

Synthesen, Strukturen und Eigenschaften neuer Niobclusterverbindungen

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Anke Flemming, geb. am 13. Juli 1980 in Berlin

Rostock, 31. Juli 2009

urn:nbn:de:gbv:28-diss2009-0207-6

Vollständiger Abdruck der von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaft genehmigten Dissertation.

1. Gutachter: Prof. Dr. habil. M. Köckerling, Universität Rostock
2. Gutachter: Prof. Dr. habil. M. Wickleder, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

Termin des Rigorosums: 6. Oktober 2009

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. A. Börner
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der
Universität Rostock

Prüfer Hauptfach
(Anorganische Chemie): Prof. Dr. M. Köckerling, Universität Rostock

Prüfer Nebenfach
(Arbeits- und Organisationspsychologie): Prof. Dr. F. Nerdinger, Universität Rostock

Wissenschaftliches Kolloquium: 20. Oktober 2009

Kurzdarstellung

Die Halogenidoliganden der festkörperchemisch gewonnenen Niobclusterverbindungen $A_4[Nb_6Cl_{18}]$ ($A = K, Na, Rb$) lassen sich in Lösung auf vielfältige Weise substituieren. In Hinblick auf die Verbesserung der Löslichkeit von Niobclusterverbindungen in organischen Lösungsmitteln wurden Ligandensubstitutionsreaktionen unter Verwendung von Lewis-Säuren in organischen Nitrilen durchgeführt. Es wurde gezeigt, dass die resultierenden Verbindungen, die $[Nb_6Cl_{12}(RCN)_6]^{2+/3+}$ -Ionen enthalten, erfolgreich für Folgereaktionen eingesetzt werden können. Darüber hinaus wurden aus Lösungen der Cluster-Precursor $A_4[Nb_6Cl_{18}]$ in Methanol Clusterverbindungen mit anionischen $[Nb_6Cl_{12}L_6^a]^{4-}$ -Einheiten ($L^a = NCS, NCO, F$) isoliert. Die strukturellen Besonderheiten dieser Verbindungen in Bezug auf die Verknüpfung der Clustereinheiten wurden untersucht. Durch einen vollständigen Ligandenaustausch gelang die Synthese einer neuen Verbindungsklasse, der Niob-Alkoholat-Cluster, in denen alle Halogenidoliganden des Precursors entweder durch Methanolato- oder Ethanolatoliganden substituiert sind. Hier konnten ebenfalls verschiedene Folgereaktionen durchgeführt werden, die teilweise zu Clusterverbindungen mit vernetzten Strukturen führten. Insgesamt wurden im Rahmen dieser Arbeit 30 neue Niobclusterverbindungen synthetisiert. Diese wurden mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert und mittels IR-, Raman- und UV/Vis-spektroskopischen Methoden untersucht.

Abstract

Halogenido ligands of niobium cluster compounds $A_4[Nb_6Cl_{18}]$ ($A = K, Na, Rb$), which are gained via a solid state chemistry reaction, can be variously substituted in solution. Ligand substitution reactions have been carried out using Lewis-acids in organic nitriles in order to improve the solubility of niobium cluster compounds in organic solvents. It could be proven, that resulting products, which contain $[Nb_6Cl_{12}(RCN)_6]^{2+/3+}$ ions can be successfully applied in consecutive reactions. Furthermore, cluster compounds featuring anionic $[Nb_6Cl_{12}L_6^a]^{4-}$ units ($L^a = NCS, NCO, F$) have been isolated from solutions of the cluster precursor $A_4[Nb_6Cl_{18}]$ in methanol. The structural characteristics of those compounds with regard to the linkage of the cluster units have been investigated. The synthesis of a new class of compounds, the niobium-alcoholate-clusters, in which all the precursor halogenido ligands are substituted either by methanolato or ethanolato ligands was achieved by complete ligand exchange. Here, diverse consecutive reactions could be accomplished, which led partially to cluster compounds with linked structures. Within this work a total of 30 new niobium cluster compounds have been synthesised. They have been characterised by means of single-crystal X-ray structure analysis and further investigated by IR-, Raman- and UV/Vis-spectroscopic methods.

Meinen Eltern

Thus the student of cluster chemistry is in somewhat the position of the collector of lepidoptera or meteorites, skipping observantly over the countryside and exclaiming with delight when fortunate enough to encounter a new specimen.

Frank Albert Cotton, 1966

Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Februar 2006 bis Juli 2009 am Institut für Chemie der Universität Rostock unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. habil. Martin Köckerling angefertigt. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben.

Bei Herrn Prof. Dr. Martin Köckerling bedanke ich mich für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante Themenstellung, die Freiheit des wissenschaftlichen Arbeitens sowie die stets gewährte Unterstützung.

Prof. Dr. Mathias Wickleder (Carl von Ossietzky Universität Oldenburg) danke ich recht herzlich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Reinke sowie Herrn Prof. Dr. A. Schulz für die freundliche Bereitstellung der Einkristalldiffraktometer.

Mein Dank gilt weiterhin den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Köckerling, die mich als „Frischling“ so herzlich aufgenommen haben. Danke, besonders an Ester Sala Bosch, Arne Bernsdorf und Tim Peppel für die gute Zusammenarbeit, die Unterstützung im Laboralltag und den Spaß, den wir auch außerhalb der Arbeitszeit miteinander hatten. Ich danke Martina Hoffmann für die Hilfe bei der präparativen Arbeit und Henning Rohm für die Einführung in die Arbeitstechniken der Festkörperchemie.

Außerdem möchte ich mich bei Herrn Kumm und Herrn Riedel für den Bau des Lösungsmitteladsorbers der Handschuhbox bedanken. Frau Schimanski und Herrn Dr. D. Michalik danke ich für die Anfertigung der NMR-Spektren. Bei Frau Pries bedanke ich mich für die Anfertigung der Elementaranalysen. Weiterhin bedanke ich mich bei Frau Nareyka (Institut für Physik) und Tim Peppel für die Durchführung der DCS-Messungen und bei Herrn Prof. Dr. U. Kragl sowie den Mitarbeitern der Abteilung Technische Chemie, besonders Katja Neubauer, für die Unterstützung bei der Aufnahme der UV-Spektren. Angela Niemann danke ich für die Anfertigung der MIR-Spektren sowie der Probenpresslinge für die FIR-spektroskopischen Untersuchungen. Ich danke Alexander Wulf für die Bereitstellung des FTIR-Spektrometers und die tatkräftige Unterstützung bei der Anfertigung der FIR-Spektren. Mein Dank gilt außerdem Kai Wittler für die Frequenzrechnungen und die hilfreichen Anregungen zur Auswertung der FIR-Spektren.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich Katja Neubauer, Tim Peppel, Henning Rohm und Holger Topp.

Für die schöne Zeit abseits der Chemie danke ich meinen Freunden in Rostock und in Berlin sowie dem „Kernteam“ des JCF Rostock. Insbesondere danke ich Kaddi, die mir seit vielen Jahren als enge Freundin zur Seite steht und diesen „Job“ wirklich sehr gut macht. Außerdem danke ich Anne, Chrischi, Consti, Henning, Henry, Jenny, Kasi, Kerstin, Melanie, Resi, Steef und vielen vielen mehr.

Von ganzem Herzen danke ich meinem Freund Holger für sein Verständnis, seinen Beistand und seinen Humor sowie dafür, dass er immer die passenden Worte hat, um mich aufzumuntern.

Abschließend das größte Dankeschön meinen Eltern für den Rückhalt, ihre bedingungslose liebevolle Unterstützung und das Vertrauen, dass sie während meiner gesamten Zeit in Rostock in mich gesetzt haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Motivation und Zielsetzung	5
3	Ergebnisse und Diskussion	7
3.1	Reaktion von Niobclustern mit LEWIS-Säuren in Nitrillösungen	7
3.1.1	Die Struktur von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6]_2[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}] \cdot 6 \text{CH}_3\text{CN}$ (1) und $\text{Rb}_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}] \cdot 6 \text{CH}_3\text{CN}$ (2)	7
3.1.2	Die Struktur von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_6]_2[\text{Bi}_6\text{Cl}_{22}] \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ (3) . .	13
3.1.3	Die Struktur von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6]_2[\text{Sb}_{10}\text{Cl}_{34}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (4) und $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_6][\text{Sb}_4\text{Cl}_{14}]$ (5)	16
3.1.4	Die Struktur von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{SbCl}_6]_3$ (6), $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_6][\text{SbCl}_6]_3 \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ (7) und $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_6][\text{SbCl}_6]_3$ (8)	23
3.2	Reaktion Nitril-substituierter Niobcluster mit Stickstoffheterocyclen . . .	31
3.2.1	Die Struktur von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6][\text{SbCl}_6]_2$ (9) und $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_6][\text{SbCl}_6]_2 \cdot 3 \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ (10)	31
3.2.2	Die Struktur von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6][\text{AlCl}_4]_2$ (11)	36
3.3	Ligandenaustausch an Methanol-substituierten Niobclustern	38
3.3.1	Die Struktur von $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6] \cdot 0,94 \text{CH}_3\text{OH}$ (13), $(^i\text{Bu}_3\text{BnN})_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ (14), $[\text{Na}_2([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{CH}_3\text{OH})_3]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ (15) und $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_2]_2[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCO})_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ (16) .	38
3.3.2	Die Struktur von $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{F}_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ (17)	48
3.3.3	Die Struktur von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{16}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_9)_2] \cdot 4 \text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8$ (18)	52

3.4	Niob-Methanolat-Cluster	55
3.4.1	Die Struktur von $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{18}]$ (19) sowie von $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}(\text{OCH}_3)_{18}]$ (20)	56
3.4.2	Die Struktur von $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_x(\text{OCH}_3)_{18-x}]$ ($x = 3,97$ (21); 3,29 (22)) sowie von $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{1,43}(\text{OCH}_3)_{16,57}]$ (23)	61
3.4.3	Die Struktur von $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{CN})_6]$ (24) und $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ (25)	68
3.5	Niob-Ethanolat-Cluster	76
3.5.1	Die Struktur von $[\text{K}(\text{Dibenzo-}[18]\text{Krone-6})]_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{CN})_6]$ (26)	77
3.5.2	Die Struktur von $[\text{A}([18]\text{Krone-6})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]_2-[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{NCS})_6]$ $\text{A} = \text{K}$ (27) und Na (28)	80
3.5.3	Die Struktur von $[\text{A}([18]\text{Krone-6})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]_2-[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{NCO})_6]$ $\text{A} = \text{K}$ (29) und Na (30) und $[\text{Na}(\text{Dibenzo-}[18]\text{Krone-6})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]_2-[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{NCO})_6] \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (31)	84
3.6	Schwingungsspektroskopie an Nb_6 -Clusterverbindungen	90
3.6.1	Zuordnung der RAMAN-aktiven Schwingungen	90
3.6.2	Zuordnung der IR-aktiven Schwingungen	91
3.7	UV/Vis-Spektroskopie an Nb_6 -Clusterverbindungen	94
4	Zusammenfassung	96
5	Ausblick	100
6	Literaturverzeichnis	101
7	Anhang	111
7.1	Experimenteller Teil	111
7.1.1	Allgemeines zu den chemisch präparativen Methoden	111
7.1.2	Ausgangsverbindungen	111
7.1.3	Festkörperchemische Synthese der Niobclusterverbindungen	113
7.1.4	Strukturaufklärung, Spektroskopie, Element- und thermische Analyse	114
7.1.5	Spezielle Synthesen	115

7.1.5.1	Synthese der Verbindung 1	116
7.1.5.2	Synthese der Verbindung 2	116
7.1.5.3	Synthese der Verbindung 3	116
7.1.5.4	Synthese der Verbindung 4	117
7.1.5.5	Synthese der Verbindung 5	117
7.1.5.6	Synthese der Verbindung 6	117
7.1.5.7	Synthese der Verbindung 7	118
7.1.5.8	Synthese der Verbindung 8	118
7.1.5.9	Synthese der Verbindung 9	119
7.1.5.10	Synthese der Verbindung 10	119
7.1.5.11	Synthese der Verbindung 11	119
7.1.5.12	Verbindung 12	120
7.1.5.13	Darstellung der Clusterlösungen A-F	120
7.1.5.14	Synthese der Verbindung 13	121
7.1.5.15	Synthese der Verbindung 14	121
7.1.5.16	Synthese der Verbindung 15	122
7.1.5.17	Synthese der Verbindung 16	122
7.1.5.18	Synthese der Verbindung 17	123
7.1.5.19	Synthese der Verbindung 18	123
7.1.5.20	Synthese der Verbindung 19	123
7.1.5.21	Synthese der Verbindung 20	124
7.1.5.22	Synthese der Verbindung 21 und 22	124
7.1.5.23	Synthese der Verbindung 23	125
7.1.5.24	Synthese der Verbindung 24	125
7.1.5.25	Synthese der Verbindung 25	125
7.1.5.26	Synthese der Verbindung 26	126
7.1.5.27	Synthese der Verbindung 27	126
7.1.5.28	Synthese der Verbindung 28	126
7.1.5.29	Synthese der Verbindung 29	127
7.1.5.30	Synthese der Verbindung 30	127
7.1.5.31	Synthese der Verbindung 31	128
7.1.6	Daten zur UV/Vis-Spektroskopie	129
7.1.7	Differential Scanning Calorimetry (DSC)	131
7.2	Details zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen	132
7.2.1	Verwendete Abkürzungen	132
7.2.2	Verwendete Computerprogramme	133

7.2.3	In den Computerprogrammen zur Strukturanalyse verwendete Gleichungen.	133
7.2.4	Verfeinerung der Wasserstoffatome	134
7.2.5	$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6]_2[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}] \cdot 6 \text{CH}_3\text{CN}$ (1)	135
7.2.6	$\text{Rb}_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}] \cdot 6 \text{CH}_3\text{CN}$ (2)	138
7.2.7	$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_6]_2[\text{Bi}_6\text{Cl}_{22}] \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ (3)	140
7.2.8	$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6]_2[\text{Sb}_{10}\text{Cl}_{34}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (4)	144
7.2.9	$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_6][\text{Sb}_4\text{Cl}_{14}]$ (5)	147
7.2.10	$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{SbCl}_6]_3$ (6)	149
7.2.11	$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_6][\text{SbCl}_6]_3 \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ (7)	149
7.2.12	$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_6][\text{SbCl}_6]_3$ (8)	152
7.2.13	$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6][\text{SbCl}_6]_2$ (9)	153
7.2.14	$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_6][\text{SbCl}_6]_2 \cdot 3 \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ (10)	155
7.2.15	$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6][\text{AlCl}_4]_2$ (11)	158
7.2.16	$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{Cl}_2] \cdot 6 \text{CH}_3\text{OH}$ (12)	160
7.2.17	$(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6] \cdot 0,94 \text{CH}_3\text{OH}$ (13)	160
7.2.18	$({}^n\text{Bu}_3\text{BnN})_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ (14)	164
7.2.19	$[\text{Na}_2([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{CH}_3\text{OH})_3]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ (15)	167
7.2.20	$[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_2]_2[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCO})_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ (16)	170
7.2.21	$[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{F}_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ (17)	172
7.2.22	$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{16}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H})_2] \cdot 4 \text{C}_{10}\text{N}_2$ (18)	174
7.2.23	$[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{18}]$ (19)	177
7.2.24	$[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{18}]$ (20)	179
7.2.25	$[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{3,97}(\text{OCH}_3)_{14,03}]$ (21)	182
7.2.26	$[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{3,29}(\text{OCH}_3)_{14,71}]$ (22)	184
7.2.27	$[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{1,43}(\text{OCH}_3)_{16,57}]$ (23)	186
7.2.28	$[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{CN})_6]$ (24)	189
7.2.29	$[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ (25)	191
7.2.30	$[\text{K}(\text{Dibenzo-}[\text{18}]\text{Krone-6})]_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{CN})_6]$ (26)	194
7.2.31	$[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{NCS})_6]$ (27)	196
7.2.32	$[\text{Na}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{NCS})_6]$ (28)	198
7.2.33	$[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{NCO})_6]$ (29)	201
7.2.34	$[\text{Na}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{NCO})_6]$ (30)	204
7.2.35	$[\text{Na}(\text{Dibenzo-}[\text{18}]\text{Krone-6})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{NCO})_6] \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (31)	207

Abbildungsverzeichnis

1.1	Darstellung der inneren X^i und äußeren X^a Ligandenpositionen an oktaedrischen Übergangsmetallclusterverbindungen.	2
3.1	Struktur des Clusterkations $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$ in 1	9
3.2	Struktur einer $[\text{SeCl}_4]_4$ -Einheit in SeCl_4 (links) und des $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]^{4-}$ -Anions in 1 bzw. 2 (rechts).	10
3.3	Packungsbild der Elementarzelle der Verbindung 1 . Blick entlang der kristallographischen b -Achse.	11
3.4	Verknüpfung zweier $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]^{4-}$ -Anionen über Rb^+ -Kationen in 2 (links). Ausschnitt aus einer $[\text{Rb}_2\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]_n^{2-}$ -Kette mit kokristallisierten CH_3CN -Molekülen (rechts).	12
3.5	Packungsbild der Verbindung 2 . Blick entlang der kristallographischen a -Achse.	13
3.6	Struktur des Clusterkations $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_6]^{2+}$ in 3	14
3.7	Struktur verschiedener Halogenidobismutat(III)ionen $[\text{Bi}_6\text{X}_{22}]^{4-}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).	15
3.8	Packungsbild der Elementarzelle der Verbindung 3 . Blick entlang der kristallographischen b -Achse.	16
3.9	Struktur der Clusterkationen in 4 (links) und 5 (rechts). Für 5 sind die zwei Splitpositionen des Nb_6 -Oktaeders dargestellt.	18
3.10	Packungsbild der Elementarzelle der Verbindung 4 . Blick entlang der kristallographischen a -Achse.	19
3.11	Verteilung der interatomaren Sb-Cl-Abstände in 4 . orange: Bereich mit $d < d_{kov}$; blau: Bereich mit $d < d_{vdW}$	20
3.12	Struktur des Sb_4Cl_4 -Dimers und zweier Clusterkationen in 4 (links). Ausschnitt aus der Struktur des Chloridoantimonats(III) in 4 (rechts).	20
3.13	Packungsbild der Elementarzelle der Verbindung 5 . Blick entlang der kristallographischen b -Achse.	22
3.14	Verteilung der interatomaren Sb-Cl-Abstände in 5 . orange: Bereich mit $d < d_{kov}$; blau: Bereich mit $d < d_{vdW}$	22
3.15	Ausschnitt aus dem polymeren Chloridobismutat(III) in 5	23

3.16 Molekülstrukturen der $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{RCN})_6]^{3+}$ -Ionen (R = CH_3 (6), C_2H_5 (7), C_6H_5 (8)).	25
3.17 Packungsbild der Elementarzelle der Verbindung 7 . Blick entlang der kristallographischen <i>c</i> - (links) bzw. <i>a</i> -Achse (rechts).	28
3.18 Packungsbild der Elementarzelle der Verbindung 8 . Blick entlang der kristallographischen <i>b</i> -Achse (links) bzw. <i>c</i> -Achse (rechts).	29
3.19 Packungsbild der Verbindung 8 . Blick entlang der kristallographischen <i>b</i> -Achse.	30
3.20 Struktur der Clusterkationen in 9 und 10	32
3.21 Packungsbild der Verbindung 9 mit Darstellung der Splitlagen der $[\text{Sb}_2\text{Cl}_6]^-$ -Ionen. Blick entlang der kristallographischen <i>c</i> -Achse.	34
3.22 Packungsbild der Verbindung 9 . Blick entlang der kristallographischen <i>a</i> -Achse.	35
3.23 Struktur des Clusterkations $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_6]^{2+}$ in 11	36
3.24 Packungsbild der Elementarzelle der Verbindung 11 . Blick entlang der kristallographischen <i>b</i> -Achse.	37
3.25 Struktur des $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{L}_6]^{4-}$ -Ions (rechts: $\text{L}^a = \text{NCS}$; links $\text{L}^a = \text{NCO}$).	41
3.26 Packungsbild der Elementarzelle von $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6] \cdot 0,94\text{CH}_3\text{OH}$ (13). Blick entlang der kristallographischen <i>b</i> -Achse.	43
3.27 Packungsbild der Elementarzelle von $({}^n\text{Bu}_3\text{BnN})_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ (14). Blick entlang der kristallographischen <i>a</i> -Achse.	44
3.28 links: Verknüpfung zweier Nb_6 -Oktaeder über eine $[\text{Na}_2([\text{18}]\text{Krone-6})-(\text{CH}_3\text{OH})_3]^{2+}$ -Einheit in 15 . rechts: Ausschnitt aus einer Kette von verknüpften Clusteranionen in 15 . Blick entlang der kristallographischen <i>b</i> -Achse.	45
3.29 Ausschnitt aus dem Packungsbild der Verbindung 15 in Blickrichtung der kristallographischen <i>a</i> -Achse.	46
3.30 Koordinationsumgebung des Clusteranions in 16 (links). Koordinationsumgebung des K2-Atoms in 16 (rechts).	46
3.31 Verknüpfung der Clusteranionen über $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+$ -Einheiten in 16 (links). Elementarzelle von 16 in Blickrichtung der kristallographischen <i>b</i> -Achse (rechts).	47
3.32 Struktur des Clusteranions $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{F}_6]^{4-}$ in 17	49
3.33 Koordinationssphäre des Clusteranions $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{F}_6]^{4-}$ (links) sowie der beiden Kaliumionen K1 und K2 in 17 (rechts).	51

3.34	Packunsbild der Verbindung 17 . Blick entlang der kristallographischen <i>c</i> -Achse.	51
3.35	Struktur der Clustereinheit $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{16}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H})_2]$ in 18	52
3.36	Packunsbild der Verbindung 18 . Blick entlang der kristallographischen <i>a</i> -Achse.	55
3.37	Reaktionsschema der Umsetzung eines Chlorid-basierten Niobclusters mit Methanolationen zu einem Niob-Methanolat-Cluster ($\text{R} = \text{CH}_3$). . .	56
3.38	Struktur des $[\text{A}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{18}]$ -Iontripels mit $\text{A} = \text{K}$ (19), Na (20).	57
3.39	Ausschnitt aus einer $\{[\text{A}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{18}]\}_n$ -Clusterkette mit $n = 2$ und $\text{A} = \text{K}$ (19), Na (20).	59
3.40	Packungsbild der Titelverbindungen $[\text{A}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{18}]$ mit $\text{A} = \text{K}$ (19), Na (20). Blickrichtung entlang der $[101]$ -Gittergeraden.	60
3.41	Struktur der $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_x(\text{OCH}_3)_{18-x}]$ -Iontripel ($x = 3,97$ (21); $3,29$ (22); links) und des $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{1,43}(\text{OCH}_3)_{16,57}]$ -Iontripels in 23 (rechts).	62
3.42	Überlagerungsbild der Strukturen der $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_x(\text{OCH}_3)_{18-x}]$ -Iontripel in 21 ($x = 3,97$; dunkel) und 22 ($x = 3,29$; hell).	64
3.43	Packungsbilder der Elementarzellen der Verbindungen 21 (links) und 22 (rechts). Blick entlang der kristallographischen <i>a</i> -Achse.	64
3.44	Zusammenhang zwischen den Besetzungsfaktoren der Cl-Atome sowie den Nb-Nb-Abständen für Verbindung 21 , 22 und 23	66
3.45	Struktur eines $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{\text{i}}(\text{CN})_6^{\text{a}}]^{4-}$ - (links) und eines $[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}^{\text{i}}(\text{CN})_6^{\text{a}}]^{2-}$ -Clusteranions (rechts).	68
3.46	Packungsbild der Elementarzelle der Verbindung 24	73
3.47	links: Koordinationssphäre des $[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{CN})_6]^{2-}$ -Ions in 24 . rechts: Koordinationssphäre der K^+ -Ionen in 24	74
3.48	Verknüpfung der $[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{CN})_6]^{2-}$ -Ionen über durch $[18]$ Krone-6 komplexierte K^+ -Ionen.	75
3.49	Stapelung der Schichten aus $[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{CN})_6]^{2-}$ -Ionen und durch $[18]$ Krone-6 komplexierte K^+ -Ionen. Blick in Richtung der kristallographischen <i>b</i> -Achse.	76
3.50	Struktur des $[\text{K}(\text{Dibenzo-}[18]\text{Krone-6})]_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{CN})_6]$ -Iontripels in 26	78

3.51	Ausschnitt aus einer Schicht aus über schwache π -Wechselwirkungen assoziierten $[\text{K}(\text{Dibenzo-}[18]\text{Krone-6})]_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{CN})_6]$ -Iontripeln in 26	79
3.52	Packungsbild der Elementarzelle der Verbindung 26 in Blickrichtung der kristallographischen c -Achse.	79
3.53	Struktur des $[\text{Nb}_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_{12}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Ions sowie eines mit $[18]\text{Krone-6}$ komplexierten Alkalikations.	80
3.54	Packungsbild der Elementarzelle der Verbindungen 27 ($A = \text{K}$) und 28 ($A = \text{Na}$).	83
3.55	Struktur der Iontripel aus $[\text{Nb}_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_{12}(\text{NCO})_6]^{2-}$ -Clusterionen und komplexierten Alkalikationen in 29 , 30 und 31	85
3.56	Packungsbild der Elementarzelle der Verbindungen 29 ($A = \text{K}$) und 30 ($A = \text{Na}$). Blickrichtung entlang der kristallographischen a -Achse.	88
3.57	Ausschnitt aus einer Schicht aus den Iontripeln in 31	89
3.58	Packungsbild der Elementarzelle der Verbindung 31 . Blickrichtung entlang der kristallographischen a -Achse.	89
4.1	Übersicht über die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten Verbindungen.	99
7.1	UV/Vis-Spektrum von $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{CN})_6]$ (24) (rot) als Beispiel für die Halogenid-basierten Clusterspezies mit $([\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ -Kern) und $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_6][\text{SbCl}_6]_3 \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ (7) (grün) als Beispiel für die Halogenid-basierten Clusterspezies mit $([\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}]^{4+}$ -Kern).	129

Tabellenverzeichnis

3.1	Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung 1 und 2 . . .	8
3.2	Ausgewählte Bindungslängen in 3	14
3.3	Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung 4 und 5 . . .	17
3.4	Kristallographische Daten der Verbindungen 7 und 8	24
3.5	Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung 7 und 8 . . .	26
3.6	FIR-Daten von $(C(C_6H_5)_3)[SbCl_6]$, 6 , 7 und 8 (cm^{-1}).	28
3.7	Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung 9 und 10 . . .	32
3.8	Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung 11	36
3.9	Kristallographische Daten der Verbindungen 13 , 14 , 15 und 16	39
3.10	Wellenzahlen der Schwingungsbanden von Isothiocyanatokomplexen in cm^{-1}	40
3.11	Wellenzahlen der Schwingungsbanden von Isocyanatokomplexen in cm^{-1}	40
3.12	Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung 13 , 14 , 15 und 16	42
3.14	Mittlere Nb-Nb-, Nb-Cl ⁱ - und Nb-N-Bindungslängen der Titelverbindungen 13-16 sowie bekannter Isothiocyanat-substituierter Niobclusterverbindungen.	43
3.15	Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung 17	49
3.16	Mittlere Nb-Nb-, Nb-Cl ⁱ - und Nb-F ^a -Bindungslängen der Titelverbindung 17 sowie wasserhaltiger Niobclusterverbindungen mit $[Nb_6Cl_{12}F_6]^{4-}$ -Ion.	50
3.17	Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung 18	52
3.18	Mittlere Nb-Nb-, Nb-Cl ⁱ -, Nb-Cl ^a und Nb-N-Abstände der Titelverbindung 18 , der Verbindungen 9 , 10 und 11 sowie Clusterverbindungen mit $[Nb_6Cl_{18}]^{4-}$ -Ion.	54
3.19	Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung 19 und 20 . . .	58
3.20	Kristallographische Daten der Verbindungen 21 , 22 und 23	63
3.21	Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung 21 , 22 und 23 . . .	65
3.23	Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung 24 und 25 . . .	70
3.24	Wellenzahlen der Schwingungsbanden von Cyanidokomplexen in cm^{-1}	72

3.25	Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung 26	78
3.26	Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung 27 und 28 .	81
3.27	Wellenzahlen der Schwingungsbanden von Isothiocyanatokomplexen in cm ⁻¹	82
3.28	Wellenzahlen der Schwingungsbanden von Isocyanatokomplexen in cm ⁻¹ .	86
3.29	Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung 29 , 30 und 31 .	87
3.31	Wellenzahlen (in cm ⁻¹) der Schwingungsbanden der [Nb ₆ Cl ₁₂ ⁱ] ⁿ⁺ -Einheiten (n = 2, 3) in Niobclusterverbindungen.	92
3.32	Wellenzahlen (in cm ⁻¹) der Schwingungsbanden der Niob-Alkoholat- Cluster (19 , 21 und 24-31).	94
7.1	Verwendete Lösungsmittel.	112
7.2	Verwendete Reagenzien.	112
7.3	Synthese der Clusterlösungen A-F	121
7.4	Absorptionsmaxima der Clusterverbindungen im UV/Vis-Bereich in nm und cm ⁻¹	130
7.5	Verhalten der Clusterverbindungen bei thermischer Belastung.	131

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

a, b, c	Zellkonstanten
äq	Äquivalent
4,4'-bipy	4,4'-Bipyridin
ber.	berechnet
Bn	Benzyl-
Bu	<i>n</i> -Butyl-
Cp	Cyclopentadienid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
gef.	gefunden
d	Abstand zwischen zwei Atomen
\bar{d}	mittlerer Atomabstand
d_{kov}	Summe der Kovalenzradien
d_{vdW}	Summe der VAN-DER-WAALS Radien
EMIm	1-Ethyl-3-methylimidazolium
en	Ethylendiamin
FIR	Ferninfrarot (gemessen von 680 bis 30 cm^{-1})
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl. H ighest O ccupied M olecular O rbital)
HV	Hochvakuum: $p < 1 \cdot 10^{-6}$ mbar
IR	Infrarot
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. L owest U noccupied M olecular O rbital)
Me	Methyl-
min.	Minute
MIR	mittlerer Infrarotbereich (gemessen von 4000 bis 500 cm^{-1})
MO	Molekülorbital
NMR	Kernresonanzspektroskopie (engl. N uclear M agnetic R esonance)
p	Druck
Ph	Phenyl
phen	1,10-Phenanthrolin

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Pr	Propyl-
pic	γ -Picolin
Py	Pyridin
r_{Ion}	Ionenradius
salen	N,N'-Ethylenbis(salicylidenaminato)
TMTSF	2,3,6,7-Tetramethyl-1,4,5,8-tetraselenafulvalenium
TMTSF	2,3,6,7-Tetramethyl-1,4,5,8-tetrathiafulvalenium
TTF	Tetrathiafulvalenium
UV/Vis	ultravioletter (UV) und sichtbarer (engl. visible, Vis) Bereich
V	Zellvolumen
λ	Wellenlänge
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
vs	sehr starke Bandenintensität (very strong)
VSEPR	Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßung (engl. V alence S hell E lectron P air R epulsion)
s	starke Bandenintensität (strong)
m	mittlere Bandenintensität (medium)
w	schwache Bandenintensität (weak)
vw	sehr schwache Bandenintensität (very weak)
br	breite Bande (broad)
sh	Schulter (shoulder)
Z	Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
α, β, γ	Winkel (Gitterparameter)
\sphericalangle	Bindungswinkel
$\overline{\sphericalangle}$	mittlerer Bindungswinkel

1 Einleitung

Eine interessante Eigenschaft der frühen Übergangsmetalle (z.B. Zr, Nb, Ta, Mo, W, Re) ist die Fähigkeit, in niedrigen Oxidationsstufen Komplexverbindungen auszubilden, in denen nicht nur wie in den klassischen WERNER'schen Komplexen^[1] Metall-Ligandsondern auch Metall-Metall-Bindungen vorliegen.^[2] Zur Bezeichnung von Verbindungen, in denen mindestens zwei Metallatome über direkte Metall-Metall-Bindungen verknüpft sind, prägte F. A. COTTON^[3] 1964 den Begriff Cluster (engl. cluster „Traube“, „Bündel“, „Haufen“). Bereits am Anfang des 20. Jahrhunderts berichtete man von den ersten reduzierten Tantalhalogeniden $TaX_2 \cdot 2 H_2O$ ($X = Cl, Br$)^[4] (heute als $[Ta_6X_{14}] \cdot 7 H_2O$ Cluster bekannt) und diskutierte ihre von den klassischen Koordinationsverbindungen abweichenden Eigenschaften.

Die Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Übergangsmetallclusterverbindungen haben aufgrund der beachtlichen Strukturvielfalt und ihrer außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen seit den 1960er Jahren stark zugenommen.^[2,5-17] In den Strukturen der Clusterverbindungen liegen polyedrische, zumeist hochsymmetrische Aggregate aus Metallatomen vor. Ein sehr häufig wiederkehrendes Strukturelement dabei ist das Metallatomoktaeder, welches von stabilisierenden Liganden umgeben ist. Zur Unterscheidung der Liganden führten H. SCHÄFER und H. G. VON SCHNERING 1964 eine Nomenklatur ein, die von zwei Positionsgruppen ausgeht.^[18] Terminal über den Spitzen des M_6 -Metallatomoktaeders angeordnete Liganden X^a bilden die äußere Ligandensphäre und werden der ersten Positionsgruppe zugeordnet. Die Liganden der zweiten Gruppe werden als inneren Liganden X^i bezeichnet. Sie sind entweder μ_3 -verbrückend über den Oktaederflächen (M_6X_8 -Typ) oder μ_2 -verbrückend über den Oktaederkanten (M_6X_{12} -Typ) angeordnet ($M =$ Übergangsmetall; $X = \pi$ -Donorligand, z.B. Halogenid, Chalkogenid). Während das Metallatomoktaeder im M_6X_8 -Typ würfelförmig von inneren Liganden umgeben wird, bilden diese im M_6X_{12} -Typ ein Kuboktaeder um den M_6 -Käfig. Abbildung 1.1 zeigt diese unterschiedlichen Ligandenanordnungen.

Abweichend von Clusterverbindungen, in denen das Metallatomoktaeder leer ist (Abbildung 1.1: links und mittig), existieren solche, deren Metallkäfig ein (im Falle von Wasserstoff mehrere^[19,20]) endohedrales Atom Z enthält, das sich im Zentrum der M_6X_{12} -Einheit befindet (siehe Abbildung 1.1: rechts, $(M_6Z)X_{12}$ -Typ). Von besonderer

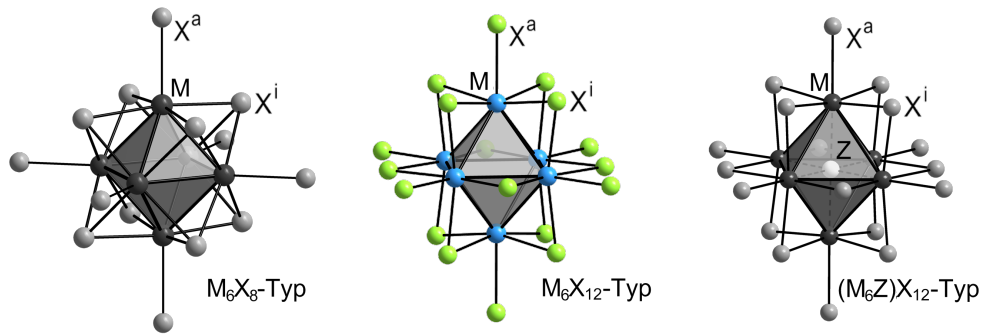


Abbildung 1.1: Darstellung der inneren X^i und äußeren X^a Ligandenpositionen an oktaedrischen Übergangsmetallclusterverbindungen.

Bedeutung ist so ein interstitielles Atom in Zirconiumclusterverbindungen, die aufgrund eines Elektronendefizits sonst nicht stabil wären. Seit der Synthese der ersten strukturell vollständig aufgeklärten Zirconiumclusterverbindung 1978 im Arbeitskreis von J. D. CORBETT^[21] konnte das Spektrum an Haupt- und Nebengruppeninterstitials stetig erweitert werden ($Z = \text{H, Be bis N, Al bis P und Mn bis Ni}$),^[22–26] wobei die Varianz bei den reduzierten Zirconiumiodiden am größten ist.

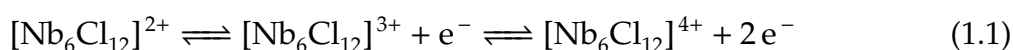
Die ternären Molybdänchalkogenide $M_n[\text{Mo}_6\text{X}_8]$ ($M = \text{Metall, z.B. Pb, Sn, Ba, Au, Cu, Li; X = S, Se, Te}$) werden als CHEVREL-Phasen^[10,27,28] bezeichnet und repräsentieren eine Gruppe von Übergangsmetallclusterverbindungen des M_6X_8 -Typs mit interessanten elektronischen und magnetischen Eigenschaften. Der wohl bekannteste Vertreter ist hierbei $\text{Pb}[\text{Mo}_6\text{S}_8]$, da dieser unterhalb von $13,3^\circ\text{C}$ supraleitend ist und eine hohe kritische Feldstärke aufweist.^[29]

Aufgrund der Anordnung ihrer inneren Liganden grenzen sich die Niobclusteriodide, die den M_6X_8 -Typ Clustern zuzuordnen sind, von allen anderen Niobclusterhalogeniden (M_6X_{12} -Typ) ab. Typische Vertreter sind die Verbindungen $[\text{Nb}_6\text{I}_8]$, $\text{Cs}[\text{Nb}_6\text{I}_{11}]$ und $\text{Cs}[\text{Nb}_6\text{I}_{11}\text{H}]$ ^[30–33] oder $[\text{Nb}_6\text{I}_9\text{S}]$ und $[\text{HNb}_6\text{I}_9\text{S}]$.^[34,35]

Ein Schwerpunkt der Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der leeren M_6X_{12} -Typ Cluster liegt bei den reduzierten Niob- und Tantalhalogeniden, von denen die Niobclusterchloride im Folgenden ausführlicher diskutiert werden. In deren Festkörperstrukturen können die Clustereinheiten entweder isoliert (z.B. $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$,^[36] $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Br}_{18}]$ ^[37]) oder über Halogenidbrücken verknüpft (z.B. $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$,^[38] Nb_6F_{15} ,^[39] $\text{ANb}_6\text{Cl}_{15}$ ($A = \text{Alkali-metall}$)^[5,40–42]) vorliegen. Je nachdem ob zur Verknüpfung der Clustereinheiten innere oder äußere Halogenide beteiligt sind, unterscheidet man X^{a-a} -, X^{a-i} -, X^{i-a} - oder X^{i-i} -Halogenidbrücken.^[8,14] Aufgrund der unterschiedlichen möglichen Verknüpfungsmodi weisen diese festkörperchemisch synthetisierten Verbindungen eine bemerkenswerte Strukturvielfalt auf. Sowohl die Ausbildung von Clusterketten und Schichtstrukturen

als auch der Aufbau dreidimensionaler Netzwerke ist möglich. Die Verbindungen mit isoliert vorliegenden Clustereinheiten werden ebenfalls auf festkörperchemischem Weg dargestellt. Die Varianz an möglichen Kationen ist dabei groß. Neben Alkali- und Erdalkalisalzen wie $\text{Ba}_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{[43]}$ und $\text{A}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$)^[44,45] findet man häufig Verbindungen, in denen Seltenerdmetall-^[14,46–50] oder Übergangsmetallkationen^[51–53] als Gegenionen fungieren.

Parallel zu der Festkörperchemie reduzierter Niobhalogenide entwickelte sich das Gebiet der Niobclusterchemie in Lösungsmitteln. Beispielsweise durch „Clusterexzision“^[54] in Lösung gebrachte Clustereinheiten lassen sich durch Metathese- oder Ligandensubstitutionsreaktionen zu einer Vielzahl neuer Niobclusterverbindungen umsetzen. Unter anderem können auf diesem Weg Niobclusterchloride mit verschiedenen organischen Kationen oder komplexierten Alkalikationen dargestellt werden.^[55–64] Durch die Möglichkeit, den $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i]^{2+}$ -Clusterkern reversibel gemäß Gleichung 1.1 zu oxidieren,^[65,66] vergrößert sich weiterhin das Spektrum möglicher Niobclusterverbindungen, in denen entweder 16, 15 oder 14 Cluster-basierte Elektronen vorliegen.



Die für die Oxidation zur Verfügung stehenden Valenzelektronen besetzen den a_2u -Energiezustand,^[67,68] der in Niobhalogeniden nichtbindenden Charakter hat und teilweise oder vollständig besetzt ist. Somit werden hier Clusterverbindungen mit 15 und 16 Cluster-basierten Elektronen bevorzugt. Kleinere Elektronenzahlen (bevorzugt 14 Cluster-basierte Elektronen) findet man dagegen in Oxidoniobaten, in denen der a_2u -Zustand insgesamt antibindend ist.

Durch die intensiven Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Ligandensubstitutionsreaktionen gelingt es Liganden einzusetzen, die für festkörperchemische Synthesen nicht geeignet sind. Gewöhnlich lassen sich die Halogenidoliganden auf den Expositionen des Nb_6 -Oktaeders durch andere Liganden L^a substituieren, wodurch $[\text{Nb}_6\text{X}_{12}^i\text{L}_6^a]$ -Einheiten unterschiedlicher Ladung entstehen. Derartige Komplexe sind für $\text{X}^i = \text{Halogenido}$ und $\text{L}^a = \text{Alkohol}$,^[69–73] DMSO ,^[69,74,75] Trialkylphosphin ,^[76,77] Nitril ,^[78–80] Wasser ,^[81–88] DMF ,^[89] Pyridin ,^[78] Alkoholato ,^[73,90] andere Halogenido,^[69,87] OH ,^[84,86] N_3 ,^[91,92] NCS ,^[93–96] CN ^[97–109] beschrieben worden.

Eine Substitution der für Austauschreaktionen schwer zugänglichen inneren Liganden X^i gelang bisher lediglich im Bereich der Zirconium- und Molybdänclusterchemie. Unter anderem ist ein vollständiger Austausch der Bromidoliganden von $[(\text{Zr}_6\text{Fe})\text{Br}_{14}]$ gegen Chloridoliganden in einer $\text{EMImCl}/\text{AlCl}_3$ -Schmelze möglich.^[54] Die Kristallstruk-

tur von $\text{Na}_2[\text{Mo}_6(\text{OCH}_3)_8^i(\text{OCH}_3)_6^a] \cdot 10 \text{ MeOH}$,^[110,111] das auf allen Ligandenpositionen Methanolatoliganden trägt, wurde von M. H. CHISHOLM et al. beschrieben.

Neben den Niobclusterhalogeniden beschäftigt sich ein Teilgebiet der Niobclusterchemie mit den Oxidoniobaten, die insbesondere von A. SIMON untersucht wurden.^[6,67] Diese enthalten dreidimensional verknüpfte $[\text{Nb}_6\text{O}_{12}^i]$ -Einheiten. Im Gegensatz zu den zahlreichen Clusterverbindungen, in denen die Clustereinheiten des Typs $[\text{Nb}_6\text{X}_{12}^i]$ mit $\text{X}^i = \text{Cl}, \text{Br}$ isoliert vorliegen, sind entsprechende Beispiele mit $\text{X}^i = \text{O}$ bislang unbekannt.

Ein verwandtes Gebiet beschäftigt sich mit den Oxidochloriden,^[112-119] in denen die Ligandenpositionen der inneren Sphäre sowohl durch Chlor- als auch durch Sauerstoffatome besetzt sind. Die bekannten Vertreter können mit der allgemeinen Formel $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12-x}\text{O}_x]^{n+}$ ($n = 1-4, 6; 1 \leq x \leq 6$) beschrieben werden.

In Hinblick auf potentielle interessante Anwendungsmöglichkeiten steht die Untersuchung der elektronischen, optischen, thermischen und magnetischen Eigenschaften von Niobclusterverbindungen im Vordergrund. Aber auch ihre katalytische Aktivität wird zunehmend erforscht. Beispielsweise können Nb_6 -Clusterverbindungen bei der katalytischen Isomerisierung von 1-Hexen^[120] oder der Dehydrohalogenierung von Alkylhalogeniden^[121] eingesetzt werden. Weitere mögliche technische Anwendungen fallen in den Bereich der Nanotechnologie (z.B. Oberflächenmodifizierung mit Hilfe von Niobclusterverbindungen^[122,123]). Ferner bietet die Synthese von Koordinationspolymeren basierend auf Niobclusterverbindungen^[97-109] Einsatzmöglichkeiten im Bereich der chemischen Sensoren, der Molekularsiebe und Ionenaustauschmaterialien oder der Speichermaterialien für Gase bzw. Flüssigkeiten.

2 Motivation und Zielsetzung

Die Modifikation von festkörperchemisch gewonnenen Niobclusterverbindungen auf lösungsmittelchemischem Weg hat in den letzten Jahrzehnten stark an Bedeutung gewonnen. Die Synthese neuer Verbindungen durch Ligandensubstitutionsreaktionen hat dabei einen besonderen Stellenwert. Bisher beschränkt sich die Niobclusterchemie in Lösung hauptsächlich auf polare Lösungsmittel wie Wasser und Methanol, da die entsprechenden Precursor in vielen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich sind.

Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit zur Weiterentwicklung der Niobclusterchemie in Lösung ist demnach die Synthese von Precursor-Verbindungen, die eine gute Löslichkeit in möglichst vielen organischen Lösungsmitteln aufweisen. Um diese Precursor für Folgereaktionen zugänglich zu machen, muss berücksichtigt werden, dass die äußere Ligandensphäre aus möglichst leicht substituierbaren Liganden besteht. Das Synthesepotential der neuen Cluster-Precursor soll anschließend anhand der Durchführung von Folgereaktionen ermittelt werden.

Ein weiterer Schwerpunkt liegt auf der Einführung von bifunktionellen organischen und anorganischen Liganden und der Verknüpfung der resultierenden Clustereinheiten zu Koordinationspolyedern.

Da ein Ligandenaustausch der inneren Liganden bisher nur bei Zirconium- und Molybdänclusterverbindungen beobachtet werden konnte, besteht ein weiteres Ziel in der Entwicklung einer Synthesemethode zum vollständigen Ligandenaustausch der inneren Liganden der Niobclusterverbindungen. Resultierende neue Verbindungen sollen charakterisiert und für Folgereaktionen eingesetzt werden.

Eine wichtige Methode bei der Charakterisierung der synthetisierten Niobclusterverbindungen ist die Einkristallröntgenstrukturanalyse, die ferner durch spektroskopische Methoden (IR- und UV/Vis-Spektroskopie) begleitet werden soll. Der Einfluss der unterschiedlichen Liganden sowie des Oxidationszustandes der Clustereinheit auf die spektroskopischen Eigenschaften soll dabei untersucht werden.

2. Motivation und Zielsetzung

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse von Clusterverbindungen, die aus Wasser oder wasserhaltigen Lösungsmitteln kristallisiert werden, ist oft problematisch, da mittels Röntgenbeugung nur schwer zwischen Wassermolekülen, Hydroxid- und Hydroniumionen, die entweder cokrystallisieren oder als Liganden fungieren können, unterschieden werden kann. Deshalb sind oft keine verlässlichen Aussagen über Ladung und Oxidationszustand der vorliegenden Clustereinheit möglich. Folglich ist es von großer Bedeutung, dass alle Experimente zur Synthese der neuen Clusterverbindungen unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt werden.

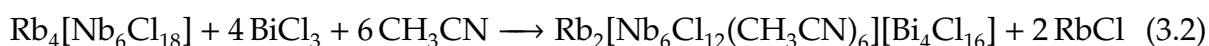
3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Reaktion von Niobclustern mit LEWIS-Säuren in Nitrillösungen

Die vollständige bzw. teilweise Substitution der äußeren Halogenidoliganden X^a an Niobclusterverbindungen des Typs $[Nb_6Cl_{12}X_6^a]^n$ ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4$) durch Neutramoleküle wie z.B. Wasser,^[81–86] Alkohole^[69–73] oder Nitrile^[78–80] ist aus der Literatur bekannt. Jedoch gibt es nur wenige Beispiele, die einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht sind.^[70,71,76,84–86] Durch Einsatz einer LEWIS-Säure ist es leicht möglich, im Sinne einer LEWIS-Säure-Base-Reaktion die äußeren Chloridoliganden eines $[Nb_6Cl_{12}Cl_6^a]^{4-}$ -Ions zu abstrahieren. Dabei werden (poly)anionische Addukte bestehend aus der LEWIS-Säure und dem/den Chloridoliganden gebildet. Die sechs freien Koordinationsstellen des kationischen Niobclusters werden anschließend durch Neutralliganden wie z.B. organische Nitrilmoleküle besetzt. Zur Synthese der im Folgenden beschriebenen Nitrilsubstituierten Niobcluster **1-8** werden die LEWIS-Säuren $BiCl_3$, $SbCl_3$, $SbCl_5$ und $AlCl_3$ verwendet. Bei der Reaktion mit $AlCl_3$ konnte bislang keine Nitril-substituierte Spezies, sondern nur das Folgeprodukt $[Nb_6Cl_{12}(C_5H_5N)_6][AlCl_4]_2$ (**11**), isoliert werden (siehe Kapitel 3.2.2).

3.1.1 Die Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(CH_3CN)_6]_2[Bi_4Cl_{16}] \cdot 6 CH_3CN$ (**1**) und $Rb_2[Nb_6Cl_{12}(CH_3CN)_6][Bi_4Cl_{16}] \cdot 6 CH_3CN$ (**2**)

Die Titelverbindungen **1** und **2** werden aus der Reaktion von $Rb_4[Nb_6Cl_{18}]$ mit der LEWIS-Säure $BiCl_3$ in Acetonitril gemäß den Reaktionsgleichungen 3.1 und 3.2 als schwarz erscheinende, beim Zerreiben dunkelgrüne Kristalle erhalten.



Das Hauptprodukt **1** entsteht in kristalliner Form bereits bei der Reaktionstemperatur von ~ 115 °C. Das Nebenprodukt **2** kann nach Abtrennung des Hauptproduktes in geringer Ausbeute durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhalten werden. Verbindung **1** kristallisiert in der monoklinen zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$

3. Ergebnisse und Diskussion

(Nr. 14) mit den Gitterparametern $a = 13,755(5)$, $b = 16,806(6)$, $c = 24,552(9)$ Å und $\beta = 91,25(2)^\circ$. Die Elementarzelle ($V = 5674(4)$ Å³) enthält $Z = 2$ Formeleinheiten. Verbindung **2** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Gitterparametern $a = 9,0388(2)$, $b = 13,3298(4)$, $c = 16,2897(5)$ Å, $\alpha = 87,176(1)$, $\beta = 89,636(2)$ und $\gamma = 89,339(2)^\circ$. Die Elementarzelle ($V = 1960,12(9)$ Å³) enthält $Z = 1$ Formeleinheit. Beide Verbindungen setzen sich aus $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$ - und $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]^{4-}$ -Ionen sowie cokrystallisierten Acetonitrilmolekülen zusammen. Zusätzlich finden sich in Verbindung **2** zwei Rubidiumkationen pro Formeleinheit. Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel können Tabelle 3.1 entnommen werden.

Tabelle 3.1: Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung **1** und **2**.

Atome	Verbindung 1		Verbindung 2	
	$d / \text{Å}$	$\bar{d} / \text{Å}$	$d / \text{Å}$	$\bar{d} / \text{Å}$
Nb-Nb	2,909(2)-2,935(2)	2,923	2,9002(5)-2,9198(6)	2,9139
Nb-Cl ⁱ	2,444(2)-2,479(3)	2,465	2,453(2)-2,470(2)	2,461
Nb-N	2,265(8)-2,304(9)	2,283	2,257(4)-2,278(4)	2,269
N≡C	1,10(2)-1,16(2)	1,13	1,130(6)-1,138(6)	1,136
C-C	1,44(2)-1,49(2)	1,46	1,446(8)-1,465(8)	1,453
Bi-Cl	2,524(3)-2,563(3)	2,545	2,513(2)-2,544(2)	2,533
Bi-Cl(μ 2)	2,694(3)-2,973(3)	2,856	2,714(2)-3,037(2)	2,900
Bi-Cl(μ 3)	2,981(3)-3,063(3)	3,014	2,967(2)-3,026(2)	2,992
Rb-Cl			3,405(2)-3,968(2)	3,609
Rb-N			3,022(5)-3,107(6)	3,065
Atome	$\sphericalangle / ^\circ$	$\bar{\sphericalangle} / ^\circ$	$\sphericalangle / ^\circ$	$\bar{\sphericalangle} / ^\circ$
Nb-Nb-Nb	59,53(4)-60,44(4)		59,56(1)-60,23(1)	
	89,57(4)-90,45(4)		89,56(2)-90,44(2)	
Nb-N≡C	165,5(9)-173,2(9)	170,3	172,7(4)-177,9(4)	175,1
Rb-N≡C			101,952(2); 123,644(3); 163,241(3)	

Die Clustereinheiten beider Verbindungen enthalten ein nahezu reguläres Oktaeder aus Niobatomen mit einem mittleren Nb-Nb-Abstand von 2,923 in **1** bzw. 2,914 Å in **2**. Die Nb-Clⁱ-Abstände der über den Kanten des Nb₆-Oktaeders angeordneten Chloridoliganden liegen zwischen 2,444(3) und 2,479(3) Å ($\bar{d} = 2,465$ Å) in **1** bzw. 2,453(2) und 2,470(2) Å ($\bar{d} = 2,461$ Å) in **2**. Die Koordinationssphäre jedes Niobatoms wird durch ein N-gebundenes Acetonitrilmolekül vervollständigt. Die Nb-N-Abstände variieren dabei von 2,26(1) bis 2,304(9) Å ($\bar{d} = 2,283$ Å) bzw. von 2,257(4) bis 2,278(4) Å ($\bar{d} = 2,269$ Å).

Die Werte der Nb-Nb- bzw. Nb-Cl¹-Abstände decken sich gut mit denen anderer Niobclusterverbindungen mit [Nb₆Cl₁₂]²⁺-Kern, die auf den äußeren Positionen über ein Stickstoffatom gebundene Liganden L^a tragen (L^a = N₃⁻,^[91,92,124] NCS⁻^[94,95]).

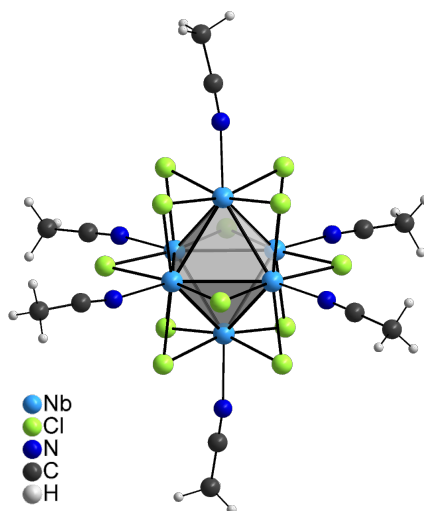


Abbildung 3.1: Struktur des Clusterkations [Nb₆Cl₁₂(CH₃CN)₆]²⁺ in **1**.

Abbildung 3.1 zeigt die Struktur des Clusterkations exemplarisch für beide Verbindungen. Die Acetonitrilliganden sind leicht abgewinkelt über den Nb₆-Oktaederspitzen angeordnet. Die Nb–N≡C-Winkel variieren zwischen 165,5(9)° in Verbindung **1** und 177,9(4)° in Verbindung **2**. Der für eine „end-on“-Koordination eines sp-hybridisierten Stickstoffatoms erwartete Winkel von 180° wird nicht erreicht. Mit Ausnahme der im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen **1** bis **5** (siehe Kapitel 3.1.2 und 3.1.3) sind bisher keine Nitril-substituierten Niobclusterverbindungen mit einem [Nb₆Cl₁₂]²⁺-Kern röntgenkristallographisch charakterisiert worden.^[78,79] Jedoch werden ähnliche M–N≡C-Winkel (M = Nb, Ta) in [Ta₆Cl₁₂(C₂H₅CN)₆][(Ta₆Cl₁₂)Cl₆] · 2 C₂H₅CN^[125] und in A₄[Nb₆Cl₁₂(NCS)₆] · 4 H₂O (A = K, Rb, NH₄) gefunden.^[94] Aufgrund der Berechnung der Grenzorbitale des [Ta₆Cl₁₄]⁴⁻-Ions und deren graphischer Darstellung durch WELCH und LONG^[126] liegt die Vermutung nah, dass eine σ-Donor-Wechselwirkung zwischen dem LUMO des Clusterkerns und dem sp-Hybridorbital des Stickstoffatoms nur unter einem Winkel ≠ 180° möglich ist. Um diese Vermutung zu belegen, müsste die Abhängigkeit der MO-Energien vom Nb–N≡C-Winkel für das [Nb₆Cl₁₂(CH₃CN)₆]²⁺-Clusterkation berechnet und in einem WALSH-Diagramm dargestellt werden. Die Schwankung der Werte für den Nb–N≡C-Winkel resultiert vermutlich aus einer möglichst günstigen Anordnung der Clusterkationen im Kristall.

