2$] · LM (**93**)

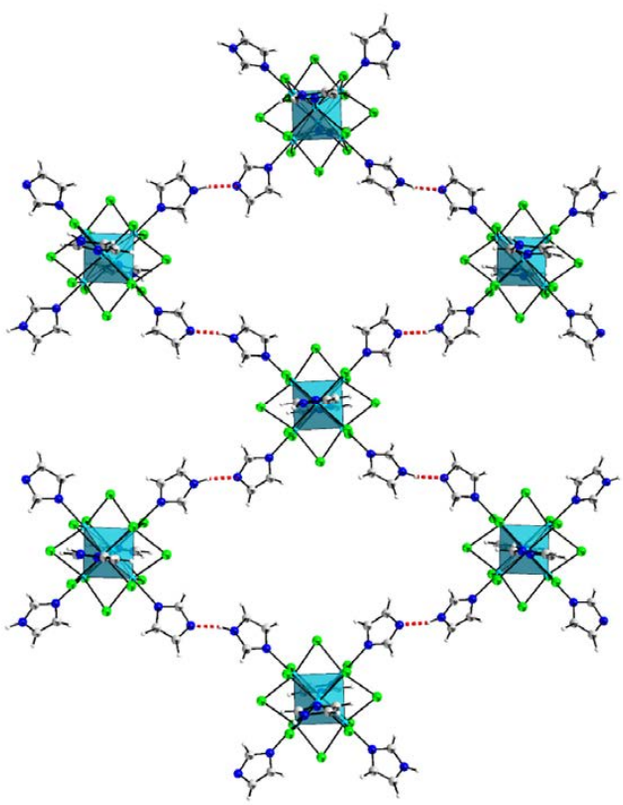


Abb. 551: 2D-Wasserstoffbrücken-Netzwerk in [$Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2$] · LM (**93**)

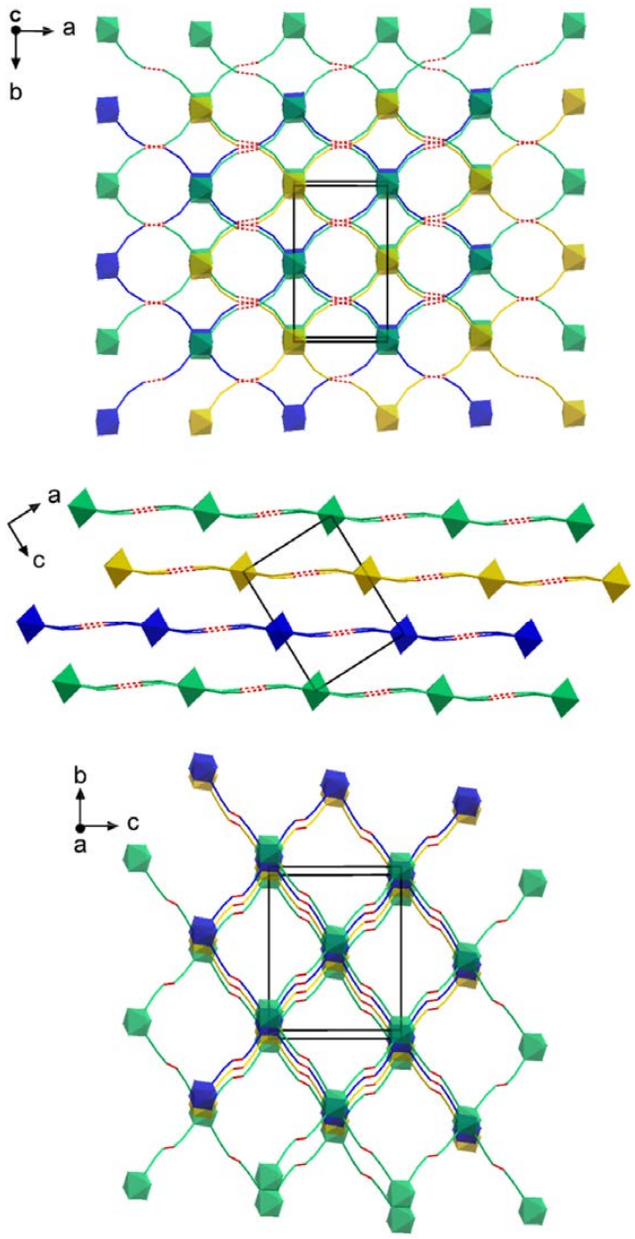


Abb. 552: Packungsbilder von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2] \cdot 2\ HIm \cdot 2\ MeCN$ (**93**)

5.5.59 3D-$[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2] \cdot DABCO \cdot 1.66\ CH_2Cl_2$ (95)

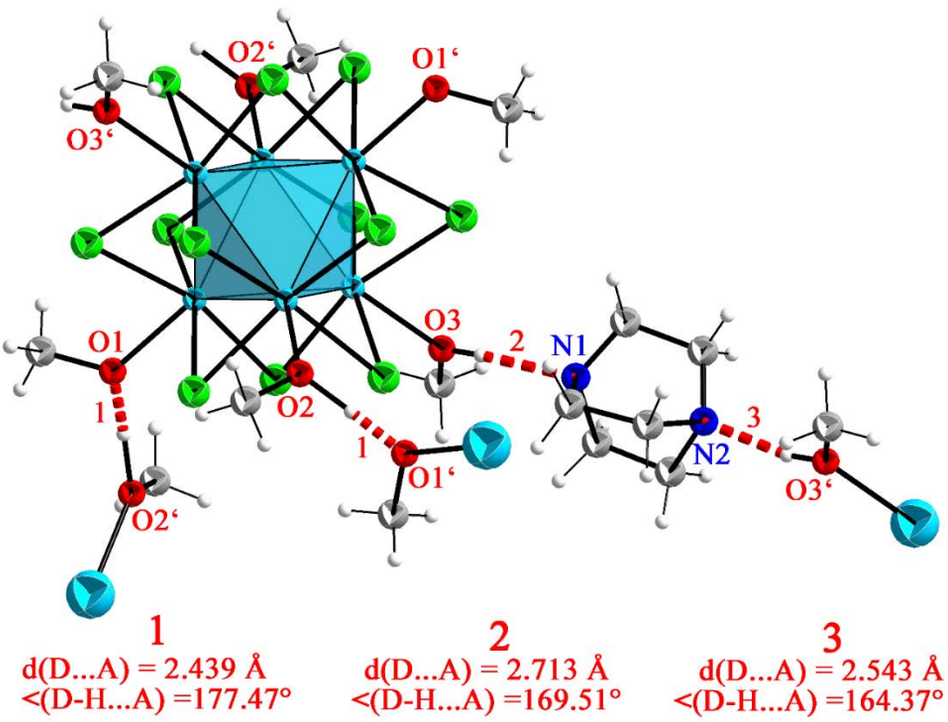


Abb. 553: Wasserstoffbrücken in $[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2] \cdot DABCO$ (**95**)

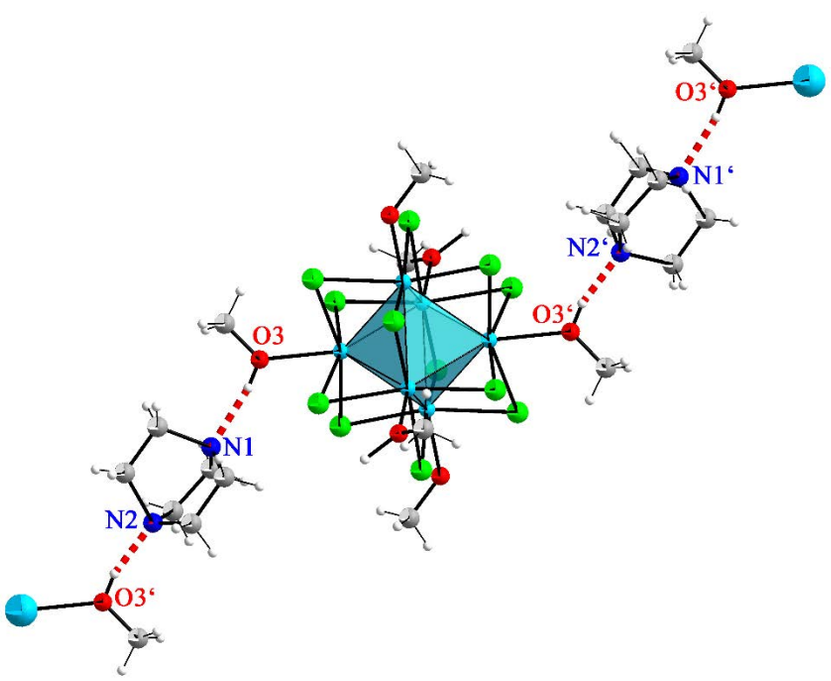


Abb. 554: 1D-Wasserstoffbrücken-Netzwerk zwischen den Cluster-Einheiten und dem co-kristallinen DABCO-Molekülen in $[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2] \cdot DABCO$ (**95**)

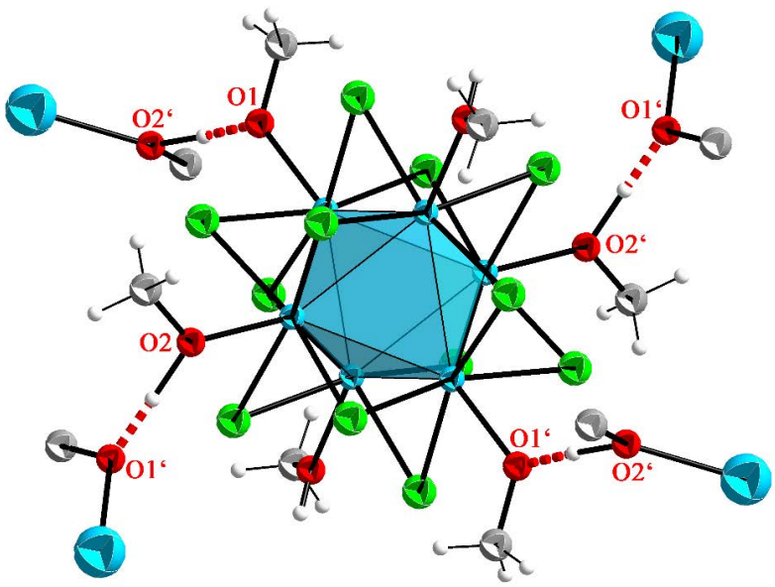


Abb. 555: 2D-Wasserstoffbrücken-Netzwerk zwischen den Cluster-Einheiten in $[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2] \cdot DABCO$ (**95**)

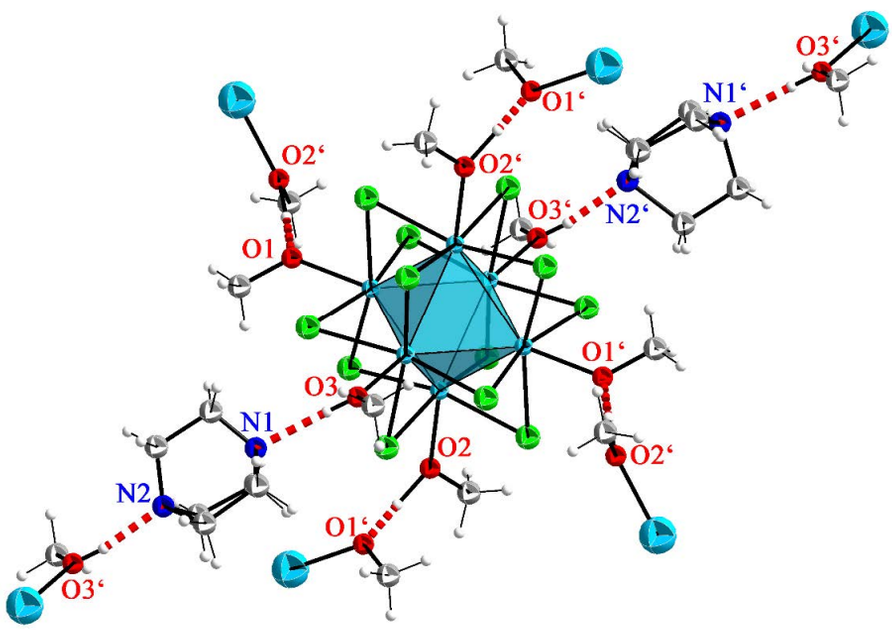


Abb. 556: Dreidimensionales Wasserstoffbrücken-Netzwerk zwischen den Cluster-Einheiten und dem co-kristallinen DABCO-Molekülen in $[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2] \cdot DABCO$ (**95**)

5.5.60 $[Nb_6Cl_{12}(HTz)_6]Cl_2$ (97)

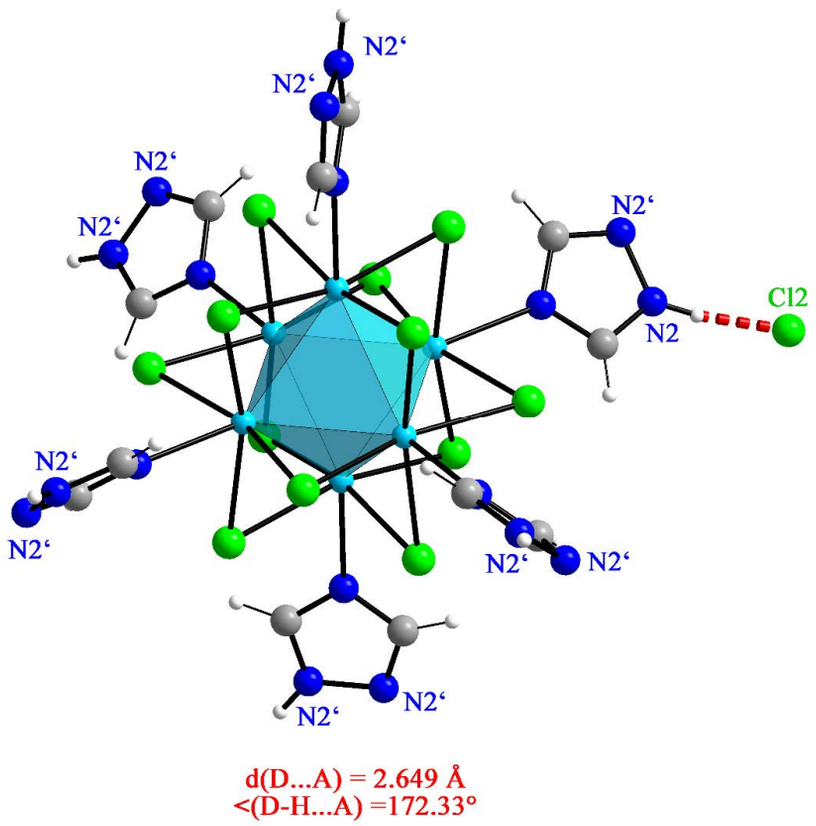


Abb. 557: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HTz)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HTz)_6]Cl_2$ (**97**)

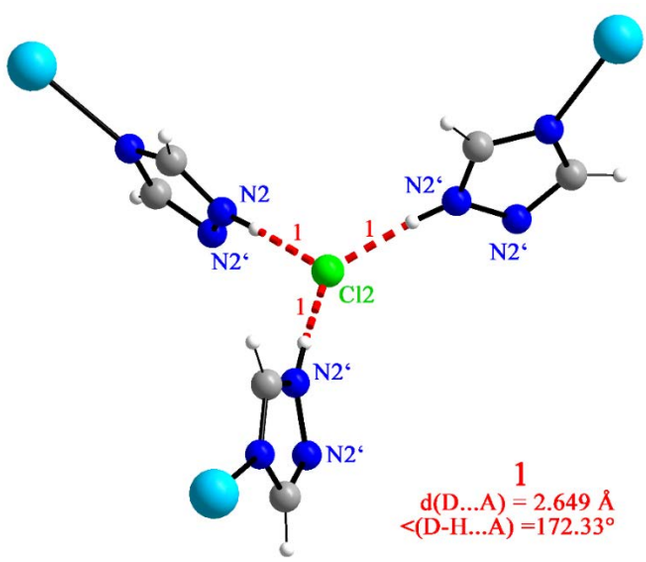


Abb. 558: Wasserstoffbrücken-Umgebung des Cl-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HTz)_6]Cl_2$ (**97**)

5.5.61 $[Nb_6Cl_{12}(2\text{-Me-Im})_6]Cl_2 \cdot 2$ 2-Me-Im (98)

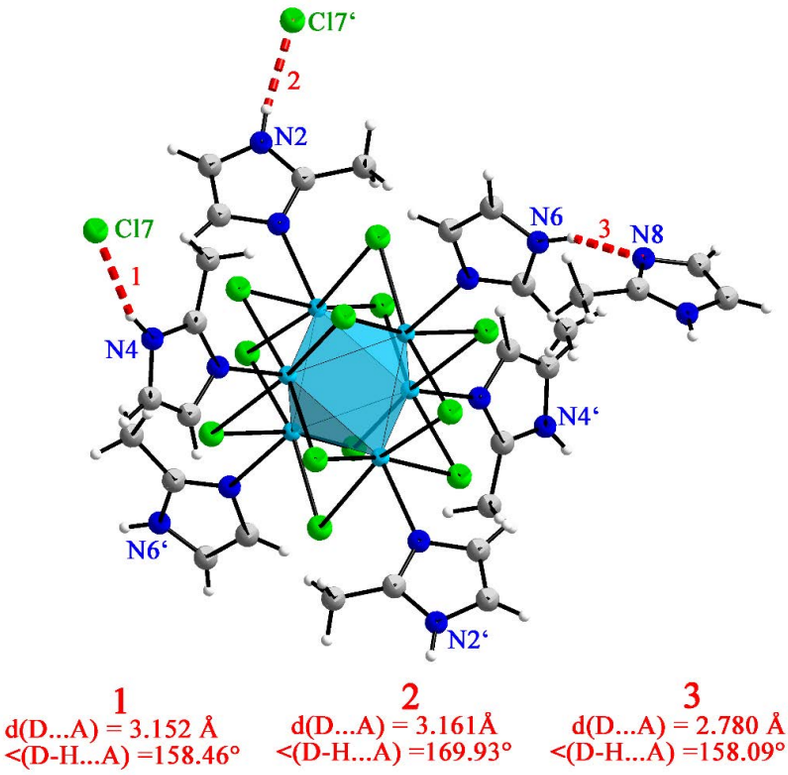


Abb. 559: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(2\text{-Me-Im})_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(2\text{-Me-Im})_6]Cl_2$ (**98**)

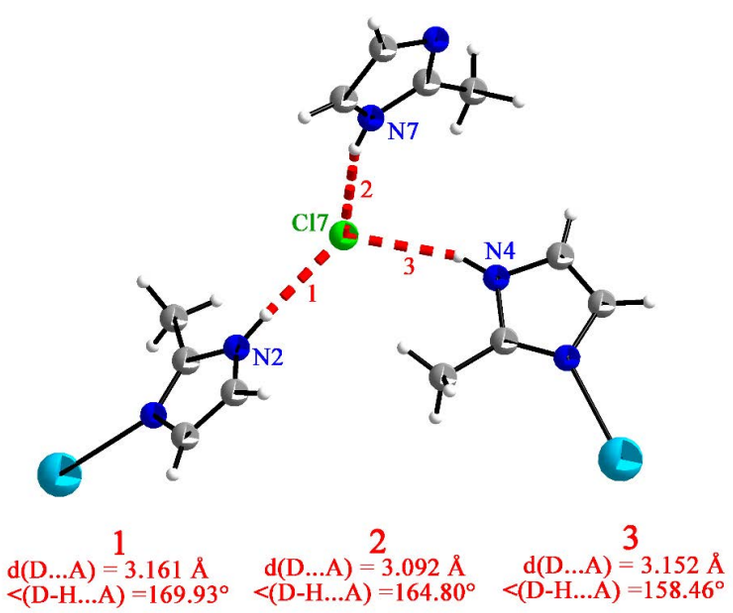


Abb. 560: Wasserstoffbrücken-Umgebung des Cl-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(2\text{-Me-Im})_6]Cl_2$ (**98**)

5.5.62 $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6]Cl_2 \cdot 2\ EtOH$ (99)

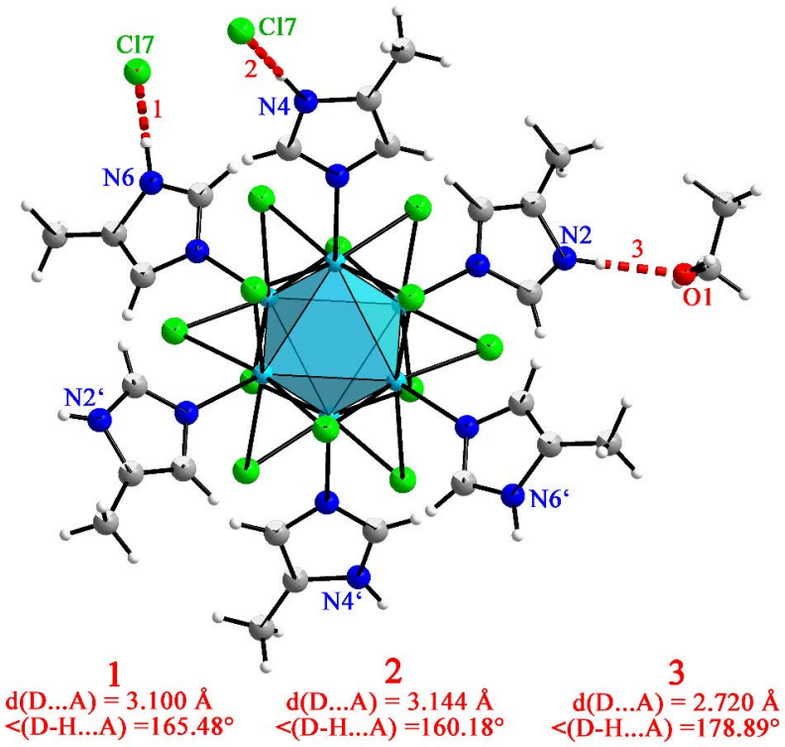


Abb. 561: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6]Cl_2 \cdot 2\ EtOH$ (**99**)

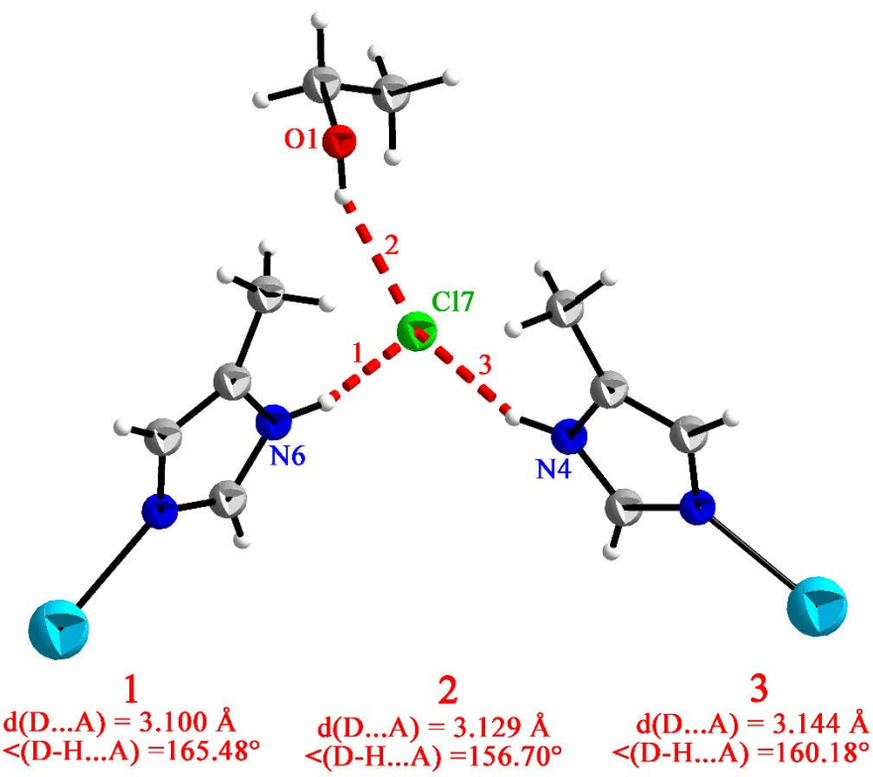


Abb. 562: Wasserstoffbrücken-Umgebung des Cl-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6]Cl_2 \cdot 2\ EtOH$ (**99**)

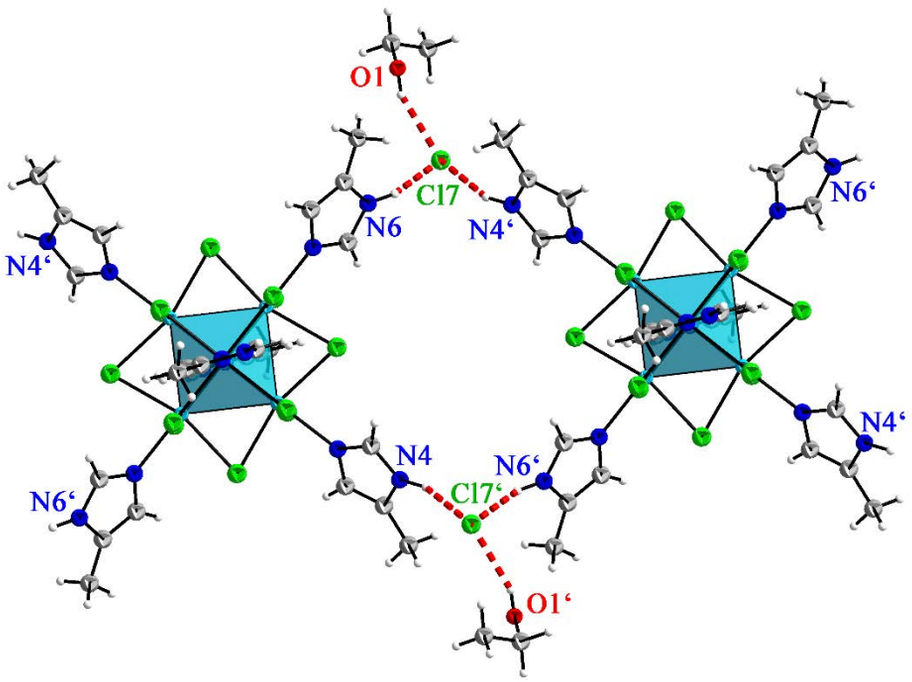


Abb. 563: Wasserstoffbrücken-Ketten in $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6]Cl_2 \cdot 2$ EtOH (**99**)

5.5.63 $[Nb_6Cl_{12}(HBIm)_6]Cl_2 \cdot 4$ EtOH $\cdot$ 2 HBIm (100)

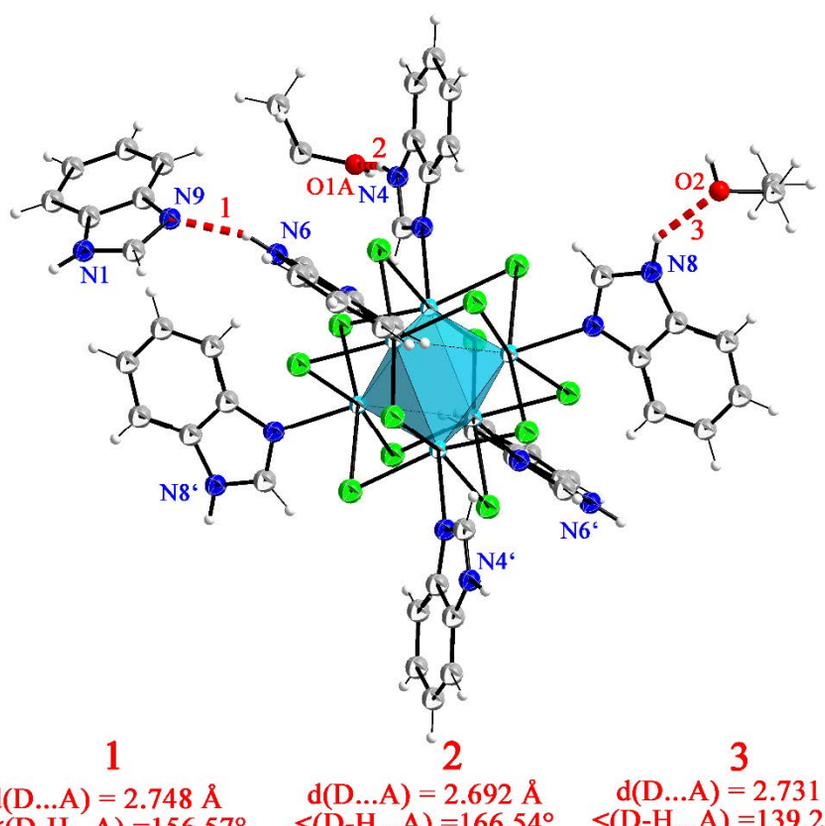


Abb. 564: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HBIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HBIm)_6]Cl_2 \cdot 4$ EtOH $\cdot$ 2 HBIm (100)

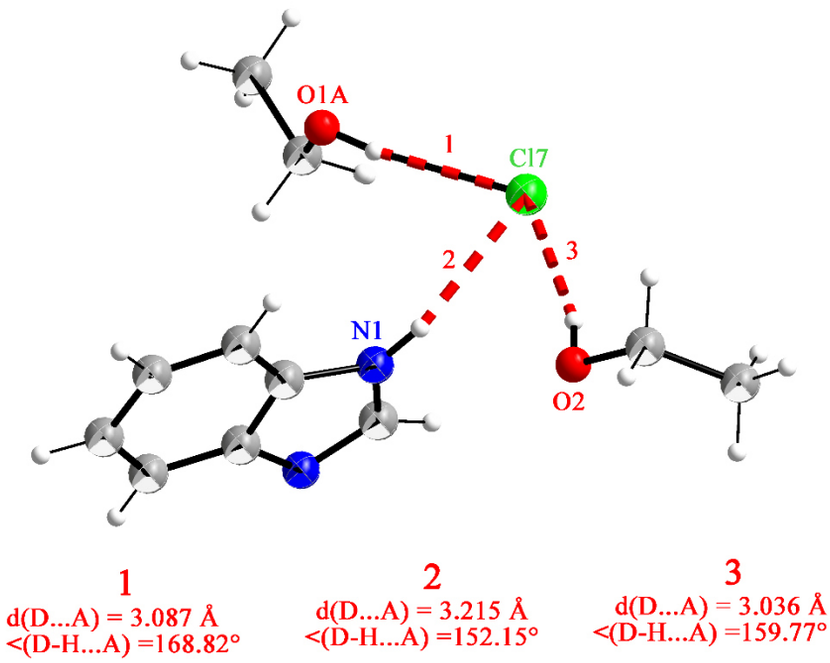


Abb. 565: Wasserstoffbrücken-Umgebung des Cl-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HBIm)_6]Cl_2 \cdot 4\ EtOH \cdot 2\ HBIm$ (**100**)

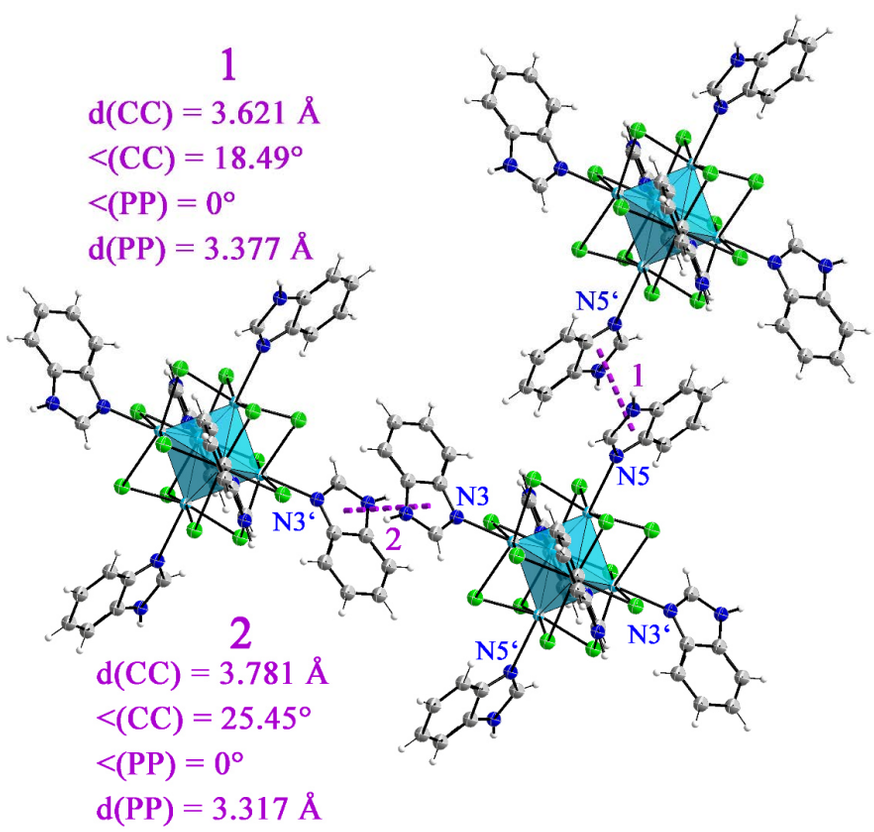


Abb. 566: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{12}(HBIm)_6]Cl_2 \cdot 4\ EtOH \cdot 2\ HBIm$ (**100**)

5.5.64 $[Nb_6Cl_{12}(1\text{-Ad-Im})_6]Cl_2$ (101)

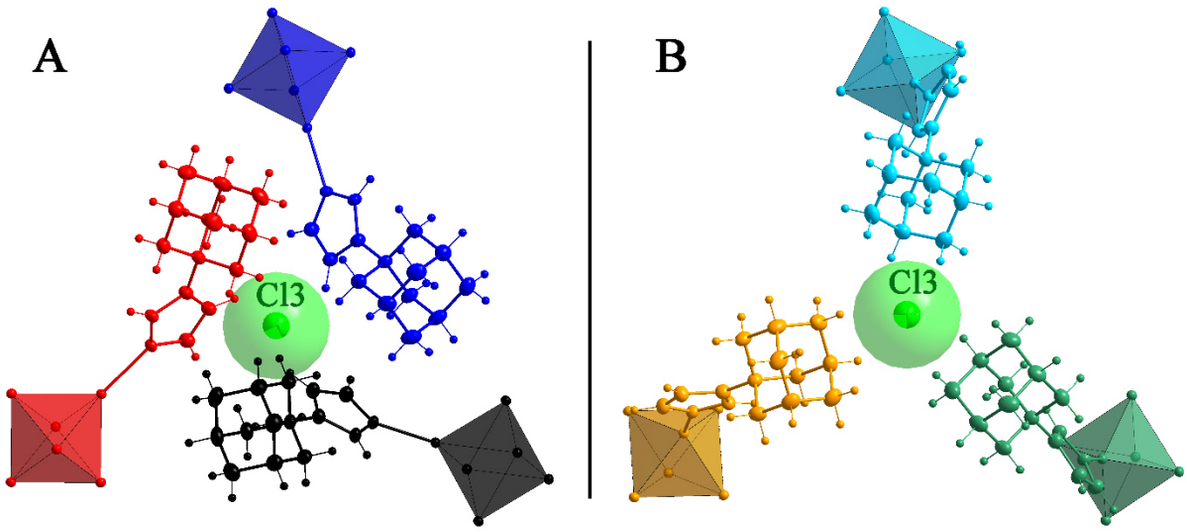


Abb. 567: **A**: Begrenzung des Chlorids durch drei Imidazol-Gruppen und **B**: Begrenzung des Chlorids durch drei Adamantyl-Gruppen in $[Nb_6Cl_{12}(1\text{-Ad-Im})_6]Cl_2$ (**101**)

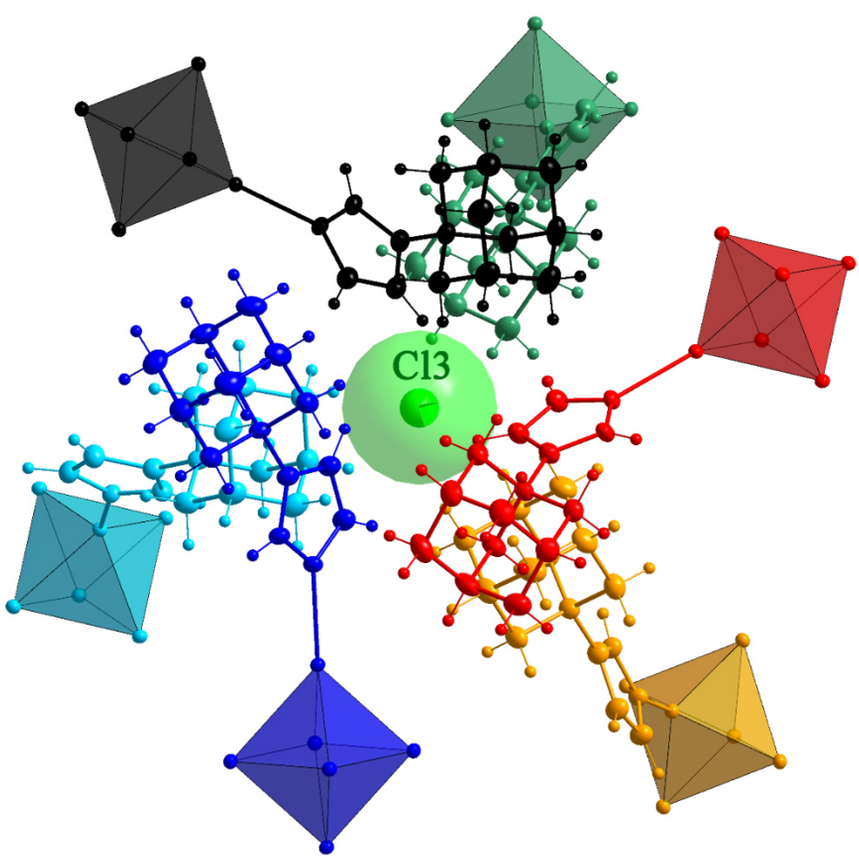


Abb. 568: Fixierung des Chlorids in einem Hohlraum, gebildet durch sechs unterschiedliche Ad-Im-Gruppen in **101**

5.5.65 $[Nb_6Cl_{13}(HIm)_5]Cl \cdot HIm \cdot 0.94\ MeCN$ (102)

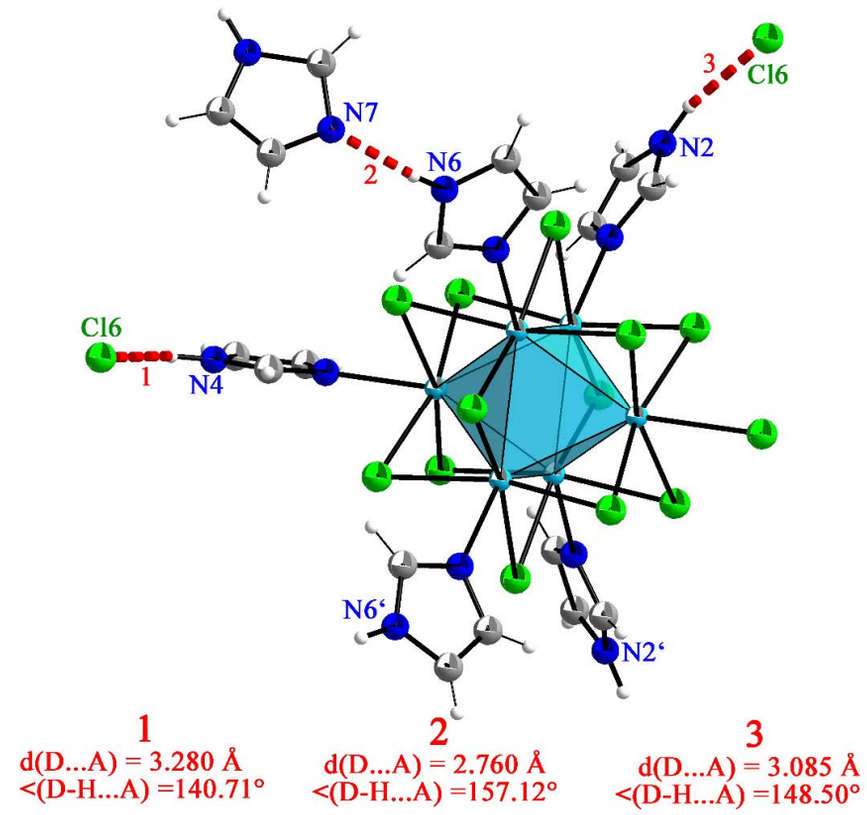


Abb. 569: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{13}(HIm)_5]^+$-Kations in $[Nb_6Cl_{13}(HIm)_5]Cl$ (**102**)

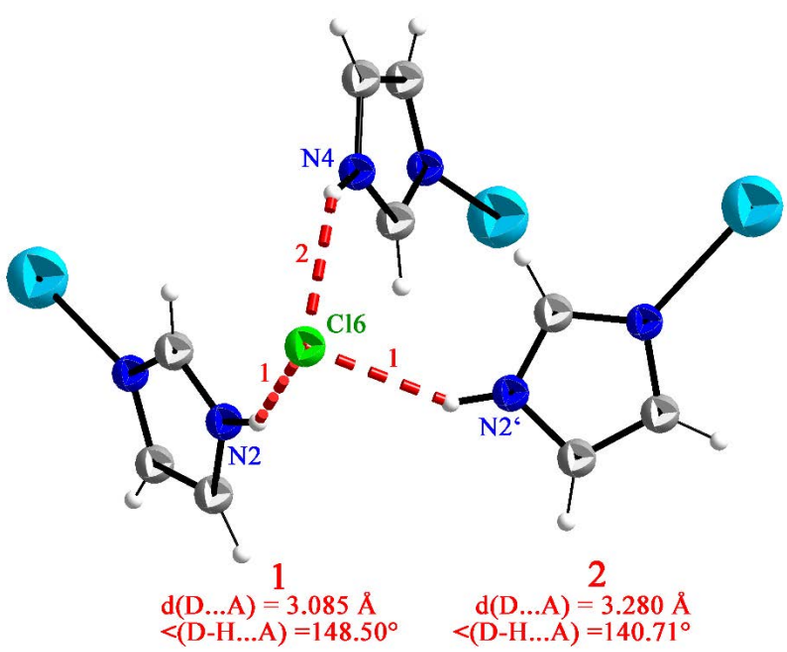


Abb. 570: Wasserstoffbrücken-Umgebung des Cl-Anions in $[Nb_6Cl_{13}(HIm)_5]Cl$ (**102**)

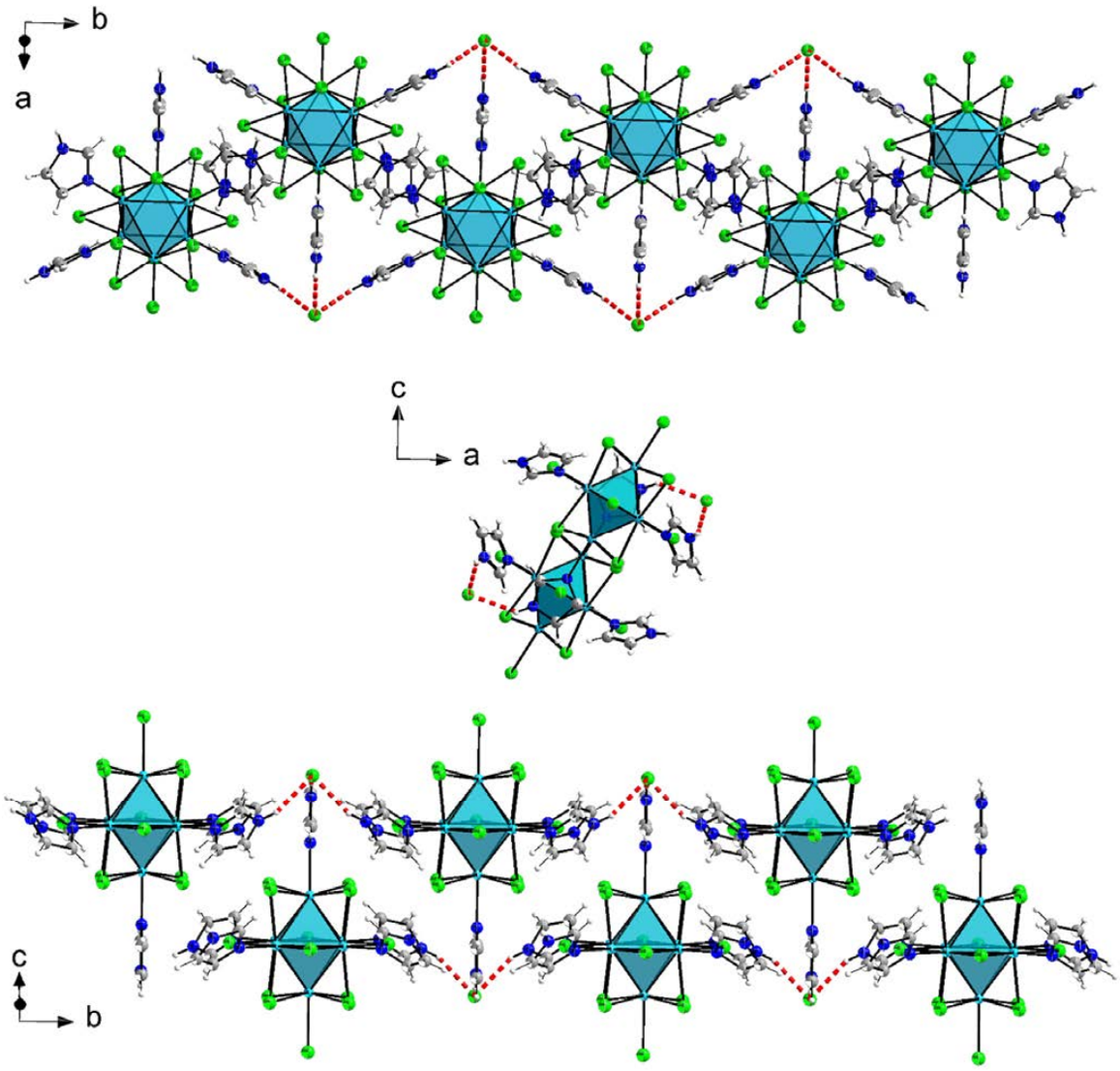


Abb. 571: Wasserstoffbrücken-Ketten in $[Nb_6Cl_{13}(HIm)_5]Cl$ (**102**)