IR-spektroskopische Untersuchungen belegen zusätzlich die „end-on“-Koordination von Acetonitrilliganden, deren intensive Bande der $C\equiv N$ -Streckschwingung (2278 cm^{-1}) im Vergleich zu reinem Acetonitril (2253 cm^{-1}) um $\sim 25\text{ cm}^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen verschoben ist.^[79,127] Die bei 2253 cm^{-1} auftretende Schulter stammt vermutlich von den cokrystallisierten nicht koordinierten Acetonitrilmolekülen. Die zweite intensive Bande im MIR-Spektrum von **1** bei 2305 cm^{-1} lässt sich der Kombinationsschwingung der symmetrischen CH_3 -Deformationsschwingung bei 1360 cm^{-1} und der C-C-Streckschwingung bei 941 cm^{-1} zuordnen.^[128]

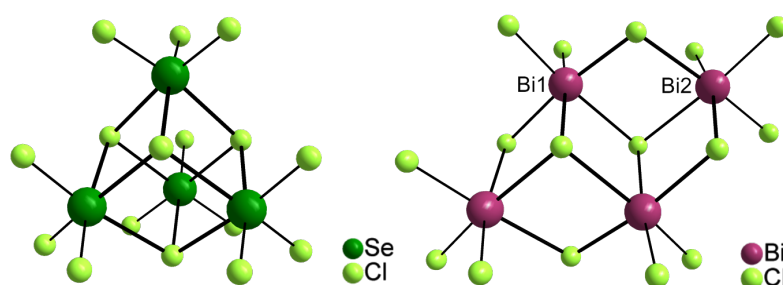


Abbildung 3.2: Struktur einer $[SeCl_4]_4^{4-}$ -Einheit in $SeCl_4$ (links) und des $[Bi_4Cl_{16}]^{4-}$ -Anions in **1** bzw. **2** (rechts).

Neben den Niobclusterkationen enthalten beide Titelverbindungen das in Abbildung 3.2 (rechts) dargestellte zentrosymmetrische $[Bi_4Cl_{16}]^{4-}$ -Anion, das zur Gruppe der mehrkernigen Halogenidobismutate(III) gehört. Die Bildung solcher Polyanionen aus EX_3 Trihalogeniden ($E = As, Sb, Bi; X = F, Cl, Br, I$) ist nicht ungewöhnlich, und eine Vielzahl mehrkerniger $[E_mX_n]^{p-}$ -Anionen, die aus den einkernigen Spezies durch Verknüpfung über ein oder mehrere gemeinsame Halogenatome hervorgehen, ist bekannt.^[129,130] $[E_4X_{16}]^{4-}$ -Anionen sind Tetramere aus $[EX_4]^-$ -Einheiten bzw. Dimere aus $[E_2X_8]^{2-}$ -Einheiten. Durch Verschiebung einer EX_3 -Ecke eines Würfels aus EX_3 - und X^- -Einheiten lässt sich die Struktur des $[Bi_4Cl_{16}]^{4-}$ -Polyanions aus der Struktur von $SeCl_4$ ableiten (Abbildung 3.2 (links)) und ist isostrukturell mit den $[TeI_4]_4$ -Einheiten in TeI_4 . Jedes der beiden symmetrieunabhängigen Bismutatome ist verzerrt oktaedrisch von Chloratomen umgeben. Das freie Elektronenpaar am Bismutatome hat demnach hauptsächlich s-Charakter. Sein stereochemischer Einfluss ist aufgrund der Verzerrung jedoch nicht zu vernachlässigen. Bi1 ist von zwei, Bi2 von drei terminal gebundenen Chloridoliganden umgeben, die relativ kurze Bi-Cl-Abstände aufweisen ($\bar{d} = 2,545\text{ \AA}$ in **1** und $\bar{d} = 2,533\text{ \AA}$ in **2**). Darüber hinaus befinden sich in der Koordinationssphäre beider Bismutatome je zwei μ_2 -verbrückende Chloridoliganden ($\bar{d}_{Bi-Cl(\mu_2)} = 2,856\text{ \AA}$ in **1** und $\bar{d}_{Bi-Cl(\mu_2)} = 2,900\text{ \AA}$ in **2**). Die längsten Bi-Cl-Abstände innerhalb der vorliegenden $[Bi_4Cl_{16}]^{4-}$ -Ionen finden sich zu den μ_3 -verbrückenden Chloridoliganden ($\bar{d}_{Bi-Cl(\mu_3)} =$

3,014 Å in **1** und $\bar{d}_{\text{Bi-Cl}(\mu 3)} = 2,992$ Å in **2**) und sind zu den kürzesten Bi-Cl-Bindungen stets *trans*-ständig angeordnet. Die Bi-Cl-Bindungen lassen sich nach dem Konzept der primären und sekundären Bindung nach ALKOCK^[131] klassifizieren. ALKOCK definiert primäre Bindungen als kovalente E-X-Bindungen mit einem Abstand, der kleiner ist als die Summe der Kovalenzradien (d_{kov}), während sekundäre E-X-Bindungen mit einem Abstand, der kleiner ist als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien (d_{vdW}),^[132] erheblich länger sind. In festem BiCl₃ findet man z.B. drei primäre Bi-Cl-Bindungen ($\bar{d} = 2,500$ Å) und fünf sekundäre Kontakte (3,216 bis 3,450 Å; $d_{\text{kov}} = 2,74$, $d_{\text{vdW}} = 4,20$ Å^[129,132-134]).^[135] Nach dieser Definition lassen sich die terminalen Bi-Cl-Bindungen als primäre und die Bi-Cl($\mu 2$)- bzw. die Bi-Cl($\mu 3$)-Kontakte als sekundäre Bindungen einordnen. Die asymmetrischen Bi1-Cl-Bi2-Brücken sind auf die unterschiedliche Anzahl an terminal gebundenen Chloridoliganden am Bi1- bzw. Bi2-Atom zurückzuführen. Die für die $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]^{4-}$ -Anionen der Titelverbindungen gefundenen Bindungslängen und -winkel stimmen gut mit denen anderer Verbindungen überein, die das $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]^{4-}$ -Ion enthalten (z.B. $(\text{Te}_4)(\text{Te}_{10})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]^{[136]}$ oder $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_4[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]^{[137]}$).

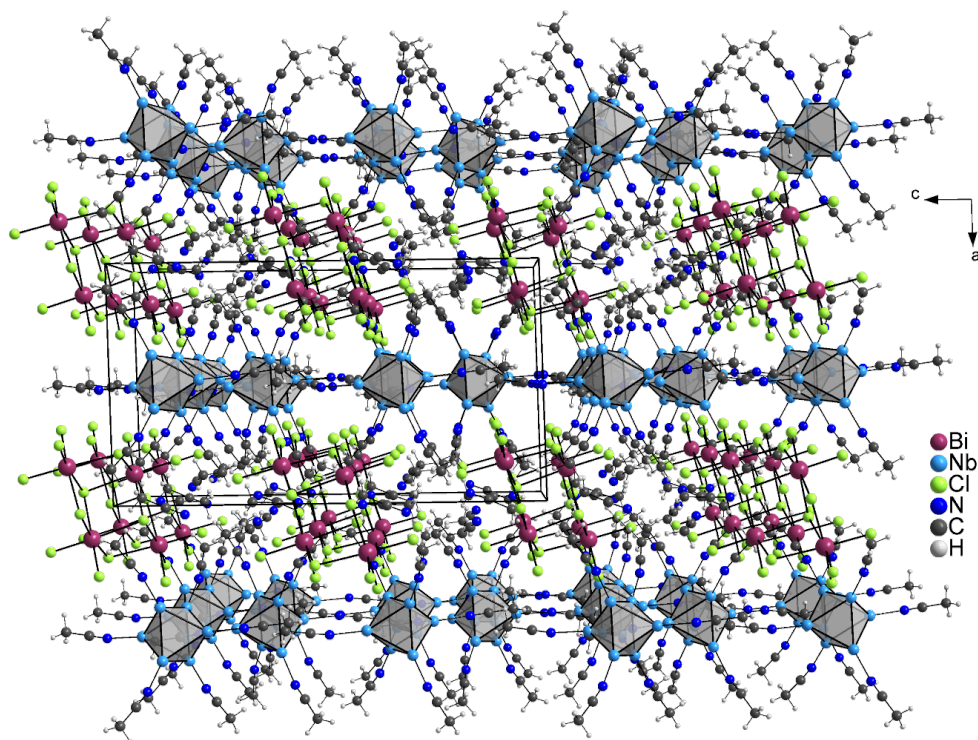


Abbildung 3.3: Packungsbild der Verbindung **1**. Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse. Innere Chloridoliganden der Niobcluster werden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Spektroskopische Untersuchungen belegen ferner das Vorliegen des $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]^{4-}$ -Ions (UV/Vis: $\nu(\text{charge transfer}) = 318$ nm;^[138] FIR: $\nu(\text{Bi-Cl}) = 407(\text{m}), 403(\text{w}), 343(\text{vs})$ cm⁻¹^[136]).

Die $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]^{4-}$ -Ionen sind auf den Ecken und in der Mitte der bc -Ebene der Elementarzelle der Verbindung **1** angeordnet. Die Clusterkationen befinden sich in einer Ebene parallel zur bc -Ebene, die die kristallographische a -Achse bei $\frac{1}{2}$ schneidet. Dadurch kommt die in Abbildung 3.3 dargestellte schichtweise Stapelung von Clusterkationen und $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]^{4-}$ -Anionen entlang der a -Achse zustande. Die kokristallisierten Acetonitrilmoleküle sind innerhalb der Schichten aus $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]^{4-}$ -Ionen angeordnet.

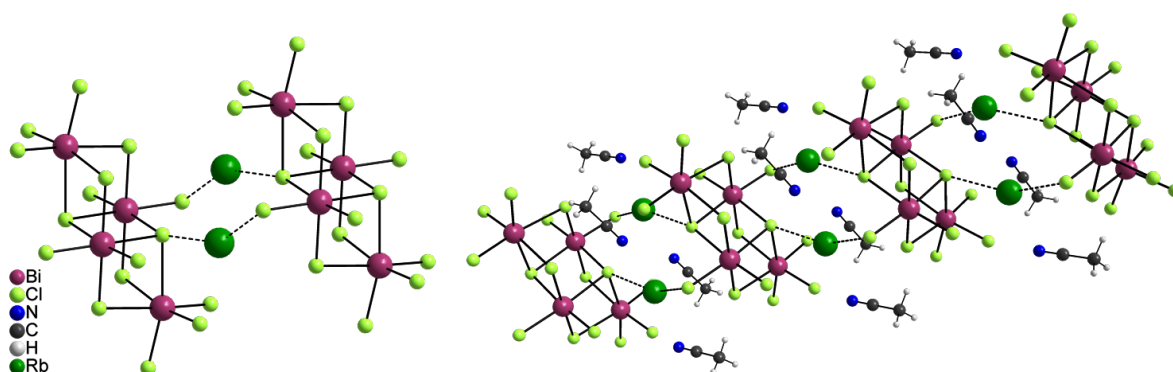


Abbildung 3.4: Verknüpfung zweier $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]^{4-}$ -Anionen über Rb^+ -Kationen in **2** (links). Ausschnitt aus einer $[\text{Rb}_2\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]_n^{2-}$ -Kette mit kokristallisierten CH_3CN -Molekülen (rechts).

Der Unterschied der beiden Titelverbindungen besteht in dem zusätzlichen Vorhandensein zweier Rubidiumkationen in **2**. Folglich reduziert sich die Anzahl der $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]^{4-}$ -Ionen pro Formeleinheit in **2** auf eins. Die beiden Rb^+ -Ionen sind wie in Abbildung 3.4 gezeigt zwischen zwei $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]^{4-}$ -Ionen unter Ausbildung von $[\text{Rb}_2\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]_n^{2-}$ -Ketten angeordnet. Die Rb-Cl-Abstände liegen in diesen Ketten zwischen 3,405(2) und 3,968(2) Å und sind größer als die Summe der Ionenradien mit 3,3 Å.^[129] In Abbildung 3.4 sind lediglich die beiden kürzesten Rb-Cl-Abstände eingezeichnet, die mit einer Abweichung von $\sim 0,1$ Å von der Summe der Ionenradien als schwache Rb-Cl-Kontakte angesehen werden können. Neben fünf Chloratomen befinden sich in der Umgebung mit einem Radius von $r = 4,0$ Å um ein Rubidiumkation kokristallisierte Acetonitrilmoleküle, die jeweils mit ihrem Stickstoffatom zum Rb^+ -Ion orientiert sind. Aufgrund der Rb-N-Abstände ($\bar{d} = 3,065$ Å) sowie der Rb-N \equiv C-Winkel $\neq 180^\circ$ ist auszuschließen, dass sie koordinative Bindungen mit den Rb^+ -Ionen eingehen.

Abbildung 3.5 verdeutlicht die Anordnung der $[\text{Rb}_2\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]_n^{2-}$ -Ketten sowie der Clusterkationen zueinander. Jede $[\text{Rb}_2\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]_n^{2-}$ -Kette verläuft in Richtung der kristallographischen a -Achse und ist jeweils von vier Strängen umgeben, die durch Aufreihung der Clusterkationen ebenfalls in a -Richtung entstehen. Zwischen den $[\text{Rb}_2\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]_n^{2-}$ -Ketten parallel zur b -Achse befinden sich weitere kokristallisierte Acetonitrilmoleküle.

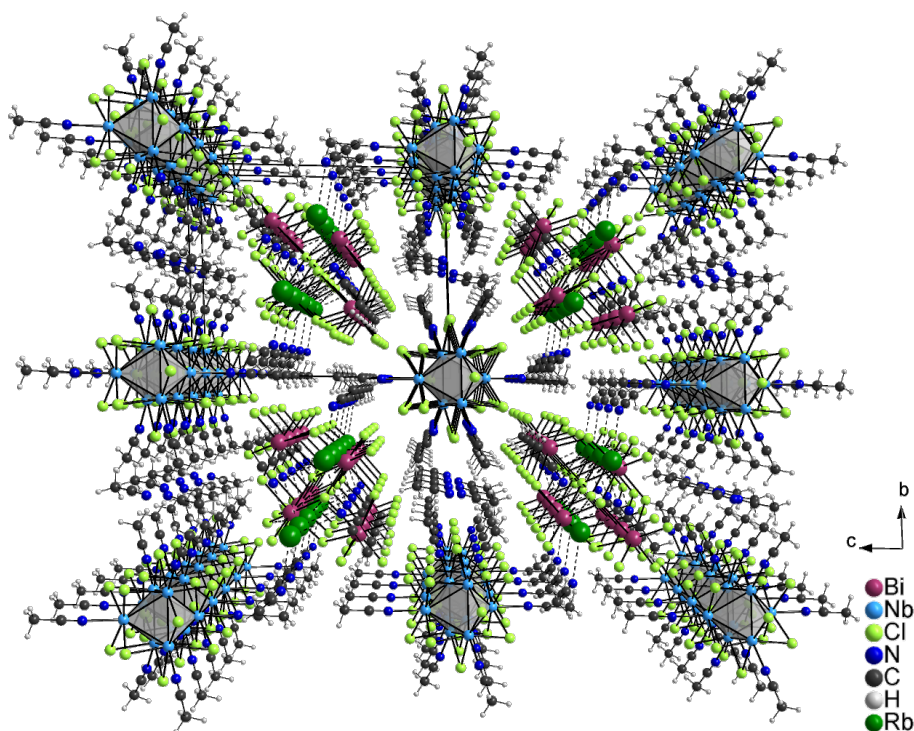
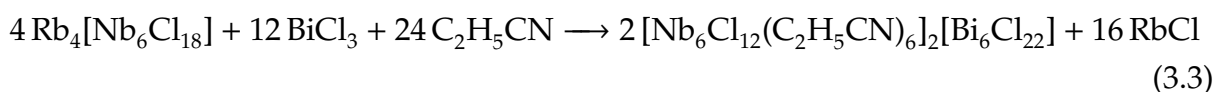


Abbildung 3.5: Packungsbild der Verbindung 2. Blick entlang der kristallographischen a -Achse.

3.1.2 Die Struktur von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_6]_2[\text{Bi}_6\text{Cl}_{22}] \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ (3)

Entsprechend der Reaktionsgleichung 3.3 reagiert $\text{Rb}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ mit BiCl_3 in Propionitril zu $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_6]_2[\text{Bi}_6\text{Cl}_{22}] \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ (3). Diese Verbindung kristallisiert in der monoklinen zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit den Gitterparametern $a = 14,469(2)$, $b = 17,167(2)$, $c = 24,913(2)$ Å und $\beta = 90,713(5)^\circ$. Es liegen $Z = 2$ Formeleinheiten in der Elementarzelle ($V = 6188(1)$ Å³) vor.



Verbindung 3 weist das gleiche Bauprinzip und die gleiche Raumgruppensymmetrie wie Verbindung 1 auf. Die um ~ 514 Å³ größere Elementarzelle der Titelverbindung enthält $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_6]^{2+}$ -Clusterkationen, die verglichen zu Verbindung 1 bzw. 2 sechs Propionitril- anstelle von Acetonitrilliganden auf den äußeren Ligandenpositionen tragen (siehe Abbildung 3.6). Analog zu Verbindung 1 und 2 enthält Verbindung 3 ein komplexes Halogenidobismutat(III), das $[\text{Bi}_6\text{Cl}_{22}]^{4-}$ -Ion. In Tabelle 3.2 sind ausgewählte Bindungslängen der Titelverbindung zusammengefasst. Zwei der drei symmetrieunabhängigen Bismutatome des $[\text{Bi}_6\text{Cl}_{22}]^{4-}$ -Ions liegen fehlgeordnet vor. Dabei handelt es sich um die Atome Bi2 und Bi3 (siehe Abbildung 3.7). Die Fehlordnung wird

mit einem Splitmodell beschrieben. Abbildung 7.4 im Anhang zeigt die Anordnung beider Splitpositionen, die mit A bzw. B bezeichnet werden. Der Anteil der Splitpositionen Bi2A bzw. Bi3A beträgt 80,40 und 73,69 %. Wegen der Ähnlichkeit beider Anordnungen werden für die Diskussion nur die Bindungslängen und -winkel der Splitpositionen A berücksichtigt. Die Werte der Bindungslängen und -winkel, die für das Clusterkation gefunden werden, stimmen sehr gut mit denen der Verbindung **1** bzw. **2** überein. Mit Nb-Nb-Nb-Winkeln im Bereich von 59,85(2) bis 60,21(2)° bzw. von 89,88(3) bis 90,08(3)° liegt ebenfalls ein nahezu reguläres Oktaeder aus Niobatomen vor. Weiterhin weichen die Nb–N≡C-Winkel auch in dieser Verbindung von 180° ab. Die Propionitrilliganden sind gewinkelt über den Oktaederspitzen angeordnet (172,2(7)-177,9(7)°; $\bar{d} = 174,4^\circ$). Das Kohlenstoffatom C3 (CH₃-Gruppe des Nitrilliganden an Nb1) liegt ebenfalls auf zwei Positionen fehlgeordnet vor (siehe Abbildung 7.4; Besetzung je 0,5).

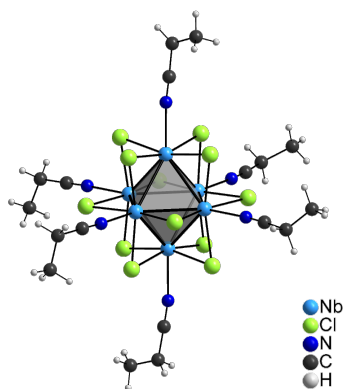


Abbildung 3.6: Struktur des Clusterkations $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_6]^{2+}$ in **3**.

Tabelle 3.2: Ausgewählte Bindungslängen in **3**.

Atome	d / Å	\bar{d} / Å
Nb-Nb	2,911(1)-2,924(1)	2,917
Nb-Cl ⁱ	2,448(2)-2,468(2)	2,457
Nb-N	2,260(7)-2,293(7)	2,275
N≡C	2,909(2)-2,935(2)	2,923
C-C	2,909(2)-2,935(2)	2,923
Bi-Cl	2,428(5)-2,526(4)	2,484
Bi-Cl(μ 3)	2,729(2)-3,1744(2)	3,016
Bi-Cl(μ 4)	2,995(2)-3,064(2)	3,040

Aufgrund der um eine CH₂-Einheit längeren Nitrilliganden vergrößert sich der Durchmesser eines Clusterkations (gemessen zwischen den C-Atomen *trans*-ständiger CH₃-Gruppen der Nitrilliganden) von $\bar{d}_{\text{C}\cdots\text{C}} = 13,79$ in **1** auf $\bar{d}_{\text{C}\cdots\text{C}} = 15,25$ Å in **3**. Demzufolge sind auch die Zwischenräume zwischen den Clusterkationen größer, in denen $[\text{Bi}_6\text{Cl}_{22}]^{4-}$ - anstelle von $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]^{4-}$ -Ionen vorliegen. Der Effekt des Kations (Größe, Form, Ladungsverteilung) auf den Polymerisationsgrad und die Struktur des Anions wurde schon verschiedentlich beobachtet.^[130,139,140] Da andere Größen, die die Zusammensetzung und Struktur des Anions beeinflussen können (Art des Zentralatoms, Art des Halogenidoliganden, Verhältnis der Eduktmengen), nicht variiert wurden, kann davon ausgegangen werden, dass in diesem Fall die Größe des Kations allein die Struktur und Zusammensetzung des Anions bestimmt ($[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]^{4-}$ in **1** vs. $[\text{Bi}_6\text{Cl}_{22}]^{4-}$ in **3**). Die Strukturen einiger solcher Halogenidobismutat(III)ionen mit einem Bi-Halogen-Verhältnis von 6:22 ($[\text{Bi}_6\text{X}_{22}]^{4-}$) sind für X = Br und I untersucht worden.^[130,141-146] Für

X = Cl wurden bisher noch keine einkristallröntgenstrukturanalytischen Untersuchungen veröffentlicht.^[147] Abbildung 3.7 zeigt drei strukturell unterschiedliche $[\text{Bi}_6\text{X}_{22}]^{4-}$ -Ionen. In den Verbindungen $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Bi}_6\text{X}_{22}]$ (X = Br, I),^[143,144] $(\text{Et}_4\text{P})_4[\text{Bi}_6\text{I}_{22}]$ ^[146] oder $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2)_4[\text{Bi}_6\text{I}_{22}]$ ^[142] findet man die links dargestellte Konstitution, in der terminale, $\mu 2$ - und $\mu 3$ -verbrückende Halogenatome vorliegen. Dagegen tritt die in der Mitte dargestellte Anordnung in $[\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3]_2[\text{Bi}_6\text{I}_{22}]$ ^[142] auf. Hier existieren keine $\mu 3$ - dafür aber $\mu 4$ -verbrückende Halogenatome. Das in der Titelverbindung vorliegende Anion nimmt die rechts dargestellte Konstitution ein und enthält terminale, $\mu 3$ - sowie $\mu 4$ -verbrückenden Chloratome. Hier liegen zwei flächenverknüpfte Würfel vor, wie sie in der Struktur von SeCl_4 gefunden werden. Eine gleiche Anordnung wurde auch in $[\text{Fe}(1,10\text{-phen})_3]_2[\text{Sb}_6\text{I}_{22}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ beobachtet.^[148]

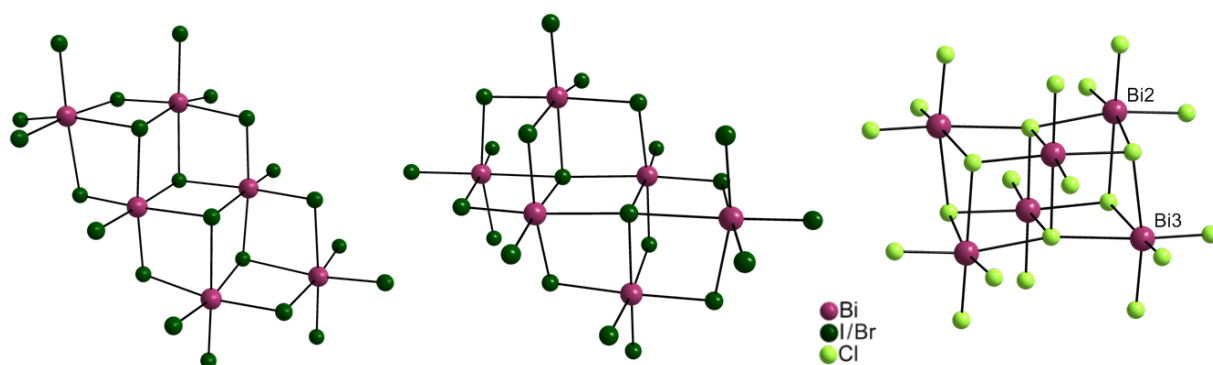


Abbildung 3.7: Struktur verschiedener Halogenidobismutat(III)-ionen $[\text{Bi}_6\text{X}_{22}]^{4-}$ (X = Cl, Br, I).

Alle drei Konstitutionen enthalten eine $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]$ -Einheit, deren Struktur in Kapitel 3.1.1 beschrieben wird. Über sekundäre Bi-Cl-Kontakte (Definition nach ALKOCK^[131]) zu drei Chloratomen der $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]$ -Einheit sind zwei zusätzliche BiCl_3 -Einheiten assoziiert. Abhängig davon welchen Verbrückungsgrad (terminal, $\mu 2$, $\mu 3$, $\mu 4$) die einbezogenen Chloratome haben, entstehen die abgebildeten Strukturen. Jedes Bismutatatom ist oktaedrisch von sechs Halogenatomen umgeben. Aus diesem Grund liegt das freie Elektronenpaar am Bi-Atom hauptsächlich als $6s^2$ vor. Es ist jedoch anzunehmen, dass ein stereochemischer Einfluss dieses Elektronenpaares vorhanden ist, da die $[\text{BiCl}_6]$ -Oktaeder verzerrt vorliegen und Bi-Cl-Abstände unterschiedlicher Länge gefunden werden. Die Bi-Cl-Abstände stimmen gut mit denen in Verbindung 1 bzw. 2 überein. Abbildung 3.8 zeigt das Packungsbild der Verbindung 3. Analog zu der Struktur von 1 sind die $[\text{Bi}_6\text{Cl}_{22}]^{4-}$ -Ionen auf den Ecken und in der Mitte der bc -Ebene der Elementarzelle angeordnet. Die Clusterkationen befinden sich in einer Ebene parallel zur bc -Ebene, die die kristallographische a -Achse bei $\frac{1}{2}$ schneidet. Dadurch kommt die dargestellte schichtweise Stapelung von Clusterkationen und $[\text{Bi}_6\text{Cl}_{22}]^{4-}$ -Anionen in Richtung der

a-Achse zustande. Der Abstand zweier Schichten aus gleich geladenen Molekülen ist um $\sim 0,714$ Å größer als in **1**, was auf die größeren Kat- und Anionen zurückzuführen ist. Dieser Abstand entspricht der Verlängerung der *a*-Achse der Elementarzelle von **3** im Vergleich zu **1**.

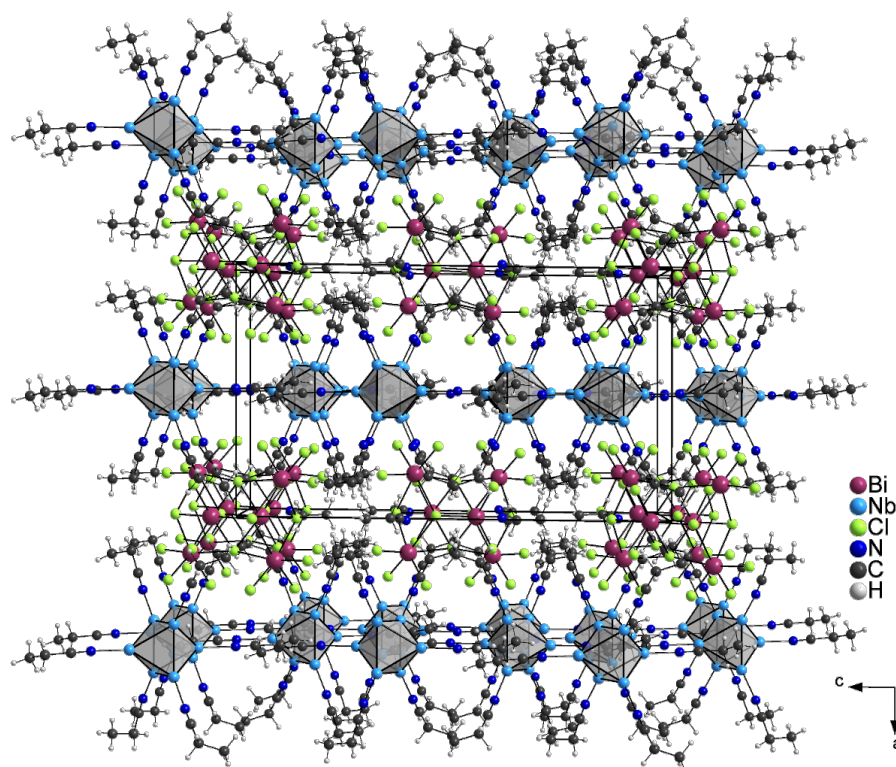


Abbildung 3.8: Packungsbild der Elementarzelle der Verbindung **3**. Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse. Die inneren Chloridoliganden der Niobcluster werden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Eine Verschiebung der $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingungsbande des Propionitrilliganden zu höheren Wellenzahlen aufgrund der Koordination an den Niobcluster wird auch hier beobachtet ($\nu(\text{CN}) = 2247 \text{ cm}^{-1}$ in nicht koordiniertem $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ ¹; $\nu(\text{CN}) = 2278 \text{ cm}^{-1}$ in **3**).

3.1.3 Die Struktur von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6]_2[\text{Sb}_{10}\text{Cl}_{34}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (**4**) und $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_6][\text{Sb}_4\text{Cl}_{14}]$ (**5**)

$\text{Na}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ reagiert mit SbCl_3 in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel zu den Titelverbindungen **4** (Acetonitril) bzw. **5** (Propionitril). Während dieser Reaktion werden die sechs äußeren Chloridoliganden, welche durch die LEWIS-Säure abstrahiert werden, durch Nitrilmoleküle substituiert. Wegen der geringere LEWIS-Acidität von SbCl_3 verglichen mit BiCl_3 wird für diese Reaktion anstelle eines 6-fachen ein 18-facher

¹Zum Vergleich wurde das MIR-Spektrum von reinem $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ aufgenommen.

Überschuss an SbCl_3 benötigt. Verbindung **4** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterparametern $a = 8,9958(3)$, $b = 13,9144(5)$, $c = 25,2401(9)$ Å, $\alpha = 85,464(2)$, $\beta = 88,720(2)$ und $\gamma = 87,439(2)^\circ$. Die Elementarzelle ($V = 3145,7(2)$ Å³) enthält $Z = 1$ Formeleinheit.

Bisher gelang es nicht, aus den Röntgenbeugungsdaten der Verbindung **5** ein vollständiges Strukturmodell zu entwickeln. Die Differenz-Fourier-Synthese zeigt Restelektronendichten, die darauf hinweisen, dass hier möglicherweise ein Zwillingsproblem oder ein Quasikristall vorliegt. Ein zufriedenstellendes Zwillingsgesetz konnte bislang nicht gefunden werden. Auch die Existenz zweier nebeneinander kristallisierender Domänen unterschiedlicher Zusammensetzung ist denkbar. Durch mehrere Einkristallröntgenstrukturanalysen verschiedener Einkristalle der Verbindung **5** konnte jedoch bestätigt werden, dass dieses kristallographische Problem systematisch auftritt. Da eine Verfeinerung von unabhängigen Positionen für die Niob-, einige Chlor- sowie die Antimonatome eine deutliche Verringerung des R-Wertes ergibt, wird dieses Problem hier zunächst als Fehlordnung mit einem Splitmodell behandelt. Restelektronendichten leichter Atome, wie z.B. der Stickstoff- oder Kohlenstoffatome der zweiten Domäne können aus der Differenz-Fourier-Synthese nicht ermittelt werden. Die nachfolgende Diskussion der Struktur von **5** basiert auf diesem Modell und bezieht sich auf die Hauptdomäne (89,97 % Anteil an der Struktur) mit der Formel $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_6][\text{Sb}_4\text{Cl}_{14}]$. Die Verfeinerung der Strukturdaten erfolgt in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterparametern $a = 14,7706(4)$, $b = 8,4245(2)$, $c = 24,6667(7)$ Å und $\beta = 98,770(2)^\circ$. Die Elementarzelle ($V = 3033,5(1)$ Å³) enthält $Z = 2$ Formeleinheiten.

Tabelle 3.3: Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung **4** und **5**.

Atome	Verbindung 4		Verbindung 5	
	$d / \text{Å}$	$\bar{d} / \text{Å}$	$d / \text{Å}$	$\bar{d} / \text{Å}$
Nb-Nb	2,9071(4)-2,9255(4)	2,9145	2,8953(7)-2,9107(7)	2,9013
Nb-Cl ⁱ	2,4490(7)-2,4695(8)	2,4602	2,440(2)-2,461(2)	2,4508
Nb-N	2,279(2)-2,287(3)	2,273	2,248(5)-2,277(6)	2,265
N≡C	1,126(5)-1,138(4)	1,133	1,125(9)-1,145(9)	1,134
Atome	$\sphericalangle / ^\circ$	$\bar{\sphericalangle} / ^\circ$	$\sphericalangle / ^\circ$	$\bar{\sphericalangle} / \text{Å}$
Nb-Nb-Nb	59,741(9)-60,294(9)		59,80(2)-60,36(2)	
	89,83(1)-90,17(1)		89,88(2)-90,12(2)	
Nb-N≡C	171,2(3)-177,0(3)	174,3	174,5(6)-177,2(6)	175,9

Die interatomaren Abstände und Bindungswinkel (siehe Tabelle 3.3) der oktaedrischen Clustereinheiten $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{RCN})_6]^{2+}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ (**4**), C_2H_5 (**5**)) in den Titelverbindungen sind im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu identisch mit denen in **1**, **2**, **3** (vergleiche

Kapitel 3.1.1 und 3.1.2) und anderen Verbindungen mit $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ -Kern, die über ein N-Atom gebundene Liganden tragen ($[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{L}_6^a]^{4-}$; $\text{L}^a = \text{N}_3^-$,^[91,92,124] NCS^- ^[94,95]). Abbildung 3.9 zeigt die Struktur des Clusterkations in **4** (links) und **5** (rechts).

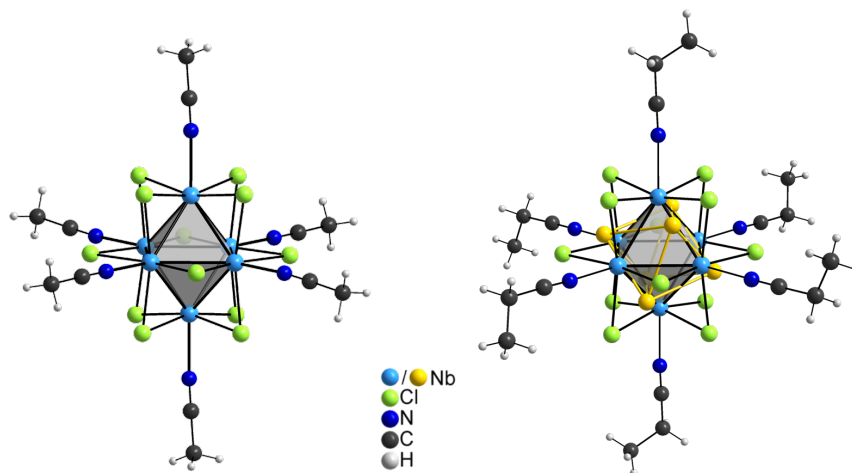


Abbildung 3.9: Struktur der Clusterkationen in **4** (links) und **5** (rechts). Für **5** sind die zwei Splitpositionen des Nb_6 -Oktaeders dargestellt (zweite Domäne gelb).

Analog zu den Reaktionen mit BiCl_3 entstehen anionische Komplexe aus der verwendeten LEWIS-Säure SbCl_3 und den äußeren Chloridoliganden des Niobclusters. Die richtige Formulierung der Zusammensetzung der Halogenidoantimonat(III)anionen in beiden Verbindungen ist schwierig und wird im Folgenden diskutiert. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die strukturellen Gegebenheiten verschiedener komplexer Halogenide des dreiwertigen As, Sb und Bi unter anderem auch durch die stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaares bestimmt werden. So nimmt diese mit abnehmender Atommasse des Zentralatoms E ($\text{E} = \text{Bi} > \text{Sb} > \text{As}$) sowie des Halogens X ($\text{X} = \text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$) und mit abnehmender Koordinationszahl des Zentralatoms zu.^[149] Beim Übergang von Chloridobismutat(III)- zu Chloridoantimonat(III)ionen sollte die Verzerrung der oktaedrischen $[\text{ECl}_6]$ -Einheiten demnach ebenfalls zunehmen. Als weiterer strukturbestimmender Faktor ist der Längenunterschied zwischen primären ($d < d_{\text{kov}}$) und sekundären ($d < d_{\text{vdW}}$ ^[129,132-134]) Bindungen in Abhängigkeit vom Zentralatom zu nennen (Definition nach ALKOCK^[131]; siehe auch Kapitel 3.1.1 bzw. 3.1.2). In SbCl_3 liegen drei primäre Sb-Cl Bindungen ($\bar{d}_{\text{Sb-Cl}} = 2,359 \text{ \AA}$) und fünf sekundäre Kontakte (3,457 bis 3,736 \AA) vor.^[150] Die Längendifferenz zwischen primären und sekundären Bindungen liegt im Mittel bei 1,25 \AA . Dieser Wert beträgt für BiCl_3 0,85 \AA .^[130] Demnach beobachtet man eine zunehmende Bindungsstärke der sekundären Bindungen mit steigender Atommasse, welche sich auch in der zunehmenden LEWIS-Acidität der Trihalogenide EX_3 widerspiegelt.

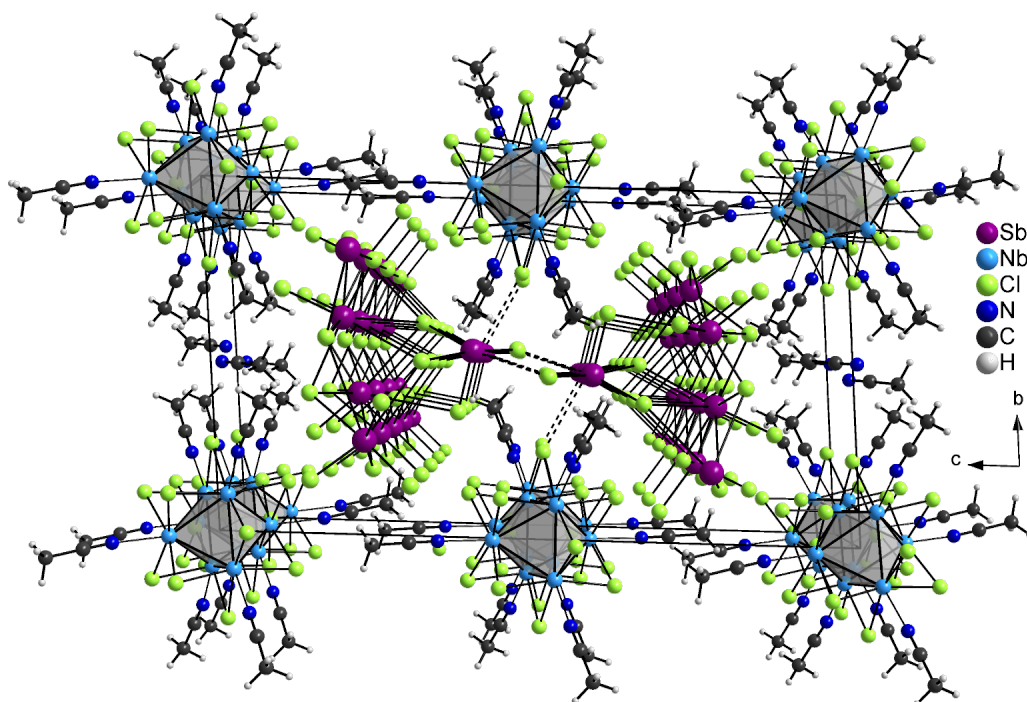


Abbildung 3.10: Packungsbild der Elementarzelle der Verbindung **4**. Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse.

Zunächst wird die Konstitution der Chloridoantimonat(III)ionen in **4** diskutiert. Insgesamt sind pro Formeleinheit 10 Antimon(III)- und 34 Chloridionen enthalten. Die daraus resultierende Gesamtladung beträgt -4. Abbildung 3.10 zeigt unter Einbeziehung aller primären und sekundären Sb-Cl-Kontakte, dass in Richtung der kristallographischen *a*-Achse zwei polymere Chloridobismutat(III)ketten verlaufen. Über weitere Antimonchlorideinheiten sind diese Ketten in Richtung der *c*-Achse untereinander verknüpft. Verallgemeinernd lässt sich diese Anordnung als $[(\text{Sb}_5\text{Cl}_{17})_n]^{2n-}$ -Polymer beschreiben. Vier der fünf symmetrieunabhängigen Antimonatome (Sb1, Sb2, Sb3, Sb5) verfügen im Rahmen der Messgenauigkeit über je drei primäre Sb-Cl-Bindungen. Dabei variieren die Sb-Cl-Abstände von 2,3393(9) bis 2,4401(9) Å ($\bar{d}_{\text{Sb-Cl}} = 2,3985$ Å). In der näheren Umgebung von Sb4 befinden sich vier Chloratome. Darunter können zwei Sb-Cl-Abstände nach der Definition von ALKOCK^[131] als primäre Sb-Cl-Bindungen aufgefasst werden. Zwei weitere Sb-Cl-Abstände sind etwas länger ($d_{\text{Sb4-Cl23}} = 2,6544(1)$ Å und $d_{\text{Sb4-Cl26}} = 2,5954(1)$ Å). Abbildung 3.11 zeigt die Verteilung der Abstände. Nach den Abständen Sb4-Cl23 ($d = 2,6544$ Å) und Sb4-Cl26 ($d = 2,5954$ Å) findet man eine etwas größere Lücke.

3. Ergebnisse und Diskussion

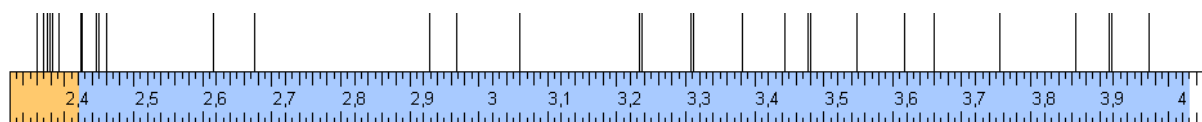


Abbildung 3.11: Verteilung der interatomaren Sb-Cl-Abstände in **4**. orange: Bereich mit $d < d_{kov}$; blau: Bereich mit $d < d_{vdW}$.

Alle Abstände mit $d > 2,9 \text{ \AA}$ können jedoch eindeutig als sekundäre Kontakte betrachtet werden. Die Anzahl der sekundären Kontakte pro Antimonatom ist verschieden (Sb1, Sb2 und Sb5: 4 Kontakte; Sb3: 5 Kontakte; Sb4: 3 Kontakte). Unter der Annahme, dass Cl23 und Cl26 zur unmittelbaren Umgebung von Sb4 gehören, liegt als Koordinationspolyeder um Sb4 eine verzerrte äquatorial vakante trigonale Bipyramide vor. Die Anwendung des VSEPR-Modells führt zum gleichen Ergebnis. Durch die $\bar{1}$ Symmetrie entsteht ein $[(\text{SbCl}_4)_2]^{2-}$ -Dimer mit einer asymmetrischen Sb-Cl-Sb-Brücke ($2,5954(1)$ und $3,2168(1) \text{ \AA}$), so dass Sb4 im Dimer quadratisch pyramidal koordiniert ist (siehe Abbildung 3.12). In $[\text{Pr}_4\text{N}]_2[\text{Sb}_2\text{Cl}_8]^{[151]}$ findet man ein strukturell vergleichbares $[\text{Sb}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Dimer, in dem ebenfalls eine asymmetrische Sb-Cl-Sb-Brücke ($d_{\text{Sb-Cl}} = 2,716$ und $3,111 \text{ \AA}$) vorliegt. Gegenüber des apikalen Chloratoms Cl24 besteht außerdem eine schwache Wechselwirkung zwischen Sb4 und einem Chloridoliganden des Clusterkations ($d_{\text{Sb4-Cl24}} = 3,5274(1) \text{ \AA}$). Somit resultiert ein verzerrt oktaedrisches Koordinationspolyeder um Sb4. In diesem Oktaeder sind die kürzesten Sb-Cl-Bindungen *trans* zu den längsten Abständen angeordnet. Abbildung 3.12 (links) zeigt die Struktur dieser Anordnung. Primäre Sb-Cl-Bindungen sind durch eine durchgezogene Linie dargestellt, sekundäre durch eine gestrichelte Linie dargestellt.

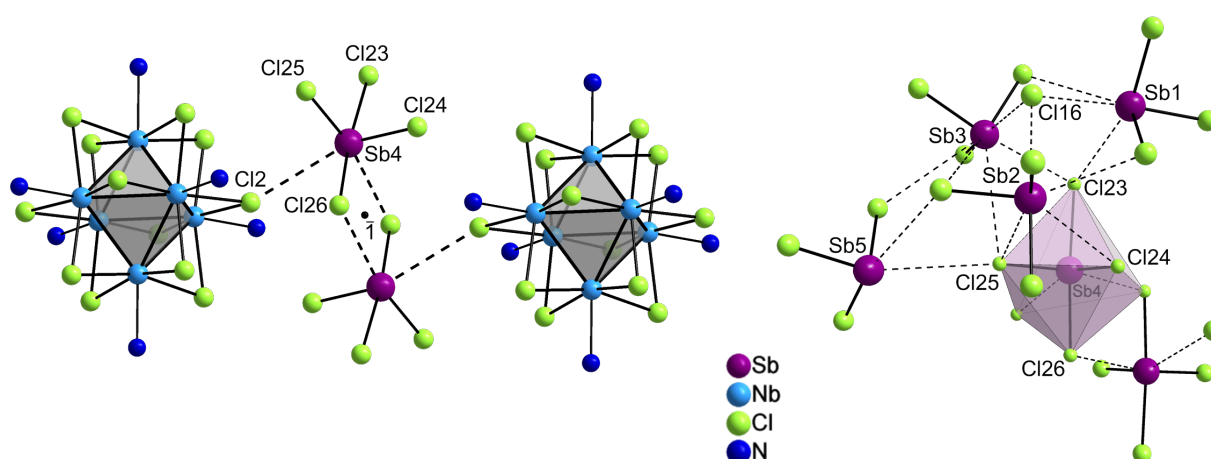
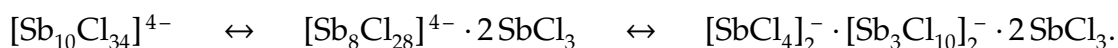


Abbildung 3.12: Struktur des Sb_4Cl_4 -Dimers und zweier Clusterkationen in **4** (links). Die C- und H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Ausschnitt aus der Struktur des Chloridoantimonats(III) in **4** (rechts).

Auf der rechten Seite der Abbildung 3.12 ist zu sehen, dass drei weitere SbCl_3 -Einheiten durch sekundäre Sb-Cl-Kontakte über der Fläche des Oktaeders, die durch Cl23, Cl24 und Cl25 aufgespannt wird, angeordnet sind. Cl16 ist das einzige Chloratom, das über keinen primären Kontakt zu einem Antimonatom verfügt. Es ist so angeordnet, dass es zusammen mit dem Sb1-, Sb2- und Sb3-Atom eine nahezu reguläre trigonale Pyramide bildet ($\bar{d}_{\text{Sb-Cl}} = 2,9654 \text{ \AA}$). Für diese Anordnung wäre eine Summenformel von $[\text{Sb}_3\text{Cl}_{10}]^-$ sinnvoll. Eine weitere SbCl_3 -Einheit vervollständigt über zwei relativ lange Sb-Cl-Abstände ($d_{\text{Sb-Cl}} = 3,4617(1)$ und $3,8459(1) \text{ \AA}$) den Aufbau der sich kleinsten wiederholenden Einheit des polymeren Chloridoantimonats(III) $[(\text{Sb}_5\text{Cl}_{17})_n]^{2n-}$ in **4**. In der Arbeit von FISHER und NORMAN^[130] werden drei verschiedenen Strukturtypen vorgestellt, die $[(\text{E}_3\text{X}_{10})_n]^{n-}$ -Polymere enthalten. Die in **4** vorliegende Struktur der $[\text{Sb}_3\text{Cl}_{10}]^-$ -Einheit ist dem Strukturtyp, der in $\text{Na}[\text{Sb}_3\text{F}_{10}]$ gefunden wird, am ähnlichsten. Die Konstitution eines $[\text{Sb}_3\text{F}_{10}]^-$ -Ausschnitts aus dem $[(\text{Sb}_3\text{F}_{10})_n]^{n-}$ -Polymer entspricht der der vorliegenden $[\text{Sb}_3\text{Cl}_{10}]^-$ -Einheit. Durch schwache Kontakte der Sb_5Cl_3 - sowie der $[\text{Sb}_4\text{Cl}_4]^-$ -Einheit mit der $[\text{Sb}_3\text{Cl}_{10}]^-$ -Einheit unterscheidet sich der polymere Aufbau jedoch, und die Struktur des Chloridoantimonats(III) in **4** ist keinem der drei Strukturtypen eindeutig zuzuordnen.

Die Formulierung der Summenformel kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Je nach Einordnung der Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Einheiten ($[\text{SbCl}_4]^-$, $[\text{Sb}_3\text{Cl}_{10}]^-$ und SbCl_3) des polymeren Anions ergeben sich beispielsweise folgende drei Möglichkeiten:



Zur besseren Übersichtlichkeit und Vereinfachung wird hier die erste Schreibweise bevorzugt.

Auch in der Titelverbindung **5** liegt das Chloridoantimonat(III) als polymeres Anion vor. Abbildung 3.13 zeigt das Packungsbild unter Berücksichtigung aller primären sowie sekundären Sb-Cl-Bindungen. Parallel zur kristallographischen *b*-Achse liegen Chloridoantimonat(III)ketten vor, welche zwischen Strängen aus $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_6]^{2+}$ -Clusterkationen² angeordnet sind, die ebenfalls in Richtung der kristallographischen *b*-Achse verlaufen. So entsteht eine Schichtstruktur aus anionischen Chloridoantimonat(III)schichten und kationischen Clusterschichten, die jeweils parallel zur *bc*-Ebene verlaufen.

²Zwischen den Clusterkationen bestehen keine bindenden Wechselwirkungen.

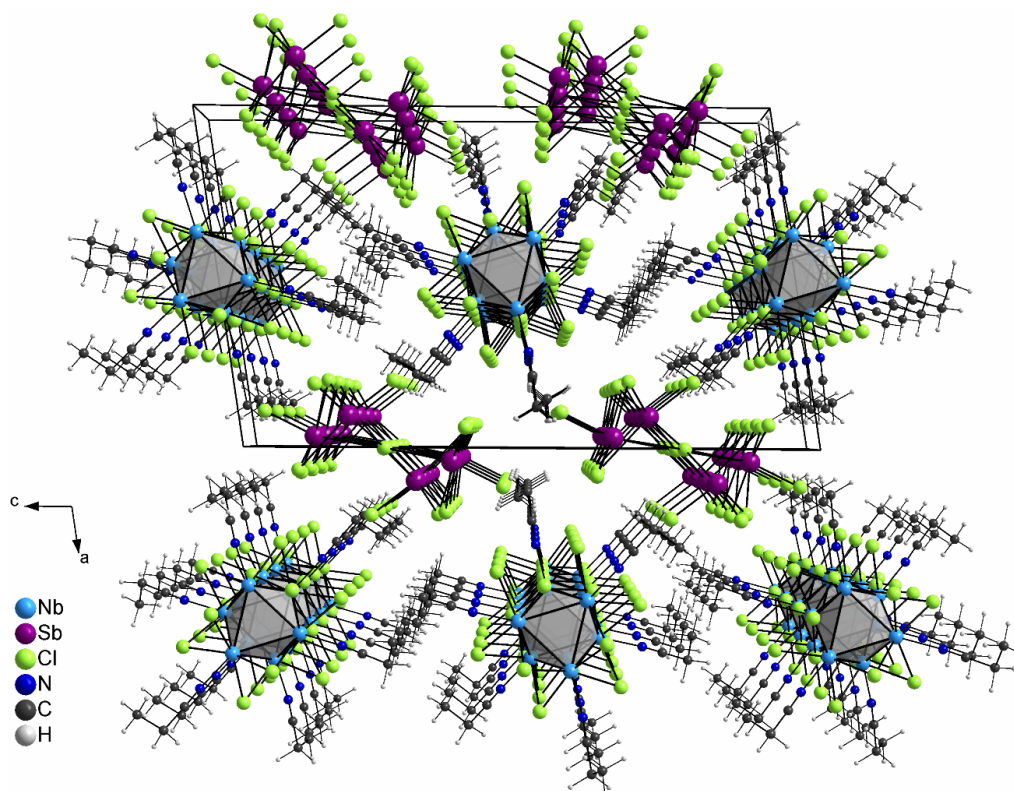


Abbildung 3.13: Packungsbild der Elementarzelle der Verbindung 5. Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse.

Insgesamt sind pro Formeleinheit 4 Antimon(III)- und 14 Chloridionen enthalten. Die resultierende Gesamtladung beträgt -2. Zur besseren Übersichtlichkeit und Vereinfachung wird hier ebenfalls die Summenformel bevorzugt, die die unterschiedliche Konnektivität innerhalb des polymeren Chloridoantimonats(III) nicht berücksichtigt. Jedes der beiden symmetrieunabhängigen Antimonatome verfügt über drei relativ kurze Sb-Cl-Bindungen mit Längen zwischen 2,340(2) und 2,510(2) Å ($\bar{d}_{\text{Sb-Cl}} = 2,402$ Å). Die Verteilung der interatomaren Abstände ist in Abbildung 3.14 dargestellt. Der Sb1-Cl19-Abstand ($d = 2,454(2)$ Å) sowie der Sb1-Cl17-Abstand ($d = 2,510(2)$ Å) sind etwas größer und können mit $d > d_{\text{kov}}$ nach der Definition von ALKOCK^[131] nicht als klassische primäre Sb-Cl-Bindung betrachtet werden. Die interatomaren Abstände mit $d > 2,6$ Å werden hier als sekundäre Sb-Cl-Bindungen behandelt.

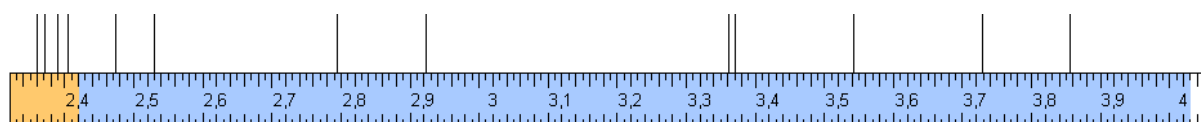


Abbildung 3.14: Verteilung der interatomaren Sb-Cl-Abstände in 5. orange: Bereich mit $d < d_{\text{kov}}$; blau: Bereich mit $d < d_{\text{vdW}}$.

Abbildung 3.15 zeigt den polymeren Aufbau des Chloridoantimonats(III) in Verbindung 5. Die SbCl_3 -Einheiten sind *zick-zack*-förmig über die Chloratome Cl10 zu $[(\text{SbCl}_4)_n]^{n-}$ -Ketten verknüpft ($d_{\text{Sb1-Cl10}} = 2,775(2)$, $d_{\text{Sb1\#-Cl10}} = 2,903(1)$ Å; Sb1-Cl10-Sb1\# -Winkel = $173,652(1)^\circ$)³. Die Sb1-Cl10 -Abstände werden durch gepunktete Linie dargestellt. Der Aufbau dieser Ketten unterscheidet sich jedoch von dem anderer Beispiele, die ebenfalls $[(\text{SbCl}_4)_n]^{n-}$ -Ketten enthalten. So sind die Sb-Atome in den Verbindungen $[\text{Mg}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{SbCl}_4]_2$ ^[152] oder $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})[\text{SbCl}_4]$ ^[153] oktaedrisch von sechs Chloratomen koordiniert, während sie in der Titelverbindung nur in Form einer tetragonalen Pyramide von fünf Chloratomen umgeben sind. Die apikalen Chloratome sind *anti* zueinander angeordnet. Über vier sekundäre Sb2-Cl -Kontakte mit Abständen zwischen 3,341(1) und 3,710(1) Å ($\bar{d}_{\text{Sb2-Cl}} = 3,481$ Å) sind entlang der $[(\text{SbCl}_4)_n]^{n-}$ -Kette zusätzliche Sb2Cl_3 -Einheiten angeordnet. Die Sb2-Cl -Abstände werden durch gestrichelte Linien dargestellt.

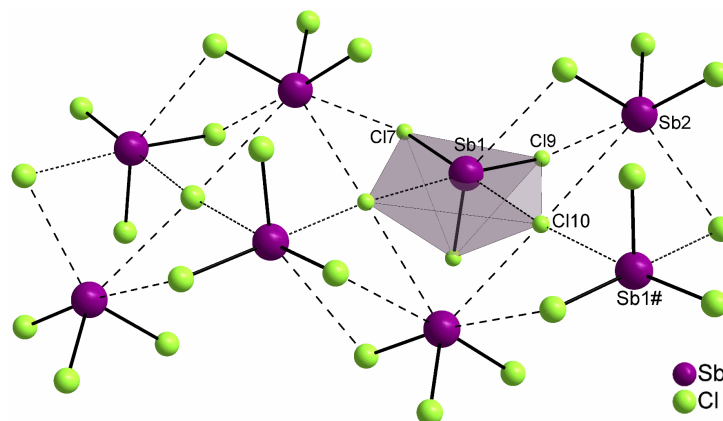
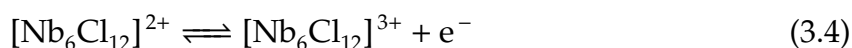


Abbildung 3.15: Ausschnitt aus dem polymeren Chloridobismutat(III) in 5.

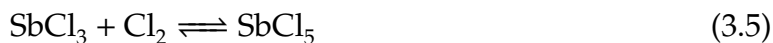
3.1.4 Die Struktur von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{SbCl}_6]_3$ (6), $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_6][\text{SbCl}_6]_3 \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ (7) und $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_6][\text{SbCl}_6]_3$ (8)

Die drei Titelverbindungen werden durch Reaktion von $\text{A}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) mit SbCl_5 in einem organischen Nitril (6: CH_3CN , 7: $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$,^[80] 8: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$) bei einer Temperatur von ~ 115 °C erhalten. Dabei werden die äußeren Liganden des Niobclusters durch die LEWIS-Säure abstrahiert, und die freien Koordinationsstellen am Cluster mit Nitrilmolekülen besetzt. In allen drei Beispielen wird der Clusterkern dabei oxidiert (Reaktion 3.4):^[65]



³#: $-x+2, y+\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$

Dabei ist bisher unklar, welche Reaktionskomponente als Oxidationsmittel wirkt. Zum einen könnte SbCl_5 direkt oder bei erhöhten Temperaturen freigesetztes Cl_2 (Reaktion 3.5) oxidierend wirken.



Eine Clusterdisproportionierung, wie sie bei der Darstellung von z.B. $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2\text{[Nb}_6(\text{OCH}_3)_{18}]^{154}$ oder in anderen Clustersystemen^[7,17,155,156] angenommen wird, ist ebenfalls denkbar.

Einkristalle der Titelverbindungen bilden sich bereits bei einer Reaktionstemperatur von $\sim 115^\circ\text{C}$ an der Wand des Reaktionsgefäßes. Während sich aus den Röntgenbeugungsdaten der Einkristalle der Verbindungen **7** und **8** vollständige Strukturmodelle entwickeln lassen, erweist sich dies für die Verbindung **6** als schwierig. Derzeit wird ein Zwillingsproblem oder eine quasikristalline Struktur angenommen. Ein geeigneter Lösungsansatz für das vorliegende kristallographische Problem konnte bislang nicht gefunden werden. Das bisher entwickelte Modell beinhaltet den Aufbau des $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{3+}$ -Clusterkations, der gut mit dem Aufbau der Clusterkationen in **7** und **8** übereinstimmt (siehe Abbildung 3.16), jedoch an dieser Stelle nicht in die Diskussion der Ergebnisse einbezogen werden soll. Die Verfeinerung der Restelektroendichte aus der Differenz-Fourier-Synthese über ein Splitmodell führte zu keiner Verbesserung des R-Wertes. Aus diesem Grund werden im Rahmen dieser Arbeit für die Titelverbindung **6** keine kristallographischen Daten angegeben. Über die Struktur des Chloridoantimonats(V) sowie eventuell cokrystallisierte Acetonitrilmoleküle kann keine Aussage getroffen werden. Da die Reaktionsbedingungen zur Synthese der drei Titelverbindungen identisch sind, wird vermutet, dass die Verbindung **6** neben den $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{3+}$ -Clusterkationen ebenfalls drei $[\text{SbCl}_6]^-$ -Ionen pro Formeleinheit enthält. Deshalb wird die Summenformel der Acetonitril-substituierten Clusterspezies **6** wie folgt angegeben: $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{SbCl}_6]_3$.

Verbindung **7** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pccn$ (Nr. 56) mit $Z = 4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle, Verbindung **8** in der Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148) mit einer rhomboederzentrierten hexagonalen Elementarzelle ($Z = 3$). Kristallographische Daten können Tabelle 3.4 entnommen werden.

Tabelle 3.4: Kristallographische Daten der Verbindungen **7** und **8**.

	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$
7	21,1022(5)	22,7785(6)	15,4561(4)	7429,4(3)
8	24,5613(4)	-	12,0511(3)	6295,9(2)

Die drei Titelverbindungen enthalten $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{RCN})_6]^{3+}$ -Kationen ($\text{R} = \text{CH}_3$ (**6**), C_2H_5 (**7**), C_6H_5 (**8**); siehe Abbildung 3.16) mit 15 Cluster-basierten Elektronen. Die räumliche Ausdehnung des Clusterkations nimmt mit der Größe des organischen Restes am Nitrilliganden zu. Die Durchmesser der Clusterkationen von einem Methyl-C-Atom zum *trans*-ständig gegenüberliegenden in **6** und **7** entsprechen mit $\sim 13,8$ bzw. ~ 15 Å denen in **1** und **3**. Die Oxidation des Clusterkerns von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{\text{I}}]^{2+}$ auf $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{\text{I}}]^{3+}$ hat demnach keinen direkten Einfluss auf diese Größe. Der Durchmesser des Clusterkations in **8** beträgt $\sim 19,3$ Å.

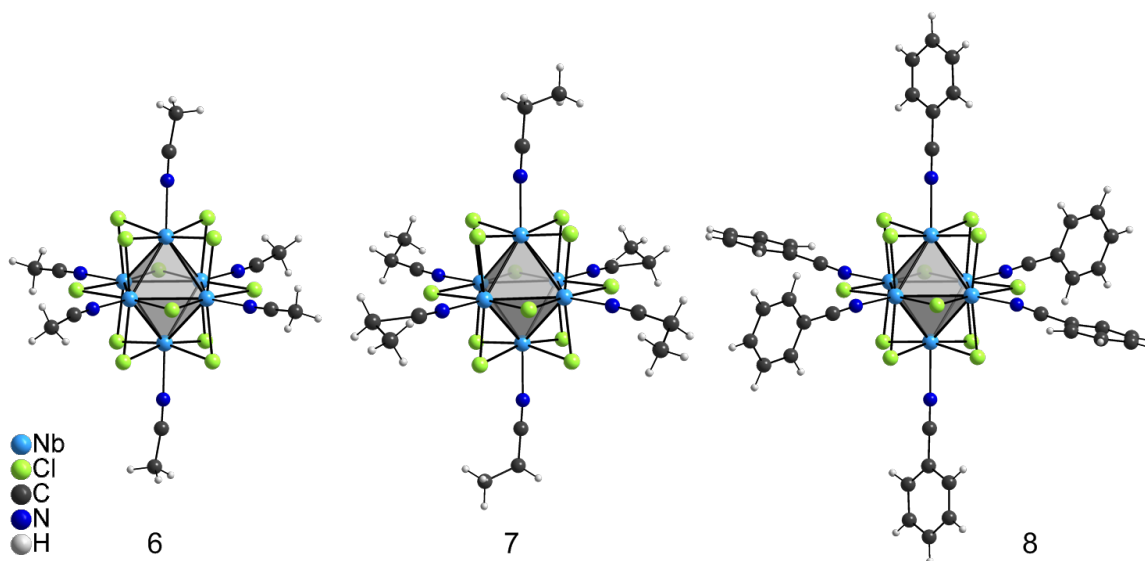


Abbildung 3.16: Molekülstrukturen der $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{RCN})_6]^{3+}$ -Ionen ($\text{R} = \text{CH}_3$ (**6**), C_2H_5 (**7**), C_6H_5 (**8**)).

Die Oxidation des Clusters führt zu einer Aufweitung der Nb-Nb-Bindungen, da ein Elektron aus den bindenden Nb-Nb-Molekülorbitalen entfernt wird.^[63] Die Nb_6 -Oktaeder der Verbindungen **7** und **8** sind somit im Vergleich zu den Nb_6 -Oktaedern der $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{RCN})_6]^{2+}$ -Kationen (siehe Kapitel 3.1.1 bis 3.1.3) leicht vergrößert. Die mittleren Nb-Nb-Abstände liegen bei $2,9506$ Å in **7** bzw. $2,9560$ Å in **8** und sind somit um $\sim 0,03$ Å länger. Als Folge der Aufweitung der Nb-Nb-Bindungen werden die Nb-Cl-Bindungen ($\bar{d} = 2,439$ in **7** bzw. $\bar{d} = 2,422$ Å in **8**) im Mittel um $\sim 0,03$ Å kürzer als in den $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{RCN})_6]^{2+}$ -Kationen. Analog dazu sind auch die Bindungen zu den äußeren Liganden (Nb-N-Bindungen) leicht verkürzt. Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 3.5 zusammengestellt.

Tabelle 3.5: Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung 7 und 8.

Atome	Verbindung 7		Verbindung 8	
	d / Å	\bar{d} / Å	d / Å	\bar{d} / Å
Nb-Nb	2,9393(5)-2,9618(5)	2,9506	2,9496(7)-2,9623(6)	2,9560
Nb-Cl ⁱ	2,430(2)-2,447(1)	2,439	2,407(2)-2,437(2)	2,422
Nb-N	2,231(4)-2,245(3)	2,239	2,260(4)	
N≡C	1,104(7)-1,132(5)	1,125	1,126(6)	
Sb-Cl	2,359(2)-2,377(2)	2,366	2,350(2)-2,377(2)	2,364
Atome	\sphericalangle / °	$\bar{\sphericalangle}$ / °	\sphericalangle / °	$\bar{\sphericalangle}$ / °
Nb-Nb-Nb	59,72(1)-60,35(1)		59,860(9)-60,283(17)	
	89,76(1)-90,25(1)			
Nb-N≡C	174,1(4)-176,4(8)	174,9	166,6(5)	

Diesen Beobachtungen entsprechende Ergebnisse werden auch für $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i\text{Cl}_6^a]^{n-}$ -Anionen ($n = 2, 3, 4$) erhalten. Die Nb-Nb-Bindungslängen nehmen in diesen Clusterkomplexen mit steigender Oxidationszahl des Clusters von 2,92 ($n = 4$, $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{[36]}$) auf 3,02 Å ($n = 2$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{[62]}$) zu. Die Nb-Clⁱ-Bindungslängen nehmen von 2,48 ($\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{[36]}$) auf 2,42 Å ($[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{[62]}$) ab.

Vergleicht man nun die Werte der $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i\text{Cl}_6^a]^{3-}$ - mit denen der $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{RCN})_6]^{3+}$ -Ionen, wird deutlich, dass die Nb-Nb-Bindungslängen in den Kationen geringfügig kürzer sind ($[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{[63]}$ $d_{\text{Nb-Nb}} = 2,97$ Å). Dies deutet darauf hin, dass die äußeren Liganden einen direkten Einfluss auf die Nb-Nb-Abstände innerhalb der Clustereinheit haben. Von H. IMOTO et al.^[76] wird dieser Einfluss auch in Phosphin-haltigen Niob- und Tantalclusterkomplexen $[(\text{M}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_4]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$) beobachtet und als „terminal ligand effect“ bezeichnet. Die M-M-Abstände sind hier ebenfalls kürzer als in vergleichbaren Nb- oder Ta-Chloriden.

Bisher sind nur wenige Verbindungen bekannt, welche die oxidierte Clusterspezies $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i]^{3+}$ enthalten. Die hier beschriebenen Beispiele 6-8 sind darunter die ersten Vertreter von Niobclusterverbindungen mit dreifach positiv geladenen Clusterionen mit Nitrilliganden in der äußeren Ligandensphäre. Darüber hinaus sind es die ersten röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Nitril-substituierten Niobcluster. $[(\text{M}_6\text{X}_{12})\text{X}_2(\text{RCN})_4]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, {}^n\text{C}_3\text{H}_7, {}^n\text{C}_4\text{H}_9$)^[79] sowie $[\text{M}_6\text{X}_{12}\text{L}_6^a]\text{X}_2$ ($\text{L}^a = \text{NH}_3, \text{CH}_3\text{CN}, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)^[78] wurden bisher nur IR-spektroskopisch und elementanalytisch untersucht. Kristallographisch analysiert wurden dagegen Vertreter der Tantal- und Molybdäncluster ($[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_6][\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ ^[125]) und $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{SbCl}_6]_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ^[157]).

Weiterhin wurden einige anionische Vertreter beschrieben, die alle das $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{3-}$ -Ion

enthalten: $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$; ^[63] $[\text{Li}([\text{12}]\text{Krone-4})_2][\text{Li}([\text{12}]\text{Krone-4})(\text{OH}_2)_2][\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$, $[\text{Li}([\text{15}]\text{Krone-5})_2(\text{H}_2\text{O})]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ und $[[\text{18}]\text{Krone-6}]_2(\text{O}_2\text{H}_5)_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$; ^[64] $(\text{TMTSF})_5\text{[Nb}_6\text{Cl}_{18}] \cdot 0,55 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ und $(\text{TMTTF})_5[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}] \cdot 0,5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ^[60,61]; $\text{LuNb}_6\text{Cl}_{18}$ ^[46] sowie $(\text{TTF})_2[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. ^[59] Diese Verbindungen zeigen interessante physikalische Eigenschaften, wie z.B. Paramagnetismus. ^[158]

Die Koordination von Nitrilliganden wird zusätzlich durch IR-spektroskopische Untersuchungen belegt. Die intensiven Banden der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung liegen bei 2287 cm^{-1} in **6** (freies CH_3CN ⁴: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2253 \text{ cm}^{-1}$), bei 2278 cm^{-1} in **7** (freies $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ ⁴: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2247 \text{ cm}^{-1}$) und bei 2245 cm^{-1} in **8** (freies $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ⁴: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2228 \text{ cm}^{-1}$) und sind damit wie erwartet zu höheren Wellenzahlen verschoben. ^[79,127] Cokristallisierte Nitrilmoleküle können lediglich im MIR-Spektrum der Verbindung **6** nachgewiesen werden ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2253 \text{ cm}^{-1}$). Im MIR-Spektrum von **7** erscheint keine Bande einer $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung, die einem freien $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ -Molekül entspricht. Aufgrund der fehlenden Wechselwirkung der freien Propionitrilmoleküle zu den in **7** vorhandenen Ionen ist anzunehmen, dass das cokristallisierte Lösungsmittel in diesem Fall beim Trocknen der Substanz entfernt wird. Die mit Hilfe der Elementaranalyse ermittelte Zusammensetzung entspricht der um die cokristallisierten Propionitrilmoleküle reduzierten Summenformel der Verbindung **7**. Dies untermauert die vorangestellte Annahme. Analog zu Verbindung **1** werden im MIR-Spektrum von **6** auch die Banden der symmetrischen CH_3 -Deformationsschwingung bei 1364 cm^{-1} und der C-C -Streckschwingung bei 945 cm^{-1} sowie die intensive Bande der resultierenden Kombinationsschwingung bei 2314 cm^{-1} gefunden.

Die dreifach positive Ladung der Clusterkationen der Titelverbindungen wird durch drei $[\text{SbCl}_6]^-$ -Ionen pro Formeleinheit kompensiert. Die gleichen Gegenionen liegen auch in der Struktur von $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{SbCl}_6]_4 \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ^[157] vor. In den FIR-Spektren der Titelverbindungen werden neben den Schwingungen der Clusterkationen die spezifischen Sb-Cl -Schwingungen der $[\text{SbCl}_6]^-$ -Ionen gefunden. Zur Auswertung der Spektren wird die von KRAUßE et al. ^[159] getroffene Zuordnung herangezogen (siehe Tabelle 3.6). Aufgrund der unterschiedlich langen Sb-Cl -Bindungen in den verzerrt oktaedrischen $[\text{SbCl}_6]^-$ -Ionen (2,350(2) - 2,377(2) Å) reduziert sich die Symmetrie von O_h auf C_{4v} . Deshalb existieren theoretisch nicht zwei sondern sechs IR-aktive Schwingungen ($3A_1$ und $3E$). Nahezu identische Sb-Cl -Bindungslängen findet man im $[\text{SbCl}_6]^-$ -Ion von $(\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)[\text{SbCl}_6]$. ^[159] Die Verschiebung der Banden zu größeren bzw. kleineren Wellenzahlen bezogen auf $(\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)[\text{SbCl}_6]$ beruht vermutlich auf der unterschiedlichen intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den An- und Kationen im Kristall.

⁴Zum Vergleich wurde das MIR-Spektrum von reinem CH_3CN , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ aufgenommen.

Tabelle 3.6: FIR-Daten von $(C(C_6H_5)_3)[SbCl_6]$,^[159] **6**, **7** und **8** (cm^{-1}).

C_{4v} Zuordnung	$(C(C_6H_5)_3)[SbCl_6]$	6	7	8
$\delta(a_1)$	184 (vs)	179 (vs)	188 (s)	176 (s)
a)	220 (vw)	222 (w)	222 (m)	216 (m)
a)	240 (w)	244 (w)	243 (m)	239 (m)
a)	258 (w)	254 (w)	258 (m)	255 (m)
$\nu_s(a_1)$ -äquatorial $SbCl_4$	275 (m)	267 (s)	279 (m)	280 (m)
a)	299 (w)	295 (s)	309 (s)	310 (s)
$\nu_s(a_1)$ -axial Sb-Cl	343 (vs)	346 (vs)	343 (vs)	341 (vs)
$\nu_s(e)$ -äquatorial $SbCl_4$	403 (s)	406 (m)	401 (w)	395 (w)

a) andere Fundamental-, Kombinations- oder Oberschwingungen

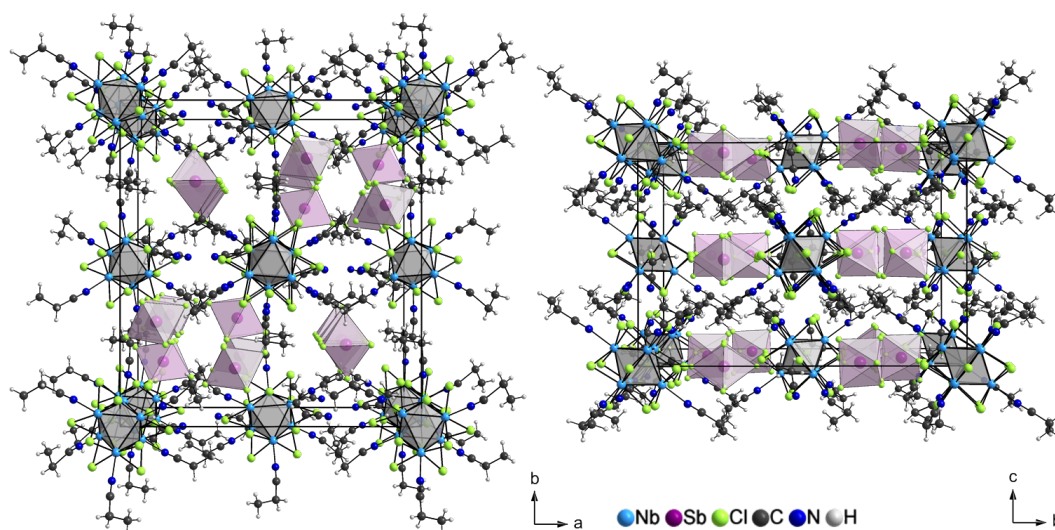


Abbildung 3.17: Packungsbild der Elementarzelle der Verbindung **7**. Blick entlang der kristallographischen c - (links) bzw. a -Achse (rechts).

Abbildung 3.17 zeigt die Elementarzelle der Verbindung **7**. Die Anordnung der Clusterkationen in der flächenzentrierten Elementarzelle entspricht einer kubisch dichtesten Kugelpackung. Das Zentrum des Niobclusters befindet sich auf der WYCKOFF-Lage $4a$, welche $\bar{1}$ Symmetrie hat. Die den Oktaeder- bzw. Tetraederlücken entsprechenden Lagen (Oktaederlücke: WYCKOFF-Lage $4b$; Tetraederlücken: WYCKOFF-Lagen $4d$ und $4c$) sind nicht besetzt. Neben den zentrosymmetrischen Clusterkationen enthält die Struktur von **7** zwei symmetrieunabhängige $[SbCl_6]^-$ -Ionen. Die $[SbCl_6]$ -Oktaeder sind entlang der zweizähligen Drehachsen ($[\frac{1}{4} \frac{1}{4} z]$ bzw. $[\frac{3}{4} \frac{3}{4} z]$) so aufgereiht, dass die Sb1-Atome genau auf der Drehachse liegen. Sb2 befindet sich auf einer allgemeinen Lage (WYCKOFF-Lage $8e$). Die Darstellung der Elementarzelle entlang der kristallographischen c -Achse (Abbildung 3.17 links) zeigt, dass die $Sb2Cl_6$ -Oktaeder rechts und links entlang der c -

Gleitspiegelebene angeordnet sind. In Richtung der kristallographischen a -Achse (Abbildung 3.17 rechts) betrachtet, wird die Stapelung von Schichten aus Clusterkationen und $[\text{SbCl}_6]^-$ -Anionen parallel zur ab -Ebene entlang der c -Achse deutlich.

Die Anordnung der Clusterkationen in **8** (siehe Abbildung 3.18 (links)) entspricht der Anordnung der $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{n-}$ -Anionen ($n = 3, 4$) in der hexagonalen Elementarzelle der beiden isotypen Verbindungen $\text{KLu}[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ bzw. $\text{Lu}[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$.^[46]

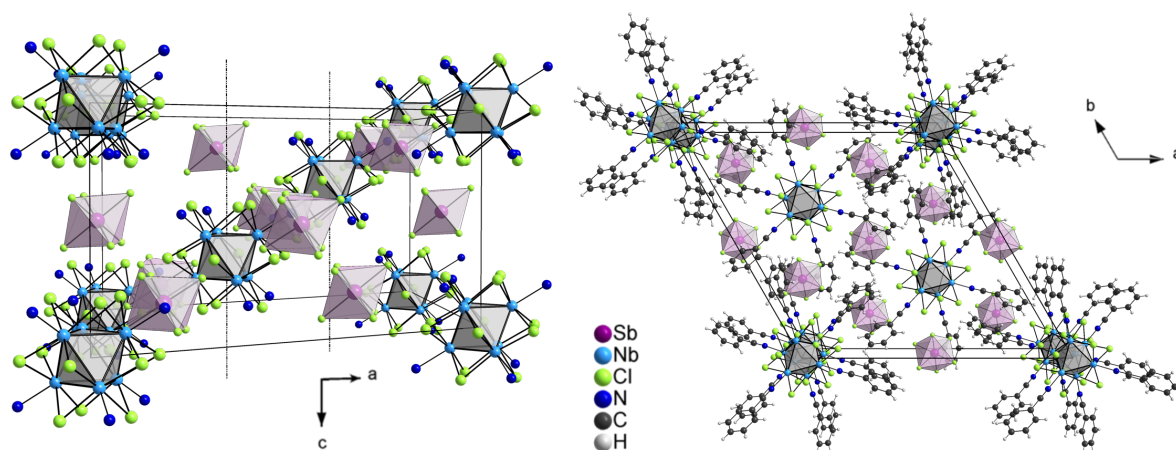


Abbildung 3.18: Packungsbild der Elementarzelle der Verbindung **8**. Blick entlang der kristallographischen b -Achse (links) bzw. c -Achse (rechts). Im linken Bild werden die C- und H-Atome zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Das Zentrum des Clusterkations befindet sich auf der WYCKOFF-Lage $3a$ mit $\bar{3}$ Symmetrie. Somit liegen die Clustereinheiten auf den Ecken der Elementarzelle sowie entlang der dreizähligen Schraubenachsen $[\frac{1}{3}\frac{1}{3}z]$ bzw. $[\frac{2}{3}\frac{2}{3}z]$. Die Anordnung der Gegenionen deckt sich nicht mit der Anordnung der Gegenionen in $\text{KLu}[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ bzw. $\text{Lu}[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$. In **8** befindet sich das Sb-Atom der $[\text{SbCl}_6]^-$ -Ionen auf der zentrosymmetrischen WYCKOFF-Lage $9d$. Dadurch entsteht die in Abbildung 3.19 gezeigte Struktur. Sie ist aus Schichten aufgebaut, die sowohl die Clusterkationen als auch die $[\text{SbCl}_6]^-$ -Anionen enthalten und diagonal die kristallographischen b -Achsen schneiden. Das Verhältnis von Clusterkationen zu $[\text{SbCl}_6]^-$ -Anionen innerhalb dieser Schichten beträgt 3:2, wodurch diese insgesamt eine positive Ladung aufweisen. Zwischen den Schichten befinden sich zusätzliche $[\text{SbCl}_6]^-$ -Ionen, die diese Ladung ausgleichen. Es wird angenommen, dass die Schichten über schwache $\text{Sb-Cl}\cdots\text{H-C}$ Kontakte mit $d_{\text{Cl}\cdots\text{H}} = 3,0189(1) \text{ \AA}$ ($d_{\text{Cl}\cdots\text{C}} = 3,6627(1) \text{ \AA}$; $d_{\text{vdW}}(\text{Cl}\cdots\text{H}) = 3,01 \text{ \AA}$) durch die zusätzlichen $[\text{SbCl}_6]^-$ -Ionen verknüpft werden. Weiterhin wird dieser Aufbau durch schwache π -Wechselwirkungen zwischen parallel angeordneten aromatischen Nitrilliganden ($d_{\text{C}\cdots\text{C}} = 3,5354 \text{ \AA}$) stabilisiert. In der Literatur findet man für struktursignifikante π -Stapel-Wechselwirkungen interplanare

Abstände von $d_{C...C} = 3,4-3,6 \text{ \AA}$.^[160-162] Bei der hier vorliegenden π -Wechselwirkung handelt es sich um eine attraktive „offset“-Orientierung.^[160]

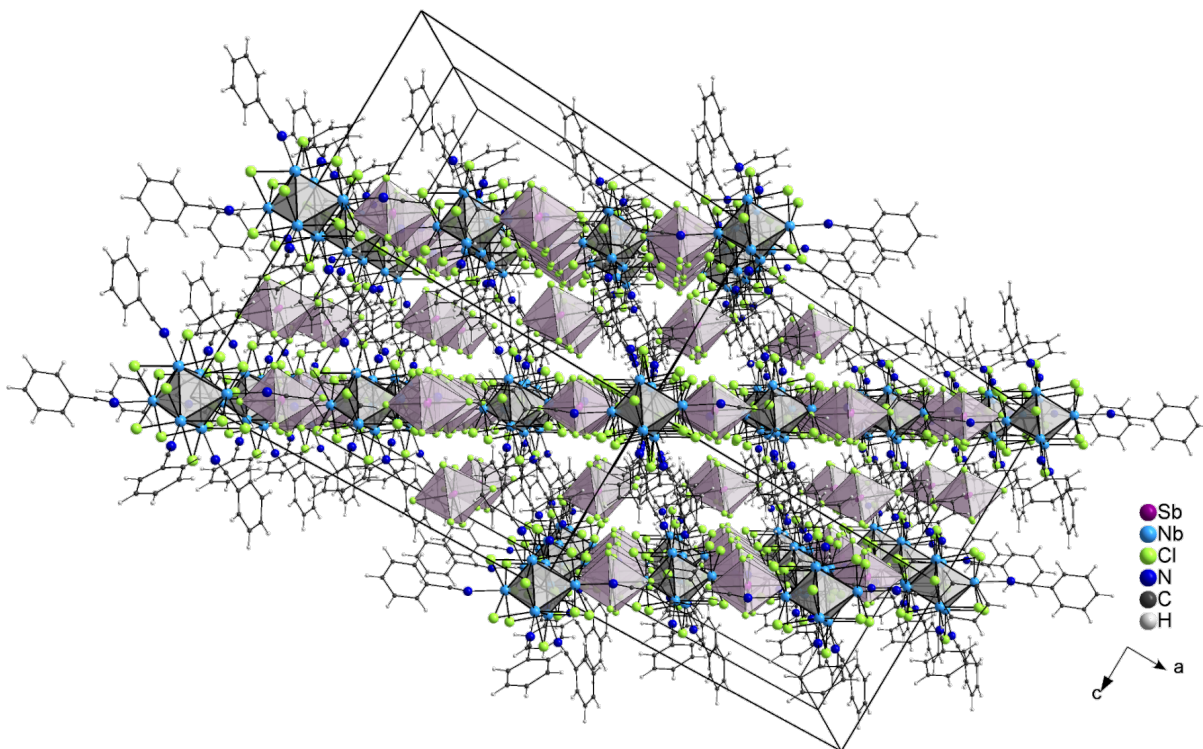


Abbildung 3.19: Packungsbild der Verbindung **8**. Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse. Die C- und H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit mit kleinem Radius dargestellt.

Die in Kapitel 3.1 vorgestellten neuen Clusterverbindungen zeichnen sich durch eine gute Löslichkeit in polaren organischen Lösungsmitteln aus. Während die festkörperchemisch synthetisierten Niobcluster $A_4[Nb_6Cl_{18}]$ ($A = Na, K, Rb$) in wasserfreiem Acetonitril nahezu unlöslich sind, wird für die Nitril-substituierten Derivate eine sehr gute Löslichkeit beobachtet. Außerdem sind sie in Lösungsmitteln wie z.B. Methanol, Tetrahydrofuran sowie Dichlormethan und in aromatischen Aminen gut löslich. Ein weiterer Vorteil dieser Verbindungen ist die relativ einfache Substituierbarkeit der Nitrilliganden. Als Alternative zu festkörperchemischen Methoden ergeben sich somit viele interessante Möglichkeiten, neue Clusterverbindungen auf lösungsmittelchemischem Weg herzustellen. Einige Folgereaktionen und dadurch gewonnene neue Substanzen werden in Kapitel 3.2 diskutiert.

3.2 Reaktion Nitril-substituierter Niobcluster mit Stickstoffheterocyclen

Im Gegensatz zu den durch festkörperchemische Methoden erhaltenen Clusterverbindungen $A_4[Nb_6Cl_{18}]$ ($A = Na, K, Rb$) lassen sich die in Kapitel 3.1 vorgestellten Verbindungen $[Nb_6Cl_{12}(CH_3CN)_6][SbCl_6]_3$ (**6**) und $[Nb_6Cl_{12}(C_2H_5CN)_6][SbCl_6]_3 \cdot 2 C_2H_5CN$ (**7**)^[80] sehr effektiv als Ausgangsmaterialien zur Einführung von heterocyclischen Liganden einsetzen, da sie eine sehr gute Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln zeigen und über schwach koordinierende äußere Liganden verfügen, die sich leicht substituieren lassen. Ähnliche Synthesestrategien führten auch im Bereich der sechskernigen Zirconiumcluster zum Erfolg.^[163] Durch Reaktion der Nitril-substituierten Clusterverbindungen **6** und **7** mit monodentaten aromatischen Heterocyclen (Pyridin, Isochinolin) können die Verbindungen $[Nb_6Cl_{12}(C_5H_5N)_6][SbCl_6]_2$ (**9**) und $[Nb_6Cl_{12}(C_9H_7N)_6][SbCl_6]_2 \cdot 3 C_9H_7N$ (**10**) erhalten werden. Des Weiteren wird die Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(C_5H_5N)_6][AlCl_4]_2$ (**11**) beschrieben.

3.2.1 Die Struktur von $[Nb_6Cl_{12}(C_5H_5N)_6][SbCl_6]_2$ (**9**) und $[Nb_6Cl_{12}(C_9H_7N)_6][SbCl_6]_2 \cdot 3 C_9H_7N$ (**10**)

Aus einer Lösung der Nitril-substituierten Verbindungen **6** bzw. **7** (siehe Kapitel 3.1.4) in einem Gemisch aus Pyridin und CH_2Cl_2 bzw. Isochinolin und CH_2Cl_2 können kleine, dunkelgrüne Einkristalle der Titelverbindungen erhalten werden. Versuche entsprechende Verbindungen durch direkte Reaktion von $A_4[Nb_6Cl_{18}]$ ($A = Na, K, Rb$) mit den Stickstoffbasen zu erhalten, konnten aufgrund der geringen Löslichkeit (~ 3 mg/mL) der reinen Niobclusterhalogenide in Pyridin bzw. Isochinolin nicht erfolgreich durchgeführt werden. Die Löslichkeit der Nitril-substituierten Derivate **6** und **7** ist wesentlich größer (~ 25 mg/mL in Pyridin und ~ 15 mg/mL in Isochinolin).

Verbindung **9** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}1c$ (Nr. 163) mit den Gitterparametern $a = 15,0142(2)$ und $c = 15,3845(2)$ Å. Die Elementarzelle ($V = 3003,43(7)$ Å³) enthält $Z = 2$ Formeleinheiten. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung **10** ergibt hingegen eine trikline Elementarzelle und die Raumgruppe $P\bar{1}$. Folgende Gitterparameter werden bestimmt: $a = 12,242(1)$, $b = 12,748(1)$, $c = 16,243(1)$ Å, $\alpha = 96,870(5)$, $\beta = 94,901(5)$ und $\gamma = 100,727(5)^\circ$. Die Elementarzelle ($V = 2457,7(3)$ Å³) enthält $Z = 1$ Formeleinheit.

Abbildung 3.20 zeigt die Strukturen der kationischen Clustereinheiten in **9** und **10**. Alle sechs äußeren Ligandenpositionen der Nb_6 -Oktaeder sind von Pyridin- (in **9**) bzw. Isochinolinmolekülen (in **10**) besetzt. Hexanukleare Niobclusterverbindungen mit Iso-

chinolinmolekülen auf den äußeren Ligandenpositionen sind bislang unbekannt. Verbindungen des Typs $[\text{Nb}_6\text{X}_{12}^i\text{L}_6^a]\text{X}_2$ ($\text{X}^i = \text{Cl}, \text{Br}$, $\text{L}^a = \text{Pyridin}$) wurden bereits beschrieben.^[78] Einkristallröntgenstrukturdaten dieser Verbindungen sind bisher jedoch nicht publiziert worden.

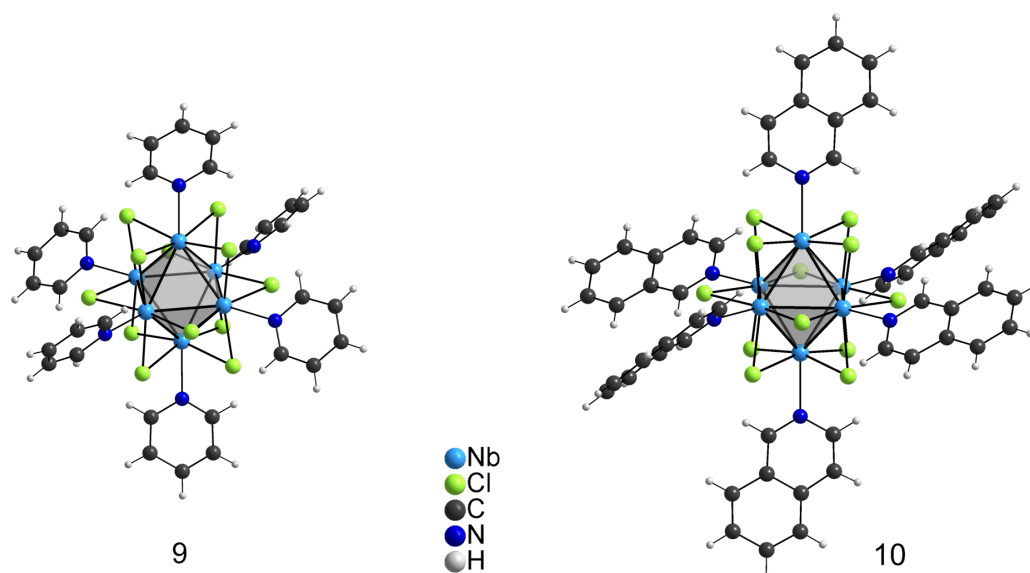


Abbildung 3.20: Struktur der Clusterkationen in 9 und 10.

Der Durchmesser des $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6]^{2+}$ -Ions beträgt $\sim 14,3 \text{ \AA}$. Damit liegt er zwischen dem Acetonitril- und dem Propionitril-substituierten Clusterkation in 6 bzw. 7. Mit $\sim 18,7 \text{ \AA}$ ist der Durchmesser des $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_6]$ -Ions etwas kleiner als der des Benzonitril-substituierten Clusterkations in 8. Tabelle 3.7 fasst wichtige interatomare Abstände und Bindungswinkel zusammen.

Tabelle 3.7: Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung 9 und 10.

Atome	Verbindung 9		Verbindung 10	
	d / Å	\bar{d} / Å	d / Å	\bar{d} / Å
Nb-Nb	2,9214(3), 2,9328(3)	2,9271	2,9218(7)-2,9388(7)	2,9339
Nb-Cl ⁱ	2,451(2)-2,473(2)	2,463	2,451(2)-2,473(2)	2,462
Nb-N	2,367(2)		2,360(4)-2,371(4)	2,365
Sb-Cl	2,304(2)-2,3660(7)	2,333	2,348(2)-2,378(2)	2,371
Atome	\sphericalangle / °	$\bar{\sphericalangle}$ / °	\sphericalangle / °	$\bar{\sphericalangle}$ / °
Nb-Nb-Nb	59,870(8)-60,259(6)		59,70(2)-60,27(2)	
	89,887(3), 90,112(3)		89,77(2)-90,23(2)	
Nb-N...C ¹	169,696		170,388(8)-178,550(5)	175,626

¹Kohlenstoffatom, dass in γ -Position zum Pyridinstickstoffatom steht.

Die im Vergleich zu den verwendeten Ausgangsverbindungen **6** bzw. **7** leicht kontrahierten Nb₆-Oktaeder der Titelverbindungen deuten darauf hin, dass diese Verbindungen [Nb₆Cl₁₂]²⁺-Clusterkerne mit 16 Cluster-basierten Elektronen enthalten. Die mittleren Nb-Nb-Abstände betragen 2,9271 Å in **9** und 2,9339 Å in **10** (2,9506 Å für [Nb₆Cl₁₂]³⁺ in **7**). Die Werte der Nb-Clⁱ-Abstände belegen diese Annahme weiterhin mit Werten von 2,463 Å (in **9**) bzw. 2,462 Å (in **10**). Da die äußeren Ligandenpositionen durch Neutralliganden (L^a = Pyridin und Isochinolin) besetzt sind, liegen somit [Nb₆Cl₁₂L₆^a]²⁺-Kationen vor, deren Ladung durch die zweier [SbCl₆]⁻-Ionen kompensiert wird. Die gefundenen Bindungslängen stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit gut mit denen anderer Clusterverbindungen überein, die einen [Nb₆Cl₁₂]²⁺-Kern enthalten (z.B. K₄[Nb₆Cl₁₈]^[36] oder **1-5**). Die C-N- und C-C-Abstände innerhalb der Pyridin- bzw. Isochinolinringe liegen im für aromatische C-C- bzw. C-N- Bindungen erwarteten Bereich.^[129]

Die Pyridin- bzw. Isochinolinliganden sind, genauso wie die Nitrilliganden in **1-8** bzw. die Isothiocyanatoliganden in A₄[Nb₆Cl₁₂(NCS)₆] · 4 H₂O (A = K, Rb, NH₄),^[94] leicht abgewinkelt über den Nb₆-Oktaederspitzen angeordnet (Nb-N ··· C² = 169,696° in **9** bzw. im Mittel 175,626° in **10**). Ein möglicher Grund dafür ist, dass diese Liganden zu den reinen σ-Donor Liganden gehören^[27,164] und dπ-pπ-Wechselwirkungen keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielen. Wie bereits in Kapitel 3.1.1 dargelegt, scheint eine Wechselwirkung dieser Art nur unter einem Winkel ≠ 180° möglich zu sein. Des Weiteren wird beobachtet, dass die untersuchten heterocyclischen Liganden so über den Nb₆-Oktaedern angeordnet sind, dass sich die Wasserstoffatome der zum Stickstoffatom α-ständigen Kohlenstoffatome mittig zwischen zwei benachbarten inneren Chloridoliganden befinden und mit diesen wechselwirken ($\bar{d}_{Cl \cdots H} = 2,8401$, $\bar{d}_{Cl \cdots C} = 3,2646$ Å). Die Cl-Nb-N-C-Torsionswinkel sind mit Werten zwischen 37,15(1) und 52,18(1)° ähnlich zu entsprechenden Cl-Zr-N-C-Torsionswinkeln in ([PyH][Ph₄B])₂ · [(Zr₆B)Cl₁₂Py₆][Ph₄B] ($\angle_{Cl-Zr-N-C}$: zwischen 35,9 und 44,6°).^[163] Die Nb-N-Abstände sind in beiden Titelverbindungen (**9**: $d_{Nb-N} = 2,367(2)$ Å; **10**: $\bar{d}_{Nb-N} = 2,365$ Å) um ca. ~0,1 Å länger als in anderen Clusterverbindungen mit [Nb₆Cl₁₂L₆^a]²⁺-Ionen (L^a - über N-Atom gebundener σ-Donor Ligand; N₃⁻,^[91,92,124] NCS⁻,^[94,95] RCN mit R = CH₃ (**1, 2, 4, 6**), C₂H₅ (**3, 5, 7**) und C₆H₅ (**8**)). Der Grund dafür liegt vermutlich in einer sterisch bedingten abstoßenden Wechselwirkung zwischen den heterocyclischen Liganden und den inneren Chloridoliganden, die nahezu quadratisch planar um ein Niobatom angeordnet sind. Energetisch ungünstig kurze Cl ··· H-Abstände werden so vermieden.

Pro Clusterkation werden in beiden Titelverbindungen zwei [SbCl₆]⁻-Gegenionen ge-

²Kohlenstoffatom, dass in γ-Position zum Pyridinstickstoffatom steht.

funden. Diese weisen mit Ausnahme des $[\text{Sb}_2\text{Cl}_6]^-$ -Ions im Rahmen der Messgenauigkeit O_h Symmetrie auf ($\bar{d}_{\text{Sb-Cl}} \sim 3,37 \text{ \AA}$). Die Chloratome um Sb2 sind in der äquatorialen Ebene des $[\text{SbCl}_6]$ -Oktaeders auf mehreren Positionen fehlgeordnet. Die Verfeinerung eines entsprechenden Splitmodells liefert einen axialen Sb-Cl-Abstand von $2,304(2) \text{ \AA}$. Der mittlere äquatoriale Sb-Cl-Abstand beträgt $\bar{d}_{\text{Sb-Cl}} = 2,330 \text{ \AA}$.

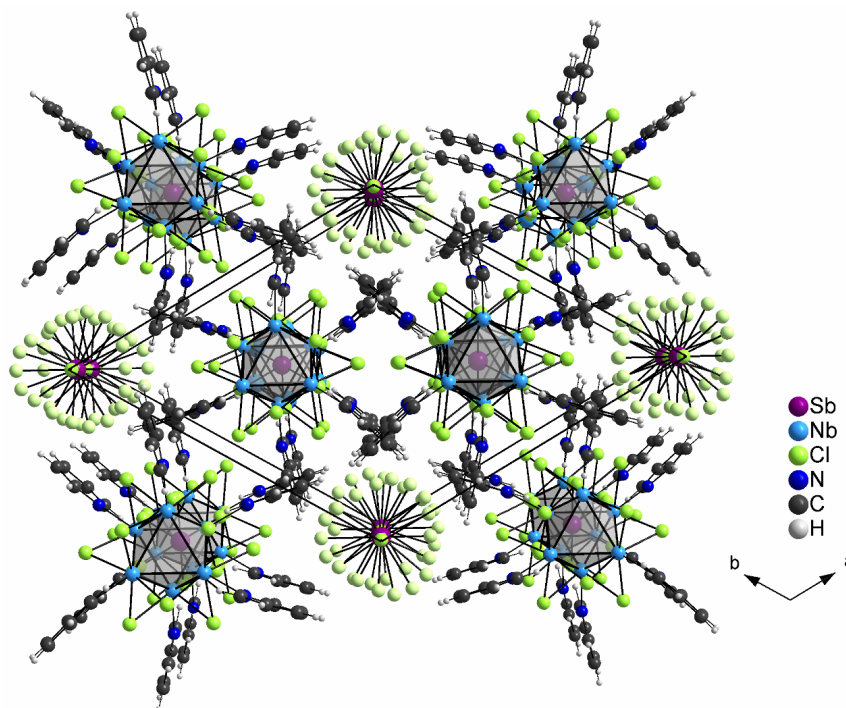


Abbildung 3.21: Packungsbild der Verbindung **9** mit Darstellung der Splitlagen der $[\text{Sb}_2\text{Cl}_6]^-$ -Ionen. Blick entlang der kristallographischen c -Achse.

Bei Betrachtung des Packungsbildes von Verbindung **9** (Abbildung 3.21) wird deutlich, dass diese Fehlordnung nur bei den $[\text{SbCl}_6]^-$ -Ionen auftritt, die entlang der kristallographischen c -Achse aufgereiht sind (Sb2 auf WYCKOFF-Lage $2a$). Vermutlich gibt es mehrere energetisch äquivalente Orientierungen für das $[\text{Sb}_2\text{Cl}_6]^-$ -Ion, so dass keine eindeutige besonders günstige Position für dieses Anion existiert. Die $[\text{Sb}_1\text{Cl}_6]^-$ -Ionen sind nicht fehlgeordnet. Sie sind entlang der kristallographischen c -Achse abwechselnd mit $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6]^{2+}$ -Ionen zu Strängen angeordnet. Diese Stränge liegen zick-zackförmig in a -Richtung nebeneinander. Die Pyridinliganden zweier benachbarter Clusterkationen sind parallel mit „offset“-Orientierung^[160] angeordnet. Der entsprechende intermolekulare C \cdots C-Abstand von $4,8717 \text{ \AA}$ ist jedoch zu lang, um von einer attraktiven π -Stapel-Wechselwirkung^[160–162] zu sprechen.

In Abbildung 3.22 ist das Packungsbild der Verbindung **10** dargestellt. Parallel zur ab -Ebene sind die Clusterkationen und die $[\text{SbCl}_6]^-$ -Ionen in Schichten angeordnet, die

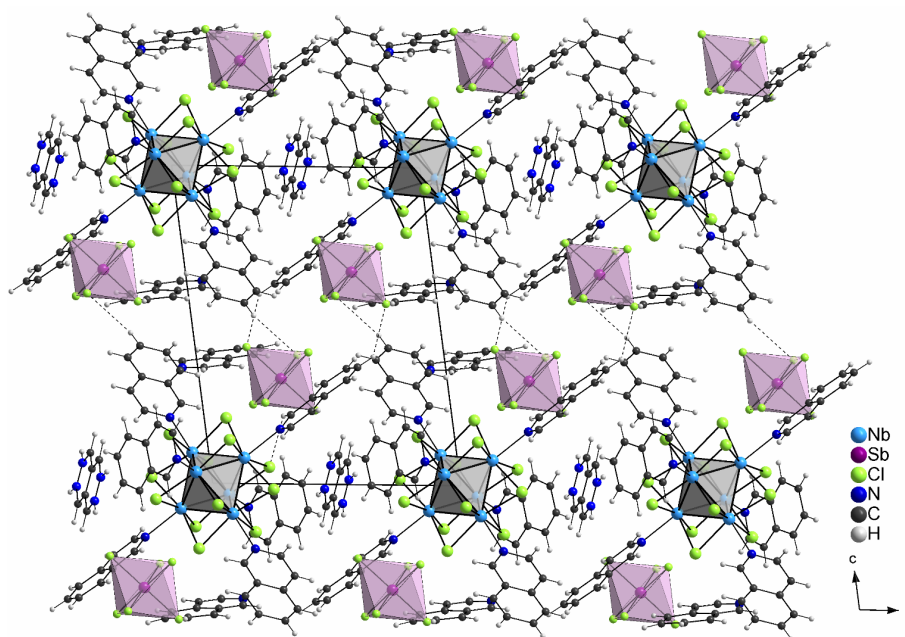


Abbildung 3.22: Packungsbild der Verbindung 9. Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse. Die C-, H- und N-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit mit kleinerem Radius dargestellt.

so aufgebaut sind, dass die $[\text{SbCl}_6]^-$ -Ionen jeweils außen angeordnet sind. Innerhalb der Schichten herrschen schwache Wechselwirkungen zwischen den Chloridoliganden der $[\text{SbCl}_6]^-$ -Ionen und den Wasserstoffatomen der Isochinolinliganden ($\bar{d}_{\text{Cl}\cdots\text{H}} = 2,9753$, $\bar{d}_{\text{Cl}\cdots\text{C}} = 3,7858$ Å) sowie zwischen kokristallisierten Isochinolinmolekülen, die versetzt parallel angeordnet sind. Die entsprechenden intermolekularen $\text{C}\cdots\text{C}$ -Abstände betragen $3,7754(3)$ bzw. $3,6382(3)$ Å und können als schwache π -Stapelwechselwirkungen eingeordnet werden.^[160–162] Ein zweites kokristallisiertes Isochinolinmolekül befindet sich parallel zu den Nb_3 -Dreiecksflächen zwischen zwei Clusterkationen. Das Stickstoffatom dieses Isochinolinmoleküls ist auf vier Positionen fehlgeordnet, die in Abbildung 3.22 blau dargestellt sind.

Die während der Substitutionsreaktionen stattfindende Reduktion des Clusterkerns von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{3+}$ zu $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$, die vermutlich durch Zersetzungsprodukte³ hervorgerufen wird, ist jedoch nicht weiter untersucht worden.

Ein gezielter Austausch von nur vier oder fünf äußeren Halogenidoliganden gegen Pyridinliganden, wie er für Zirkoniumcluster beschrieben wird,^[163] wurde am Beispiel der Niobcluster bisher nicht beobachtet.

³Neben den dunkelgrünen Kristallen der Titelverbindungen bildet sich ein hellbrauner amorpher Niederschlag in der Reaktionsmischung, der auf Zersetzung hindeutet. Ähnliche Zersetzungserscheinungen wurden auch für Zirkoniumclusterlösungen in Pyridin beobachtet.^[163]

3.2.2 Die Struktur von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6][\text{AlCl}_4]_2$ (**11**)

Eine weitere Pyridin-substituierte Niobclusterverbindung wird ohne vorherige Isolierung der entsprechenden Nitril-substituierten Clusterspezies erhalten. Zur Synthese der Titelverbindung wird $\text{Rb}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ in Acetonitril mit AlCl_3 umgesetzt. Unter Einbeziehung der Ergebnisse der Untersuchung von Reaktionen mit anderen LEWIS-Säuren (BiCl_3 , SbCl_3 oder SbCl_5 ; siehe Kapitel 3.1) wird gemäß der Reaktionsgleichung 3.6 in der Reaktionslösung zunächst folgender Ligandenaustausch erwartet.



Die Bildung einer Acetonitril-substituierten Zirconiumclusterverbindung unter gleichen Reaktionsbedingungen konnte NMR-spektroskopisch und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse belegt werden.^[165] Im zweiten Reaktionsschritt werden durch Versetzen der Reaktionslösung mit Pyridin im Verhältnis 1:1 und langsames Verdampfen des Lösungsmittels Einkristalle der Verbindung **11** erhalten. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse ergibt eine rhomboederzentrierte hexagonale Elementarzelle der Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148) mit den Gitterparametern $a = 14,9477(3)$ und $c = 21,8078(6)$ Å. Die Elementarzelle ($V = 4219,8(2)$ Å³) enthält $Z = 3$ Formeleinheiten.

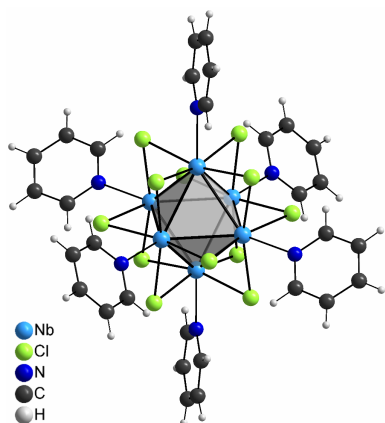


Abbildung 3.23: Struktur des Clusterkations $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_6]^{2+}$ in **11**.

Tabelle 3.8: Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung **11**.

Atome	$d / \text{Å}$	$\bar{d} / \text{Å}$
Nb-Nb	2,9224(5)-2,9316(5)	2,927
Nb-Cl ⁱ	2,4505(8)-2,4537(8)	2,4549
Nb-N	2,366(3)	
Atome	$\sphericalangle / ^\circ$	$\bar{\sphericalangle} / ^\circ$
Nb-Nb-Nb	59,79(1)-60,104(6)	90
Nb-N...C ^a	173,786(1)	
Cl-Nb-N-C	37,766(1)-51,951(1)	45,385

^aC-Atom, dass in γ -Position zum Pyridin-N-Atom steht.

Der Aufbau des Clusterkations $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]^{2+}$ (Abbildung 3.23) sowie ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel (Tabelle 3.8) decken sich nahezu mit den bereits in Kapitel 3.2.1 für die Verbindungen **9** bzw. **10** genannten Werten. Die Anordnung der Pyridinliganden über den Nb_6 -Oktaederspitzen gleicht ebenfalls der Anordnung in Verbindung **9** ($\bar{d}_{\text{Cl}\cdots\text{H}} = 2,8320$, $\bar{d}_{\text{Cl}\cdots\text{C}} = 3,2547$ Å). Energetisch ungünstig

kurze Cl \cdots H-Abstände werden dadurch auch hier vermieden.

Neben einem $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_5\text{H}_5\text{CN})_6]^{2+}$ -Clusterkation enthält die Verbindung **11** pro Formeleinheit zwei gestaucht tetraedrische $[\text{AlCl}_4]^-$ -Ionen ($d_{\text{Al-Cl}} = 2,104(4)$ und $2,130(2)$ Å; Tetraederwinkel Cl-Al-Cl = $108,8(1)$ und $110,1(1)^\circ$). Die Anordnung der Clusterkationen im Kristall ist der Anordnung der Clusteranionen in $\text{KLu}[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ ähnlich,^[46] während die Lu- bzw. K-Kationenanordnung dieser Verbindung nicht mit den Positionen der $[\text{AlCl}_4]^-$ -Ionen vergleichbar ist (siehe Abbildung 3.24 (links)). Die $[\text{AlCl}_4]^-$ -Ionen sind entlang der 3_1 -Schraubenachsen $[\frac{1}{3}\frac{1}{3} z]$ und $[\frac{2}{3}\frac{2}{3} z]$ sowie der dreizähligen Inversionsachsen $[0 0 z]$ zusammen mit den Clusterkationen in Richtung der kristallographischen c -Achse aufgereiht. Zwei $[\text{AlCl}_4]^-$ -Tetraeder stehen sich dabei mit den Spitzen zueinander orientiert direkt gegenüber. Die dann nach außen zeigenden Dreiecksflächen der beiden Tetraeder sind parallel zu einer Nb_3 -Dreiecksfläche eines benachbarten Clusterkations ausgerichtet. Durch diese Anordnung entstehen Schichten aus Clusterkationen und $[\text{AlCl}_4]^-$ -Ionen, die parallel zur ab -Ebene verlaufen (Abbildung 3.24 (rechts)). Die Pyridinliganden ragen dabei in die Zwischenräume der Schichten. Die Pyridinliganden zweier benachbarter Clusterkationen sind parallel mit „offset“-Orientierung^[160] angeordnet. Der entsprechende intermolekulare C \cdots C-Abstand von $5,4416(1)$ Å ist jedoch zu lang, um von einer attraktiven π -Stapel-Wechselwirkung^[160-162] zu sprechen.