5.5.66 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HPO_4) \cdot 2\ HIm \cdot 3\ MeOH$ (103)

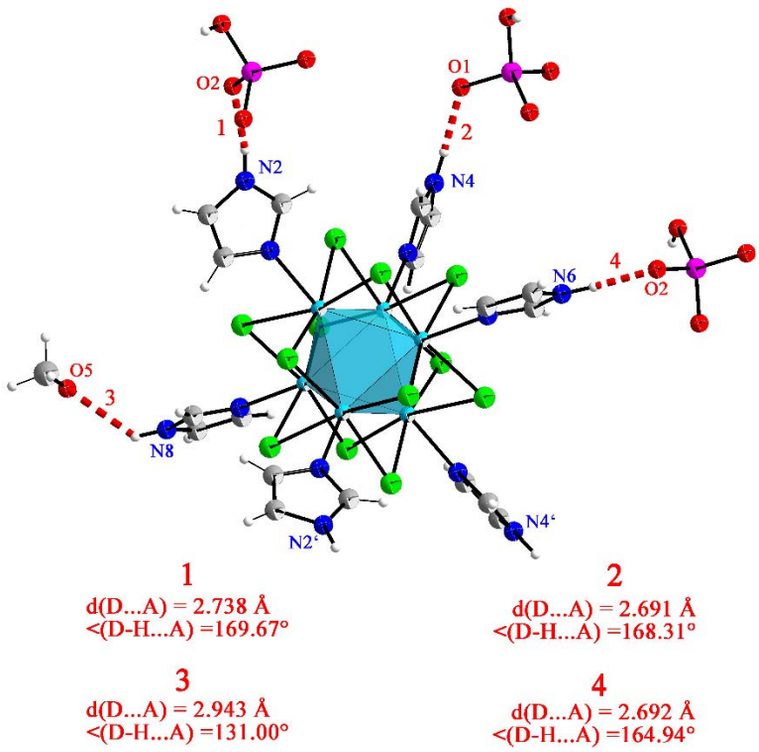


Abb. 572: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HPO_4)$ (**103**)

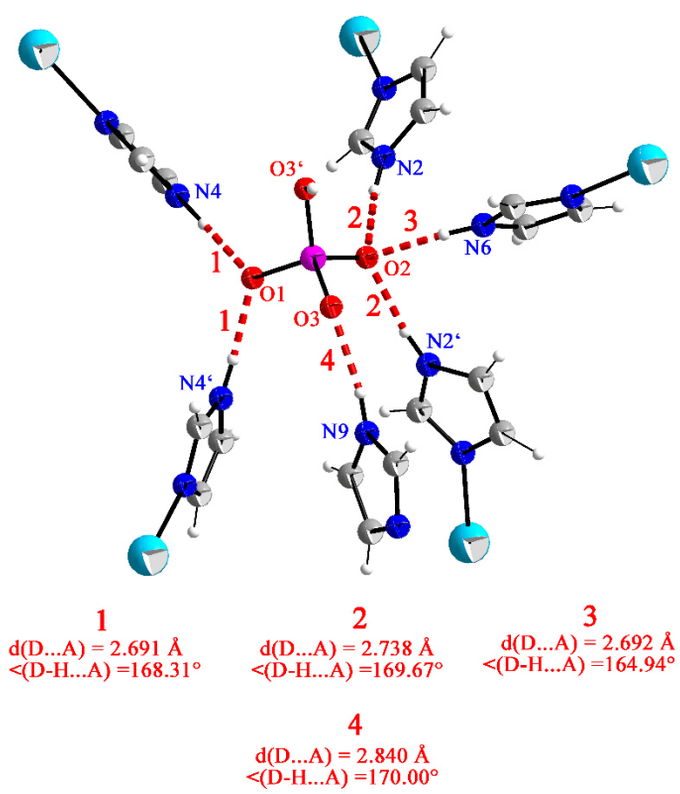


Abb. 573: Wasserstoffbrücken-Umgebung des HPO_4-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HPO_4)$ (**103**)

5.5.67 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HAsO_4) \cdot 1.5\ HIm \cdot 2.32\ MeOH$ (104)

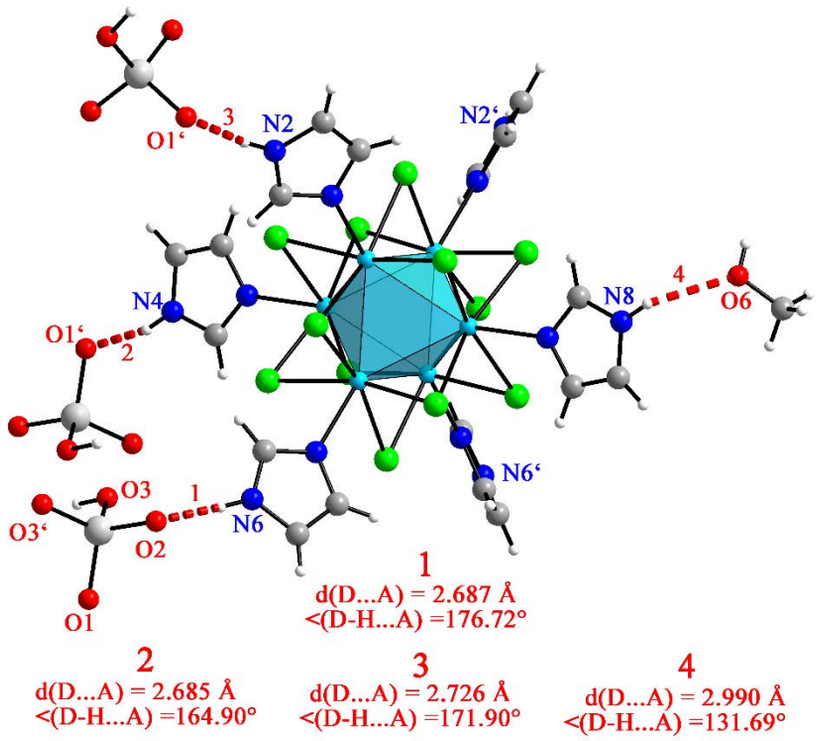


Abb. 574: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HAsO_4)$ (**104**)

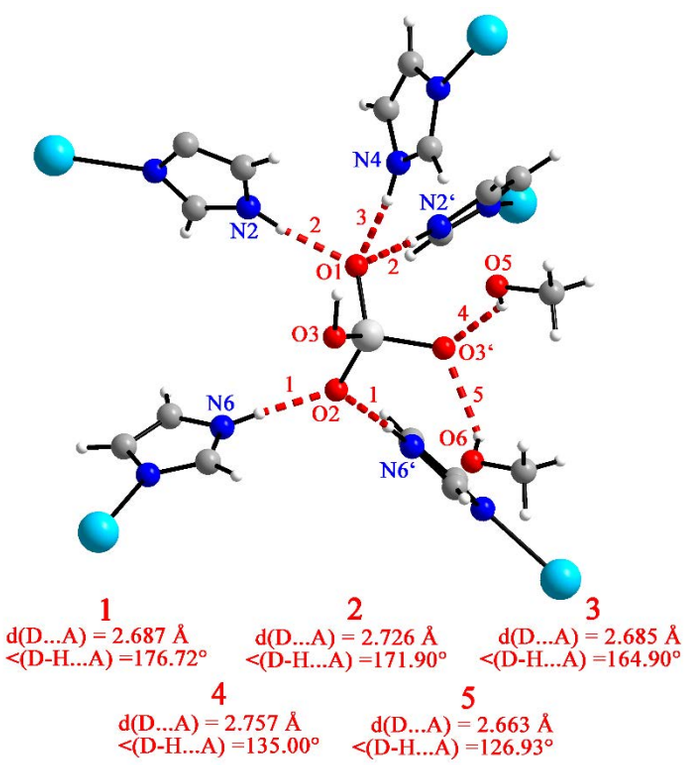
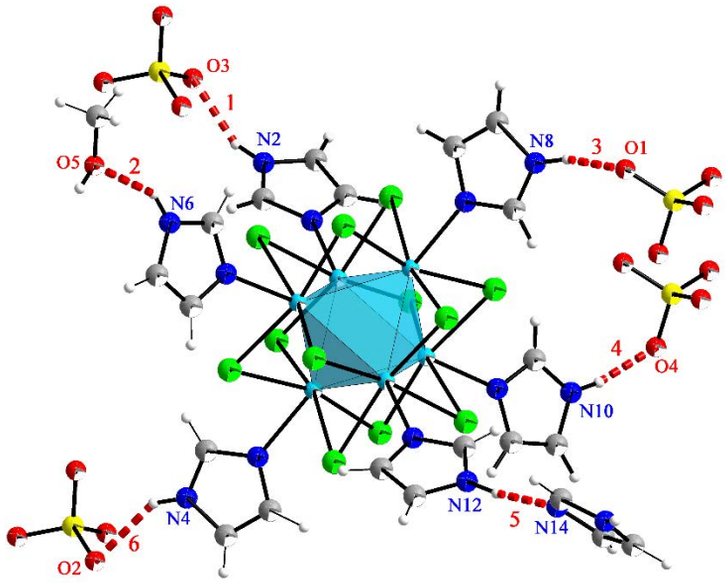


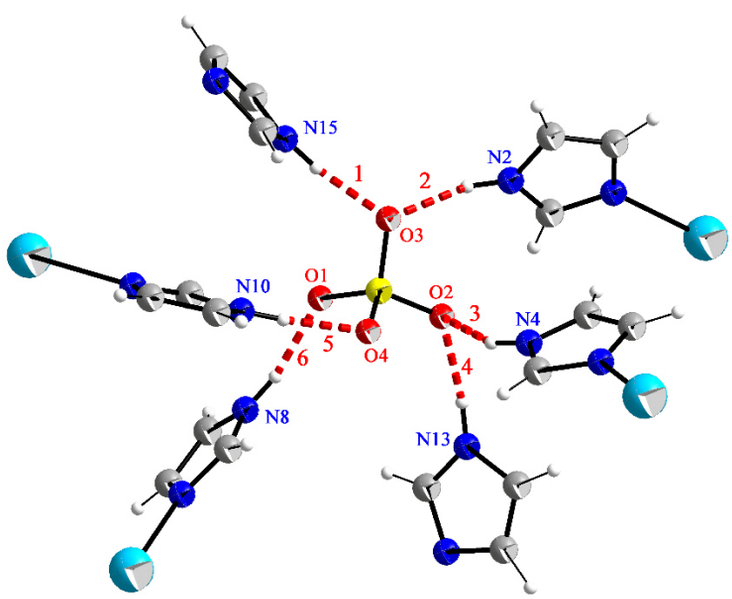
Abb. 575: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $(HAsO_4)^{2-}$-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HAsO_4)$ (**104**)

5.5.68 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](SO_4) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (106)



1	2	3
d(D...A) = 2.756 Å <(D-H...A) =153.76°	d(D...A) = 2.755 Å <(D-H...A) =146.53°	d(D...A) = 2.699 Å <(D-H...A) =161.09°
4	**5**	**6**
d(D...A) = 2.760 Å <(D-H...A) =169.25°	d(D...A) = 2.748 Å <(D-H...A) =168.31°	d(D...A) = 2.936 Å <(D-H...A) =146.76°

Abb. 576: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](SO_4) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (**106**)



1	2	3
d(D...A) = 2.769 Å <(D-H...A) =170.33°	d(D...A) = 2.756 Å <(D-H...A) =153.76°	d(D...A) = 2.936 Å <(D-H...A) =146.76°
4	**5**	**6**
d(D...A) = 2.709 Å <(D-H...A) =164.29°	d(D...A) = 2.760 Å <(D-H...A) =169.25°	d(D...A) = 2.699 Å <(D-H...A) =161.09°

Abb. 577: Wasserstoffbrücken-Umgebung des SO_4-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](SO_4) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (**106**)

5.5.69 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](S_2O_3) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (107)

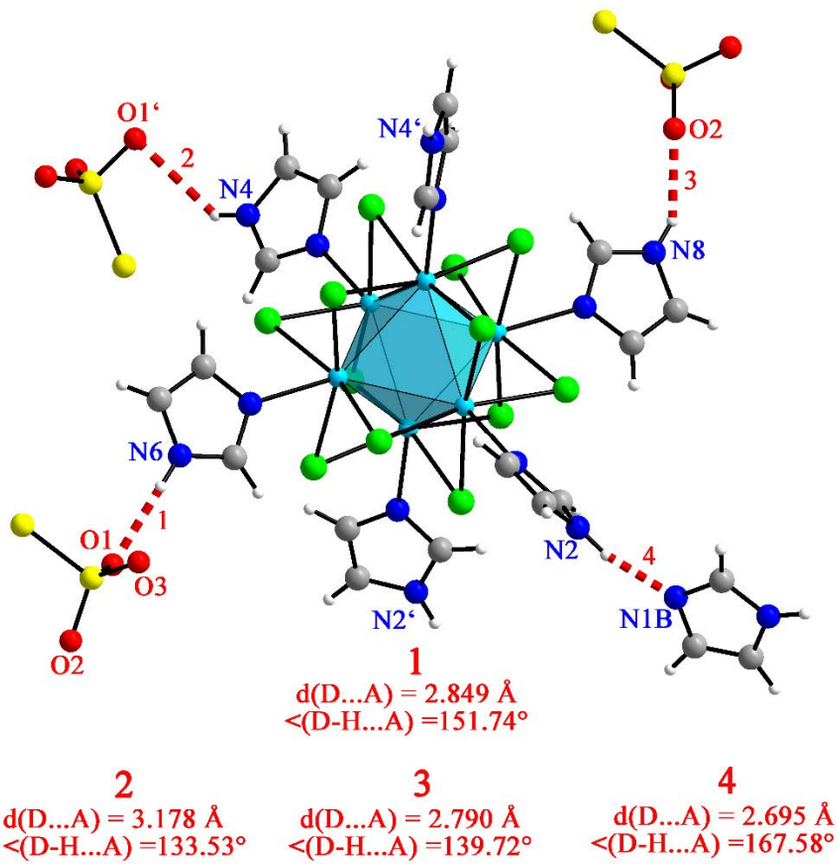


Abb. 578: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](S_2O_3) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (**107**)

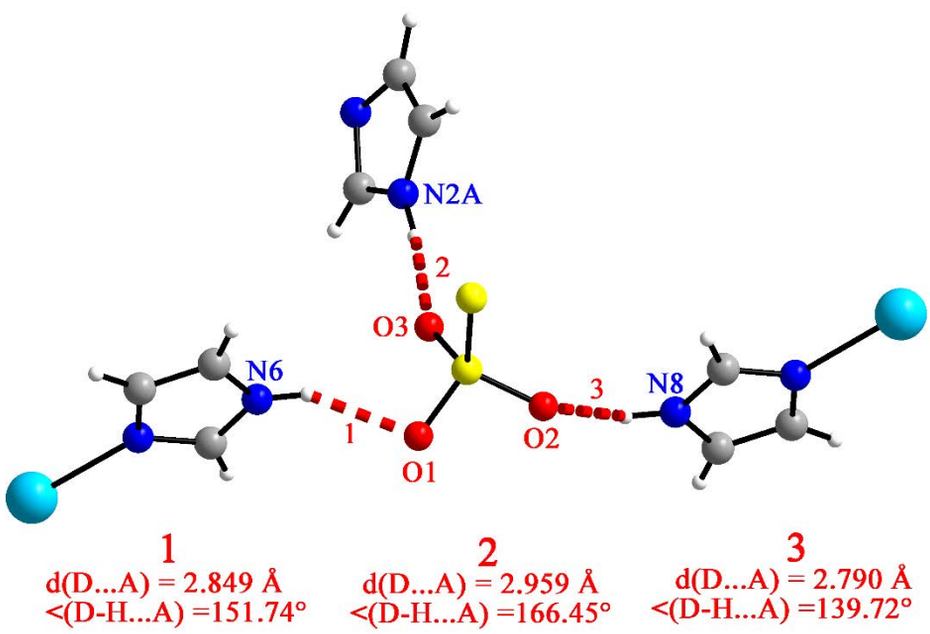


Abb. 579: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $(S_2O_3)^{2-}$-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](S_2O_3) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (**107**)

5.5.70 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Cr_3O_8(HIm)_4] \cdot HIm \cdot 2\ MeOH$ (108)

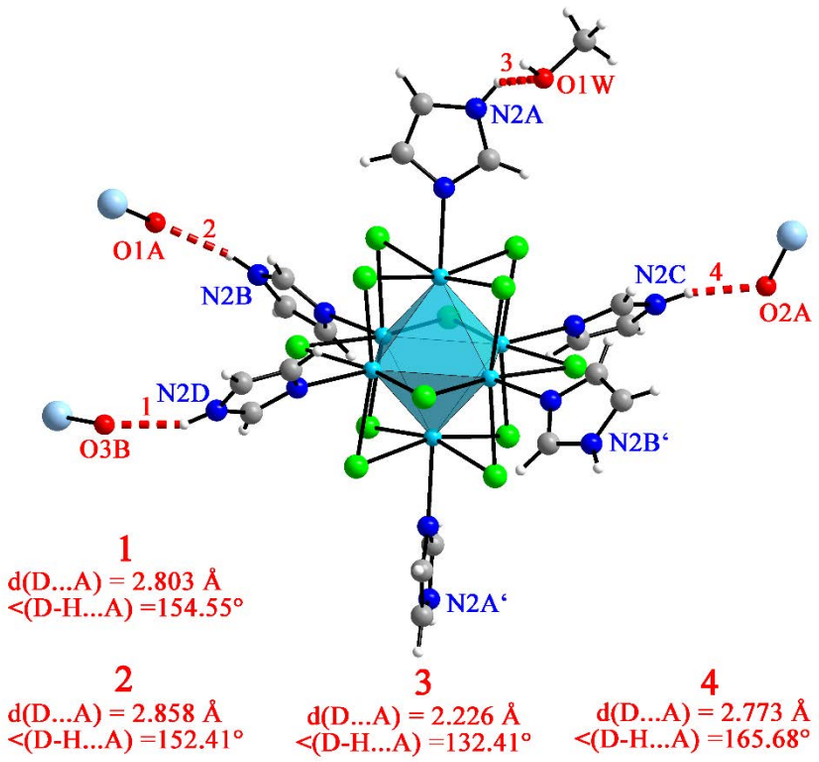


Abb. 580: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Cr_3O_8(HIm)_4]$ (**108**)

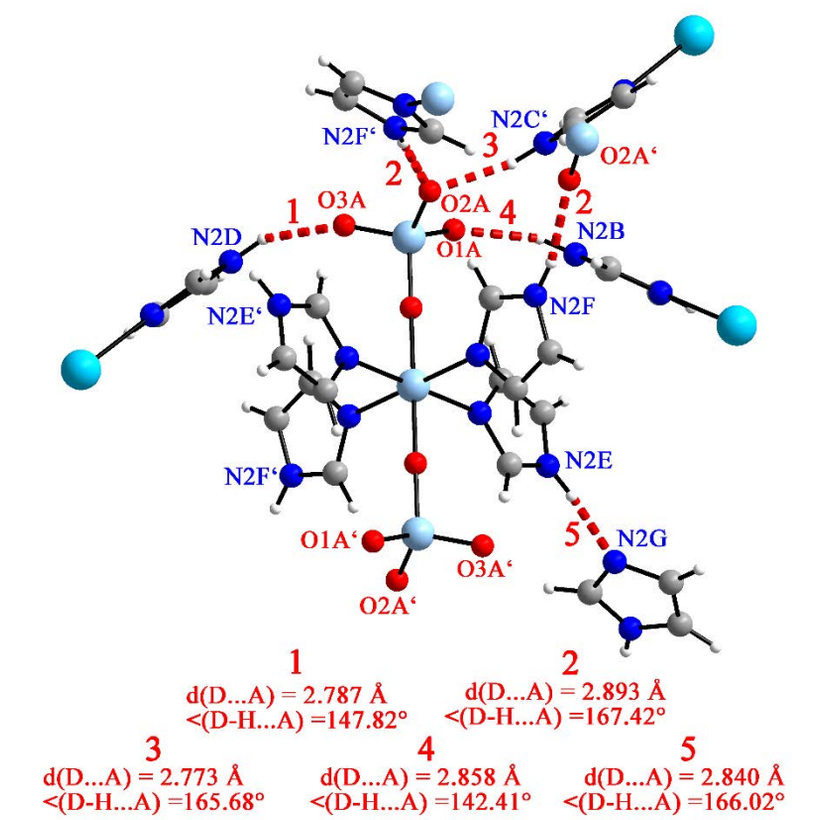


Abb. 581: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Cr_3O_8(HIm)_4]^{2-}$-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Cr_3O_8(HIm)_4]$ (**108**)

5.5.71 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_3[Nb_{10}O_{28}] \cdot 9.41\ HIm \cdot 0.59\ Pyr \cdot H_2O$ (109)

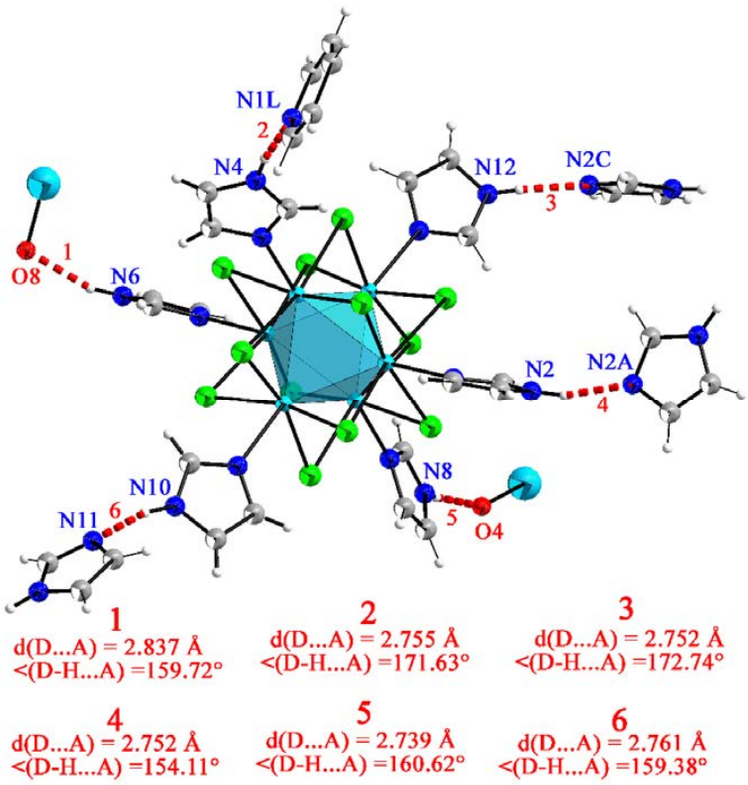


Abb. 582: Wasserstoffbrücken-Umgebung des ersten $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_3[Nb_{10}O_{28}] \cdot$ Solvens (**109**)

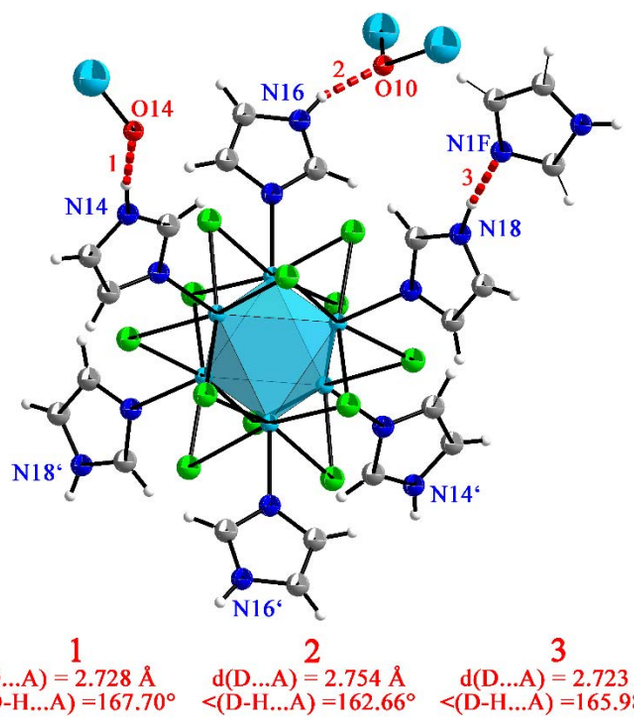
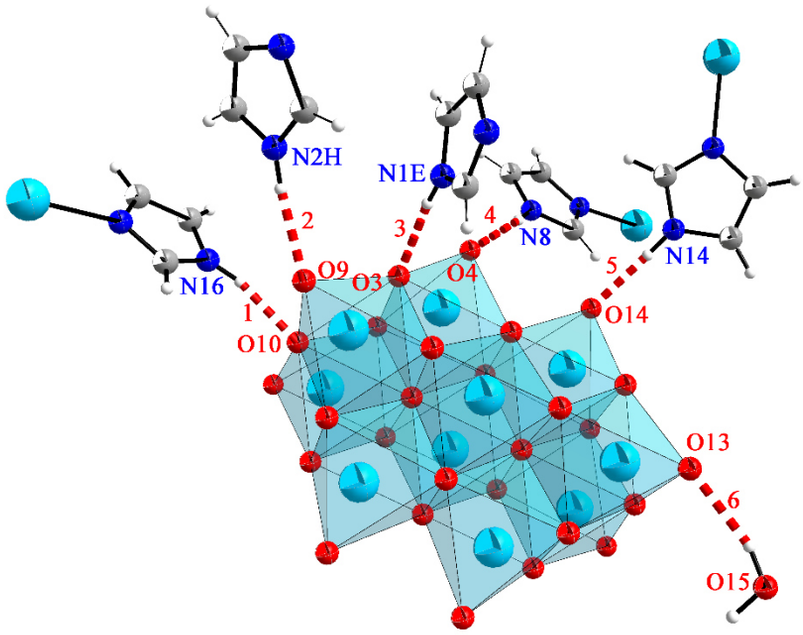


Abb. 583: Wasserstoffbrücken-Umgebung des zweiten $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_3[Nb_{10}O_{28}] \cdot$ Solvens (**109**)



1
d(D...A) = 2.754 Å
<(D-H...A) =162.66°

2
d(D...A) = 2.862 Å
<(D-H...A) =172.44°

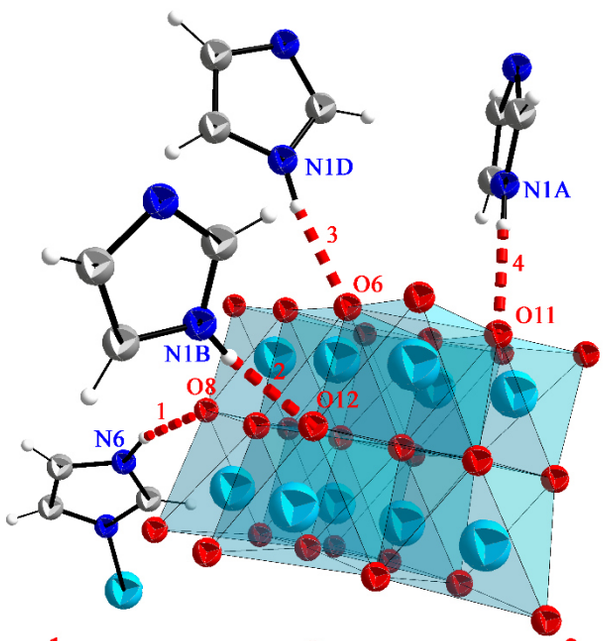
3
d(D...A) = 2.805 Å
<(D-H...A) =165.07°

4
d(D...A) = 2.739 Å
<(D-H...A) =160.62°

5
d(D...A) = 2.728 Å
<(D-H...A) =167.70°

6
d(D...A) = 2.879 Å
<(D-H...A) =163.60°

Abb. 584: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_{10}O_{28}]^{6-}$-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_3[Nb_{10}O_{28}]$ · Solvens (**109**) - Teil 1



1
d(D...A) = 2.837 Å
<(D-H...A) =159.72°

2
d(D...A) = 2.892 Å
<(D-H...A) =166.21°

3
d(D...A) = 2.860 Å
<(D-H...A) =168.04°

4
d(D...A) = 2.862 Å
<(D-H...A) =166.35°

Abb. 585: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_{10}O_{28}]$-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_3[Nb_{10}O_{28}]$ · Solvens (**109**) - Teil 2

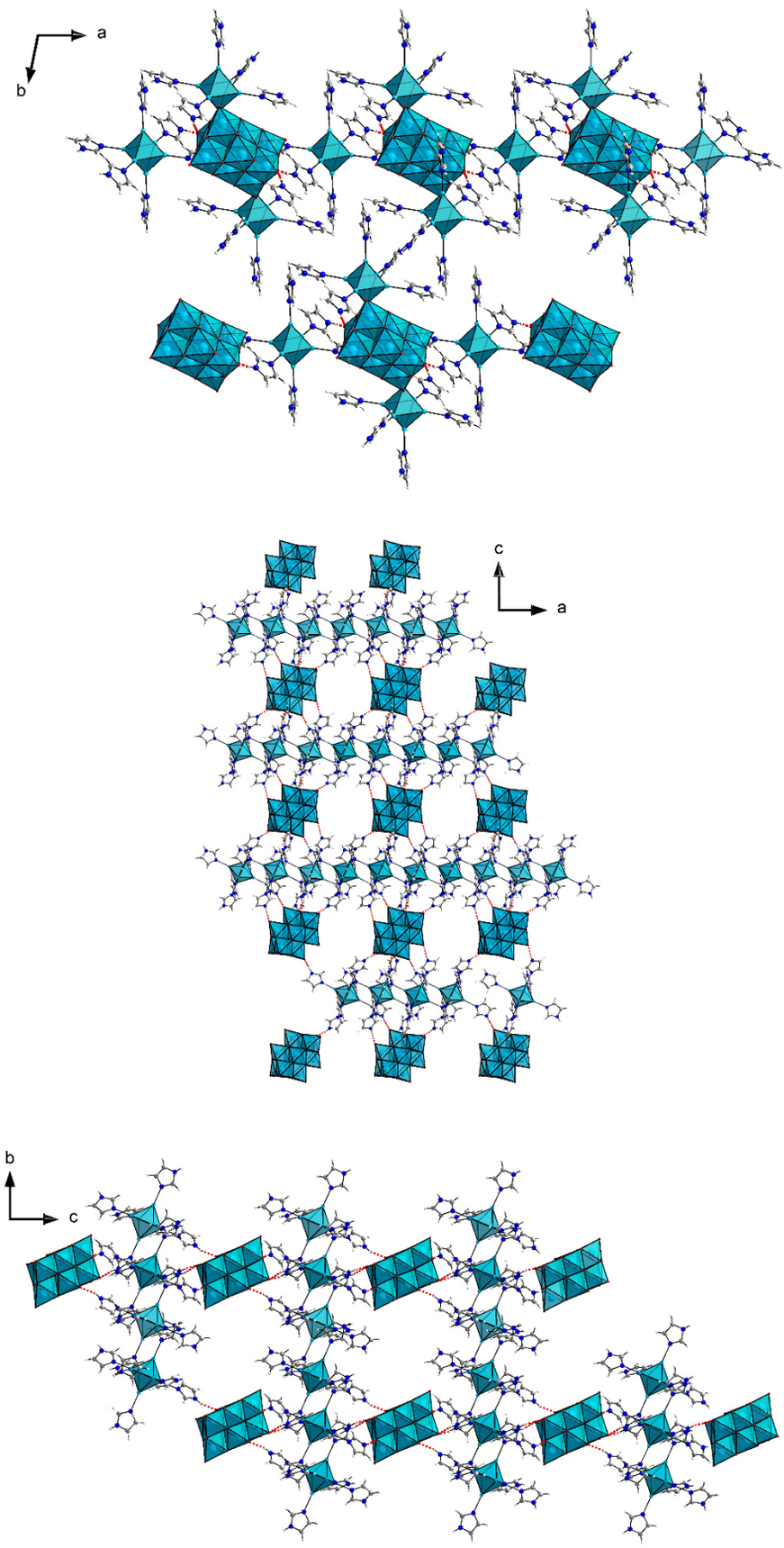


Abb. 586: Packungsbild des Wasserstoffbrücken-Netzwerks in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_3[Nb_{10}O_{28}]$ · Solvens (**109**). Innere Chlorido-Liganden der Niobcluster und co-kristalline Moleküle werden zur besseren Übersicht weggelassen.

5.5.72 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 4.84\ HIm$ (110a)

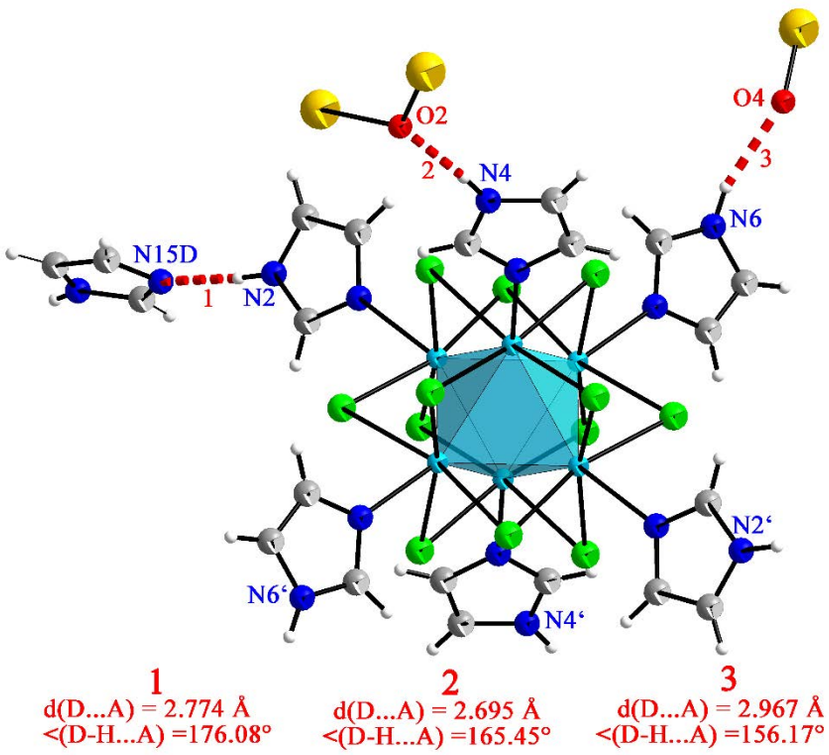


Abb. 587: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 4.84$ HIm - Nadeln (**110a**)

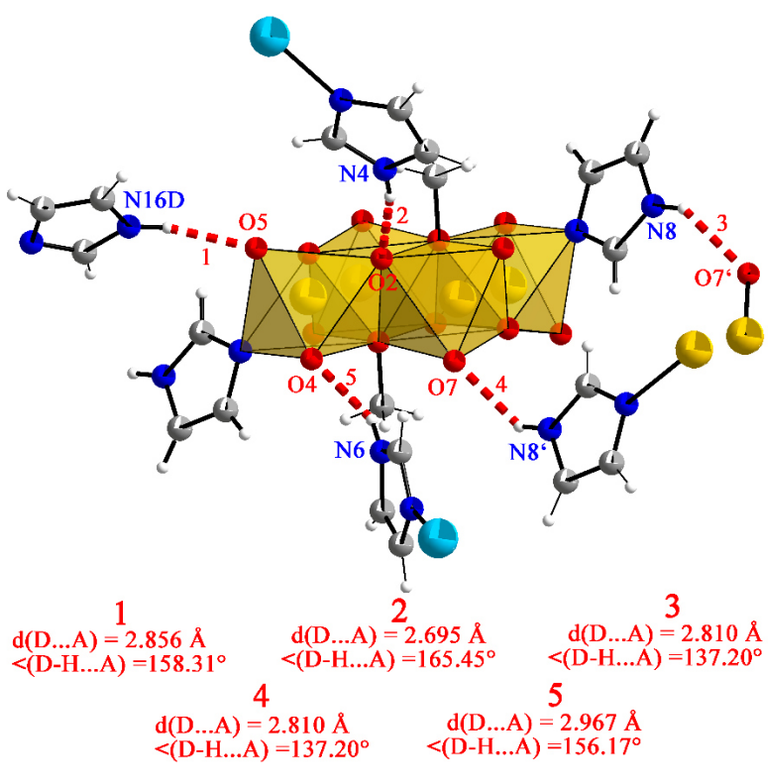


Abb. 588: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2]^{2-}$-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 4.84$ HIm - Nadeln (**110a**)

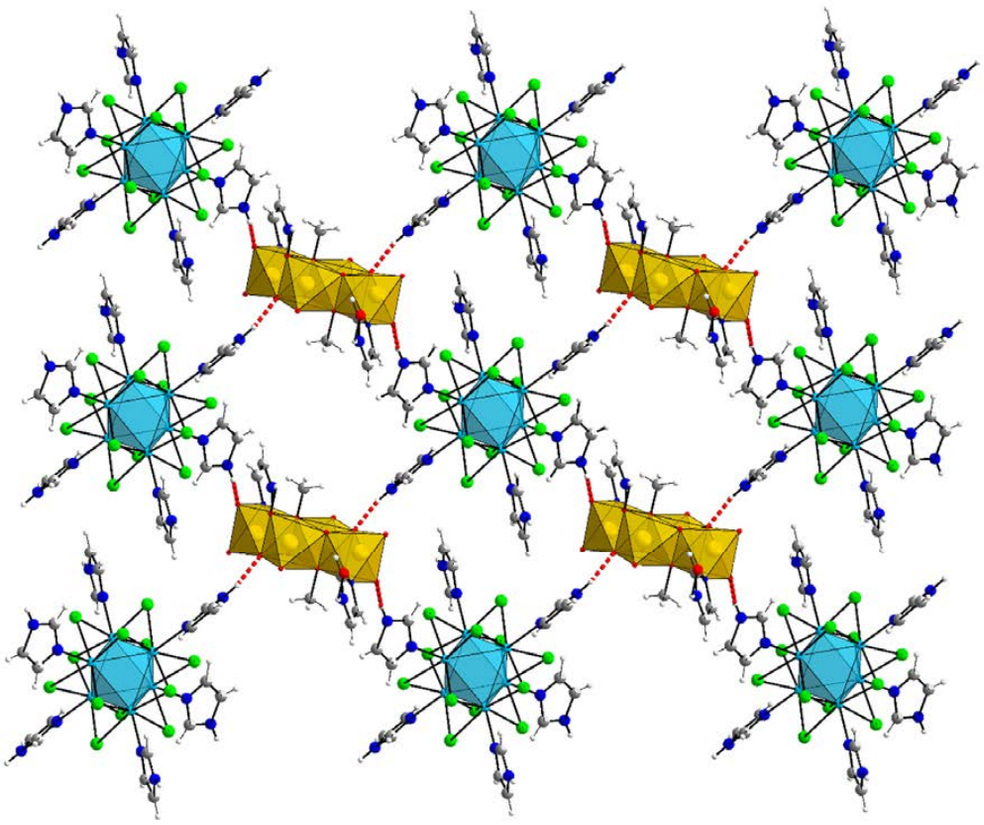


Abb. 589: Zweidimensionales Wasserstoffbrücken-Netzwerk in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 4.84$ HIm - Nadeln (**110a**)

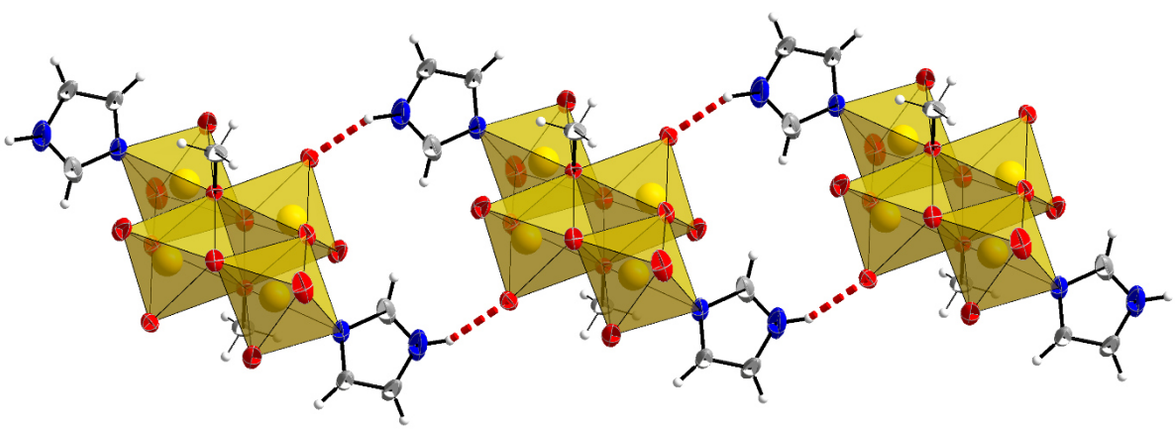


Abb. 590: Wasserstoffbrücken-Ketten aus $[Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2]$-Anionen in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 4.84$ HIm - Nadeln (**110a**)

5.5.73 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 2\ MeOH$ (110b)

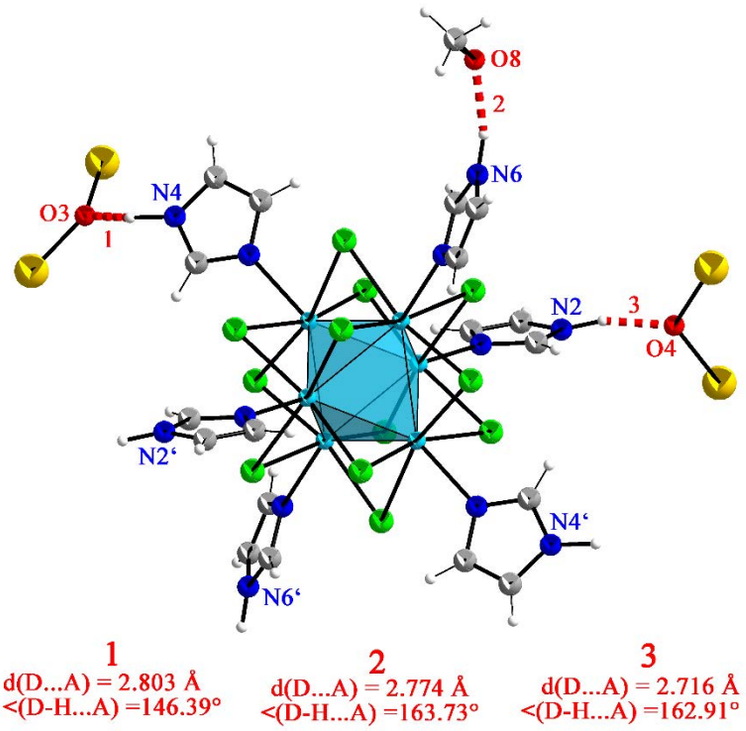


Abb. 591: H-Brücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 2\ MeOH$ (**110b**)

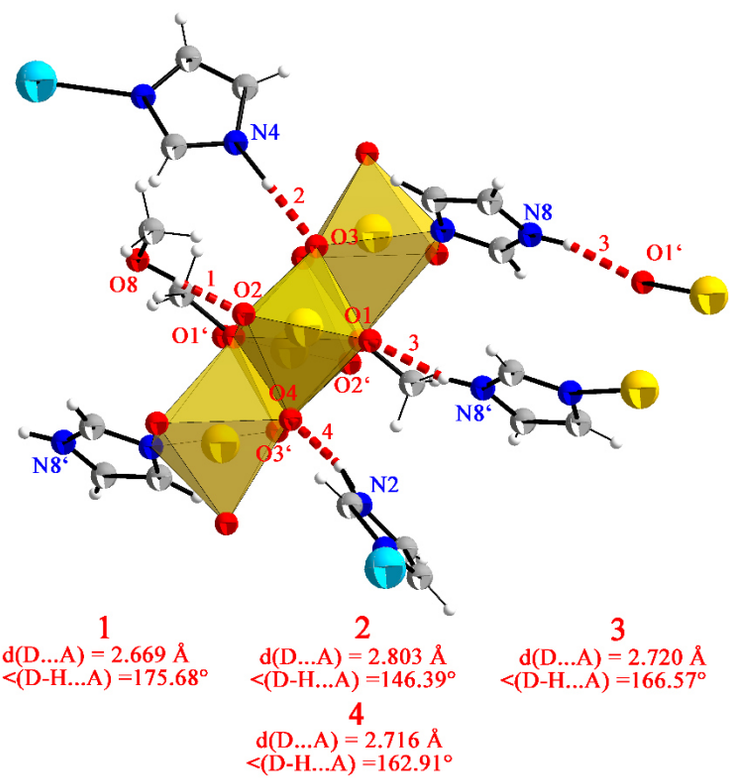


Abb. 592: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2]^{2+}$-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 2\ MeOH$ (**110b**)