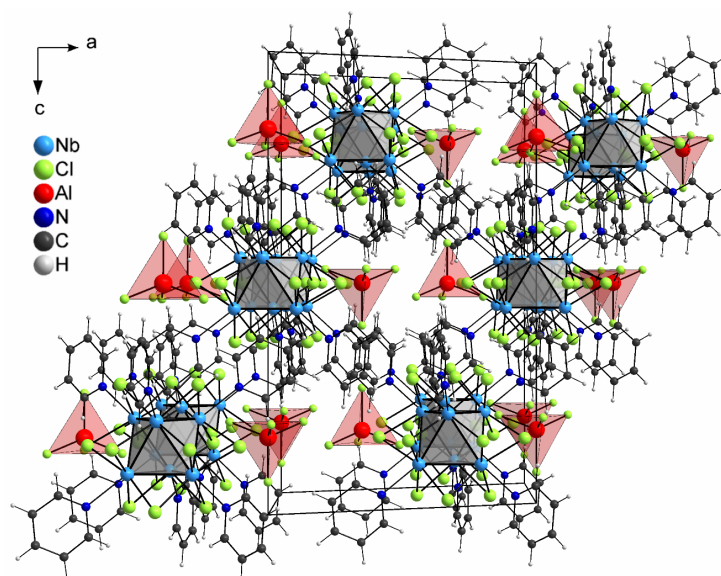


Abbildung 3.24: Packungsbild der Elementarzelle der Verbindung **11**. Blick entlang der kristallographischen b -Achse. Die C-, H- und N-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit mit kleinem Radius dargestellt.

Die Koordination von Pyridinmolekülen an den Niobclusterkern lässt sich auch durch IR-spektroskopische Untersuchungen belegen. Signifikante Schwingungen wie die $\nu(\text{C}=\text{C})$

Valenzschwingung (1579 cm^{-1}), die „in plane“-Deformationsschwingung (604 cm^{-1}) oder die „out of plane“-Deformationsschwingung (405 cm^{-1}) sind zu höheren Wellenzahlen verschoben.^[127,166] So liegen die Banden dieser Schwingungen der Verbindung **9** bei 1601 , 629 und 432 cm^{-1} bzw. bei 1603 , 631 und 433 cm^{-1} für Verbindung **11**. Die Schwingungsbanden bei höheren Wellenzahlen, z.B. die $\nu(\text{C-H})$ Valenzschwingung bei $\sim 3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, werden durch die Koordination kaum beeinflusst.

3.3 Ligandenaustausch an Methanol-substituierten Niobclustern

Neben den Nitril-substituierten Clusterverbindungen **1** bis **8** (siehe Kapitel 3.1) stellt die Methanol-substituierte Spezies $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{Cl}_2] \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ (**12**)^[71] ebenfalls eine exzellente Ausgangsverbindung für weitere Ligandenaustauschreaktionen dar. Diese Verbindung wird aus einer Lösung der festkörperchemisch dargestellten Verbindungen $\text{A}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) in Methanol kristallisiert. Da **12** bisher lediglich einkristallröntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurde,^[71] werden spektroskopische sowie elementanalytische Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit ergänzt (siehe 7.1.5.12). Experimente zeigen, dass es zur Synthese von Folgeprodukten nicht notwendig ist, die Methanol-substituierte Spezies **12** zu kristallisieren. So lassen sich die äußeren Ligandenpositionen beispielsweise durch NCS^- , NCO^- oder F^- durch Zugabe von verschiedenen Pseudohalogeniden oder Kaliumfluorid sowohl zu einer Lösung der Verbindung **12** in CH_3OH als auch direkt zu Lösungen von $\text{A}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) in Methanol erhalten. Die Verbindungen **13-17** mit Clusteranionen des Typs $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{L}_6^a]^{4-}$ ($\text{L}^a = \text{NCS}^-, \text{NCO}^-, \text{F}^-$) können auf diesem Weg synthetisiert werden. Ihre strukturchemischen Besonderheiten werden im Folgenden diskutiert. Ferner gelingt unter Verwendung von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{Cl}_2] \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ (**12**)^[71] die Darstellung der 4,4'-Bipyridin-substituierten Spezies $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{16}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_9)_2] \cdot 4\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8$ (**18**).

3.3.1 Die Struktur von $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6] \cdot 0,94\text{CH}_3\text{OH}$ (**13**), $(^n\text{Bu}_3\text{BnN})_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ (**14**), $[\text{Na}_2([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{CH}_3\text{OH})_3]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ (**15**) und $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_2]_2[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCO})_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**16**)

Einkristalle der Titelverbindungen mit der allgemeinen Formel $\text{A}_x[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ ($\text{A} = \text{Ph}_4\text{P}$ (**13**, $x = 4$), $^n\text{Bu}_3\text{BnN}$ (**14**, $x = 4$), $\text{Na}_2([\text{18}]\text{Krone-6})$ (**15**, $x = 2$) werden aus einer Lösung von $\text{Na}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ in Methanol durch Zugabe entsprechender Thiocyanate erhalten. Verbindung **16** kristallisiert dagegen aus einer Lösung von $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ in

CH₃OH durch Zugabe von KOCN und [18]Krone-6. In Tabelle 3.9 sind kristallographische Daten dieser Verbindungen zusammengefasst.

Tabelle 3.9: Kristallographische Daten der Verbindungen **13**, **14**, **15** und **16**.

	13	14	15	16
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$P\bar{1}$ (2)	C2/c (15)	$P2_1/c$ (14)	C2/m (12)
$a / \text{\AA}$	14,6239(3)	18,4929(6)	13,1993(2)	21,1693(9)
$b / \text{\AA}$	14,6237(5)	22,2934(8)	19,8213(3)	14,7016(6)
$c / \text{\AA}$	15,9831(3)	25,8533(9)	16,0343(2)	12,0775(5)
$\alpha / ^\circ$	113,482(1)	-	-	-
$\beta / ^\circ$	114,684(1)	94,327(2)	111,983(1)	93,807(2)
$\gamma / ^\circ$	92,585(1)	-	-	-
$V / \text{\AA}^3$	2755,3(1)	10628,2(6)	3890,0(1)	3750,5(3)
Z	1	4	2	2

Die Synthese der Titelverbindungen verläuft in zwei Schritten. Zunächst erfolgt ein Austausch der äußeren Chloridoliganden gegen Methanolliganden. Wie dieser Ligandenaustausch abläuft, ist bisher unklar. ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen durch BRNIEVI et al.^[167] an Lösungen der hydratisierten Clusterverbindungen [M₆X₁₂(H₂O)₄X₂] · 4 H₂O (M = Nb, Ta; X = Cl, Br) zeigen für M = Ta und X = Br, dass in Methanol ein Gleichgewicht zehn verschiedener Clusterspezies mit unterschiedlichem Substitutionsgrad und unterschiedlicher Isomerie vorliegt. Analoge Ergebnisse lieferten die ¹¹B-NMR-Untersuchungen durch HUGHBANKS et al.^[168] an Lösungen der den oktaedrischen Niobclustern strukturell ähnlichen Zirkoniumclusterverbindung Rb₅[(Zr₆B)Cl₁₈] in Acetonitril. HUGHBANKS et al. konnten nachweisen, dass in Lösung hauptsächlich die Zirkoniumclusterspezies vorliegt, in der vier der sechs äußeren Ligandenpositionen durch Acetonitrilmoleküle substituiert sind.

Eine allgemeine Formel für die möglichen Clusterspezies, die bei der Reaktion von A₄[Nb₆Cl₁₈] in CH₃OH entstehen können, lautet demnach: [Nb₆Cl₁₂ⁱ(CH₃OH)_x^aCl_{6-x}^a]^{-4+x} (0 ≤ x ≤ 6). In welchem Mengenverhältnis die einzelnen Niobclusterspezies in Methanol vorliegen, ist bislang unbekannt. Einkristallrontgenstrukturanalytisch konnten bisher nur zwei Verbindungen (x = 4: [Nb₆Cl₁₂(CH₃OH)₄Cl₂] · 6 CH₃OH (**12**)^[71] und x = 6: [Nb₆Cl₁₂(C₂H₅OH)₆][Mo₆Cl₈Cl₆] · 3 C₂H₅OH · (C₂H₅)O^[70]) charakterisiert werden. Dies zeigt, dass ein Austausch aller sechs äußeren Liganden in Methanol möglich ist. Vermutlich bilden sich zunächst CH₃OH-substituierte Spezies, deren schwach koordinierende äußere Liganden anschließend durch die Pseudohalogenide NCS⁻ bzw. NCO⁻ verdrängt werden. Während der Synthese wird der Clusterkern nicht oxidiert.

Die Titelverbindungen enthalten demnach anionische Clusterkomplexe $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{L}_6^{\text{a}}]^{4-}$ ($\text{L}^{\text{a}} = \text{NCS}, \text{NCO}$) mit einem zentrosymmetrischen Oktaeder aus Niobatomen, das von zwölf inneren Chlorido- und sechs äußeren Pseudohalogenidoliganden umgeben ist. Bei den äußeren Liganden handelt es sich um über das N-Atom gebundene Isothiocyanato- (**13-15**) bzw. ebenfalls über das N-Atom gebundene Isocyanatoliganden (**16**). Die Anbindung des ambidenten NCS^- -Liganden über das N-Atom ist für Niobkomplexe typisch und wird auch in anderen Niobisothiocyanatokomplexen gefunden.^[93,94,96,169-171] Aufgrund der sterischen Hinderung durch die inneren Chloridoliganden ist die bevorzugte Anbindung über das kleinere N-Atom nachvollziehbar.

Tabelle 3.10: Wellenzahlen der Schwingungsbanden von Isothiocyanatokomplexen in cm^{-1} .

	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{SC})$	$\delta(\text{NCS})$
R-SCN ^[172]	2100	700	420
R-NCS ^[172]	2100	820	475
13	2060 (s)	816 (m)	471 (m)
14	2067 (vs)	820 (m)	476 (m)
15	2056 (vs)	831 (s, br)	482 (m)
$[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ ^[173]	2098 (sh), 2052 (s)	822 (w)	479 (m)
$[\text{Ni}(\text{NCS})_6]^{4-}$ ^[173]	2109 (sh), 2102 (s)	818 (w)	469 (m)

Weiterhin bestätigen IR-spektroskopische Untersuchungen sowie die Röntgenkristallstrukturanalysen die Anbindung des Liganden über das N-Atom. Tabelle 3.10 enthält die Wellenzahlen der für den Isothiocyanatoliganden charakteristischen Banden. Die für die Titelverbindungen gefundenen Schwingungsfrequenzen stimmen gut mit denen anderer Isothiocyanatokomplexe überein.

Tabelle 3.11: Wellenzahlen der Schwingungsbanden von Isocyanatokomplexen in cm^{-1} .

	$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$	$\delta(\text{NCO})$
R-OCN ^[172]	2250	1100	450
R-NCO ^[172]	2200	1330	620
16	2187 (s)	1352 (s)	606 (m)
$[\text{Fe}(\text{NCO})_4]^{2-}$ ^[174]	2182	1337	619
$[\text{Ni}(\text{NCO})_4]^{2-}$ ^[174]	2186	1330	619, 617

Für Verbindung **16** ist es etwas schwieriger zu entscheiden, ob es sich um einen Cyanato- oder Isocyanatokomplex handelt. Nb_6 -Clusterverbindungen mit NCO-Liganden auf den äußeren Positionen, die zum Vergleich herangezogen werden könnten, sind bisher nicht bekannt. Verschiedene Argumente sprechen jedoch für eine Anbindung des

ambidenten Liganden über das N-Atom. Neben den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse geben die charakteristischen Schwingungsfrequenzen des NCO-Liganden im IR-Spektrum der Titelverbindung **16**, die im Bereich der Banden eines R-NCO Komplexes liegen, Aufschluss über die Art der Anbindung des Liganden.^[172] Ein Vergleich mit den Bandenpositionen von Eisen- und Nickelisocyanatokomplexen^[174] spricht ebenfalls für eine Anbindung über das N-Atom (siehe Tabelle 3.11). Untersuchungen an Pd(II)-Komplexen^[175] ergaben, dass die Anbindung über das N-Atom unabhängig von sterischen Einflüssen meist bevorzugt wird.

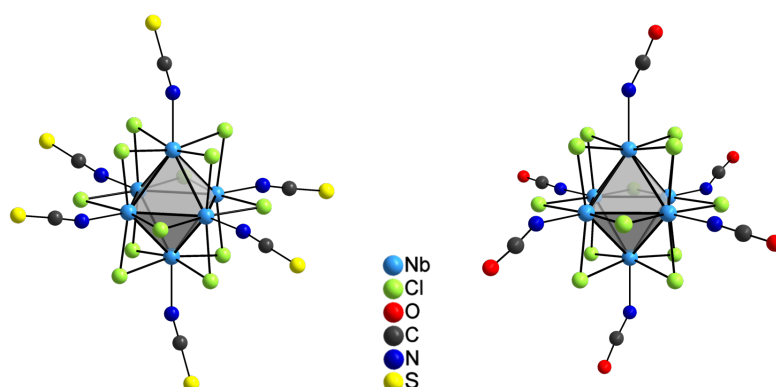


Abbildung 3.25: Struktur des $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{L}_6]^{4-}$ -Ions (rechts: $\text{L}^a = \text{NCS}$; links $\text{L}^a = \text{NCO}$).

Abbildung 3.25 zeigt die Struktur eines $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{4-}$ -Ions (rechts), wie es in **13**, **14** oder **15** vorliegt, sowie die des $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCO})_6]^{4-}$ -Ions (links) in **16**.

Analog zu den oben beschriebenen Nitril-substituierten Derivaten sind die nahezu linearen Liganden der Titelverbindungen abgewinkelt über den Oktaederspitzen angeordnet. Wie in Kapitel 3.1.1 erläutert lassen sich die Nb-N-C-Winkel $\neq 180^\circ$ vermutlich auf die räumliche Form, Symmetrie und Orientierung des LUMOs des Clusterkerns zurückführen. Die Nb-N-C-Winkel in den NCS-substituierten Verbindungen **13-15** liegen bis auf eine Ausnahme zwischen $160,7(2)$ und $169,4(2)^\circ$. Der Nb2-N2-C2-Winkel in **14** beträgt jedoch nur $148,3(2)^\circ$ (siehe Abbildung 7.13 im Anhang)). Ein ebenfalls relativ kleiner vergleichbarer Nb-N-C-Winkel von $150,8(9)^\circ$ wird neben $164(1)$ und $175(8)^\circ$ in $\text{Cs}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{[93]}$ gefunden. Diese kleinen Winkel stellen jedoch eine Ausnahme dar, da die Nb-N-C-Winkel in bereits charakterisierten NCS-substituierten Niobclusterverbindungen Werte zwischen 160 und 175° annehmen. So liegen die Nb-N-C-Winkel in $\text{Cs}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{[93]}$ im Bereich zwischen $164(1)$ und $175,9(8)^\circ$. Der mittlere Nb-N-C-Winkel beträgt in $\text{A}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6](\text{H}_2\text{O})_4$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$)^[94] $\sim 173^\circ$ und in $\text{Cs}_{1,6}\text{K}_{2,4}[\text{Nb}_6\text{F}_6\text{I}_6(\text{NCS})_6^a]^{[96]}$ $\sim 165^\circ$. Für den Clusterkomplex $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_6[\text{Nb}_6\text{F}_6\text{Br}_6(\text{NCS})_6^a]\text{Br}_2^{[96]}$ wird ein Nb-N-C-Winkel von $166,0(4)^\circ$ angegeben. Tabelle 3.12 enthält wichtige interatomare Abstände und Bindungswinkel.

Tabelle 3.12: Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung **13**, **14**, **15** und **16**.

Atome	Verbindung 13		Verbindung 14	
	d / Å	\bar{d} Å	d / Å	\bar{d} Å
Nb-Nb	2,9350(2)-2,9460(2)	2,9400	2,9191(3)-2,9502(5)	2,9366
Nb-Cl ⁱ	2,4633(4)-2,4770(4)	2,4690	2,4523(7)-2,4807(7)	2,4659
Nb-N	2,211(2)-2,221(2)	2,218	2,205(2)-2,224(2)	2,217
N-C	1,155(2)-1,158(2)	1,157	1,150(3)-1,163(3)	1,155
C-S	1,631(2)-1,632(2)	1,629	1,621(3)-1,625(3)	1,623
Atome	\sphericalangle / °		\sphericalangle / °	
Nb-N-C	163,0(2), 167,7(2), 169,4(2)		148,3(2), 160,0(2), 162,6(2)	
Atome	Verbindung 15		Verbindung 16	
	d / Å	\bar{d} Å	d / Å	\bar{d} Å
Nb-Nb	2,9249(2)-2,9387(2)	2,9306	2,9294(7)-2,9433(6)	2,935
Nb-Cl ⁱ	2,4589(4)-2,4702(4)	2,4654	2,460(1)-2,471(1)	2,464
Nb-N	2,203(2)-2,225(2)	2,217	2,200(4); 2,206(6)	2,203
N-C	1,151(2)-1,162(2)	1,156	1,133(7); 1,142(9)	1,138
C-S(O)	1,620(2)-1,627(2)	1,624	1,199(9); 1,202(8)	1,201
Atome	\sphericalangle / °		\sphericalangle / °	
Nb-N-C	160,7(2), 164,2(2), 164,2(2)		150,2(5), 170,7(6)	

Die Nb-N-C-Winkel im Isocyanatokomplex **16** mit Werten von 150,2(5) und 170,7(6)° liegen wie aufgrund der ähnlichen Bindungsverhältnisse erwartet im Bereich der entsprechenden Isothiocyanatokomplexe **13-15**. Die relativ kleinen Nb-N-C-Winkel (148,3(2)° in **14**, 150,2(5)° in **16** und 150,8(9)° in Cs₄[Nb₆Cl₁₂(NCS)₆]^[93]) lassen sich vermutlich auf Packungseffekte zurückführen.

Die mittleren Nb-Nb-, Nb-Clⁱ- und Nb-N-Abstände der Titelverbindungen **13-15** liegen im Rahmen der Standardabweichung mit Werten zwischen 2,9306 und 2,9400 Å (Nb-Nb), 2,4654 und 2,4690 Å (Nb-Clⁱ) sowie 2,217 und 2,218 Å (Nb-N) im Bereich der entsprechenden Bindungslängen anderer Isothiocyanat-substituierter Clusterkomplexe mit 16 Cluster-basierten Elektronen (Tabelle 3.14).^[93,94] Die mittleren Nb-Nb-, Nb-Clⁱ- und Nb-N-Bindungslängen der Isocyanat-substituierten Verbindung **16** liegen im Rahmen der Standardabweichung ebenfalls im Bereich der entsprechenden Bindungslängen der Isothiocyanat-substituierten Verbindungen. Lediglich die Nb-N-Bindung ist um ~0,02 Å kürzer als in den Isothiocyanatokomplexen. Verglichen mit dem Niobclusterhalogenid K₄[Nb₆Cl₁₈]^[36] ist der Metallkäfig der Titelverbindungen mit um ~0,02 Å längeren Nb-Nb-Bindungen leicht aufgeweitet, was auf einen Effekt zurückzuführen ist, der von H. Imoto et al.^[76] als „terminal ligand effect“ bezeichnet wird.

Ein Einfluss der Kationen A ($A = \text{Ph}_4\text{P}$ (**13**), ${}^n\text{Bu}_3\text{BnN}$ (**14**), Na_2 ([18]Krone-6) (**15**)) auf die Nb-Nb-, die Nb-Clⁱ- bzw. die Nb-N-Bindungslängen wird nicht beobachtet.

Tabelle 3.14: Mittlere Nb-Nb-, Nb-Clⁱ- und Nb-N-Bindungslängen der Titelverbindungen **13-16** sowie bekannter Isothiocyanat-substituierter Niobclusterverbindungen.

Verbindung	$\bar{d}_{\text{Nb-Nb}} / \text{\AA}$	$\bar{d}_{\text{Nb-Cl}^i} / \text{\AA}$	$\bar{d}_{\text{Nb-N}} / \text{\AA}$
13	2,9400	2,4690	2,218
14	2,9366	2,4659	2,217
15	2,9306	2,4654	2,217
$\text{Cs}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ ^[93]	2,930	2,463	2,222
$\text{A}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$) ^[94]	2,930	2,460	2,220
16	2,935	2,464	2,203

Die Mittelwerte der S-C- sowie C-N-Bindungslängen in den Verbindungen **13-15** ($\bar{d}_{\text{S-C}} = 1,625 \text{ \AA}$ und $\bar{d}_{\text{C-N}} = 1,156 \text{ \AA}$) stimmen mit denen anderer Isothiocyanatokomplexe (z.B. $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ^[176] oder $(\text{Hpic})_2[\text{M}(\text{NCS})_4(\text{pic})_2] \cdot 2 \text{ pic}$ $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ^[177]) gut überein. Dabei ist anzumerken, dass die S-C-Bindung etwas kürzer als eine S-C-Einfachbindung ist. Die N-C-Bindung liegt im Bereich einer $\text{N}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung.

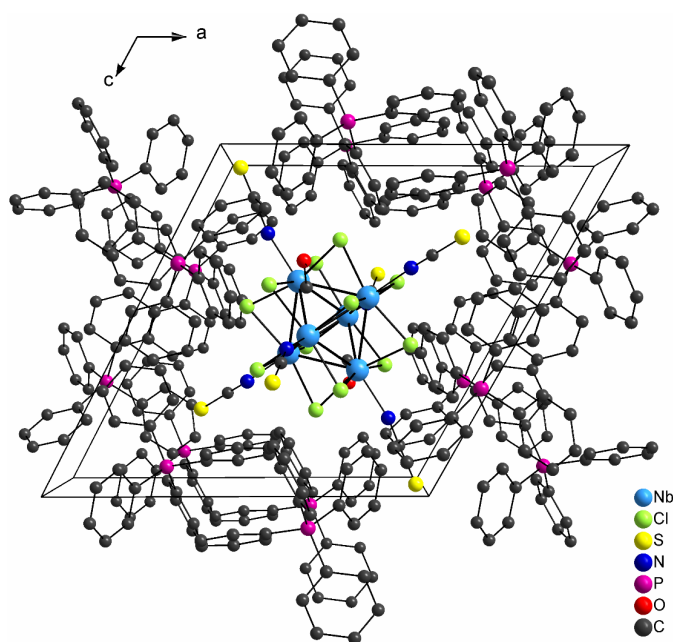


Abbildung 3.26: Packungsbild der Elementarzelle von $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6] \cdot 0,94\text{CH}_3\text{OH}$ (**13**). Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse. Die H-Atome werden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Abbildung 3.26 zeigt das Packungsbild der Elementarzelle der Verbindung **13**. Pro Clusteranion liegen vier raumerfüllende Ph_4P^+ -Ionen vor, die diese vollständig umgeben.

Die allgemeine Besetzung der Atompositionen des kokristallisierten Methanolmoleküls nimmt nach der Verfeinerung der Strukturdaten einen Wert von 0,942(8) an. Pro Formeleinheit enthält das Tetraphenylphosphoniumsalz **13** demnach annähernd 1 kokristallisiertes Methanolmolekül. Verbindung **13** ist das erste bekannte Phosphoniumsalz eines Isothiocyanat-substituierten oktaedrischen Niobclusteranions.

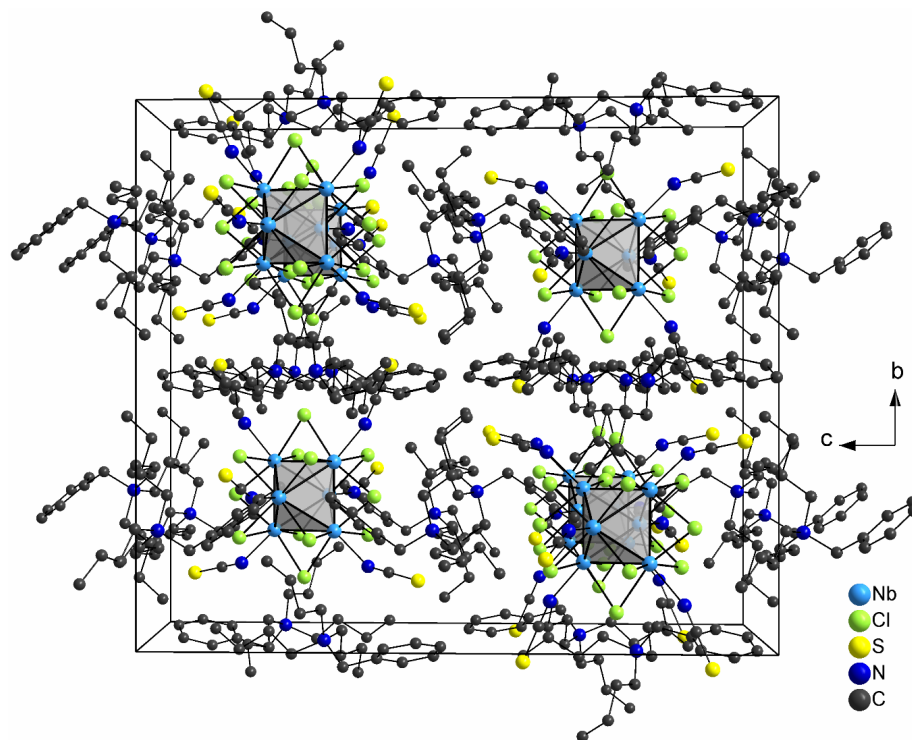


Abbildung 3.27: Packungsbild der Elementarzelle von $(n\text{Bu}_3\text{BnN})_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ (**14**). Blick entlang der kristallographischen a -Achse. Die H-Atome werden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Elementarzelle von **14** enthält insgesamt vier Clusteranionen, die ebenfalls isoliert voneinander und umgeben von raumerfüllenden organischen Kationen vorliegen (siehe Abbildung 3.27). Im Gegensatz zu Verbindung **13** handelt es sich hier um Ammoniumionen. Neben $(\text{NH}_4)_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6] \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ ^[94] ist diese Verbindung das einzige bekannte Ammoniumsalz eines Isothiocyanat-substituierten Nb_6 -Clusteranions.

Die Anordnung der Ionen in der Elementarzelle von $[\text{Na}_2([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{CH}_3\text{OH})_3]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ (**15**) unterscheidet sich stark von der Anordnung der Ionen im Phosphoniumsalz **13** bzw. im Ammoniumsalz **14**. Hier liegen die Clusteranionen nicht vollständig isoliert voneinander, sondern über Na-S-Kontakte verknüpft vor.

Die Clusteranionen in Verbindung **15** sind wie in Abbildung 3.28 rechts dargestellt über $[\text{Na}_2([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{CH}_3\text{OH})_3]^{2+}$ -Einheiten zu Ketten verknüpft, die in Richtung der kristallographischen a -Achse verlaufen. Die Kronenethermoleküle werden zur bes-

seren Übersichtlichkeit als Stäbchenmodell dargestellt. Innerhalb dieser kationischen Einheiten koordinieren zwei Natriumkationen an ein [18]Krone-6 Kronenethermolekül (siehe Abbildung 3.28 links). Dabei befindet sich das Na1-Ion innerhalb der Ebene des Kronenethermoleküls mit Na1-O-Abständen zwischen 2,405(2) und 3,426(1) Å ($\bar{d}_{\text{Na1-O}} = 2,751$ Å). Ober- und unterhalb dieser Ebene koordiniert jeweils ein Methanolmolekül mit Na1-O-Abständen von 2,316(3) und 2,420(2) Å an das Natriumion Na1. Eines dieser beiden CH₃OH-Moleküle ist auf zwei Positionen fehlgeordnet (siehe Abbildung 7.14 C16A-O7A und C16B-O7B). Da diese Fehlordnung keinen signifikanten Einfluss auf die Struktur der Verbindung **15** hat, wird sie an dieser Stelle nicht weiter diskutiert.

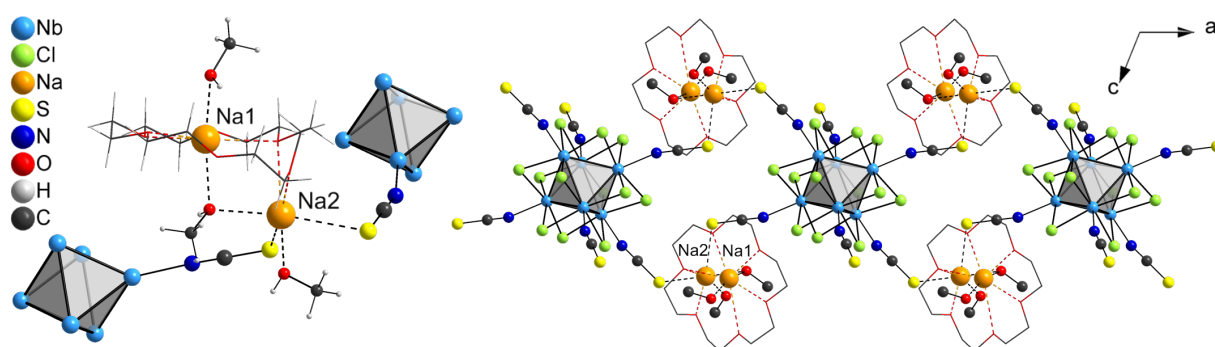


Abbildung 3.28: links: Verknüpfung zweier Nb₆-Oktaeder über eine [Na₂([18]Krone-6)-(CH₃OH)₃]²⁺-Einheit in **15**. Zur besseren Übersichtlichkeit werden die Cl⁻- sowie weitere NCS-Liganden weggelassen. rechts: Ausschnitt aus einer Kette von verknüpften Clusteranionen in **15**. Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse. Die H-Atome werden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Das zweite Natriumion Na2 ist verzerrt oktaedrisch von zwei Schwefelatomen benachbarter Clusteranionen ($d_{\text{Na2-S}} = 2,8868(9)$ und $3,0596(9)$ Å), zwei Sauerstoffatomen von CH₃OH-Molekülen ($d_{\text{Na2-O}} = 2,342(2)$ und $2,471(2)$ Å) und zwei Sauerstoffatomen des Kronenethers ($d_{\text{Na2-O}} = 2,366(2)$ und $2,618(2)$ Å) umgeben. Diese Anordnung ähnelt der Anordnung der Liganden in einem Komplex des Typs Ma₂b₂c₂ (M = Zentralatom; a, b, c = Liganden) mit einer *cis/cis/cis*-Konfiguration.^[129] Die Na2-S-Abstände stimmen gut mit den Na-S-Abständen in NaSCN ($\bar{d}_{\text{Na2-S}} \sim 2,9$ Å) überein.^[178]

Abbildung 3.29 zeigt einen Ausschnitt aus dem Packungsbild der Verbindung **15**. Die oben beschriebenen Ketten aus [Nb₆Cl₁₂(NCS)₆]⁴⁻- und [Na₂([18]Krone-6)(CH₃OH)₃]²⁺-Einheiten sind nebeneinander angeordnet und bilden so Schichten, die parallel zur *ac*-Ebene verlaufen. Diese Schichten weisen eine Stapelung in *b*-Richtung auf, deren Stapelfolge mit A B A B beschrieben werden kann.

Weitere Isothiocyanat-substituierte Niobclusterverbindungen wurden von Martina Hoffmann im Rahmen ihrer Diplomarbeit synthetisiert und charakterisiert.^[179]

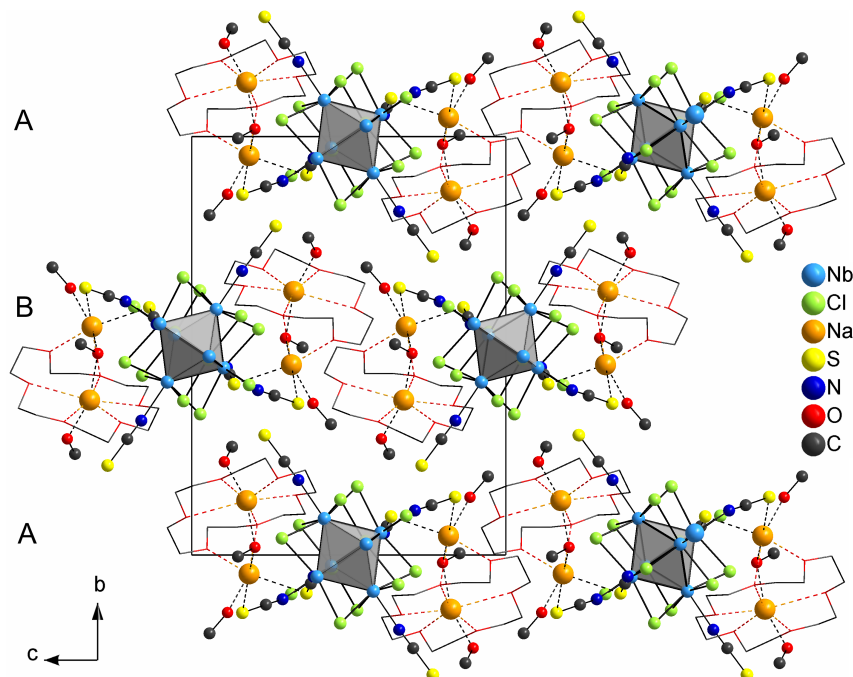


Abbildung 3.29: Ausschnitt aus dem Packungsbild der Verbindung **15** in Blickrichtung der kristallographischen a -Achse. Die H-Atome werden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

In der Isocyanat-substituierten Verbindung **16** liegen die Clusteranionen ebenfalls nicht isoliert vor. Abbildung 3.30 zeigt sowohl die Koordinationsumgebung des Cluster- als auch des K2-Ions.

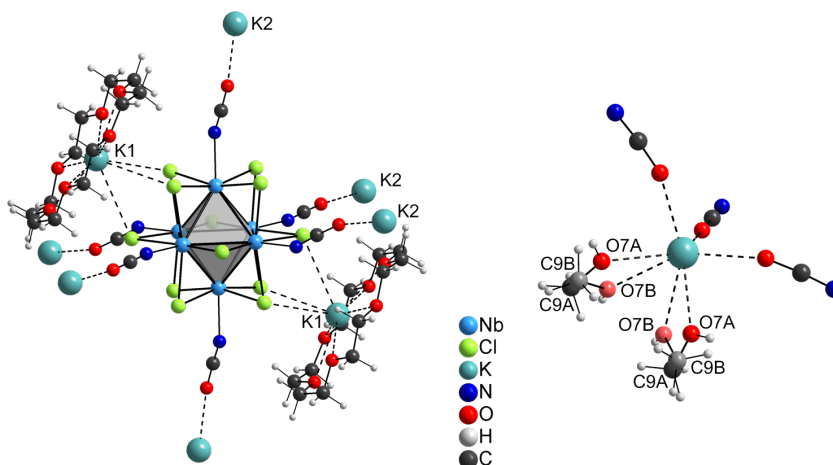


Abbildung 3.30: Koordinationsumgebung des Clusteranions in **16** (links). Koordinationsumgebung des K2-Atoms in **16** (rechts).

Sechs K2-Ionen umgeben das Clusteranion oktaedrisch und binden an die O-Atome der NCO-Liganden. Die Abstände der koordinativen K2-OCN-Bindungen mit 2,600(6) und 2,703(6) Å sind kürzer als die Abstände der K-O-Ionenbindung in reinem KOCN

($d_{K-O} = 2,9432(6) \text{ \AA}$).^[180] Mit den K-N-Abständen in $K_2[(C_2H_5)_4N]_2[Nb_6Cl_{12}(CN)_6]$ ($d_{K-N} = 2,795(3)$ und $2,594(5) \text{ \AA}$) liegen sie jedoch in derselben Größenordnung. In dieser Verbindung sind $[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$ -Einheiten und Dimere aus Kaliumkationen über Cyani-doliganden dreidimensional verknüpft und bilden so ein dem Berliner Blau ähnliches Netzwerk, das zum Ladungsausgleich $[(C_2H_5)_4N]^+$ -Ionen enthält.^[109]

Zusätzlich zu den sechs K2-Ionen koordinieren zwei Kaliumionen K1 an jeweils drei Cl^{\ominus} -Atome, die über den Kanten zweier gegenüberliegender Dreiecksflächen des Nb_6 -Oktaeders angeordnet sind ($\bar{d}_{K1-Cl} = 3,583 \text{ \AA}$). Die Koordinationssphäre des K1-Ions wird durch ein [18]Krone-6 Kronenethermolekül ($\bar{d}_{K1-O} = 2,835 \text{ \AA}$), die des K2-Ions durch zwei Methanolmoleküle ($\bar{d}_{K2-O} = 2,747 \text{ \AA}$) aufgefüllt. Die beiden Methanolmoleküle sind jeweils auf zwei Positionen fehlgeordnet (Abbildung 3.30 rechts). Da diese Fehlordnung keinen signifikanten Einfluss auf die Struktur der Verbindung **16** hat, wird sie an dieser Stelle nicht weiter diskutiert.

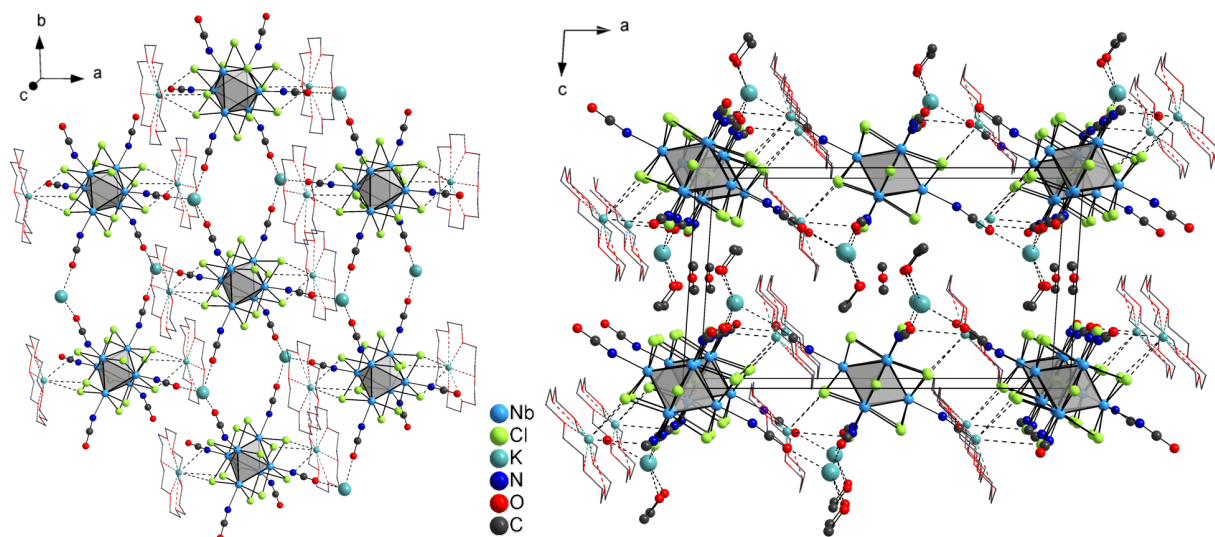


Abbildung 3.31: Verknüpfung der Clusteranionen über $[K(CH_3OH)_2]^+$ -Einheiten in **16** (links). Elementarzelle von **16** in Blickrichtung der kristallographischen b -Achse (rechts). Die H-Atome werden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Die Kronenethermoleküle sind als Stäbchenmodell dargestellt.

Die Clusteranionen in **16** sind über die $[K(CH_3OH)_2]^+$ -Einheiten wie in Abbildung 3.31 gezeigt zu Schichten verknüpft. Zur übersichtlicheren Darstellung des Aufbaus der einzelnen Schichten werden die CH_3OH -Moleküle in den $[K(CH_3OH)_2]^+$ -Einheiten nicht abgebildet. Den Aufbau der Schichten kann man sich aus der Natriumchloridstruktur abgeleitet vorstellen. Die Niobclusteranionen sind genauso wie die Chloridionen in NaCl oktaedrisch von Kationen umgeben. Im Gegensatz zu den Natriumionen in NaCl sind die Kaliumionen in **16** nicht oktaedrisch sondern nur trigonal-pyramidal von

OCN-Liganden mit zwei O-K2-O-Winkeln von $85,737(1)^\circ$ und einem O-K2-O-Winkel von $118,118(1)^\circ$ koordiniert. Somit wird die Vernetzung in der dritten Raumrichtungen unterbrochen. Die $[K1([18]Krone-6)]^+$ -Einheiten ragen jeweils in die tetraedrischen Räume, die durch die K2-Ionen, die zwischen drei benachbarten Clusteranionen angeordnet sind, aufgespannt werden.

Auf der rechten Seite der Abbildung 3.31 ist die C-flächenzentrierte monokline Elementarzelle dargestellt. Die Schichten aus $[K(CH_3OH)_2]^{+-}$, $[K([18]Krone-6)]^+$ -Einheiten und Clusteranionen parallel zur *ab*-Ebene sind in Richtung der kristallographischen *c*-Achse gestapelt. Zwischen den Methanolmolekülen benachbarter Schichten, die an das K2-Ion koordinieren, befinden sich pro Formeleinheit zwei weitere cokristallisierte Methanolmoleküle, deren CH_3 -Gruppen auf zwei Positionen fehlgeordnet vorliegen. Niobclusterverbindungen mit ambidenten Liganden sind als Building Blocks für die Synthese von Verbindungen mit über Übergangsmetallkationen verknüpften Clustereinheiten von großem Interesse. Besonders Niobclusterverbindungen mit Cyanidoliganden auf den äußeren Ligandenpositionen werden vielfach für die Synthese von Koordinationspolymeren eingesetzt.^[97-109] Eine ähnliche Anwendung wäre aufgrund ihrer ausgezeichneten Löslichkeit in polaren organischen Lösungsmitteln (z.B. CH_3CN) auch für die Isothiocyanat-haltigen Spezies denkbar. Weiterhin können diese Verbindungen zur Modifizierung von Metalloberflächen eingesetzt werden. PROKOPUK und SHRIVER gelang beispielsweise die Adsorption von $(Bu_4N)_4[Nb_6Cl_{12}(NCS)_6]$ an Gold- und Silberoberflächen.^[123]

3.3.2 Die Struktur von $[K(CH_3OH)]_4[Nb_6Cl_{12}F_6] \cdot 2 CH_3OH$ (17)

Die Titelverbindung $[K(CH_3OH)]_4[Nb_6Cl_{12}F_6] \cdot 2 CH_3OH$ (17) wird aus einer Lösung von $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ in Methanol durch Zugabe von Kaliumfluorid erhalten. Es wird angenommen, dass der Ligandenaustausch genauso verläuft, wie er für Verbindung 13-16 diskutiert wird (siehe Kapitel 3.3.1).

Verbindung 17 kristallisiert in Form großer, schwarzer (beim Zerreiben dunkelgrüner) Einkristalle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterparametern $a = 9,0835(3)$, $b = 10,7725(3)$, $c = 10,0356(3)$ Å, $\alpha = 77,346(1)$, $\beta = 77,299(1)$ und $\gamma = 74,746(2)^\circ$. Es befindet sich $Z = 1$ Formeleinheit in der Elementarzelle ($V = 910,56(5)$ Å³).

Neben den zentrosymmetrischen $[Nb_6Cl_{12}F_6]^4-$ -Ionen (Abbildung 3.32) enthält Verbindung 17 K^+ -Ionen und CH_3OH -Moleküle. Tabelle 3.15 beinhaltet ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel. Wie bei den in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Verbindungen 13-16 beträgt die Zahl der Cluster-basierten Elektronen 16. Die äußeren Ligandenpositionen des $[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$ -Clusterkerns sind mit Fluoridoliganden besetzt.

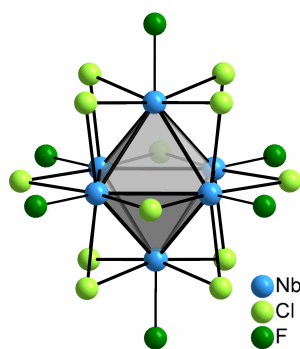


Abbildung 3.32: Struktur des Clusteranions $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{F}_6]^{4-}$ in **17**.

Tabelle 3.15: Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung **17**.

Atome	$d / \text{\AA}$	$\bar{d} / \text{\AA}$
Nb-Nb	2,9299(3)-2,9443(3)	2,9345
Nb-Cl ⁱ	2,4659(6)-2,4965(6)	2,4834
Nb-F	2,085(2)-2,117(2)	2,097
F-K	2,544(2)-2,638(2)	2,591
Atome	$\sphericalangle / ^\circ$	$\bar{\sphericalangle} / ^\circ$
Nb-Nb-Nb	59,792(6)-60,277(7)	
	89,942(8)-90,182(8)	

Neben $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{F}_6]$,^[87] das bisher lediglich durch eine Elementaranalyse charakterisiert wurde, ist Verbindung **17** die erste wasserfreie Niobclusterverbindung mit einem $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{F}_6]^{4-}$ -Ion. Zwar sind entsprechende wasserhaltige Verbindungen im Arbeitskreis KÖCKERLING bekannt,^[181] jedoch ist deren Strukturaufklärung aufgrund der Anwesenheit von Wasser problematisch. Sowohl die röntgenographische Unterscheidung von Fluorido- und Hydroxidoliganden, die in wässriger Lösung konkurrierend die Expositionen des Clusterkerns besetzen können, als auch die Bestimmung der Anzahl protonierter Gegenionen (z.B. H_3O^+) ist schwierig.

Ionenchromatographische Messungen gaben Aufschluss über die Anzahl der Fluoridoliganden pro Clusteranion, wodurch die Anwesenheit von Hydroxidoliganden auf den Expositionen des Clusterkerns ausgeschlossen werden konnte.^[2] Durch elektrochemische Messungen in wässrigem Milieu konnte A. BERNSDORF^[182] zeigen, dass die Oxidation von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{F}_6]^{4-}$ -Ionen irreversibel verläuft und zweifach bzw. dreifach negativ geladene Clusterionen dieser Art, wie sie von J. SCHWIERTZ^[181] postuliert werden („ $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{F}_6] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ “ und „ $(\text{NH}_4)_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{F}_6] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ “), nicht stabil sind. Somit bietet sich ein Vergleich der Nb-Nb-, Nb-Clⁱ- und Nb-F^a-Abstände der wasserhaltigen Beispiele mit denen der Titelverbindung **17** an (siehe Tabelle 3.16), da sie alle das $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{F}_6]^{4-}$ -Ion in der gleichen Oxidationsstufe enthalten.

Die Nb-Nb-Abstände in **17** sind geringfügig länger als die der wasserhaltigen Verbindungen. Sie liegen jedoch im Bereich des Nb-Nb-Abstandes, der für Clusterverbindungen mit $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ -Kern angegeben wird (z.B. $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ ^[36] ($d_{\text{Nb-Nb}} = 2,92 \text{\AA}$). Auch die Nb-Clⁱ-Abstände sind in **17** etwas länger als in den wasserhaltigen Verbindungen. Sie stimmen aber sehr gut mit denen in $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ ^[36] ($d_{\text{Nb-Cl}} = 2,48 \text{\AA}$) überein. Verglichen mit den wasserhaltigen Verbindungen sind die Nb-F^a-Abstände dagegen in **17** leicht verkürzt.

Tabelle 3.16: Mittlere Nb-Nb-, Nb-Clⁱ- und Nb-F^a-Bindungslängen der Titelverbindung **17** sowie wasserhaltiger Niobclusterverbindungen mit [Nb₆Cl₁₂F₆]⁴⁻-Ion.

Verbindung	$\bar{d}_{\text{Nb-Nb}} / \text{Å}$	$\bar{d}_{\text{Nb-Cl}^i} / \text{Å}$	$\bar{d}_{\text{Nb-F}^a} / \text{Å}$
17	2,9345	2,4834	2,097
(H ₃ O) ₄ [Nb ₆ Cl ₁₂ F ₆] · 6 H ₂ O ^[182]	2,9155	2,465	2,20
[N(C ₂ H ₅) ₄](H ₃ O) ₃ [Nb ₆ Cl ₁₂ F ₆] · 11 H ₂ O ^[182]	2,9069	2,462	2,172
„(H ₃ O) ₂ [Nb ₆ Cl ₁₂ F ₆] · 8 H ₂ O“ ^[181]	2,9122	2,462	2,1910
„(NH ₄) ₂ [Nb ₆ Cl ₁₂ F ₆] · 8 H ₂ O“ ^[181]	2,9089(3)	2,4640(3)	2,1342(3)

Da sich die Titelverbindung lediglich durch die Art des Kations sowie des kokristallisierten Lösungsmittels von den wasserhaltigen Derivaten unterscheidet, lässt sich vermuten, dass die Abweichungen der Bindungslängen auf Kationeneffekten beruhen. Der Einfluss des Kations auf die Bindungslängen in oktaedrischen Niobclusteranionen wurde bereits durch KOKNAT et al. beobachtet.^[63]

Der Titelverbindung sehr ähnliche Nb-F^a-Abstände werden in festkörperchemisch synthetisierten Niobclusterfluoriden gefunden. So beträgt der mittlere Nb-F^a-Abstand in Na₂[NbF₆][Nb₆Br₄F₁₁] 2,08 Å,^[183] in Cs₂[Nb₆Br₅F₁₂] 2,17 Å,^[184] in [Nb₆F₁₅] 2,11 Å^[39] und in Na_xNb₇F_{21-y}Cl_y (x ~ 2, y ~ 8) 2,098 Å.^[185] In diesen Verbindungen haben die äußeren Fluoridoliganden jedoch stets verbrückenden Charakter, da die Clustereinheiten unter Ausbildung von Nb-F^{a-a}-Nb-Brücken miteinander verknüpft sind. Das bedeutet, dass ein äußerer Fluoridoligand stets an zwei Clusterkerne koordiniert. Ferner verfügen diese Verbindungen nicht über reine [Nb₆Cl₁₂]²⁺-Clusterkerne, sondern über Clusterkerne mit gemischten inneren Halogenidoliganden. Die Nb-Nb- und Nb-Xⁱ-Abstände (Xⁱ = innerer Halogenidoligand) sind deshalb nicht vergleichbar.

In der näheren Umgebung eines Clusteranions befinden sich zehn Kaliumionen, die jeweils an die äußeren Fluoridoliganden koordinieren (Abbildung 3.33 links). Die Abstände der koordinativen K-F-Bindungen variieren zwischen 2,544(2) und 2,638(2) Å und sind damit im Mittel kürzer als der K-F-Abstand der Ionenbindung in reinem Kaliumfluorid ($d_{\text{K-F}} = 2,684 \text{ Å}$ ^[186], $d_{\text{K-F}} = 2,672 \text{ Å}$ ^[187]). Während an die Fluoratome F1 und F2 jeweils zwei Kaliumionen koordinieren, bindet an das Fluoratom F3 nur ein Kaliumion. Dadurch kommt es zu der in Abbildung 3.33 rechts dargestellten Verknüpfung der Clusteranionen über die Kaliumkationen, die sich in alle drei Raumrichtungen fortsetzt. Die Koordinationssphäre der Kaliumionen wird zusätzlich durch Methanolköle aufgefüllt. Jedes Methanolköle koordiniert mit seinem O-Atom an je zwei Kaliumionen ($\bar{d}_{\text{K-O}} = 2,79 \text{ Å}$). Der mittlere K-O-Abstand stimmt gut mit dem für Verbindung **16** bestimmten ($\bar{d}_{\text{K-O}} = 2,747 \text{ Å}$; siehe Kapitel 3.3.1) überein. Der Abstand zwischen zwei

benachbarten Kaliumionen beträgt im Mittel $3,9399 \text{ \AA}$, was darauf hinweist, dass keine signifikante Wechselwirkung zwischen diesen beiden Metallionen vorliegt.

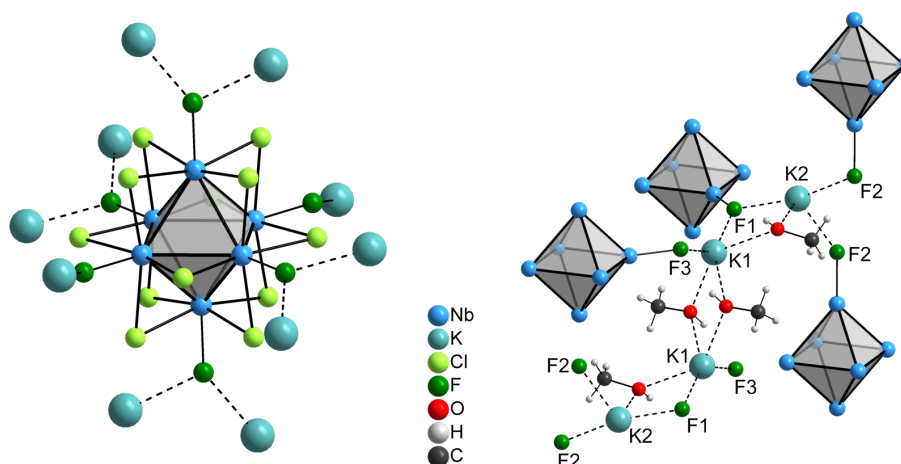


Abbildung 3.33: Koordinationssphäre des Clusteranions $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{F}_6]^{4-}$ (links) sowie der beiden Kaliumionen K1 und K2 in **17** (rechts). Die inneren Chlorido- sowie zusätzliche Fluoridoliganden werden rechts zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

In Abbildung 3.34 ist das Packungsbild von **17** dargestellt. Über F1-K1-F3-Brücken ($\angle_{\text{F1-K1-F3}}$: $137.568(1)^\circ$) sind die Clustereinheiten in Richtung der kristallographischen *c*-Achse zu Ketten verknüpft, die untereinander über die F2 Liganden und jeweils zwei K2 Kaliumionen verbrückt sind. So entsteht ein regelmäßiges Netzwerk aus über Kaliumionen verbrückten $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{F}_6]^{4-}$ -Clusteranionen mit vier koordinativ gebundenen und zwei cokrystallisierten Methanolmolekülen pro Formeleinheit.

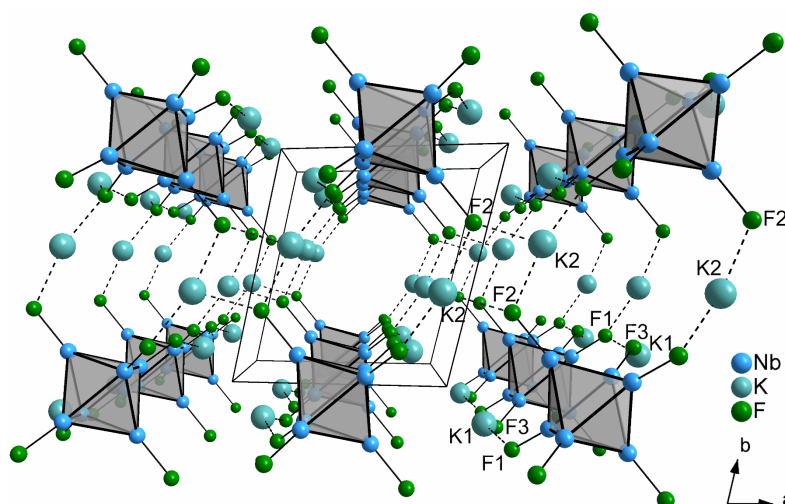


Abbildung 3.34: Packungsbild der Verbindung **17**. Blick entlang der kristallographischen *c*-Achse. Die Cl-Atome und CH_3OH -Moleküle werden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

3.3.3 Die Struktur von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{16}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_9)_2] \cdot 4 \text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8$ (**18**)

Die bisher vorgestellten neuen Clusterkomplexe **1-11** und **13-17** lassen sich als Koordinationsverbindungen des Typs ML_6 auffassen. Anstelle eines Übergangmetallzentralatoms M liegt in ihnen ein $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{n+}$ -Clusterkern ($n = 2, 3, 4$) vor, der ebenfalls von sechs Liganden L umgeben ist. Das in der Koordinationschemie bekannte Konzept der Verknüpfung von Übergangmetallionen durch bi- oder multifunktionelle organische Liganden zu Koordinationspolymeren^[188] kann ebenfalls auf sechskernige Übergangmetallcluster übertragen werden.^[189] So lässt sich z.B. aus $\text{cis}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_4(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$ die 4,4'-Bipyridin-substituierte Verbindung $\text{cis}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_4(4,4'\text{-bipy})_2](\text{SbF}_6)_2$ darstellen. Die Umsetzung dieser Verbindung mit $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ führt zu der Rheniumclusterverbindung $[(\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_4(4,4'\text{-bipy})_2)_2(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2)](\text{SbF}_6)_4 \cdot 21 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \cdot 21 \text{CH}_2\text{Cl}_2$, in der die Clustereinheiten über 4,4'-Bipyridinliganden und Cadmiumkationen verbrückt sind.^[189]

Die Reaktion von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{Cl}_2] \cdot 6 \text{CH}_3\text{OH}$ (**12**) in einer 4,4'-Bipyridinschmelze liefert die dem $\text{cis}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_4(4,4'\text{-bipy})_2](\text{SbF}_6)_2$ ähnliche Nioblusterverbindung $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{16}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_9)_2] \cdot 4 \text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8$ (**18**), die zwei protonierte 4,4'-Bipyridinmoleküle auf den Exopositionen des Clusters enthält. Der Aufbau einer Netzwerkstruktur gelang bisher jedoch nicht.

Die Titelverbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterparametern $a = 9,6409(5) \text{ \AA}$, $b = 14,6361(8) \text{ \AA}$, $c = 14,9147(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 61,131(2)^\circ$, $\beta = 77,055(2)^\circ$ und $\gamma = 79,275(2)^\circ$. Es liegt $Z = 1$ Formeleinheit in der Elementarzelle ($V = 1788,7(2) \text{ \AA}^3$) vor.

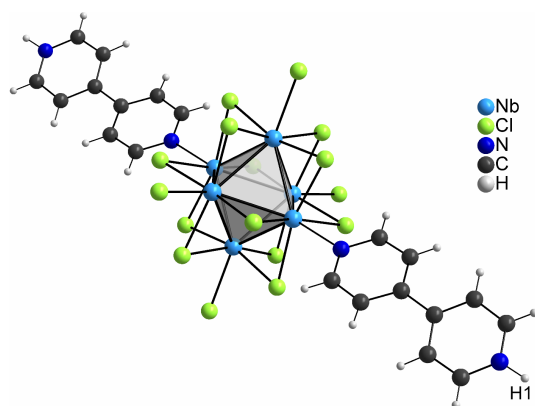


Abbildung 3.35: Struktur der Clustereinheit $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{16}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_9)_2]$ in **18**.

Tabelle 3.17: Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung **18**.

Atome	$d / \text{ \AA}$	$\bar{d} / \text{ \AA}$
Nb-Nb	2,9240(2)-2,9662(2)	2,9369
Nb-Cl ⁱ	2,4482(3)-2,4705(3)	2,4611
Nb-Cl ^a	2,5499(3); 2,5577(2)	2,5538
Nb-N	2,3625(8)	-
Atome	$\sphericalangle / ^\circ$	$\bar{\sphericalangle} / ^\circ$
Nb-Nb-Nb	59,400(4)-60,869(3)	
	88,910(4)-91,090(4)	

Verbindung **18** enthält eine $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{16}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_9)_2]$ -Einheit (Abbildung 3.35) sowie vier kokristallisierte 4,4'-Bipyridinmoleküle pro Formeleinheit. Tabelle 3.17 beinhaltet aus-

gewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel. Vier der sechs äußeren Ligandenpositionen sind durch Chloridoliganden besetzt. Auf den anderen beiden Exopositionen befinden sich über das N-Atom gebundene 4,4'-Bipyridinmoleküle. Das zweite N-Atom dieser bifunktionellen Liganden ist protoniert. Die Position des H-Atoms H1 konnte aus der Differenzelektronendichtekarte entnommen und mit isotropem Temperaturfaktor verfeinert werden.

Wie diese Substitutionsreaktion abläuft, ist bisher unklar. Angenommen wird, dass zwei der vier Methanolliganden der Ausgangsverbindung **12** durch Chloridoliganden ausgetauscht werden, die vermutlich in Form eines Alkalichlorides als Verunreinigung in der Ausgangsverbindung vorliegen. Die Abtrennung des bei der Synthese der Methanol-substituierten Verbindung **12** anfallenden Alkalichlorides ist schwierig und gelingt nicht vollständig. Die anderen beiden Exopositionen werden durch 4,4'-Bipyridinmoleküle besetzt. Ob diese bereits vor oder erst nach dem Substitutionsschritt im Sinne einer Säure-Base-Reaktion (CH_3OH fungiert als Säure, 4,4'-Bipyridin als Base) protoniert werden, ist nicht bekannt. Aufgrund der Protonierung der 4,4'-Bipyridinliganden ist die Ausbildung einer Netzwerkstruktur von über 4,4'-Bipyridinliganden verbrückten Clustereinheiten gehindert. Um dies dennoch zu erreichen, werden weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen folgen (siehe Ausblick). Elektronenpopulationsanalysen sollen Aufschluss über die Elektronendichteverteilung in dieser Clusterspezies geben, um gezielte Syntheseveruche anzuschließen. Beispielsweise könnte die Anwendung einer Ausgangsverbindung, die leicht substituierbare aprotische Liganden trägt und keine Chloridquelle beinhaltet, zum Ziel führen.

Aufgrund des mittleren Nb-Nb-Abstandes von 2,9369 Å, der den für die Pyridin- bzw. Isochinolin-substituierten Derivate **9**, **10** und **11** bestimmten Nb-Nb-Abständen ähnelt ($\bar{d}_{\text{Nb-Nb}} = 2,9271$ Å in **9**, $\bar{d}_{\text{Nb-Nb}} = 2,9339$ Å in **10**, $\bar{d}_{\text{Nb-Nb}} = 2,927$ Å in **11**), ist anzunehmen, dass auch hier eine Clusterverbindung mit einem $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ -Clusterkern vorliegt. Die Nb-Nb-Abstände in Clusterverbindungen, deren äußere Ligandenpositionen vollständig durch Cl-Atome besetzt sind, und die ebenfalls einen $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ -Clusterkern enthalten (Tabelle 3.18), liegen zwar in derselben Größenordnung, sind aber geringfügig kürzer als in der Titelverbindung bzw. den Pyridin- bzw. Isochinolin-substituierten Derivaten, was vermutlich auf den von Imoto et al.^[76] eingeführten „terminal ligand effect“ zurückzuführen ist (siehe dazu Kapitel 3.1.4).

Da der $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ -Clusterkern in **18** vier Chlorido- und zwei protonierte 4,4'-Bipyridinliganden trägt, ist die $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{16}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H})_2]$ -Einheit insgesamt ungeladen. Trotz der Besetzung der Exopositionen mit unterschiedlichen Liganden liegt in der Titelverbindung ein annähernd ideales Nb_6 -Oktaeder vor.

3. Ergebnisse und Diskussion

Um die Nb-Clⁱ-, die Nb-Cl^a- sowie die Nb-N-Abstände besser einordnen zu können, bietet sich ein Vergleich mit den entsprechenden Abständen in den Pyridin- und Isochinolin-substituierten Verbindungen **9**, **10** und **11** bzw. mit den entsprechenden Abständen in Clusterverbindungen, die das [Nb₆Cl₁₈]⁴⁻-Ion enthalten, an (siehe Tabelle 3.18). Da die Zahl an Clusterverbindungen mit [Nb₆Cl₁₈]⁴⁻-Ion sehr groß ist, werden an dieser Stelle willkürlich zwei Beispiele für den Vergleich ausgewählt.

Tabelle 3.18: Mittlere Nb-Nb-, Nb-Clⁱ-, Nb-Cl^a und Nb-N-Abstände der Titelverbindung **18**, der Verbindungen **9**, **10** und **11** sowie Clusterverbindungen mit [Nb₆Cl₁₈]⁴⁻-Ion.

Verbindung	$\bar{d}_{\text{Nb-Nb}} / \text{Å}$	$\bar{d}_{\text{Nb-Cl}^i} / \text{Å}$	$\bar{d}_{\text{Nb-Cl}^a} / \text{Å}$	$\bar{d}_{\text{Nb-N}} / \text{Å}$
18	2,9369	2,4611	2,5538	2,3625
9	2,9271	2,463	-	2,367
10	2,9339	2,462	-	2,365
11	2,927	2,4549	-	2,366
K ₄ [Nb ₆ Cl ₁₈] ^[36]	2,92	2,48	2,60	-
KLu[Nb ₆ Cl ₁₈] ^[46]	2,92	2,45	2,65	-

Die Nb-Clⁱ- sowie Nb-Cl^a-Abstände der Titelverbindung liegen in der Größenordnung der entsprechenden Abstände der Vergleichsverbindungen. Ein Effekt der teilweisen bzw. vollständigen Substitution der äußeren Ligandenpositionen durch Pyridin, Isochinolin oder 4,4'-Bipyridin auf diese Bindungslängen ist nicht zu erkennen. Auch der mittlere Nb-N-Abstand liegt mit 2,3625 Å im Bereich der Nb-N-Abstände der zum Vergleich ausgewählten Verbindungen.

Genauso wie die äußeren Liganden in den Pyridin- bzw. Isochinolin-substituierten Verbindungen **9**, **10** und **11** sind die 4,4'-Bipyridinliganden in der Titelverbindung **18** leicht abgewinkelt über der Oktaederspitze gebunden. Der Nb-N...C¹-Winkel beträgt 176,173(3)°. Ferner sind sie so über den Nb₆-Oktaedern angeordnet, dass sich die Wasserstoffatome der zum Stickstoffatom α -ständigen Kohlenstoffatome mittig zwischen zwei benachbarten inneren Chloridoliganden befinden und mit diesen wechselwirken ($\bar{d}_{\text{Cl}\cdots\text{H}} = 2,8155$; $\bar{d}_{\text{Cl}\cdots\text{C}} = 3,2386$ Å). Der mittlere Cl-Nb-N-C-Torsionswinkel beträgt 45,423° und liegt damit in der Größenordnung der Cl-Nb-N-C-Torsionswinkel in **9**, **10** und **11** ($\chi_{\text{Cl-Zr-N-C}}$: zwischen 37,2 und 52,2°) bzw. der entsprechenden Cl-Zr-N-C-Torsionswinkel in ([PyH][Ph₄B])₂ · [(Zr₆B)Cl₁₂Py₆][Ph₄B] ($\chi_{\text{Cl-Zr-N-C}}$: zwischen 35,9 und 44,6°).^[163]

¹C-Atom, dass in γ -Position zum Pyridin-N-Atom steht, das an den Niobcluster koordiniert.

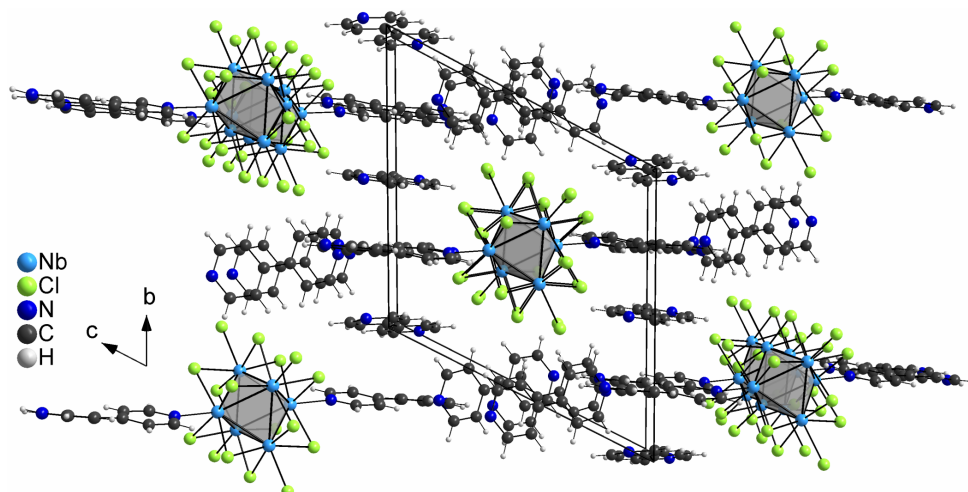


Abbildung 3.36: Packungsbild der Verbindung 18. Blick entlang der kristallographischen a -Achse.

In Abbildung 3.36 ist das Packungsbild der Elementarzelle der Titelverbindung in Blickrichtung der kristallographischen a -Achse dargestellt. Die isolierten $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{16}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H})_2]$ -Clustereinheiten sind so angeordnet, dass ihre protonierten 4,4'-Bipyridinliganden parallel zueinander orientiert sind. Zwischen zwei dieser protonierten 4,4'-Bipyridinliganden befindet sich, ebenfalls in paralleler Orientierung ein kokristallisiertes 4,4'-Bipyridinmolekül. Der kürzeste interplanare Abstand beträgt $\sim 3,6$ Å. Diese Wechselwirkung ist aufgrund von Literaturwerten (struktursignifikante π -Stapel-Wechselwirkungen: interplanare Abstände von $d_{\text{C}\cdots\text{C}} = 3,4\text{--}3,6$ Å^[160–162]) als schwache attraktive π -Stapel-Wechselwirkungen einzuordnen. Darüber hinaus enthält die Titelverbindung pro Formeleinheit zwei weitere zueinander parallel angeordnete 4,4'-Bipyridinmoleküle. Der interplanare Abstand beträgt hier ebenfalls $\sim 3,6$ Å. Die Ringebenen dieser 4,4'-Bipyridinmoleküle sind nahezu senkrecht zu denen angeordnet, die an die Clustermoleküle koordinieren.

3.4 Niob-Methanolat-Cluster

Die weitreichend untersuchten Methoden der Lösungsmittelchemie der Niobcluster, wie zum Beispiel die „Clusterexzision“^[54] ausgehend von Festkörperphasen oder Ligandensubstitutionsreaktionen, führen zu einer Vielzahl verschiedener Clusterverbindungen mit isolierten $[\text{Nb}_6\text{X}_{12}^i\text{L}_6^a]^n$ -Einheiten ($\text{X}^i = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L}^a = \text{z.B. F, CN, NCS, NCO, N}_3, \text{H}_2\text{O, CH}_3\text{OH, Nitril, Pyridin, Isochinolin}$) verschiedener Ladung. Reaktionen, die zur Substitution der äußeren Ligandenpositionen führen, sind gut bekannt. Jedoch ist das Substitutionsverhalten der inneren Liganden von Übergangsmetallclusterverbin-

dungen mit oktaedrischem Metallatomgerüst weitgehend unerforscht. Durch die Substitution der inneren Liganden wären Nb₆-Clusterverbindungen zugänglich, die auf den kantenverbrückenden Positionen Xⁱ Liganden tragen, die sich durch festkörperchemischen Synthesemethoden nicht realisieren lassen. Des Weiteren wäre es möglich bisher unbekannte Verbindungen zu erhalten, die isolierte Clusterionen mit [Nb₆F₁₂ⁱ]- oder [Nb₆O₁₂ⁱ]-Kern enthalten.

Durch die Umsetzung von Chlorid-basierten Niobclustern mit Alkalimethanolen bei erhöhten Temperaturen gelingt der Austausch der inneren als auch der äußeren Chloridliganden gegen Methanolatliganden. Hier werden die ersten Vertreter einer neuen Verbindungsklasse, der reduzierten Niobclustermethanolate, vorgestellt. Die im Folgenden beschriebenen Verbindungen **19-25** enthalten Clustereinheiten mit einem [Nb₆(OCH₃)₁₂]⁴⁺-Kern.

3.4.1 Die Struktur von [K(CH₃OH)₄]₂[Nb₆(OCH₃)₁₈] (**19**) sowie von [Na(CH₃OH)₄]₂[Nb₆Cl(OCH₃)₁₈] (**20**)

Die reduzierten Niobclustermethanolate **19**^[154] und **20** sind in moderaten Ausbeuten durch Umsetzung der Chlorid-basierten Cluster-Precursor A₄[Nb₆Cl₁₈] (A = Na, K) mit Kalium- bzw. Natriummethanolat in geschlossenen Glasampullen bei erhöhter Temperatur zugänglich. Das dafür verwendete Alkalimethanolat wird in situ gemäß der Reaktionsgleichung 3.7 aus einem Alkalicyclopentadienid und Methanol erzeugt.



Innerhalb weniger Tage werden sowohl die äußeren, als auch die inneren Chloridliganden durch Alkoholationen vollständig substituiert (Abbildung 3.37). Gleichzeitig findet eine Oxidation der Clustereinheit statt, wodurch zweifach negativ geladene Clusteranionen mit 14 Cluster-basierten Elektronen entstehen.

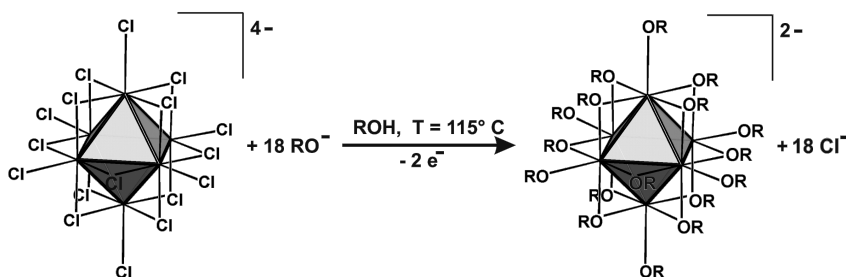


Abbildung 3.37: Reaktionsschema der Umsetzung eines Chlorid-basierten Niobclusters mit Methanolationen zu einem Niob-Methanolat-Cluster (R = CH₃).

Wie die Oxidation abläuft ist bislang unklar. Vermutlich wird sie durch eine Clusterdisproportionierungsreaktion hervorgerufen, wie sie auch in anderen Clustersystemen beobachtet wird.^[7,17,156,190]

Für reduzierte Oxidhalogenidverbindungen des Niobs mit der allgemeinen Formel $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12-m}\text{O}_m]^{4m+}$ findet man ab einem Wert von $m = 2$, dass das Orbital mit a_2u -Symmetrie antibindenden Charakter hat und nicht besetzt ist.^[47,68,191-193] Diese Clustersysteme weisen genauso wie die Titelverbindungen 14 Cluster-basierte Elektronen auf. Die Titelverbindung **19** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) mit den Gitterparametern $a = 26,177(2)$, $b = 12,1643(8)$, $c = 19,151(2)$ Å und $\beta = 117,315(5)^\circ$. In der Elementarzelle ($V = 5418,0(7)$ Å³) sind $Z = 4$ Formeleinheiten enthalten. Die Elementarzelle der kristallchemisch isotypen Verbindung **20** ist mit $V = 5227,5(3)$ Å³ sowie den Gitterparametern $a = 25,4446(9)$, $b = 12,0657(3)$, $c = 18,9913(6)$ Å und $\beta = 116,287(2)^\circ$ etwas kleiner, was aufgrund des Größenunterschieds der beiden Alkalikationen ($r_{\text{Ion}}(\text{Na}) < r_{\text{Ion}}(\text{K})$) zu erwarten ist.

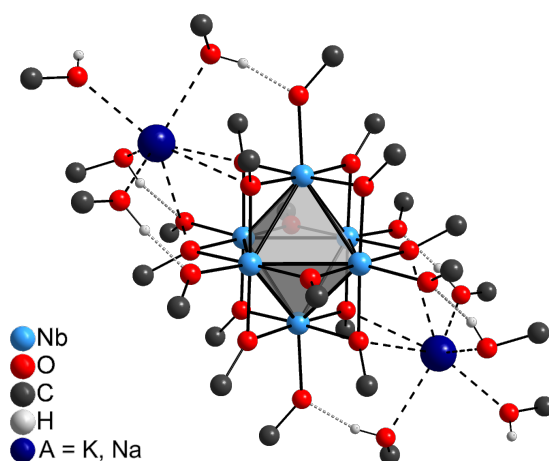


Abbildung 3.38: Struktur des $[\text{A}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{18}]$ -Iontripels mit $\text{A} = \text{K}$ (**19**), Na (**20**). Die Methyl-H-Atome werden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Beide Verbindungen enthalten $[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{18}]^{2-}$ -Clusteranionen, die aus einem nahezu regulären Nb_6 -Oktaeder aufgebaut sind, dessen Kanten von den O-Atomen der Methanolatliganden verbrückt sind. Die Expositionen dieser $[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}]^{4+}$ -Einheiten sind mit sechs weiteren Methanolatliganden besetzt. Jeweils drei O-Atome von inneren Methanolatliganden, die über den Kanten zweier gegenüberliegender Flächen des Nb_6 -Oktaeders angeordnet sind, koordinieren an je ein Kalium- (in **19**) bzw. ein Natriumion (in **20**). Die Alkalikationen befinden sich in beiden Verbindungen auf der selben Lage. Die Koordinationssphäre der Alkalikationen wird durch je vier über ihr Sauerstoffatom koordinierte Methanolkole aufgefñllt. Somit hat jedes Alkalikation

eine Koordinationszahl von 7. Die Positionen der H-Atome der OH-Gruppen der Methanolmoleküle konnten aus der Differenzelektronendichtekarte entnommen und mit isotropem Temperaturfaktor verfeinert werden.

Es resultieren neutrale, zentrosymmetrische $[A(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{18}]$ -Iontripel mit $A = \text{K}$ (**19**), Na (**20**), deren Struktur in Abbildung 3.38 dargestellt ist. In Tabelle 3.19 sind ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel zusammengefasst.

Tabelle 3.19: Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung **19** und **20**.

Atome	Verbindung 19		Verbindung 20	
	$d / \text{Å}$	$\bar{d} / \text{Å}$	$d / \text{Å}$	$\bar{d} / \text{Å}$
Nb-Nb	2,8655(4)-2,8808(4)	2,8734	2,8665(3)-2,8821(4)	2,8742
Nb-O ⁱ	2,068(2)-2,094(2)	2,081	2,071(2)-2,094(2)	2,081
Nb-O ^a	2,136(2)-2,160(2)	2,148	2,136(2)-2,156(2)	2,146
A ² -OCH ₃	2,897(2)-3,030(2)	2,957	2,744(2)-2,963(3)	2,856
A ² -OHCH ₃	2,623(3)-2,736(3)	2,681	2,301(3)-2,504(3)	2,381
O...O	2,5485(2)-2,6142(2)	2,5821	2,5519(1)-2,6272(1)	2,5979
Atome	$\sphericalangle / ^\circ$	$\bar{\sphericalangle} / ^\circ$	$\sphericalangle / ^\circ$	$\bar{\sphericalangle} / ^\circ$
Nb-Nb-Nb	59,791(9)-60,31(1)		59,793(8)-60,285(9)	
	89,97(1)-90,03(1)		89,98(1)-90,03(1)	

Die Strukturparameter der $[\text{Nb}_6\text{O}_{12}^i\text{O}_6^a]$ -Einheiten der beiden Titelverbindungen sind annähernd gleich und werden durch die unterschiedliche Größe der Alkalikationen kaum beeinflusst.

Der mittlere Nb-Nb-Abstand beträgt 2,8734 Å in **19** bzw. 2,8742 Å in **20**. Für die Abstände zwischen den Niobatomen und den kantenverbrückenden Sauerstoffatomen der Methanolatoliganden werden Werte zwischen 2,068(2) und 2,094(2) Å ($\bar{d}_{\text{Nb-O}^i} = 2,081 \text{ Å}$) für **19** und 2,071(2) und 2,094(2) Å ($\bar{d}_{\text{Nb-O}^i} = 2,081 \text{ Å}$) für **20** gefunden. Die Nb-O^a-Abstände betragen im Mittel 2,148 Å (**19**) bzw. 2,146 Å (**20**).

Ähnliche Nb-Nb-, Nb-Oⁱ- und Nb-O^a-Abstände werden auch für reduzierte Oxidoniobate mit diskreten Metallatomoktaedern mit $[\text{Nb}_6\text{O}_{12}^i\text{O}_6^a]$ -Einheiten angegeben (z.B. mit gleicher Zahl an Cluster-basierten Elektronen: $\text{Mg}_3[\text{Nb}_6\text{O}_{11}]$,^[194,195] $\text{Mn}_3[\text{Nb}_6\text{O}_{11}]$ ^[195] und $\text{Na}_2(\text{Sc}_4\text{Nb}_2)[\text{Nb}_6\text{O}_{12}]_3$ ^[196]). So liegen die Nb-Nb-Abstände in diesen Verbindungen in einem Bereich zwischen 2,79 und 2,89 Å, die Nb-Oⁱ-Abstände variieren zwischen 2,02 und 2,13 Å und die Nb-O^a-Abstände zwischen 2,15 und 2,35 Å.^[191]

Die Nb-Nb-Abstände der Titelverbindungen liegen im oberen Bereich der Werte der Oxidoniobate, was auf die geringere Ladungsdichte der Alkoholat-O-Atome im Ver-

²A = K (**19**), Na (**20**)

gleich zu den Oxidionen der Oxidoniobate zurückzuführen ist. Verglichen mit den Nb-Nb-Abständen in Niobclusterchloriden mit $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{4+}$ -Einheit sind die Nb-Nb-Abstände der Titelverbindungen wesentlich kürzer ($\bar{d}_{\text{Nb-Nb}} = 3,02 \text{ \AA}$ in $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{[62]}$). Dieses Verhalten lässt sich auf den Matrix-Effekt^[197] zurückführen. Die Liganden X, die den Niobatomkäfig umgeben, bilden eine Matrix. Aufgrund von Abstoßungskräften zwischen benachbarten Liganden werden die Nb-Nb-Abstände beeinflusst. Die Größe des Nb_6 -Oktaeders und somit der Nb-Nb-Abstände hängen direkt mit der Größe der Matrix zusammen. Die Abstoßung zwischen inneren Chloridoliganden ist größer als zwischen inneren Methanolatoliganden. Somit ist auch die Cl^i -Ligandenmatrix und damit die Nb-Nb-Abstände in den Niobclusterchloriden größer als die OCH_3^i -Ligandenmatrix und die Nb-Nb-Abstände in den Niobclustermethanolaten. Die Nb- X^i -Abstände sind in den Niobclusterchloriden mit $\bar{d}_{\text{Nb-Cl}^i} = 2,42 \text{ \AA}$ (in $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{[62]}$) ebenfalls etwas länger als in den Niobclustermethanolaten mit $\bar{d}_{\text{Nb-O}^i} = 2,081 \text{ \AA}$, was aufgrund der unterschiedlichen Radien der Chloridoliganden und der Sauerstoffatome der Methanolatoliganden zu erwarten ist.

Die bisher bekannten Nb_6 -Halogenidcluster mit Alkoholato- bzw. Alkohololiganden auf den äußeren Positionen verfügen stets über 16 Cluster-basierte Elektronen. Entsprechende oxidierte Vertreter sind nicht bekannt. Somit stellen die Titelverbindungen auch in dieser Hinsicht Unikate dar. Ihre Nb- O^a -Bindungslängen sind deshalb nicht gut mit denen der Nb_6 -Halogenidcluster mit Alkoholato- bzw. Alkohololiganden vergleichbar. Der mittlere Nb- O^a -Abstand beträgt $2,148 \text{ \AA}$ in **19** bzw. $2,146 \text{ \AA}$ in **20**, der in $[\text{Na}(222\text{-crypt})]_2[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_6] \cdot 7 \text{ CH}_3\text{OH}^{[90]}$ dagegen $2,159 \text{ \AA}$. Sind die äußeren Ligandenpositionen durch Alkoholmoleküle besetzt, findet man etwas längere Nb- O^a -Abstände ($d_{\text{Nb-O}^a} = 2,252 \text{ \AA}$ in $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{CH}_3\text{OH})_4] \cdot 6 \text{ CH}_3\text{OH}$ (**12**)^[71] und $d_{\text{Nb-O}^a} = 2,233 \text{ \AA}$ in $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6][\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 3 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 3 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$).^[70]

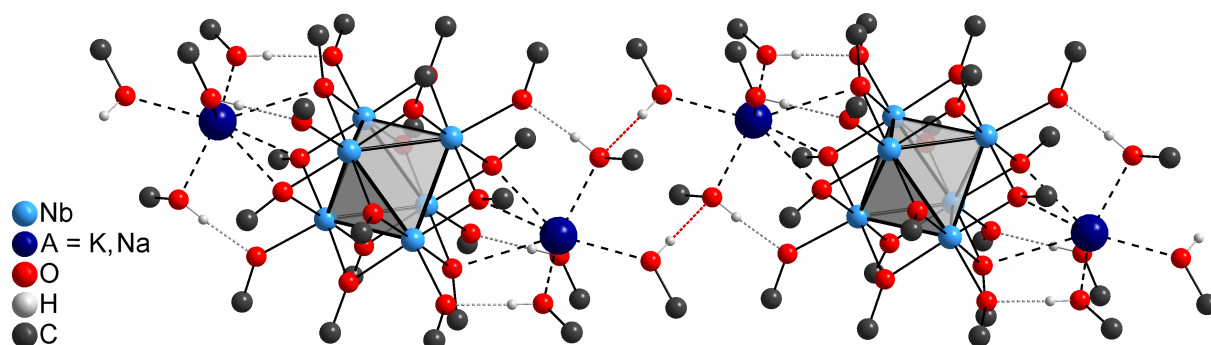


Abbildung 3.39: Ausschnitt aus einer $\{[\text{A}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{18}]\}_n$ -Clusterkette mit $n = 2$ und $\text{A} = \text{K}$ (**19**), Na (**20**). Die Methyl-H-Atome werden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Ionentripel der Titelverbindungen sind wie in Abbildung 3.39 dargestellt zu Clusterketten aufgereiht. Aufgrund des $O \cdots OH$ -Abstandes von 2,7496(1) Å in **19** und von 2,8512(1) Å in **20** lassen sich die als rot gestrichelte Linien eingezeichneten $O \cdots HO$ -Kontakte als schwache intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen einordnen. Weiterhin können die $O \cdots HO$ -Kontakte zwischen den Methanolmolekülen eines Ionentripels, die an die Alkalkationen koordinieren und benachbarten Methanolatoliganden aufgrund ihrer $O \cdots OH$ -Abstände ($\bar{d}_{O \cdots O} = 2,5821$ Å in **19**; $\bar{d}_{O \cdots O} = 2,5979$ Å in **20**) als intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen interpretiert werden.

Abbildung 3.40 zeigt das Packungsbild der kristallchemisch isotypen Titelverbindungen in Blickrichtung entlang der Gittergeraden [101]. Die oben beschriebene Verknüpfung der einzelnen Ionentripel über schwache Wasserstoffbrückenbindungen erfolgt in zwei Raumrichtungen. So liegen Clusterketten (farbig dargestellt), die in Richtung der [110]-Gittergeraden verknüpft sind, parallel nebeneinander vor. Darunter befindet sich eine Schicht aus ebenfalls parallel verlaufenden Clusterketten (grau dargestellt), die jedoch in Richtung der $[1\bar{1}0]$ -Gittergeraden verknüpft sind. Diese Schichtfolge setzt sich periodisch in Richtung der [101]-Gittergeraden fort.

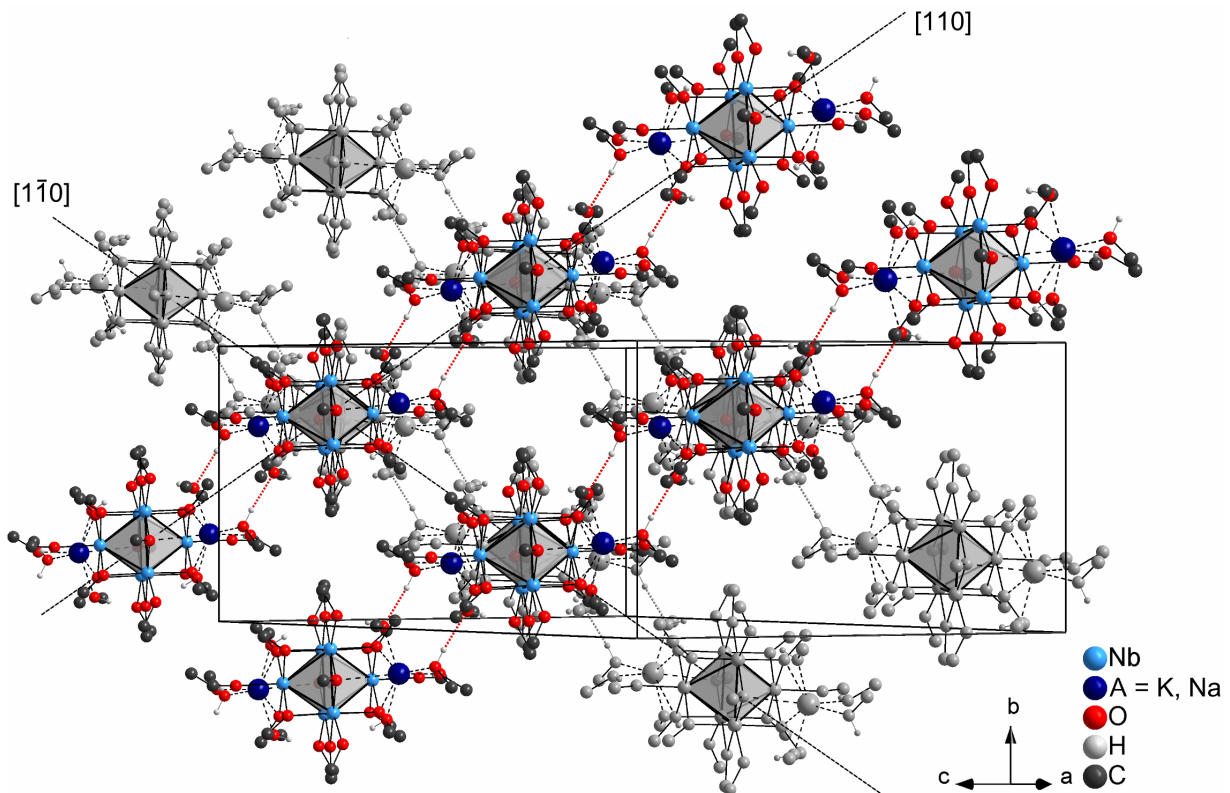


Abbildung 3.40: Packungsbild der Titelverbindungen $[A(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{18}]$ mit $A = \text{K}$ (**19**), Na (**20**). Blickrichtung entlang der [101]-Gittergeraden. Die Methyl-H-Atome werden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Die hier vorgestellten Verbindungen sind die ersten Vertreter der neuen Verbindungsklasse der reduzierten Niobclusteralkoholate. Sie lassen sich auf lösungsmittelchemischem Weg durch vollständige Ligandensubstitution aus Niobclusterchloriden darstellen. Bisher gibt es nur wenige Beispiele für einen vollständigen Ligandenaustausch an Metallclustern früher Übergangsmetalle. Beispielsweise gelingt ein vollständiger Austausch der Bromidoliganden der Zirkoniumclusterverbindung $[(Zr_6Fe)Br_{14}]$ gegen Chloridoliganden in einer $EMImCl/AlCl_3$ -Schmelze. Das Zirkoniumclusterchlorid $(EMIm)_4[(Zr_6Fe)Cl_{18}]$ wird so erhalten.^[54] Ein umgekehrter Ligandenaustausch gelang 2007 im Arbeitskreis KÖCKERLING. Durch Umsetzung von $Na_4[(Zr_6Be)Cl_{16}]$ bzw. $K[(Zr_6Fe)Cl_{15}]$ in einem $EMImBr/AlBr_3$ -Gemisch konnten die Verbindungen $(EMIm)_4[(Zr_6Be)Br_{18}]$ und $(EMIm)_4[(Zr_6Fe)Br_{18}]$ erhalten werden.^[190]

Der einzige bislang bekannten Vertreter reduzierter Metallalkoholate mit M_6 -Einheit findet sich unter den Molybdänclusterverbindungen des Typs $[Mo_6X_8^i]$ (X^i = innerer flächenverbrückender Ligand). Bereits 1968 wurden von NANNELLI et al. die ersten Molybdänclusteralkoholate $Na_2[Mo_6(OR)_8^i(OR)_6^a]$ ($R = CH_3, C_2H_5$) beschrieben.^[110] Durch die Einkristallröntgenstrukturanalyse von $Na_2[Mo_6(OCH_3)_8^i(OCH_3)_6^a] \cdot 10 MeOH$ konnte dieses Ergebnis später durch CHISHOLM et al. bestätigt werden.^[111]

3.4.2 Die Struktur von $[K(CH_3OH)_4]_2[Nb_6Cl_x(OCH_3)_{18-x}]$ ($x = 3,97$ (**21**); **3,29** (**22**)) sowie von $[Na(CH_3OH)_4]_2[Nb_6Cl_{1,43}(OCH_3)_{16,57}]$ (**23**)

Während der Synthese der Niobclustermethanolate **19** und **20** bilden sich bereits bei der Reaktionstemperatur von ~ 115 °C schwarze, beim Zerreiben rotbraune Kristalle in geringer Ausbeute. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse ergibt, dass es sich bei den Titelverbindungen **21**, **22** und **23** ebenfalls um Niobclustermethanolate handelt.

Genauso wie in Verbindung **19** bzw. **20** liegen in den Titelverbindungen zweifach negativ geladene Niobclusteranionen mit einem oktaedrischen Metallatomgerüst vor. Im Unterschied zu **19** bzw. **20** weisen die Titelverbindungen jedoch eine Cl/OCH_3 -Mischbesetzung auf vier inneren Ligandenpositionen auf. Nach der isotropen Verfeinerung der inneren Chloridoliganden zeigen Restelektronendichten, dass die kantenverbrückten Chlorlagen partiell mit Methanolationen besetzt sind. Bei der Verfeinerung wird jeweils die Summe der Besetzungsfaktoren auf jeder gemischt besetzten Position auf den Wert der vollen Besetzung fixiert. Das Cl/OCH_3 -Besetzungsverhältnis schwankt für die einzelnen Positionen relativ stark. Folgende Besetzungsfaktoren werden für die Chloridoliganden bestimmt. **21**: Cl1: 0,81822; Cl3: 0,16534; **22**: Cl1: 0,42410; Cl3: 0,22938; **23**: Cl1: 0,38501; Cl2 0,32878.

Zusätzlich sind in den Verbindungen $[K(CH_3OH)_4]_2[Nb_6Cl_x(OCH_3)_{18-x}]$ ($x = 3,97$ (**21**);

3,29 (**22**)) zwei innere Ligandenpositionen vollständig durch einen Chloridoliganden besetzt. Auf den restlichen X^i -Positionen sowie den sechs terminalen Ligandenpositionen befinden sich Methanolatoliganden. Die zweifach negative Ladung dieser Clusterionen wird durch zwei Alkalkationen (K^+ in **21** und **22**, Na^+ in **23**) kompensiert, die über je drei Sauerstoffatome von inneren Methanolatoliganden koordinieren, die über den Kanten zweier gegenüberliegender Flächen des Nb_6 -Oktaeders angeordnet sind. Dabei treten K-O-Abstände von 2,991(2)-3,105(2) Å in **21** und 3,023(2)-3,076(3) Å in **22** auf, die im Mittel um $\sim 0,1$ Å länger sind als in der Chlorid-freien Verbindung **19**. Gleiches Verhalten zeigen auch die entsprechenden Na-O-Abstände in der Titelverbindung **23** mit Werten zwischen 2,909(3)-3,1098(1) Å, die im Mittel um $\sim 0,15$ Å länger sind als in der Chlorid-freien Verbindung **20**. Es handelt sich hierbei um koordinative Bindungen, die wesentlich länger sind als entsprechende ionische Bindungen in reinem $KOCH_3$ ($d_{K-O} = 2,73$ Å)^[198] bzw. reinem $NaOCH_3$ ^[199] ($d_{K-O} = 2,32$ Å). Die Koordinationssphäre der Alkalkationen wird durch je vier über ihr Sauerstoffatom koordinierte Methanolmoleküle aufgefüllt, wodurch eine Koordinationszahl von 7 erreicht wird. Die Positionen einiger H-Atome der OH-Gruppen der Methanolmoleküle konnten aus der Differenzelektrodenkarte entnommen und mit isotropem Temperaturfaktor verfeinert werden. Dabei handelt es sich in Verbindung **22** um die Atome H1 und H2 sowie in Verbindung **23** um die Atome H1, H2, H3 und H4.

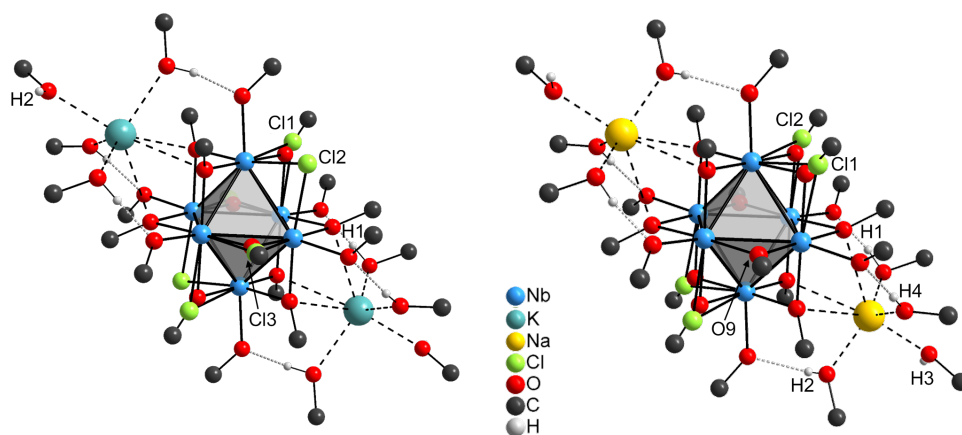


Abbildung 3.41: Struktur der $[K(CH_3OH)_4]_2[Nb_6Cl_x(OCH_3)_{18-x}]$ -Iontripel ($x = 3,97$ (**21**); 3,29 (**22**); links) und des $[Na(CH_3OH)_4]_2[Nb_6Cl_{1,43}(OCH_3)_{16,57}]$ -Iontripels in **23** (rechts). Die Methyl-H-Atome werden zur besseren Übersichtlichkeit weglassen.

Genauso wie in den Alkoholaten **19** und **20** liegen in den Titelverbindungen neutrale, zentrosymmetrische Iontripel vor, deren Struktur in Abbildung 3.41 gezeigt ist. Kristallographische Daten der Titelverbindungen sind in Tabelle 3.20 zusammengefasst.

Tabelle 3.20: Kristallographische Daten der Verbindungen **21**, **22** und **23**.

	21	22	23
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$P\bar{1}$ (2)	$P\bar{1}$ (2)	$C2/c$ (15)
$a / \text{Å}$	10,1893(3)	11,0901(8)	25,7165(5)
$b / \text{Å}$	11,0792(3)	12,1777(8)	11,9487(2)
$c / \text{Å}$	12,1186(3)	12,2160(9)	18,9409(4)
$\alpha / ^\circ$	102,816(1)	61,226(4)	-
$\beta / ^\circ$	97,914(1)	66,817(5)	116,840(1)
$\gamma / ^\circ$	90,341(1)	81,417(5)	-
$V / \text{Å}^3$	1320,33(6)	1327,7(2)	5193,1(2)
Z	1	1	4

Zwischen den Sauerstoffatomen der terminalen Methanolatoliganden und benachbarten Methanolmolekülen, die an das jeweilige Alkalikation koordinieren, betragen die $O \cdots OH$ -Abstände $\sim 2,59 \text{ Å}$. Die entsprechenden $O \cdots HO$ -Kontakte lassen sich deshalb als Wasserstoffbrückenbindungen interpretieren. Ebenfalls analog zu den reinen Niobclustermethanolaten **19** und **20** findet man neben diesen intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen etwas längere intermolekulare $O \cdots HO$ -Kontakte mit $O \cdots OH$ -Abständen von $\sim 2,76 \text{ Å}$. Über diese Kontakte sind die Clustereinheiten untereinander ebenfalls zu parallel verlaufenden Ketten verknüpft.

Die Anordnung dieser Ketten im Kristall soll zunächst für die beiden Titelverbindung **21** und **22** beschrieben werden. Verbindung **21** und **22** lassen sich mit der allgemeinen Formel $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_x(\text{OCH}_3)_{18-x}]$ beschreiben. Theoretisch kann x Werte zwischen 0 und 6 annehmen. Welche dieser vielen möglichen Spezies während der Synthese des Methanolatoclusters **19** in der Reaktionslösung auftreten, ist bislang unklar. Auffällig ist jedoch, dass die beiden Titelverbindungen **21** und **22** mit $x = 3,97$ bzw. $3,29$ reproduzierbar in einkristalliner Form isoliert werden können. Die Gitterparameter beider Verbindungen sind trotz der sehr ähnlichen Zusammensetzung relativ unterschiedlich (siehe Tabelle 3.20). Die Zellvolumina der in beiden Fällen triklinen Elementarzellen unterscheiden sich jedoch nur um $\sim 7 \text{ Å}^3$ voneinander. Das Überlagerungsbild (Abbildung 3.42) der Strukturen der beiden $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_x(\text{OCH}_3)_{18-x}]$ -Iontripel in **21** ($x = 3,97$) und **22** ($x = 3,29$) zeigt, dass diese bis auf die Positionen der Methanolmoleküle, die an die Kaliumionen koordinieren, nahezu deckungsgleich sind. Die Abweichung in den Gitterparametern muss also in der unterschiedlichen Anordnung der Methanolmoleküle begründet sein.

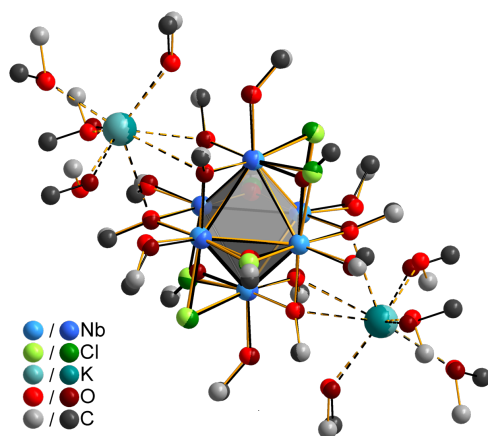


Abbildung 3.42: Überlagerungsbild der Strukturen der $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_x(\text{OCH}_3)_{18-x}]$ -Iontripel in **21** ($x = 3,97$; dunkel) und **22** ($x = 3,29$; hell).

Abbildung 3.43 zeigt das Packungsbild der Elementarzellen der Titelverbindungen **21** und **22** in Blickrichtung der kristallographischen a -Achse. Die oben beschriebenen Ketten aus zentrosymmetrischen Iontripeln liegen in beiden Verbindungen vor und verlaufen in **21** entlang der $[011]$ - und in **22** entlang der $[11\bar{1}]$ -Gittergeraden jeweils parallel zueinander.

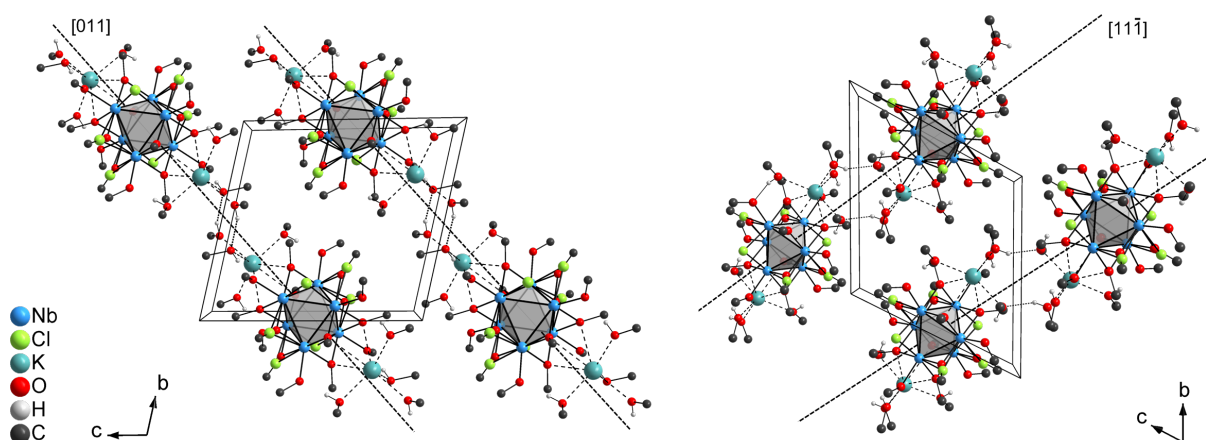


Abbildung 3.43: Packungsbilder der Elementarzellen der Verbindungen **21** (links) und **22** (rechts). Blick entlang der kristallographischen a -Achse. Die Methyl-H-Atome werden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Verbindung $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{1,43}(\text{OCH}_3)_{16,57}]$ (**23**) weist trotz der Mischbesetzung einiger innerer Ligandenpositionen das gleiche Bauprinzip und die gleiche Raumgruppensymmetrie wie die reinen Niobclustermethanolate **19** und **20** auf. Die Werte der Gitterparameter unterscheiden sich nur geringfügig (vergleiche Kapitel 3.4.1; $V(\mathbf{20}) = V(\mathbf{23}) + 34,4 \text{ \AA}^3$). Analog zu den Verbindungen **19** und **20** erfolgt in **23** die Verknüpfung der Iontripel zu Ketten in zwei Raumrichtungen. Wie in Abbildung

3.40 gezeigt, sind im Kristall abwechselnd Schichten aus parallel verlaufenden Clusterketten in [101]-Richtung gestapelt. Die Verknüpfung der Clusterketten erfolgt in der einen Schicht in Richtung der [110]-Gittergeraden, in der nächsten Schicht entlang der $[1\bar{1}0]$ -Gittergeraden.

Tabelle 3.21: Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung **21**, **22** und **23**.

Atome	Verbindung 21		Verbindung 22	
	d / Å	\bar{d} Å	d / Å	\bar{d} Å
Nb-Nb	2,8747(3)-2,9669(3)	2,9157	2,8704(4)-2,9716(5)	2,9104
Nb-O ⁱ	2,047(4)-2,09(2)	2,07	2,043(6)-2,088(2)	2,07
Nb-O ^a	2,109(2)-2,133(2)	2,119	2,114(2)-2,135(3)	2,124
Nb-Cl ⁱ	2,408(9)-2,4934(7)	2,471	2,409(9)-2,488(1)	2,467
K-OCH ₃	2,991(2)-3,105(2)	3,054	3,023(2)-3,076(3)	3,045
K-OHCH ₃	2,637(3)-2,744(3)	2,683	2,614(3)-2,760(3)	2,678
Atome	\sphericalangle / °	$\bar{\sphericalangle}$ / °	\sphericalangle / °	$\bar{\sphericalangle}$ / °
Nb-Nb-Nb	58,663(7)-61,650(8)		58,94(1)-61,71(1)	
	89,361(8)-90,639(8)		89,31(1)-90,69(1)	

Atome	Verbindung 23	
	d / Å	\bar{d} Å
Nb-Nb	2,8779(4)-2,9232(4)	2,8979
Nb-O ⁱ	2,065(2)-2,257(3)	2,112
Nb-O ^a	2,121(2)-2,143(2)	2,129
Nb-Cl ⁱ	2,467(4)-2,519(4)	2,496
Na-OCH ₃	2,909(3)-3,1098(1)	3,007
Na-OHCH ₃	2,282(3)-2,431(4)	2,347
Atome	\sphericalangle / °	$\bar{\sphericalangle}$ / °
Nb-Nb-Nb	59,289(9)-60,676(9)	
	89,77(1)-90,23(1)	

Die anionischen Clustereinheiten der Titelverbindungen enthalten aufgrund der Mischbesetzung einiger innerer Ligandenpositionen leicht verzerrte Nb₆-Oktaeder. Relevante interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 3.21 zusammengestellt.

Die Nb-Nb-Abstände liegen mit Werten zwischen 2,8747(3) und 2,9669(3) Å in **21**, 2,8704(4) und 2,9716(5) Å in **22** sowie 2,8779(4) und 2,9232(4) Å in **23** im Bereich zwischen denen der Niobclusterchloride mit [Nb₆Cl₁₂ⁱ]⁴⁺-Einheit ($\bar{d}_{Nb-Nb} = 3,02$ Å in [(CH₃)₄N]₂[Nb₆Cl₁₈]^[62]) und denen der Niobclustermethanolate ($\bar{d}_{Nb-Nb} = 2,8734$ Å in **19** und $\bar{d}_{Nb-Nb} = 2,8742$ Å in **20**). Die längeren Nb-Nb-Abstände werden in den Titelver-

bindungen **21** und **22** zwischen den Niobatomen gefunden, die durch das Chloratom Cl2 überbrückt werden (2,9669(3) Å in **21** und 2,9716(5) Å in **22**). Diese Nb-Nb-Abstände sind jedoch kürzer als in Niobclusterchloriden mit 14 Cluster-basierten Elektronen. Die Niobatome unterhalb der mischbesetzten Ligandenpositionen weisen etwas kürzere Nb-Nb-Abstände auf, wobei der Besetzungsfaktor der Chloratome mit dem Nb-Nb-Abstand linear korreliert werden kann. Die kürzesten Nb-Nb-Abstände ($\bar{d}_{\text{Nb-Nb}} = 2,8878$ Å) in den Titelverbindungen werden zwischen Nb-Nb-Atomen gefunden, die durch Methanolatoliganden verbrückt sind. Der Zusammenhang zwischen den Besetzungsfaktoren der Cl-Atome und den Nb-Nb-Abständen ist in Abbildung 3.44 dargestellt. Ein Besetzungsfaktor von 1 bedeutet eine vollständige Besetzung durch Chlorido-, ein Besetzungsfaktor von 0 dagegen eine vollständige Besetzung durch Methanolatoliganden.

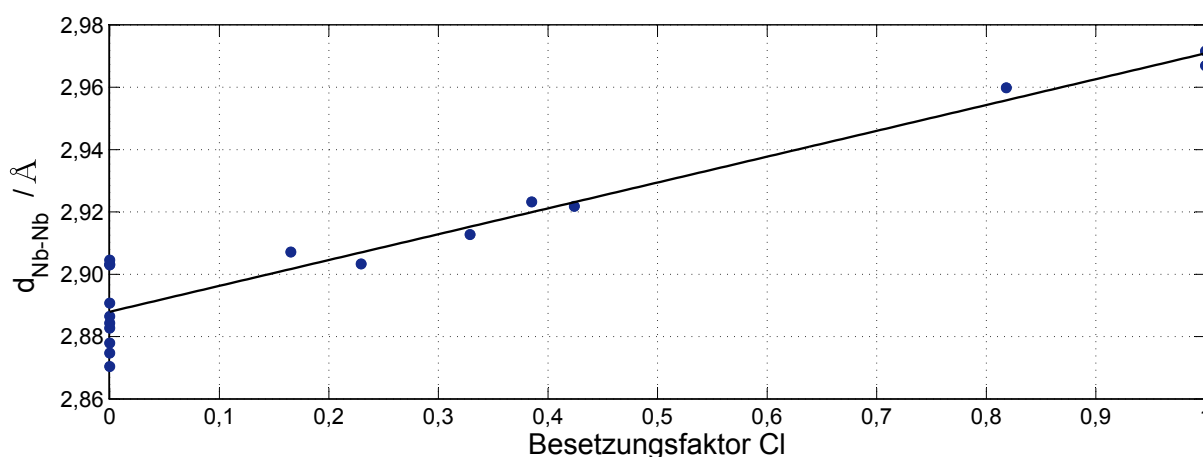


Abbildung 3.44: Zusammenhang zwischen den Besetzungsfaktoren der Cl-Atome sowie den Nb-Nb-Abständen für Verbindung **21**, **22** und **23**.

Ähnlich verzerrte Nb_6 -Oktaeder findet man in Nb_6 -Oxidochloriden. Hier sind die Nb-Nb-Abstände zwischen Cl-verbrückten Niobatomen ebenfalls länger als zwischen O-verbrückten Niobatomen. Zum Beispiel liegen die Nb-Nb-Abstände $\text{Ti}_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}\text{O}_4]$ ^[113] zwischen O-verbrückten Niobatomen zwischen 2,8174(1) und 2,8350(7) Å, während die Nb-Nb-Abstände zwischen Cl-verbrückten Niobatomen Werte zwischen 2,9469(7) und 2,9916(7) Å annehmen. Vergleicht man die Nb-Nb-Nb-Winkel der Oxidochloride mit denen der Titelverbindungen, fällt jedoch auf, dass die Verzerrung in den Oxidochloriden stärker ist. Zum Beispiel treten in $\text{Cs}_2\text{U}[\text{Nb}_6\text{Cl}_{15}\text{O}_3]$ ^[112] oder $\text{Na}_{0,21}[\text{Nb}_6\text{Cl}_{10,5}\text{O}_3]$ ^[200] Abweichungen von den idealen Oktaederwinkeln von bis zu 5° auf, während die Nb-Nb-Nb-Winkel der Titelverbindungen nur geringfügig von 60 bzw. 90° abweichen (siehe Tabelle 3.21). Dementsprechend unterscheiden sich auch die Abstände zwischen

zwei gegenüberliegenden Niobatomen der Titelverbindungen nur minimal voneinander (Mittelwert 4,1 Å).