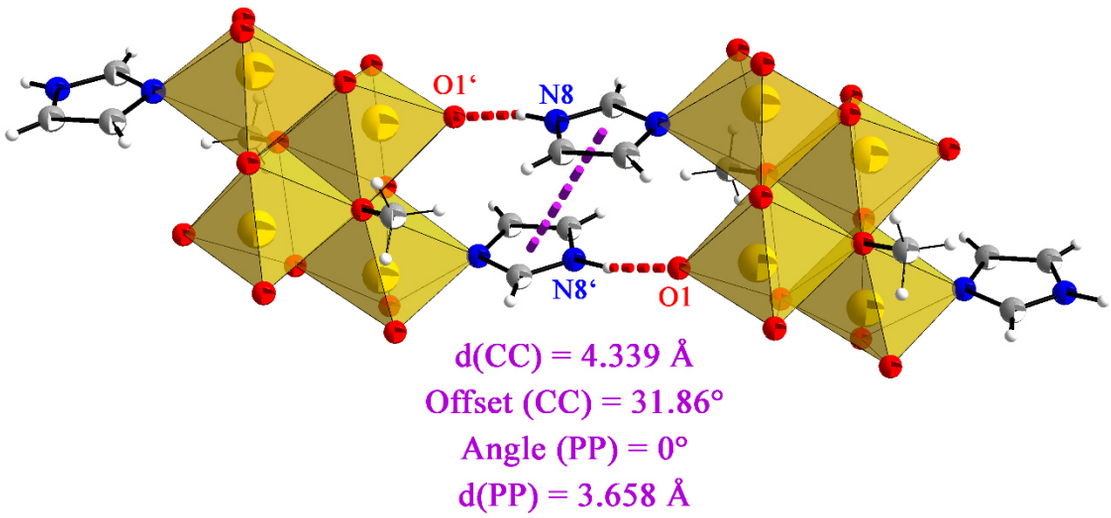


Abb. 593: π-π-Stapelwechselwirkungen zwischen den $[Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2]^{2+}$-Anionen in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 2$ MeOH (**110b**)

5.5.74 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2[W_4O_{12}(OMe)_4] \cdot 8\ HIm$ (111)

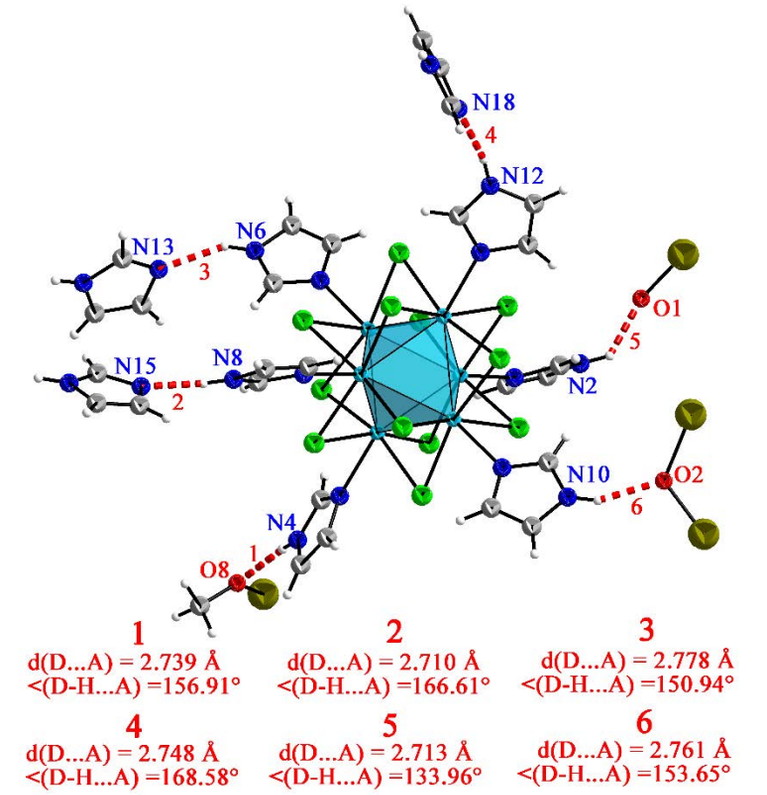


Abb. 594: H-Brücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2[W_4O_{12}(OMe)_4] \cdot 16\ HIm$ (**111**)

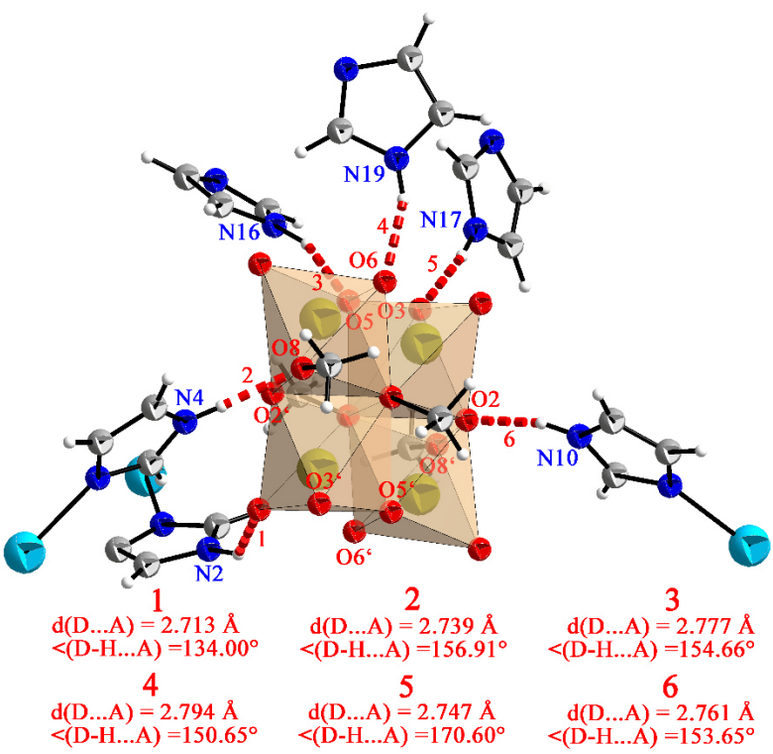


Abb. 595: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[W_4O_{12}(OMe)_4]$-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2[W_4O_{12}(OMe)_4] \cdot 16\ HIm$ (**111**)

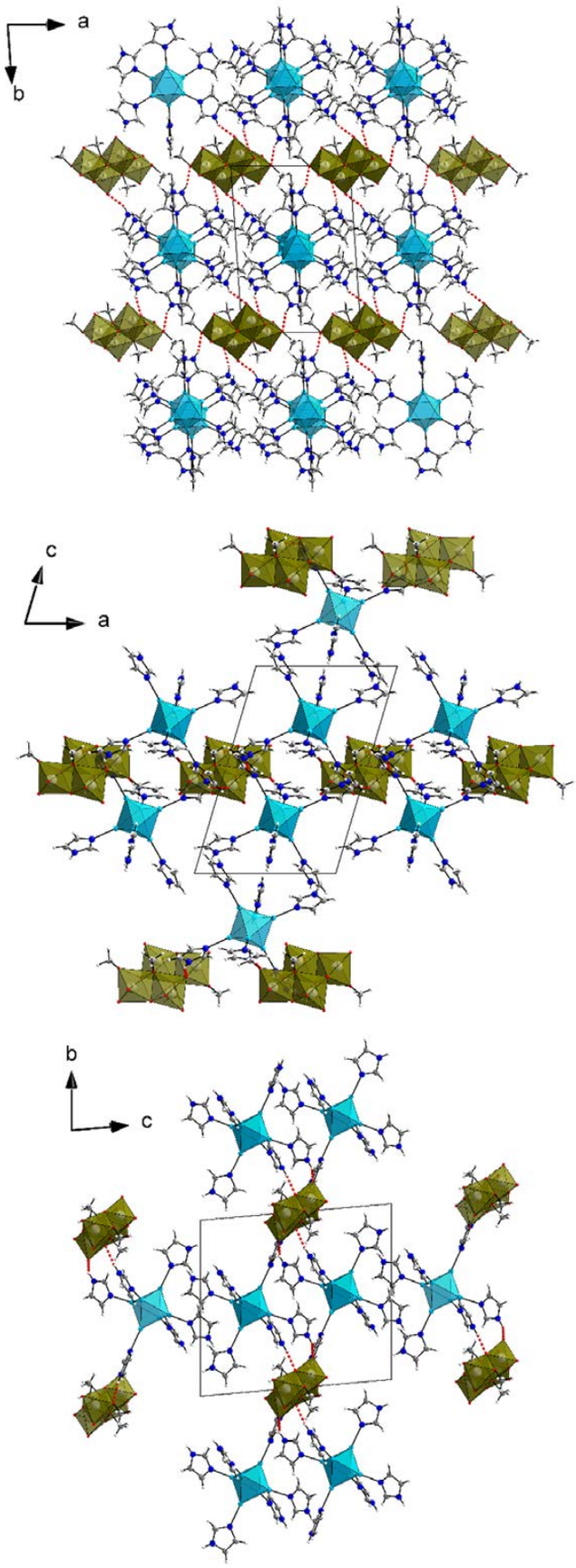


Abb. 596: Packungsbild des Wasserstoffbrücken-Netzwerks in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_3[Nb_{10}O_{28}]$ · Solvens (**111**)

5.5.75 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Cl)(OAc) \cdot 2\ MeOH$ (112)

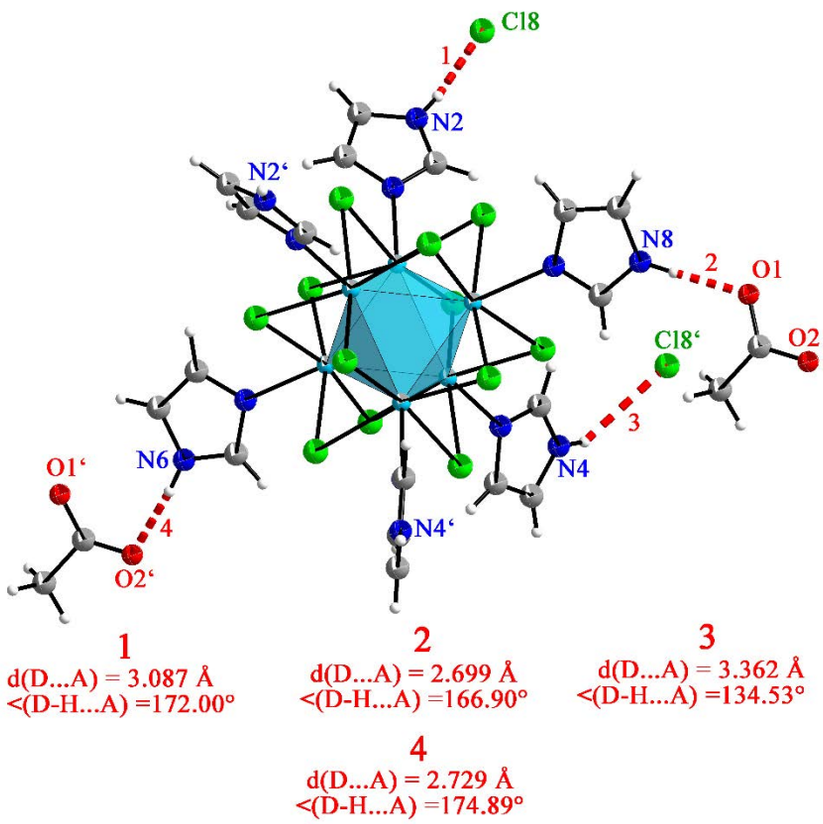


Abb. 597: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Cl)(OAc) \cdot 2\ MeOH$ (**112**)

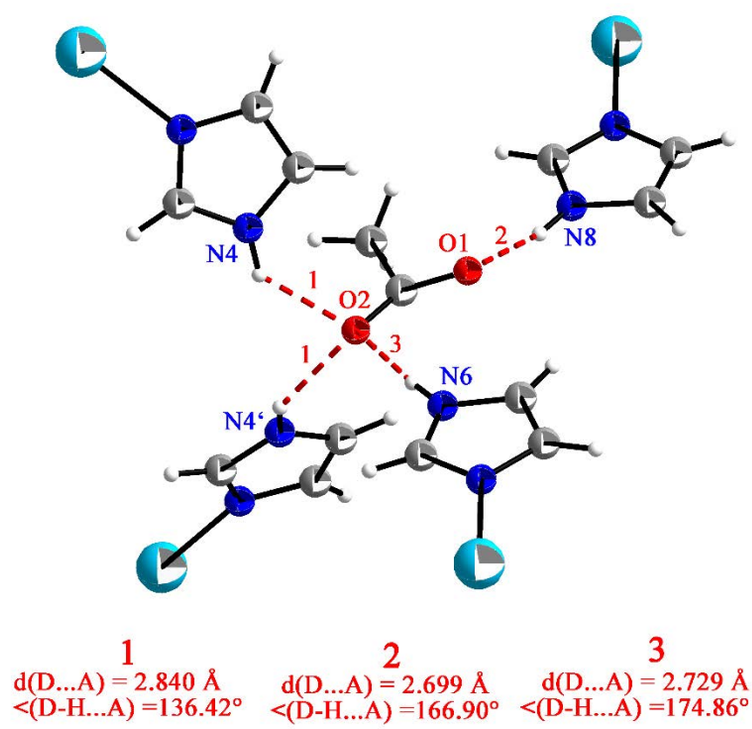


Abb. 598: Wasserstoffbrücken-Umgebung des OAc^--Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Cl)(OAc) \cdot 2\ MeOH$ (**112**)

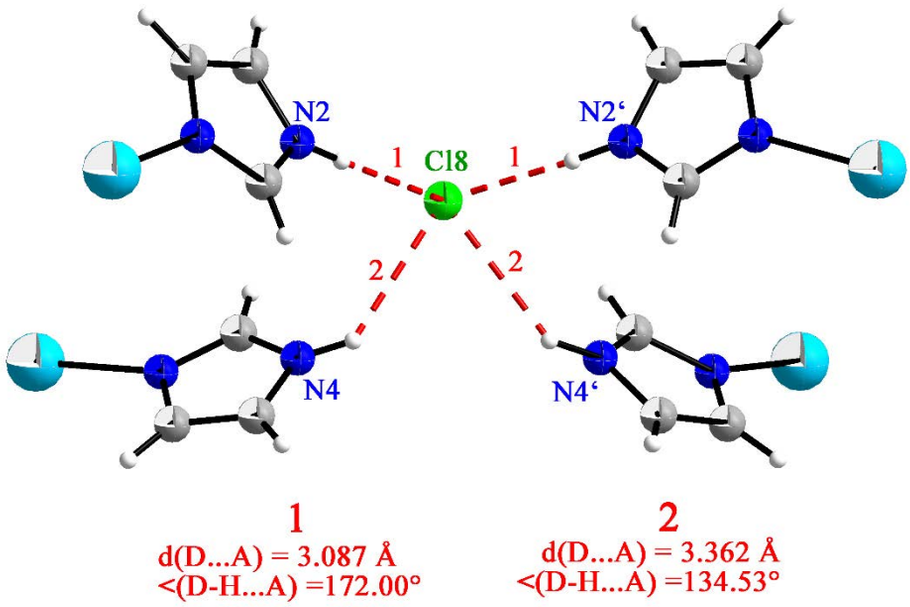


Abb. 599: Wasserstoffbrücken-Umgebung des Cl^--Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Cl)(OAc) \cdot 2\ MeOH$ (**112**)

5.5.76 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot 3\ MeOH$ (113)

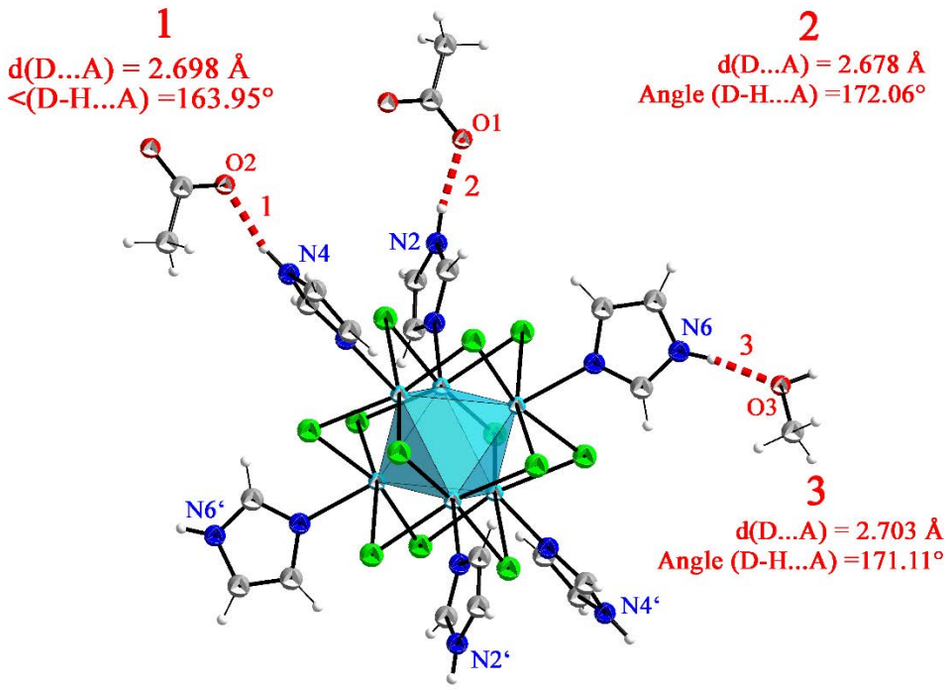


Abb. 600: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot 3$ MeOH (**113**)

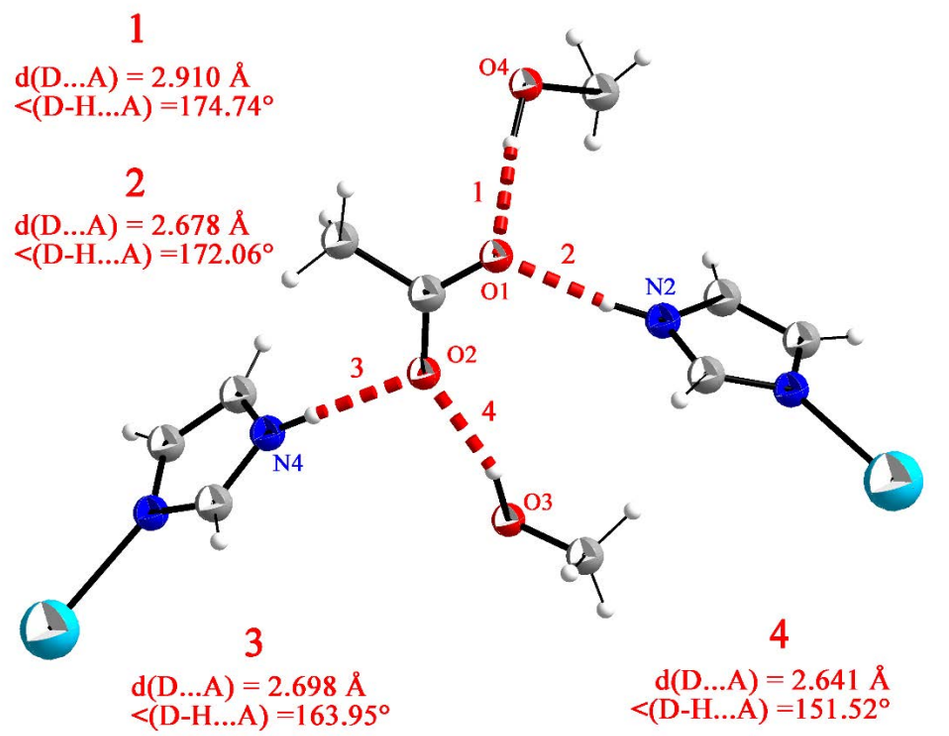


Abb. 601: Wasserstoffbrücken-Umgebung des OAc^--Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot 3$ MeOH (**113**)

5.5.77 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot (H_2Im)(OAc) \cdot 2\ AcOH$ (114)

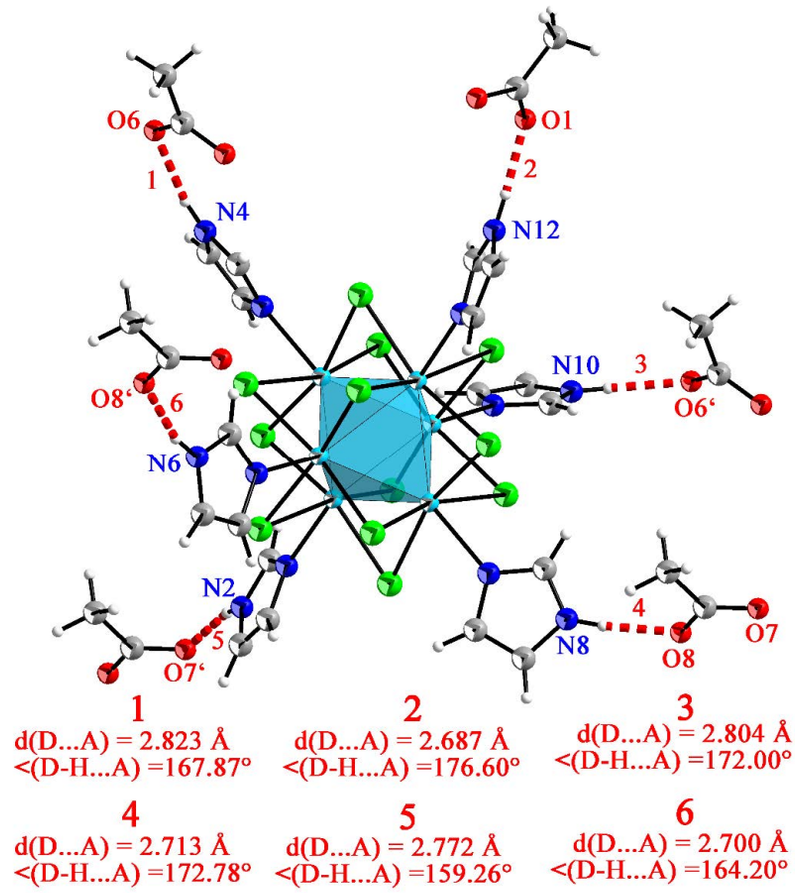


Abb. 602: H-Brücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot H_2Im(OAc) \cdot 2\ AcOH$ (**114**)

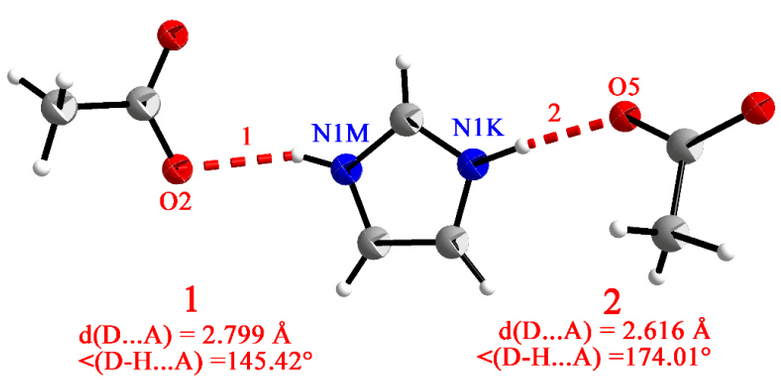


Abb. 603: Wasserstoffbrücken-Umgebung des H_2Im-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot H_2Im(OAc) \cdot 2\ AcOH$ (**114**)

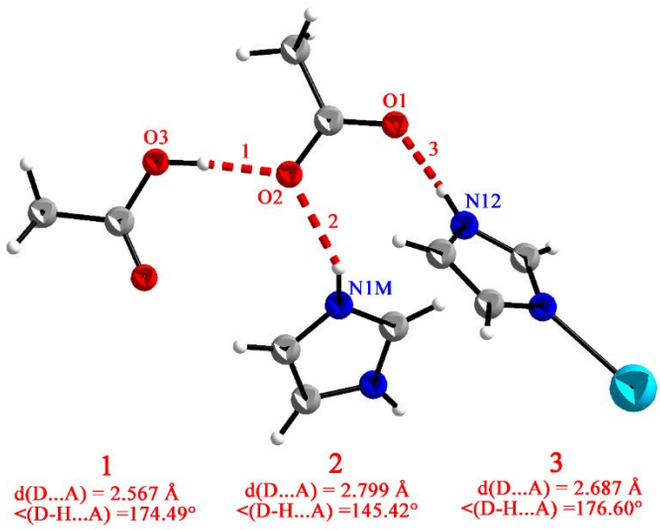


Abb. 604: H-Brücken-Umgebung des ersten OAc^--Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot H_2Im(OAc) \cdot 2\ AcOH$ (**114**)

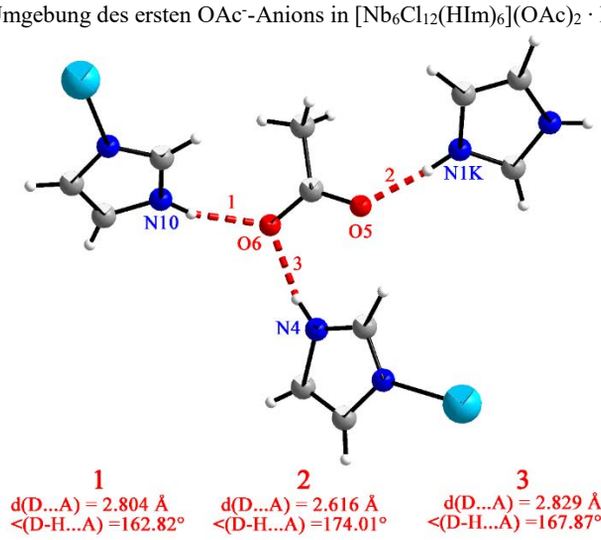


Abb. 605: H-Brücken-Umgebung des zweiten OAc^--Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot H_2Im(OAc) \cdot 2\ AcOH$ (**114**)

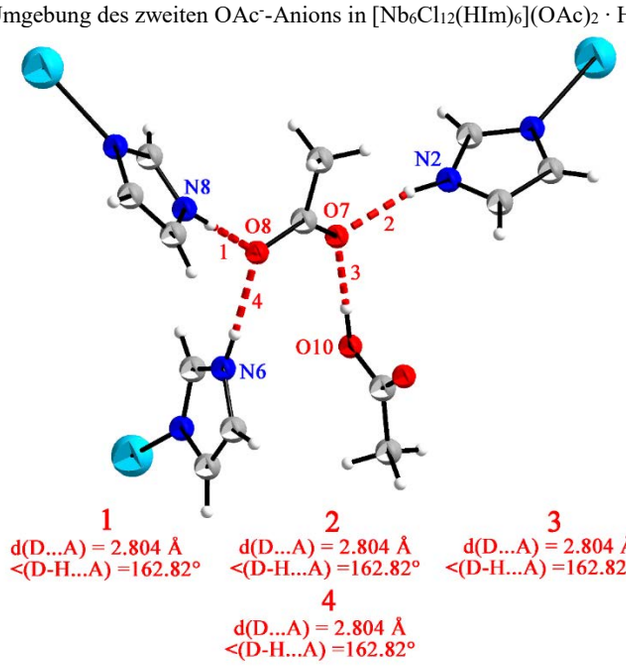


Abb. 606: H-Brücken-Umgebung des dritten OAc^--Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot H_2Im(OAc) \cdot 2\ AcOH$ (**114**)

5.5.78 1D-[$Nb_6Cl_{12}(HIm)_5(Im)$](OAc) · 2 HIm · MeOH (115)

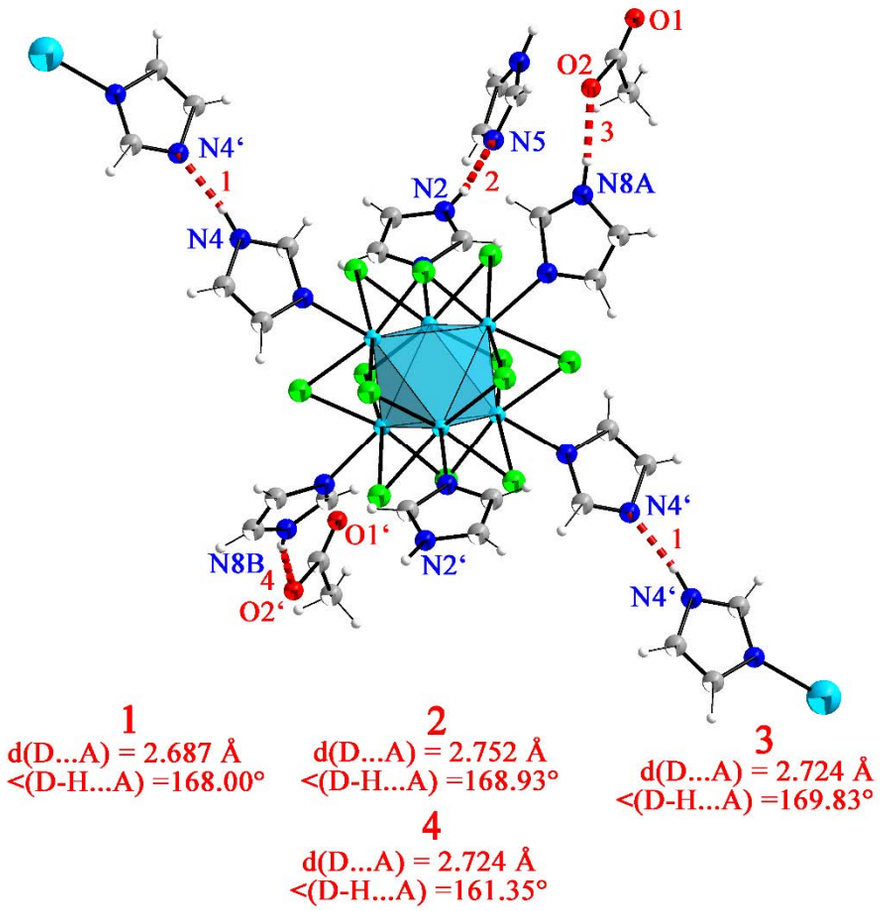


Abb. 607: H-Brücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_5(Im)]^+$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_5(Im)](OAc)$ · 2 HIm · MeOH (**115**)

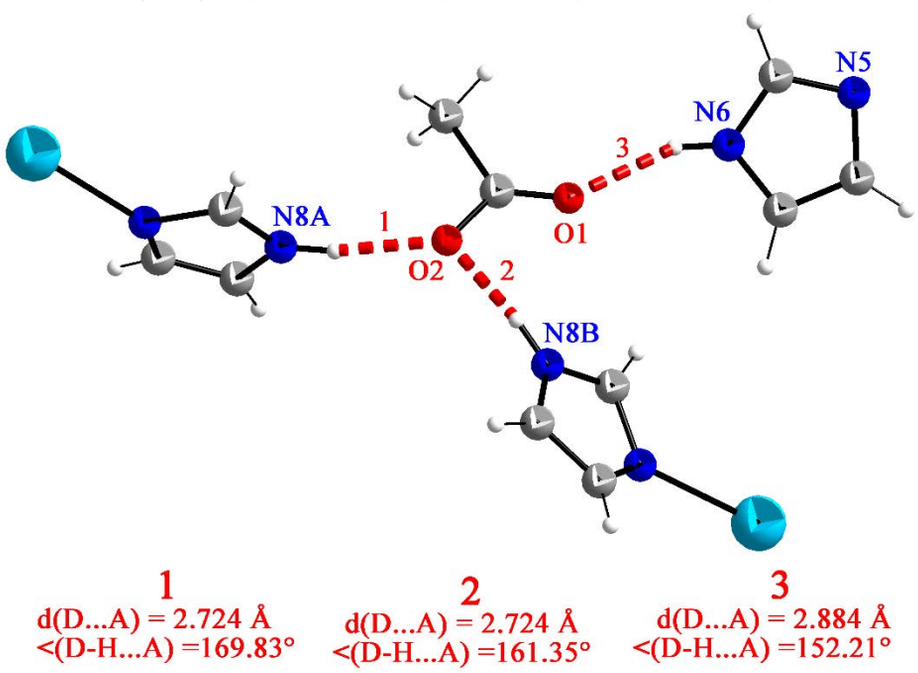


Abb. 608: Wasserstoffbrücken-Umgebung des OAc^--Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_5(Im)](OAc)$ · 2 HIm · MeOH (**115**)

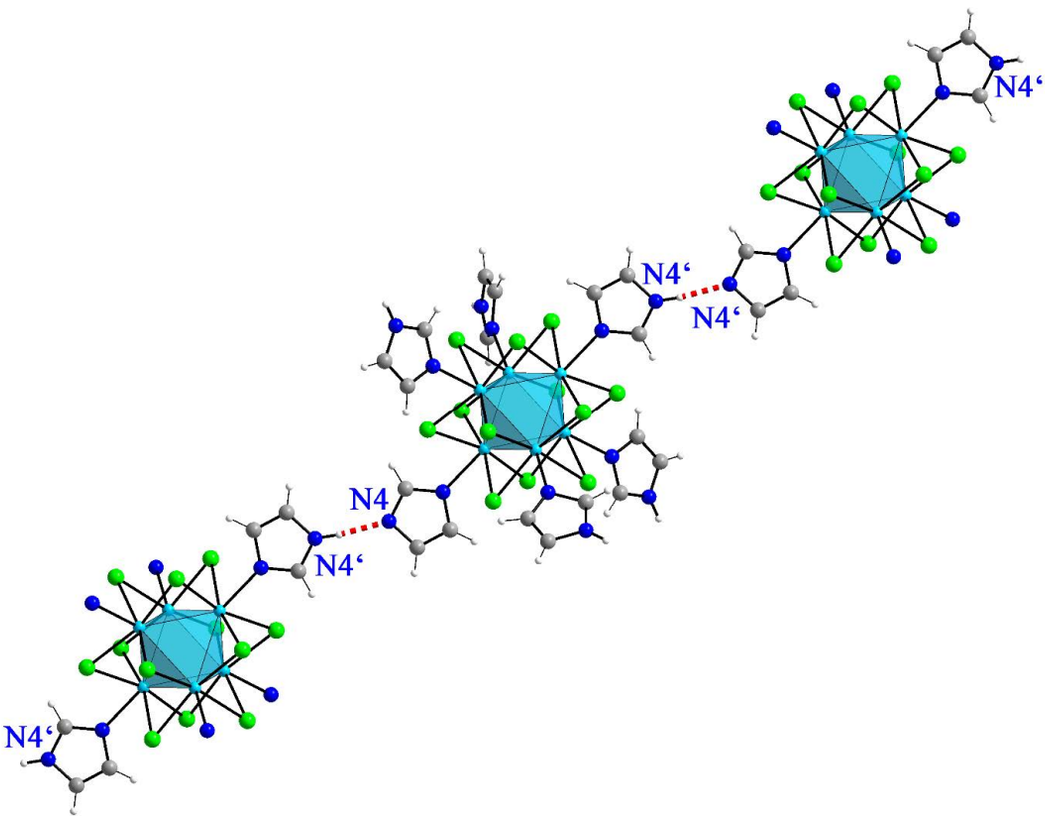


Abb. 609: 1D-Wasserstoffbrücken-Stränge in 1D-[$Nb_6Cl_{12}(HIm)_5(Im)$](OAc) · 2 HIm · MeOH (**115**)

5.5.79 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCOO)_2 \cdot 4\ HIm$ (116)

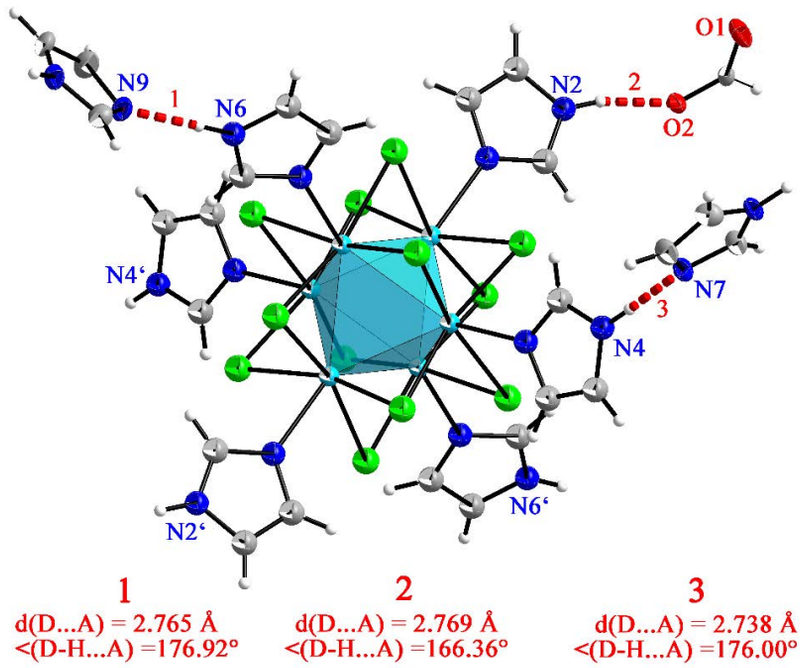


Abb. 610: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCOO)_2 \cdot 4\ HIm$ (**116**)

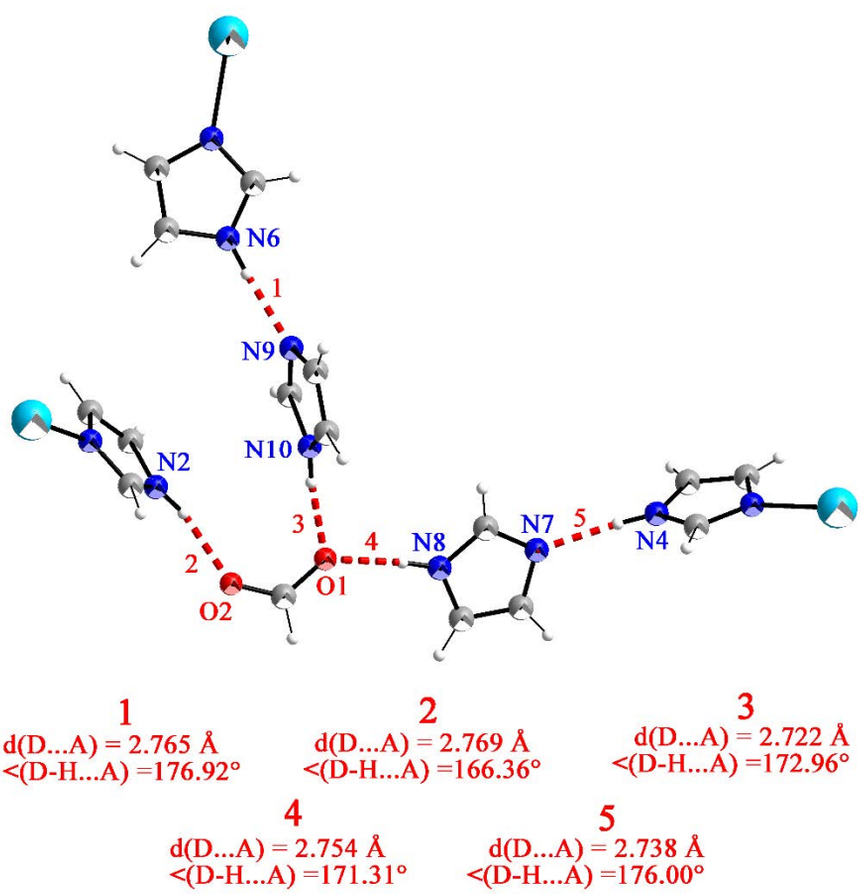


Abb. 611: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $HCOO^-$-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCOO)_2 \cdot 4\ HIm$ (**116**)

5.5.80 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Ox) \cdot MeOH$ (117)

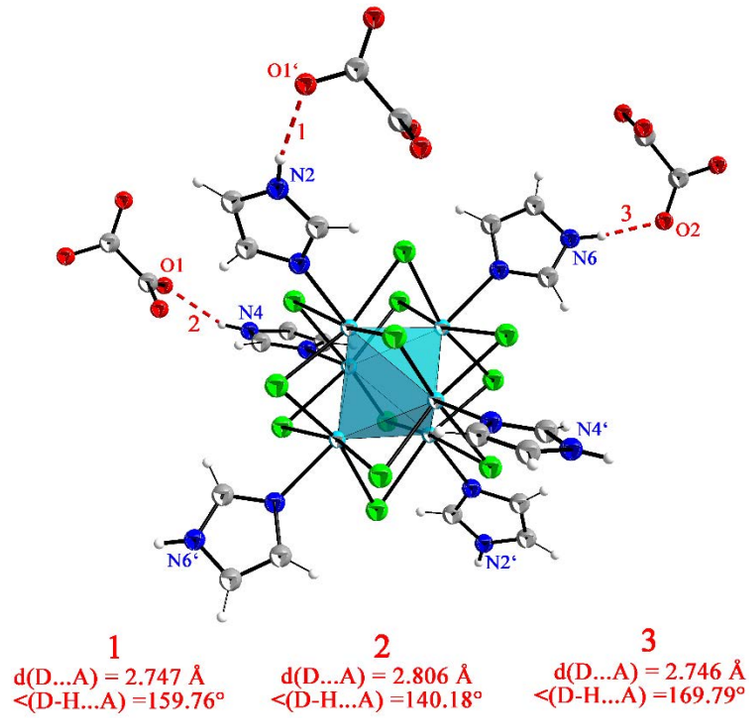


Abb. 612: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Ox) \cdot MeOH$ (**117**)

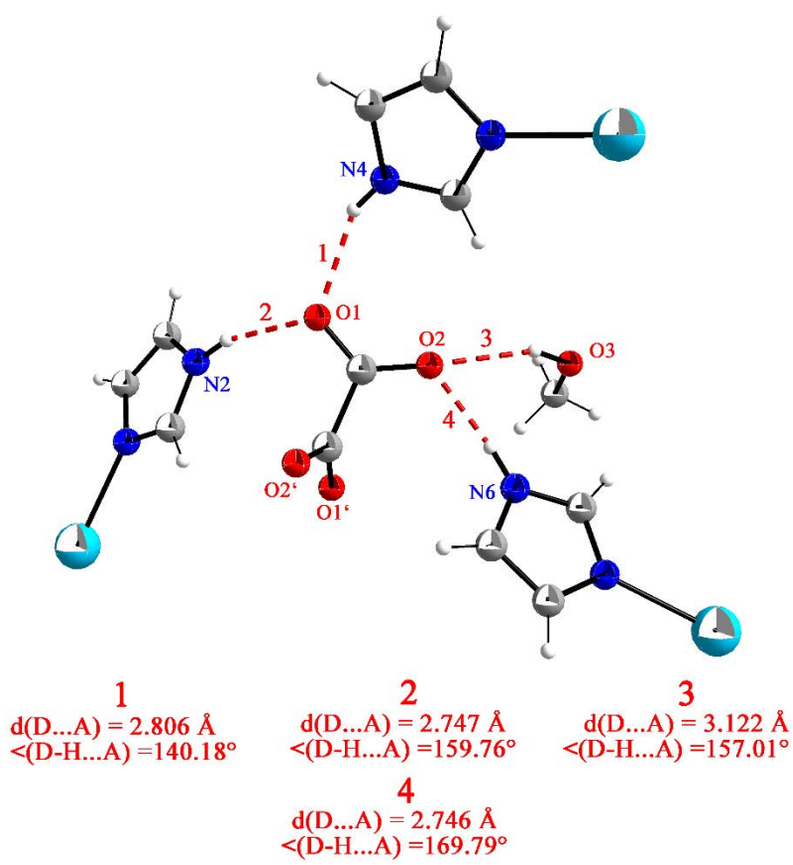


Abb. 613: Wasserstoffbrücken-Umgebung des Oxalat-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Ox) \cdot MeOH$ (**117**)

5.5.81 $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Ox) \cdot HCl$ (118)

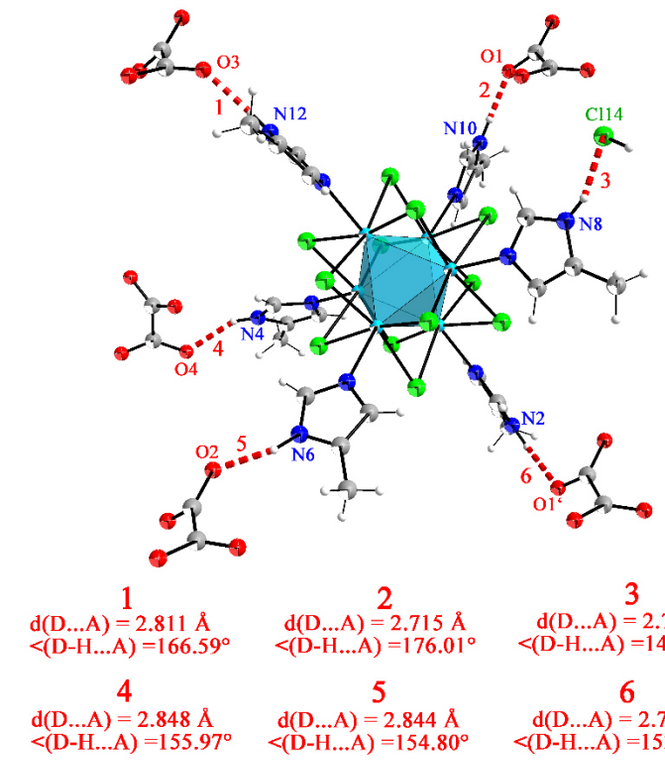


Abb. 614: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Ox) \cdot 2\ HCl$ (**118**)