Für einen Vergleich der durchschnittlichen Nb-Oⁱ-, Nb-Clⁱ- und Nb-O^a-Abstände der Titelverbindungen eignen sich Niobclusteroxidochloride wie Na_{0,21}[Nb₆Cl_{10,5}O₃]^[200] und Cs[Nb₆Cl₁₂O₂]^[201] da sie im Gegensatz zu den meisten bekannten Oxidochloriden^[202] neben den typischen Nb-Oⁱ-, Nb-Clⁱ- und Nb-Clⁱ-Bindungen über terminal gebundene Sauerstoffatome (Nb-O^a) verfügen. Hier ist aber zu berücksichtigen, dass es sich dabei um O^{i-a}- bzw. O^{a-i}-Cluster-verbrückende Liganden handelt. Sie gehören ebenfalls zur Gruppe der Clusterverbindungen mit 14 Cluster-basierten Elektronen.

Die Nb-Oⁱ-Abstände in den Titelverbindungen sind im Mittel mit ~2,07 Å nahezu mit denen der reinen Niobclustermethanolate **19** bzw. **20** identisch. Auch der Unterschied zu den Nb-Oⁱ-Bindungen in vergleichbaren reduzierten Oxidoniobaten mit diskreten Metallatomoktaedern mit [Nb₆O₁₂O₆ⁱ]-Einheiten (Mg₃[Nb₆O₁₁]^[194,195] Mn₃[Nb₆O₁₁]^[195] und Na₂(Sc₄Nb₂)[Nb₆O₁₂]₃^[196]) ist gering. Hier liegen die Werte zwischen 2,02 und 2,13 Å. Allerdings bildet der Nb1-O9ⁱ- sowie der Nb3-O9ⁱ-Abstand in Verbindung **23** eine Ausnahme. Diese Bindungen sind mit 2,250(3) bzw. 2,257(3) Å etwas länger. In den Niobclusteroxidochloriden Na_{0,21}[Nb₆Cl_{10,5}O₃]^[200] und Cs[Nb₆Cl₁₂O₂]^[201] werden wesentlich kürzere mittlere Nb-Oⁱ-Abstände von 1,975 bzw. 1,988 Å gefunden.

Die mittleren Nb-O^a-Abstände der Titelverbindungen mit 2,119 Å in **21**, 2,124 Å in **22** und 2,129 Å in **23** sind minimal kürzer als die der reinen Niobclustermethanolate **19** bzw. **20** mit 2,148 und 2,146 Å. Damit liegen sie im unteren Bereich entsprechender Abstände der Oxidoniobate Mg₃[Nb₆O₁₁]^[194,195] Mn₃[Nb₆O₁₁]^[195] und Na₂(Sc₄Nb₂)[Nb₆O₁₂]₃^[196] (2,15 Å ≤ \bar{d}_{Nb-O^a} ≤ 2,35 Å). Für die Niobclusteroxidochloride Na_{0,21}[Nb₆Cl_{10,5}O₃]^[200] und Cs[Nb₆Cl₁₂O₂]^[201] werden mit 2,228 bzw. 2,09 Å relativ unterschiedliche Nb-O^a-Abstände gefunden, in deren Bereich sich die Nb-O^a-Abstände der Titel- sowie der anderen Vergleichsverbindungen einordnen lassen.

Die mittleren Nb-Clⁱ-Abstände der Titelverbindungen **21** ($\bar{d}_{Nb-Cl^i} = 2,471$ Å), **22** ($\bar{d}_{Nb-Cl^i} = 2,467$ Å) und **23** ($\bar{d}_{Nb-Cl^i} = 2,496$ Å) stimmen im Rahmen der Standardabweichung relativ gut mit denen der zum Vergleich ausgewählten Oxidochloride Na_{0,21}[Nb₆Cl_{10,5}O₃]^[200] ($\bar{d}_{Nb-Cl^i} = 2,466$ Å) und Cs[Nb₆Cl₁₂O₂]^[201] ($\bar{d}_{Nb-Cl^i} = 2,468$ Å) überein. Verglichen mit dem Niobclusterchlorid [(CH₃)₄N]₂[Nb₆Cl₁₈]^[62] ($\bar{d}_{Nb-Cl^i} = 2,42$ Å), das ebenfalls über 14 Cluster-basierte Elektronen verfügt, sind diese Abstände geringfügig länger. Eine lineare Korrelation der Nb-Clⁱ-Abstände mit den Besetzungsfaktoren der Chloratome der Titelverbindungen, wie sie für die Nb-Nb-Abstände gefunden wird, tritt nicht auf.

3.4.3 Die Struktur von $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{CN})_6]$ (**24**) und $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ (**25**)

Die Titelverbindungen $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{CN})_6]$ (**24**) und $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ (**25**) werden als Resultat einer Substitutionsreaktion an dem Niobclustermethanolat $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{18}]$ (**19**) erhalten. Einkristalle der Titelverbindungen gewinnt man durch Zugabe von KCN zu einer Lösung des Niobclustermethanolates **19** in Methanol und langsames Verdampfen des Lösungsmittels. Im Fall der Verbindung **25** wird zur Komplexierung der Kaliumionen zusätzlich der Kronenether [18]Krone-6 hinzugefügt.

Verbindung **24** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) mit den Gitterparametern $a = 19,0263(4)$, $b = 10,6365(2)$, $c = 20,4937(4)$ Å und $\beta = 105,023(1)^\circ$. Die Elementarzelle ($V = 4005,6(1)$ Å³) enthält $Z = 4$ Formeleinheiten. Verbindung **25** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14). Die Elementarzelle dieser Verbindung enthält dagegen $Z = 2$ Formeleinheiten. Mit den Gitterparametern $a = 10,2977(8)$, $b = 23,169(2)$, $c = 15,439(1)$ Å und $\beta = 105,205(2)^\circ$ hat sie ein Volumen von $V = 3554,6(5)$ Å³.

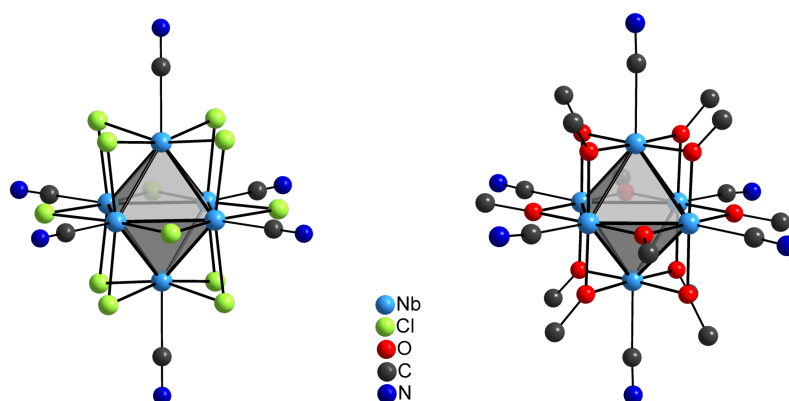


Abbildung 3.45: Struktur eines $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$ - (links) und eines $[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{CN})_6]^{2-}$ - Clusteranions (rechts). Im rechten Bild werden zur besseren Übersichtlichkeit die Methyl-H-Atome weggelassen.

Die Titelverbindungen tragen auf den sechs Exopositionen des oktaedrischen Niobatomgerüsts Cyanidoliganden. Die inneren Ligandenpositionen sind wie in der Startverbindung **19** durch Methanolatoliganden besetzt. Ähnliche Systeme finden sich unter den Niobclusterhalogeniden, in denen sich auf den inneren Positionen des Nb_6 -Oktaeders Chloridoliganden befinden.

Zum Vergleich ist in Abbildung 3.45 je ein Clusterion beider Verbindungsklassen dargestellt. Neben diesen Verbindungen (z.B. $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ ^[98] oder

den Titelverbindungen) gibt es nur relativ wenige mehrkernige Cyanidometallate. Beispielsweise sind einige binäre Verbindungen wie $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{4-}]_2$, $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}]_2$ und $[\text{Ni}(\text{CN})_3]^{2-}]_2$ oder einige Heterometallkomplexe z.B. $[\text{FeRu}(\text{CN})_{11}]^{6-}$ und $[\text{CoFe}(\text{CN})_{11}]^{6-}$ bekannt.^[129]

Andere Metallclusterverbindungen der frühen Übergangsmetalle mit oktaedrischem Metallatomgerüst und Cyanidoliganden auf den äußeren Ligandenpositionen wurden dagegen zahlreich beschrieben. Zu diesen gehören unter anderem Chalkogenidocyanide mit Mo_6 -, W_6 - oder Re_6 -Einheit wie $\text{K}_6[\text{Mo}_6\text{Se}_8(\text{CN})_5]$,^[203] $\text{Na}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ und $\text{Na}[\text{Mn}(\text{salen})]_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$,^[204] $\text{Na}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$ und $[\text{Mn}(\text{salen})]_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$,^[205] $\text{Co}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$ ^[206] oder $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{W}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$.^[67] Außerdem gibt es hexanukleare Tantalcyanide, z.B. $\text{H}_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.^[207]

Die zahlreichen Beispiele an Niobclusterverbindungen mit Cyanidoliganden auf den Exopositionen werden an dieser Stelle zur besseren Übersichtlichkeit in drei Gruppen unterteilt.

Die Cyanid-haltigen Oxidochloride $\text{Cs}_5[\text{Nb}_6\text{Cl}_9\text{O}_3(\text{CN})_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ u. $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_5[\text{Nb}_6\text{Cl}_9\text{O}_3(\text{CN})_6] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ^[118] sowie $\text{K}_{2,6}\text{Cs}_{3,4}[\text{Nb}_6\text{Cl}_4\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ^[119] bilden mit Clusterkernen mit 14 Cluster-basierten Elektronen die erste Gruppe. Alle Verbindungen, die vernetzte Strukturen enthalten, die sich aus dem $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ion mit 16 Cluster-basierten Elektronen und Metallionen bzw. -komplexen zusammensetzen, sollen der zweiten Gruppe zugeordnet werden. Die meisten Arbeiten zu diesem Themengebiet wurden von A. LACHGAR durchgeführt.^[97-109] Typische Beispiele sind u.a. $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{MnNb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]$,^[97] $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]$ ^[99] und $[\text{Ba}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]$.^[100] Zur dritten Gruppe zählen alle Niobclusterverbindungen, die das $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Anion mit 16 Cluster-basierten Elektronen enthalten, und in denen keine über Metallionen bzw. -komplexe vernetzten Strukturen ausgebildet sind. Diese werden meist als Vorstufe zur Synthese der in der zweiten Gruppe zusammengefassten Verbindungen eingesetzt. Vertreter dieser Gruppe sind z.B. $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6] \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$,^[109] $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_2[\text{K}([18]\text{Krone-6})(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ ^[95] und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$.^[98]

Die beiden Titelverbindungen lassen sich keiner dieser drei Gruppen zuordnen, da sie zur Verbindungsklasse der Niobclusteralkoholate mit Methanolatoliganden auf den inneren Ligandenpositionen gehören. Im Gegensatz zu den $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ionen mit 16 Cluster-basierten Elektronen verfügen die Clusterionen der Titelverbindungen, genauso wie die oben genannten Cyanid-haltigen Oxidochloride, über 14 Cluster-basierte Elektronen.

3. Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 3.23 sind wichtige interatomare Abstände sowie Bindungswinkel der Titelverbindungen **24** und **25** zusammengestellt.

Tabelle 3.23: Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung **24** und **25**.

Atome	Verbindung 24		Verbindung 25	
	d / Å	\bar{d} Å	d / Å	\bar{d} Å
Nb-Nb	2,8580(2)-2,8658(2)	2,8639	2,8618(4)-2,8693(4)	2,8645
Nb-O ⁱ	2,0653(8)-2,0726(8)	2,0692	2,064(2)-2,081(2)	2,0719
Nb-C	2,319(2)-2,335(2)	2,328	2,312(3)-2,325(3)	2,319
K-N	2,789(2)-2,871(2)	2,841	2,827(3); 2,857(3)	2,842
K-OHCH ₃	2,750(2)	-	-	-
K-O ([18]-Krone-6)	-	-	2,730(2)-2,838(2)	2,795
C≡N	1,157(2)	-	1,140(3)-1,148(4)	1,143
Atome	\sphericalangle / °	$\bar{\sphericalangle}$ / °	\sphericalangle / °	$\bar{\sphericalangle}$ / °
Nb-Nb-Nb	59,822(4)-60,106(3) 89,833(4)-90,167(4)		59,899(8)-60,158(9) 89,897(9)-90,103(9)	
Nb-N-C	174,3(1)-177,8(1)	176,6	175,5(3)-178,2(3)	176,8

Die Nb-Nb-Abstände in den nahezu ideal oktaedrischen Nb₆-Einheiten der Titelverbindungen **24** und **25** liegen mit Werten zwischen 2,8580(2) und 2,8658(2) Å bzw. 2,8618(4) und 2,8693(4) Å im Bereich der Nb-Nb-Abstände der oben genannten Cyanid-haltigen Oxidochloride. Sie sind etwas kürzer als die Abstände zwischen den O-verbrückten Niobatomen und etwas länger als die Abstände zwischen den Cl-verbrückten Niobatomen der Cyanid-haltigen Oxidochloride (z.B. $2,790(2) \text{ \AA} \leq d_{\text{Nb-Nb}} \leq 2,998(2) \text{ \AA}$ in Cs₅[Nb₆Cl₉O₃(CN)₆] · 4 H₂O und $2,782(2) \text{ \AA} \leq d_{\text{Nb-Nb}} \leq 3,025(2) \text{ \AA}$ in [(CH₃)₄N]₅[Nb₆Cl₉O₃(CN)₆] · 5 H₂O^[118]). Verglichen mit den Niobclustermethanolaten **19-23** (siehe Kapitel 3.4.1 und 3.4.2) sind die Nb-Nb-Abstände der Titelverbindungen im Mittel um 0,01-0,05 Å kürzer, was sich vermutlich auf den von Imoto et al.^[76] diskutierten „terminal ligand effect“ zurückführen lässt. Auf einen Vergleich der Nb-Nb-Abstände der Titelverbindungen mit denen der [Nb₆Cl₁₂(CN)₆]⁴⁻-Ionen soll an dieser Stelle verzichtet werden, da dieser aufgrund der unterschiedlichen Zahl an Cluster-basierten Elektronen, die sich signifikant auf die Nb-Nb-Abstände auswirkt, nicht sinnvoll ist.

Die Werte der Nb-Oⁱ-Abstände in **24** und **25** liegen zwischen 2,0653(8) und 2,0726(8) Å bzw. 2,064(2) und 2,081(2) Å und unterscheiden sich kaum von denen der Verbindungen **19-22** (siehe Kapitel 3.4.1 und 3.4.2). Ähnliche oder etwas kürzere Abstände findet man in Cyanid-haltigen Oxidochloriden ($\bar{d}_{\text{Nb-O}^i} = 1,952 \text{ \AA}$ in Cs₅[Nb₆Cl₉O₃(CN)₆] · 4 H₂O oder $\bar{d}_{\text{Nb-O}^i} = 2,006 \text{ \AA}$ in [(CH₃)₄N]₅[Nb₆Cl₉O₃(CN)₆] · 5 H₂O.^[118]

In $\text{K}_{2,6}\text{Cs}_{3,4}[\text{Nb}_6\text{Cl}_4\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ^[119] gruppiert man die Abstände nach Nb-Oⁱ- (1,986(5)-2,050(5) Å) und Nb-OHⁱ-Abständen (2,094(5)-2,138(5) Å).

Die mittleren Nb-C-Abstände der Titelverbindungen (2,328 Å in **24** und 2,319 Å in **25**) sind nahezu identisch mit denen in $\text{Cs}_5[\text{Nb}_6\text{Cl}_9\text{O}_3(\text{CN})_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ($\bar{d}_{\text{Nb-C}} = 2,33$ Å), $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_5[\text{Nb}_6\text{Cl}_9\text{O}_3(\text{CN})_6] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ($\bar{d}_{\text{Nb-C}} = 2,31$ Å)^[118] oder in $\text{K}_{2,6}\text{Cs}_{3,4}[\text{Nb}_6\text{Cl}_4\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ($\bar{d}_{\text{Nb-C}} = 2,322$ Å).^[119] In entsprechenden Niobclusterhalogeniden sind die Nb-C-Abstände jedoch etwas kürzer. Hier werden Werte von z.B. $\bar{d}_{\text{Nb-C}} = 2,285$ Å in $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ ^[95] bzw. von $\bar{d}_{\text{Nb-C}} = 2,260$ Å in $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]$ ^[99] gefunden. Dass für die Clusterspezies mit 16 Cluster-basierten Elektronen kürzere Nb-C-Abstände gefunden werden als für die mit 14 Cluster-basierten Elektronen, lässt sich mit folgendem Bindungsmodell verstehen. Cyanidoliganden gehören zu den π -Akzeptorliganden. Sie bilden mit dem einsamen Elektronenpaar am Kohlenstoffatom eine dative σ -Bindung (Ligand→Metall) aus. Gleichzeitig entsteht eine π -Rückbindung (Metall→Ligand), indem von den unbesetzten π -Orbitalen des Cyanidoliganden Elektronendichte aus den besetzten π -Orbitalen des Metallatoms aufgenommen wird. Mit abnehmender formaler Ladung der Niobatome (beispielsweise beim Übergang von einer Clusterspezies mit 14-Cluster-basierten Elektronen auf eine Clusterspezies mit 16-Cluster-basierten Elektronen, die eine Änderung der formalen Ladung jedes Niobatoms von $\sim 2,66$ auf $\sim 2,33$ bedeutet) steigt die Elektronendichte am Metallatom, was zu einer stärkeren π -Rückbindung und somit zu einer Verkürzung der Metall-Ligand-Bindung (in diesem Fall der Nb-C-Bindung) führt. Die C≡N-Abstände in den Titelverbindungen liegen im Bereich einer C≡N-Dreifachbindung und gleichen denen, die für Verbindungen angegeben werden, die $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ionen enthalten.

Der Cyanidoligand ist in den Titelverbindungen, wie es für einkernige Cyanidometallate bekannt ist „*end-on*“ über das Kohlenstoffatom an das Metallzentrum gebunden. Hinsichtlich der spektroskopischen Eigenschaften äußert sich dies in einer Verschiebung der Bande der C≡N-Streckschwingung. Während die Bande der C≡N-Streckschwingung eines freien CN⁻-Ions bei 2080 cm⁻¹ auftritt, ist die entsprechende Bande in Cyanidometallaten aufgrund der Koordination des Cyanidoliganden an das Metallatom zu höheren Wellenzahlen verschoben.^[127] Sie liegen im selben Bereich wie die der elektronisch ähnlichen Clusterverbindungen $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_5[\text{Nb}_6\text{Cl}_9\text{O}_3(\text{CN})_6] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cs}_5[\text{Nb}_6\text{Cl}_9\text{O}_3(\text{CN})_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.^[118] In Tabelle 3.24 sind die Wellenzahlen der $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -, $\nu(\text{M}-\text{C})$ - und der $\delta(\text{Nb}-\text{C}\equiv\text{N})$ -Schwingungsbanden der Titelverbindungen, sowie einiger ausgewählter Beispiele zusammengefasst.

Tabelle 3.24: Wellenzahlen der Schwingungsbanden von Cyanidokomplexen in cm^{-1} .

	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{C})$	$\delta(\text{Nb}-\text{C}\equiv\text{N})$
freies CN^- [127]	2080	-	-
24	2102, 2110	489	435
25	2112	487	434
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{K}_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6] \cdot 6 \text{CH}_3\text{OH}$ [97]	2123	-	-
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Mn}(\text{salen})]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]$ [98]	2134	-	-
$\text{Cs}_5[\text{Nb}_6\text{Cl}_9\text{O}_3(\text{CN})_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ [118]	2111	-	-
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_5[\text{Nb}_6\text{Cl}_9\text{O}_3(\text{CN})_6] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ [118]	2116, 2132	-	-
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ [208]	2129	564	416
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [208]	2044	583	416

Neben den $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingungsbanden im mittleren Infrarotbereich findet man im fernen Infrarotbereich zwischen 600 und 350 cm^{-1} die Bande der $\nu(\text{M}-\text{C})$ -Streckschwingung sowie zwischen 500 und 350 cm^{-1} die Bande der $\delta(\text{M}-\text{C}\equiv\text{N})$ -Deformationsschwingung ($\text{M} = \text{Metall}$). In diesem Bereich werden auch für die Titelverbindungen intensive Schwingungsbanden gefunden. Die Zuordnung kann Tabelle 3.24 entnommen werden und orientiert sich an der Zuordnung für $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ und $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. [208]

Die Titelverbindungen gehören zu den wenigen Niobclusterverbindungen, die die Aufnahme eines RAMAN-Spektrums zulassen. In den RAMAN-Spektren findet man je eine $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Streckschwingungsbande (**24**: $\nu(\text{CN}) = 2112 \text{ cm}^{-1}$, **25**: $\nu(\text{CN}) = 2111 \text{ cm}^{-1}$), die mit der entsprechenden Bandenposition im IR-Spektrum koinzidiert.

Des Weiteren lässt sich die „end-on“-Koordination des Cyanidoliganden in den Verbindungen **24** und **25** durch die gefundenen $\text{Nb}-\text{N}\equiv\text{C}$ -Winkel belegen, die wie für eine σ -Donor- π -Akzeptor-Bindung erwartet mit Mittelwerten von $176,6$ bzw. $176,8^\circ$ nahezu linear sind. Die leichte Abweichung von 180° erfolgt vermutlich aufgrund von sterischen bzw. Packungseffekten.

Cyanidoliganden gehören zu den am meisten verbreiteten und am längsten bekannten Liganden in der Koordinationschemie. Berliner Blau ($\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$) ist die erste Cyanidokoordinationsverbindung und wurde 1704 von DIESBACH synthetisiert. Anknüpfend an diese Arbeit zeigt sich, dass Cyanidometallate als molekulare „Building Blocks“ vielseitig einsetzbar sind. Aufgrund der Bifunktionalität des Cyanidoliganden ist die Strukturvielfalt der Cyanidometallate sehr groß und reicht von ein- und mehrkernigen Komplexen bis hin zu ein-, zwei- oder dreidimensional vernetzten Polymeren. [209]

Die oktaedrischen Metallclusteranionen $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$ und $[\text{Re}_6\text{Cl}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ wurden vielfältig zur Synthese solcher Koordinationspolymere eingesetzt. Besonderes In-

teresse liegt bei der Darstellung von Berliner Blau ähnlichen anorganischen Polymeren, in denen die $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{4-}$ -Einheiten durch wesentlich größere (~ 1 nm) aber ebenfalls oktaedrisch von Cyanidoliganden koordinierte Übergangsmetallclusteranion ersetzt wird. Solche Koordinationspolymere können potentiell Anwendung finden in z.B. chemischen Sensoren, als Molekularsiebe, als Ionenaustauschmaterialien oder als Speicheranordnungen für Gase bzw. Flüssigkeiten. Durch das Vorhandensein von Metall-Metall-Bindungen in den Clusteranionen sind hier zusätzlich besondere physikalische Eigenschaften zu erwarten.

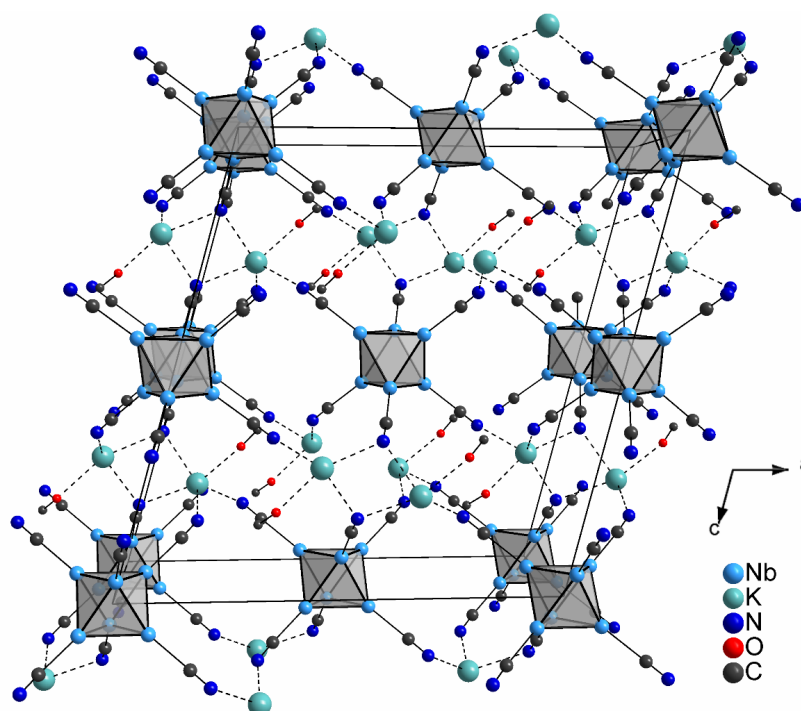


Abbildung 3.46: Packungsbild der Elementarzelle der Verbindung **24**. Die inneren Alkoholatoliganden werden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. An die Kaliumionen koordinierende Methanolmoleküle sind mit kleinerem Radius abgebildet.

Auch die Struktur der Verbindung **24** enthält ein dreidimensional verknüpftes Netzwerk, welches aus $[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{CN})_6]^{2-}$ -Anionen und K^+ -Kationen aufgebaut ist. Abbildung 3.46 zeigt das Packungsbild der C-flächenzentrierten monoklinen Elementarzelle, in dem die Verknüpfung in alle drei Raumrichtungen dargestellt ist. Analogien zu der Struktur des Berliner Blau,^[210] wie sie z.B. für $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{K}_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]$ ^[109] gefunden werden, das ebenfalls aus Cyanid-substituierten Clusteranionen und K^+ -Ionen aufgebaut ist, existieren jedoch nicht. Zur Erläuterung des Aufbaus des dreidimensional verknüpften Netzwerks in **24** sind in Abbildung 3.47 die Koordinationssphäre des $[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{CN})_6]^{2-}$ -Ions sowie der K^+ -Ionen dargestellt.

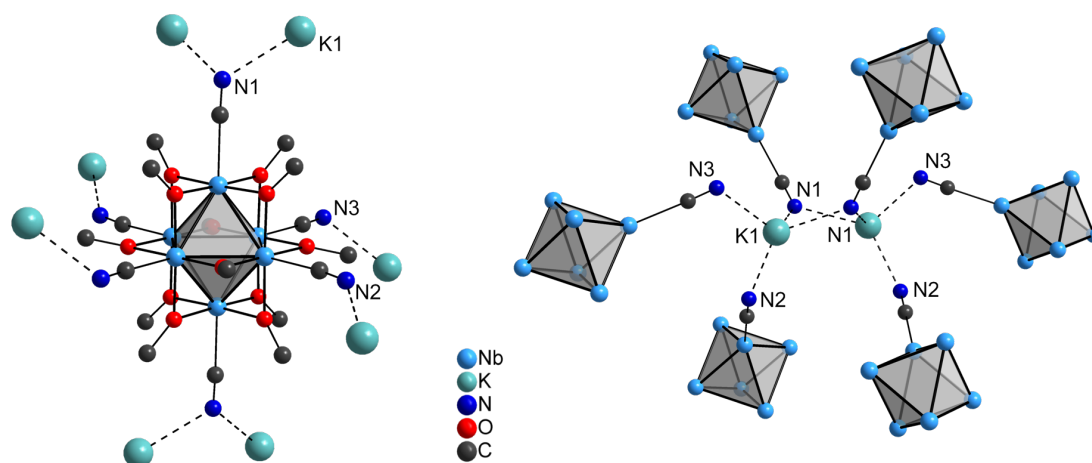


Abbildung 3.47: links: Koordinationssphäre des $[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{CN})_6]^{2-}$ -Ions in **24**. Die Methyl-H-Atome werden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. rechts: Koordinationssphäre der K^+ -Ionen in **24**. Die inneren Alkoholatoliganden sowie weitere äußere Cyanidoliganden sind nicht dargestellt.

Zwei der sechs Cyanidoliganden des $[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{CN})_6]^{2-}$ -Ions koordinieren mit ihrem Stickstoffatom jeweils an zwei Kaliumionen, während die übrigen vier Cyanidoliganden an je ein Kaliumion koordinieren. Dabei werden K-N-Abstände von 2,789(2) (K1-N2), 2,863(2) (K1-N1) und 2,871(2) (K1-N3) Å gefunden. Diese Abstände liegen im Bereich der K-N-Abstände, die für Kaliumhexacyanidoferrat(III) (Rotes Blutlaugensalz, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) angegeben werden ($2,775 \text{ \AA} \leq d_{\text{K-N}} \leq 3,251 \text{ \AA}$; $\bar{d}_{\text{K-N}} = 2,968 \text{ \AA}$).^[211] In $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{K}_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]$ gibt es neben einem dem K1-N2-Abstand ähnlichen (2,795 Å) einen wesentlich kürzeren K-N-Abstand mit 2,594(5) Å. Die N-K-N-Winkel liegen in **24** in einem Bereich zwischen 129,53(4) und 73,76(5)°. Jedes Kaliumion hat in seiner Umgebung vier N-Atome der Cyanidoliganden sowie ein O-Atom eines koordinierten Methanolemoleküls. Der K-O-Abstand beträgt 2,750(2) Å und ist damit etwas länger als die K-O-Abstände der koordinierten Methanolemoleküle in **19**, **21** und **22**.

Die Struktur der zweiten Titelverbindung **25** ist ebenfalls aus $[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{CN})_6]^{2-}$ -Ionen und Kaliumkationen aufgebaut. Sie unterscheidet sich von Verbindung **24** dadurch, dass die Kaliumionen durch [18]Krone-6-Moleküle komplexiert vorliegen. Jedes Kaliumion befindet sich in der Ebene des cyclischen Kronenethermoleküls und koordiniert ober- und unterhalb dieser Ebene an jeweils ein Stickstoffatom der Cyanidoliganden. Vier der sechs an das Clusterion gebundenen Cyanidoliganden koordinieren jeweils an ein Kaliumion. So entstehen die in Abbildung 3.48 dargestellten Schichten, die parallel zur Gitterebene (101) verlaufen. Innerhalb dieser Schichten findet man K-N-Abstände von 2,827(3) und 2,857(3) Å, die im Bereich der K-N-Abstände der Titelverbindung **24** liegen ($\angle_{\text{N-K-N}} = 152,90(8)^\circ$).

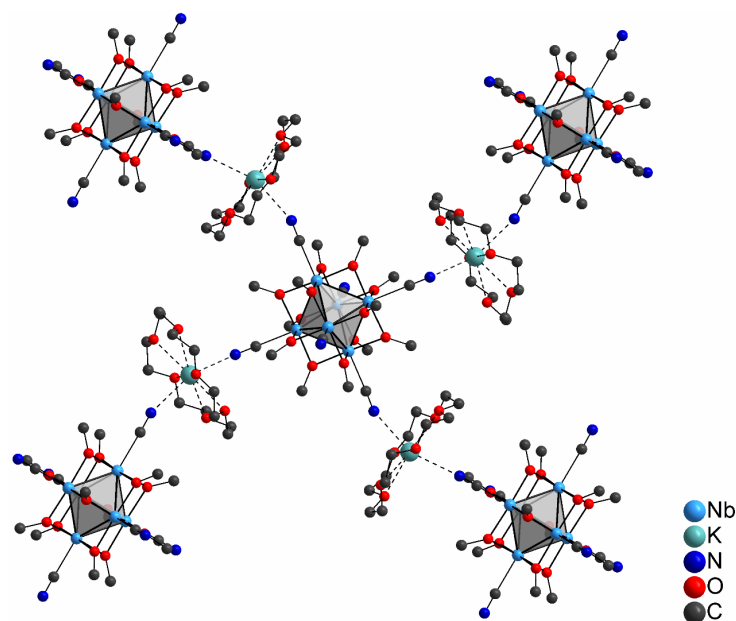


Abbildung 3.48: Verknüpfung der $[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{CN})_6]^{2-}$ -Ionen über durch [18]Krone-6 komplexierte K^+ -Ionen. Die H-Atome werden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Eine ähnliche Struktur aus zweidimensional verknüpften Schichten findet sich unter den Koordinationspolymeren, die das Clusterion $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$ enthalten. In $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Mn}(7\text{-Me-salen})]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ ^[105] sind die Clusterionen ebenfalls über vier der sechs Cyanidoliganden verknüpft. Die Verknüpfung erfolgt jedoch nicht über komplexierte Kalium- sondern über komplexierte Manganionen. Weiterhin enthält dieses Koordinationspolymer $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Ionen, die zwischen den Schichten angeordnet sind und die negative Ladung der Clusteranionen kompensieren. Dadurch sind die Schichten in dieser Verbindung nicht so dicht gestapelt wie in der Titelverbindung **25**. Abbildung 3.49 zeigt die Stapelung der Schichten in Verbindung **25**. Neben den Clusteranionen und den komplexierten Kaliumionen enthält diese Struktur zwei kokristallisierte Methanolmoleküle pro Formeleinheit. Diese sind über Wasserstoffbrückenbindungen ($d_{\text{O}\cdots\text{N}} = 2,840 \text{ \AA}$, $d_{\text{N}\cdots\text{H}} \sim 2,01 \text{ \AA}$) an die *trans*-ständigen Cyanidoliganden gebunden, die nicht an ein Kaliumion koordinieren.

Die Synthese von Koordinationspolymeren aus $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Einheiten und Metallionen bzw. koordinativ ungesättigten Metallkomplexen ist weitreichend durch A. LACHAR untersucht und eine Vielzahl von neuen interessanten Verbindungen ist beschrieben worden.^[104] Mit der Synthese der Titelverbindungen **24** und **25** konnte gezeigt werden, dass auch die $[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{CN})_6]^{2-}$ -Ionen für die Synthese von Clusterhaltigen Koordinationspolymeren geeignet sind. Durch die Kombination von verschiedenen bifunktionellen äußeren Liganden (neben CN^- z.B. NCS^- oder NCO^-), verschie-

denen Metallionen und koordinativ ungesättigten Metallkomplexen können auch auf dem Gebiet der Nb₆-Clustermethanolate viele interessante neue Strukturen entstehen.

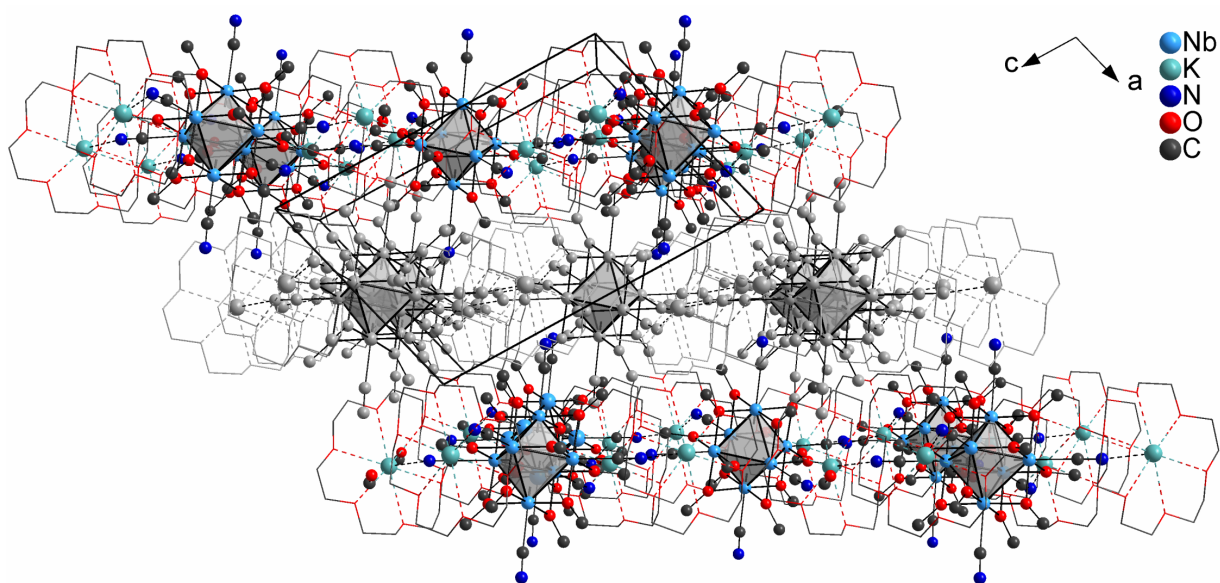


Abbildung 3.49: Stapelung der Schichten aus $[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{CN})_6]^{2-}$ -Ionen und durch [18]Krone-6 komplexierte K^+ -Ionen. Blick in Richtung der kristallographischen *b*-Achse. Die H-Atome werden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Die Kronenethermoleküle sind als Stäbchenmodell dargestellt.

3.5 Niob-Ethanolat-Cluster

Im Anschluss an die Arbeiten zu den Niob-Methanolat-Clustern sollte untersucht werden, ob die Chlorid-basierten Niobcluster auch mit anderen Alkialkoholaten zu neuen Niob-Alkoholat-Clustern umgesetzt werden können. Dazu wurde die in Kapitel 3.4.1 beschriebene Synthese zur Darstellung der Niob-Methanolat-Cluster zunächst mit Natrium- bzw. Kaliumethanolat in Ethanol durchgeführt. Durch Erhitzen eines Gemisches aus $\text{A}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ und ACp ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}$) in Ethanol in einer Glasampulle erhält man eine tief rot gefärbte Clusterlösung. Aufgrund der in Kapitel 3.4.1 und 3.4.2 diskutierten Ergebnisse wird vermutet, dass in dieser Lösung ionische Clusterspezies vorliegen, die sich mit der allgemeinen Formel $[\text{Nb}_6\text{Cl}_x(\text{OC}_2\text{H}_5)_{18-x}]^{2-}$ ($0 \leq x \leq 18$) beschreiben lassen. Zwar konnte eine den Clusterverbindungen **19** bzw. **20** analoge Niob-Ethanolat-Clusterverbindung bislang nicht isoliert werden, jedoch gelang es durch die Synthese der nachstehend beschriebenen Folgeprodukte **26-31**, die Clustereinheiten mit einem $[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}]^{4+}$ -Kern enthalten, zu zeigen, dass auch ein Austausch der inneren Chloridliganden der Cluster-Precursor $\text{A}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}$) gegen Ethanolatliganden

möglich ist. Analog zur Synthese der Niob-Methanolat-Cluster **19** bzw. **20** erfolgt ebenfalls eine Oxidation der Clustereinheit.

Weitere Experimente zeigten, dass die Synthese von Niob-Alkoholat-Clustern durch die Verwendung von höheren Alkoholen und den entsprechenden Alkalialkoholaten unter denselben Reaktionsbedingungen bislang nicht möglich ist. Schon in Isopropanol reicht die Löslichkeit des Chlorid-basierten Cluster-Precursors nicht mehr aus, um einen Ligandenaustausch zu ermöglichen.

3.5.1 Die Struktur von $[\text{K}(\text{Dibenzo-}[18]\text{Krone-6})]_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{CN})_6]$ (**26**)

Durch Zugabe stöchiometrischer Mengen KCN und Dibenzo-[18]Krone-6 zu einer Lösung aus Kaliumcyclopentadienid, $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ und Ethanol und langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhält man die Titelverbindung **26** in einkristalliner Form.

Sie kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12) mit den Gitterparametern $a = 20,753(3)$, $b = 18,020(2)$, $c = 11,192(2)$ Å und $\beta = 101,956(6)^\circ$. Die Elementarzelle ($V = 4094(1)$ Å³) enthält $Z = 2$ Formeleinheiten.

Die Titelverbindung **26** enthält neutrale Einheiten aus je einem $[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{CN})_6]^{2-}$ -Ion und zwei durch Dibenzo-[18]Krone-6 komplexierten Kaliumionen (siehe Abbildung 3.50), die ähnlich wie die Ionentripel in den Niob-Methanolat-Clustern **19** bzw. **20** (siehe Kapitel 3.4.1) aufgebaut sind. Sie unterscheiden sich lediglich in der Art der Anbindung des komplexierten Alkalikations an die Clustereinheit von diesen. Auf den inneren Ligandenpositionen des nahezu idealen Nb_6 -Oktaeders befinden sich Ethanolat- anstelle von Methanolatoliganden, während die sechs Exopositionen durch Cyanidoliganden besetzt sind. Die Cyanidoliganden binden „end-on“ mit dem Kohlenstoffatom an den Niobcluster ($\angle_{\text{Nb-C}\equiv\text{N}} = 174,3(3)$ und $176,1(2)^\circ$). Entsprechend liegt die Bande der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung bei 2102 cm^{-1} . Eine ähnliche Lage dieser Bande findet man auch für die Cyanid-haltigen Niob-Methanolat-Cluster **24** und **25**. Die Banden bei 602 und 514 cm^{-1} werden der $\nu(\text{Nb-C})$ -Streckschwingung bzw. der $\delta(\text{Nb-C}\equiv\text{N})$ -Deformationsschwingung zugeordnet. Diese Zuordnung orientiert sich an der Zuordnung für $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ und $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.^[208]

Die beiden komplexierten Kaliumionen koordinieren in der Titelverbindung nicht wie in **19** bzw. **20** an drei benachbarte Alkoholatoliganden, sondern jeweils an die Stickstoffatome *trans*-ständiger Cyanidoliganden. Der K-N-Abstand beträgt $2,774(3)$ Å und ist damit um $\sim 0,07$ Å kürzer als die mittleren Abstände der koordinativen K-N-Bindungen in den Cyanid-haltigen Alkoholatoclustern **24** ($\bar{d}_{\text{K-N}} = 2,841$) und **25** ($\bar{d}_{\text{K-N}} = 2,842$).

In Tabelle 3.25 sind ausgewählte interatomare Abstände sowie Bindungswinkel zusammengestellt. Die Nb-Nb-Abstände in **26** sind mit Werten zwischen $2,8442(5)$ und

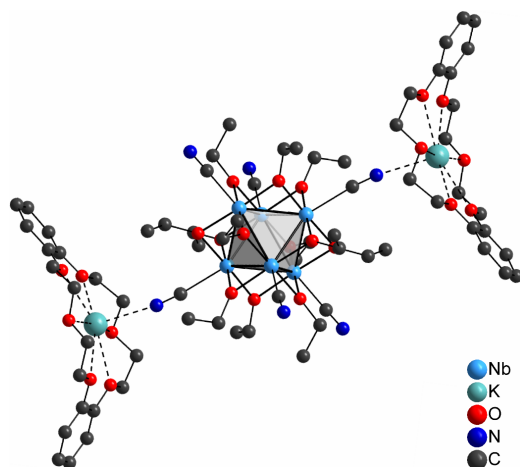


Abbildung 3.50: Struktur des $[\text{K}(\text{Dibenzo}[18]\text{Krone-6})]_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{CN})_6]$ -Iontripels in **26**.

Tabelle 3.25: Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung **26**.

Atome	$d / \text{\AA}$	$\bar{d} / \text{\AA}$
Nb-Nb	2,8442(5)-2,8590(5)	2,8515
Nb-O ⁱ	2,054(2)-2,064(2)	2,059
Nb-C	2,315(2); 2,325(3)	2,320
K-N	2,774(3)	-
K-O	2,723(2)-2,756(2)	2,738
C≡N	1,145(3); 1,147(4)	1,146
Atome	$\sphericalangle / ^\circ$	$\bar{\sphericalangle} / ^\circ$
Nb-Nb-Nb	59,857(9)-60,28(1)	89,95(1)-90,05(1)
	89,95(1)-90,05(1)	
Nb-N≡C	174,3(3), 176,1(2)	175,2

2,8590(5) Å geringfügig kürzer als die entsprechenden Abstände in den Cyanid-haltigen Alkoholatoclustern **24** ($\bar{d}_{\text{Nb-Nb}} = 2,8639 \text{ \AA}$) und **25** ($\bar{d}_{\text{Nb-Nb}} = 2,8645 \text{ \AA}$) sowie in den Niob-Methanolat-Clustern **19** ($\bar{d}_{\text{Nb-Nb}} = 2,8734 \text{ \AA}$) und **20** ($\bar{d}_{\text{Nb-Nb}} = 2,8742 \text{ \AA}$).

Auch die Nb-Oⁱ-Abstände sind im Vergleich zu den Nb-Oⁱ-Abständen der Cyanid-haltigen Alkoholatocluster **24** ($\bar{d}_{\text{Nb-O}^i} = 2,0692 \text{ \AA}$) und **25** ($\bar{d}_{\text{Nb-O}^i} = 2,0719 \text{ \AA}$) sowie der Niob-Methanolat-Cluster **19** ($\bar{d}_{\text{Nb-O}^i} = 2,081 \text{ \AA}$) und **20** ($\bar{d}_{\text{Nb-O}^i} = 2,081 \text{ \AA}$) leicht verkürzt. Hier werden Abstände von $2,054(2) \text{ \AA} \leq d_{\text{Nb-O}^i} \leq 2,064(2) \text{ \AA}$ gefunden.

Die Nb-C- sowie die C≡N-Abstände liegen im erwarteten Bereich und unterscheiden sich mit Mittelwerten von $\bar{d}_{\text{Nb-C}} = 2,320 \text{ \AA}$ und $\bar{d}_{\text{C-N}} = 1,146 \text{ \AA}$ nicht von denen in den Cyanid-haltigen Methanolatoclustern **24** und **25**.

Die Clustereinheiten in der Titelverbindung sind aufgrund der Anwesenheit der sterisch anspruchsvollen Dibenzo-[18]Krone-6-Moleküle nicht wie bei den in Kapitel 3.4.3 beschriebenen Verbindungen über die (komplexierten) Kaliumionen koordinativ zu Schichten oder einem Netzwerk verknüpft. Nur noch zwei der sechs äußeren Cyanidoliganden koordinieren an je ein komplexiertes Kaliumion, so dass neutrale $[\text{K}(\text{Dibenzo}[18]\text{Krone-6})]_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{CN})_6]$ -Iontripel vorliegen. Diese Iontripel sind über schwache π -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen C₆-Ringen der Kronenethermoleküle zu Schichten assoziiert. Ein Ausschnitt aus einer solchen Schicht ist in Abbildung 3.51 gezeigt. Interplanare Abstände von struktursignifikanten π -Stapel-Wechselwirkungen werden in der Literatur mit Werten von $3,4 \text{ \AA} \leq d_{\text{C}\cdots\text{C}} \leq 3,6 \text{ \AA}$ angegeben.^[160–162] Die durch blau gestrichelte Linien dargestellten π -Wechselwirkungen mit C \cdots C-Abständen von 3,4152(5) und 3,5614(5) Å lassen sich damit als attraktive Wechselwirkungen einordnen. Die etwas längeren C \cdots C-Abstände finden sich zwischen den

parallel angeordneten aromatischen C₆-Ringen der Kronenethermoleküle mit „offset“-Orientierung.^[160] Die Orientierung der senkrecht aufeinander stehenden aromatischen C₆-Ringe wird in der Literatur als „T-shaped“ bezeichnet.^[162]

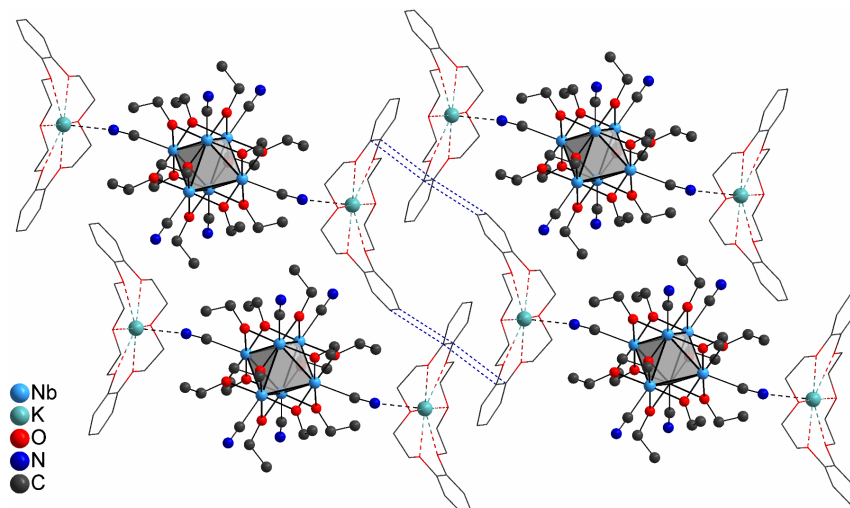


Abbildung 3.51: Ausschnitt aus einer Schicht aus über schwache π -Wechselwirkungen (blau gestrichelt) assoziierten $[\text{K}(\text{Dibenzo-}[18]\text{Krone-6})]_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{CN})_6]$ -Iontripeln in 26. Die H-Atome werden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Diese Schichten verlaufen parallel zur *ac*-Ebene und sind wie in Abbildung 3.52 dargestellt entlang der kristallographischen *c*-Achse mit der Stapelfolge A B A B gestapelt.

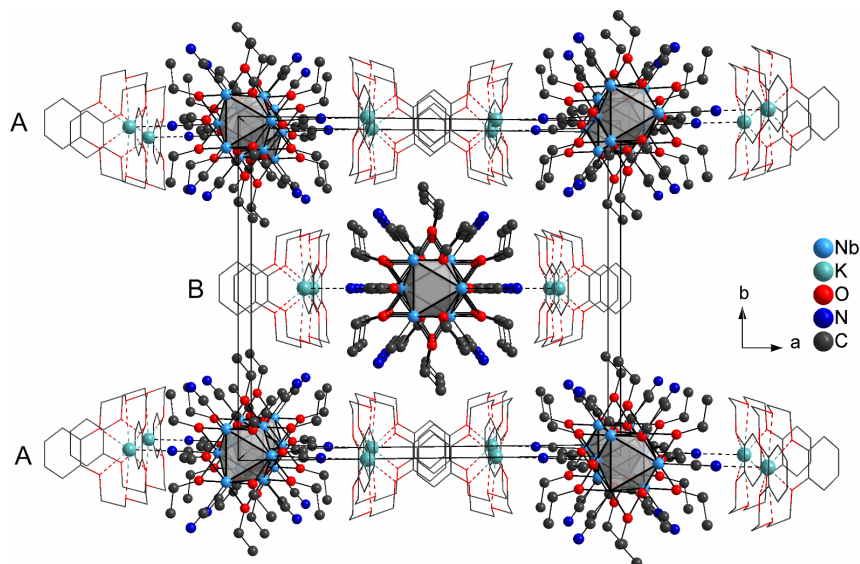


Abbildung 3.52: Packungsbild der Elementarzelle der Verbindung 26 in Blickrichtung der kristallographischen *c*-Achse. Die H-Atome werden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

3.5.2 Die Struktur von $[A([18]\text{Krone-6})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{NCS})_6]$ A = K (27) und Na (28)

Die Titelverbindungen **27** und **28**^[154] erhält man aus der oben beschriebenen Clusterlösung aus $\text{A}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ und ACp in Ethanol durch Zugabe stöchiometrischer Mengen ASCN und [18]Krone-6. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels können rot gefärbte Einkristalle gewonnen werden. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigt, dass **27** und **28** zueinander kristallchemisch isotyp sind. Sie kristallisieren in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ (Nr. 88) mit $Z = 4$ Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Elementarzelle des Kaliumsalzes **27** ist mit einem Volumen von $V = 9911,8(4) \text{ \AA}^3$ und den Gitterparametern $a = 19,1110(3)$ und $c = 27,139(1) \text{ \AA}$ um $\sim 84 \text{ \AA}^3$ größer als die Elementarzelle des Natriumsalzes **28** mit $V = 9827,5(7) \text{ \AA}^3$, $a = 19,0590(6)$ und $c = 27,055(2) \text{ \AA}$, was aufgrund des Größenunterschiedes der beiden Alkalikationen ($r_{\text{Ion}}(\text{Na}) < r_{\text{Ion}}(\text{K})$) zu erwarten ist.

Es wird angenommen, dass im ersten Reaktionsschritt während der Darstellung der Clusterlösung alle inneren Liganden der Chlorid-basierten Cluster-Precursor gegen Ethanolatoliganden substituiert werden.^[154] Vermutlich erfolgt auch in diesem Schritt die in Kapitel 3.4.1 beschriebene Oxidation des Clusterkerns. Anschließend werden die Expositionen mit NCO-Liganden besetzt. Die Reaktionsprodukte enthalten demnach $[\text{Nb}_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_{12}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Ionen mit 14 Cluster-basierten Elektronen. Die negative Ladung wird durch zwei durch [18]Krone-6 komplexierte Alkalikationen (K^+ in **27** und Na^+ in **28**) kompensiert.

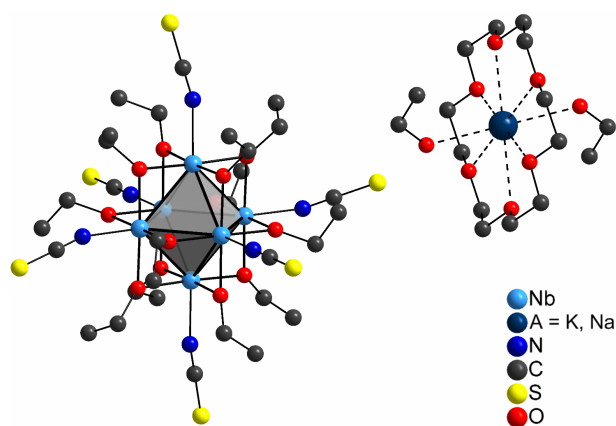


Abbildung 3.53: Struktur des $[\text{Nb}_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_{12}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Ions sowie eines durch [18]Krone-6 komplexierten Alkalikations. Die H-Atome werden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Abbildung 3.53 zeigt die Struktur des Clusteranions mit $\bar{4}$ -Symmetrie sowie des komplexierten Alkalikations in Kristallen der Verbindungen **27** und **28**. Die Koordinationssphäre

des Alkalikations wird ober- und unterhalb der Ringebene des Kronenethermoleküls durch zwei Ethanolmoleküle aufgefüllt ($d_{K-O} = 2,744(4) \text{ \AA}$, $d_{Na-O} = 2,329(4) \text{ \AA}$), sodass eine Koordinationszahl von 8 resultiert.

Tabelle 3.26: Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung 27 und 28

Atome	Verbindung 27		Verbindung 28	
	d / \AA	\bar{d} \AA	d / \AA	\bar{d} \AA
Nb-Nb	2,8512(5)-2,8561(5)	2,8535	2,8497(5)-2,8576(5)	2,8546
Nb-O ⁱ	2,064(3)-2,076(3)	2,070	2,060(3)-2,076(3)	2,067
Nb-N	2,211(6); 2,236(4)	2,224	2,214(7); 2,239(4)	2,227
A-OHC ₂ H ₅ ¹	2,744(4)	-	2,329(4)	-
A-O ([18]-Krone-6) ¹	2,798(3)-2,818(4)	2,808	2,767(4)-2,770(4)	2,768
N-C	1,141(9); 1,154(6)	1,148	1,154(7); 1,16(1)	1,157
S-C	1,618(5); 1,619(7)	1,619	1,602(8); 1,614(5)	1,608
Atome	\sphericalangle / $^\circ$	$\bar{\sphericalangle}$ / $^\circ$	\sphericalangle / $^\circ$	$\bar{\sphericalangle}$ / $^\circ$
Nb-Nb-Nb	59,89(1)-60,06(1)		59,83(1)-60,11(1)	
	89,93(2)-90,17(2)		89,890(18)-90,27(2)	
Nb-N-C	163,7(4); 180	171,9	164,3(5); 180	172,2

Die Strukturparameter der $[\text{Nb}_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_{12}]^{4+}$ -Einheiten der Titelverbindungen sowie der anderen Niob-Alkoholat-Cluster **19-26** sind zueinander sehr ähnlich. Tabelle 3.26 zeigt ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel. Die Nb-Nb-Abstände der annähernd idealen Nb₆-Oktaeder sind mit Werten von 2,8512(5) bis 2,8561(5) \AA in **27** bzw. von 2,8497(5) bis 2,8576(5) \AA in **28** nahezu identisch mit denen im Niob-Ethanolat-Cluster **26** ($2,8442(5) \text{ \AA} \leq d_{\text{Nb-Nb}} \leq 2,8590(5) \text{ \AA}$). Sie sind geringfügig kürzer als die Nb-Nb-Abstände in den vergleichbaren Cyanid-haltigen Niob-Methanolat-Clustern **24** ($\bar{d}_{\text{Nb-Nb}} = 2,8639 \text{ \AA}$) und **25** ($\bar{d}_{\text{Nb-Nb}} = 2,8645 \text{ \AA}$) und liegen im oberen Bereich der Nb-Nb-Abstände von Oxidoniobaten, die die gleiche Zahl an Cluster-basierten Elektronen aufweisen ($\text{Mg}_3[\text{Nb}_6\text{O}_{11}]$,^[194,195] $\text{Mn}_3[\text{Nb}_6\text{O}_{11}]$ ^[195] und $\text{Na}_2(\text{Sc}_4\text{Nb}_2)[\text{Nb}_6\text{O}_{12}]_3$ ^[196] mit $2,79 \text{ \AA} \leq \bar{d}_{\text{Nb-Nb}} \leq 2,89 \text{ \AA}$). Da sich die Chlorid-basierten Niobclusterverbindungen mit Isothiocyanatoliganden auf den Exposition des Nb₆-Oktaeders (siehe Kapitel 3.3.1) in ihrer Zahl der Cluster-basierten Elektronen sowie in der Art der inneren Liganden von denen der Titelverbindungen unterscheiden, eignen sie sich an dieser Stelle nicht für einen Vergleich der Nb-Nb-Abstände.