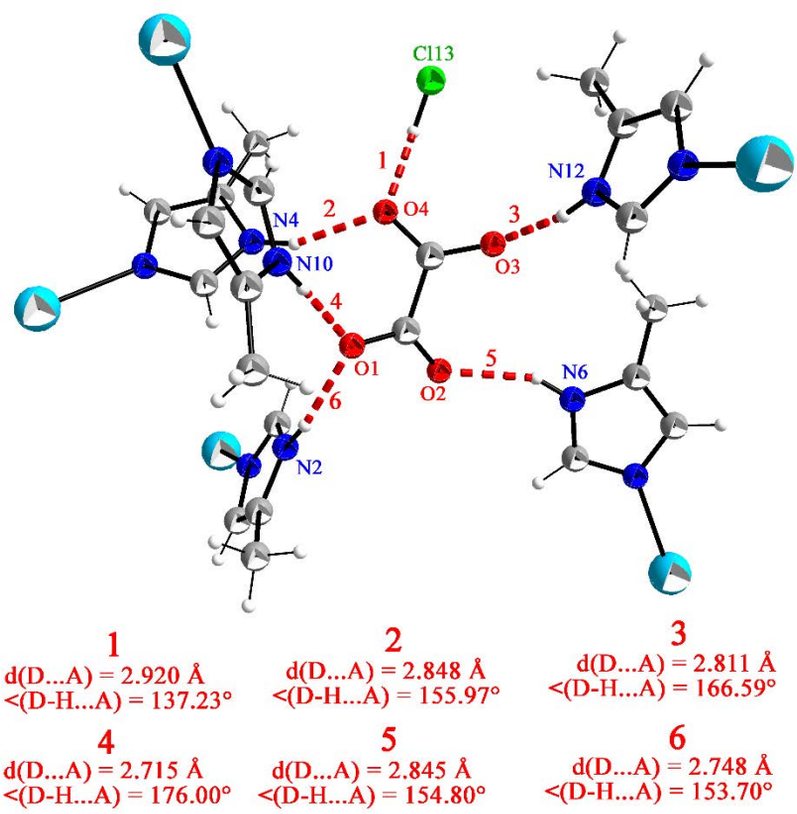


Abb. 615: Wasserstoffbrücken-Umgebung des Oxalat-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Ox) \cdot 2\ HCl$ (**118**)

5.5.82 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Pth) \cdot (H_2Im)_2(Pth) \cdot 2\ EtOH$ (119)

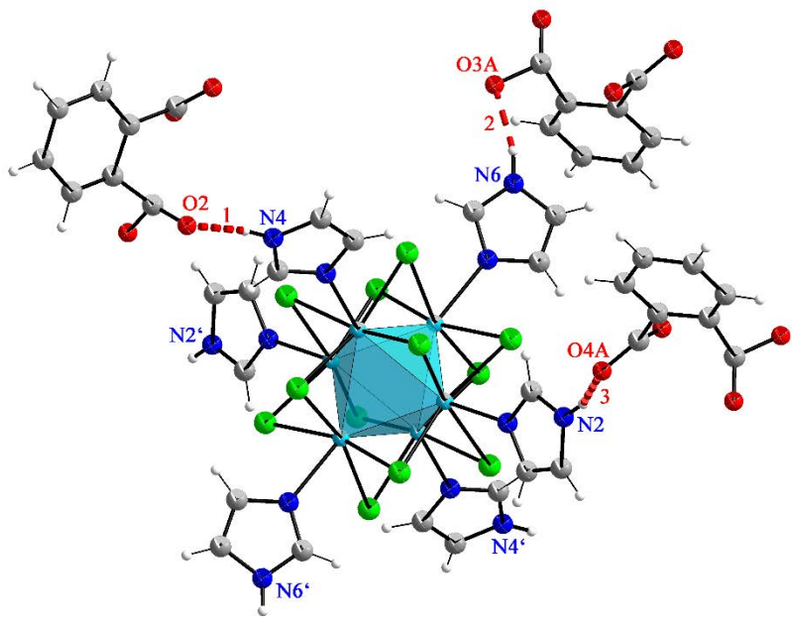


Abb. 616: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Pth)_2 \cdot 2\ EtOH$ (**119**)

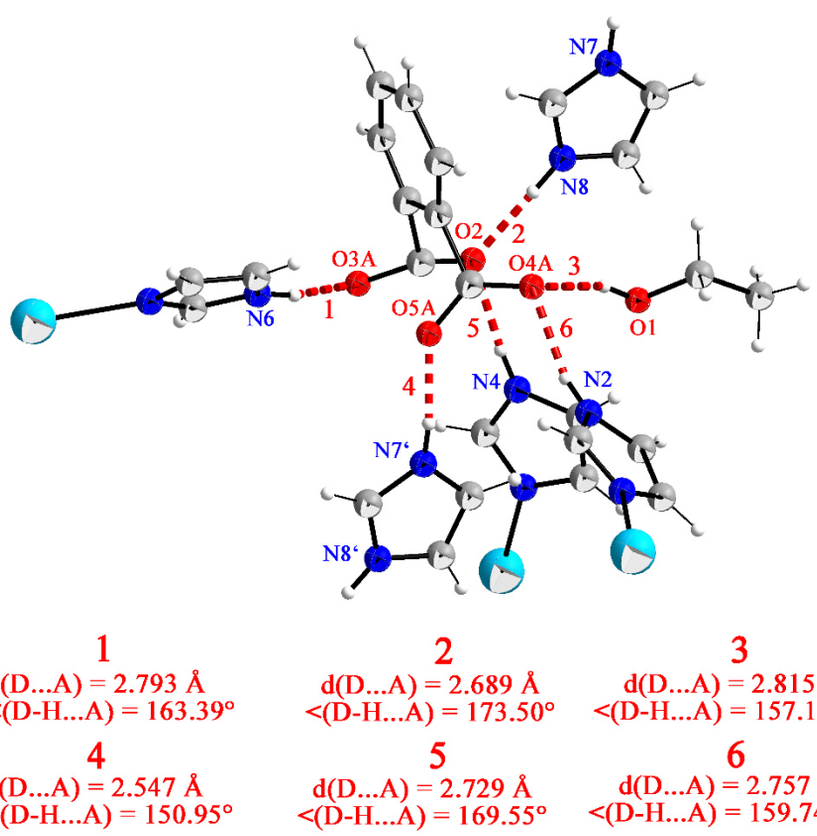


Abb. 617: Wasserstoffbrücken-Umgebung des Phthalat-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Pth)_2 \cdot 2\ EtOH$ (**119**)

5.5.83 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HBTC) \cdot 7.14\ HIm \cdot 0.44\ H_2O$ (120)

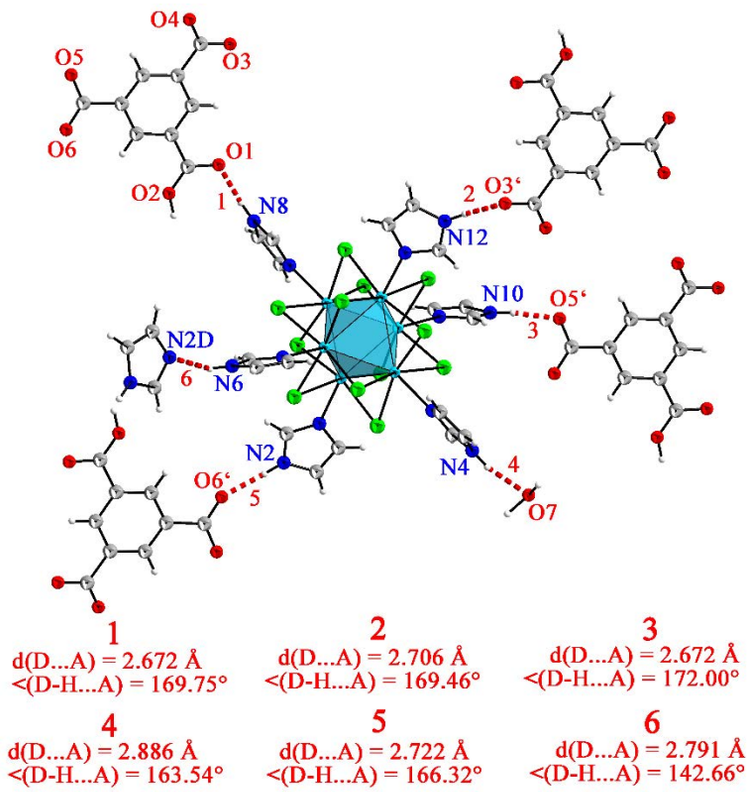


Abb. 618: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HBTC)$ (**120**)

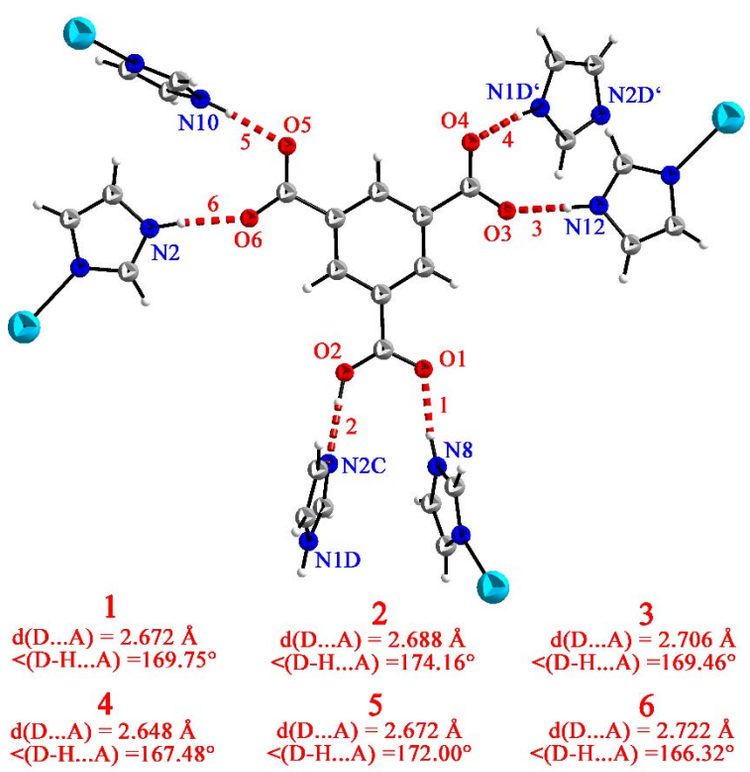


Abb. 619: Wasserstoffbrücken-Umgebung des Hydrogen-Trimesinat-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HBTC)$ (**120**)

5.5.84 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2(EDTA) \cdot HIm \cdot 2.47\ MeOH$ (121)

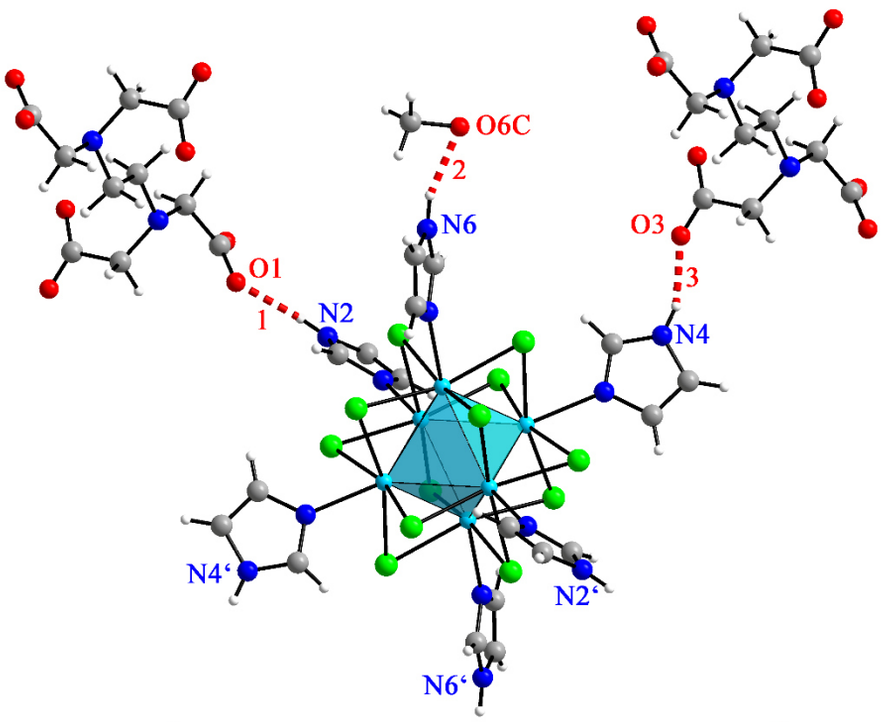


Abb. 620: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](EDTA)$ (**121**)

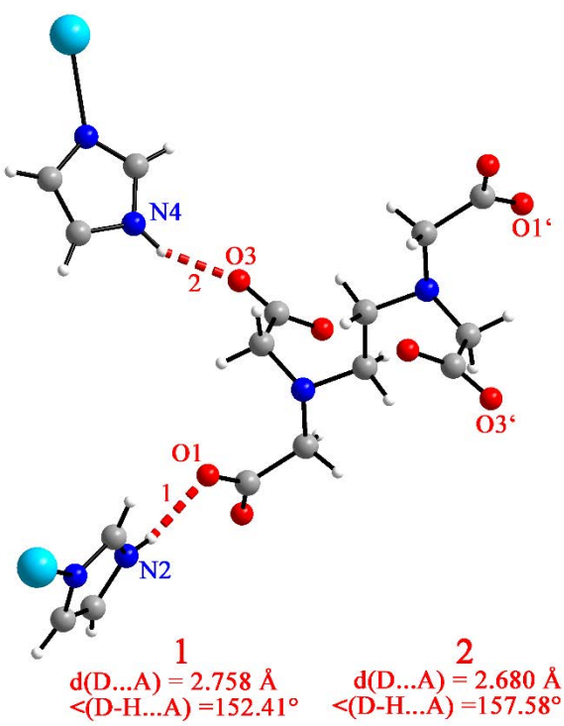


Abb. 621: Wasserstoffbrücken-Umgebung des EDTA-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](EDTA)$ (**121**)

5.5.85 $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCitrat) \cdot 5.51\ HIm$ (122)

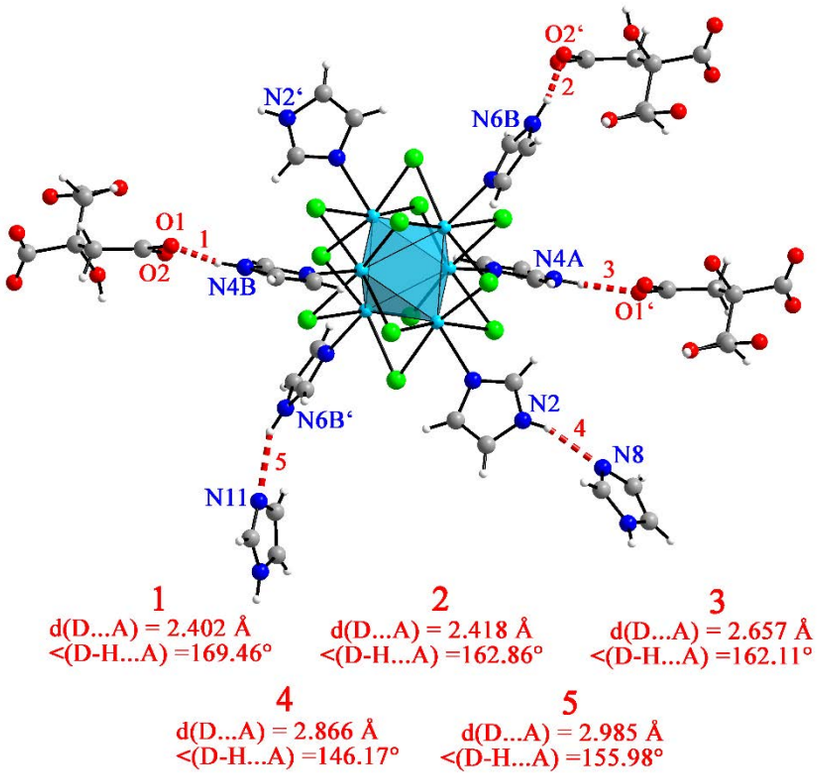


Abb. 622: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCitrat)$ (**122**)

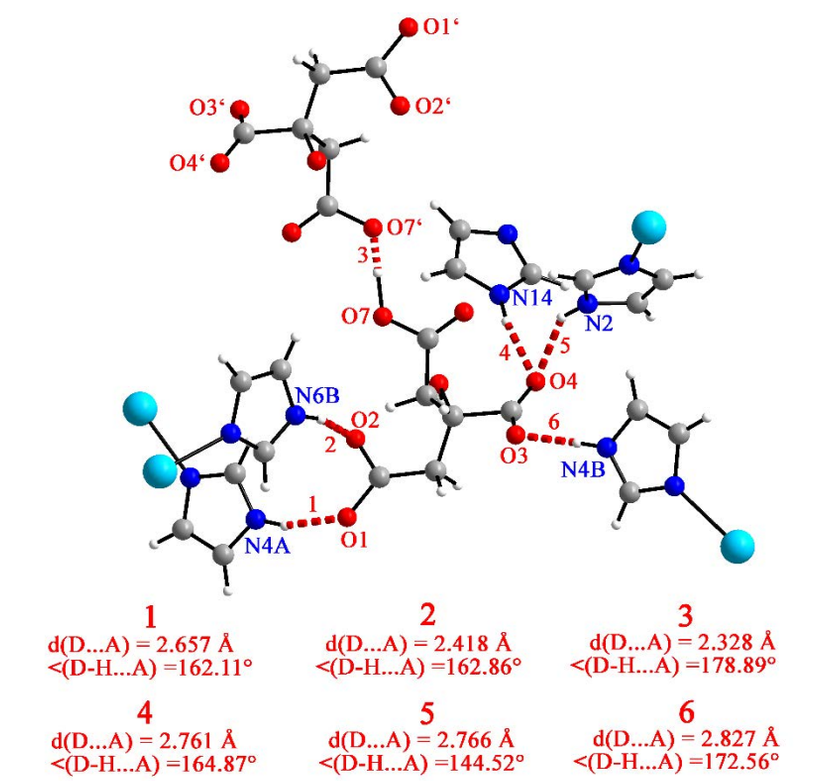


Abb. 623: Wasserstoffbrücken-Umgebung des Hydrogen-Citrat-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCitrat)$ (**122**)

5.5.86 $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Qdt) \cdot 4\ MeOH$ (123)

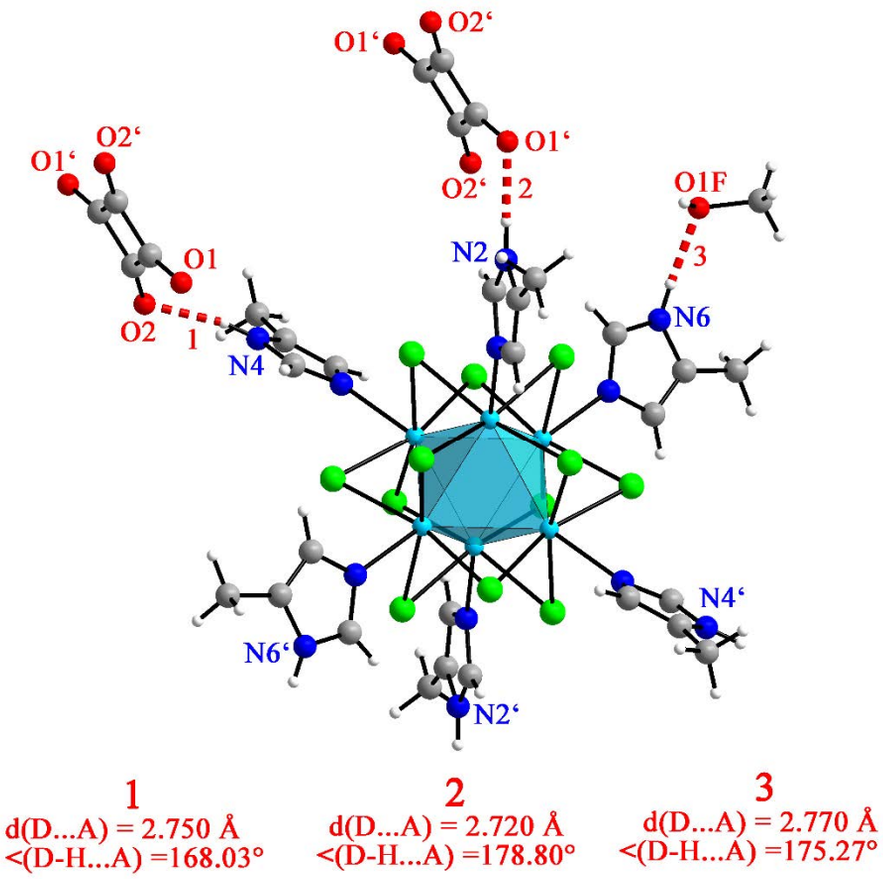


Abb. 624: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Qdt)$ (**123**)

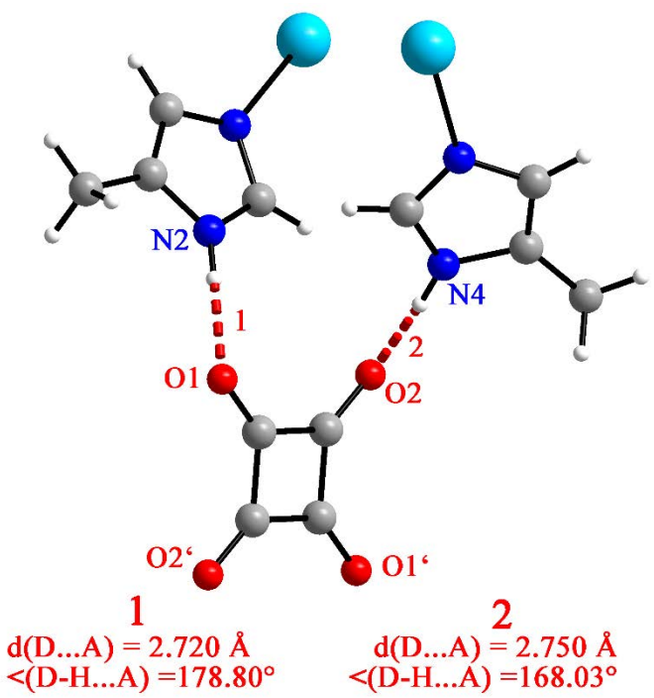


Abb. 625: Wasserstoffbrücken-Umgebung des Quadratat-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Qdt)$ (**123**)

5.5.87 $(HPz)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (133)

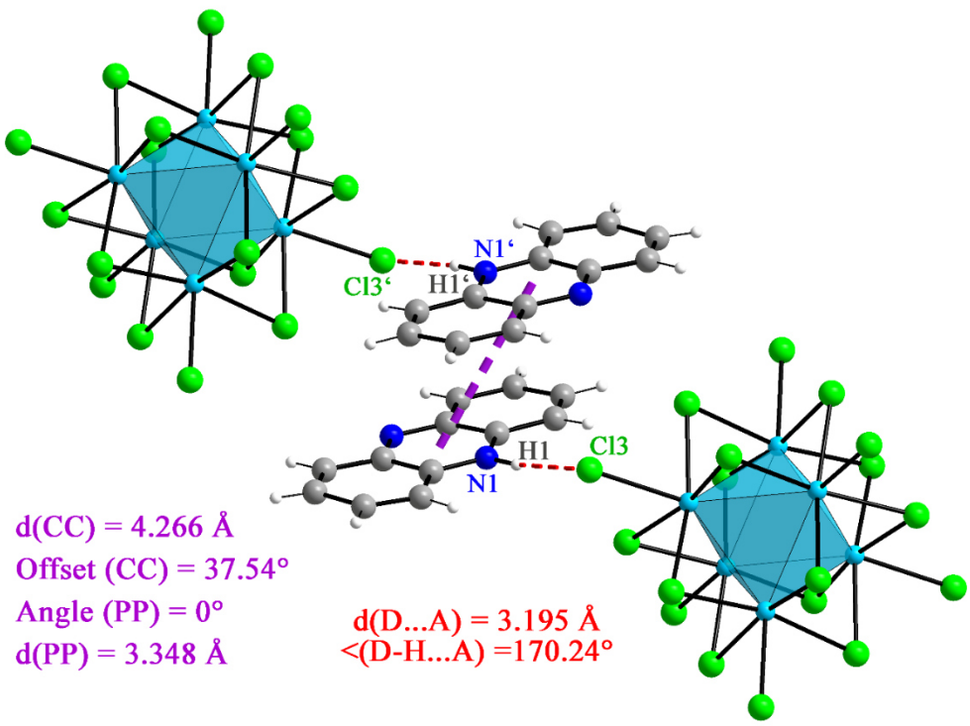


Abb. 626: π-π-Stapelwechselwirkungen und Wasserstoffbrücken in $(HPz)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**133**)

5.5.88 $(4,4‘\text{-}H_2Bipyr_3)[Nb_6Cl_{18}]$ (135)

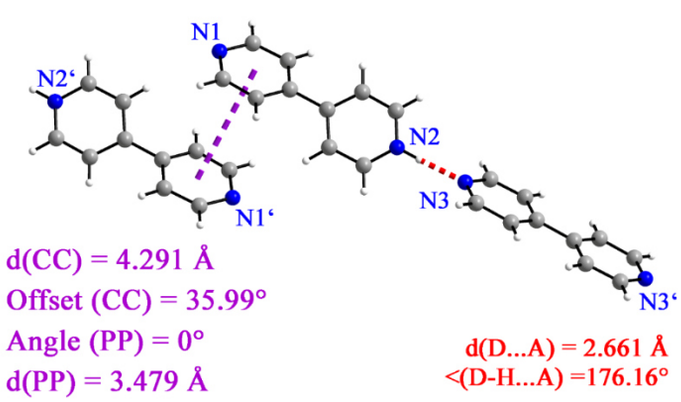


Abb. 627: π-π-Stapelwechselwirkungen und Wasserstoffbrücken in $(H_2Bipyr_3)[Nb_6Cl_{18}]$ (**135**)

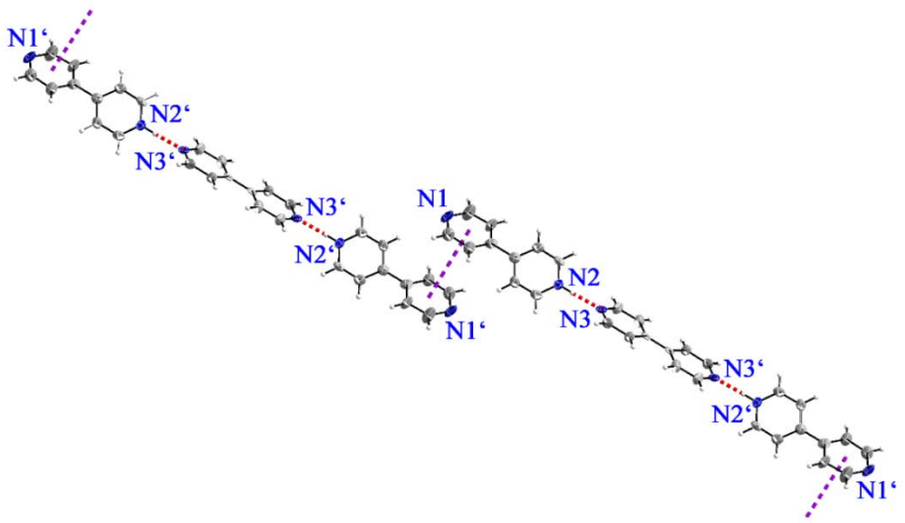


Abb. 628: Ketten aus H-Brücken und π-π-Stapelwechselwirkungen in $(H_2Bipyr_3)[Nb_6Cl_{18}]$ (**135**)

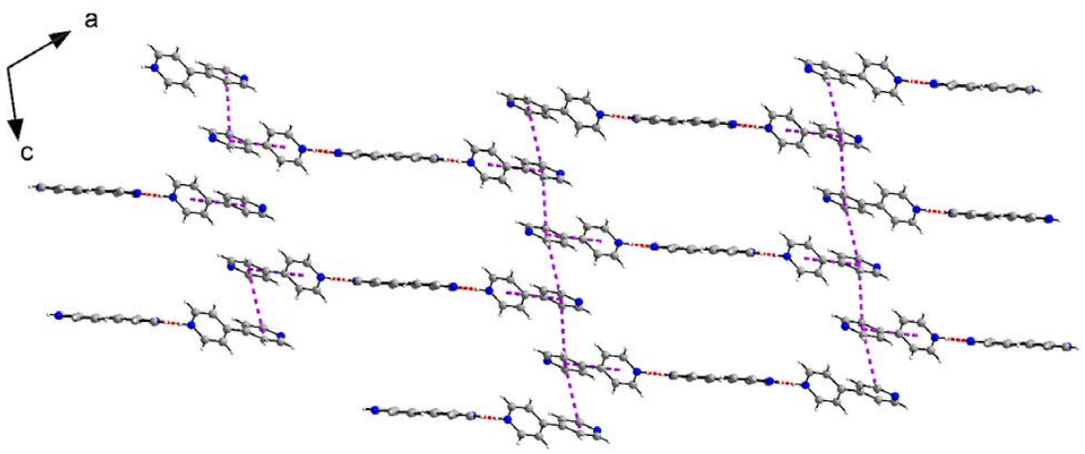


Abb. 629: Schichtung der Kationenstränge in $(H_2Bipyr_3)[Nb_6Cl_{18}]$ (**135**)

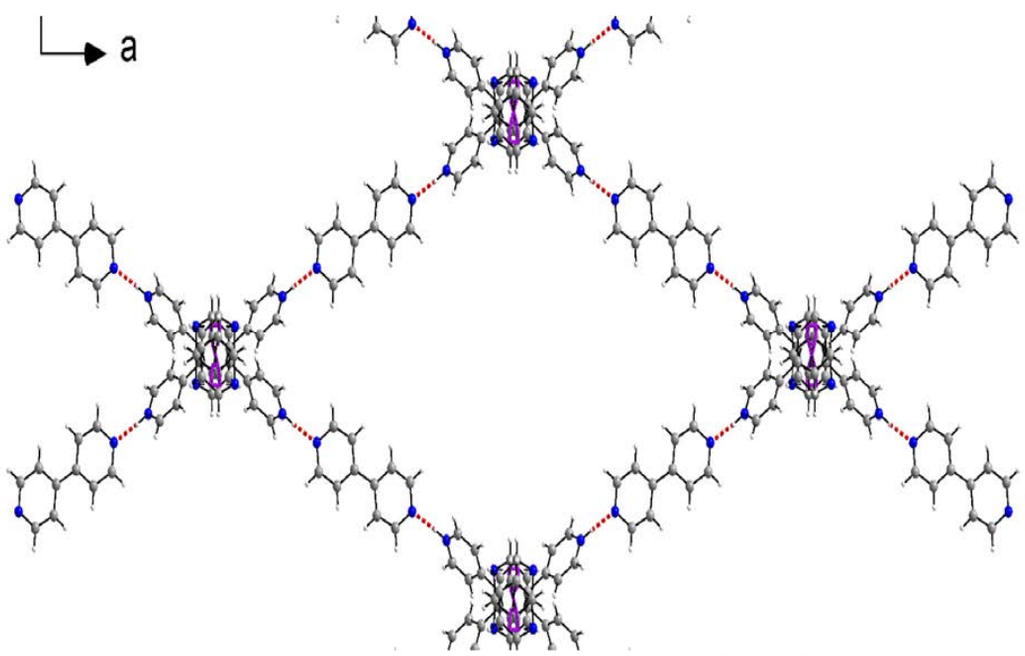


Abb. 630: Schichtung der Kationenstränge in $(H_2Bipyr_3)[Nb_6Cl_{18}]$ (**135**)

5.5.89 (4,4'-H_2Bipyr)[Nb_6Cl_{18}] · 0.5 MeOH (136)

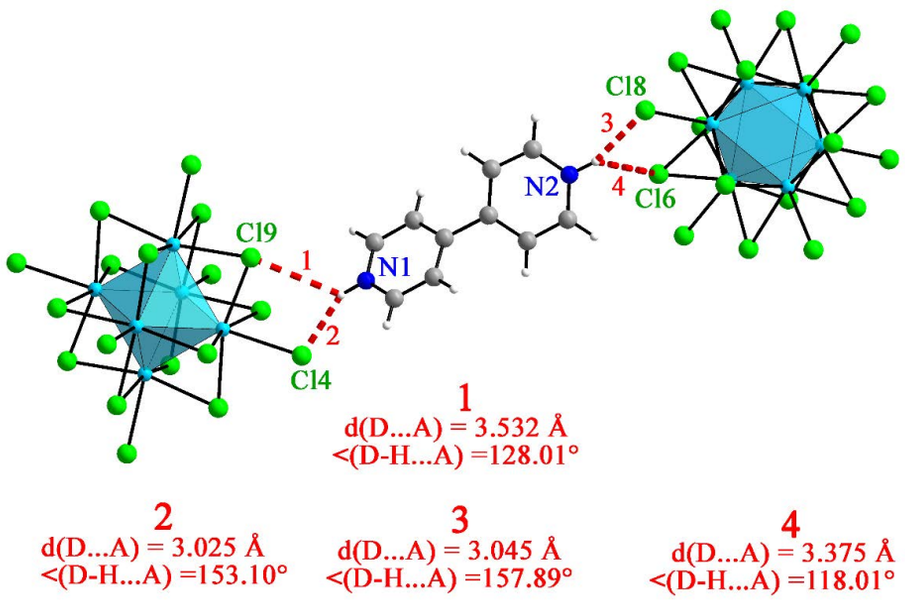


Abb. 631: Wasserstoffbrücken-Umgebung des (4,4'-H_2Bipyr)$^{2+}$-Kations in (4,4'-H_2Bipyr)[Nb_6Cl_{18}] · 0.5 MeOH (**136**)

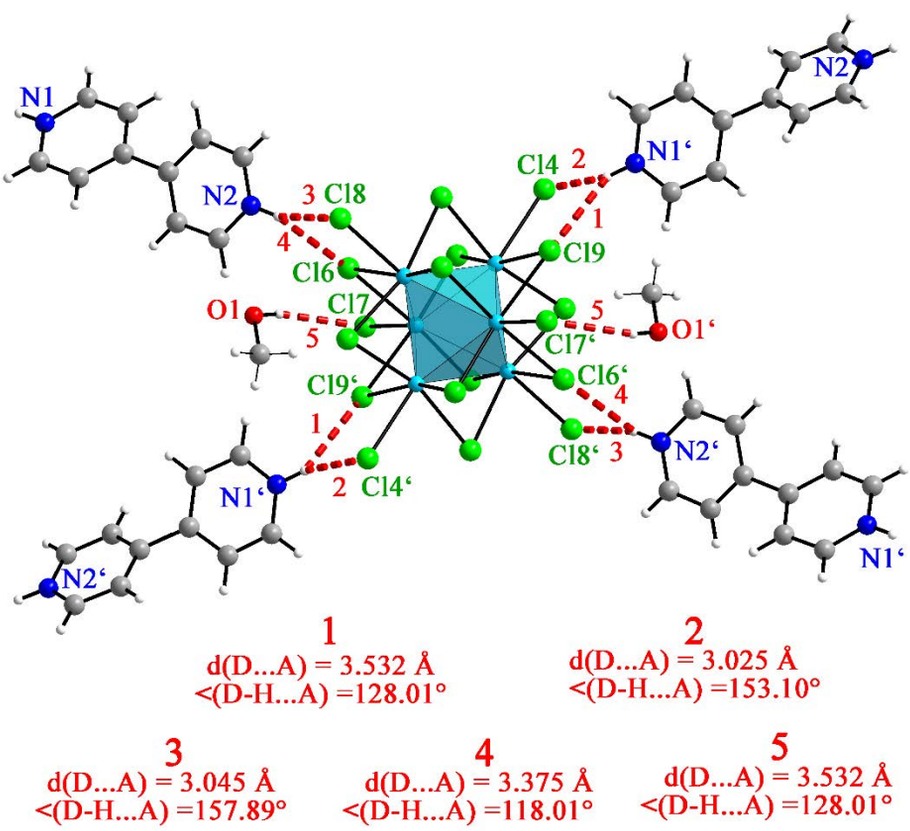


Abb. 632: Wasserstoffbrücken-Umgebung des [Nb_6Cl_{18}]$^{2-}$-Anions in (4,4'-H_2Bipyr)[Nb_6Cl_{18}] · 0.5 MeOH (**136**)

5.5.90 $(H_2BIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (140)

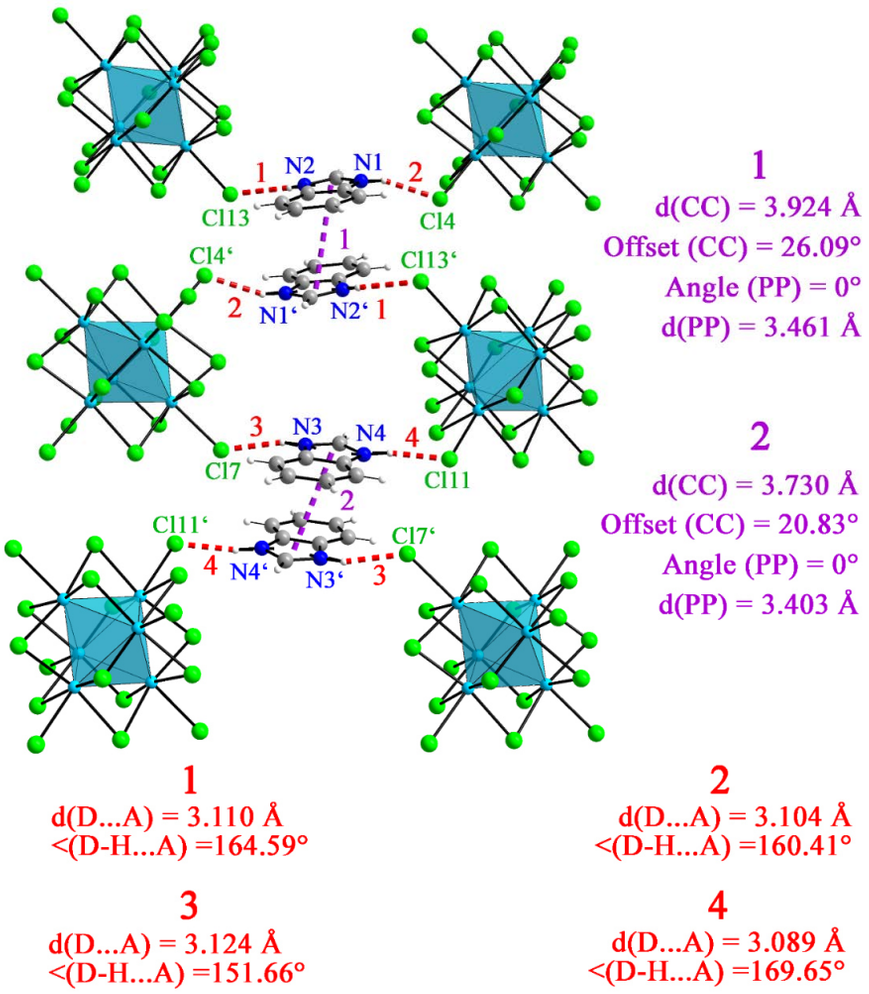


Abb. 633: π-π-Stapelwechselwirkungen und Wasserstoffbrücken in $(H_2BIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**140**)

5.5.91 (2,2‘-$H_3BiIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (144)

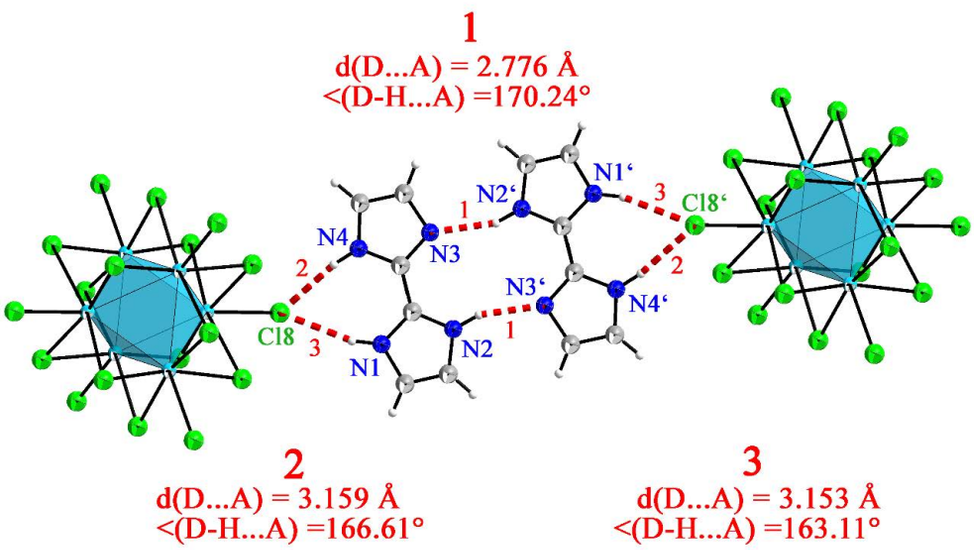


Abb. 634: Wasserstoffbrücken in (2,2’-$H_3BiIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**144**)

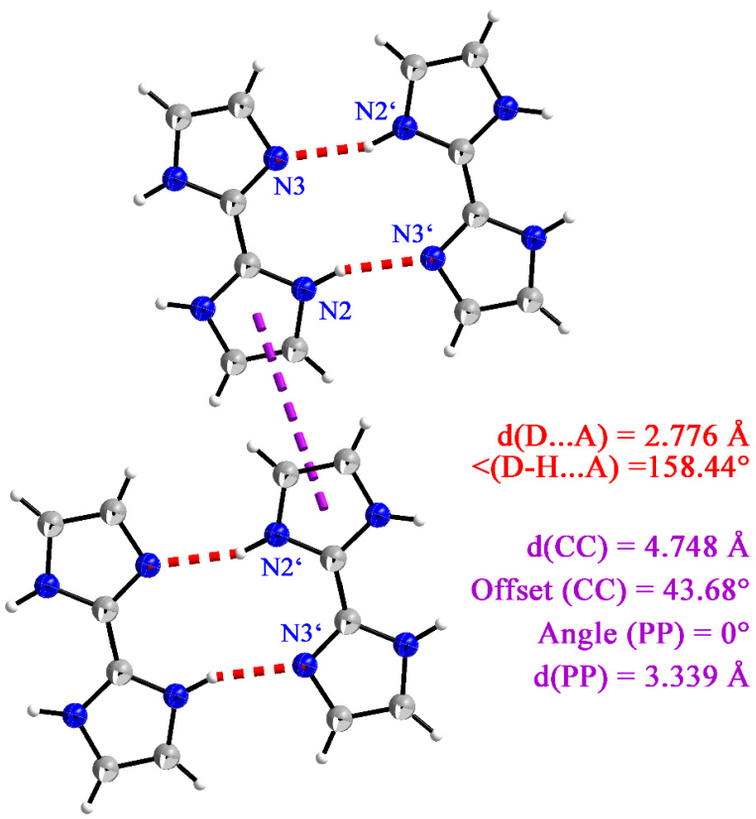


Abb. 635: π-π-Stapelwechselwirkungen und Wasserstoffbrücken in (2,2’-$H_3BiIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**144**)

5.5.92 $(N_2CH_5)_4[Nb_6Cl_{18}] \cdot 4\ (N_2CH_5)Cl \cdot 1.46\ MeCN$ (146)

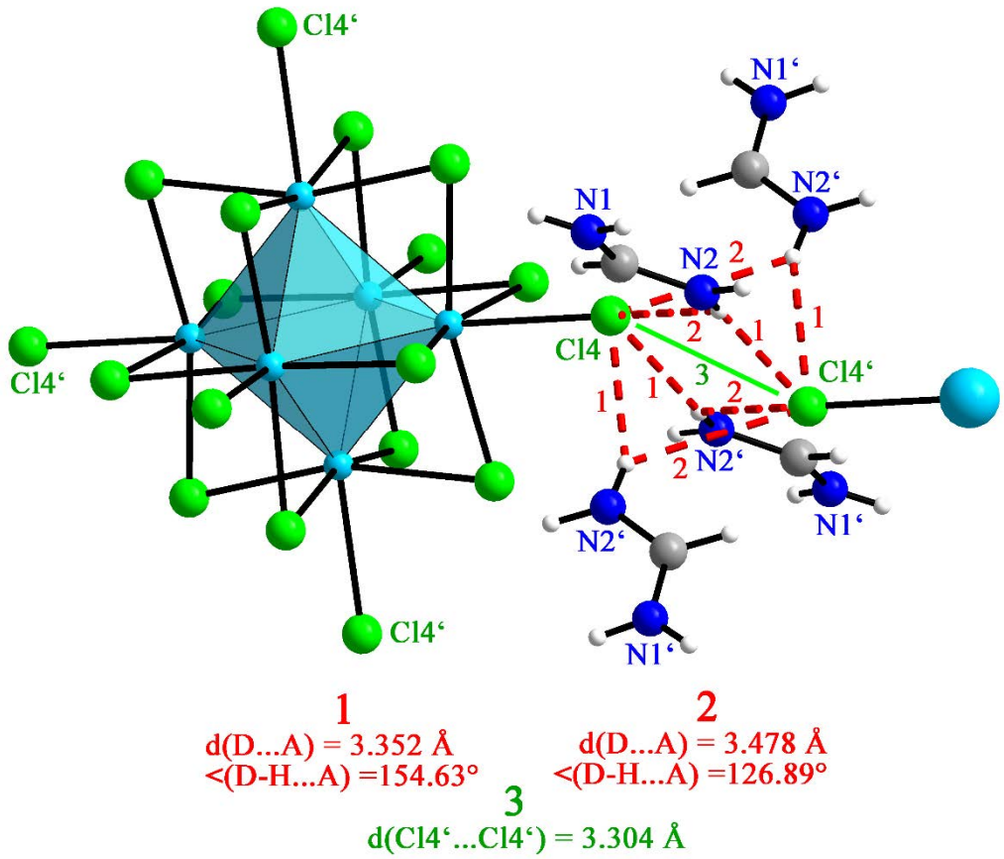


Abb. 636: Wasserstoffbrücken zwischen den Kationen und den Cluster-Anionen in $(N_2CH_5)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ (N_2CH_5)Cl$ (**146**)

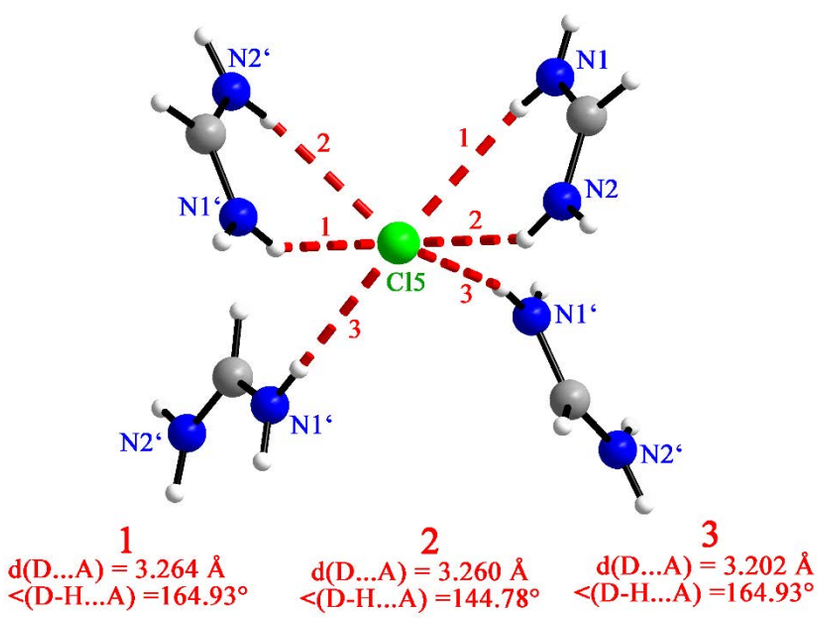


Abb. 637: Wasserstoffbrücken zwischen den Kationen und den Chlorid-Anionen in $(N_2CH_5)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ (N_2CH_5)Cl$ (**146**)

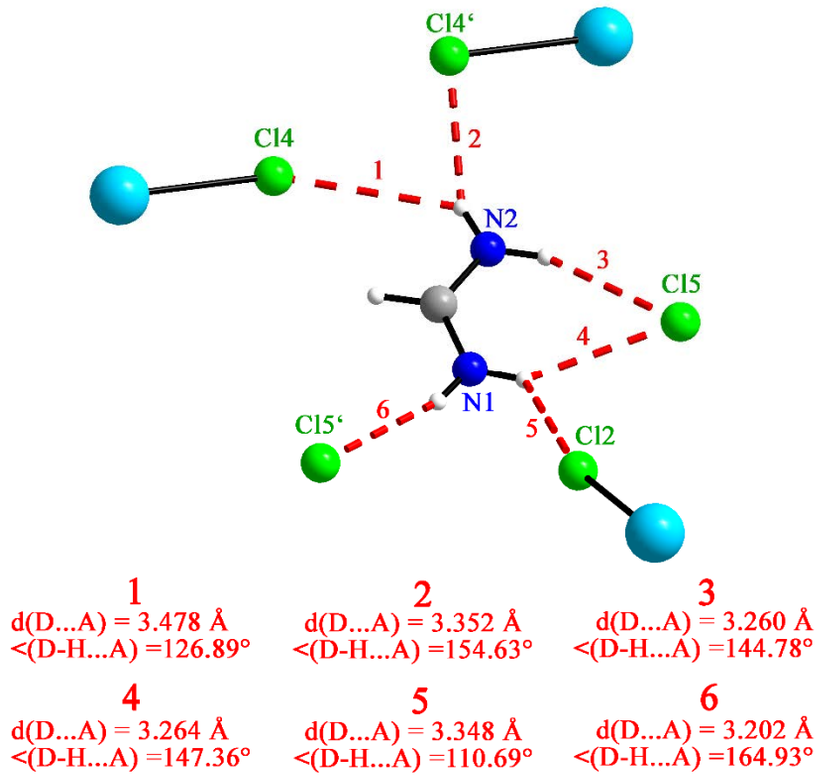


Abb. 638: Wasserstoffbrücken-Umgebung des Formamidium-Kations in $(N_2CH_5)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ (N_2CH_5)Cl$ (**146**)

5.5.93 $(N_2CH_5)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ (N_2CH_5)Cl$ (147)

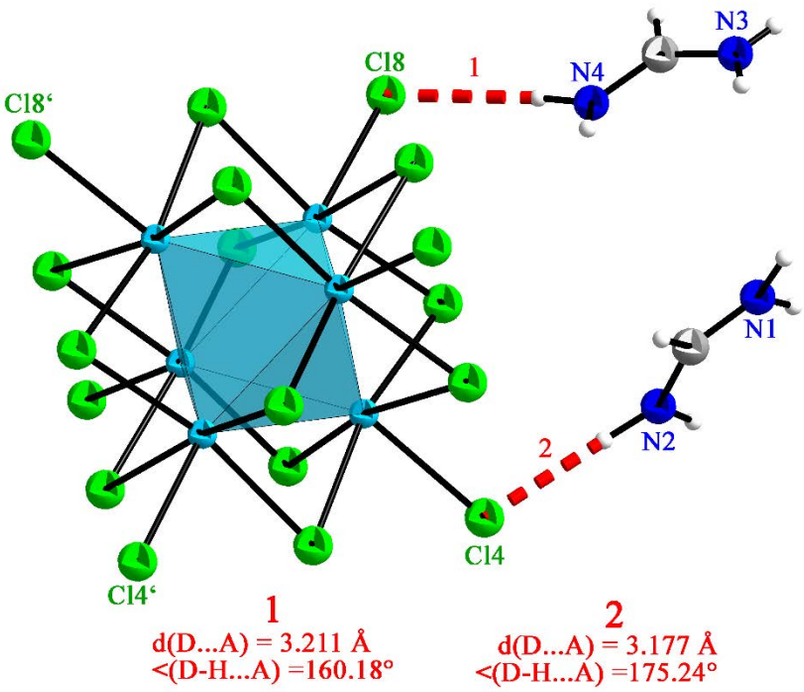


Abb. 639: Wasserstoffbrücken zwischen den Kationen und den Cluster-Anionen in $(N_2CH_5)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ (N_2CH_5)Cl$ (**147**)

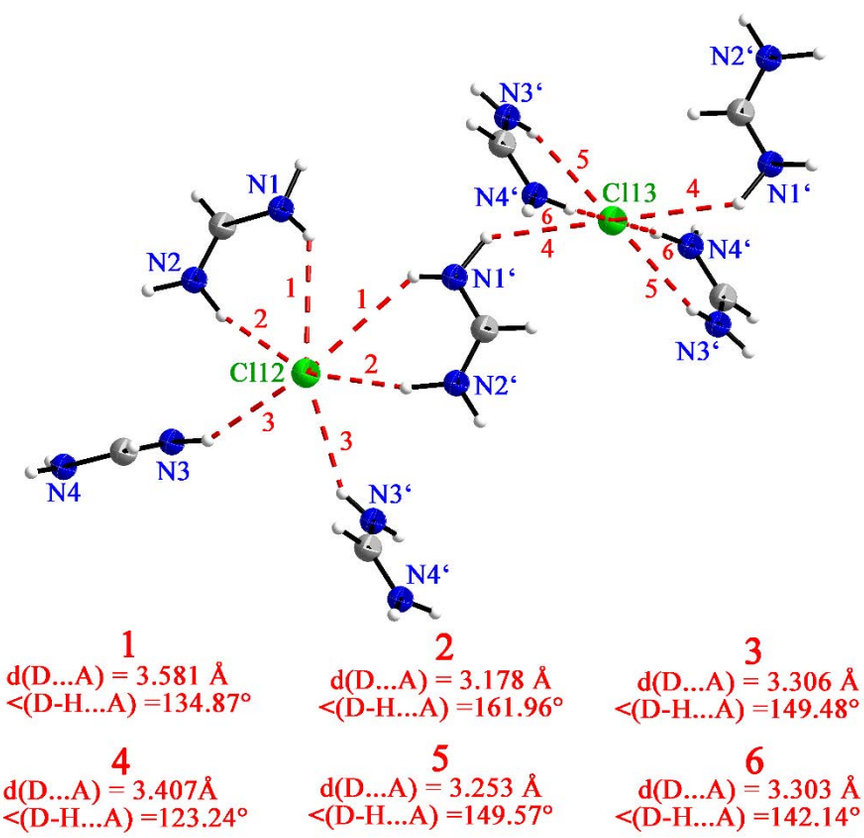


Abb. 640: Wasserstoffbrücken zwischen den Kationen und den Chlorid-Anionen in $(N_2CH_5)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ (N_2CH_5)Cl$ (**147**)

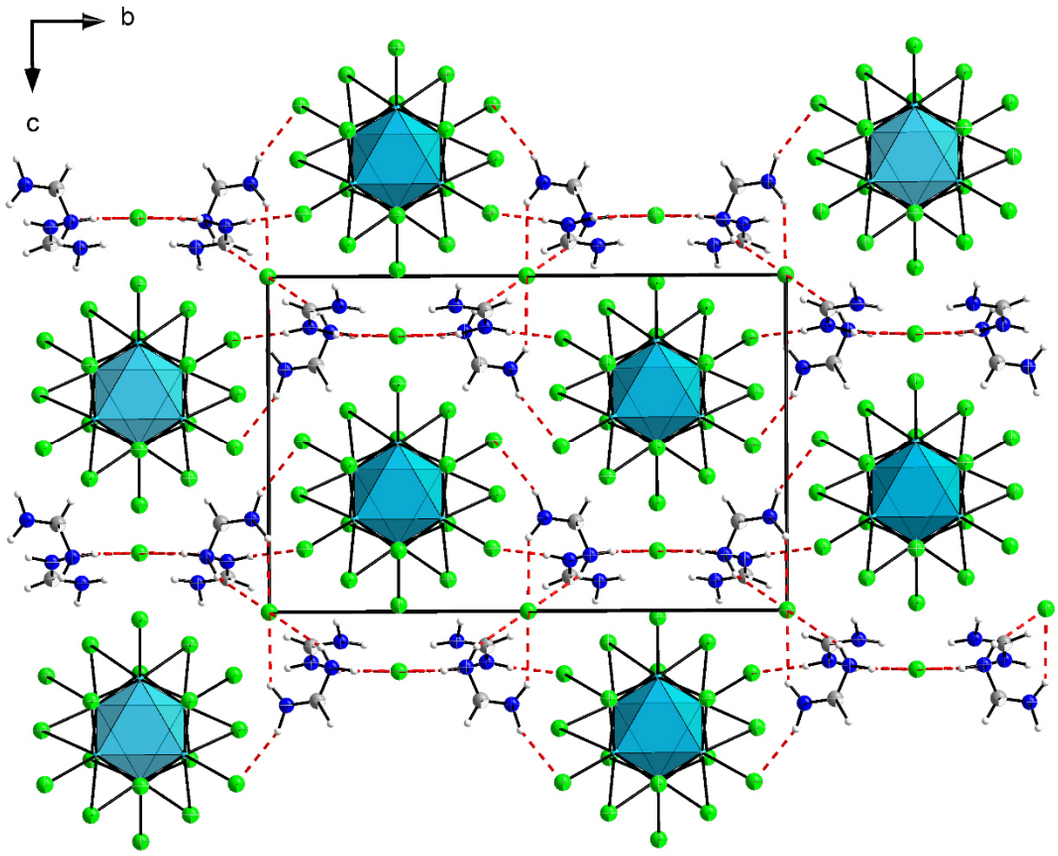


Abb. 641: Packungsbilder von $(N_2CH_5)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2(N_2CH_5)Cl$ (**147**) mit Wasserstoffbrücken-Netzwerk

5.5.94 $(TAT)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 6\ CH_3NO$ (148)

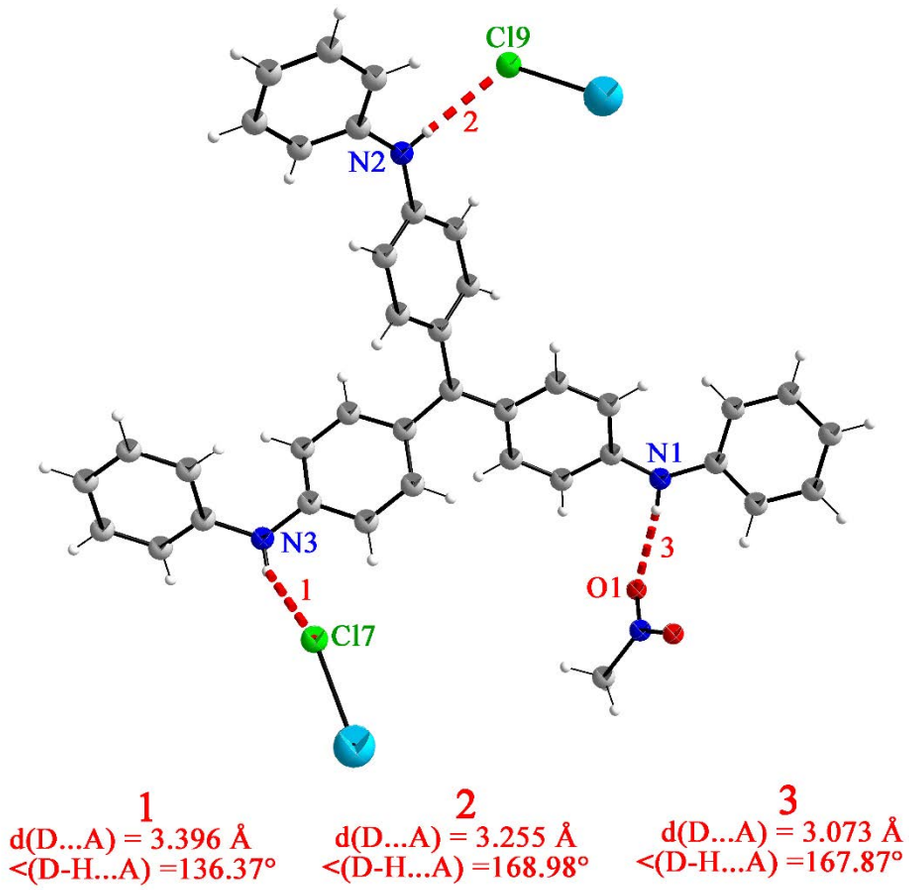


Abb. 642: Wasserstoffbrücken-Umgebung des TAT^+-Kations in $(TAT)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**148**)

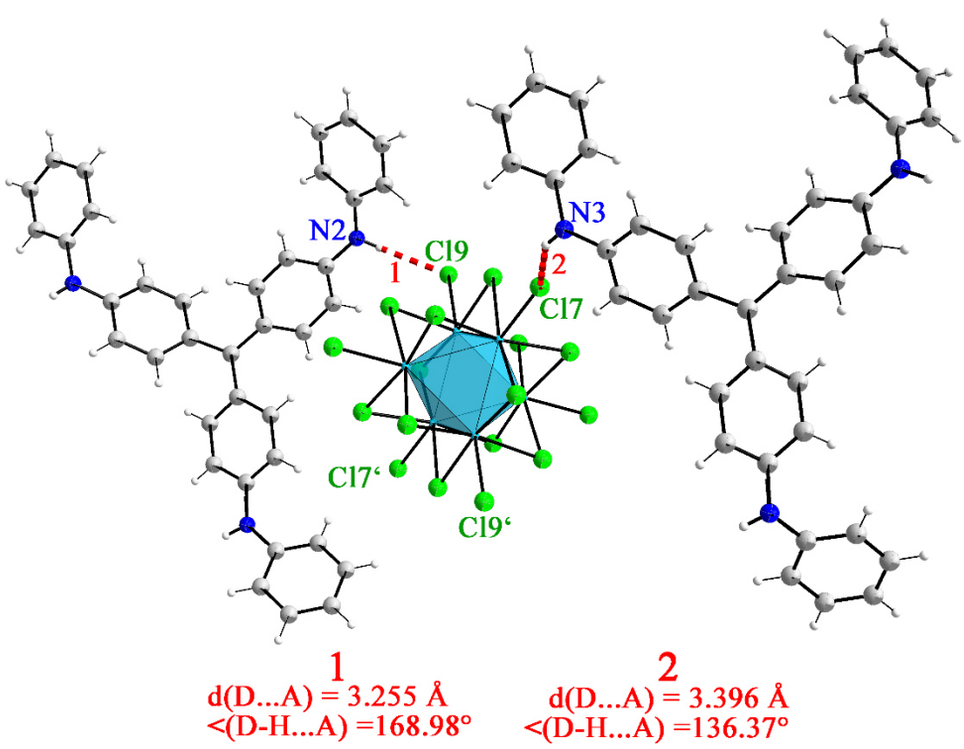


Abb. 643: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{18}]^{2-}$-Anions in $(TAT)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**148**)

5.5.95 $(ATPBN)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (149)

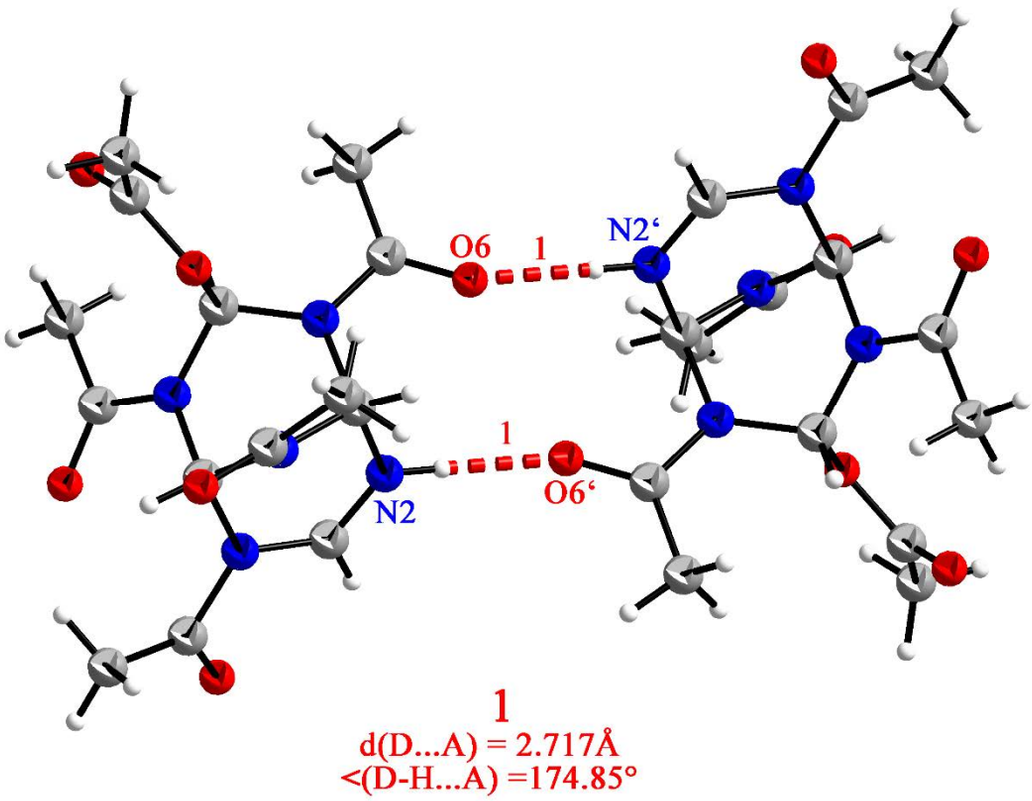


Abb. 644: Wasserstoff-verbrückte Kation-Dimere in $(ATPBN)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**149**)

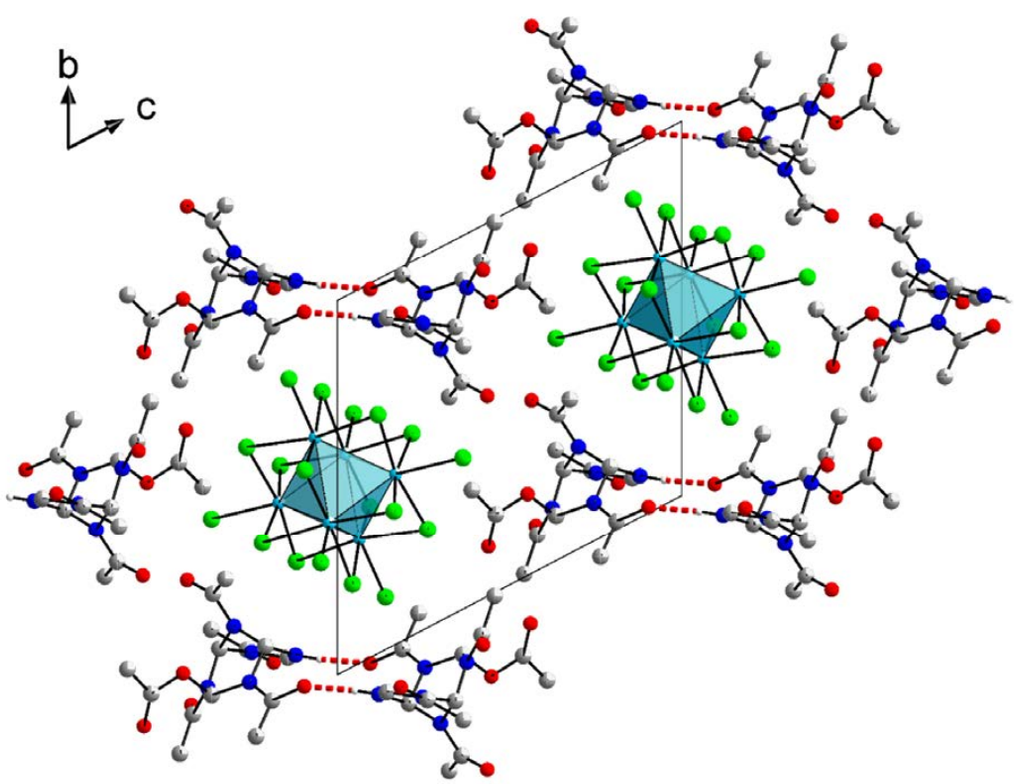


Abb. 645: Packungsbild von $(ATPBN)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**149**) (nur saure Protonen sind abgebildet)

5.5.96 $[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 3\ MeOH$ (152)

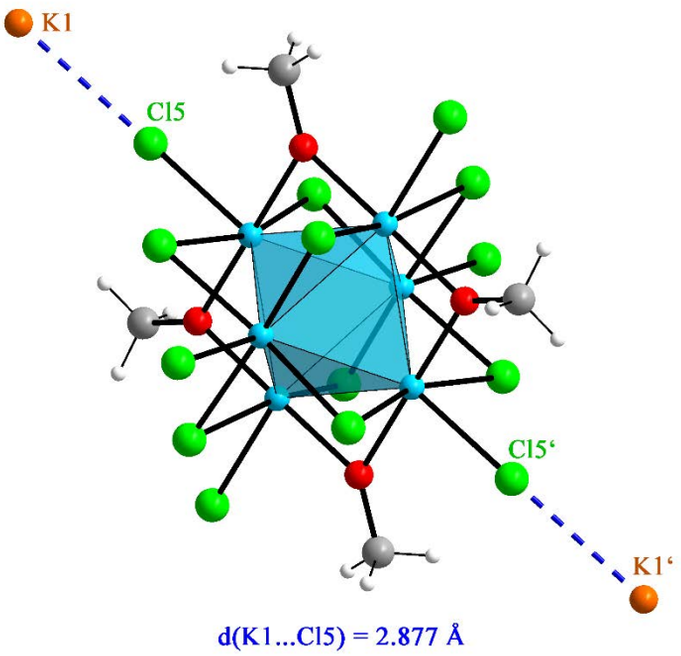


Abb. 646: Koordinationsumgebung des $[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6]^{2-}$-Anions in $[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 3\ MeOH$ (**152**)

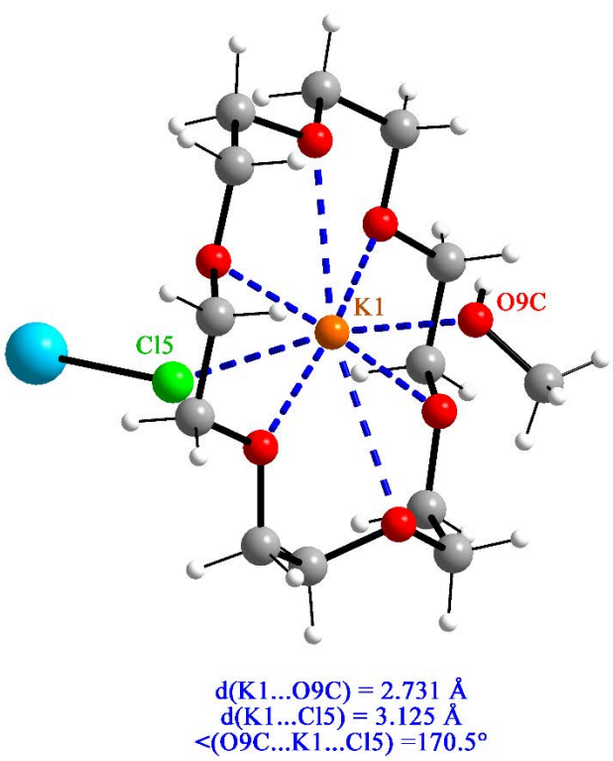


Abb. 647: Koordinationsumgebung des Kalium-Kations in $[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 3\ MeOH$ (**152**)

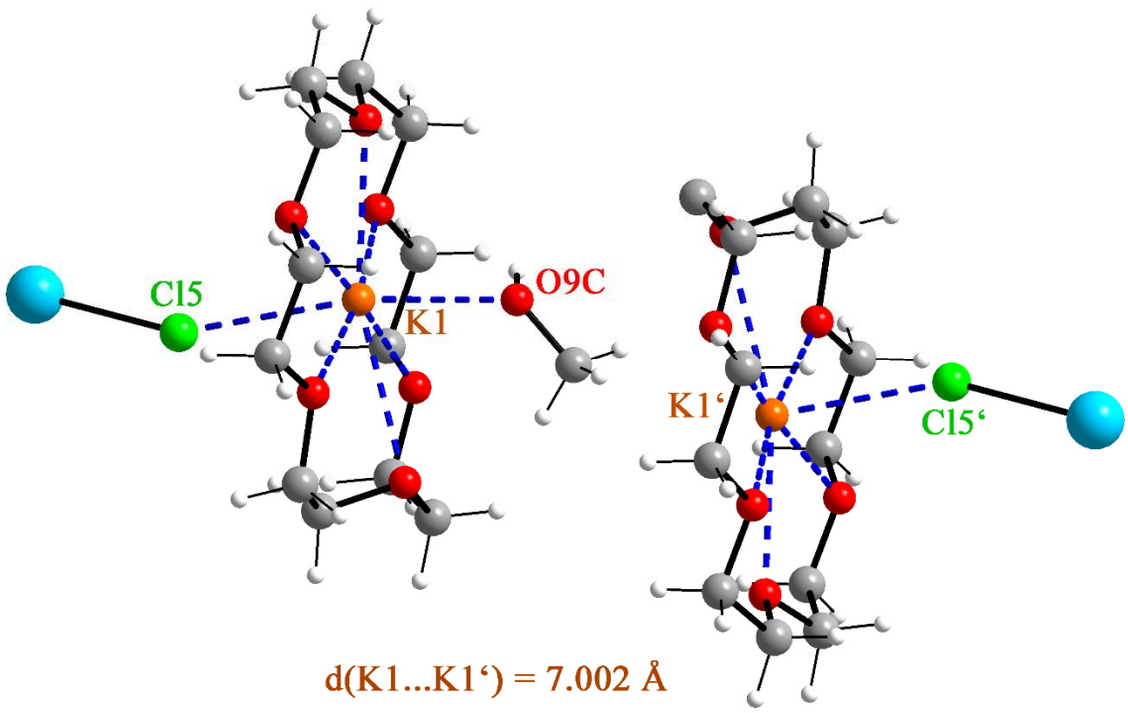


Abb. 648: Kationen-Umgebung in $[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 3$ MeOH (**152**)

5.5.97 $[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 0.3\ H_2O$ (153)

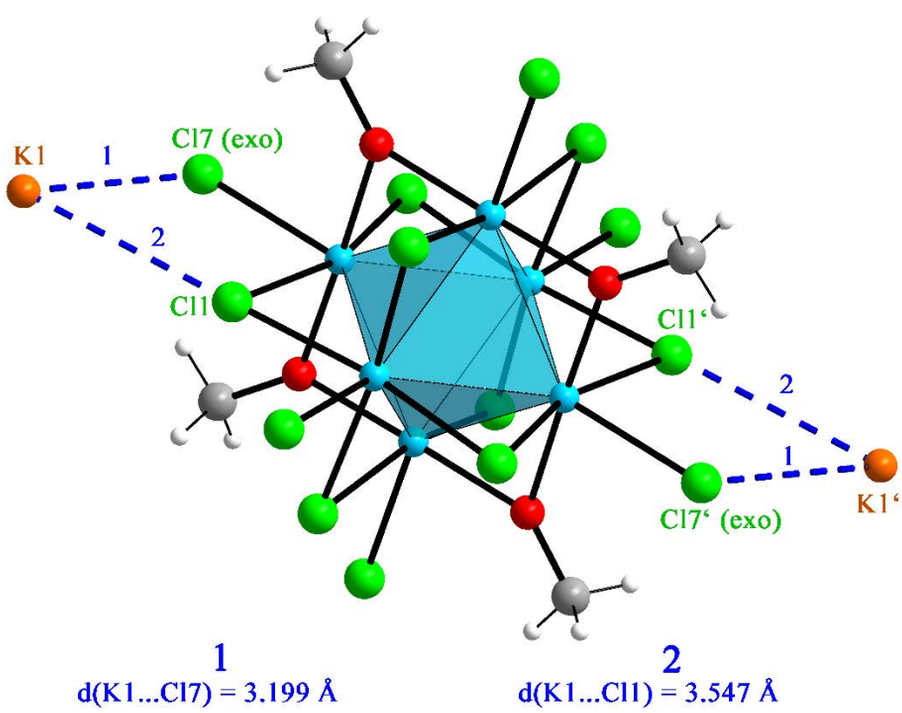


Abb. 649: Koordinationsumgebung des $[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6]^{2-}$-Anions in $[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 0.3\ H_2O$ (**153**)

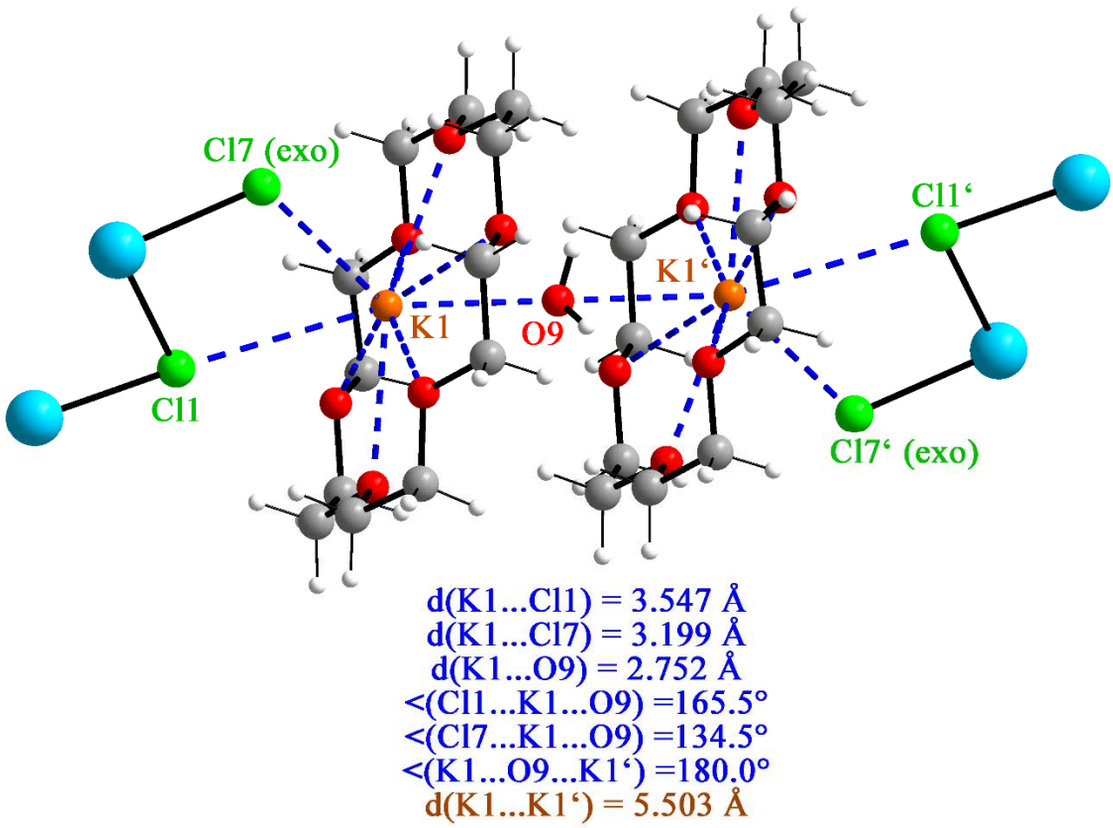


Abb. 650: Koordinationsumgebung der Kalium-Kationen in $[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 0.3\ H_2O$ (**153**)

Literaturverzeichnis

[1] F. A. Cotton, T. E. Haas, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 10–17.
[2] A. Simon, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 23–44.
[3] R. Chevrel, M. Sergent, J. Prigent, *J. Solid State Chem.* **1971**, *3*, 515–519.
[4] M. Sergent, Ø. Fischer, M. Decroux, C. Perrin, R. Chevrel, *J. Solid State Chem.* **1977**, *22*, 87–92.
[5] C. Roche, R. Chevrel, A. Jenny, P. Pecheur, H. Scherrer, S. Scherrer, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 16442–16447.
[6] B. T. Matthias, M. Marezio, E. Corenzwit, A. S. Cooper, H. E. Barz, *Science* **1972**, *175*, 1465–1466.
[7] J. G. Converse, J. B. Hamilton, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1366–1372.
[8] D. J. Robbins, A. J. Thomson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2350–2364.
[9] O. Pena, S. Ihmaine, C. Perrin, M. Sergent, *Solid State Commun.* **1990**, *74*, 285–290.
[10] P. S. Ihmaine, C. Perrin, O. Pena, M. Sergent, *Phys. B* **1990**, *163*, 615–617.
[11] J. Köhler, A. Simon, M.-H. Whangbo, *Z. anorg. allg. Chem.* **2009**, *635*, 2396–2398.
[12] B. Perić, S. Cordier, J. Cuny, R. Gautier, T. Guizouarn, P. Planinić, *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 6263–6271.
[13] A. Pénicaud, P. Batail, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 123–132.
[14] R. Knoll, A. Shames, S. D. Goren, H. Shaked, S. Cordier, C. Perrin, O. Hernandez, T. Roisnel, G. André, R. K. Kremer et al., *Appl. Magn. Reson.* **2013**, *44*, 143–151.
[15] T. Xie, A. Friedrich, S. Lochbrunner, M. Köckerling, *J. Cluster Sci.* **2015**, *26*, 223–232.
[16] A. W. Maverick, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1298–1300.
[17] O. A. Efremova, Y. A. Vorotnikov, K. A. Brylev, N. A. Vorotnikova, I. N. Novozhilov, N. V. Kuratieva, M. V. Edeleva, D. M. Benoit, N. Kitamura, Y. V. Mironov et al., *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15427–15435.
[18] A.-D. Fuhrmann, A. Seyboldt, D. Enseling, T. Jüstel, H. J. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.* **2017**, *643*, 1451–1455.
[19] A.-D. Fuhrmann, A. Seyboldt, A. Schank, G. Zitzer, B. Speiser, D. Enseling, T. Jüstel, H. J. Meyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 4259–4266.
[20] S. Cordier, K. Kirakci, B. Fontaine, J.-F. Halet, R. Gautier, C. Perrin, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 883–893.
[21] K. V. Woan, R. H. Scheffler, N. S. Bell, W. M. Sigmund, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8537–8539.
[22] N. Prokopuk, D. F. Shriver, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1230–1236.
[23] E. S. Bosch, M. Köckerling, *Comments Inorg. Chem.* **2009**, *30*, 119–129.
[24] G. J. Miller, *J. Alloys Compd.* **1995**, *217*, 5–12.
[25] S. Kamiguchi, M. Noda, Y. Miyagishi, S. Nishida, M. Kodomari, T. Chihara, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *195*, 159–171.
[26] S. Kamiguchi, M. Watanabe, K. Kondo, M. Kodomari, T. Chihara, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *203*, 153–163.
[27] T. Chihara, S. Kamiguchi, *Chem. Lett.* **2002**, *31*, 70–71.
[28] S. Kamiguchi, S. Iketani, M. Kodomari, T. Chihara, *J. Cluster Sci.* **2004**, *15*, 19–31.
[29] 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.
[30] S. Kamiguchi, I. Takahashi, H. Kurokawa, H. Miura, T. Chihara, *Appl. Catal., A* **2006**, *309*, 70–75.
[31] S. Nagashima, S. Kamiguchi, S. Ohguchi, T. Chihara, *J. Cluster Sci.* **2011**, *22*, 647–660.
[32] S. Nagashima, K. Kudo, H. Yamazaki, S. Kamiguchi, T. Chihara, *Appl. Catal., A* **2013**, *450*, 50–56.
[33] S. Nagashima, H. Yamazaki, K. Kudo, S. Kamiguchi, T. Chihara, *Appl. Catal., A* **2013**, *464-465*, 332–338.
[34] F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 334–336.
[35] H. Schäfer, F. Schulte, *Z. anorg. allg. Chem.* **1974**, *405*, 307–314.
[36] M. R. Churchill, Bau R, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2606–2614.
[37] N. G. Naumov, K. A. Brylev, Y. V. Mironov, S. Cordier, V. E. Fedorov, *J. Struct. Chem.* **2014**, *55*, 1371–1389.
[38] H. Schäfer, H. G. Schnering, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 833–849.
[39] H. Schäfer, H. G. Schnering, J. Tillack, F. Kuhnen, H. Wöhrle, H. Baumann, *Z. anorg. allg. Chem.* **1967**, *353*, 281–310.
[40] A. Simon, H.-G. von Schnering, H. Schäfer, *Z. anorg. allg. Chem.* **1968**, *361*, 235–248.
[41] B. Spreckelmeyer, H. Schäfer, *J. Less-Common Met.* **1967**, *13*, 122–126.
[42] J. E. Land, H. H. Musgrove, J. E. Teggins, *J. Less-Common Met.* **1971**, 307–312.
[43] J. H. Espenson, R. E. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1063–1064.
[44] J. H. Espenson, R. J. Kinney, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 376–378.
[45] J. H. Espenson, D. J. Boone, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 636–640.
[46] B. Spreckelmeyer, H. Schäfer, *J. Less-Common Met.* **1967**, *13*, 127–129.
[47] J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 631–635.
[48] J. H. Espenson, T. R. Webb, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1909–1912.
[49] R. Quigley, P. A. Barnard, C. L. Hussey, K. R. Seddon, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1255–1261.
[50] T. Xie, M. Köckerling, *Z. anorg. allg. Chem.* **2015**, *641*, 285–291.

[51] R. A. Walton, D. D. Klendworth, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1151–1155.
[52] Z. Lin, I. Williams, *Polyhedron* **1996**, *15*, 3277–3287.
[53] T. Hughbanks, *Prog. Solid State Chem.* **1989**, *19*, 329–372.
[54] N. Prokopuk, D. F. Shriver in *Advances in Inorganic Chemistry*, Elsevier, **1998**, 1–49.
[55] D. Naumann, G. Meyer, L. Wesemann (Hrsg.) *Inorganic chemistry in focus*. *III*, John Wiley distributor, Weinheim, Chichester, **2006**.
[56] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
[57] R. A. Field, D. L. Kepert, D. Taylor, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, *4*, 113–117.
[58] A. Flemming, *Dissertation*, Universität Rostock, **2009**.
[59] A. Flemming, M. Köckerling, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 2605–2608.
[60] T. Hughbanks, C. E. Runyan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 7909–7910.
[61] E. Sperlich, *Masterarbeit*, Universität Rostock, **2015**.
[62] J. König, M. Köckerling, *unpublished research*, Universität Rostock, **2019**.
[63] H. D. Weiß, M. Köckerling, *Chem. - Eur. J.* **2018**, 1–5.
[64] H. S. Harned, *J. Am. Chem. Soc.* **1913**, *35*, 1078–1086.
[65] W. H. Chapin, *J. Am. Chem. Soc.* **1910**, *32*, 323–330.
[66] P. A. Vaughan, J. H. Sturdivant, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5477–5486.
[67] H. S. Harned, C. Pauling, R. B. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4815–4817.
[68] H. G. Schnering, H. Wöhrle, H. Schäfer, *Naturwissenschaften* **1961**, *48*, 159.
[69] S. Arndt, H. G. Schnering, H. Wöhrle, H. Schäfer, *Z. anorg. allg. Chem.* **1965**, *339*, 155–170.
[70] P. J. Kuhn, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1482–1486.
[71] H. Schäfer, H. G. Schnering, K.-J. Niehues, H. G. Nieder-Vahrenholz, *J. Less-Common Met.* **1965**, *9*, 95–104.
[72] P. B. Fleming, T. A. Dougherty, R. E. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 159–160.
[73] D. Bauer, H. G. Schnering, *Z. anorg. allg. Chem.* **1968**, *361*, 259–276.
[74] P. B. Fleming, L. A. Mueller, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1–4.
[75] J. A. Parsons, A. Vongvusharintra, F. W. Koknat, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1972**, *8*, 281–286.
[76] A. Broll, D. Juza, H. Schäfer, *Z. anorg. allg. Chem.* **1971**, *382*, 69–79.
[77] C. B. Thaxton, R. A. Jacobson, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1460–1463.
[78] F. W. Koknat, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 812–816.
[79] H. Schäfer, B. Plautz, H. Plautz, *Z. anorg. allg. Chem.* **1972**, *392*, 10–22.
[80] F. W. Koknat, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 295-300.
[81] F. W. Koknat, J. A. Parsons, A. Vongvusharintra, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1699–1702.
[82] B. G. Hughes, P. B. Fleming, R. E. McCarley, J. L. Meyer, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1343–1346.
[83] R. J. Allen, J. C. Sheldon, *Aust. J. Chem* **1965**, *18*, 277–283.
[84] R. E. McCarley, B. G. Hughes, F. A. Cotton, R. Zimmerman, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1491–1492.
[85] P. M. Boorman, B. P. Straughan, *J. Chem. Soc., A* **1966**, 1514–1518.
[86] R. A. Mackay, R. F. Schneider, *Inorg. Chem.* **1967**, *7*, 455–459.
[87] B. Spreckelmeyer, *Z. anorg. allg. Chem.* **1968**, *358*, 147-162.
[88] R. A. Mackay, R. F. Schneider, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 455–459.
[89] B. Spreckelmeyer, *Z. anorg. allg. Chem.* **1969**, *365*, 225–338.
[90] P. B. Flemming, *Dissertation*, Iowa State University, **1968**.
[91] P. B. Fleming, J. L. Meyer, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1769–1771.
[92] R. E. McCarley, Mueller, Fleming, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1769–1771.
[93] N. A. Cooke, T. Kuwana, J. Espenson, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1081–1083.
[94] H. Schäfer, H. Plautz, H. Baumann, *Z. anorg. allg. Chem.* **1973**, *401*, 63–84.
[95] N. Brničević, H. Schäfer, *Z. anorg. allg. Chem.* **1978**, *441*, 219–229.
[96] N. A. Kuebler, M. B. Robin, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 978–984.
[97] R. D. Burbank, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1491–1498.
[98] F. A. Cotton, *Q. Rev., Chem. Soc.* **1966**, *20*, 389–401.
[99] R. E. McCarley, R. F. Schneider, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 549–552.
[100] R. F. Schneider, R. A. Mackay, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 843–851.
[101] W. van Bronswyk, *J. Chem. Soc., A* **1968**, *6*, 692–693.
[102] P. B. Fleming, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1347–1354.
[103] N. S. Voronovich, D. V. Korolkov, *J. Struct. Chem.* **1971**, *12*, 458–464.
[104] J. Wirsich, *Theoret. Chim. Acta* **1974**, *34*, 67–72.
[105] B. Reiser, *Comput. Chem. (Oxford, U. K.)* **1981**, *5*, 107–110.
[106] W. Bronger, J. Fleischhauer, H. Marzi, G. Raabe, W. Schleker, T. Schuster, *J. Solid State Chem.* **1987**, *70*, 29–35.
[107] D. L. Kepert, R. A. Field, *J. Less-Common Met.* **1967**, *13*, 378–384.
[108] B. Spreckelmeyer, *Z. anorg. allg. Chem.* **1969**, *368*, 18–24.
[109] B. Spreckelmeyer, H. G. von Schnering, *Z. anorg. allg. Chem.* **1971**, *386*, 27–37.