Neben den Nb-Nb-Abständen sind auch die Nb-Oⁱ-Abstände der Titelverbindungen ähnlich zu denen im Niob-Ethanolat-Cluster **26**. Mit Mittelwerten von 2,070 \AA in **27** und 2,0673 \AA in **28** sind sie nur geringfügig länger ($\bar{d}_{\text{Nb-O}^i} = 2,059$ in **26**). Ebenfalls ähnliche

¹A = K (**29**), Na (**30**)

Nb-Oⁱ-Abstände findet man in den Niob-Methanolat-Clustern **19-25** (siehe z.B. Kapitel 3.4.1 oder 3.4.3) und in den oben genannten Oxidoniobaten (Mg₃[Nb₆O₁₁]^[194,195], Mn₃[Nb₆O₁₁]^[195] und Na₂(Sc₄Nb₂)[Nb₆O₁₂]₃^[196]. Ein Einfluss des Alkoholatrestes R (R = CH₃ (**19-25**), C₂H₅ (**26-28**)) auf den Nb-Oⁱ-Abstand ist anhand der hier untersuchten Verbindungen nicht zu beobachten.

Da es aus der Gruppe der Nb₆-Clusterverbindungen mit Isothiocyanatoliganden auf den Exopositionen bisher nur Vertreter mit 16 Cluster-basierten Elektronen und Chloridoliganden auf den inneren Ligandenpositionen gibt, stellen die beiden Titelverbindungen in dieser Hinsicht Unikate dar. Trotzdem unterscheiden sich die mittleren Nb-N-Abstände in **27** (2,224 Å) bzw. **28** (2,227 Å) nur geringfügig von denen der Chlorid-basierten Nb₆-Isothiocyanatokomplexe (A₄[Nb₆Cl₁₂(NCS)₆](H₂O)₄ (A = K, Rb, NH₄): $\bar{d}_{Nb-N} = 2,220 \text{ \AA}$,^[94] Cs_{1,6}K_{2,4}[Nb₆F₆ⁱI₆ⁱ(NCS)₆^a]: $\bar{d}_{Nb-N} = 2,189 \text{ \AA}$,^[96] Cs₄[Nb₆Cl₁₂(NCS)₆]: $\bar{d}_{Nb-N} = 2,222 \text{ \AA}$ ^[93] und [(C₂H₅)₄N]₆[Nb₆F₆ⁱBr₆ⁱ(NCS)₆^a]Br₂: $\bar{d}_{Nb-N} = 2,282 \text{ \AA}$ ^[96]). Aus diesem Grund kann an dieser Stelle nicht geklärt werden, inwiefern die Art der inneren Liganden sowie die Zahl der Cluster-basierten Elektronen Einfluss auf den Nb-N-Abstand in Chlorid- bzw. Alkoholat-basierten Nb₆-Clusterverbindungen mit Isothiocyanatoliganden auf den Exopositionen hat. Möglicherweise sind beide Effekte gegenläufig und die Nb-N-Abstände deshalb sehr ähnlich.

Tabelle 3.27: Wellenzahlen der Schwingungsbanden von Isothiocyanatokomplexen in cm⁻¹.

	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{SC})$	$\delta(\text{NCS})$
R-SCN ^[172]	2100	700	420
R-NCS ^[172]	2100	820	475
13	2060 (s)	816 (m)	471 (m)
14	2067 (vs)	820 (m)	476 (m)
15	2056 (vs)	831 (s, br)	482 (m)
27	2050 (vs)	835 (s)	487 (m)
28	2046 (vs)	839 (m)	484 (s)
[Fe(NCS) ₆] ³⁻ ^[173]	2098 (sh), 2052 (s)	822 (w)	479 (m)
[Ni(NCS) ₆] ⁴⁻ ^[173]	2109 (sh), 2102 (s)	818 (w)	469 (m)

Nicht nur durch die Einkristallröntgenstrukturanalyse, sondern auch durch IR-spektroskopische Untersuchungen kann belegt werden, dass die äußeren NCS-Liganden in den Titelverbindungen **27** und **28** genauso wie in den Chlorid-basierten Verbindungen **13-15** (siehe Kapitel 3.3.1) oder entsprechenden Literaturbeispielen^[93,94,96,169-171] über das N-Atom an den Cluster gebunden sind. Tabelle 3.10 enthält die Wellenzahlen der für den Isothiocyanatoliganden charakteristischen Banden sowie einen Vergleich der für die Titelverbindungen gefundenen Schwingungsfrequenzen mit denen anderer

Isothiocyanatokomplexe. Weiterhin ist es möglich von den Titelverbindungen RAMAN-Spektren zu erhalten. Die $C\equiv N$ -Schwingungsbanden werden bei 2064 (vs) cm^{-1} und 2054 (vs) cm^{-1} in **27** bzw. bei 2058 (vs) cm^{-1} in **28** gefunden.

Zwei der vier NCS-Liganden sind entlang der Drehinversionsachse $\bar{4}$ angeordnet und weisen somit Nb-N-C-Winkel von 180° auf. Die anderen vier NCS-Liganden sind leicht abgewinkelt über den Nb_6 -Oktaederspitzen angeordnet. Mit Werten von $163,7(4)^\circ$ in **27** bzw. $164,3(5)^\circ$ in **28** liegen diese Nb-N-C-Winkel im Bereich derer, die in den Chlorid-basierten Isothiocyanat-substituierten Verbindungen **13-15** (siehe Kapitel 3.3.1) gefunden werden ($160,7(2)^\circ \leq \angle_{Nb-N-C} \leq 169,4(2)^\circ$). Auch mit entsprechenden Literaturwerten sind sie gut vergleichbar (z.B. $\bar{\angle}_{Nb-N-C} = 165(2)^\circ$ in $Cs_{1,6}K_{2,4}[Nb_6F_6^I I_6^I(NCS)_6^a]$ ^[96] oder $\bar{\angle}_{Nb-N-C} = 166,0(4)^\circ$ in $[(C_2H_5)_4N]_6[Nb_6F_6^I Br_6^I(NCS)_6^a]Br_2$ ^[96]).

Die Bindungsverhältnisse innerhalb der NCS-Liganden sind gut mit denen in anderen Isothiocyanatokomplexen (z.B. $[Co(NCS)_2(H_2O)_2]$ ^[176] u. $(Hpic)_2[M(NCS)_4(pic)_2] \cdot 2 pic$ $M = Mn, Fe$ ^[177]) oder den Chlorid-basierten Isothiocyanat-substituierten Verbindungen **13-15** ($\bar{d}_{S-C} = 1,625\text{ \AA}$ und $\bar{d}_{C-N} = 1,156\text{ \AA}$) vergleichbar. Auch in den Titelverbindungen sind die S-C-Abstände etwas kürzer als für eine S-C-Einfachbindung erwartet wird. Die N-C-Bindungslänge liegt im Bereich einer $N\equiv C$ -Dreifachbindung.

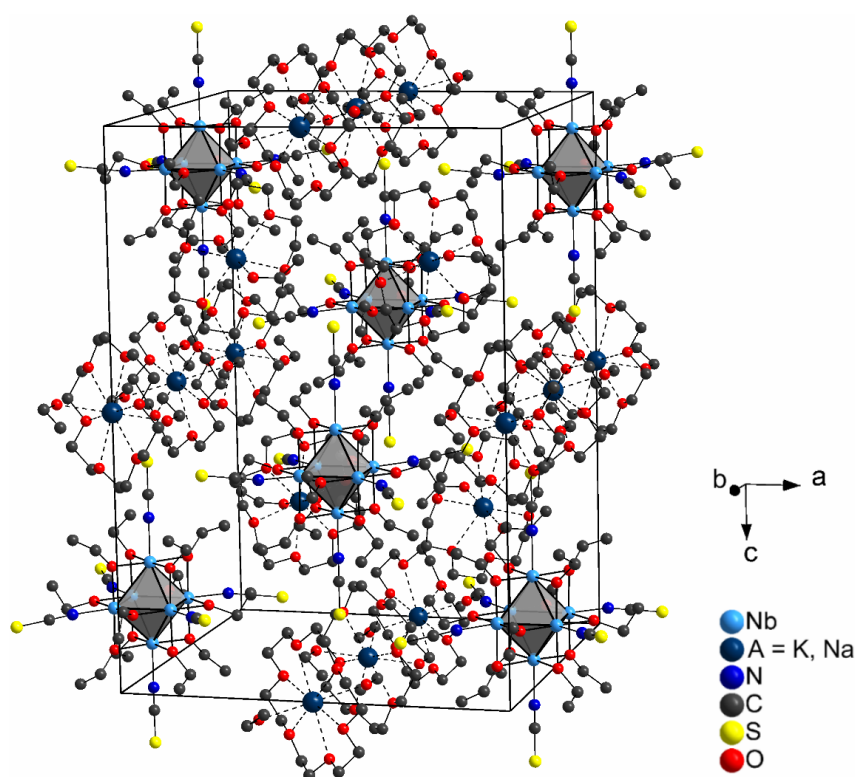


Abbildung 3.54: Packungsbild der Elementarzelle der Verbindungen **27** ($A = K$) und **28** ($A = Na$). Die H-Atome werden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Zwischen den an- und kationischen Einheiten der Titelverbindungen existieren keine koordinativen Wechselwirkungen, sodass es nicht zur Ausbildung von vernetzten Strukturen kommt, wie sie bei den Verbindungen **15**, **16**, **24** oder **25** beobachtet werden (siehe Kapitel 3.3.1 oder 3.4.3). Die Anordnung der isolierten Ionen in der Elementarzelle von Verbindung **27** bzw. **28** ist in Abbildung 3.54 dargestellt. Durch Variation der Metallionen bzw. -komplexe zur Verknüpfung der Clusteranionen lassen sich möglicherweise auch aus den $[\text{Nb}_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_{12}(\text{NCS})_5]^{2-}$ -Ionen neue netzwerkartige Strukturen mit interessanten Eigenschaften aufbauen.

3.5.3 Die Struktur von $[\text{A}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{NCO})_6]$

A = K (29) und Na (30) und

$[\text{Na}(\text{Dibenzo-}[\text{18}]\text{Krone-6})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{NCO})_6] \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (31)

Die äußeren Ligandenpositionen der Ethanolat-basierten Nb_6 -Clusterverbindungen lassen sich genauso wie bei den Chlorid-basierten Nb_6 -Clusterverbindungen sowohl mit Cyanido- und Isothiocyanato- als auch mit Isocyanatoliganden besetzen. Dazu wird die oben beschriebene Clusterlösung aus $\text{A}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ und ACp in Ethanol mit AOCN ($\text{A} = \text{K}, \text{Na}$) und einem Kronenether umgesetzt. Die Zugabe eines Kronenethers ist an dieser Stelle notwendig, da die Löslichkeit von AOCN in Ethanol sonst zu gering ist. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bilden sich rot gefärbte Kristalle der Titelverbindungen **29**, **30** und **31**.

Genauso wie die beiden Isothiocyanatokomplexe **27** und **28** sind die Titelverbindungen $[\text{A}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{NCO})_6]$ $\text{A} = \text{K}$ (**29**) und Na (**30**) zueinander kristallchemisch isotyp. Sie kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit je $Z = 1$ Formeleinheit pro Elementarzelle. Die Winkel zwischen den kristallographischen Achsen und die relativen Gitterabmessungen sind ähnlich. **29**: $a = 11,0218(6)$, $b = 14,2326(7)$, $c = 15,1564(8)$ Å, $\alpha = 70,404(2)$, $\beta = 84,782(3)$ und $\gamma = 75,423(2)^\circ$; **28**: $a = 11,1889(5)$, $b = 12,9085(5)$, $c = 16,0856(6)$ Å, $\alpha = 71,822(2)$, $\beta = 81,927(2)$ und $\gamma = 77,779(2)^\circ$. Die Elementarzelle des Kaliumsalzes **29** ist mit $2167,7(2)$ Å³ um ~ 17 Å³ größer als die des Natriumsalzes **30** mit $2150,4(2)$ Å³, was aufgrund des Größenunterschiedes der Alkalikationen zu erwarten ist. Die dritte Titelverbindung $[\text{Na}(\text{Dibenzo-}[\text{18}]\text{Krone-6})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{NCO})_6] \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (**31**) kristallisiert ebenfalls in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterparametern $a = 11,8259(3)$, $b = 13,5919(3)$, $c = 16,4666(4)$ Å, $\alpha = 100,547(1)$, $\beta = 96,240(1)$ und $\gamma = 101,880(1)^\circ$. Die Elementarzelle enthält mit einem Volumen von $V = 2516,7(1)$ Å³ $Z = 1$ Formeleinheit.

Genauso wie die Niob-Ethanolat-Cluster mit Cyanido- (**26**) bzw. Isothiocyanatoliganden (**27** und **28**) sind auch die Verbindungen **29**, **30** und **31** die ersten Vertreter ihrer Art.

Analog zu den Isothiocyanatokomplexen **27** und **28** entstehen die Titelverbindungen in zwei Reaktionsschritten. Während der ersten Substitutionsreaktion erfolgt vermutlich auch in diesem Fall die in Kapitel 3.4.1 beschriebene Oxidation des Clusterkerns, so dass die resultierenden Clusterionen 14 Cluster-basierte Elektronen enthalten. Im zweiten Reaktionsschritt werden die Expositionen der $[\text{Nb}_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_{12}]^{4+}$ -Clusterkerne mit Isocyanatoliganden besetzt, die über ihr Stickstoffatom an das Nb₆-Oktaeder gebunden sind. Die so entstehenden $[\text{Nb}_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_{12}(\text{NCO})_6]^{2-}$ -Clusterionen koordinieren mit den Sauerstoffatomen zweier *trans*-ständiger Isocyanatoliganden an je ein durch [18]Krone-6 (**29**, **30**) bzw. Dibenzo-[18]Krone-6 (**31**) komplexiertes Alkalikation. So entstehen neutrale Ionentripel, deren Strukturen in Abbildung 3.55 dargestellt sind.

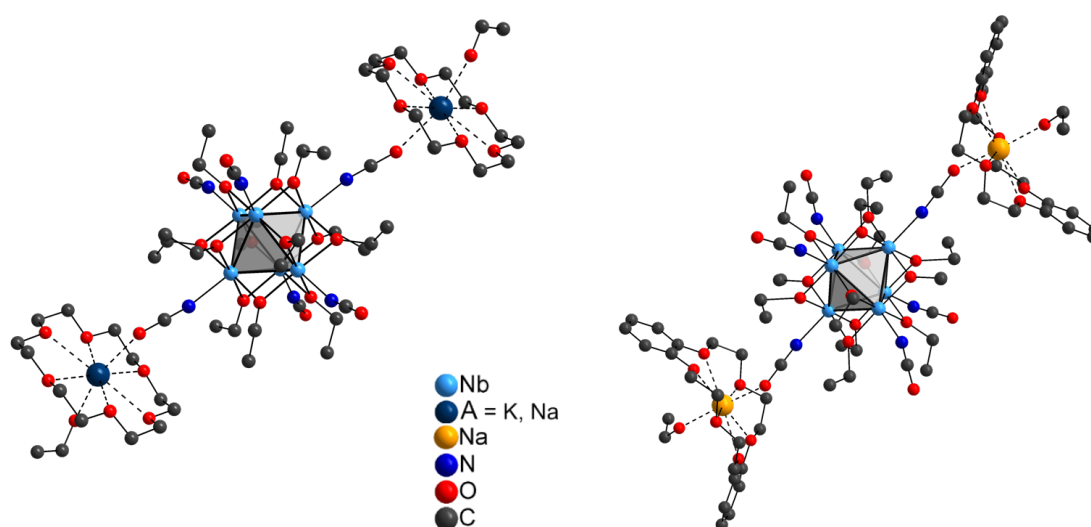


Abbildung 3.55: Struktur der Ionentripel aus $[\text{Nb}_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_{12}(\text{NCO})_6]^{2-}$ -Clusterionen und komplexierten Alkalikationen in **29**, **30** und **31**. Die H-Atome werden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Koordinationssphäre der Alkalikationen wird durch je ein Ethanolmolekül aufgefüllt, so dass sich eine Koordinationszahl von 8 ergibt. ($d_{\text{K-OHC}_2\text{H}_5} = 2,791(2) \text{ \AA}$ in **29**; $d_{\text{Na-OHC}_2\text{H}_5} = 2,295(2) \text{ \AA}$ in **30** und $d_{\text{Na-OHC}_2\text{H}_5} = 2,297(3) \text{ \AA}$ in **31**). Die Ionentripel entsprechen in ihrem Aufbau denen in $[\text{K}(\text{Dibenzo-[18]Krone-6})_2][\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{CN})_6]$ (**26**). Durch die Art der Anbindung der komplexierten Alkalikationen unterscheiden sie sich jedoch von denen in den Niob-Methanolat-Clustern **19-23** (siehe Kapitel 3.4.1 und 3.4.2). Die charakteristischen Schwingungsfrequenzen des NCO-Liganden im IR-Spektrum der Titelverbindungen **29**, **30** und **31** belegen neben den Ergebnissen der Einkristallröntgenstrukturanalysen, dass es sich auch hier um Isocyanato- und nicht um Cyanatokomplexe handelt.

Die Banden liegen im selben Bereich wie die, die für die Chlorid-basierte Niobcluster-

verbindung mit Isocyanatoliganden **16** gefunden werden. In Tabelle 3.28 werden die entsprechenden Wellenzahlen untereinander und mit denen von Eisen- und Nickelisocyanatokomplexen^[174] verglichen (siehe auch Kapitel 3.3.1).

Tabelle 3.28: Wellenzahlen der Schwingungsbanden von Isocyanatokomplexen in cm^{-1} .

	$\nu_{as}(\text{NCO})$	$\nu_s(\text{NCO})$	$\delta(\text{NCO})$
R-OCN ^[172]	2250	1100	450
R-NCO ^[172]	2200	1330	620
16	2187 (s)	1352 (s)	606 (m)
29	2189 (vs)	1323 (m)	620 (vs)
30	2187 (vs)	1326 (vs)	619 (vs)
31	2185 (s)	1323 (m)	616 (s)
$[\text{Fe}(\text{NCO})_4]^{2-}$ ^[174]	2182	1337	619
$[\text{Ni}(\text{NCO})_4]^{2-}$ ^[174]	2186	1330	619, 617

Die nahezu linearen Isocyanatoliganden sind in den Titelverbindungen genauso wie in $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_2]_2[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCO})_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ (**16**) abgewinkelt über den Nb_6 -Oktaederspitzen angeordnet. Da keine Molekülorbitalanalyse der Niob-Alkoholat-Cluster vorliegt, ist bisher unklar, ob die Nb-N-C-Winkel $\neq 180^\circ$ auf die räumliche Form, Symmetrie und Orientierung des LUMOs des Clusterkerns oder lediglich auf Packungseffekte zurückzuführen ist (siehe dazu Kapitel 3.1.1). Die Nb-N-C-Winkel in **29** (152,6(1), 158,0(1), 166,2(2) $^\circ$), **30** (163,6(2), 172,9(2), 177,8(2) $^\circ$) und **31** (159,5(3), 164,6(4), 169,8(3) $^\circ$) sind vergleichbar mit denen im Chlorid-basierten Isocyanatokomplex **16** bzw. in entsprechenden Isothiocyanatokomplexen (z.B. **13-15** siehe Kapitel 3.3.1 oder $\text{Cs}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{[93]}$). Dass die NCO-Liganden teilweise unterschiedlich stark abgewinkelt über den Nb_6 -Oktaederspitzen angeordnet sind, lässt sich vermutlich auf Packungseffekte zurückführen.

Aufgrund der unterschiedlichen Zahl an Cluster-basierten Elektronen sowie der Art der inneren Liganden sind die interatomaren Abstände in den Titelverbindungen nur bedingt mit denen des bislang einzigen Chlorid-basierten Isocyanatokomplexes **16** vergleichbar. Deshalb sollen zum Vergleich auch die Ethanolat-basierten Cyanido- (**26**) bzw. Isothiocyanatokomplexe (**27** und **28**) berücksichtigt werden. Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel der Titelverbindungen können Tabelle 3.29 entnommen werden.

Die Nb-Nb- sowie Nb-Oⁱ-Abstände der Titelverbindungen sind mit Mittelwerten von 2,8629 bzw. 2,069 Å in **29**, 2,8639 bzw. 2,070 Å in **30** und 2,8545 bzw. 2,064 Å in **31** im Rahmen der Standardabweichung nahezu identisch mit denen der Ethanolat-basierten Cyanido- (**26**) bzw. Isothiocyanatokomplexe (**27** und **28**). Sie liegen damit ebenfalls im

Bereich der Nb-Nb-Abstände in Oxidoniobaten mit diskreten Niobatomoktaedern und gleicher Zahl an Cluster-basierten Elektronen.

Neben den Nb-Nb- und den Nb-Oⁱ-Abständen sind auch die Nb-N-Abstände der Titelverbindungen ($\bar{d}_{Nb-N} = 2,231 \text{ \AA}$ in **29**; $\bar{d}_{Nb-N} = 2,229 \text{ \AA}$ in **30**; $\bar{d}_{Nb-N} = 2,230 \text{ \AA}$ in **31**) sehr ähnlich zu denen der Isothiocyanatokomplexe ($\bar{d}_{Nb-N} = 2,224 \text{ \AA}$ in **27** und $\bar{d}_{Nb-N} = 2,227 \text{ \AA}$ in **28**). Im Vergleich zum Chlorid-basierten Isocyanatokomplex **16** ($\bar{d}_{Nb-N} = 2,203 \text{ \AA}$) sind sie etwas länger.

Tabelle 3.29: Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung **29**, **30** und **31**.

Atome	Verbindung 29		Verbindung 30	
	d / Å	\bar{d} / Å	d / Å	\bar{d} / Å
Nb-Nb	2,8562(2)-2,8691(2)	2,8629	2,8571(3)-2,8714(3)	2,8639
Nb-O ⁱ	2,062(1)-2,079(1)	2,069	2,062(2)-2,074(2)	2,070
Nb-N	2,215(1)-2,239(2)	2,231	2,220(2)-2,235(2)	2,229
A-OCN ²	2,722(1)	-	2,299(2)	-
A-OHC ₂ H ₅ ²	2,791(2)	-	2,295(2)	-
N-C	1,140(2)-1,173(2)	1,159	1,140(3)-1,154(3)	1,148
C-O (in NCO)	1,190(2)-1,209(2)	1,200	1,196(3)-1,204(3)	1,200
Atome	\sphericalangle / °	$\bar{\sphericalangle}$ / °	\sphericalangle / °	$\bar{\sphericalangle}$ / °
Nb-Nb-Nb	59,810(5)-60,263(5)		59,740(7)-60,235(7)	
	89,817(6)-90,183(6)		89,922(8)-90,078(8)	
Nb-N-C	152,6(1)-166,6(2)	159,1	163,6(2)-177,8(2)	171,4

Atome	Verbindung 31	
	d / Å	\bar{d} / Å
Nb-Nb	2,8482(4)-2,8578(5)	2,8545
Nb-O ⁱ	2,056(2)-2,068(2)	2,064
Nb-N	2,223(3)-2,239(4)	2,230
A-OCN ²	2,271(3)	-
A-OHC ₂ H ₅ ²	2,297(3)	-
N-C	1,123(5)-1,145(4)	1,133
C-O (in NCO)	1,199(4)-1,208(5)	1,204
Atome	\sphericalangle / °	$\bar{\sphericalangle}$ / °
Nb-Nb-Nb	59,81(1)-60,16(1)	
	89,84(1)-90,16(1)	
Nb-N-C	159,5(3)-169,8(3)	164,6

²A = K (**29**), Na (**30**)

Innerhalb der Ionentripel der Titelverbindungen (Abbildung 3.55) binden zwei *trans*-ständige Isocyanatoliganden an je ein Alkaliion. Die koordinative K-OCN-Bindung in **29** mit 2,722(1) Å ist kürzer als die K-O-Ionenbindung in reinem KOCN ($d_{K-O(N)} = 2,9432(6)$ Å).^[180] In der Chlorid-basierten Isocyanatokomplex **16** sind die koordinativen K-OCN-Bindungen mit 2,600(6) und 2,703(6) Å etwas kürzer als in Verbindung **29**. Dies ist vermutlich auf sterische Gründe zurückzuführen, da die entsprechenden Kaliumionen in Verbindung **16** nicht durch Kronenethermoleküle komplexiert vorliegen. Außerdem ist zu berücksichtigen, dass sich der Radius eines Alkaliions in Abhängigkeit von seiner Koordinationszahl ändert. Mit steigender Koordinationszahl (5 in **16** und 8 in **29**) wird auch der Ionenradius des Kaliumkations größer und die K-OCN-Bindung länger. Die entsprechenden koordinativen Na-OCN-Abstände in Verbindung **30** bzw. **31** betragen 2,299(2) bzw. 2,271(3) Å. Sie sind damit ebenfalls kürzer als die ionischen Na-O-Kontakte in reinem NaOCN ($d_{Na-O} = 2,444(5)$).^[212] Abbildung 3.56 zeigt das Packungsbild der Elementarzelle der kristallchemisch isotypen Verbindungen **29** und **30**. Die Ionentripel liegen isoliert voneinander vor und sind parallel in Richtung der [011] Gittergeraden ausgerichtet.

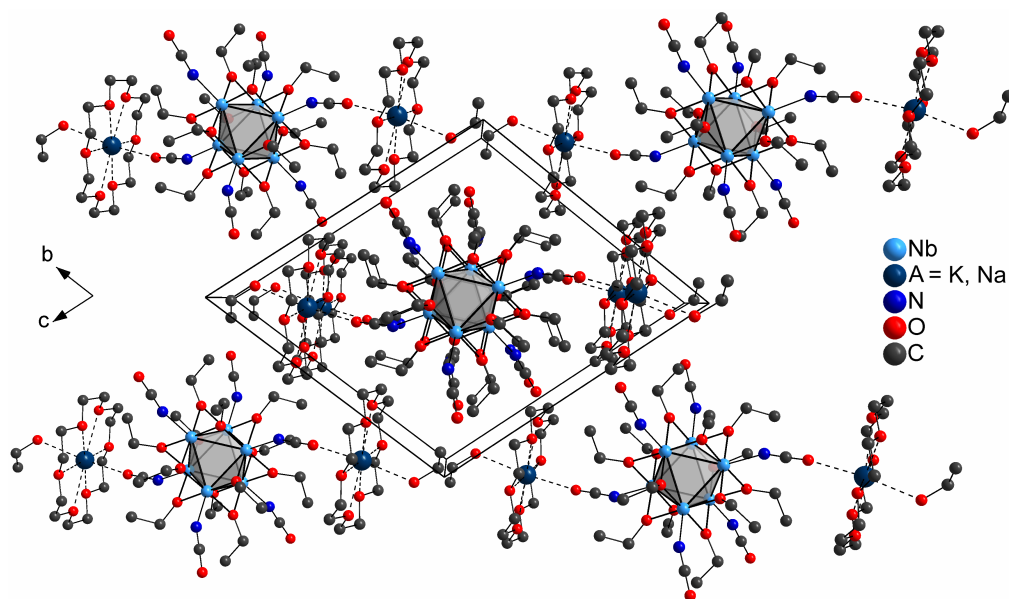


Abbildung 3.56: Packungsbild der Elementarzelle der Verbindungen **29** (A = K) und **30** (A = Na). Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse. Die H-Atome werden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

In Verbindung **31** dagegen sind die Ionentripel in Schichten angeordnet, die parallel zur Gitterebene (011) verlaufen. Abbildung 3.57 zeigt einen Ausschnitt aus einer dieser Schichten, innerhalb der schwache π -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen C₆-Ringen der Dibenzo-[18]Krone-6-Moleküle benachbarter Ionentripel angenommen

werden. Die interplanaren C...C-Abstände sind mit $\sim 3,7 \text{ \AA}$ etwas länger als die in der Literatur diskutierten C...C-Abstände für struktursignifikante π -Stapel-Wechselwirkungen mit $d_{\text{C}\cdots\text{C}} = 3,4 - 3,6 \text{ \AA}$.^[160–162] Da die beteiligten aromatischen C_6 -Ringe senkrecht aufeinander stehen, kann man hier von einer „*T-shaped*“-Orientierung sprechen.^[162]

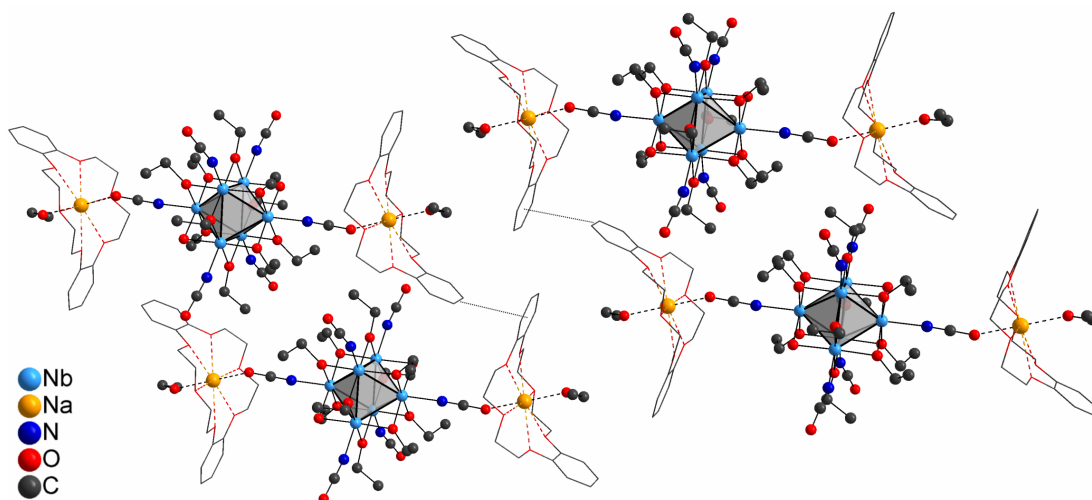


Abbildung 3.57: Ausschnitt aus einer Schicht aus $[\text{Na}(\text{Dibenzo-}[18]\text{Krone-6})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]_2\text{-}[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{NCO})_6] \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -Ionentripeln in 31. Die H-Atome werden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

In Abbildung 3.58 ist die Stapelung der Schichten aus den Ionentripeln dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit werden in Abbildung 3.57 und 3.58 die Kronenethermoleküle als Stäbchenmodell dargestellt.

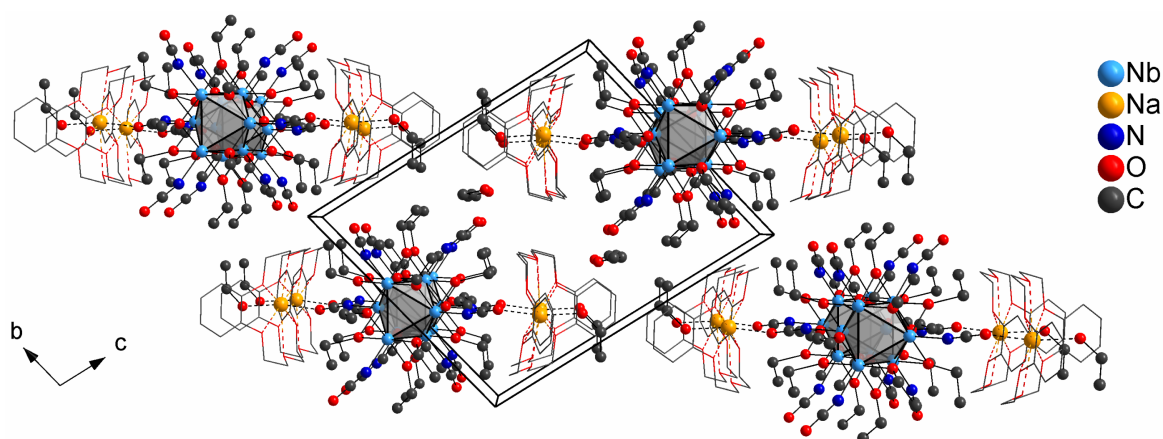


Abbildung 3.58: Packungsbild der Elementarzelle der Verbindung 31. Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse. Die H-Atome werden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

3.6 Schwingungsspektroskopie an Nb₆-Clusterverbindungen

Von den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und untersuchten Verbindungen konnten bis auf wenige Ausnahmen IR-Spektren erhalten werden. Die intensiv gefärbten Chlorid-basierten Clusterverbindungen 1-18 streuen das eingestrahlte Licht kaum oder gar nicht, so dass die Aufnahme von RAMAN-Spektren nicht möglich ist. Für die oxidierten Ethanolat-basierten Clusterverbindungen 24, 25, 27, 28, 30 und 31 kann jedoch RAMAN-Streuung beobachtet werden. Sie sind rot, beim Zerreiben rot-orange gefärbt. Im MIR-Bereich finden sich die charakteristischen IR-Schwingungsbanden der mehratomigen anorganischen (CN⁻, NCO⁻, NCS⁻) und organischen Liganden (z.B. Aceto-, Propio- und Benzotrill) sowie der Alkalimetallkationen-komplexierenden Kronenether- und cokristallisierten Lösungsmittelmoleküle. Die Lage der entsprechenden Schwingungsbanden sind mit aus der Literatur bekannten Daten vergleichbar. Sofern nicht schon an anderer Stelle angegeben, sind die entsprechenden Schwingungsdaten im Experimentellen Teil (siehe Anhang 7.1.5.1 bis 7.1.5.31) zusammengefasst und werden hier nicht weiter diskutiert.

Die für die Nb₆-Clusterionen interessanten und charakteristischen Schwingungsbanden werden im FIR-Bereich gefunden. Die Zahl der IR- und RAMAN-aktiven Grundschnwingungen einer isolierten [M₆X₁₂ⁱX₆^a]-Einheit (Xⁱ = innerer Ligand; X^a äußerer Ligand) mit O_h-Symmetrie und 66 Freiheitsgraden ergibt sich aus der folgenden irreduziblen Darstellung.^[69,80,213]

$$\Gamma_v = 3A_{1g} + A_{2g} + 4E_g + 3F_{1g} + 4F_{2g} + A_{2u} + E_u + 6F_{1u} + 4F_{2u} \quad (3.8)$$

Nach den Auswahlregeln sind die sechs Schwingungen der Rasse F_{1u} IR-aktiv, während im RAMAN-Spektrum die A_{1g}-, E_g- und F_{2g}-Schwingungen beobachtbar sind. Die IR-aktiven Schwingungen lassen sich als eine Nb-Nb, zwei Nb-Xⁱ und eine Nb-X^a-Valenzschwingung, sowie als Xⁱ-Nb-Xⁱ- und Xⁱ-Nb-X^a-Deformationsschwingung beschreiben. Bereits 1969 führte MATTES eine Normalkoordinatenanalyse einer isolierten [M₆X₁₂ⁱX₆^a]-Einheit durch.^[213]

3.6.1 Zuordnung der RAMAN-aktiven Schwingungen

In der Literatur sind die Schwingungsspektren von Clusterverbindungen mit [Nb₆Cl₁₂]-Einheiten mehrfach, teilweise mit widersprüchlicher Interpretation, diskutiert worden.^[66,69,74,80,213-216] Die Zuordnungen basieren im Großteil dieser Arbeiten auf der Messung von IR-Frequenzen. Erst durch die Anwendung der Tieftemperatur-RAMAN-

Spektroskopie auf Clusterverbindungen mit der Formel $[(M_6X_{12}^i)X_2^a(H_2O)_4] \cdot 4 H_2O$ ($M = Nb, Ta$; $X^i = Cl, Br$; $X^a = Cl, Br, I$) durch HARDER und PREETZ^[215] konnten aussagekräftige Informationen über die Schwingungen der Clusterverbindungen gewonnen werden.^[215] Die intensivste Linie dieser RAMAN-Spektren wird der Atmungsschwingung des $[M_6X_{12}]$ -Doppelkäfigs ν_1 zugeordnet, die den Charakter einer symmetrischen Metall-Metall-Schwingung hat. Für $X^i = Cl$ bzw. Br liegen die Banden dieser Schwingung bei 234 und 187 cm^{-1} und zeigen die systematische Frequenzverschiebung, die bei steigender Atommasse von X^i erwartet wird. Die Banden der entsprechenden ν_1 -Schwingungen in den RAMAN-Spektren der Niob-Alkoholat-Clusterverbindungen sind zu etwas höheren Wellenzahlen verschoben und liegen im Bereich zwischen 290 und 275 cm^{-1} (ν_1 in cm^{-1} : **24**: 290 (vw), **25**: 286 (w), **27**: 275 (w), **28**: 275 (m), **30**: 287 (m) und **31**: 287 (m)). Die äußeren Ligandenpositionen sind in diesen Verbindungen durch unterschiedliche Pseudohalogenidoliganden besetzt ($X^a = CN$ in **24** und **25**; NCS in **27** und **28** sowie NCO in **30** und **31**). Die sehr ähnlichen Werte der ν_1 -Wellenzahlen deuten darauf hin, dass die äußeren Liganden kaum einen Einfluss auf die ν_1 -Schwingungen haben. Weiterhin lassen die gefundenen Werte der Wellenzahlen keine Differenzierung zwischen Niob-Methanolat- und Niob-Ethanolat-Clusterverbindungen zu.

Die Zuordnung der Nb- X^i -Schwingungen der Niob-Alkoholat-Clusterverbindungen orientiert sich ebenfalls an den Ergebnissen der Tieftemperatur-RAMAN-Spektren von HARDER und PREETZ.^[215] Demnach können die Banden bei 327 und 325 cm^{-1} den Nb-OCH₃ⁱ-Schwingungen in **24** und **25** zugeordnet werden. Die Nb-OC₂H₅ⁱ-Schwingungen sollten aufgrund der höheren Masse der Ethanolatoliganden zu etwas kleineren Wellenzahlen verschoben sein. Deshalb werden die Banden bei 312, 313, 316 und 319 cm^{-1} den Nb-OC₂H₅ⁱ-Schwingungen in **27**, **28**, **30** und **31** zugeordnet. In den $[Nb_6Cl_{12}^i]$ -Systemen liegen diese Banden im Bereich zwischen 328 und 330 cm^{-1} .

3.6.2 Zuordnung der IR-aktiven Schwingungen

Eine vollständige Interpretation der teilweise sehr komplexen IR-Spektren der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen ist ohne Frequenzberechnungen nicht eindeutig möglich. Basierend auf Vergleichen mit Literaturwerten^[66,69,74,80,213–216] ist jedoch eine Zuordnung der Banden der beiden Nb- X^i -Valenzschwingungen sowie der X^i -Nb- X^i -Deformationsschwingung der Clusterverbindungen, die die $[Nb_6Cl_{12}^i]^{n+}$ -Einheit ($n = 2, 3$) enthalten, möglich. Die entsprechenden Wellenzahlen können Tabelle 3.31 entnommen werden. Die Art der äußeren Liganden hat dabei anscheinend nur einen vernachlässigbar geringen Einfluss auf die Lage der charakteristischen Banden der $[Nb_6Cl_{12}^i]^{n+}$ -Einheiten ($n = 2, 3$). Beispielsweise sind die Banden der ersten Nb-

3. Ergebnisse und Diskussion

X^i -Valenzschwingung in den Pyridin- (**9** und **11**), den Isothiocyanato- (**13-15**), dem Isocyanato- (**16**) sowie dem Fluoridokomplex (**17**) verglichen mit den Nitrilkomplexen (**1** und **3-8**) nur geringfügig zu kleineren Wellenzahlen verschoben.

Die von MACKAY und SCHNEIDER^[66] diskutierte Verschiebung der Nb- X^i - und X^i -Nb- X^i -Banden zu höheren Wellenzahlen, die mit der Oxidation des Clusterkerns einhergeht, kann beim Vergleich der Spektren der $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{RCN})]^{m+}$ -Clusterkationen ($m = 2$ (**1**, **3-5**), 3 (**6-8**)) nicht beobachtet werden.

Tabelle 3.31: Wellenzahlen (in cm^{-1}) der Schwingungsbanden der $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{n+}$ -Einheiten ($n = 2, 3$) in Niobclusterverbindungen.

Verbindung	Nb- X^a	Nb- X^i	Nb- X^i	X^i -Nb- X^i
$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_6]^{4+}$ ^[66]	-	340 (s)	279 (s)	234 (ms)
$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_6]^{3+}$ ^[66]	-	346 (s)	290 (s)	251 (s)
$\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ ^[213]	-	342 (vs)	280 (s)	240 (s)
$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}]$ ^[214]	-	343 (vs)	280 (s)	242 (s)
1	407, 403 (m)	343 (vs)	288 (vs)	254 (vs)
3	404 (w)	346 (vs)	280-272 (vs, br)	253 (s)
4	405 (m)	346 (vs)	330-275 (s, br)	258 (s)
5	404 (w)	342 (vs)	n.b.	n.b.
6	406 (m)	346 (vs)	295 (s)	254 (w)
7	401 (w)	343 (vs)	n.b.	n.b.
8	395 (w)	341 (vs)	n.b.	255 (m)
9	432 (s)	339 (vs)	279 (s)	241 (vs)
11	433 (s)	339 (vs)	284 (vs)	240 (vs)
12	-	350-330 (vs, br)	279 (vs)	240 (vs)
13	n.b.	336 (vs)	281 (s)	250 (s)
14	n.b.	338 (vs)	293, 282 (s)	253 (s)
15	n.b.	339 (vs)	284 (vs)	252 (vs)
16	n.b.	338 (vs)	n.b.	261 (m)
17	450-400 (vs, br)	325 (vs)	n.b.	242 (m)

n.b. - nicht beobachtet (Bande nicht eindeutig beobachtbar).

Die Summenformeln der hier aufgeführten Verbindungen können der Abbildung 4.1 in Kapitel 4 entnommen werden.

Die in Tabelle 3.31 getroffene Zuordnung der Nb- X^a -Valenzschwingungen basiert ebenfalls auf einer Arbeit von MACKAY und SCHNEIDER.^[69] Sie beobachteten eine Bandenverschiebung zu höheren Wellenzahlen mit abnehmender Masse des an den Clusterkern gebundenen Atoms des äußeren Liganden X^a . Diese Banden ($X^a = \text{I}$ (100 cm^{-1}), Br (157 cm^{-1}), Cl (200 cm^{-1}), DMSO (439 cm^{-1})) wurden der Nb- X^a -Valenzschwingung zugeordnet. Aufgrund dieser Ergebnisse kann angenommen werden, dass die Banden

der Verbindungen **1**, **3-9** und **11-17** im Bereich von 433-395 cm⁻¹ ebenfalls von den Nb-X^a-Valenzschwingungen stammen.

Die Zuordnung der anderen charakteristischen Schwingungsbanden (Nb-Nb-Valenzschwingung und Xⁱ-Nb-X^a-Deformationsschwingung) ist durch verschiedene Faktoren erschwert. Einige der untersuchten Verbindungen weisen keine ideale O_h-Symmetrie auf, wodurch sich die Zahl der IR-aktiven Schwingungen erhöht und wesentlich komplexere Spektren resultieren. Ferner können die IR-aktiven Banden in Abhängigkeit von der Umgebung des jeweiligen Metallclusters eine unterschiedliche Aufspaltung und Feinstruktur aufweisen. Des Weiteren kommt es z.B. bei den Verbindungen **1-11** zur Überlagerung der Schwingungsbanden der Clusterkationen und der komplexen Halogenidometallate, die ebenfalls im FIR-Bereich zu finden sind. Solch eine Überlagerung wurde bereits für [Nb₆Cl₁₂(C₂H₅CN)₆][SbCl₆]₃ · 2 C₂H₅CN (**7**)^[80] diskutiert (siehe auch Kapitel 3.1.4) und kann auf die ebenfalls oxidierten Niobclusterverbindungen mit Nitril-Liganden **6** und **8** übertragen werden. Besonders schwierig ist die empirische Zuordnung der Nb-Nb-Valenzschwingung aufgrund starker Kopplungen zwischen den Valenzschwingungen $\nu(\text{Nb-Nb})$, $\nu(\text{Nb-X}^i)$ und $\nu(\text{Nb-X}^a)$, die die gleiche Symmetrie aufweisen.^[127] MACKAY und SCHNEIDER postulierten 1968 basierend auf einem Vergleich der RAMAN-Spektren von Verbindungen des Typs [MM'(CO)₁₀] (M, M' = Übergangsmetall) mit den IR-Spektren von Nb₆-Clusterverbindungen, dass die Banden der Nb-Nb-Schwingungen bei 140-145 cm⁻¹ zu finden sind.^[69] Jedoch ist es möglich, dass die Banden in diesem Bereich auch durch andere überlagert werden. Die von MATTES^[213] durchgeführte Normalkoordinatenanalyse ergibt für die Nb-Nb-Valenz- und die Xⁱ-Nb-X^a-Deformationsschwingung Kraftkonstanten von 0,3 und 0,22 modyn/Å (1 modyn/Å = 1 N·cm⁻¹). Vermutlich sind diese Schwingungen zu schwach und können nicht eindeutig beobachtet werden. Die von MATTES berechneten Wellenzahlen für die Nb-Nb-Valenz- und die Xⁱ-Nb-X^a-Deformationsschwingung liegen für [Nb₆Cl₁₄] bei 97 und 142 cm⁻¹. Dazu widersprüchliche Ergebnisse wurden 1990 von HARDER und PRETZ veröffentlicht.^[215] Aufgrund von Vergleichen mit RAMAN-Spektren postulieren sie, dass die IR-aktiven Nb-Nb-Valenzschwingungen bei wesentlich höheren Wellenzahlen (für die [Nb₆Cl₁₂]ⁱ-Einheit bei 233-234 cm⁻¹) zu finden sind. Da für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen weder im Bereich um 97 cm⁻¹ noch um 233-234 cm⁻¹ Schwingungsbanden eindeutig zu beobachten sind, soll auf eine Zuordnung der Nb-Nb-Valenzschwingungen an dieser Stelle verzichtet werden.

Die Auswertung der IR-Spektren der für die Niob-Alkoholat-Cluster (**19**, **21** und **24-31**) beobachteten Banden ist dadurch erschwert, dass diese Verbindungen die ersten einer neuen Verbindungsklasse sind und daher keine spektroskopischen Untersuchungen an

analogen Verbindungen und auch keine Frequenzberechnungen bekannt sind. Tabelle 3.32 enthält die Wellenzahlen von eindeutig beobachteten Schwingungen. Nimmt man für die Schwingungen der $[\text{Nb}_6(\text{OR})_{12}]^{4+}$ -Einheiten ($\text{R} = \text{CH}_3$ (**19**, **21**, **24** und **25**); C_2H_5 (**26-31**)) den charakteristischen Frequenzgang¹ an, der auch für Niobclusterhalogenide beschrieben wird, müssten die Banden der Nb-Xⁱ-, der Xⁱ-Nb-Xⁱ- und der Nb-X^a-Schwingungen in den Niob-Alkoholat-Clustern, verglichen mit den Niobclusterhalogeniden, zu höheren Wellenzahlen verschoben sein. Wenngleich sich bei den Niob-Alkoholat-Clustern charakteristische Schwingungsbanden finden, ist eine zweifelsfreie Zuordnung ohne weitere Untersuchungen bzw. Frequenzberechnungen nicht möglich.

Tabelle 3.32: Wellenzahlen (in cm^{-1}) der Schwingungsbanden der Niob-Alkoholat-Cluster (**19**, **21** und **24-31**).

Verbindung					
19	500 (s)	442 (vs)	n.b.	n.b.	n.b.
21	494 (s)	456 (vs)	379 (vs)	325 (s)	n.b.
24	489 (vs)	435 (vs)	346 (s)	296 (s)	262 (vs)
25	487 (s)	435 (vs)	348 (m)	296 (m)	262 (s)
26	514 (vs, br)	n.b.	337 (s)		246 (vs)
27	513 (s, br)	486 (s, sh)	350-343 (m, br)	321 (m)	222 (s)
28	514 (vs)	484 (s)	352-345 (m, br)	321 (s)	228-221 (s, br)
29	515 (vs, br)	n.b.	329 (vs), 341 (s, sh)		239 (s, br)
30	516 (vs, br)	n.b.	330 (s), 345 (s, sh)		241 (vs)
31	517 (vs, br)	n.b.	333 (s), 345 (sh)		246 (s)

n.b. - nicht beobachtet (Bande nicht eindeutig beobachtbar).

3.7 UV/Vis-Spektroskopie an Nb_6 -Clusterverbindungen

Niobclusterverbindungen zeigen in Abhängigkeit vom Oxidationszustand sowie der Art der Liganden unterschiedliche charakteristische Färbungen. Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen mit $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+/3+}$ -Kern zeigen vornehmlich eine grün bis grünbraune Färbung, während die Niob-Alkoholat-Cluster mit $[\text{Nb}_6(\text{OR})_{12}]^{4+}$ -Kern ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) hauptsächlich rot gefärbt sind.

In der Literatur findet man verschiedene Arbeiten, die sich mit der elektronischen Struktur und den Absorptionsspektren oktaedrischer Niobclusterverbindungen beschäftigen.^[3,217-221] Trotz der Fülle an UV/Vis-spektroskopischen Daten, gibt es nur geringe

¹Mit steigender Atommasse des Halogenides Xⁱ findet eine Verschiebung der charakteristischen Schwingungsbanden zu kleineren Wellenzahlen statt.

Übereinstimmungen bei der Deutung der Spektren. Ein Grund dafür ist, dass es widersprüchliche Arbeiten über die elektronische Struktur der Nb₆-Clusterverbindungen gibt.^[3,217,218] Die wichtigsten Ansätze zum Verständnis der Absorptionsspektren wurden von MACKAY und SCHNEIDER^[218] zusammengefasst.

FLEMING und McCARLEY^[221] leiten aus ihren spektroskopischen Untersuchungen ab, dass die Banden oberhalb von 29000 cm⁻¹ Metall-Ligand- oder Ligand-Metall-charge-transfer Übergängen zuzuordnen sind, da diese in Abhängigkeit von der Art des Liganden unterschiedlich stark verschoben sind. Banden mit Wellenzahlen < 29000 cm⁻¹ beruhen auf Metall-Metall-Übergängen. Eine ähnliche Unterscheidung zwischen Metall-Metall- und Metall-Ligand-Übergängen wurde von MACKAY und SCHNEIDER^[218] vorgenommen. Sie ordnen die Absorptionsbanden verschiedener [Nb₆Cl₁₂]ⁿ⁺-Spezies (n = 2, 3, 4) folgenden Elektronenübergängen zu: 10000 cm⁻¹: a_{2u} → t_{2g}, 11000 cm⁻¹: t_{2g} → t_{2u}, 17000: cm⁻¹ t_{1u} → t_{2g}, 20000: cm⁻¹ t_{1u} → t_{1g}, 31000: cm⁻¹ a_{1g}, t_{2g} oder t_{1u} → t_{1u} oder e_g. Den Banden bei 25000, 35000, 44000 und 47000 cm⁻¹ ordnen sie Metall-Ligand-charge-transfer Übergänge zu. Die Auswertung der UV/Vis-Spektren der in dieser Arbeit vorgestellten neuen Niobclusterverbindungen, deren spektroskopische Daten in Tabelle 7.4 (siehe Experimenteller Teil S. 130) zusammengefasst sind, erfolgt auf der Grundlage dieser Zuordnungen.

Demnach beruhen die Banden bei Wellenzahlen > 29000 cm⁻¹ (Banden A-E) auf Metall-Ligand- oder Ligand-Metall-charge-transfer Übergängen. In Abhängigkeit der äußeren Liganden sowie des Oxidationszustandes sind diese Banden zu größeren oder kleineren Wellenzahlen verschoben. Das deutet darauf hin, dass die Liganden Einfluss auf die elektronische Struktur des Nb₆-Clusters haben. Jedoch lassen die Daten keine Ableitung eindeutiger Trends zu. Vergleicht man die Spektren der Halogenid- ([Nb₆Cl₁₂]²⁺-Kern) mit denen der Alkoholat-basierten ([Nb₆(OCH₃)₁₂]⁴⁺-Kern) Clusterverbindungen (siehe Abbildung 7.1 Experimenteller Teil S. 129), fällt auf, dass die Bande G (Metall-Metall-Übergang) nur in den Niobclusterhalogeniden auftritt. Dies kann jedoch nicht allein auf den unterschiedlichen Oxidationszustand dieser beiden Clusterspezies zurückgeführt werden, da in den oxidierten Clusterverbindungen mit [Nb₆Cl₁₂]⁴⁺-Kern eine Bande zwischen 10000 und 11000 cm⁻¹ beobachtet wird.^[220,221] Es ist anzunehmen, dass die unterschiedlichen inneren Methanolatoliganden die Lage der Grenzorbitale derart verändern, dass es zur Abwesenheit des Übergangs G in den Spektren der Niob-Alkoholat-Clusterverbindungen kommt. Um diese Vermutung zu stützen, sind jedoch theoretische Untersuchungen, z.B. Extended-HÜCKEL- oder DFT-Rechnungen, zur Bestimmung der Lage der für diesen Übergang verantwortlichen Orbitale erforderlich.

4 Zusammenfassung

- Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von neuen Niobclusterverbindungen mit oktaedrischem Metallatomgerüst. Die angewendeten lösungsmittelchemischen Methoden zur Modifizierung der Ligandensphäre des Nb₆-Oktaeders tragen zur Erweiterung der Niobclusterchemie bei. Auf diesem Weg konnten 30 neue Niobclusterverbindungen dargestellt werden. Zur Untersuchung ihres Aufbaus und ihrer Eigenschaften spielte die Einkristallröntgenstrukturanalyse eine zentrale Rolle. Die daraus erhaltenen Erkenntnisse wurden mit Hilfe von spektroskopischen Methoden (IR- und UV/Vis-Spektroskopie) untermauert.

In Abhängigkeit von der Art ihrer Liganden lassen sich Niobclusterverbindungen aufgrund der Ladung der Clustereinheit (kationisch, anionisch und neutral) in drei Gruppen einteilen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten Vertreter aus jeder Gruppe synthetisiert und charakterisiert werden. Abbildung 4.1 enthält eine zusammenfassende Übersicht. In einigen Fällen konnten die erhalten Clusterverbindungen erfolgreich zur Synthese von Folgeprodukten eingesetzt werden.

- Die Verbindungen **1-5**, die der Gruppe der Clusterverbindungen mit kationischer Clustereinheit angehören, wurden durch Umsetzung der Cluster-Precursor A₄[Nb₆Cl₁₈] (A = Na, K, Rb) mit den LEWIS-Säuren BiCl₃, SbCl₃, SbCl₅ und AlCl₃ in organischen Nitrilen erhalten. Interessant dabei ist die Ausbildung der strukturell sehr unterschiedlichen Bismut- und Antimonpolyanionen, die die Ladung der kationischen Clustereinheiten [Nb₆Cl₁₂(RCN)₆]²⁺ (R = CH₃ (in **1**, **2** und **4**); C₂H₅ (in **3** und **5**)) kompensieren. Die gefundenen mehrkernigen Halogenidobismutate(III), die sich mit der allgemeinen Formel [E_{2n}X_{6n+4}]⁴⁻ beschreiben lassen (n = 2 (in **1** und **2**); n = 3 (in **3**)), wurden in die bestehende strukturelle Vielfalt der Halogenidobismutate(III) eingeordnet. Als sehr viel komplexer erwiesen sich die Strukturen der polymeren Halogenidoantimonate(III) ([Sb₁₀Cl₃₄]⁴⁻ in **4** und [Sb₄Cl₁₄]²⁻ in **5**). Diese wurden auf der Grundlage des Konzeptes primärer und sekundärer Bindungen in polymeren Halogenidometallaten nach N. W. ALKOCK^[131] detailliert diskutiert.