[110] B. Spreckelmeyer, H. Schäfer, *Z. anorg. allg. Chem.* **1971**, *386*, 15–26.
[111] A. Flemming, A. Hoppe, M. Köckerling, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 2660–2665.
[112] A. Field, D. L. Kepert, B. W. Robinson, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, *0*, 1858–1863.
[113] D. D. Klendworth, Walton R, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1151–1155.
[114] N. Brničević, B. Kojic-Prodic, D. Plavsic, *Z. anorg. allg. Chem.* **1981**, *472*, 200–204.
[115] N. Brničević, *Z. anorg. allg. Chem.* **1982**, *489*, 235–239.
[116] N. Brničević, F. Mustovic, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4532–4535.
[117] N. Brničević, P. Planinic, I. Basic, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3786–3788.
[118] N. Brničević, P. Planinic, R. E. McCarley, S. Antolic, M. Luic, *J. Chem. Soc.* **1995**, *0*, 1441–1446.
[119] N. Brničević, B. Kojic-Prodic, M. Luic, A. Kashta, P. Planinic, R. E. McCarley, *Croat. Chem. Acta* **1995**, *68*, 861–875.
[120] H. Imoto, S. Hayakawa, N. Morita, T. Saito, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2007–2014.
[121] M. Kathta, *Polyhedron* **1991**, *10*, 2031–2036.
[122] A. Penicaude, P. Batail, C. Perrin, C. Coulon, Parkinm S S P, J. B. Torrance, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 330–332.
[123] A. Penicaud, P. Batail, P. Davidson, A. Levelut, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 117–123.
[124] S. Ihmaine, C. Perrin, O. Pena, M. Sergent, *J. Less-Common Met.* **1988**, *137*, 323–332.
[125] S. Ihmaine, C. Perrin, M. Sergent, *Acta Cryst.* **1989**, *45*, 705–707.
[126] C. Perrin, S. Cordier, S. Ihmaine, M. Sergent, *J. Alloys Compd.* **1995**, *229*, 123–133.
[127] A. Lachgar, H. J. Meyer, *J. Solid State Chem.* **1994**, *110*, 15–19.
[128] B. Baján, H. J. Meyer, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50 b*, 1373–1376.
[129] H. J. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.* **1995**, *621*, 921–924.
[130] O. Reckeweg, H. J. Meyer, *Z. Naturforsch., B.* **1995**, *50b*, 1377–1381.
[131] O. Reckeweg, H. J. Meyer, A. Simon, *Z. anorg. allg. Chem.* **2002**, *628*, 920–922.
[132] N. G. Naumov, S. Cordier, F. Gulo, T. Roisnel, V. E. Fedorov, C. Perrin, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 503–510.
[133] A. Flemming, A. Bernsdorf, M. Köckerling, *J. Cluster Sci.* **2009**, *20*, 113–131.
[134] O. Reckeweg and, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **2010**, *65*, 543–548.
[135] O. Reckeweg, H. J. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.* **1996**, *622*, 411–416.
[136] O. Reckeweg, H.-J. Meyer, *Z. Krist.* **1997**, *212*, 1377.
[137] N. G. Naumov, S. Cordier, C. Perrin, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 1359–1367.
[138] N. G. Naumov, S. Cordier, C. Perrin, *Chem. Commun. (Camb)* **2004**, *9*, 1126–1127.
[139] A. Pigorsch, *Dissertation*, Universität Rostock, **2016**.
[140] A. Pigorsch, M. Köckerling, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 4240–4246.
[141] N. Prokopuk, C. S. Weinert, V. O. Kennedy, D. P. Siska, H.-J. Jeon, C. L. Stern, D. F. Shriver, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300-302*, 951–957.
[142] D. H. Weiß, F. Schröder, M. Köckerling, *Z. anorg. allg. Chem.* **2017**, *643*, 345–351.
[143] D. H. Weiß, *Dissertation*, Universität Rostock, **2018**.
[144] T. Xie, *Dissertation*, Universität Rostock, **2014**.
[145] N. Brničević, R. E. McCarley, S. Hilsenbeck, B. Kojic-Prodic, *Acta Cryst.* **1991**, *47*, 315–318.
[146] U. Beck, A. Simon, N. Brničević, S. Širac, *Croat. Chem. Acta* **1995**, *68*, 837–848.
[147] S. Sirac, R. Trojko, L. Maric, E. McCarley, *Croat. Chem. Acta* **1995**, *4*, 905–907.
[148] S. Sirac, P. Planinic, N. Brničević, R. E. McCarley, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *271*, 239–242.
[149] I. Basic, N. Brničević, U. Beck, A. Simon, R. E. McCarley, *Z. anorg. allg. Chem.* **1998**, *624*, 725–732.
[150] M. Ströbele, H. J. Meyer, *Z. Naturforsch.* **2001**, *56 b*, 1025–1034.
[151] P. Planinić, V. Rastija, S. Širac, M. Vojnović, L. Frkanec, N. Brničević, R. E. McCarley, *J. Cluster Sci.* **2002**, *13*, 215–222.
[152] B. Yan, H. Zhou, A. Lachgar, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8818–8822.
[153] H. Zhou, C. S. Day, A. Lachgar, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4870–4877.
[154] B. Yan, C. S. Day, A. Lachgar, *Chem. Commun. (Camb)* **2004**, 2390–2391.
[155] Z. Yan, C. S. Day, A. Lachgar, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4499–4505.
[156] H. Zhou, A. Lachgar, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 2384–2391.
[157] J. Zhang, A. Lachgar, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 250–251.
[158] J.-J. Zhang, H.-J. Zhou, A. Lachgar, *Angew. Chem.* **2007**, *46*, 4995–4998.
[159] H. Zhou, A. Lachgar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 1053–1066.
[160] 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.
[161] J.-J. Zhang, Y. Zhao, S. A. Gamboa, A. Lachgar, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 172–175.
[162] J.-J. Zhang, Y. Zhao, S. A. Gamboa, M. Muñoz, A. Lachgar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 2982–2990.
[163] J.-J. Zhang, S. A. Gamboa, B. J. Davis, A. Lachgar, *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2009**, *2009*, 1–11.
[164] J.-J. Zhang, J. Glaser, S. A. Gamboa, A. Lachgar, *J. Chem. Crystallogr.* **2009**, *39*, 1–8.
[165] J.-J. Zhang, C. S. Day, M. D. Harvey, G. T. Yee, A. Lachgar, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 1020–1027.

[166] J.-J. Zhang, C. S. Day, A. Lachgar, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 133–137.
[167] H. Zhou, J. J. Zhang, A. Lachgar, *J. Chem. Crystallogr.* **2011**, *41*, 73–76.
[168] J.-J. Zhang, A. Lachgar, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1082–1090.
[169] L. F. Piedra-Garza, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8829–8831.
[170] M. S. Tarasenko, A. V. Virovets, N. G. Naumov, V. E. Fedorov, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2006**, *62*, m175-m178.
[171] J. König, I. Dartsch, A. Topp, E. Guillamón, R. Llusar, M. Köckerling, *Z. anorg. allg. Chem.* **2016**, *642*, 572–578.
[172] E. Sperlich, M. Köckerling, *IUCrData* **2018**, *3*, x181760.
[173] E. V. Anokhina, M. W. Essig, A. Lachgar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 522–525.
[174] F. Ogliaro, S. Cordier, J.-F. Halet, C. Perrin, J.-Y. Saillard, M. Sergent, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6199–6207.
[175] E. Anokhina, M. Essig, C. Day, A. Lachgar, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2185–2188.
[176] E. V. Anokhina, C. S. Day, M. W. Essig, A. Lachgar, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1089–1091.
[177] E. V. Anokhina, C. S. Day, A. Lachgar, *Chem. Commun.* **2000**, 1491–1492.
[178] F. Gulo, C. Perrin, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1721–1724.
[179] E. V. Anokhina, C. Day, H. J. Meyer, M. Ströbele, S. M. Kauzlarich, H. Kim, M. Whangbo, A. Lachgar, *J. Alloys Compd.* **2002**, *338*, 218–228.
[180] E. V. Anokhina, T. Duraisamy, A. Lachgar, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4111–4117.
[181] F. Gulo, C. Perrin, *J. Solid State Chem.* **2002**, *163*, 325–331.
[182] N. G. Naumov, S. Cordier, C. Perrin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3002–3004.
[183] S. Cordier, F. Gulo, T. Roisnel, R. Gautier, B. Le Guennic, J. F. Halet, C. Perrin, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8320–8327.
[184] N. G. Naumov, S. Cordier, D. S. Ovoschnikov, D. Y. Naumov, S. B. Artemkina, C. Perrin, V. E. Fedorov, *J. Clust. Sci.* **2009**, *20*, 213–223.
[185] B. Fontaine, S. Cordier, R. Gautier, F. Gulo, J.-F. Halet, B. Perić, C. Perrin, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 2245–2252.
[186] L. Le Polles, S. Cordier, C. Perrin, M. Sergent, *C. R. Acad. Sci., Ser. IIc: Chim.* **1999**, *2*, 661–667.
[187] S. Cordier, O. Hernandez, C. Perrin, *J. Solid State Chem.* **2001**, *158*, 327–333.
[188] S. Cordier, O. Hernandez, C. Perrin, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *107*, 205–214.
[189] S. Cordier, O. Hernandez, C. Perrin, *J. Solid State Chem.* **2002**, *163*, 319–324.
[190] S. Cordier, C. Perrin, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 1017–1022.
[191] N. G. Naumov, S. Cordier, C. Perrin, S. B. Artemkina, *J. Struct. Chem.* **2008**, *49*, 1124–1127.
[192] I. Dartsch, J. König, M. Köckerling, *J. Clust. Sci.* **2018**, *29*, 319–323.
[193] O. Reckeweg, H. J. Meyer, *Z. Krist.* **1996**, *211*, 396.
[194] J. Sitar, A. Lachgar, H. Womelsdorf, H. J. Meyer, *J. Solid State Chem.* **1996**, *122*, 428–431.
[195] J. Sitar, A. Lachgar, H. J. Meyer, *Z. Krist.* **1996**, *211*, 395.
[196] H. Womelsdorf, H. J. Meyer, A. Lachgar, *Z. anorg. allg. Chem.* **1997**, *623*, 908–912.
[197] A. Nägele, E. Anokhina, J. Sitar, H. J. Meyer, A. Lachgar, *Z. Naturforsch., B* **2000**, *55*, 139-144.
[198] E. V. Anokhina, C. S. Day, A. Lachgar, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5072–5076.
[199] F. Gulo, S. Cordier, C. Perrin, *Z. Krist.* **2001**, *216*, 187–188.
[200] T. Duraisamy, A. Lachgar, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2002**, *58*, i85-i86.
[201] T. Duraisamy, A. Lachgar, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2003**, *59*, i27-i28.
[202] T. Duraisamy, J. S. Qualls, A. Lachgar, *J. Solid State Chem.* **2003**, *170*, 227–231.
[203] S. J. Lippard (Hrsg.) *Progress in inorganic chemistry*. *Volume 15*, Wiley, New York, N.Y, **1972**.
[204] A. Simon, *Chem. Unserer Zeit* **1976**, *10*, 1–9.
[205] E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Brucker, W. R. Pretzer, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 91–137.
[206] A. Simon, *J. Solid State Chem.* **1985**, *57*, 2–16.
[207] A. Simon, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 163–188.
[208] R. W. Berg, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *113*, 1–130.
[209] G. Schmid, *Clusters and colloids*. *From theory to applications*, VCH, Weinheim, New York, **1994**.
[210] T. Hughbanks, *J. Alloys Compd.* **1995**, *229*, 40–53.
[211] Z. Lin, M.-F. Fan (Hrsg.) *Structure and Bonding*, Springer, Berlin, **1997**.
[212] C. Perrin, *J. Alloys Compd.* **1997**, *262-263*, 10–21.
[213] T. Gray, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *243*, 213–235.
[214] E. Sperlich, J. König, D. H. Weiß, F. Schröder, M. Köckerling, *Z. anorg. allg. Chem.* **2019**, *645*, 233–241.
[215] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50–80.
[216] D. Mootz, H.-G. Wussow, *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 1517–1522.
[217] B. L. Schottel, H. T. Chifotides, K. R. Dunbar, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 68–83.
[218] J. C. Calabrese, D. B. Jordan, A. Boodhoo, S. Sariaslani, T. Vannelli, *Biochemistry* **2004**, *43*, 11403–11416.
[219] E. J. Stollar, J. L. Gelpí, S. Velankar, A. Golovin, M. Orozco, B. F. Luisi, *Proteins* **2004**, *57*, 1–8.
[220] T. J. Mooibroek, P. Gamez, J. Reedijk, *CrystEngComm* **2008**, *10*, 1501–1515.
[221] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.

[222] M. V. Vener, A. V. Shishkina, A. A. Rykounov, V. G. Tsirelson, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 8459–8467.
[223] A. Katrusiak, *J. Mol. Struct.* **1999**, *474*, 125–133.
[224] Christopher A. Hunter and Jeremy K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534.
[225] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885–3896.
[226] T. Steiner, *Acta Cryst.* **1998**, *54*, 456–463.
[227] F. Guthrie, *J. Chem. Soc.* **1863**, *16*, 239–244.
[228] G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2478–2601.
[229] L. Vogel, P. Wonner, S. M. Huber, *Angew. Chem.* **2019**, *58*, 1880–1891.
[230] S. Zahn, R. Frank, E. Hey-Hawkins, B. Kirchner, *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 6034–6038.
[231] S. J. Grabowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 1824–1834.
[232] J. Grebe, G. Geiseler, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Krist.* **1999**, *54*, 77–86.
[233] K. Shivakumar, A. Vidyasagar, A. Naidu, R. G. Gonnade, K. M. Sureshan, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 519–524.
[234] R. Taylor, O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5063–5070.
[235] T. Steiner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, *77*, 1331–1332.
[236] K. A. Wilson, J. L. Kellie, S. D. Wetmore, *Nucleic Acids Res.* **2014**, *42*, 6726–6741.
[237] F. T. Burling, B. M. Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2313–2320.
[238] D. J. Pascoe, K. B. Ling, S. L. Cockroft, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15160–15167.
[239] P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6206–6220.
[240] A. Mikherdov, A. Novikov, M. Kinzhalov, A. Zolotarev, *Crystals* **2018**, *8*, 112.
[241] W. Wang, B. Ji, Y. Zhang, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 8132–8135.
[242] Y. Zhang, W. Wang, *Crystals* **2018**, *8*, 163.
[243] A. S. Mikherdov, A. S. Novikov, M. A. Kinzhalov, V. P. Boyarskiy, G. L. Starova, A. Y. Ivanov, V. Y. Kukushkin, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 3420–3433.
[244] U. Adhikari, S. Scheiner, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 3183–3192.
[245] A. Flemming, J. König, M. Köckerling, *Z. anorg. allg. Chem.* **2013**, *639*, 2527–2531.
[246] A. Flemming, M. Köckerling, *Z. anorg. allg. Chem.* **2008**, *634*, 2309–2315.
[247] N. Brničević, S. Širac, I. Bašic, Z. Zhang, R. E. McCarley, I. A. Guzei, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4159–4162.
[248] P. Planinić, V. Rastija, B. Perić, G. Giester, N. Brničević, *C. R. Chimie* **2005**, *8*, 1766–1773.
[249] R. A. Michelin, M. Mozzon, R. Bertani, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 299–338.
[250] P. A. Wood, S. J. Borwick, D. J. Watkin, W. D. S. Motherwell, F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2008**, *64*, 393–396.
[251] G. Ferguson, A. J. Lough, J. P. Sheehan, T. R. Spalding, *Acta. Cryst.* **1990**, *46*, 2390–2392.
[252] G. Rousselet, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6395–6398.
[253] H. J. Meyer, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 963–967.
[254] H. Womelsdorf, H. J. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1943–1944.
[255] R. Custelcean, M. G. Gorbunova, P. V. Bonnesen, *Chem. - Eur. J.* **2005**, *11*, 1459–1466.
[256] F. H. Allen, C. M. Bird, R. S. Rowland, P. R. Raithby, *Acta Cryst.* **1997**, *53*, 680–695.
[257] T. Steiner, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7041–7052.
[258] K. Harder, G. Peters, W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *598*, 139–149.
[259] Xie, J. H. Reibenspies, T. Hughbanks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11391–11400.
[260] A. Bernsdorf, M. Köckerling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 4057–4062.
[261] J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1981**, *39*, 56–74.
[262] F. Schröder, *Bachelorarbeit*, Universität Rostock, **2016**.
[263] M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10887–10893.
[264] S. Grimme, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3478–3483.
[265] Y. S. Rosokha, S. V. Lindeman, S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *Angew. Chem.* **2004**, *43*, 4650–4652.
[266] A. Jain, V. Ramanathan, R. Sankararamakrishnan, *Protein Sci.* **2009**, *18*, 595–605.
[267] J. F. Malone, C. M. Murray, M. H. Charlton, R. Docherty, A. J. Lavery, *Faraday Trans.* **1997**, *93*, 3429–3436.
[268] D. B. Werz, R. Gleiter, F. Rominger, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10638–10639.
[269] D. B. Werz, T. H. Staeb, C. Benisch, B. J. Rausch, F. Rominger, R. Gleiter, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 339–342.
[270] C. Bleiholder, R. Gleiter, D. B. Werz, H. Köppel, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2249–2260.
[271] S. Tsuzuki, H. Orita, N. Sato, *J. Chem. Phys.* **2016**, *145*, 174503-1-10.
[272] T. Steiner, G. Koellner, *J. Mol. Biol.* **2001**, *305*, 535–557.
[273] I. Katsuki, Y. Motoda, Y. Sunatsuki, N. Matsumoto, T. Nakashima, M. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 629–640.
[274] A. Olejniczak, A. Katrusiak, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2528.
[275] B. A. Vaartstra, J. C. Huffman, P. S. Gradeff, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J. C. Daran, S. Parraud, K. Yunlu, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3126–3131.
[276] H. E. Bryndza, W. Tam, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1163–1188.

[277] T. K. Paine, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, P. Chaudhuri, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6538–6540.
[278] Ohlin, C, A, Villa, E, M, Casey, W, H, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1391–1392.
[279] M. Matsumoto, Y. Ozawa, A. Yagasaki, *Polyhedron* **2010**, *29*, 2196–2201.
[280] M. B. Hursthouse, R. L. Short, B. Piggott, A. Tucker, S. Fatt Wong, *Polyhedron* **1986**, *5*, 2121–2122.
[281] S. N. Shaikh, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1896–1903.
[282] V. Chilou, P. Gouzerh, Y. Jeannin, C. B. Knobler, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *178*, 23–25.
[283] J. Lü, E. Shen, M. Yuan, Y. Li, E. Wang, C. Hu, L. Xu, J. Peng, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6956–6958.
[284] K.-H. Tytko, O. Glemser in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* (Hrsg.: H. J. Emeléus, A. G. Sharpe), Academic Press, New York, London, **1977**, 239–315.
[285] O. Glemser, K. H. Tytko, *Z. Naturforsch., B* **1969**, *24*, 648.
[286] E. Sperlich, M. Köckerling, *Z. Naturforsch., B* **2019**, *74*, 751–755.
[287] E. Sperlich, M. Köckerling, *Z. Naturforsch., B* **2020**, *0*, 1377.
[288] P. A. Wood, S. J. Borwick, D. J. Watkin, W. D. S. Motherwell, F. H. Allen, *Acta crystallographica. Section B, Structural science* **2008**, *64*, 393–396.
[289] J. C. Slater, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3199–3204.
[290] G. R. Desiraju, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6757–6764.
[291] A. L. Gillon, G. R. Lewis, A. G. Orpen, S. Rotter, J. Starbuck, X.-M. Wang, Y. Rodríguez-Martín, C. Ruiz-Pérez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3897–3905.
[292] C. J. Adams, H. M. Colquhoun, P. C. Crawford, M. Lusi, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **2007**, *46*, 1124–1128.
[293] A. F. Cozzolino, I. Vargas-Baca, S. Mansour, A. H. Mahmoudkhani, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3184–3190.
[294] R. Gleiter, D. B. Werz, B. J. Rausch, *Chem. - Eur. J.* **2003**, *9*, 2676–2683.
[295] O. Mundt, G. Becker, J. Baumgarten, H. Riffel, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1687–1709.
[296] R. Silaghi-Dumitrescu, A. Lupan, *Cent. Eur. J. Chem.* **2013**, *11*, 457–463.
[297] I. S. Antonijević, G. V. Janjić, M. K. Milčić, S. D. Zarić, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 632–639.
[298] R. Shukla, D. Chopra, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 6734–6742.
[299] C. S. Argyle, G. M. Dyson, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1629–1634.
[300] L. Al Sheakh, *Masterarbeit*, Universität Rostock, **2019**.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Farbcodes der in dieser Arbeit auftretenden Elemente xxii
Abb. 2: Vergleich der drei möglichen Strukturtypen sechskerniger Übergangsmetallcluster 2
Abb. 3: Redox-Verhalten sechskerniger Tantal- bzw. Niobcluster-Verbindungen 4
Abb. 4: Orbitalschema (links) und Molekülorbitale (rechts) des $(Nb_6X^i_{12})^{+2}$-Cluster-Kerns 5
Abb. 5: Vergleich der verschiedenen Cluster-Einheiten mit $[Nb_6Cl_{12}]$-Kern 6
Abb. 6: Struktur der Alkohol-koordinierten Cluster-Einheiten von **1**-**3** 14
Abb. 7: Elementarzellen der Verbindungen **1** (*L* = EtOH), **2** (*L* = *n*-PrOH) und **3** (*L* = *i*-PrOH) 15
Abb. 8: Cluster-Einheit von **3** mit co-kristallinem LM (links) und auftretende Wasserstoffbrücken 16
Abb. 9: Struktur der Cluster-Einheiten von **4** und **5** und der co-kristallinen Pyridin-Moleküle 17
Abb. 10: Auftretende π-π-Wechselwirkungen (links), Anordnung der Cluster-Einheit (mittig) und Elementarzelle mit co-kristallinen Pyridin-Molekülen (rechts) in **5** 18
Abb. 11: Struktur der Cluster-Einheiten **6** und **7** 19
Abb. 12: Auftretende π-π-Wechselwirkungen, Aromaten-Chlor-Kontakte (links) und Packungsbild von **6** 20
Abb. 13: Lone-Pair-π-Wechselwirkung (links), Cl-Cl-Kontakte (mittig) und Packungsbild (rechts) von **7** 21
Abb. 14: Struktur der Cluster-Einheiten von **8** und **9** 22
Abb. 15: Struktur der Cluster-Einheiten (links), und Wasserstoffbrücken in **10** 22
Abb. 16: Struktur der Cluster-Einheiten von **11**-**14** 25
Abb. 17: Cluster-Einheiten und Packungsbilder von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4$ TMen (**12**) 25
Abb. 18: Wasserstoffbrücken in $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 2$ (H-Utp)Cl $\cdot$ 2 Utp $\cdot$ 1.7 THF (**13**) 26
Abb. 19: Struktur der Cluster-Einheit von $[Nb_6Cl_{14}(THF)_4] \cdot$ THF (**15**) 27
Abb. 20: Struktur der Cluster-Einheiten von **16**-**18** 28
Abb. 21: π-Wechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-ChiNO})_4] \cdot$ LM (**18**) und Kristallpackung 29
Abb. 22: Struktur der Sulfoxid-koordinierten Cluster-Einheiten von **19**-**22** 30
Abb. 23: T-förmige π-Wechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(MePhSO)_4] \cdot 4$ THF (**21**) 30
Abb. 24: AABBAA-Orientierung in $[Nb_6Cl_{14}(THTO)_4]$ (**22**) (links und mittig) und der „Verzahnung“ der Cluster-Einheiten (rechts) 31
Abb. 25: Struktur der Phosphanoxid-koordinierten Cluster-Einheiten von **23**-**27** 32
Abb. 26: Elementarzellen von $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4] \cdot 2.34$ MeCN (**27**) und $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4]$(Lit.) mit π-WW 33
Abb. 27: π-Wechselwirkungen (links) und Pnikogenbrücken (rechts) in $[Nb_6Cl_{14}(MePh_2PO)_4]$ (**23**) 33
Abb. 28: Struktur der Cluster-Einheit von **28** (links) und Packungsbild von **28** 34
Abb. 29: Struktur der Cluster-Einheiten von **29**-**30** 35
Abb. 30: Wasserstoffbrücken in $[Nb_6Cl_{14}(BAA)_4]$ (**30**) und der ABAB-Schichtfolge entlang der b-Achse 36
Abb. 31: B-Schicht und Hohlräume * (links), Auffüllung der Hohlräume durch A (mittig) und Schichtfolge mit Blickrichtung entlang der a-Achse (rechts oben) und der c-Achse (rechts unten) in **29** 36
Abb. 32: Struktur der Cluster-Einheiten von **31**-**33** 37
Abb. 33: Elementarzellen und π-Wechselwirkungen in den Verbindungen **31**–**33** 38
Abb. 34: Struktur der Cluster-Einheiten von **34**-**39** 39
Abb. 35: π-Wechselwirkungen in **34** (links), in **36** (mittig) und in **38** (rechts) 39
Abb. 36: π-Wechselwirkungen in **35** (links) und in **39** (rechts) 40
Abb. 37: Poren in **39** und Porenfüllung durch H-verbrückte Clusterketten **B** 40
Abb. 38: Struktur der Cluster-Einheiten von **40a**-**45** 41
Abb. 39: π-Wechselwirkungen in **40a** (links), in **42** (mittig) und in **45** (rechts) 42
Abb. 40: π-WW in **42**: Hohlraum in Muster **A** (links), und Porenfüllung durch zwei weitere Schichten **A** (rechts) 43
Abb. 41: π-Wechselwirkungen in der Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(TMDP)_4] \cdot$ LM (**44**) 43
Abb. 42: Struktur der Cluster-Einheiten von **46**-**49** und **8** 44
Abb. 43: Ligandenfehlordnung in **46** 44
Abb. 44: Zellansicht mit eingefärbten LM (links) und ohne LM (mittig), sowie eine Pore (rechts) in **47** 45
Abb. 45: π-Wechselwirkungen in **48** (links), in **49** (mittig) und in **8** (rechts) 46
Abb. 46: Struktur der Cluster-Einheiten von **50**-**53** 46
Abb. 47: π-Wechselwirkungen und co-kristalline Moleküle in den Verbindungen **50**-**52** 47
Abb. 48: π-WW mit dem co-kristallinen 3-Cl-Pyr-Molekülen in **51** (links) und Kontakte zwischen Cl und I in **53** (rechts) 48
Abb. 49: Struktur der Diazin-koordinierten Cluster-Einheiten von **54**-**59** 49
Abb. 50: Lone-Pair-π-Wechselwirkungen in den Pyrazin-koordinierten Verbindungen **54**-**57** 51
Abb. 51: C-H···N-Wasserstoffbrücken-Dimere in den Verbindungen **55**-**57** 52
Abb. 52: Struktur des, durch π-WW gebildeten, 2D-Netzwerks (links), der C-H···N-Wasserstoffbrücken-Dimere (mittig) und der 3D-Verknüpfung (rechts) in **59** 53

Abb. 53: Struktur der Imidazol-koordinierten Cluster-Einheiten von **60**-**63** 54
Abb. 54: H-Brücken-Umgebungen und π-π-Wechselwirkungen in den Verbindungen **60**-**63** 55
Abb. 55: Struktur der Cluster-Einheiten von **64**-**66** 56
Abb. 56: π-π-Wechselwirkungen in den Verbindungen **64** und **65**, sowie Wasserstoffbrücken-Umgebungen in **66** 57
Abb. 57: Struktur der Cluster-Einheiten von $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot 2$ HPzl (**67a**), $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot 2$ HPzl $\cdot 2$ MeCN (**67b**) und $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pzl})_4] \cdot 4$ MeCN (**68**) 58
Abb. 58: Wasserstoffbrücken und π-π-Wechselwirkungen in den Verbindungen **67a**-**68** 59
Abb. 59: Struktur der Cluster-Einheiten von **69**-**71** 61
Abb. 60: Wasserstoffbrücken (links) und π-π-Wechselwirkungen in **69** (mittig) und in **70** (rechts) 61
Abb. 61: π-π-Wechselwirkungen (links) und Ch-Brücken bzw. Ch-Ch-Wechselwirkungen (rechts) in **71** 62
Abb. 62: Struktur der Cluster-Einheiten von **72**-**76** und **9** 64
Abb. 63: Packungsbilder von **9** (links) und **76** (rechts), co-krist. Lösungsmittel sind mit „space-filling"-Ansicht dargestellt 66
Abb. 64: C-Cl-Kontakte der co-kristallinen BSN-Molekülen (links), der Cluster-Einheiten (mittig) und Packung von **76** 67
Abb. 65: C-Cl-Kontakte in den Verbindungen **72**-**75** und **9** 68
Abb. 66: Struktur der Cluster-Einheiten von **77**-**80** 68
Abb. 67: Elementarzellen der Verbindungen $[Nb_6Cl_{14}L_4]$: L = *n*-PrOH (**2**), *n*-$PrNH_2$ (**77**) und L = *n*-$BuNH_2$ (**78**) 69
Abb. 68: Intramolekulare Wasserstoffbrücken (links und mittig) und H-Brücken-Netzwerks (rechts) in $[Nb_6Cl_{14}(DMen)_4] \cdot 4$ DMen (**79**) 70
Abb. 69: Struktur der Cluster-Einheiten von **81**-**83** 71
Abb. 70: Cluster-Einheiten von **82** mit intra- und intermolekularen Wasserstoffbrücken 72
Abb. 71: Struktur der Cluster-Einheiten von **84**-**85** und Resonanzformen der Thioamid-Gruppe (rechts) 73
Abb. 72: Wasserstoffbrücken (links) und Wasserstoffnetzwerk (mittig und rechts) in **84** 74
Abb. 73: Wasserstoffbrücken-Umgebung einer Cluster-Einheit (links), N-H···S-Netzwerk und Elementarzelle von **84** 75
Abb. 74: π-Wechselwirkungen (links) und Packungsbilder von **87** mit Schicht A (rot) und B (blau) 76
Abb. 75: Struktur der Cluster-Einheiten von **86**-**88** 76
Abb. 76: Struktur der Cluster-Einheiten von **89** (links), ... 77
Abb. 77: Cluster-Einheit (links) und Wasserstoffbrücken in **89** 78
Abb. 78: Struktur der Cluster-Einheiten von **90**-**91** 79
Abb. 79: Lp-π-WW (links), C^{Nitril}-Cl-Kontakte (mittig) und Packungsbild (rechts) in Verbindung **90** 80
Abb. 80: Packungsbilder von $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_{3.76}(Et_3PO)_{0.24}][Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 4$ MeCN (**91**) 81
Abb. 81: Einfluss von intermolekularen Wechselwirkungen auf die Nb-Cl^a-Bindungslängen 86
Abb. 82: Nb-*L*-Bindungsabstände verschiedener Donor-Atome 88
Abb. 83: Sterischer Einfluss der Ligandensubstituenten 88
Abb. 84: Sterischer Einfluss verschiedener N-Donor-Liganden auf die Nb-*L*-Bindungslänge 89
Abb. 85: Vergleich der Nb-N-Distanz verschieden-substituierter Azol-koordierter Cluster-Verbindungen 90
Abb. 86: Elektronischer Einfluss verschiedener Azin-Substituenten auf die Nb-*L*-Bindungslänge 91
Abb. 87: Einfluss der Wasserstoffbrücken auf die Nb-O-Distanz in $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4]$-Cluster-Einheiten 92
Abb. 88: Einfluss von parallel-versetzten π-π-Wechselwirkungen auf die Nb-*L*-Distanz 93
Abb. 89: Vergleich der D-H···A-Distanzen und D-H-A-Winkel der Wasserstoffbrücken in den Verbindungen **1**-**91** 94
Abb. 90: Cluster-Einheiten mit Lösungsmittel-verknüpften Wasserstoffbrücken 95
Abb. 91: Cluster-Einheiten mit gegabelten (links), doppelgegabelten (mittig) und intramolekularen Wasserstoffbrücken 96
Abb. 92: Cluster-Einheiten mit kooperativen Wasserstoffbrücken 96
Abb. 93: Cluster-Einheiten mit parallel-versetzte π-π-Wechselwirkungen 98
Abb. 94: Parallel-versetzte π-π-Wechselwirkungen zwischen nicht-aromatischen Liganden 99
Abb. 95: Cluster-Einheiten mit T-förmigen CH-π-Wechselwirkungen 99
Abb. 96: Cluster-Verbindungen mit Lone-Pair-π-Wechselwirkungen 100
Abb. 97: Cluster-Verbindungen mit auftretenden Sigma-Loch-Wechselwirkungen 101
Abb. 98: Dipol-Dipol- (links), S···S- (mittig) und Cl···Cl-Wechselwirkungen (rechts) 102
Abb. 99: Pulverdiffraktogramm von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) (blau) und theoretische Reflexe (rot) 106
Abb. 100: Thermogravimetriemessung von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) 108
Abb. 101: Struktur der Cluster-Einheit, der Intercluster-Brücken und der N-H···π-Wasserstoffbrücken in **92** 113
Abb. 102: Verdeutlichung des Hohlraums (rot) zwischen den Einheiten und Packungen mit ABAB-Schichtfolge in **92** 114
Abb. 103: Struktur der Cluster-Einheiten und Wasserstoffbrücken von **93** (links) und **94** (rechts) 115

Abb. 104: Verdeutlichung des Hohlraums (rot) zwischen den Cluster-Einheiten und Packung mit ABC-Schichtung in **93** 116
Abb. 105: Struktur der Cluster-Einheit (links) und auftretende Wasserstoffbrücken in **95** 117
Abb. 106: Symmetrische Wasserstoffbrücke und Packungsbilder von **95** 118
Abb. 107: H-verbrückte Intercluster-Ketten in **92** und Intercluster-Netzwerke in **93** und **95** 121
Abb. 108: Struktur der Cluster-Kationen von **96** und **97** 123
Abb. 109: Wasserstoffbrücken und Poren in **96** und **97** 124
Abb. 110: Struktur der Cluster-Kationen von **98**, **99** und **100** 124
Abb. 111: Anionenumgebung und Wasserstoffbrücken in **98**, **99** und **100** 125
Abb. 112: π-π-Wechselwirkungen und Porenfüllung in **100** 125
Abb. 113: Struktur des Kations, der Anionenumgebung (R1 = Im-Rest, R2 = Ad-Rest) und der Packung in **101** 126
Abb. 114: Struktur des Cluster-Kations und Wasserstoffbrücken in **102** 127
Abb. 115: Struktur des Kations und der Anionen in **103**-**105** 128
Abb. 116: Kation- und Anionumgebung in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HPO_4) \cdot LM$ (**103**) 128
Abb. 117: Struktur des Kations und der Anionen in **106** und **107** 129
Abb. 118: Kationen- und Anionenumgebung und Packung von **107** 130
Abb. 119: Struktur des Kations und Anions, sowie Strukturformel des Anions in **108** 130
Abb. 120: Struktur des Kations, Wasserstoffbrücken und fehlgeordneten Liganden in **108** 131
Abb. 121: Struktur des Anions, Wasserstoffbrücken und Anionketten in **108** 132
Abb. 122: Struktur des Kations und des Anions, in Polyeder- und Labeldarstellung, von Verbindung **109** 132
Abb. 123: Wasserstoffbrücken der beiden Kationen und des Anions in **109** 133
Abb. 124: Struktur des Kations und des Anions, in Polyeder- und Labeldarstellung, von Verbindung **110a** 133
Abb. 125: Kationen- und Anionenumgebung, Wasserstoffbrücken und Anionketten in **110a** 134
Abb. 126: Packungsbilder von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 4.84$ HIm (Nadeln) (**110a**) 134
Abb. 127: Struktur des Kations und des Anions, in Polyeder- und Labeldarstellung, von Verbindung **111** 135
Abb. 128: Kationen- und Anionenumgebung mit den Wasserstoffbrücken in **111** 135
Abb. 129: Packungsbilder von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2[W_4O_{12}(OMe)_4] \cdot 8$ HIm (**111**) 136
Abb. 130: Struktur der Kationen und Anionen in den Verbindungen **112**-**114** 137
Abb. 131: Kationen- Anionenumgebung, 1D-Ketten und Packung von **113** 137
Abb. 132: Verbrückung der Ketten durch Methanol in 113 und Kationenumgebungen in **112** und **114** 138
Abb. 133: Struktur des Cluster-Kations und Anions, sowie der Kationenketten in **115** 138
Abb. 134: Kationen- und Anionenumgebung und H-verbrücktes 2D-Netz in **115** 139
Abb. 135: Struktur der Cluster-Kationen und Anionen in **116**-**118** 140
Abb. 136: Kationen- und Anionenumgebung in **117** 140
Abb. 137: Kationen- und Anionenumgebung und Packung in **118** 141
Abb. 138: Struktur der Kationen und Anionen in **119** und **120** 141
Abb. 139: Kationen- und Anionenumgebung und Packung von **120** 142
Abb. 140: Struktur der Cluster-Kationen und Anionen in **121** und **122** 142
Abb. 141: Kationen- und Anionenumgebung von **121** und Anionenumgebung von **122** 143
Abb. 142: Struktur des Cluster-Kations und des Anions von **123** 144
Abb. 143: Kationen- und Anionenumgebung und Packung in **123** 144
Abb. 144: Struktur der Kationen und des Anions der Cluster-Paar-Verbindungen **124**-**126** 149
Abb. 145: Kationen- und Anionenumgebung der Cluster-Paar-Verbindungen **124**-**126** und $[Ta_6Cl_{12}(PrCN)_6][Ta_6Cl_{18}]$ 150
Abb. 146: C^{Nitril}-Cl-Kontakte zwischen den Kationen und den Anionen (rote Polyeder) und den co-krist. Molekülen in **124** 151
Abb. 147: Packungsbilder von **124** mit Kontakten zwischen Kationen (blaue Polyeder) und Anionen (rote Polyeder) 152
Abb. 148: Vergleich der C-Cl-Kontakte von **125**, **126** und $[Ta_6Cl_{12}(PrCN)_6][Ta_6Cl_{18}]$ (Farbcodes wie in Abb. 145) 153
Abb. 149: Struktur der Clusterionen in $[Nb_6Cl_{12}(Pyr)_6]_3[Nb_6Cl_{18}]_2$ (**127**) 154
Abb. 150: Packung von $[Nb_6Cl_{12}(Pyr)_6]_3[Nb_6Cl_{18}]$ (**127**), die Symm.-unabh. Kationen sind in blau und grün dargestellt 155
Abb. 151: Struktur der Cluster-Einheit mit Mischbesetzung der exo-Positionen (links) und Packungsbildes (rechts) in **128** 156
Abb. 152: Struktur der Cluster-Einheit von **129a**-**g** mit Mischbesetzung (links), Packung (mittig) und Sterik (rechts) 157
Abb. 153: Übergang der Kristallsorten (links) und Kristalle von 16-CBE-$[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 2$ MeCN (**72**) (mittig, A) und 15-CBE-$[Nb_6Cl_{14.76}(MeCN)_{3.24}]$ (**129e**) (rechts, B) 159
Abb. 154: Struktur des Cluster-Anions und der protonierten Kationen in den Verbindungen **130**-**133** 164

Abb. 155: Cluster-Anion-Fehlordnung in **130** und Kationenumgebungen der Azinium-haltigen Verbindungen **130**-**133** 165
Abb. 156: Struktur des Cluster-Anions und der Cluster-Kationen der Verbindungen **134**-**136** 165
Abb. 157: Kationenumgebungen der Azinium-haltigen Verbindungen **134**-**136** 166
Abb. 158: Struktur des Cluster-Anions und der Cluster-Kationen der Verbindungen **137**-**139** 167
Abb. 159: Kationenumgebungen der Azinium-haltigen Verbindungen **137**-**139** 168
Abb. 160: Struktur des Cluster-Anions und der Cluster-Kationen der Verbindungen **140** und **141** 169
Abb. 161: Kationenumgebungen der Azinium-haltigen Verbindungen **140** und **141** und Packung von **141** 169
Abb. 162: Struktur des Cluster-Anions und der Cluster-Kationen der Verbindungen **142**-**144** 170
Abb. 163: Kationenumgebungen der Azinium-haltigen Verbindungen **142**-**144** 171
Abb. 164: Struktur des Cluster-Anions und der 1,1-Bi-Imidazolium-Chlorid-Ketten in **145** 171
Abb. 165: Anionen- und Kationenumgebung und Packung von Verbindung **145** 172
Abb. 166: Struktur des Cluster-Anions und der Kationen in den Verbindungen **146**-**149** 173
Abb. 167: Kationenumgebungen der Verbindungen **146**-**148** 173
Abb. 168: Struktur des ATPBN-Kations und der H-verbrückten Kationen-Dimere, sowie die Elementarzelle von **149** 174
Abb. 169: Struktur der Cluster-Anionen und Kationen in den Verbindungen **150** und **151** 175
Abb. 170: Struktur der Anionketten und Packung von **150** und der Wasserstoffbrücken und S-Cl-Kontakte in **151** 175
Abb. 171: Struktur des Anions und des komplexierten Kations in **152** und **153** 176
Abb. 172: Komplexierung des Kations in den Verbindungen **152** und **153** 178
Abb. 173: Verschiedene Verbrückungsmöglichkeiten der sauren Protonen 180
Abb. 174: Mögliche Neutralliganden zur Generierung sehr guter Präkursor-Verbindungen 184
Abb. 175: Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen: Neutralliganden sind in blau und anionische Liganden in rot dargestellt, die Verbindungen **14**, **102**, **115** und **145** weichen von den übergeordneten Formeln ab 185
Abb. 176: Nb-Nb-Abstände der Neutralcluster sortiert nach abnehmender Nb(*L*)-Nb(Cl)-Distanz - Teil 1 207
Abb. 177: Nb-Nb-Abstände der Neutralcluster sortiert nach abnehmender Nb(*L*)-Nb(Cl)-Distanz - Teil 2 208
Abb. 178: Nb-Nb-Abstände der Neutralcluster sortiert nach abnehmender Nb(*L*)-Nb(*L*)-Distanz - Teil 1 209
Abb. 179: Nb-Nb-Abstände der Neutralcluster sortiert nach abnehmender Nb(*L*)-Nb(*L*)-Distanz - Teil 2 210
Abb. 180: Nb-Cl^i-Abstände der Neutralcluster sortiert nach abnehmender Distanz - Teil 1 211
Abb. 181: Nb-Cl^i-Abstände der Neutralcluster sortiert nach abnehmender Distanz - Teil 2 212
Abb. 182: Nb-Cl^a- und Nb-*L*-Abstände der Neutralcluster sortiert nach abnehmender Nb-Cl^a-Distanz - Teil 1 213
Abb. 183: Nb-Cl^a- und Nb-*L*-Abstände der Neutralcluster sortiert nach abnehmender Nb-Cl^a-Distanz - Teil 2 214
Abb. 184: Nb-Cl^a- und Nb-*L*-Abstände der Neutralcluster sortiert nach abnehmender Nb-*L*-Distanz - Teil 1 ... 215
Abb. 185: Nb-Cl^a- und Nb-*L*-Abstände der Neutralcluster sortiert nach abnehmender Nb-*L*-Distanz - Teil 2 ... 216
Abb. 186: Nb-Nb-Abstand gegen die Anzahl koordinierter Nitrile 217
Abb. 187: Nb-Cl^i-Abstand gegen die Anzahl koordinierter Nitrile 217
Abb. 188: Nb-Cl^a-Abstand gegen die Anzahl koordinierter Nitrile 218
Abb. 189: Nb-N-Abstand gegen die Anzahl koordinierter Nitrile 218
Abb. 190: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(EtOH)_4] \cdot 2$ EtOH (**1**) 234
Abb. 191: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrOH})_4] \cdot 2$ *i*-PrOH (**3**) 235
Abb. 192: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 9$ Pyr (**4**) 236
Abb. 193: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_4] \cdot 2.5\ CH_2Cl_2$ (**6**) 237
Abb. 194: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) 238
Abb. 195: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 3.6$ Pyr-4-CN (**8**) 238
Abb. 196: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(AcTz)_4] \cdot 2$ AcTz · 2 AcOH (**10**) 239
Abb. 197: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 8$ THF (**11**) 240
Abb. 198: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4$ TMen (**12**) 240
Abb. 199: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 2$ (H-Utp)Cl · 2 Utp · 1.7 THF (**13**) 241
Abb. 200: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(THF)_4] \cdot$ THF (**15**) 242
Abb. 201: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(PyrNO)_4] \cdot 0.29$ MeCN (**16**) 243
Abb. 202: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-PyrNO})_4] \cdot 2$ MeCN (**17**) 243
Abb. 203: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-ChiNO})_4] \cdot 0.36$ *i*-ChiNO · 0.64 MeCN (**18**) 244
Abb. 204: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(Bu_2SO)_4]$ (**19**) 245
Abb. 205: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(MePhSO)_4] \cdot 4$ THF (**21**) 246
Abb. 206: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(THTO)_4]$ (**22**) 247
Abb. 207: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(MePh_2PO)_4]$ (**23**) 247
Abb. 208: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(EtPh_2PO)_4]$ (**24**) 248
Abb. 209: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(Bu_3PO)_4]$ (**26**) 249
Abb. 210: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4] \cdot 2.34$ MeCN (**27**) 249
Abb. 211: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3AsO)_4] \cdot 1.86$ MeCN (**28**) 250

Abb. 212: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(DMF)_4] \cdot 2$ DMF (**29**) 250
Abb. 213: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(BAA)_4]$ (**30**) 251
Abb. 214: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_4] \cdot 2$ MeCN (**32**) 252
Abb. 215: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(DMPH)_4] \cdot 2$ MeCN (**33**) 253
Abb. 216: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pyr})_4]$ (**34**) 253
Abb. 217: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Pyr})_4]$ (**35**) 254
Abb. 218: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}NH_2\text{-Pyr})_4] \cdot 2.12$ MeCN (**36**) 255
Abb. 219: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-}NH_2\text{-Pyr})_4] \cdot 4$ MeCN (**37**) 255
Abb. 220: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-DMA-Pyr})_4] \cdot 4$ Aceton (**38**) 256
Abb. 221: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-DMA-Pyr})_4] \cdot 8$ MeCN (**39**) 257
Abb. 222: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4] \cdot$ LM (**40a**) und $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4] \cdot$ LM (**40b**) 258
Abb. 223: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(3,3\text{‘-Bipyr})_4]$ (**41**) 258
Abb. 224: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(4,4\text{‘-Bipyr})_4] \cdot 2$ MeCN (**42**) 259
Abb. 225: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(EDP)_4] \cdot 4$ MeCN (**43**) 260
Abb. 226: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(TMDP)_4] \cdot 2$ MeCN (**44**) 260
Abb. 227: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-Chi})_4] \cdot 0.71$ MeCN · Tol (**45**) 261
Abb. 228: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(s\text{-Nic})_4] \cdot 1.23$ MeCN (**46**) 262
Abb. 229: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(DMNA)_4] \cdot 2.28$ MeCN (**47**) 263
Abb. 230: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}Ald)_4] \cdot$ Pyz (**48**) 263
Abb. 231: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}CN)_{2.9}(MeCN)_{1.1}] \cdot 1.44$ MeCN (**49**) 264
Abb. 232: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-F-Pyr})_4] \cdot 1.51$ CH_2Cl_2 (**50**) 264
Abb. 233: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Cl-Pyr})_4] \cdot 3$-Cl-Pyr (**51**) 265
Abb. 234: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Br-Pyr})_4] \cdot 1.49$ MeCN (**52**) 266
Abb. 235: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-I-Pyr})_4] \cdot 2.97$ CH_2Cl_2 (**53**) 266
Abb. 236: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2$ Chi (**56**) 267
Abb. 237: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot$ Pyz (**57**) 268
Abb. 238: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_{2.7}(MeCN)_{1.7}] \cdot 2$ MeCN (**58**) 268
Abb. 239: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(Pdz)_4] \cdot 2.5$ MeCN (**59**) 269
Abb. 240: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(HIm)_4] \cdot 2$ MeCN (**60**) 270
Abb. 241: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(2\text{-Me-Im})_{3.6}(MeCN)_{0.4}] \cdot 2$ MeCN (**61**) 270
Abb. 242: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Im})_4] \cdot 2$ MeCN (**62**) 271
Abb. 243: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(HBIm)_4] \cdot 2.08$ MeCN (**63**) 272
Abb. 244: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Vinyl-Im})_4] \cdot 2$ MeCN (**64**) 272
Abb. 245: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(DImM)_4] \cdot 2$ MeCN (**65**) 273
Abb. 246: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Ad-Im})_4] \cdot 3.34$ CH_2Cl_2 (**66**) 274
Abb. 247: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot$ LM (67a) und $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot$ LM (**67b**) 275
Abb. 248: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pzl})_4] \cdot 4$ MeCN (**68**) 275
Abb. 249: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(HTz)_4] \cdot 2$ MeCN (**69**) 276
Abb. 250: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(Oxz)_4] \cdot 3$ MeCN (**70**) 277
Abb. 251: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(Thz)_4] \cdot 2$ MeCN (**71**) 277
Abb. 252: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 2$ MeCN (**72**) 278
Abb. 253: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(PrCN)_4]$ (**74**) 279
Abb. 254: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(BSN)_4] \cdot$ BSN (**76**) 280
Abb. 255: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}BuNH_2)_4] \cdot 3$ n-$BuNH_2$ (**78**) 281
Abb. 256: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(DMen)_4] \cdot 4$ DMen (**79**) 281
Abb. 257: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrAI})_4] \cdot 1.87$ MeCN (**81**) 282
Abb. 258: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(DMTH)_4] \cdot 2$ DCM (**84**) 283
Abb. 259: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(TAA)_4] \cdot 2$ DCM (**85**) 284
Abb. 260: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(PMe_2Ph)_4] \cdot$ Pyz (**86**) 284
Abb. 261: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(PEtPh_2)_4] \cdot 1.48$ MeCN (**87**) 285
Abb. 262: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_4]$ (**88**) 285
Abb. 263: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(DMSeH)_4] \cdot 3.7$ Aceton (**89**) 286
Abb. 264: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4][Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 6$ MeCN (**90**) 286
Abb. 265: Kristalle von $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_{3.76}(Et_3PO)_{0.24}][Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 4$ MeCN (**91**) 287
Abb. 266: Kristalle von 1D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2] \cdot 2$ HIm (**92**) 288
Abb. 267: Kristalle von 2D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2] \cdot 2$ HIm · 2 MeCN (**93**) 289
Abb. 268: Kristalle von 2D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2] \cdot 3$ DMSO (**94**) 289
Abb. 269: Kristalle von 3D-$[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2] \cdot$ DABCO $\cdot 0.66$ CH_2Cl_2 (**95**) 290
Abb. 270: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]Cl_2 \cdot H_2O$ (**96**) 291
Abb. 271: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HTz)_6]Cl_2$ (**97**) 291
Abb. 272: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(2\text{-Me-Im})_6]Cl_2 \cdot 2$ 2-Me-Im (**98**) 292
Abb. 273: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6]Cl_2 \cdot 2$ EtOH (**99**) 293

Abb. 274: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HBIm)_6]Cl_2 \cdot 4\ EtOH \cdot 2\ HBIm$ (**100**) 294
Abb. 275: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(1\text{-}Ad\text{-}Im)_6]Cl_2$ (**101**) 294
Abb. 276: Kristalle von $[Nb_6Cl_{13}(HIm)_5]Cl \cdot HIm \cdot 0.94\ MeCN$ (**102**) 295
Abb. 277: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HPO_4) \cdot 2\ HIm \cdot 3\ MeOH$ (**103**) 296
Abb. 278: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HAsO_4) \cdot 1.5\ HIm \cdot 2.32\ MeOH$ (**104**) 296
Abb. 279: Kristalle von Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](CrO_4) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (**105**) 297
Abb. 280: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](SO_4) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (**106**) 298
Abb. 281: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](S_2O_3) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (**107**) 298
Abb. 282: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Cr_3O_8(HIm)_4] \cdot HIm \cdot 2\ MeOH$ (**108**) 299
Abb. 283: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot LM$ (**110a**) und $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot LM$ (**110b**) 300
Abb. 284: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot 3\ MeOH$ (**113**) 302
Abb. 285: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCOO)_2 \cdot 4\ HIm$ (**116**) 303
Abb. 286: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Ox) \cdot MeOH$ (**117**) 304
Abb. 287: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-}Me\text{-}Im)_6](Ox) \cdot HCl$ (**118**) 305
Abb. 288: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Pth) \cdot (H_2Im)_2(Pth) \cdot 2\ EtOH$ (**119**) 306
Abb. 289: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HBTC) \cdot 7.14\ HIm \cdot 0.44\ H_2O$ (**120**) 306
Abb. 290: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2(EDTA) \cdot HIm \cdot 2.47\ MeOH$ (**121**) 307
Abb. 291: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCitrat) \cdot 5.51\ HIm$ (**122**) 308
Abb. 292: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-}Me\text{-}Im)_6](Qdt) \cdot 4\ MeOH$ (**123**) 309
Abb. 293: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(EtCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ EtCN$ (**124**) 309
Abb. 294: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(PrCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ PrCN$ (**125**) 310
Abb. 295: Kristalle von $[Nb_6Cl_{12}(i\text{-}PrCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ i\text{-}PrCN$ (**126**) 311
Abb. 296: Kristalle von $[Nb_6Cl_{15}(i\text{-}PrCN)_3]$ (**128**) 312
Abb. 297: Kristalle von $[Nb_6Cl_{18-x}(MeCN)_x]$ ($3 < x < 4$) (**129a - g**) 313
Abb. 298: Kristalle von $(HPyr)_3[Nb_6Cl_{18}] \cdot (HPyr)Cl \cdot 4\ Dxn$ (**130**) 313
Abb. 299: Kristalle von $(HTzn)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ THF$ (**132**) 314
Abb. 300: Kristalle von $(HPz)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**133**) 315
Abb. 301: Kristalle von $(HPh\text{-}Pyr)_3[Nb_6Cl_{18}] \cdot (HPh\text{-}Pyr)Cl$ (**134**) 316
Abb. 302: Kristalle von $(4,4'\text{-}H_2Bipyr)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 0.5\ MeOH$ (**136**) 317
Abb. 303: Kristalle von $(H_2Tz)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ THF$ (**138**) 318
Abb. 304: Kristalle von $(H_2Tez)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ THF$ (**139**) 318
Abb. 305: Kristalle von $(H_2BIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**140**) 319
Abb. 306: Kristalle von $(HBTh)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ THF$ (**141**) 319
Abb. 307: Kristalle von $(N_2CH_5)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ (N_2CH_5)Cl$ (**147**) 322
Abb. 308: Kristalle von $(Ph_4P)_2[Nb_6Cl_{15.17(2)}Br_{0.83(2)}(EtOH)_2] \cdot 2\ EtOH$ (**150**) 324
Abb. 309: Kristalle von $(H\text{-}DABCO)_4[Nb_6Cl_{12}(NCS)_6]$ (**151**) 324
Abb. 310: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(EtOH)_4] \cdot 2\ EtOH$ (**1**). 326
Abb. 311: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}PrOH)_4] \cdot 2\ n\text{-}PrOH$ (**2**). 327
Abb. 312: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-}PrOH)_4] \cdot 2\ i\text{-}PrOH$ (**3**). 328
Abb. 313: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 9\ Pyr$ (**4**). 329
Abb. 314: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_2(Pyr)_2] \cdot 6\ Pyr$ (**5**). 330
Abb. 315: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_4] \cdot 2.5\ CH_2Cl_2$ (**6**). 331
Abb. 316: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**). 332
Abb. 317: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 3.6\ Pyr\text{-}4\text{-}CN$ (**8**). 333
Abb. 318: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-}PrCN)_4] \cdot i\text{-}PrCN$ (**9**). 334
Abb. 319: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(AcTz)_4] \cdot 2\ AcTz \cdot 2\ AcOH$ (**10**). 335
Abb. 320: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 8\ THF$ (**11**). 336
Abb. 321: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ TMen$ (**12**). 337
Abb. 322: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 2\ (HUtp)Cl \cdot 2\ Utp \cdot 1.7\ THF$ (**13**). 338
Abb. 323: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{15}(H_2O)_3] \cdot 15\ t\text{-}BuOH$ (**14**). 339
Abb. 324: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(THF)_4] \cdot THF$ (**15**). 340
Abb. 325: Cluster-Einheit von $[Nb_6Cl_{14}(PyrNO)_4] \cdot 0.29\ MeCN$ (**16**). 341
Abb. 326: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-}Me\text{-}PyrNO)_4] \cdot 2\ MeCN$ (**17**). 342
Abb. 327: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-}ChiNO)_4] \cdot 0.36\ i\text{-}ChiNO \cdot 0.64\ MeCN$ (**18**). 343
Abb. 328: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Bu_2SO)_4]$ (**19**). 344
Abb. 329: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Ph_2SO)_4] \cdot 2\ THF$ (**20**). 345
Abb. 330: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(MePhSO)_4] \cdot 4\ THF$ (**21**). 346
Abb. 331: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(THTO)_4]$ (**22**). 347
Abb. 332: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(MePh_2PO)_4]$ (**23**). 348
Abb. 333: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(EtPh_2PO)_4]$ (**24**). 349
Abb. 334: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}\{(Me_2N)_3PO\}_4] \cdot 0.52\ MeCN$ (**25**). 350

Abb. 335: Cluster-Einheit von $[Nb_6Cl_{14}(Bu_3PO)_4]$ (**26**). 351
Abb. 336: Cluster-Einheit von $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4] \cdot 2.34$ MeCN (**27**). 352
Abb. 337: Cluster-Einheit von $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3AsO)_4] \cdot 1.86$ MeCN (**28**). 353
Abb. 338: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(DMF)_4] \cdot 2$ DMF (**29**). 354
Abb. 339: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(BAA)_4]$ (**30**). 355
Abb. 340: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_2(MeCN)_2] \cdot 2$ MeCN (**31**). 356
Abb. 341: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_4] \cdot 2$ MeCN (**32**). 357
Abb. 342: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(DMPH)_4] \cdot 2$ MeCN (**33**). 358
Abb. 343: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pyr})_4]$ (**34**). 359
Abb. 344: Cluster-Einheit von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Pyr})_4]$ (**35**). 360
Abb. 345: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}NH_2\text{-Pyr})_4] \cdot 2.12$ MeCN (**36**). 361
Abb. 346: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-}NH_2\text{-Pyr})_4] \cdot 4$ MeCN (**37**). 362
Abb. 347: Cluster-Einheit von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-DMA-Pyr})_4] \cdot 4$ Aceton (**38**). 363
Abb. 348: Cluster-Einheit von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-DMA-Pyr})_4] \cdot 8$ MeCN (**39**). 364
Abb. 349: Cluster-Einheit von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4] \cdot 1.56$ MeCN (Nadeln) (**40a**). 365
Abb. 350: Cluster-Einheit von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4] \cdot 6$ MeCN (Blöcke) (**40b**). 366
Abb. 351: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(3,3'\text{-Bipyr})_4]$ (**41**). 367
Abb. 352: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(4,4'\text{-Bipyr})_4] \cdot 2$ MeCN (**42**). 368
Abb. 353: Cluster-Einheit von $[Nb_6Cl_{14}(EDP)_4] \cdot 4$ MeCN (**43**). 369
Abb. 354: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(TMDP)_4] \cdot 2$ MeCN (**44**). 370
Abb. 355: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-Chi})_4] \cdot 0.71$ MeCN · Tol (**45**). 371
Abb. 356: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(s\text{-Nic})_4] \cdot 1.23$ MeCN (**46**). 372
Abb. 357: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(DMNA)_4] \cdot 2.28$ MeCN (**47**). 373
Abb. 358: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-Ald})_4] \cdot$ Pyz (**48**). 374
Abb. 359: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}CN)_{2.9}(MeCN)_{1.1}] \cdot 1.44$ MeCN (**49**). 375
Abb. 360: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-F-Pyr})_4] \cdot 1.51\ CH_2Cl_2$ (**50**). 376
Abb. 361: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Cl-Pyr})_4] \cdot 3$-Cl-Pyr (**51**). 377
Abb. 362: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Br-Pyr})_4] \cdot 1.49$ MeCN (**52**). 378
Abb. 363: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-I-Pyr})_4] \cdot 2.97\ CH_2Cl_2$ (**53**). 379
Abb. 364: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2$ MeCN (**54**). 380
Abb. 365: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ AsPh_3$ (**55**). 381
Abb. 366: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2$ Chi (**56**). 382
Abb. 367: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot$ Pyz (**57**). 383
Abb. 368: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_{2.7}(MeCN)_{1.7}] \cdot 2$ MeCN (**58**). 384
Abb. 369: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Pdz)_4] \cdot 2.5$ MeCN (**59**). 385
Abb. 370: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(HIm)_4] \cdot 2$ MeCN (**60**). 386
Abb. 371: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(2\text{-Me-Im})_{3.6}(MeCN)_{0.4}] \cdot 2$ MeCN (**61**). 387
Abb. 372: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Im})_4] \cdot 2$ MeCN (**62**). 388
Abb. 373: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(HBIm)_4] \cdot 2.08$ MeCN (**63**). 389
Abb. 374: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Vinyl-Im})_4] \cdot 2$ MeCN (**64**). 390
Abb. 375: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(DImM)_4] \cdot 2$ MeCN (**65**). 391
Abb. 376: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Ad-Im})_4] \cdot 3.34\ CH_2Cl_2$ (**66**). 392
Abb. 377: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot 2$ HPzl (Nadeln) (**67a**). 393
Abb. 378: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot 2$ HPzl · 2 MeCN (Blöcke) (**67b**). 394
Abb. 379: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pzl})_4] \cdot 4$ MeCN (**68**). 395
Abb. 380: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(HTz)_4] \cdot 2$ MeCN (**69**). 396
Abb. 381: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Oxz)_4] \cdot 3$ MeCN (**70**). 397
Abb. 382: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Thz)_4] \cdot 2$ MeCN (**71**). 398
Abb. 383: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 2$ MeCN (**72**). 399
Abb. 384: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(EtCN)_4]$ (**73**). 400
Abb. 385: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(PrCN)_4]$ (**74**). 401
Abb. 386: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(CSN)_4] \cdot 2$ CSN (**75**). 402
Abb. 387: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(BSN)_4] \cdot$ BSN (**76**). 403
Abb. 388: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}PrNH_2)_4] \cdot 3\ n\text{-}PrNH_2$ (**77**). 404
Abb. 389: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}BuNH_2)_4] \cdot 3\ n\text{-}BuNH_2$ (**78**). 405
Abb. 390: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(DMen)_4] \cdot 4$ DMen (**79**). 406
Abb. 391: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Anilin)_4] \cdot 11$ Anilin (**80**). 407
Abb. 392: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrAI})_4] \cdot 1.87$ MeCN (**81**). 408
Abb. 393: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(AAI)_4] \cdot 2$ MeCN (**82**). 409
Abb. 394: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(DAI)_4] \cdot 2$ MeCN (**83**). 410
Abb. 395: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(DMTH)_4] \cdot 2$ DCM (**84**). 411
Abb. 396: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(TAA)_4] \cdot 2$ DCM (**85**). 412

Abb. 397: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(PMe_2Ph)_4] \cdot Pyz$ (**86**). 413
Abb. 398: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(PEtPh_2)_4] \cdot 1.48$ MeCN (**87**). 414
Abb. 399: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_4]$ (**88**). 415
Abb. 400: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(DMSeH)_4] \cdot 3.7$ Aceton (**89**)....416
Abb. 401: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4][Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 6$ MeCN (**90**)....417
Abb. 402: Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_{3.76}(OPEt_3)_{0.24}][Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot LM$ (**91**). 418
Abb. 403: ORTEP-Plot der Struktur von 1D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2] \cdot 2$ HIm (**92**). 419
Abb. 404: ORTEP-Plot der Struktur von 2D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2] \cdot 2$ HIm $\cdot 2$ MeCN (**93**). 420
Abb. 405: ORTEP-Plot der Struktur von 2D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2] \cdot 3$ DMSO (**94**). 421
Abb. 406: ORTEP-Plot der Struktur von 3D-$[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2] \cdot$ DABCO $\cdot$ LM (**95**). 422
Abb. 407: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]Cl_2 \cdot H_2O$ (**96**). 423
Abb. 408: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HTz)_6]Cl_2$ (**97**). 424
Abb. 409: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(2\text{-Me-Im})_6]Cl_2 \cdot 2$ 2-Me-Im (**98**)....425
Abb. 410: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6]Cl_2 \cdot 2$ EtOH (**99**)....426
Abb. 411: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(HBIm)_6]Cl_2 \cdot 4$ EtOH $\cdot 2$ HBIm (**100**). 427
Abb. 412: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{14}(Ad\text{-Im})_6]Cl_2$ (**101**)....428
Abb. 413: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{13}(HIm)_5]Cl \cdot$ HIm $\cdot 0.94$ MeCN (**102**). 429
Abb. 414: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HPO_4) \cdot 2$ HIm $\cdot 3$ MeOH (**103**). 430
Abb. 415: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HAsO_4) \cdot 1.5$ HIm $\cdot 2.32$ MeOH (**104**)....431
Abb. 416: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](CrO_4) \cdot 2$ HIm $\cdot$ MeOH (**105**). 432
Abb. 417: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](SO_4) \cdot 2$ HIm $\cdot$ MeOH (**106**)....433
Abb. 418: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](S_2O_3) \cdot 2$ HIm $\cdot$ MeOH (**107**). 434
Abb. 419: Cluster-Einheit von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Cr_3O_8(HIm)_4] \cdot$ HIm $\cdot 2$ MeOH (**108**)....435
Abb. 420: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_3[Nb_{10}O_{28}] \cdot LM$ (**109**). 436
Abb. 421: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot LM$ (**110a**). 438
Abb. 422: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot LM$ (**110b**)....439
Abb. 423: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2[W_4O_{12}(OMe)_4] \cdot 8$ HIm (**111**)....440
Abb. 424: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Cl)(OAc) \cdot 2$ MeOH (**112**). 441
Abb. 425: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot 3$ MeOH (**113**)....442
Abb. 426: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot (H_2Im)(OAc) \cdot 2$ AcOH (**114**). 443
Abb. 427: ORTEP-Plot der Struktur von 1D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_5(Im)](OAc) \cdot 2$ HIm $\cdot$ MeOH (**115**). 444
Abb. 428: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCOO)_2 \cdot 4$ HIm (**116**)....445
Abb. 429: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Ox) \cdot$ MeOH (**117**). 446
Abb. 430: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Ox) \cdot$ HCl (**118**). 447
Abb. 431: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Pth) \cdot (H_2Im)_2Pth \cdot 2$ EtOH (**119**). 448
Abb. 432: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HBTC) \cdot 7.14$ HIm $\cdot 0.44$ H_2O (**120**)....449
Abb. 433: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2(EDTA) \cdot$ HIm $\cdot 2.47$ MeOH (**121**). 450
Abb. 434: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCitrat) \cdot 5.51$ HIm (**122**). 451
Abb. 435: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Qdt) \cdot 4$ MeOH (**123**). 452
Abb. 436: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(EtCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ EtCN (**124**). 453
Abb. 437: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(PrCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ PrCN (**125**). 454
Abb. 438: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(i\text{-PrCN})_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ *i*-PrCN (**126**). 455
Abb. 439: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(Pyr)_6]_3[Nb_6Cl_{18}]_2 \cdot LM$ (**127**). 456
Abb. 440: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{15}(i\text{-PrCN})_3]$ (**128**)....457
Abb. 441: ORTEP-Plot der Struktur von $[Nb_6Cl_{18-x}(MeCN)_x]$ ($3 < x < 4$) (**129a**, **b**, **c**, **d**, **e**, **f**, **g**) am Beispiel von **129a**. 458
Abb. 442: ORTEP-Plot der Struktur von $(HPyr)_3[Nb_6Cl_{18}] \cdot (HPyr)Cl \cdot 4$ Dxn (**130**). 460
Abb. 443: ORTEP-Plot der Struktur von $(H_2Pyz_3)[Nb_6Cl_{18}]$ (**131**). 461
Abb. 444: ORTEP-Plot der Struktur von $(HTzn)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**132**)....462
Abb. 445: ORTEP-Plot der Struktur von $(HPz)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**133**). 463
Abb. 446: ORTEP-Plot der Struktur von $(HPh\text{-}Pyr)_3[Nb_6Cl_{18}] \cdot (HPh\text{-}Pyr)Cl$ (**134**). 464
Abb. 447: ORTEP-Plot der Struktur von $(4,4'\text{-}H_2Bipyr_3)[Nb_6Cl_{18}]$ (**135**). 465
Abb. 448: ORTEP-Plot der Struktur von $(4,4'\text{-}H_2Bipyr)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 0.5$ MeOH (**136**). 466
Abb. 449: ORTEP-Plot der Struktur von $(H_2Im)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**137**). 467
Abb. 450: ORTEP-Plot der Struktur von $(HTz)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**138**)....468
Abb. 451: ORTEP-Plot der Struktur von $(HTez)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**139**). 469
Abb. 452: ORTEP-Plot der Struktur von $(H_2BIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**140**). 470
Abb. 453: ORTEP-Plot der Struktur von $(HBTh)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**141**). 471
Abb. 454: ORTEP-Plot der Struktur von $(Ph_3H_2Im)_4[Nb_6Cl_{18}] \cdot 5.13$ CH_2Cl_2 (**142**). 472
Abb. 455: ORTEP-Plot der Struktur von $(Ph_3H_2Im)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ EtOH (**143**). 473
Abb. 456: ORTEP-Plot der Struktur von $(2,2'\text{-}H_3BiIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**144**). 474
Abb. 457: ORTEP-Plot der Struktur von $(2,2'\text{-}H_3BiIm)[Nb_6Cl_{16}(MeOH)_2] \cdot (2,2'\text{-}H_3BiIm)Cl \cdot LM$ (**145**). 475

Abb. 458: ORTEP-Plot der Struktur von $(N_2CH_5)_4[Nb_6Cl_{18}] \cdot 4\ (N_2CH_5)Cl \cdot 1.46$ MeCN (**146**). 476
Abb. 459: ORTEP-Plot der Struktur von $(N_2CH_5)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ (N_2CH_5)Cl$ (**147**). 477
Abb. 460: ORTEP-Plot der Struktur von $(TAT)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 6\ CH_3NO$ (**148**). 478
Abb. 461: ORTEP-Plot der Struktur von $(ATPBN)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**149**). 479
Abb. 462: ORTEP-Plot der Struktur von $(Ph_4P)_2[Nb_6Cl_{15.17(2)}Br_{0.83(2)}(EtOH)_2] \cdot 2$ EtOH (**150**). 480
Abb. 463: ORTEP-Plot der Struktur von $(H\text{-}DABCO)_4[Nb_6Cl_{12}(NCS)_6]$ (**151**). 481
Abb. 464: ORTEP-Plot der Struktur von $[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 3$ MeOH (**152**). 482
Abb. 465: ORTEP-Plot der Struktur von $[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 0.3\ H_2O$ (**153**). 483
Abb. 466: Wasserstoffbrücken in $[Nb_6Cl_{14}(EtOH)_4] \cdot 2$ EtOH (**1**) 484
Abb. 467: Wasserstoffbrücken in $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}PrOH)_4] \cdot 2$ *n*-PrOH (**2**)....484
Abb. 468: Wasserstoffbrücken in $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-}PrOH)_4] \cdot 2$ *i*-PrOH (**3**) 485
Abb. 469: Wasserstoffbrücken in $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 9$ Pyr (**4**) 485
Abb. 470: Wasserstoffbrücken in $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_2(Pyr)_2] \cdot 6$ Pyr (**5**)....486
Abb. 471: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_4] \cdot 2.5\ CH_2Cl_2$ (**6**)....486
Abb. 472: Packungsbilder von $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_4] \cdot 2.5\ CH_2Cl_2$ (**6**)....487
Abb. 473: Packungsbilder von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) 487
Abb. 474: Wasserstoffbrücken in $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot$ THF (**11**) 488
Abb. 475: Wasserstoffbrücken in $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4$ TMen (**12**)....488
Abb. 476: Wasserstoffbrücken der H_2O-Liganden in $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot (HUtp)Cl \cdot 2$ Utp $\cdot 1.7$ THF (**13**).....489
Abb. 477: Wasserstoffbrücken des Chlorid-Anions in $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot (HUtp)Cl \cdot 2$ Utp $\cdot 1.7$ THF (**13**).....489
Abb. 478: Packungsbild von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot (HUtp)Cl \cdot 2$ Utp $\cdot 1.7$ THF (**13**).....490
Abb. 479: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(PyrNO)_4] \cdot 0.29$ MeCN (**16**)....491
Abb. 480: Weitere π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(PyrNO)_4] \cdot 0.29$ MeCN (**16**) 491
Abb. 481: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-}Me\text{-}PyrNO)_4] \cdot 2$ MeCN (**17**)....492
Abb. 482: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-}ChiNO)_4] \cdot 0.36$ *i*-ChiNO $\cdot 0.64$ MeCN (**18**).....493
Abb. 483: Clusterschichtung in $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-}ChiNO)_4] \cdot 0.36$ *i*-ChiNO $\cdot 0.64$ MeCN (**18**) (co-krist. *i*-ChiNO blassrot) 493
Abb. 484: Nicht-parallele π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(Ph_2SO)_4] \cdot 2$ THF (**20**) 494
Abb. 485: T-förmige π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(MePhSO)_4] \cdot 2$ THF (**21**).....494
Abb. 486: Packungsbilder von $[Nb_6Cl_{14}(THTO)_4]$ (**22**) 495
Abb. 487: Parallel-versetzte π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(MePh_2PO)_4]$ (**23**).....496
Abb. 488: T-förmige π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(MePh_2PO)_4]$ (**23**).....496
Abb. 489: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_2(MeCN)_2]$ (**31**) 497
Abb. 490: Packungsbild von $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_2(MeCN)_2]$ (**31**).....497
Abb. 491: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_4]$ (**32**) 498
Abb. 492: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}Me\text{-}Pyr)_4]$ (**34**) 498
Abb. 493: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-}Me\text{-}Pyr)_4]$ (**35**) 499
Abb. 494: Wasserstoffbrücken der 3-Amino-Pyridin-Liganden in $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}NH_2\text{-}Pyr)_4]$ (**36**).....500
Abb. 495: π-Wechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}NH_2\text{-}Pyr)_4]$ (**36**) 500
Abb. 496: Wasserstoffbrücken der 4-Amino-Pyridin-Liganden in $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-}NH_2\text{-}Pyr)_4]$ (**37**).....501
Abb. 497: π-π-Wechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}DMA\text{-}Pyr)_4] \cdot 4$ Aceton (**38**) 501
Abb. 498: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-}DMAP)_4] \cdot 8$ MeCN (**39**) 502
Abb. 499: π-π-Wechselwirkungen der ersten Cluster-Einheit in $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-}Ph\text{-}Pyr)_4] \cdot$ LM (**40a**).....503
Abb. 500: π-π-Wechselwirkungen der zweiten Cluster-Einheit in $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-}Ph\text{-}Pyr)_4] \cdot$ LM (**40a**) 503
Abb. 501: π-π-Wechselwirkungen der ersten Cluster-Einheit in $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-}Ph\text{-}Pyr)_4] \cdot$ LM (**40b**).....504
Abb. 502: π-π-Wechselwirkungen zwischen der 2. und 3. Cluster-Einheit in **40b** 504
Abb. 503: π-π-Wechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(4,4'Bipyr)_4] \cdot 2$ MeCN (**42**).....505
Abb. 504: π-π-Wechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(4,4'Bipyr)_4] \cdot 2$ MeCN (**42**).....505
Abb. 505: π-π-Wechselwirkungen der ersten Cluster-Einheit in $[Nb_6Cl_{14}(EDP)_4] \cdot 4$ MeCN (**43**).....506
Abb. 506: π-π-Wechselwirkungen der ersten Cluster-Einheit in $[Nb_6Cl_{14}(EDP)_4] \cdot 4$ MeCN (**43**).....506
Abb. 507: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(TMDP)_4] \cdot 2$ MeCN (**44**) 507
Abb. 508: Weitere π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(TMDP)_4] \cdot 2$ MeCN (**44**).....507
Abb. 509: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-}Chi)_4] \cdot 0.71$ MeCN $\cdot$ Tol (**45**).....508
Abb. 510: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}Ald)_4]$ (**48**).....509
Abb. 511: 2D-Ausrichtung der π-π-Wechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}Ald)_4]$ (**48**).....509
Abb. 512: π-Wechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}CN)_{2.9}(MeCN)_{1.1}] \cdot 1.44$ MeCN (**49**) 510
Abb. 513: π-Wechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}F\text{-}Pyr)_4] \cdot 1.51\ CH_2Cl_2$ (**50**) 510
Abb. 514: π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}Cl\text{-}Pyr)_4] \cdot 3\text{-}Cl\text{-}Pyr$ (**51**) 511
Abb. 515: π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}Br\text{-}Pyr)_4] \cdot 1.49$ MeCN (**52**) 511
Abb. 516: π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2$ MeCN (**54**) 512

Abb. 517: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$ · 2 Chi (**56**) 512
Abb. 518: π-π-Wechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(Pdz)_4]$ · 2.5 MeCN (**59**) 513
Abb. 519: Wasserstoffbrücken der Imidazol-Liganden in $[Nb_6Cl_{14}(HIm)_4]$ · 2 HIm (**60**) 514
Abb. 520: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(HIm)_4]$ · 2 HIm (**60**) 514
Abb. 521: Wasserstoffbrücken der Imidazol-Liganden in $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Im})_4]$ · 2 MeCN (**62**) 515
Abb. 522: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Im})_4]$ · 2 MeCN (**62**) 515
Abb. 523: Wasserstoffbrücken der Benzimidazol-Liganden in $[Nb_6Cl_{14}(HBIm)_4]$ (**63**) 516
Abb. 524: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(HBIm)_4]$ (**63**) 516
Abb. 525: Nicht-parallele π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Vinyl-Im})_4]$ (**64**) 517
Abb. 526: Parallele π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Vinyl-Im})_4]$ (**64**) 517
Abb. 527: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(1,1\text{'-BiIm})_4]$ (**65**) 518
Abb. 528: Wasserstoffbrücken der Pyrazol-Liganden in $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4]$ · 2 HPzl - Nadeln (**67a**) 519
Abb. 529: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4]$ · 2 HPzl - Nadeln (**67a**) 519
Abb. 530: Wasserstoffbrücken der Pyrazol-Liganden in $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4]$ · LM - Blöcke (**67b**) 520
Abb. 531: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4]$ · LM - Blöcke (**67b**) 520
Abb. 532: 2D-Ausrichtung der π-π-Wechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4]$ · LM (**67b**) 521
Abb. 533: H-Brücken der 3-Methyl-Pyrazol-Liganden in $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pzl})_4]$ · LM (**68**) 522
Abb. 534: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pzl})_4]$ · 2 MeCN (**68**) 522
Abb. 535: Wasserstoffbrücken der 1,2,4-Triazol-Liganden in $[Nb_6Cl_{14}(HTz)_4]$ · 2 MeCN (**69**) 523
Abb. 536: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(HTz)_4]$ · 2 MeCN (**69**) 523
Abb. 537: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(Oxz)_4]$ · 2 MeCN (**70**) 524
Abb. 538: Nicht-parallele π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(Oxz)_4]$ · 2 MeCN (**70**) 524
Abb. 539: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(Thz)_4]$ · 2 MeCN (**71**) 525
Abb. 540: Packungsbilder mit π-π-WW von $[Nb_6Cl_{14}(Thz)_4]$ · 2 MeCN (**71**) 525
Abb. 541: Wasserstoffbrücken der Propylamin-Liganden in $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}PrNH_2)_4]$ · 3 n-$PrNH_2$ (**77**) 526
Abb. 542: Wasserstoffbrücken der Butylamin-Liganden in $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}BuNH_2)_4]$ · 3 n-$PrNH_2$ (**78**) 526
Abb. 543: Wasserstoffbrücken der Anilin-Liganden in $[Nb_6Cl_{14}(Anilin)_4]$ · 11 Anilin (**80**) 527
Abb. 544: Wasserstoffbrücken der N-(2-aminoethyl)-acet-imidamid-Liganden (AAI) in $[Nb_6Cl_{14}(AAI)_4]$ (**82**) 527
Abb. 545: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{14}(PPh_2Et)_4]$ (**87**) 528
Abb. 546: Packungsbild von $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_{3.76}(OPEt_3)_{0.24}][Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4]$ · 4 MeCN (**91**) 528
Abb. 547: Wasserstoffbrücken der Imidazol-Liganden in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2]$ · 2 HIm (**92**) 529
Abb. 548: Wasserstoffbrücken-Ketten in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2]$ · 2 HIm (**92**) 529
Abb. 549: Packungsbilder von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2]$ · 2 HIm (**92**) 530
Abb. 550: Wasserstoffbrücken der Imidazol-Liganden in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2]$ · LM (**93**) 531
Abb. 551: 2D-Wasserstoffbrücken-Netzwerk in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2]$ · LM (**93**) 531
Abb. 552: Packungsbilder von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2]$ · 2 HIm · 2 MeCN (**93**) 532
Abb. 553: Wasserstoffbrücken in $[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2]$ · DABCO (**95**) 533
Abb. 554: 1D-Wasserstoffbrücken-Netzwerk zwischen den Cluster-Einheiten und dem co-kristallinen DABCO-Molekülen in $[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2]$ · DABCO (**95**) 533
Abb. 555: 2D-Wasserstoffbrücken-Netzwerk zwischen den Cluster-Einheiten in $[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2]$ · DABCO (**95**) 534
Abb. 556: Dreidimensionales Wasserstoffbrücken-Netzwerk zwischen den Cluster-Einheiten und dem co-kristallinen DABCO-Molekülen in $[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2]$ · DABCO (**95**) 534
Abb. 557: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HTz)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HTz)_6]Cl_2$ (**97**) 535
Abb. 558: Wasserstoffbrücken-Umgebung des Cl-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HTz)_6]Cl_2$ (**97**) 535
Abb. 559: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(2\text{-Me-Im})_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(2\text{-Me-Im})_6]Cl_2$ (**98**) 536
Abb. 560: Wasserstoffbrücken-Umgebung des Cl-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(2\text{-Me-Im})_6]Cl_2$ (**98**) 536
Abb. 561: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6]Cl_2$ · 2 EtOH (**99**) 537
Abb. 562: Wasserstoffbrücken-Umgebung des Cl-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6]Cl_2$ · 2 EtOH (**99**) 537
Abb. 563: Wasserstoffbrücken-Ketten in $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6]Cl_2$ · 2 EtOH (**99**) 538
Abb. 564: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HBIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HBIm)_6]Cl_2$ · 4 EtOH · 2 HBIm 538
Abb. 565: Wasserstoffbrücken-Umgebung des Cl-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HBIm)_6]Cl_2$ · 4 EtOH · 2 HBIm (**100**) .. 539
Abb. 566: π-π-Stapelwechselwirkungen in $[Nb_6Cl_{12}(HBIm)_6]Cl_2$ · 4 EtOH · 2 HBIm (**100**) 539
Abb. 567: **A**: Begrenzung des Chlorids durch drei Imidazol-Gruppen und **B**: Begrenzung des Chlorids durch drei Adamantyl-Gruppen in $[Nb_6Cl_{12}(1\text{-Ad-Im})_6]Cl_2$ (**101**) 540
Abb. 568: Fixierung des Chlorids in einem Hohlraum, gebildet durch sechs unterschiedliche Ad-Im-Gruppen in **101** 540
Abb. 569: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{13}(HIm)_5]^{+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{13}(HIm)_5]Cl$ (**102**) 541

Abb. 570: Wasserstoffbrücken-Umgebung des Cl-Anions in $[Nb_6Cl_{13}(HIm)_5]Cl$ (**102**) 541
Abb. 571: Wasserstoffbrücken-Ketten in $[Nb_6Cl_{13}(HIm)_5]Cl$ (**102**) 542
Abb. 572: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HPO_4)$ (**103**) 543
Abb. 573: Wasserstoffbrücken-Umgebung des HPO_4-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HPO_4)$ (**103**) 543
Abb. 574: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HAsO_4)$ (**104**) 544
Abb. 575: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $(HAsO_4)^{2-}$-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HAsO_4)$ (**104**) 544
Abb. 576: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](SO_4) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (**106**) 545
Abb. 577: Wasserstoffbrücken-Umgebung des SO_4-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](SO_4) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (**106**) 545
Abb. 578: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](S_2O_3) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (**107**) 546
Abb. 579: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $(S_2O_3)^{2-}$-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](S_2O_3) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (**107**) 546
Abb. 580: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Cr_3O_8(HIm)_4]$ (**108**) 547
Abb. 581: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Cr_3O_8(HIm)_4]^{2-}$-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Cr_3O_8(HIm)_4]$ (**108**) 547
Abb. 582: Wasserstoffbrücken-Umgebung des ersten $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_3[Nb_{10}O_{28}] \cdot$ Solvens (**109**) 548
Abb. 583: Wasserstoffbrücken-Umgebung des zweiten $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_3[Nb_{10}O_{28}] \cdot$ Solvens (**109**) 548
Abb. 584: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_{10}O_{28}]^{6-}$-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_3[Nb_{10}O_{28}] \cdot$ Solvens (**109**) - Teil 1 549
Abb. 585: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_{10}O_{28}]$-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_3[Nb_{10}O_{28}] \cdot$ Solvens (**109**) - Teil 2 549
Abb. 586: Packungsbild des Wasserstoffbrücken-Netzwerks in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_3[Nb_{10}O_{28}] \cdot$ Solvens (**109**) 550
Abb. 587: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 4.84\ HIm$ - Nadeln (**110a**) 551
Abb. 588: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2]^{2-}$-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 4.84\ HIm$ - Nadeln (**110a**) 551
Abb. 589: Zweidimensionales Wasserstoffbrücken-Netzwerk in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 4.84\ HIm$ - Nadeln (**110a**) 552
Abb. 590: Wasserstoffbrücken-Ketten aus $[Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2]$-Anionen in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 4.84\ HIm$ - Nadeln (**110a**) 552
Abb. 591: H-Brücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 2\ MeOH$ (**110b**) 553
Abb. 592: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2]^{2+}$-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 2\ MeOH$ (**110b**) 553
Abb. 593: π-π-Stapelwechselwirkungen zwischen den $[Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2]^{2+}$-Anionen in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 2\ MeOH$ (**110b**) 554
Abb. 594: H-Brücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2[W_4O_{12}(OMe)_4] \cdot 16\ HIm$ (**111**) 555
Abb. 595: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[W_4O_{12}(OMe)_4]$-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2[W_4O_{12}(OMe)_4] \cdot 16\ HIm$ (**111**) 555
Abb. 596: Packungsbild des Wasserstoffbrücken-Netzwerks in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_3[Nb_{10}O_{28}] \cdot$ Solvens (**111**) 556
Abb. 597: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Cl)(OAc) \cdot 2\ MeOH$ (**112**) 557
Abb. 598: Wasserstoffbrücken-Umgebung des OAc^--Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Cl)(OAc) \cdot 2\ MeOH$ (**112**) 557
Abb. 599: Wasserstoffbrücken-Umgebung des Cl^--Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Cl)(OAc) \cdot 2\ MeOH$ (**112**) 558
Abb. 600: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot 3\ MeOH$ (**113**) 559
Abb. 601: Wasserstoffbrücken-Umgebung des OAc^--Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot 3\ MeOH$ (**113**) 559
Abb. 602: H-Brücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot H_2Im(OAc) \cdot 2\ AcOH$ (**114**) 560
Abb. 603: Wasserstoffbrücken-Umgebung des H_2Im-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot H_2Im(OAc) \cdot 2\ AcOH$ (**114**) 560
Abb. 604: H-Brücken-Umgebung des ersten OAc^--Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot H_2Im(OAc) \cdot 2\ AcOH$ (**114**) 561
Abb. 605: H-Brücken-Umgebung des zweiten OAc^--Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot H_2Im(OAc) \cdot 2\ AcOH$ (**114**) 561
Abb. 606: H-Brücken-Umgebung des dritten OAc^--Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot H_2Im(OAc) \cdot 2\ AcOH$ (**114**) 561

Abb. 607: H-Brücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_5(Im)]^+$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_5(Im)](OAc) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (**115**) 562
Abb. 608: Wasserstoffbrücken-Umgebung des OAc^--Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_5(Im)](OAc) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (**115**) 562
Abb. 609: 1D-Wasserstoffbrücken-Stränge in 1D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_5(Im)](OAc) \cdot 2\ HIm \cdot MeOH$ (**115**) 563
Abb. 610: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCOO)_2 \cdot 4\ HIm$ (**116**) 564
Abb. 611: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $HCOO^-$-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCOO)_2 \cdot 4\ HIm$ (**116**) 564
Abb. 612: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Ox) \cdot MeOH$ (**117**) 565
Abb. 613: Wasserstoffbrücken-Umgebung des Oxalat-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Ox) \cdot MeOH$ (**117**) 565
Abb. 614: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Ox) \cdot 2\ HCl$ (**118**) 566
Abb. 615: Wasserstoffbrücken-Umgebung des Oxalat-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Ox) \cdot 2\ HCl$ (**118**) 566
Abb. 616: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Pth)_2 \cdot 2\ EtOH$ (**119**) 567
Abb. 617: Wasserstoffbrücken-Umgebung des Phthalat-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Pth)_2 \cdot 2\ EtOH$ (**119**) 567
Abb. 618: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HBTC)$ (**120**) 568
Abb. 619: Wasserstoffbrücken-Umgebung des Hydrogen-Trimesinat-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HBTC)$ (**120**) 568
Abb. 620: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](EDTA)$ (**121**) 569
Abb. 621: Wasserstoffbrücken-Umgebung des EDTA-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](EDTA)$ (**121**) 569
Abb. 622: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCitrat)$ (**122**) 570
Abb. 623: Wasserstoffbrücken-Umgebung des Hydrogen-Citrat-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCitrat)$ (**122**) 570
Abb. 624: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6]^{2+}$-Kations in $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Qdt)$ (**123**) 571
Abb. 625: Wasserstoffbrücken-Umgebung des Quadratat-Anions in $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Qdt)$ (**123**) 571
Abb. 626: π-π-Stapelwechselwirkungen und Wasserstoffbrücken in $(HPz)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**133**) 572
Abb. 627: π-π-Stapelwechselwirkungen und Wasserstoffbrücken in $(H_2Bipyr_3)[Nb_6Cl_{18}]$ (**135**) 572
Abb. 628: Ketten aus H-Brücken und π-π-Stapelwechselwirkungen in $(H_2Bipyr_3)[Nb_6Cl_{18}]$ (**135**) 573
Abb. 629: Schichtung der Kationenstränge in $(H_2Bipyr_3)[Nb_6Cl_{18}]$ (**135**) 573
Abb. 630: Schichtung der Kationenstränge in $(H_2Bipyr_3)[Nb_6Cl_{18}]$ (**135**) 573
Abb. 631: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $(4,4'\text{-}H_2Bipyr)^{2+}$-Kations in $(4,4'\text{-}H_2Bipyr)[Nb_6Cl_{18}] \cdot 0.5\ MeOH$ (**136**) 574
Abb. 632: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{18}]^{2-}$-Anions in $(4,4'\text{-}H_2Bipyr)[Nb_6Cl_{18}] \cdot 0.5\ MeOH$ (**136**) 574
Abb. 633: π-π-Stapelwechselwirkungen und Wasserstoffbrücken in $(H_2BIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**140**) 575
Abb. 634: Wasserstoffbrücken in $(2,2'\text{-}H_3BiIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**144**) 576
Abb. 635: π-π-Stapelwechselwirkungen und Wasserstoffbrücken in $(2,2'\text{-}H_3BiIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**144**) 576
Abb. 636: Wasserstoffbrücken zwischen den Kationen und den Cluster-Anionen in $(N_2CH_5)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ (N_2CH_5)Cl$ (**146**) 577
Abb. 637: Wasserstoffbrücken zwischen den Kationen und den Chlorid-Anionen in $(N_2CH_5)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ (N_2CH_5)Cl$ (**146**) 577
Abb. 638: Wasserstoffbrücken-Umgebung des Formamidium-Kations in $(N_2CH_5)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ (N_2CH_5)Cl$ (**146**) 578
Abb. 639: Wasserstoffbrücken zwischen den Kationen und den Cluster-Anionen in $(N_2CH_5)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ (N_2CH_5)Cl$ (**147**) 579
Abb. 640: Wasserstoffbrücken zwischen den Kationen und den Chlorid-Anionen in $(N_2CH_5)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ (N_2CH_5)Cl$ (**147**) 579
Abb. 641: Packungsbilder von $(N_2CH_5)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2(N_2CH_5)Cl$ (**147**) mit Wasserstoffbrücken-Netzwerk 580
Abb. 642: Wasserstoffbrücken-Umgebung des TAT^+-Kations in $(TAT)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**148**) 581
Abb. 643: Wasserstoffbrücken-Umgebung des $[Nb_6Cl_{18}]^{2-}$-Anions in $(TAT)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**148**) 581
Abb. 644: Wasserstoff-verbrückte Kation-Dimere in $(ATPBN)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**149**) 582
Abb. 645: Packungsbild von $(ATPBN)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**149**) (nur saure Protonen sind abgebildet) 582
Abb. 646: Koordinationsumgebung des $[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6]^{2-}$-Anions in $[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 3\ MeOH$ (**152**) 583

Abb. 647: Koordinationsumgebung des Kalium-Kations in $[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 3$ MeOH (**152**) 583
Abb. 648: Kationen-Umgebung in $[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 3$ MeOH (**152**) 584
Abb. 649: Koordinationsumgebung des $[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6]^{2-}$-Anions in $[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 0.3\ H_2O$ (**153**) 584
Abb. 650: Koordinationsumgebung der Kalium-Kationen in $[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 0.3\ H_2O$ (**153**) 585

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Literaturbekannte Niobcluster-Verbindungen mit publizierter Einkristallstruktur 9
Tab. 2: Kristallographische Daten von $[Nb_6Cl_{14}(MeOH)_4] \cdot 6$ MeOH und **1-3** 15
Tab. 3: Vergleich der Phosphanoxid-koordinierten Cluster-Einheiten **23-27** 32
Tab. 4: Vergleich der Nitril-koordinierten Cluster-Einheiten **72-76** und **9** 65
Tab. 5: Löslichkeit von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) in verschiedenen Lösungsmittel 108
Tab. 6: Gemittelte Bindungslängen der Verbindungen **92-95** und Vergleich mit den Neutralclustern **43** und **2** 120
Tab. 7: Gemittelte Bindungslängen ausgewählter Verbindungen mit Cluster-Kation und Vergleich mit Neutralclustern 145
Tab. 8: Wasserstoffbrücken in verschiedenen Cluster-Kation-Verbindungen und Vergleich mit Literaturwerten 146
Tab. 9: Vergleich der intermolekularen Abstände verschiedener $[Nb_6Cl_{18}]$-Cluster-Anionen 155
Tab. 10: Vergleich der intermolekularen Abstände 158
Tab. 11: Gemittelte Bindungslängen der Verbindungen **124-129** und Vergleich mit Neutralclustern 160
Tab. 12: $C^{Nitril}\cdots$N-Kontakte in den Verbindungen **124-126**, **128**, **129g** und den Neutralclustern **9** und **54** 161
Tab. 13: Gemittelte Bindungen ausgewählter Verbindungen mit Cluster-Anion und der Neutralcluster **9** und **54** 179
Tab. 14: Wasserstoffbrücken in verschiedenen Cluster-Anion-Verbindungen und Vergleich mit Literaturwerten 180
Tab. 15: Übersicht aller Cluster-Verbindungen mit Verweis auf die Seitenzahlen für Diskussion, Synthese, kristallografische Daten und weitere Abbildungen 187
Tab. 16: Oxidationsstufen und Ladungen der Cluster-Einheiten 190
Tab. 17: Strukturformeln und Abkürzungen der verwendeten Reagenzien 191
Tab. 18: Vergleich der Bindungsabstände in $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$-Einheiten 200
Tab. 19: Vergleich der Bindungsabstände in $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4]$-Einheiten 200
Tab. 20: Gemittelte Bindungslängen in den Neutralcluster-Verbindungen **1-91** 201
Tab. 21: Gemittelte Bindungslängen in den H-verbrückten Neutralcluster-Netzwerken **92-95** 204
Tab. 22: Gemittelte Bindungslängen in den Cluster-Kation-Verbindungen **96-123** 204
Tab. 23: Gemittelte Bindungslängen in den Nitril-koordinierten und Cluster-Paar-Verbindungen **124-129g** 205
Tab. 24: Gemittelte Bindungslängen in den Cluster-Anion-Verbindungen **130-153** 205
Tab. 25: In den Neutralcluster-Verbindungen **1-91** auftretende Wasserstoffbrücken 219
Tab. 26: Wasserstoffbrücken in den H-verbrückten Neutralcluster-Netzwerken **92-95** 221
Tab. 27: Wasserstoffbrücken in den Cluster-Kation-Verbindungen **96-123** 221
Tab. 28: Wasserstoffbrücken in den Cluster-Anion-Verbindungen **130-153** 224
Tab. 29: In den Verbindungen auftretenden π-Wechselwirkungen 226
Tab. 30: Herkunft und Reinheit verwendeter Chemikalien und Lösungsmittel 227
Tab. 31: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(EtOH)_4] \cdot 2$ EtOH (**1**) 326
Tab. 32: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-PrOH})_4] \cdot 2\ n$-PrOH (**2**) 327
Tab. 33: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrOH})_4] \cdot 2\ i$-PrOH (**3**) 328
Tab. 34: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 9$ Pyr (**4**) 329
Tab. 35: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_2(Pyr)_2] \cdot 6$ Pyr (**5**) 330
Tab. 36: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_4] \cdot 2.5\ CH_2Cl_2$ (**6**) 331
Tab. 37: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) 332
Tab. 38: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 3.6$ Pyr-4-CN (**8**) 333
Tab. 39: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrCN})_4] \cdot i$-PrCN (**9**) 334
Tab. 40: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(AcTz)_4] \cdot 2$ AcTz $\cdot 2$ AcOH (**10**) 335
Tab. 41: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 8$ THF (**11**) 336
Tab. 42: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4$ TMen (**12**) 337
Tab. 43: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 2$ (HUtp)Cl $\cdot 2$ Utp $\cdot 1.7$ THF (**13**) 338
Tab. 44: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{15}(H_2O)_3] \cdot 15\ t$-BuOH (**14**) 339
Tab. 45: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(THF)_4] \cdot$ THF (**15**) 340
Tab. 46: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(PyrNO)_4] \cdot 0.29$ MeCN (**16**) 341
Tab. 47: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-PyrNO})_4] \cdot 2$ MeCN (**17**) 342
Tab. 48: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-ChiNO})_4] \cdot 0.36\ i$-ChiNO $\cdot 0.64$ MeCN (**18**) 343
Tab. 49: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Bu_2SO)_4]$ (**19**) 344
Tab. 50: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Ph_2SO)_4] \cdot 2$ THF (**20**) 345
Tab. 51: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(MePhSO)_4] \cdot 4$ THF (**21**) 346
Tab. 52: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(THTO)_4]$ (**22**) 347
Tab. 53: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(MePh_2PO)_4]$ (**23**) 348

Tab. 54: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(EtPh_2PO)_4]$ (**24**) 349
Tab. 55: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}\{(Me_2N)_3PO\}_4] \cdot 0.52$ MeCN (**25**) 350
Tab. 56: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Bu_3PO)_4]$ (**26**) 351
Tab. 57: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4] \cdot 2.34$ MeCN (**27**) 352
Tab. 58: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3AsO)_4] \cdot 1.86$ MeCN (**28**) 353
Tab. 59: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(DMF)_4] \cdot 2$ DMF (**29**) 354
Tab. 60: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(BAA)_4]$ (**30**) 355
Tab. 61: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_2(MeCN)_2] \cdot 2$ MeCN (**31**) 356
Tab. 62: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_4] \cdot 2$ MeCN (**32**) 357
Tab. 63: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(DMPH)_4] \cdot 2$ MeCN (**33**) 358
Tab. 64: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pyr})_4]$ (**34**) 359
Tab. 65: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Pyr})_4]$ (**35**) 360
Tab. 66: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}NH_2\text{-Pyr})_4] \cdot 2.12$ MeCN (**36**) 361
Tab. 67: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-}NH_2\text{-Pyr})_4] \cdot 4$ MeCN (**37**) 362
Tab. 68: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-DMA-Pyr})_4] \cdot 4$ Aceton (**38**) 363
Tab. 69: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-DMA-Pyr})_4] \cdot 8$ MeCN (**39**) 364
Tab. 70: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4] \cdot 1.56$ MeCN (Nadeln) (**40a**) 365
Tab. 71: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4] \cdot 6$ MeCN (Blöcke) (**40b**) 366
Tab. 72: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(3,3\text{'-Bipyr})_4]$ (**41**) 367
Tab. 73: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(4,4\text{'-Bipyr})_4] \cdot 2$ MeCN (**42**) 368
Tab. 74: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(EDP)_4] \cdot 4$ MeCN (**43**) 369
Tab. 75: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(TMDP)_4] \cdot 2$ MeCN (**44**) 370
Tab. 76: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-Chi})_4] \cdot 0.71$ MeCN $\cdot$ Tol (**45**) 371
Tab. 77: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(s\text{-Nic})_4] \cdot 1.23$ MeCN (**46**) 372
Tab. 78: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(DMNA)_4] \cdot 2.28$ MeCN (**47**) 373
Tab. 79: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-Ald})_4] \cdot$ Pyz (**48**) 374
Tab. 80: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-CN})_{2.9}(MeCN)_{1.1}] \cdot 1.44$ MeCN (**49**) 375
Tab. 81: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-F-Pyr})_4] \cdot 1.51\ CH_2Cl_2$ (**50**) 376
Tab. 82: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Cl-Pyr})_4] \cdot 3$-Cl-Pyr (**51**) 377
Tab. 83: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Br-Pyr})_4] \cdot 1.49$ MeCN (**52**) 378
Tab. 84: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-I-Pyr})_4] \cdot 2.97\ CH_2Cl_2$ (**53**) 379
Tab. 85: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2$ MeCN (**54**) 380
Tab. 86: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ AsPh_3$ (**55**) 381
Tab. 87: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2$ Chi (**56**) 382
Tab. 88: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot$ Pyz (**57**) 383
Tab. 89: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_{2.7}(MeCN)_{1.7}] \cdot 2$ MeCN (**58**) 384
Tab. 90: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Pdz)_4] \cdot 2.5$ MeCN (**59**) 385
Tab. 91: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(HIm)_4] \cdot 2$ MeCN (**60**) 386
Tab. 92: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(2\text{-Me-Im})_{3.6}(MeCN)_{0.4}] \cdot 2$ MeCN (**61**) 387
Tab. 93: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Im})_4] \cdot 2$ MeCN (**62**) 388
Tab. 94: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(HBIm)_4] \cdot 2.08$ MeCN (**63**) 389
Tab. 95: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Vinyl-Im})_4] \cdot 2$ MeCN (**64**) 390
Tab. 96: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(DImM)_4] \cdot 2$ MeCN (**65**) 391
Tab. 97: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-Ad-Im})_4] \cdot 3.34\ CH_2Cl_2$ (**66**) 392
Tab. 98: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot 2$ HPzl (Nadeln) (**67a**) 393
Tab. 99: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4] \cdot 2$ HPzl $\cdot 2$ MeCN (Blöcke) (**67b**) 394
Tab. 100: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pzl})_4] \cdot 4$ MeCN (**68**) 395
Tab. 101: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(HTz)_4] \cdot 2$ MeCN (**69**) 396
Tab. 102: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Oxz)_4] \cdot 3$ MeCN (**70**) 397
Tab. 103: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Thz)_4] \cdot 2$ MeCN (**71**) 398
Tab. 104: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot 2$ MeCN (**72**) 399
Tab. 105: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(EtCN)_4]$ (**73**) 400
Tab. 106: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(PrCN)_4]$ (**74**) 401
Tab. 107: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(CSN)_4] \cdot 2$ CSN (**75**) 402
Tab. 108: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(BSN)_4] \cdot$ BSN (**76**) 403
Tab. 109: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}PrNH_2)_4] \cdot 3\ n\text{-}PrNH_2$ (**77**) 404
Tab. 110: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}BuNH_2)_4] \cdot 3\ n\text{-}BuNH_2$ (**78**) 405
Tab. 111: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(DMen)_4] \cdot 4$ DMen (**79**) 406
Tab. 112: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Anilin)_4] \cdot 11$ Anilin (**80**) 407
Tab. 113: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrAI})_4] \cdot 1.87$ MeCN (**81**) 408
Tab. 114: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(AAI)_4] \cdot 2$ MeCN (**82**) 409
Tab. 115: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(DAI)_4] \cdot 2$ MeCN (**83**) 410

Tab. 116: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(DMTH)_4] \cdot 2$ DCM (**84**) 411
Tab. 117: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(TAA)_4] \cdot 2$ DCM (**85**) 412
Tab. 118: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(PMe_2Ph)_4] \cdot$ Pyz (**86**) 413
Tab. 119: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(PEtPh_2)_4] \cdot 1.48$ MeCN (**87**) 414
Tab. 120: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_4]$ (**88**) 415
Tab. 121: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(DMSeH)_4] \cdot 3.7$ Aceton (**89**) 416
Tab. 122: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4][Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 6$ MeCN (**90**) 417
Tab. 123: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_{3.76}(OPEt_3)_{0.24}][Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4] \cdot$ LM (**91**) 418
Tab. 124: Kristallographische Daten zu 1D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2] \cdot 2$ HIm (**92**) 419
Tab. 125: Kristallographische Daten zu 2D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2] \cdot 2$ HIm $\cdot 2$ MeCN (**93**) 420
Tab. 126: Kristallographische Daten zu 2D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2] \cdot 3$ DMSO (**94**) 421
Tab. 127: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2] \cdot$ DABCO $\cdot$ LM (**95**) 422
Tab. 128: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]Cl_2 \cdot H_2O$ (**96**) 423
Tab. 129: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HTz)_6]Cl_2$ (**97**) 424
Tab. 130: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(2\text{-Me-Im})_6]Cl_2 \cdot 2$ 2-Me-Im (**98**) 425
Tab. 131: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6]Cl_2 \cdot 2$ EtOH (**99**) 426
Tab. 132: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(HBIm)_6]Cl_2 \cdot 4$ EtOH $\cdot 2$ HBIm (**100**) 427
Tab. 133: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{14}(Ad\text{-Im})_6]Cl_2$ (**101**) 428
Tab. 134: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{13}(HIm)_5]Cl \cdot$ HIm $\cdot 0.94$ MeCN (**102**) 429
Tab. 135: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HPO_4) \cdot 2$ HIm $\cdot 3$ MeOH (**103**) 430
Tab. 136: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HAsO_4) \cdot 1.5$ HIm $\cdot 2.32$ MeOH (**104**) 431
Tab. 137: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](CrO_4) \cdot 2$ HIm $\cdot$ MeOH (**105**) 432
Tab. 138: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](SO_4) \cdot 2$ HIm $\cdot$ MeOH (**106**) 433
Tab. 139: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](S_2O_3) \cdot 2$ HIm $\cdot$ MeOH (**107**) 434
Tab. 140: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Cr_3O_8(HIm)_4] \cdot$ HIm $\cdot 2$ MeOH (**108**) 435
Tab. 141: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_3[Nb_{10}O_{28}] \cdot$ LM (**109**) 437
Tab. 142: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot$ LM (**110a**) 438
Tab. 143: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot 2$ MeOH (**110b**) 439
Tab. 144: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2[W_4O_{12}(OMe)_4] \cdot 8$ HIm (**111**) 440
Tab. 145: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Cl)(OAc) \cdot 2$ MeOH (**112**) 441
Tab. 146: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot 3$ MeOH (**113**) 442
Tab. 147: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot (H_2Im)(OAc) \cdot 2$ AcOH (**114**) 443
Tab. 148: Kristallographische Daten zu 1D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_5(Im)](OAc) \cdot 2$ HIm $\cdot$ MeOH (**115**) 444
Tab. 149: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCOO)_2 \cdot 4$ HIm (**116**) 445
Tab. 150: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Ox) \cdot$ MeOH (**117**) 446
Tab. 151: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Ox) \cdot$ HCl (**118**) 447
Tab. 152: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Pth) \cdot (H_2Im)_2Pth \cdot 2$ EtOH (**119**) 448
Tab. 153: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HBTC) \cdot 7.14$ HIm $\cdot 0.44$ H_2O (**120**) 449
Tab. 154: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2(EDTA) \cdot$ HIm $\cdot 2.47$ MeOH (**121**) 450
Tab. 155: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCitrat) \cdot 5.51$ HIm (**122**) 451
Tab. 156: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Qdt) \cdot 4$ MeOH (**123**) 452
Tab. 157: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(EtCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ EtCN (**124**) 453
Tab. 158: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(PrCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ PrCN (**125**) 454
Tab. 159: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(i\text{-PrCN})_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ *i*-PrCN (**126**) 455
Tab. 160: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{12}(Pyr)_6]_3[Nb_6Cl_{18}]_2 \cdot$ LM (**127**) 456
Tab. 161: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{15}(i\text{-PrCN})_3]$ (**128**) 457
Tab. 162: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{18-x}(MeCN)_x]$ $(3 < x < 4)$ (**129a**, **b**, **c**) 458
Tab. 163: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{18-x}(MeCN)_x]$ $(3 < x < 4)$ (**129d**, **e**, **f**) 458
Tab. 164: Kristallographische Daten zu $[Nb_6Cl_{18-x}(MeCN)_x]$ $(3 < x < 4)$ (**129g**) 459
Tab. 165: Kristallographische Daten zu $(HPyr)_3[Nb_6Cl_{18}] \cdot (HPyr)Cl \cdot 4$ Dxn (**130**) 460
Tab. 166: Kristallographische Daten zu $(H_2Pyz_3)[Nb_6Cl_{18}]$ (**131**) 461
Tab. 167: Kristallographische Daten zu $(HTzn)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**132**) 462
Tab. 168: Kristallographische Daten zu $(HPz)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**133**) 463
Tab. 169: Kristallographische Daten zu $(HPh\text{-}Pyr)_3[Nb_6Cl_{18}] \cdot (HPh\text{-}Pyr)Cl$ (**134**) 464
Tab. 170: Kristallographische Daten zu $(4,4'\text{-}H_2Bipyr_3)[Nb_6Cl_{18}]$ (**135**) 465
Tab. 171: Kristallographische Daten zu $(4,4'\text{-}H_2Bipyr)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 0.5$ MeOH (**136**) 466
Tab. 172: Kristallographische Daten zu $(H_2Im)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**137**) 467
Tab. 173: Kristallographische Daten zu $(HTz)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**138**) 468
Tab. 174: Kristallographische Daten zu $(HTez)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**139**) 469
Tab. 175: Kristallographische Daten zu $(H_2BIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**140**) 470
Tab. 176: Kristallographische Daten zu $(HBTh)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**141**) 471
Tab. 177: Kristallographische Daten zu $(Ph_3H_2Im)_4[Nb_6Cl_{18}] \cdot 5.13$ CH_2Cl_2 (**142**) 472

Tab. 178: Kristallographische Daten zu $(Ph_3H_2Im)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ EtOH (**143**)....473
Tab. 179: Kristallographische Daten zu $(2,2'\text{-}H_3BiIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**144**)....474
Tab. 180: Kristallographische Daten zu $(2,2'\text{-}H_3BiIm)[Nb_6Cl_{16}(MeOH)_2] \cdot (2,2'\text{-}H_3BiIm)Cl$ (**145**)....475
Tab. 181: Kristallographische Daten zu $(N_2CH_5)_4[Nb_6Cl_{18}] \cdot 4\ (N_2CH_5)Cl \cdot 1.46$ MeCN (**146**)....476
Tab. 182: Kristallographische Daten zu $(N_2CH_5)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ (N_2CH_5)Cl$ (**147**)....477
Tab. 183: Kristallographische Daten zu $(TAT)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 6\ CH_3NO$ (**148**)....478
Tab. 184: Kristallographische Daten zu $(ATPBN)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**149**)....479
Tab. 185: Kristallographische Daten zu $(Ph_4P)_2[Nb_6Cl_{15.17(2)}Br_{0.83(2)}(EtOH)_2] \cdot 2$ EtOH (**150**)....480
Tab. 186: Kristallographische Daten zu $(H\text{-}DABCO)_4[Nb_6Cl_{12}(NCS)_6]$ (**151**)....481
Tab. 187: Kristallographische Daten zu $[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 3$ MeOH (**152**)....482
Tab. 188: Kristallographische Daten zu $[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 0.3\ H_2O$ (**153**)....483

Schemataverzeichnis

Schema 1: Festkörpersynthese von $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ mittels Synproportionierung 3
Schema 2: Allgemeine Reaktionsgleichung der Entwässerung von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ 12
Schema 3: Die verwendeten Entwässerungsreagenzien 12
Schema 4: Acylierung von HTz mit Ac_2O zu AcTz 23
Schema 5: Mögliche Reaktionsverläufe des Ligandenaustauschs 24
Schema 6: Synthese von N-Butylacetamid aus Essigsäureanhydrid und Butylamin 35
Schema 7: Synthese des AAI-Liganden aus Acetonitril und Ethylendiamin 71
Schema 8: Literaturbekannte Synthese von 2-Methyl-Imidazolin 71
Schema 9: Darstellung der Imidazol-verbrückten Neutralcluster-Netzwerke **92-94** 112
Schema 10: Deprotonierung und Abstraktion der Cl^a durch DABCO bei der Synthese von **95** 117
Schema 11: Allgemeine Syntheserouten der Verbindungen mit Niobcluster-Kation 122
Schema 12: Allgemeine Reaktionsgleichung der Verbindungen **124-126** 149
Schema 13: Reaktionsgleichung der Verbindung $[Nb_6Cl_{15}(i\text{-PrCN})_3]$ (**128**) 156
Schema 14: Synthesemechanismus von $[K(18\text{-K-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 3$ MeOH (**152**) 177
Schema 15: Synthese der Präkursor-Verbindung $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ 233
Schema 16: Synthese der Präkursor-Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4\ H_2O$ 233
Schema 17: Synthese der Präkursor-Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(MeOH)_4] \cdot 3$ MeOH 233
Schema 18: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(EtOH)_4] \cdot 2$ EtOH (**1**) 234
Schema 19: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-PrOH})_4] \cdot 2\ n$-PrOH (**2**) 234
Schema 20: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrOH})_4] \cdot 2\ i$-PrOH (**3**) 235
Schema 21: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 9$ Pyr (**4**) 235
Schema 22: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_2(Pyr)_2] \cdot 6$ Pyr (**5**) 236
Schema 23: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_4] \cdot 2.5\ CH_2Cl_2$ (**6**) 236
Schema 24: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (**7**) 237
Schema 25: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}4\text{-}CN)_4] \cdot 3.6$ Pyr-4-CN (**8**) 238
Schema 26: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-PrCN})_4] \cdot i$-PrCN (**9**) 239
Schema 27: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(AcTz)_4] \cdot 2$ AcTz $\cdot 2$ AcOH (**10**) 239
Schema 28: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 8$ THF (**11**) 239
Schema 29: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4$ TMen (**12**) 240
Schema 30: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 2$ (H-Utp)Cl $\cdot 2$ Utp $\cdot 1.7$ THF (**13**) 241
Schema 31: Synthese von $[Nb_6Cl_{15}(H_2O)_3] \cdot 15\ t$-BuOH (**14**) 241
Schema 32: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(THF)_4] \cdot$ THF (**15**) 242
Schema 33: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(PyrNO)_4] \cdot 0.29$ MeCN (**16**) 242
Schema 34: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-PyrNO})_4] \cdot 2$ MeCN (**17**) 243
Schema 35: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-ChiNO})_4] \cdot 0.36\ i$-ChiNO $\cdot 0.64$ MeCN (**18**) 244
Schema 36: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Bu_2SO)_4]$ (**19**) 244
Schema 37: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Ph_2SO)_4] \cdot 2$ THF (**20**) 245
Schema 38: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(MePhSO)_4] \cdot 4$ THF (**21**) 245
Schema 39: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(THTO)_4]$ (**22**) 246
Schema 40: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(MePh_2PO)_4]$ (**23**) 247
Schema 41: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(EtPh_2PO)_4]$ (**24**) 247
Schema 42: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}\{(Me_2N)_3PO\}_4] \cdot 0.52$ MeCN (**25**) 248
Schema 43: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Bu_3PO)_4]$ (**26**) 248
Schema 44: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3PO)_4] \cdot 2.34$ MeCN (**27**) 249
Schema 45: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Ph_3AsO)_4] \cdot 1.86$ MeCN (**28**) 249
Schema 46: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(DMF)_4] \cdot 2$ DMF (**29**) 250
Schema 47: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(BAA)_4]$ (**30**) 251
Schema 48: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_2(MeCN)_2] \cdot 2$ MeCN (**31**) 251
Schema 49: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(DMI)_4] \cdot 2$ MeCN (**32**) 252
Schema 50: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(DMPH)_4] \cdot 2$ MeCN (**33**) 252
Schema 51: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-Me-Pyr})_4]$ (**34**) 253
Schema 52: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Me-Pyr})_4]$ (**35**) 254
Schema 53: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}NH_2\text{-Pyr})_4] \cdot 2.12$ MeCN (**36**) 254
Schema 54: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-}NH_2\text{-Pyr})_4] \cdot 4$ MeCN (**37**) 255
Schema 55: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-DMA-Pyr})_4] \cdot 4$ Aceton (**38**) 256
Schema 56: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-DMA-Pyr})_4] \cdot 8$ MeCN (**39**) 256
Schema 57: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4] \cdot$ LM (40a) und $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-Ph-Pyr})_4] \cdot$ LM (**40b**) 257
Schema 58: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(3,3\text{'-Bipyr})_4]$ (**41**) 258
Schema 59: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(4,4\text{'-Bipyr})_4] \cdot 2$ MeCN (**42**) 259

Schema 60: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(EDP)_4]$ · 4 MeCN (**43**) 259
Schema 61: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(TMDP)_4]$ · 2 MeCN (**44**) 260
Schema 62: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-Chi})_4]$ · 0.71 MeCN · Tol (**45**) 261
Schema 63: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(s\text{-Nic})_4]$ · 1.23 MeCN (**46**) 262
Schema 64: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(DMNA)_4]$ · 2.28 MeCN (**47**) 262
Schema 65: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}Ald)_4]$ · Pyz (**48**) 263
Schema 66: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Pyr\text{-}3\text{-}CN)_{2.9}(MeCN)_{1.1}]$ · 1.44 MeCN (**49**) 263
Schema 67: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}F\text{-}Pyr)_4]$ · 1.51 CH_2Cl_2 (**50**) 264
Schema 68: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}Cl\text{-}Pyr)_4]$ · 3-Cl-Pyr (**51**) 265
Schema 69: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}Br\text{-}Pyr)_4]$ · 1.49 MeCN (**52**) 265
Schema 70: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}I\text{-}Pyr)_4]$ · 2.97 CH_2Cl_2 (**53**) 266
Schema 71: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$ · 2 MeCN (**54**) 266
Schema 72: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$ · 2 $AsPh_3$ (**55**) 267
Schema 73: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$ · 2 Chi (**56**) 267
Schema 74: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$ · Pyz (**57**) 267
Schema 75: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Pmd)_{2.7}(MeCN)_{1.7}]$ · 2 MeCN (**58**) 268
Schema 76: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Pdz)_4]$ · 2.5 MeCN (**59**) 269
Schema 77: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(HIm)_4]$ · 2 MeCN (**60**) 269
Schema 78: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(2\text{-}Me\text{-}Im)_{3.6}(MeCN)_{0.4}]$ · 2 MeCN (**61**) 270
Schema 79: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(4\text{-}Me\text{-}Im)_4]$ · 2 MeCN (**62**) 271
Schema 80: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(HBIm)_4]$ · 2.08 MeCN (**63**) 271
Schema 81: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-}Vinyl\text{-}Im)_4]$ · 2 MeCN (**64**) 272
Schema 82: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(DImM)_4]$ · 2 MeCN (**65**) 273
Schema 83: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(1\text{-}Ad\text{-}Im)_4]$ · 3.34 CH_2Cl_2 (**66**) 273
Schema 84: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4]$ · LM (67a) und $[Nb_6Cl_{14}(HPzl)_4]$ · LM (**67b**) 274
Schema 85: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(3\text{-}Me\text{-}Pzl)_4]$ · 4 MeCN (**68**) 275
Schema 86: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(HTz)_4]$ · 2 MeCN (**69**) 276
Schema 87: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Oxz)_4]$ · 3 MeCN (**70**) 276
Schema 88: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Thz)_4]$ · 2 MeCN (**71**) 277
Schema 89: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4]$ · 2 MeCN (**72**) 278
Schema 90: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(EtCN)_4]$ (**73**) 278
Schema 91: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(PrCN)_4]$ (**74**) 278
Schema 92: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(CSN)_4]$ · 2 CSN (**75**) 279
Schema 93: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(BSN)_4]$ · BSN (**76**) 279
Schema 94: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}PrNH_2)_4]$ · 3 n-$PrNH_2$ (**77**) 280
Schema 95: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(n\text{-}BuNH_2)_4]$ · 3 n-$BuNH_2$ (**78**) 280
Schema 96: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(DMen)_4]$ · 4 DMen (**79**) 281
Schema 97: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(Anilin)_4]$ · 11 Anilin (**80**) 281
Schema 98: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(i\text{-}PrAI)_4]$ · 1.87 MeCN (**81**) 281
Schema 99: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(AAI)_4]$ · 2 MeCN (**82**) 282
Schema 100: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(DAI)_4]$ · 2 MeCN (**83**) 282
Schema 101: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(DMTH)_4]$ · 2 DCM (**84**) 283
Schema 102: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(TAA)_4]$ · 2 DCM (**85**) 283
Schema 103: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(PMe_2Ph)_4]$ · Pyz (**86**) 284
Schema 104: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(PEtPh_2)_4]$ · 1.48 MeCN (**87**) 284
Schema 105: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_4]$ (**88**) 285
Schema 106: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(DMSeH)_4]$ · 3.7 Aceton (**89**) 286
Schema 107: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4][Nb_6Cl_{14}(Pyz)_4]$ · 6 MeCN (**90**) 286
Schema 108: Synthese von $[Nb_6Cl_{14}(PEt_3)_{3.76}(Et_3PO)_{0.24}][Nb_6Cl_{14}(MeCN)_4]$ · 4 MeCN (**91**) 287
Schema 109: Synthese von 1D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2]$ · 2 HIm (**92**) 288
Schema 110: Synthese von 2D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2]$ · 2 HIm · 2 MeCN (**93**) 288
Schema 111: Synthese von 2D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_4(Im)_2]$ · 3 DMSO (**94**) 289
Schema 112: Synthese von 3D-$[Nb_6Cl_{12}(MeOH)_4(OMe)_2]$ · DABCO · 0.66 CH_2Cl_2 (**95**) 290
Schema 113: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]Cl_2$ · H_2O (**96**) 290
Schema 114: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HTz)_6]Cl_2$ (**97**) 291
Schema 115: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(2\text{-}Me\text{-}Im)_6]Cl_2$ · 2 2-Me-Im (**98**) 292
Schema 116: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-}Me\text{-}Im)_6]Cl_2$ · 2 EtOH (**99**) 292
Schema 117: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HBIm)_6]Cl_2$ · 4 EtOH · 2 HBIm (**100**) 293
Schema 118: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(1\text{-}Ad\text{-}Im)_6]Cl_2$ (**101**) 294
Schema 119: Synthese von $[Nb_6Cl_{13}(HIm)_5]Cl$ · HIm · 0.94 MeCN (**102**) 294
Schema 120: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HPO_4)$ · 2 HIm · 3 MeOH (**103**) 295
Schema 121: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HAsO_4)$ · 1.5 HIm · 2.32 MeOH (**104**) 296

Schema 122: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](CrO_4) \cdot 2$ HIm · MeOH (**105**) 297
Schema 123: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](SO_4) \cdot 2$ HIm · MeOH (**106**) 297
Schema 124: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](S_2O_3) \cdot 2$ HIm · MeOH (**107**) 298
Schema 125: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Cr_3O_8(HIm)_4] \cdot$ HIm · 2 MeOH (**108**) 299
Schema 126: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_3[Nb_{10}O_{28}] \cdot 9.41$ HIm · 0.59 Pyr · H_2O (**109**) 299
Schema 127: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6][Mo_4O_{12}(OMe)_2(HIm)_2] \cdot$ LM (**110a**) und (**110b**) 300
Schema 128: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2[W_4O_{12}(OMe)_4] \cdot 8$ HIm (**111**) 301
Schema 129: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Cl)(OAc) \cdot 2$ MeOH (**112**) 301
Schema 130: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot 3$ MeOH (**113**) 301
Schema 131: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot (H_2Im)(OAc) \cdot 2$ AcOH (**114**) 302
Schema 132: Synthese von 1D-$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_5(Im)](OAc) \cdot 2$ HIm · MeOH (**115**) 303
Schema 133: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCOO)_2 \cdot 4$ HIm (**116**) 303
Schema 134: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Ox) \cdot$ MeOH (**117**) 304
Schema 135: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Ox) \cdot$ HCl (**118**) 304
Schema 136: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](Pth) \cdot (H_2Im)_2(Pth) \cdot 2$ EtOH (**119**) 305
Schema 137: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HBTC) \cdot 7.14$ HIm · 0.44 H_2O (**120**) 306
Schema 138: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]_2(EDTA) \cdot$ HIm · 2.47 MeOH (**121**) 307
Schema 139: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](HCitrat) \cdot 5.51$ HIm (**122**) 307
Schema 140: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(4\text{-Me-Im})_6](Qdt) \cdot 4$ MeOH (**123**) 308
Schema 141: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(EtCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ EtCN (**124**) 309
Schema 142: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(PrCN)_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ PrCN (**125**) 310
Schema 143: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(i\text{-PrCN})_6][Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ *i*-PrCN (**126**) 310
Schema 144: Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(Pyr)_6]_3[Nb_6Cl_{18}]_2 \cdot 6$ Pyr · 2 MeCN · 0.37 H_2O (**127**) 311
Schema 145: Synthese von $[Nb_6Cl_{15}(i\text{-PrCN})_3]$ (**128**) 311
Schema 146: Synthesen von $[Nb_6Cl_{18-x}(MeCN)_x]$ ($3 < x < 4$) (**129a - g**) 312
Schema 147: Synthese von $(HPyr)_3[Nb_6Cl_{18}] \cdot (HPyr)Cl \cdot 4$ Dxn (**130**) 313
Schema 148: Synthese von $(H_2Pyz_3)[Nb_6Cl_{18}]$ (**131**) 313
Schema 149: Synthese von $(HTzn)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**132**) 314
Schema 150: Synthese von $(HPz)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**133**) 315
Schema 151: Synthese von $(HPh\text{-}Pyr)_3[Nb_6Cl_{18}] \cdot (HPh\text{-}Pyr)Cl$ (**134**) 315
Schema 152: Synthese von $(4,4'\text{-}H_2Bipyr_3)[Nb_6Cl_{18}]$ (**135**) 316
Schema 153: Synthese von $(4,4'\text{-}H_2Bipyr)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 0.5$ MeOH (**136**) 316
Schema 154: Synthese von $(H_2Im)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**137**) 317
Schema 155: Synthese von $(H_2Tz)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**138**) 317
Schema 156: Synthese von $(H_2Tez)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**139**) 318
Schema 157: Synthese von $(H_2BIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**140**) 318
Schema 158: Synthese von $(HBTh)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ THF (**141**) 319
Schema 159: Synthese von $(Ph_3H_2Im)_4[Nb_6Cl_{18}] \cdot 5.13$ CH_2Cl_2 (**142**) 320
Schema 160: Synthese von $(Ph_3H_2Im)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2$ EtOH (**143**) 320
Schema 161: Synthese von $(2,2'\text{-}H_3BiIm)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**144**) 320
Schema 162: Synthese von $(2,2'\text{-}H_3BiIm)[Nb_6Cl_{16}(MeOH)_2] \cdot (2,2'\text{-}H_3BiIm)Cl \cdot 2$ MeOH (**145**) 321
Schema 163: Synthese von $(N_2CH_5)_4[Nb_6Cl_{18}] \cdot 4\ (N_2CH_5)Cl \cdot 1.46$ MeCN (**146**) 321
Schema 164: Synthese von $(N_2CH_5)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 2\ (N_2CH_5)Cl$ (**147**) 321
Schema 165: Synthese von $(TAT)_2[Nb_6Cl_{18}] \cdot 6$ CH_3NO (**148**) 322
Schema 166: Synthese von $(ATPBN)_2[Nb_6Cl_{18}]$ (**149**) 322
Schema 167: Vermutete Synthese des ATPBN-Kations 323
Schema 168: Synthese von $(Ph_4P)_2[Nb_6Cl_{15.17(2)}Br_{0.83(2)}(EtOH)_2] \cdot 2$ EtOH (**150**) 323
Schema 169: Synthese von $(H\text{-}DABCO)_4[Nb_6Cl_{12}(NCS)_6]$ (**151**) 324
Schema 170: Synthese von $[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(MeO)_4Cl_6] \cdot 3$ MeOH (**152**) 325
Schema 171: Synthese von $[K(18\text{-}K\text{-}6)]_2[Nb_6Cl_8(OMe)_4Cl_6] \cdot 0.3$ H_2O (**153**) 325

Lebenslauf

E-Mail	eric.sperlich@uni-potsdam.de
Geburtstag/Geburtsort	05.02.1990/Pritzwalk

Ausbildung

10/2015 – heute	Promotion Chemie | Universität Rostock
	Schwerpunkte - Synthese und Einkristallstrukturaufklärung von mehr als 150 neuartiger Komplex-Verbindungen; Betreuung von Studenten bei u.a. Literatur- und Masterarbeiten. Betreuung des institutseigenen Pulverdiffraktometers
	Dissertation - Präparative Anorganische Chemie: "Die Umsetzung von $[Nb_6Cl_{12}]$-Cluster-Verbindungen mit Neutralliganden"
10/2013 – 09/2015	Master of Science Chemie | Universität Rostock (Note: 1,4)
	Schwerpunkte - Anorganische Chemie 6: Materialdesign; Analytische Chemie 4: Ökologische Chemie; Katalyse 4: Industrielle Homogenkatalyse
	Masterarbeit - Präparative Anorganische Chemie: "Niobcluster-Verbindungen mit N, O-Liganden"
10/2010 – 09/2013	Bachelor of Science Chemie | Universität Rostock (Note: 2,3)
	Bachelorarbeit - Präparative Anorganische Chemie: "Synthese und Charakterisierung neuer fluoridhaltiger Ionischer Flüssigkeiten und ihre Umsetzung mit Zirkoniumclustern"
08/2002 – 08/2009	Abitur | Goethe-Gymnasium Pritzwalk

Praktische Erfahrungen

01/2020 – heute (10.11.2020)	Akademischer Mitarbeiter | Universität Potsdam
	Betreuung der Röntgenkristallographie in Lehre und Forschung
04/2019 – 10/2019	Wissenschaftlicher Mitarbeiter | Universität Rostock
	Synthese und Charakterisierung von Niobcluster-Verbindungen mit Neutralliganden; Vorstellung von Forschungsergebnissen bei Seminaren und auf Tagungen; Betreuung von Praktikum/Masterarbeit; Betreuung des institutseigenen Pulverdiffraktometers
04/2016 – 09/2016	Projektleiter des Workshops „Anfertigung einer wissenschaftlichen Abschlussarbeit“ | Universität Rostock
	Entwicklung einer Projektidee, zur Verbesserung der Lehr- und Lernsituation an der Uni Rostock, und erfolgreiche Bewerbung um eine finanzielle Förderung beim Ideenwettbewerb "Studium Optimum". Planung, Ausarbeitung und Durchführung des Workshops "Anfertigung einer wissenschaftlichen Abschlussarbeit", ausgelegt auf Studenten im Bachelor Chemie als Leiter eines dreiköpfigen Teams.
02/2016 – 10/2016	Wissenschaftliche Hilfskraft | Universität Rostock (Forschung)
	Synthesoptimierung von kupferhaltigen Koordinationsverbindungen und Charakterisierung mittels Einkristalldiffraktometrie
06/2014 – 10/2014	Studentische Hilfskraft | Universität Rostock (Forschung)
	Synthese von alkylsubstituierten Imidazolium-basierten Ionischen Flüssigkeiten und Charakterisierung mittels Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektroskopie
10/2013 – 03/2014	Studentische Hilfskraft | Universität Rostock (Lehre)
	Kontrolle, Korrektur und Bewertung der Praktikumsprotokolle des Moduls "Allgemeine Chemie"

Publikationen

2020 Sperlich, E. und Köckerling, M. **"**Cluster Salts $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6]A_n$ (with HIm = 1H-imidazole and *A* = Mineral Acid Anion, *n* = 1 or 2) Made in and with Brønsted-basic Ionic Liquids and Liquid Mixtures"
ChemistryOpen (eingereicht)

2020 Jonas König, J., Dartsch, I., Sperlich, E., Guillamón, E.,Llusar, R. und Köckerling, M. "Hexanuclear Niobium Cluster Compounds with Protonated N-Base Cations"
Z. anorg. allg. Chem. DOI:10.1002/zaac.202000097

2019 Sperlich, E. und Köckerling, M. "Pairs of Differently Charged Niobium Clusters with Nitrile Interactions: $[Nb_6Cl_{12}(RCN)_6][Nb_6Cl_{18}]$ (R = Et, ^{n}Pr, ^{i}Pr)"
Z. Naturforsch. B., 75, 1-2, 1–10 DOI: 10.1515/znb-2019-0177

2019 Sperlich, E. und Köckerling, M. "$[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2{\cdot}3MeOH$ –A Hydrogen Bonded Network of Niobium Cluster Cations, Acetate Anions and Methanol Molecules"
Z. Naturforsch. B., 74, 10, 751-755. DOI: 10.1515/znb-2019-0124

2019 Sperlich, E., König, J., Weiß, D. H., Schröder, F., und Köckerling, M. "Discrete Neutral Niobium Cluster Units in Compounds of the Type $[Nb_6Cl_{14}L_4]$ with L = O or N Donor Ligand."
Z. anorg. allg. Chem. 645, 3, 233–241.DOI: 10.1002/zaac.201800416

2018 Sperlich, E. und Köckerling, M. "$(C_7H_6NS)_2[Nb_6Cl_{18}]{\cdot}2C_4H_8O$: first niobium cluster with an N , S -heterocyclic cation."
UCrData 3, 12. DOI: 10.1107/S2414314618017601

Tagungsbeiträge

2018 Wöhlertagung Regensburg, Posterbeitrag „Imidazole in Niobium Cluster Chemistry"

2018 Norddeutsche Doktorandenkolloquium, Braunschweig, Vortrag: „Niobcluster mit POM-Anionen: H-verbrückte Netzwerke"