Durch die Synthese der Verbindungen **6-8** sowie ihrer Folgeprodukte **9** und **10** konnte die Anzahl der aus der Literatur nur wenig bekannten Verbindungen mit kationischen Clustereinheiten zusätzlich erweitert werden. Da es sich bei den Clusterver-

bindungen **6-8** um solche mit 15 Cluster-basierten Elektronen handelt, wurde durch einen Vergleich mit den Verbindungen **1-5** mit 16 Cluster-basierten Elektronen der Einfluss elektronischer Faktoren auf die Clusterstruktur untersucht. Die Verbindungen **6** und **7** ließen sich ferner effizient zur Synthese von Folgeprodukten einsetzen. Substitutionsreaktionen in Pyridin- bzw. Isochinolin-haltigen Lösungen führten dabei zu den Clusterverbindungen **9** und **10**, deren strukturelle Parameter mit denen der ebenfalls Pyridin-substituierten Verbindung **11** und der Zirkoniumclusterverbindung $(\text{PyH}[\text{Ph}_4\text{P}])_2 \cdot [(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{12}\text{Py}_6][\text{Ph}_4\text{B}]$ verglichen wurden.

- Neben der neutralen Clusterverbindung $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{Cl}_2] \cdot 6 \text{CH}_3\text{OH}$, die bereits 2006 im Arbeitskreis KÖCKERLING synthetisiert wurde und im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausführlich charakterisiert wird, konnten aus Lösungen der Cluster-Precursor $\text{A}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) in Methanol Verbindungen mit anionischen $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{L}_6^{\text{a}}]^{4-}$ -Einheiten ($\text{L}^{\text{a}} = \text{NCS}$ (in **13-15**); NCO (in **16**); F (in **17**)) dargestellt werden. Das schon bekannte $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{4-}$ -Ion wurde erstmalig zusammen mit raumerfüllenden organischen Kationen (**13** und **14**) sowie mit [18]Krone-6-komplexierten Natriumionen kristallisiert. Strukturelle Besonderheiten wie die Ausbildung von über $[\text{Na}_2([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{CH}_3\text{OH})_3]^{2+}$ -Einheiten verknüpften Clusterketten in Verbindung **15** wurden dargelegt. Neben diesen Isothiocyanatokomplexen gelang die Synthese der ersten Niobclusterverbindung **16**, die das $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCO})_6]^{4-}$ -Ion enthält. Mit Hilfe von IR-spektroskopischen Untersuchungen konnte belegt werden, dass es sich dabei um einen Isocyanatokomplex handelt, indem der NCO-Ligand über das N-Atom an den Nb_6 -Cluster koordiniert. Über $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+$ -Einheiten sind die Clusteranionen in dieser Verbindung schichtweise koordinativ miteinander verknüpft. Eine dritte Spezies, $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4][\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{F}_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ (**17**), konnte in Gegenwart von Kaliumfluorid kristallisiert werden und ist neben $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{F}_6]$ die erste wasserfreie Niobclusterverbindung mit einem $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{F}_6]^{4-}$ -Ion. Anhand von röntgenkristallographischen Untersuchungen dieser Verbindung gelang die eindeutige Strukturaufklärung entsprechender wasserhaltiger Verbindungen, die bereits im Arbeitskreis KÖCKERLING synthetisiert wurden.

- Die Clusterverbindung $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{Cl}_2] \cdot 6 \text{CH}_3\text{OH}$ dient als Precursor zur Synthese der ungeladenen 4,4'-Bipyridin-substituierten Spezies **18**. Als erste Niobclusterverbindung, die bifunktionelle organische Liganden in der äußeren Ligandensphäre trägt, zeigt Verbindung **18** Potential zur gezielten Synthese von Verbindungen mit über organische Linker vernetzten Niobclustereinheiten.
- Ebenfalls der Gruppe der Niobclusterverbindungen mit anionischen Clustereinheiten zugehörig sind die Verbindungen **19-31**. Sie werden durch einen vollständigen

Ligandenaustausch in basischer alkoholischer Lösung erhalten und bilden eine neue Verbindungsklasse: die Niob-Alkoholat-Cluster. Während die Beispiele **19** und **20** auf allen Ligandenpositionen ausschließlich Methanolatoliganden tragen, tritt bei Verbindung **21**, **22** und **23** in der inneren Ligandensphäre eine Cl/OCH₃-Mischbesetzung auf. Durch Einkristallröntgenstrukturanalysen wurde das jeweilige Cl/OCH₃ Besetzungsverhältnis bestimmt und gezeigt, dass der Besetzungsfaktor der Chloratome mit dem entsprechenden Nb-Nb-Abstand linear korreliert.

Die Cyanidokomplexe [K(CH₃OH)]₂[Nb₆(OCH₃)₁₂(CN)₆] (**24**) und [K([18]Krone-6)]₂[Nb₆(OCH₃)₁₂(CN)₆] · 2 CH₃OH (**25**) werden als Folgeprodukte der Verbindung **19** durch Umsetzung mit KCN und im Fall von **25** durch Zugabe von [18]Krone-6 erhalten. Aufgrund der Kronenetherkomplexierung der Kaliumionen in **25** weisen die Strukturen dieser Verbindungen interessante Unterschiede auf, wodurch gezeigt wird, dass sich [Nb₆(OCH₃)₁₂(CN)₆]²⁻-Ionen in ähnlicher Weise wie [Nb₆Cl₁₂(CN)₆]⁴⁻-Ionen zum Aufbau von Koordinationspolymeren eignen.

Erste Vertreter der Niob-Ethanolat-Cluster, die auf den inneren Ligandenpositionen Ethanolatoliganden tragen, konnten dargestellt und charakterisiert werden. Die äußeren Ligandenpositionen können verschiedentlich besetzt sein, wobei es bisher nicht möglich war, Einkristalle von Verbindungen zu erhalten, die das [Nb₆(OC₂H₅)₁₈]²⁻-Ion aufweisen. Clusterionen des Typs [Nb₆(OC₂H₅)₁₂L₆^a]²⁻ mit L^a = CN (in **26**); NCS (in **27** und **28**) und NCO (in **29-31**) konnten jedoch mit durch [18]Krone-6 oder Dibenzo[18]Krone-6 komplexierten Alkalikationen kristallisiert werden. Anhand von IR-spektroskopischen Untersuchungen konnte belegt werden, dass die Isocyanatoliganden über das N-Atom an den Niobcluster gebunden sind. Die Strukturen dieser Verbindungen sind aus Ionentripeln (**26** und **29-31**) oder isoliert vorliegenden An- und Kationen (**27** und **28**) aufgebaut.

Die neuen Niob-Alkoholat-Cluster **25-31** stellen nicht nur hinsichtlich ihrer inneren Ligandensphäre Unikate dar, sondern sind auch die ersten Niobclustercyanido-, Niobclusterthiocyanato- und Niobclusterisocyanatokomplexe mit 14 Cluster-basierten Elektronen.

- Von den vorgestellten Verbindungen wurden bis auf wenige Ausnahmen IR- und UV/Vis-Spektren (sowohl im FIR- als auch im MIR-Bereich) angefertigt. Für die oxidierten Ethanolat-basierten Clusterverbindungen **24**, **25**, **27**, **28**, **30** und **31** konnte außerdem RAMAN-Streuung beobachtet werden. Die Frequenzen der Normalschwingungen der Niobclusterionen und der Liganden sowie die wichtigsten Absorptionsbanden wurden zugeordnet und mit Literaturwerten verglichen.

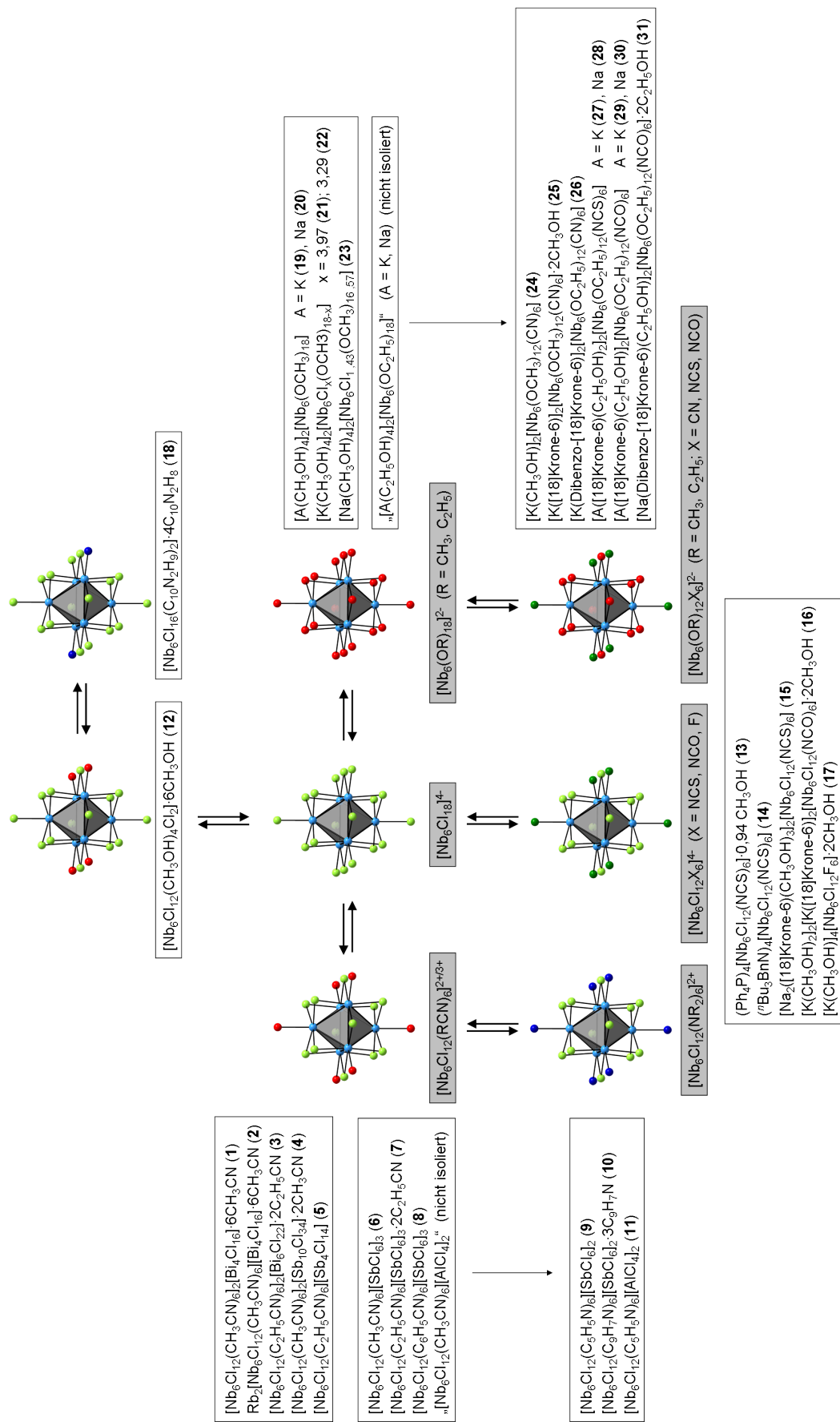


Abbildung 4.1: Übersicht über die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten Verbindungen. Die in den Verbindungen enthaltenen Niobclustereinheiten sind schematisch dargestellt. Die Vielfalt an möglichen Liganden wird dabei farblich hervorgehoben.

5 Ausblick

Die Niobclusterchemie in Lösungsmitteln beschäftigt sich intensiv mit der Synthese neuer Clusterverbindungen und der Untersuchung ihrer strukturellen, elektronischen, magnetischen und katalytischen Eigenschaften. Mit der Synthese der Nitril-substituierten Verbindungen des Typs $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{RCN})_6]^{n+}$ ($n = 2, 3$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) stehen Cluster-Precursor mit leicht substituierbaren äußeren Liganden und guter Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln zur Verfügung. Diese können in Zukunft vielseitig zur gezielten Synthese neuer Niobclusterverbindungen mit bisher nicht verwendeten Liganden eingesetzt werden. Mögliche interessante neue Liganden wären primäre und sekundäre Alkylamine, Thiole und Thiolate sowie aromatische Alkohole und deren Alkoholate. Besonders die Verwendung bifunktionaler Liganden zum Aufbau nanoporöser Clustermaterialien oder metal-organic framework Clusterverbindungen ist ein erfolgversprechendes Forschungsgebiet. Durch die Synthese von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{16}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_9)_2] \cdot 4\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8$ (**18**) gelang ein erster Schritt zur Darstellung von Niobclusterverbindungen, in denen die Clustereinheiten über organische Linker verknüpft vorliegen. Inwieweit **18** als Precursor zur Synthese solcher Verbindungen eingesetzt werden kann, muss jedoch noch untersucht werden. So müsste untersucht werden, ob die an den Clusterkern gebundenen 4,4'-Bipyridinliganden deprotoniert werden können. Dies führt dann zu freien Koordinationsstellen, die für die Verknüpfung der Clustereinheiten benötigt werden. Weiterführende Experimente zur Synthese von über organische Linker vernetzten Clusterverbindungen konzentrieren sich auf die Verwendung anderer bifunktionaler Liganden wie z.B. 1,2-Di-(4-pyridyl)ethan. Um zukünftige Experimente effektiver planen und Reaktivitäten abschätzen zu können, können theoretische Berechnungen der Elektronendichteverteilung in diesem System hilfreich sein. Darüber hinaus können die neuen Verbindungen des Typs $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{X}_6]^{4-}$ ($\text{X} = \text{NCS}, \text{NCO}$) und $[\text{Nb}_6(\text{OR})_{12}\text{X}_6]^{2-}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{X} = \text{CN}, \text{NCS}, \text{NCO}$) zukünftig gezielt für die Synthese von Clusterverbindungen mit vernetzten Strukturen eingesetzt werden. Dabei ist es interessant den Einfluss der verschiedenen inneren Liganden (Cl vs. OR) sowie der unterschiedlichen Zahl an Cluster-basierten Elektronen (16 vs. 14) zu analysieren. In Kombination mit verschiedenen Übergangsmetallkationen bzw. -komplexen ist eine große Strukturvielfalt zu erwarten. Besonders das Anwendungspotential in Hinblick auf nanoporöse Materialien sollte hier untersucht werden. Die Übertragung der Methode zur Synthese der Niob-Alkoholat-Cluster auf andere Systeme, z.B. Thiole oder Alkylamine, kann zu bisher unbekanntem Clusterverbindungen mit neuen Liganden auf den X^i -Positionen führen. Um die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zu ergänzen, müssen weitere röntgenographische Untersuchungen an den Verbindungen **5** und **6** durchgeführt werden, die zur Entwicklung eines bisher fehlenden vollständigen Strukturmodells führen.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Kaufmann, G. B. *Alfred Werner - Founder of Coordination Chemistry*; Springer: Berlin-Heidelberg-New York, **1966**.
- [2] Cotton, F. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1961–1968.
- [3] Cotton, F. A.; Haas, T. E. *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 10–17.
- [4] Chapin, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1910**, 32, 323–330.
- [5] Simon, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 159–183.
- [6] Braunstein, P.; Oro, L. A.; Raithly, P. R. *Metal Clusters in Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, **1999**.
- [7] Prokopuk, N.; Shriver, D. F. In *Advances in Inorganic Chemistry, Vol 46*; Advances in Inorganic Chemistry, Vol. 46; Academic Press Inc: San Diego, **1999**; pp 1–49.
- [8] Perrin, C.; Sergent, M. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, 28, 933–948.
- [9] Simon, A. *Clusters and Colloids - From Theory to Applications*; VCH: Weinheim, **1994**.
- [10] Parthé, E. *Modern Perspectives in Inorganic Crystal Chemistry*; Kluwer: Dordrecht, **1992**.
- [11] Corbett, J. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 575–587.
- [12] Corbett, J. D. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5178–5191.
- [13] Hughbanks, T. J. *Alloys Compd.* **1995**, 229, 40–53.
- [14] Perrin, C.; Cordier, S.; Ihmaïne, S.; Sergent, M. *J. Alloys Compd.* **1995**, 229, 123–133.
- [15] Simon, A.; Mattausch, H.-J.; Miller, G. J.; Bauhofer, W.; Kremer, R. K. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth Metals*; Elsevier Science: Amsterdam, **1991**; Vol. 15.
- [16] Meyer, G. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 93–107.
- [17] Gray, T. G. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 243, 213–235.
- [18] Schäfer, H.; von Schnering, H. G. *Angew. Chem.* **1964**, 20, 833–868.
- [19] Chen, L. F.; Cotton, F. A.; Wojtczak, W. A. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4047–4054.
- [20] Corbett, J. D.; Eckert, J.; Jayasooriya, U. A.; Kearley, G. J.; White, R. P.; Zhang, J. J. *Phys. Chem.* **1993**, 97, 8384–8386.
- [21] Corbett, J. D.; Daake, R. L.; Poeppelmeier, K. R.; Guthrie, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 652–654.
- [22] Smith, J. D.; Corbett, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4618–4619.

- [23] Hughbanks, T.; Rosenthal, G.; Corbett, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8289–8290.
- [24] Hughbanks, T.; Rosenthal, G.; Corbett, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1511–1516.
- [25] Zhang, J.; Corbett, J. D. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 431–435.
- [26] Chen, L. F.; Cotton, F. A. *J. Cluster Sci.* **1998**, *9*, 63–91.
- [27] Janiak, C. *Moderne Anorganische Chemie*, 3rd ed.; de Gruyter: Berlin, New York, **2007**.
- [28] Chevrel, R. *Superconductor Materials Science Metallurgy, Fabrication and Application*; Plenum Press: New York, **1981**.
- [29] Cotton, F. A. *Reactivity of Metal-Metal-Bonds*; American Chemical Society: Washington D. C., **1981**.
- [30] Imoto, H.; Corbett, J. D. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1241–1245.
- [31] Finley, J. J.; Camley, R. E.; Vogel, E. E.; Zevin, V.; E., G. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1981**, *24*, 1323–1332.
- [32] Finley, J. J.; Nohl, H.; Vogel, E. E.; Imoto, H.; Camley, R. E.; Zevin, V.; Andersen, O. K.; Simon, A. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1981**, *46*, 1472–1475.
- [33] Imoto, H.; Simon, A. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 308–319.
- [34] Meyer, H.-J.; Corbett, J. D. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 963–967.
- [35] Meyer, H.-J.; Corbett, J. D. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4276–4280.
- [36] Simon, A.; von Schnering, H.-G.; Schäfer, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *361*, 235–248.
- [37] Ueno, F.; Simon, A. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1985**, *41*, 308–310.
- [38] Simon, A.; von Schnering, H. G.; Wöhrle, H.; Schäfer, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *339*, 155–170.
- [39] Schäfer, H.; von Schnering, H. G.; Niehues, K. J.; Nieder-Vahrenholz, H. G. *J. Less-Common Met.* **1965**, *9*, 95–104.
- [40] Sägebarth, M. E.; Simon, A.; Imoto, H.; Weppner, W.; Kliche, G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1589–1596.
- [41] Nägele, A.; Day, C.; Lachgar, A.; Meyer, H.-J. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2001**, *56*, 1238–1240.
- [42] Baján, B.; Balzer, G.; Meyer, H.-J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1723–1728.
- [43] Broll, A.; Schäfer, H. *J. Less-Common Met.* **1970**, *Short Communication*, 367–368.
- [44] Broll, A.; Juza, D.; Schäfer, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *382*, 69–79.
- [45] Parsons, J. A.; Vongvusharintra, A.; Koknat, F. W. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1972**, *8*, 281–286.

- [46] Ihmaïne, S.; Perrin, C.; Peña, O.; Sergent, M. *J. Less-Common Met.* **1988**, *137*, 323–332.
- [47] Peña, O.; Ihmaïne, S.; Perrin, C.; Sergent, M. *Solid State Commun.* **1990**, *74*, 285–290.
- [48] Ihmaïne, S.; Perrin, C.; Peña, O.; Sergent, M. *Physica B* **1990**, *163*, 615–617.
- [49] Ihmaïne, S.; Perrin, C.; Sergent, M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1989**, *45*, 705–707.
- [50] Ihmaïne, S.; Perrin, C.; Sergent, M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1987**, *43*, 813–816.
- [51] Sitar, J.; Lachgar, A.; Womelsdorf, H.; Meyer, H.-J. *J. Solid State Chem.* **1996**, *122*, 428–431.
- [52] Duraisamy, T.; Qualls, J. S.; Lachgar, A. *J. Solid State Chem.* **2003**, *170*, 227–231.
- [53] Nägele, A.; Anokhina, E.; Sitar, J.; Meyer, H.-J.; Lachgar, A. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2000**, *55*, 139–144.
- [54] Runyan, C. E.; Hughbanks, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7909–7910.
- [55] Spreckelmeyer, B.; Brendel, C.; Dartmann, M.; Schäfer, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, 15–26.
- [56] Spreckelmeyer, B.; von Schnering, H. G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *386*, 27–37.
- [57] Flemming, A.; Hoppe, A.; Köckerling, M. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 2660–2665.
- [58] Field, R. A.; Kepert, D. L.; Robinson, B. W.; White, A. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1858–1863.
- [59] Pénicaud, A.; Batail, P.; Davidson, P.; Levelut, A. M.; Coulon, C.; Perrin, C. *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 117–123.
- [60] Pénicaud, A.; Batail, P.; Coulon, C.; Canadell, E.; Perrin, C. *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 123–132.
- [61] Pénicaud, A.; Batail, P.; Perrin, C.; Coulon, C.; Parkin, S. S. P.; Torrance, J. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 330–332.
- [62] Koknat, F. W.; McCarley, R. E. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 812–816.
- [63] Koknat, F. W.; McCarley, R. E. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 295–299.
- [64] Ströbele, M.; Meyer, H.-J. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2001**, *56*, 1025–1034.
- [65] McCarley, R. E.; Hughes, B. G.; Cotton, F. A.; Zimmerman, R. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1491–1492.
- [66] Mackay, R. A.; Schneider, R. F. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 549–552.
- [67] Jin, S.; DiSalvo, F. J. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3448–3457.
- [68] Hughbanks, T. *Prog. Solid State Chem.* **1989**, *19*, 329–372.
- [69] Mackay, R. A.; Schneider, R. F. *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 455–459.

- [70] Basic, I.; Brničević, N.; Beck, U.; Simon, A.; McCarley, R. E. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 725–732.
- [71] Piedra-Garza, L. F.; Köckerling, M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8829–8831.
- [72] Kashta, A.; Brničević, N.; McCarley, R. E. *Polyhedron* **1991**, *10*, 2031–2036.
- [73] Brničević, N.; Mustovic, F.; McCarley, R. E. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4532–4535.
- [74] Fleming, P. B.; Meyer, J. L.; Grindstaff, W. K.; McCarley, R. E. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1769–1771.
- [75] Field, R. A.; Kepert, D. L. *J. Less-Common Met.* **1967**, *13*, 378–384.
- [76] Imoto, H.; Hayakawa, S.; Morita, N.; Saito, T. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2007–2014.
- [77] Klendworth, D. D.; Walton, R. A. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1151–1155.
- [78] Širac, S.; Trojko, R.; Marić, L.; McCarley, R. E.; Tolstikhin, O.; Brničević, N. *Croat. Chem. Acta* **1995**, *68*, 905–907.
- [79] Planinić, P.; Rastija, V.; Širac, S.; Vojnović, M.; Frkanec, L.; Brničević, N.; McCarley, R. E. *J. Cluster Sci.* **2002**, *13*, 215–222.
- [80] Flemming, A.; Köckerling, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2309–2315.
- [81] Vojnović, M.; Brničević, N.; Bašić, I.; Trojko, R.; Miljak, M.; Desnica-Frankovic, I. D. *Mater. Res. Bull.* **2001**, *36*, 211–225.
- [82] Schäfer, H.; Plautz, B.; Plautz, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *392*, 10–22.
- [83] Koknat, F. W.; Parsons, J. A.; Vongvusharintra, A. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1699–1702.
- [84] Brničević, N.; Planinic, P.; McCarley, R. E.; Antolic, S.; Luic, M.; Kojicprodic, B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1441–1446.
- [85] Brničević, N.; KojicProdic, B.; Luic, M.; Kashta, A.; Planinic, P.; McCarley, R. E. *Croat. Chem. Acta* **1995**, *68*, 861–875.
- [86] Brničević, N.; Kojic-Prodic, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *489*, 235–239.
- [87] Hughes, B. G.; Meyer, J. L.; Fleming, P. B.; McCarley, R. E. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1343–1346.
- [88] Spreckelmeyer, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *358*, 147–162.
- [89] Širac, S.; Planinic, P.; Marić, L.; Brničević, N.; McCarley, R. E. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *271*, 239–242.
- [90] Bech, U.; Simon, A.; Brničević, N.; Širac, S. *Croat. Chem. Acta* **1995**, *68*, 837–848.
- [91] Reckeweg, O.; Meyer, H.-J. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1995**, *50*, 1377–1381.
- [92] Reckeweg, O.; Meyer, H.-J.; Simon, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 920–922.
- [93] Naumov, N. G.; Cordier, S.; Perrin, C. *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 1359–1367.
- [94] Reckeweg, O.; Meyer, H.-J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 411–416.
- [95] Flemming, A.; Bernsdorf, A.; Köckerling, M. *J. Clust. Sci.* **2009**, *20*, 113–131.

- [96] Naumov, N. G.; Cordier, S.; Perrin, C. *Chem. Commun.* **2004**, 1126–1127.
- [97] Yan, B. B.; Zhou, H. J.; Lachgar, A. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8818–8822.
- [98] Zhou, H. J.; Day, C. S.; Lachgar, A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4870–4877.
- [99] Yan, B. B.; Day, C. S.; Lachgar, A. *Chem. Commun.* **2004**, 2390–2391.
- [100] Yan, Z. H.; Day, C. S.; Lachgar, A. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4499–4505.
- [101] Zhou, H.; Lachgar, A. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 2384–2391.
- [102] Zhang, J. J.; Lachgar, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 250–251.
- [103] Zhang, J. J.; Zhou, H. J.; Lachgar, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4995–4998.
- [104] Zhou, H. J.; Lachgar, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1053–1066.
- [105] Zhou, H. J.; Strates, K. C.; Munoz, M. A.; Little, K. J.; Pajerowski, D. M.; Meisel, M. W.; Talham, D. R.; Lachgar, A. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2238–2246.
- [106] Zhang, J. J.; Zhao, Y.; Gamboa, S. A.; Lachgar, A. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 172–175.
- [107] Zhang, J. J.; Zhao, Y.; Gamboa, S. A.; Munoz, M.; Lachgar, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2982–2990.
- [108] Zhang, J. J.; Day, C. S.; Harvey, M. D.; Yee, G. T.; Lachgar, A. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 1020–1027.
- [109] Zhang, J. J.; Glaser, J.; Gamboa, S. A.; Lachgar, A. *J. Chem. Crystallogr.* **2009**, *39*, 1–8.
- [110] Nannelli, P.; Block, B. P. *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2423–2426.
- [111] Chisholm, M. H.; Heppert, J. A.; Huffman, J. C. *Polyhedron* **1984**, *3*, 475–478.
- [112] Cordier, S.; Perrin, C.; Sergent, M. *Mater. Res. Bull.* **1997**, *32*, 25–33.
- [113] Anokhina, E. V.; Essig, M. W.; Lachgar, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 522–525.
- [114] Zakin, M. R.; Cox, D. M.; Kaldor, A. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5224–5228.
- [115] Anokhina, E. V.; Day, C. S.; Lachgar, A. *Chem. Commun.* **2000**, 1491–1492.
- [116] Anokhina, E. V.; Duraisamy, T.; Lachgar, A. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4111–4117.
- [117] Anokhina, E. V.; Day, C. S.; Meyer, H.-J.; Ströbele, M.; Kauzlarich, S. M.; Kim, H.; Whangbo, M. H.; Lachgar, A. *J. Alloy. Compd.* **2002**, *338*, 218–228.
- [118] Naumov, N. G.; Cordier, S.; Perrin, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3002–3004.
- [119] Naumov, N. G.; Cordier, S.; Gulo, F.; Roisnel, T.; Fedorov, V. E.; Perrin, C. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 503–510.
- [120] Kamiguchi, S.; Noda, M.; Miyagishi, Y.; Nishida, S.; Kodomari, M.; Chihara, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *195*, 159–171.
- [121] Kamiguchi, S.; Watanabe, M.; Kondo, K.; Kodomari, M.; Chihara, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *203*, 153–163.
- [122] Bosch, E. S. *Dissertation*; Universität Rostock, **2009**.

- [123] Prokopuk, N.; Shriver, D. F. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1230–1236.
- [124] Reckeweg, O.; Meyer, H.-J. *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **1997**, *212*, 234.
- [125] Brničević, N.; Širac, S.; Bašić, I.; Zhang, Z. H.; McCarley, R. E.; Guzei, I. A. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4159–4162.
- [126] Welch, E. J.; Long, J. R. *Prog. Inorg. Chem.* **2005**, *54*, 1–46.
- [127] Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th ed.; John Wiley and Sons, Inc., 1997.
- [128] Bougon, R.; Charpin, P.; Christe, K. O.; Isabey, J.; Lance, M.; Nierlich, M.; Vigner, J.; Wilson, W. W. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1389–1393.
- [129] Hollman, A. F.; Wiberg, N. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; Walter de Gruyter: New York, Berlin, **2007**; Vol. 102.
- [130] Fischer, G. A.; Norman, N. C. *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 233–271.
- [131] Alcock, N. W. *Adv. Inorg. Chem.* **1972**, *15*, 1–58.
- [132] *Hierbei ist zu berücksichtigen, dass Atome in Abhängigkeit von ihrer Umgebung unterschiedliche VAN-DER-WAALS Radien aufweisen. Deshalb kann unter Einbeziehung tabellierter Werte nicht mit Bestimmtheit entschieden werden, ob tatsächlich eine Wechselwirkung zwischen zwei Atomen stattfindet. Die in dieser Arbeit aufgeführten Werte sind dem Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Holleman Wiberg, 102. Auflage entnommen.*
- [133] Batsanov, S. S. *Inorg. Mater.* **2001**, *37*, 871–885.
- [134] Schiemenz, G. P. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2007**, *62*, 235–243.
- [135] Nyburg, S. C.; Ozin, G. A.; Szymanski, S. T. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1971**, *B 27*, 2298–2304.
- [136] Beck, J.; Fischer, A.; Stankowski, A. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2542–2548.
- [137] AlFarhan, K. A.; AlWassil, A. I. *J. Chem. Crystallogr.* **1995**, *25*, 841–844.
- [138] Newman, L.; Hume, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 4576–4581.
- [139] Kanatzidis, M. G. *Comments Inorg. Chem.* **1990**, *10*, 161–195.
- [140] Braga, D.; Grepioni, F.; Milne, P.; Parisini, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5115–5122.
- [141] Goforth, A. M.; Tershansy, M. A.; Smith, M. D.; Peterson, L.; zur Loye, H. C. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2006**, *62*, M381–M385.
- [142] Tershansy, M. A.; Goforth, A. M.; Smith, M. D.; Peterson, L.; zur Loye, H. C. *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2006**, *62*, M3269–M3271.
- [143] Krautscheid, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1559–1564.
- [144] Ahmed, I. A.; Blachnik, R.; Kastner, G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2261–2268.
- [145] Dubenskyy, V.; Ruck, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2458–2462.
- [146] Clegg, W.; Errington, R. J.; Fisher, G. A.; Green, M. E.; Hockless, D. C. R.; Norman, N. C. *Chem. Berichte* **1991**, *124*, 2457–2459.

- [147] Ahmed, I. A.; Blachnik, R.; Reuter, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2057–2062.
- [148] Pohl, S.; Haase, D.; Lotz, R.; Saak, W. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1988**, *43*, 1033–1037.
- [149] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemie der Elemente*, 1st ed.; VCH: Weinheim, **1990**.
- [150] Lipka, A. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1979**, *35*, 3020–3022.
- [151] Ensinger, U.; Schwarz, W.; Schmidt, A. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1982**, *37*, 1584–1589.
- [152] Drew, M. G. B.; Claire, P. P. K.; Willey, G. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 215–218.
- [153] Porter, S. K.; Jacobson, R. A. *J. Chem. Soc.* **1970**, 1356–1359.
- [154] Flemming, A.; Köckerling, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2605–2608.
- [155] Willems, J. B.; Rohm, H. W.; Geers, C.; Köckerling, M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6197–6203.
- [156] Rogel, F.; Corbett, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8198–8200.
- [157] Ehrlich, G. M.; Warren, C. J.; Haushalter, R. C.; Disalvo, F. J. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4284–4286.
- [158] Converse, J. G.; McCarley, R. E. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1361–1366.
- [159] Krauß, J.; Heublein, G.; Rudakoff, G.; Leibnitz, P.; Reck, G. *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1999**, *21*, 45–49.
- [160] Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534.
- [161] Garden, S. J.; da Cunha, F. R.; Wardell, J. L.; Skakle, J. M. S.; Low, J. N.; Glidewell, C. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2002**, *58*, o463–o466.
- [162] Tsuzuki, S. *Structure and Bonding; Intermolecular Forces and Clusters I - Interactions with Aromatic Rings*; Springer: Berlin, Heidelberg, **2005**.
- [163] Rohm, H. W. *Dissertation; Universität Rostock*, **2007**.
- [164] Jørgensen, C. K. *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*; Pergamon Press, **1962**.
- [165] Bernsdorf, A. *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [166] Gill, N. S.; Nuttall, R. H.; Scaife, D. E.; Sharp, D. W. A. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *18*, 79–87.
- [167] Brničević, N.; Planinic, P.; Bašić, I.; McCarley, R. E.; Rutar, V.; Xie, X. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3786–3788.
- [168] Xie, X. B.; Reibenspies, J. H.; Hughbanks, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11391–11400.
- [169] Kamenar, B.; Prout, C. K. *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2379–2384.

- [170] Cotton, F. A.; Diebold, M. P.; Llusar, R.; Roth, W. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1276–1278.
- [171] Sokolov, M. N.; Hernandez-Molina, R.; Elsegood, M. R. J.; Heath, S. L.; Clegg, W.; Sykes, A. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2059–2065.
- [172] Weidlein, J.; Müller, U.; Dehnicke, K. *Schwingungsspektroskopie - Eine Einführung*, 2nd ed.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, New York, **1988**.
- [173] Bailey, R. A.; Kozak, S. L.; Michelsen, T. W.; Mills, W. N. *Coord. Chem. Rev.* **1971**, 6, 407–445.
- [174] Forster, D.; Goodgame, D. M. *J. Chem. Soc.* **1965**, 262–267.
- [175] Burmeister, J. L.; DeStefano, N. J. *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1546–1549.
- [176] Cano, F. H.; Garcíablancó, S.; Laverat, A. G. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1976**, 32, 1526–1529.
- [177] Harris, J. D.; Eckles, W. E.; Hepp, A. F.; Duraj, S. A.; Fanwick, P. E. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 338, 99–104.
- [178] Bats, J. W.; Coppens, P.; Kvick, A. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1977**, 33, 1534–1542.
- [179] Hoffmann, M. *Diplomarbeit*; Universität Rostock, **2009**.
- [180] Nambu, H.; Ichikawa, M.; Gustafsson, T.; Olovsson, I. *J. Phys. Chem. Solids* **2003**, 64, 2269–2272.
- [181] Schwiertz, J. *Praktikumsbericht - Wahlpflichtpraktikum Festkörperchemie* **2004**.
- [182] Bernsdorf, A. *Diplomarbeit*; Universität Rostock, **2006**.
- [183] Cordier, S.; Hernandez, O.; Perrin, C. J. *Solid State Chem.* **2001**, 158, 327–333.
- [184] Cordier, S.; Hernandez, O.; Perrin, C. J. *Solid State Chem.* **2002**, 163, 319–324.
- [185] Cordier, S.; Simon, A. *Solid State Sci.* **1999**, 1, 199–209.
- [186] Finch, G. I.; Fordham, S. *Proc. Phys. Soc.* **1936**, 48, 85–94.
- [187] Broch, E.; Oftedal, I.; Pabst, A. *Z. Phys. Chem. Abt. B:* **1929**, 3, 209–214.
- [188] Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334–2375.
- [189] Selby, H. D.; Roland, B. K.; Zheng, Z. P. *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 933–944.
- [190] Willems, J. B.; Rohm, H. W.; Geers, C.; Köckerling, M. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 6197–6203.
- [191] Köhler, J.; Svensson, G.; Simon, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, 31, 1437–1456.
- [192] Lin, Z. Y.; Williams, I. D. *Polyhedron* **1996**, 15, 3277–3287.
- [193] Ogliaro, F.; Cordier, S.; Halet, J. F.; Perrin, C.; Saillard, J. Y.; Sergent, M. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6199–6207.
- [194] Marinder, B.-O. *Chem. Scripta* **1977**, 11, 97–101.

- [195] Burnus, R.; Köhler, J.; Simon, A. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1987**, *42*, 536–538.
- [196] Cordier, S.; Kirakci, K.; Fontaine, B.; Halet, J.-F.; Gautier, R.; Perrin, C. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 883–893.
- [197] Corbett, J. D. *J. Solid State Chem.* **1981**, *37*, 335–351.
- [198] Weiss, E. *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 2051–2054.
- [199] Weiss, E. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *332*, 197–203.
- [200] Gulo, F.; Perrin, C. *J. Solid State Chem.* **2002**, *163*, 325–331.
- [201] Gulo, F.; Perrin, C. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1721–1724.
- [202] Cordier, S.; Gulo, F.; Perrin, C. *Solid State Sci.* **1999**, *1*, 637–646.
- [203] Magliocchi, C.; Xie, X. B.; Hughbanks, T. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5000–5001.
- [204] Kim, Y.; Park, S. M.; Kim, S. J. *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 592–595.
- [205] Kim, Y.; Park, S. M.; Nam, W.; Kim, S. J. *Chem. Commun.* **2001**, 1470–1471.
- [206] Bennett, M. V.; Beauvais, L. G.; Shores, M. P.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8022–8032.
- [207] Basson, S. S.; Leipoldt, J. G. *Transition Met. Chem.* **1982**, *7*, 207–209.
- [208] Jones, L. H. *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 777–780.
- [209] Hanusa, T. P.; Burkey, D. J. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 1st ed.; Cyanide Complexes of the Transition Metals, **2006** und darin zitierte Literatur.
- [210] Buser, H. J.; Schwarzenbach, D.; Petter, W.; Ludi, A. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2704–2710.
- [211] Figgis, B. N.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Aust. J. Chem.* **1978**, *31*, 1195–1199.
- [212] Bassiérk, M. *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1938**, *T206*, 1309–1311.
- [213] Mattes, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *364*, 279–289.
- [214] Boorman, P. M.; Straughan, B. P. *J. Chem. Soc.* **1966**, 1514–1518.
- [215] Harder, K.; Preetz, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *591*, 32–40.
- [216] Caillet, P.; Ihmaïne, S.; Perrin, C. *J. Mol. Struct.* **1990**, *216*, 27–40.
- [217] Robin, M. B.; Kuebler, N. A. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 978–984.
- [218] Schneider, R. F.; Mackay, R. A. *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 843–851.
- [219] Bond, A. M.; Hughbanks, T. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5015–5021.
- [220] Spreckelmeyer, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *365*, 225–242.
- [221] Fleming, P. B.; McCarley, R. E. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1347–1354.
- [222] *Organikum*, 21st ed.; Wiley-VCH, **2001**.
- [223] Bernhardt, E.; Finze, M.; Willner, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1229–1234.
- [224] Brauer, G. *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3rd ed.; Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, **1975**; Vol. 2.

- [225] Panda, T. K.; Gamer, M. T.; Roesky, P. W. *Organometallics* **2003**, *22*, 877–878.
- [226] Armarego, W. L. E.; Chai, C. L. L. *Purification of Laboratory Chemicals*, 5th ed.; Butterworth-Heinemann, **2003**.
- [227] Fleming, P. B.; Mueller, L. A.; McCarley, R. E. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1–4.
- [228] SADABS, *Diffraction Absorption- and Scaling Program*, Bruker-Nonius; **2003**.
- [229] Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- [230] Brandenburg, K.; *DIAMOND, Program for Exploration and Drawing of Crystal Structures*; **1997-2006**.

7 Anhang

Der Anhang enthält, neben dem experimentellen Teil, die kristallographischen Daten der im Rahmen dieser Arbeit strukturell charakterisierten Verbindung sowie Informationen zu den Messparametern. Des Weiteren werden die Atomkoordinaten und die Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter aller Atome sowie die Koeffizienten der Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome angegeben. Die thermischen Ellipsoide in den Abbildungen der Strukturen entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel können dem jeweiligen Kapitel zur Strukturbeschreibung entnommen werden.

7.1 Experimenteller Teil

7.1.1 Allgemeines zu den chemisch präparativen Methoden

Aufgrund der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit beteiligter Edukte bzw. erhaltener Produkte werden alle **CHEMISCHEN SYNTHESSEN** unter Inertgasatmosphäre (Argon-gefüllte Trockenbox der Firma MBraun bzw. Argon-gefüllte Trockenbox mit Lösungsmitteladsorber - Eigenbau der Werkstatt der Universität Duisburg und der Universität Rostock) oder unter **SCHLENK**-Bedingungen durchgeführt. Die genutzten Standardglasgeräte werden vorher evakuiert, ausgeheizt und mit trockenem Argon gespült. Die verwendete Hochvakuumanlage besteht aus einer Drehschieberpumpe und einer gekoppelten Öl-Diffusionspumpe. Sämtliche angegebenen Ausbeuten sind isolierte Ausbeuten von gereinigten Verbindungen und beziehen sich auf die Masse des entsprechenden Clusteredukts.

7.1.2 Ausgangsverbindungen

Die verwendeten **LÖSUNGSMITTEL** (Tabelle 7.1) werden vor Gebrauch nach Standardverfahren^[222] gereinigt, getrocknet und frisch unter Argonatmosphäre auf zuvor ausgeheizte Molsiebe (Porenweite: 3 oder 4 Å; Trocknung: $p \leq 1 \cdot 10^{-6}$ mbar, 300 °C) destilliert.

Tabelle 7.1: Verwendete Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Herkunft / Reinheit	Trockenmittel
Methanol	Laborbestand	Mg
Ethanol	Laborbestand	Na, Diethylphthalat
Acetonitril	VWR / 99,5 %	P ₂ O ₅ , CaH ₂
Benzonitril	Fluka / ≥ 99 %	CaH ₂
Propionitril	Fluka / 99 %	CaH ₂
<i>n</i> -Heptan	Merck / > 99 %	Na
Ethylenchlorid	Laborbestand	CaH ₂
Methylenchlorid	Fischer Scientific / > 99 %	CaH ₂
Tetrahydrofuran	Merck / > 99 %	Na
Pyridin	VWR / 99 %	CaH ₂
Isochinolin	Merck / ca. 95 %	CaH ₂
Cyclopentadien	Laborbestand	-

Die verwendeten **REAGENZIEN** (Tabelle 7.2) werden vor Gebrauch gereinigt und getrocknet bzw. frisch hergestellt. Die Sublimation der Alkalihalogenide erfolgt in einem Niobrohr im Hochvakuum (HV, $p \leq 1 \cdot 10^{-6}$ mbar). Alle weiteren Sublimationen sowie die Trocknung der entsprechenden Substanzen werden im Feinvakuum durchgeführt ($p \leq 1 \cdot 10^{-3}$ mbar). Die Synthese des K[B(CN)₄] erfolgt nach der Methode von E. BERNHARDT et al.^[223] Das verwendete AlCl₃^[224] wurde durch Studenten im Rahmen des Anorganischen Hauptpraktikums an der Universität Rostock synthetisiert und durch Sublimation ($p \leq 1 \cdot 10^{-3}$ mbar) gereinigt. Die Synthese des Kalium- bzw. Natriumcyclopentadienids erfolgt durch Umsetzung von elementarem Na bzw. K in Cyclopentadien.^[225] Alle weiteren Chemikalien werden als Handelsprodukte, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Tabelle 7.2: Verwendete Reagenzien.

Chemikalie	Herkunft / Reinheit	Reinigung / Trocknung
NaCl	Strem / >99,9 %	Sublimation (HV), 810 °C
KCl	Aldrich /; >99,9 %	Sublimation (HV), 780 °C
RbCl	AlfaAesar / >99,9 %	Sublimation (HV), 720 °C
Nb (mesh 60) (Ta < 1 %)	AlfaAesar / 99,8 %	-
NbCl ₅	ABCR / 99 %	-
SbCl ₅	Merck / p.A. >99 %	-
AlCl ₃	Laborbestand	-
SbCl ₃	Fluka / ≥ 98 %	Sublimation, 70 °C
BiCl ₃	Aldrich / > 98 %	-
Na	Riedel-de-Haën / 99 %	-

Fortsetzung

Chemikalie	Herkunft / Reinheit	Reinigung / Trocknung
K	Laborbestand	-
4,4'-Bipyridin	Fluka / $\geq 99\%$	Sublimation, 60 °C
Imidazol	Merck / $> 99\%$	Sublimation, 90 °C
KF	Laborbestand	Sublimation (HV), 860 °C
KOCN	Merck / $> 97\%$	Umkristallisation ^[226]
KSCN	Acros / $> 99\%$	Umkristallisation ^[226]
NaOCN	Merck / $> 98\%$	Umkristallisation ^[226]
NaSCN	Merck / 98,5 %	Umkristallisation ^[226]
KCN	Merck / $> 96\%$	Trocknung (80 °C)
Ph ₄ PSCN	Laborbestand	Trocknung (80 °C)
ⁿ Bu ₃ BnNSCN	Laborbestand	Trocknung (80 °C)
[Nb ₆ Cl ₁₄ (CH ₃ OH) ₄] · 6 CH ₃ OH ^[71]	Laborbestand	-
[18]Krone-6	Merck / $> 99\%$	Trocknung (80 °C)
Dibenzo-[18]Krone-6	Merck / $\geq 98\%$	Sublimation, 160 °C
perfluoriertes Öl	Laborbestand	-

7.1.3 Festkörperchemische Synthese der Niobclusterverbindungen

Die für die lösungsmittelchemischen Experimente eingesetzten **NIOBCLUSTERVERBINDUNGEN** werden nach Gleichung (7.1) durch Reduktion von NbCl₅ mittels Niobpulver in Gegenwart eines Alkalihalogenides dargestellt.^[36,44,83,227]



Eine ausgeheizte Quarzampulle wird dazu mit 5 g (0,0185 mol) NbCl₅, der entsprechenden Menge Alkalichlorid (0,0265 mol; 1,55 g NaCl, 1,97 g KCl, 3,20 g RbCl) und einem Überschuss Niobpulver (0,0431 mol; 4 g) befüllt. Dies geschieht wegen der hohen Hydrolyseempfindlichkeit des NbCl₅ in einer Trockenbox. Die gefüllte Ampulle wird außerhalb der Trockenbox an einer Hochvakuumanlage abgeschweißt und anschließend zwei Tage bei 350 °C, zwei Tage bei 550 °C und weitere 3 Tage bei 800 °C in einem Hochtemperaturofen erhitzt. Die Qualität des sich in der Ampulle befindlichen Produkts überprüft man mit Hilfe der Methode der Pulverdiffraktometrie nach GUINIER. Das Produkt kann durch nicht abreagiertes Niobpulver oder durch Reaktion des Niobpulvers mit der Glaswand bzw. thermischen Abbau gebildete Nebenprodukte verunreinigt sein. Die Reinheit des Clusters beträgt je nach Charge ca. 75 %. Da die gebildeten Nebenprodukte in den verwendeten Lösungsmitteln unlöslich sind und im Zuge der Synthese der neuen Clusterverbindungen durch Filtration abgetrennt werden, ist kein Reinigungsschritt erforderlich.

7.1.4 Strukturaufklärung, Spektroskopie, Element- und thermische Analyse

Einkristallstrukturanalyse: Geeignete Einkristalle der Niobclusterverbindungen werden unter perfluoriertem Öl mit Hilfe eines Stereomikroskops der Firma Zeiss (Stemi 2000-C; Kaltlichtquelle: KL 1500 LCD) ausgewählt und auf einer dünnen Glaskapillare mit Apiezon M Schliiffett fixiert. Anschließend wird die Kapillare auf dem Goniometerkopf befestigt und auf dem Diffraktometer im Stickstoffstrom auf -100 °C abgekühlt. Die Einkristallröntgenstrukturmessungen erfolgen auf einem Apex X8 Diffraktometer bzw. einem Kappa Apex II Diffraktometer der Firma Bruker-Nonius, welche jeweils mit einem CCD Flächendetektor (Abstand: 40 mm) ausgestattet sind. Zur Messung wird $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,71073\text{ \AA}$) verwendet. Die Röntgenröhren werden bei einer Röhrenspannung von 50 kV und einer Stromstärke von 30 mA betrieben. Die geometrischen Parameter der vorläufigen Elementarzelle werden aus den Positionen der intensivsten Reflexe von jeweils zwölf Matrixaufnahmen aus drei Raumrichtungen bestimmt. Die Datensammlung (Messmethode: ϕ und ω scans) erfolgt mit Hilfe der Steuersoftware Apex v2.0-2 (Apex X8) bzw. Apex2 v2008.1-0 (Kappa Apex II), in der auch die Programme Saint zur Integration, Lorentz- und Polarisationskorrektur und SADABS^[228] zur semiempirischen Absorptionskorrektur implementiert sind. Zur Strukturlösung (direkte Methoden oder Patterson) und -verfeinerung (volle Matrix least-squares-Verfeinerungen der F^2 -Daten) wird das Programmpaket SHELX-97^[229] verwendet. Alle nicht Wasserstoffatome, mit Ausnahme der fehlgeordneten Atome O7B, C15B und C16B der Verbindung **28**, werden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome werden zum Teil isotrop aus der Differenzelektronendichtekarte verfeinert oder auf idealisierten Positionen berechnet und als *riding-model* verfeinert (siehe Anhang). Im Anhang dieser Arbeit sind die kristallographischen Daten, die Messparameter, die aus den Strukturverfeinerungen erhaltenen Atomkoordinaten sowie die isotropen als auch die anisotropen Auslenkungsfaktoren der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen aufgelistet. Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel können dem jeweiligen Kapitel entnommen werden. Die Abbildungen der Molekülstrukturen sowie Packungsbilder der beschriebenen Verbindungen werden mit dem Programm Diamond^[230] erstellt. Bis auf wenige Ausnahmen werden die Atome als Kugeln mit willkürlichem Radius dargestellt.

Pulverdiffraktometrie: Zur Überprüfung der Reinheit der festkörperchemisch dargestellten Niobclusterverbindungen werden GUINIER-Aufnahmen mit einer evakuierbaren GUINIER-Kamera (Firma: Enraf-Nonius; Typ: FR552) auf Röntgenfilm (Kodak[®] Bio-Max MR) aufgenommen. Zur Messung wird die Röntgenröhre ($\text{CuK}\alpha$ Strahlung; $\lambda = 1,54056\text{ \AA}$) bei einer Stromstärke von 27 mA und einer Röhrenspannung von 40 kV betrieben. Der Röntgenfilm wird nach 2 h Belichtungszeit aus der Kamera entnommen und mittels Entwickler und Fixierer der Firma Eastman Kodak Company entwickelt und

fixiert. Die Nachweisgrenze für kristalline Phasen liegt bei ca. 5 %. Zur Auswertung werden berechnete Pulverdiagramme bekannter Verbindungen zum Vergleich herangezogen.

Elementaranalyse: Die Elementaranalysen werden mit einem Thermoquest Flash EA 1112, C/H/N/S - Analysator durchgeführt. Für alle Niobcluster-haltigen Verbindungen werden die Elementaranalysen unter Zugabe von Blei(III)-oxid angefertigt, um eine unerwünschte Niobnitrid- bzw. Niobcarbiddbildung zu unterdrücken.

IR-Spektroskopie: Die Aufnahme der MIR-Spektren ($4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) erfolgt mit einem Nicolet 6700 FT-IR Spektrometer mit Smart Endurance ATR Einheit. Die FIR-Spektren ($680\text{-}30\text{ cm}^{-1}$) werden mit einem Bruker VERTEX 70 FTIR-Spektrometer (Auflösung: 1 cm^{-1} , Detektor: Raumtemperatur DTGS-Detektor mit Polyethylenfenster) aufgenommen. Dazu werden 5 mg der Probe mit 45 mg Polyethylen (Merck) bei einem Druck von 9 bar zu einem Pressling ($\varnothing = 13\text{ mm}$) verarbeitet.

RAMAN-Spektroskopie: Die RAMAN-Spektren werden mit einem Bruker VERTEX 70 FTIR-Spektrometer mit RAM II FT-RAMAN Modul (Nd:YAG Laser 1064 nm) aufgenommen.

UV/Vis-Spektroskopie: Die UV/Vis-Spektren ($190\text{-}1100\text{ nm}$) werden mit einem Specord 200 Photometer (Software: Winaspect, Analytik Jena AG) aufgenommen. Zur Messung werden Lösungen der Verbindungen in einem geeigneten Lösungsmittel angefertigt ($c \sim 1 \cdot 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, Schichtdicke der Quarzküvette: $d = 1\text{ mm}$).

Thermische Analyse: Die DSC Messungen (Mettler Toledo DSC823e) werden in geschlossenen Aluminiumtiegel im Bereich von $25\text{-}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Heizrate: $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) unter Argonatmosphäre durchgeführt.

7.1.5 Spezielle Synthesen

Wie bereits in Abschnitt 7.1.3 angemerkt, erhält man bei der festkörperchemischen Synthese der Clusterverbindungen $\text{A}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) ein zu etwa 75 % reines Produkt. Löslichkeitsexperimente bestätigen, dass $\sim 25\%$ des eingesetzten Materials unlöslich sind. Bei den im Folgenden beschriebenen Synthesen wird daher nicht die eigentliche Einwaage des Ausgangsmaterials ($125\text{ mg A}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$), sondern nur der Anteil reiner Clusterverbindung (100 mg) angegeben. Die Massen der Reaktionspartner werden deshalb auf 100 mg Ausgangscluster berechnet.

7.1.5.1 Synthese von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6]_2[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}] \cdot 6 \text{CH}_3\text{CN}$ (1)

100 mg $\text{Rb}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ (0,0651 mmol) werden zusammen mit 123,1 mg BiCl_3 (0,3904 mmol) in eine Glasampulle eingewogen. 4 mL Acetonitril werden hinzugefügt und die Ampulle mit Hilfe eines Gasbrenners verschlossen. Die Glasampulle wird im Sandbad auf $\sim 115^\circ\text{C}$ erhitzt. Innerhalb von 48 h bilden sich bei dieser Temperatur an der Ampullenwand schwarze (beim Zerreiben dunkelgrüne) Kristalle. Um die Ausbeute zu erhöhen, wird die Ampulle für weitere 24 h im Kühlschrank ($4\text{--}6^\circ\text{C}$) aufbewahrt. Die überstehende Lösung wird danach abdekantiert und für die Darstellung von Verbindung 2 verwendet. Die Kristalle werden mit wenig Acetonitril gewaschen und getrocknet.

Summenformel: $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{Bi}_4\text{Cl}_{40}\text{N}_{18}\text{Nb}_{12}$ ($4107,81 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); **Ausbeute:** 69 % (92,2 mg);

Elementaranalyse (%): ber. für 1: C: 10,53; H: 1,32; N: 6,14;

ber. für $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6]_2[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$: C: 8,00; H: 1,01; N: 4,67; gef.: C: 8,07; H: 0,92; 4,18; Beim Trocknen der Substanz werden vermutlich Lösungsmittelmoleküle abgegeben. **MIR** (ATR, 25°C , cm^{-1}): 2985 (m), 2920 (s), 2351 (w), 2305 (s), 2278 (vs), 1403 (s), 1360 (s), 1022 (s), 941 (s), 806 (m); **FIR** (25°C , cm^{-1}): 539 (m), 407 (m), 403 (m), 343 (vs), 305 (s), 288 (vs), 254 (vs), 239 (s), 213 (s), 203 (s), 180 (s), 155 (s), 140 (s);

UV/Vis (25°C , CH_3CN , nm): 208,5 (vs), 278,0 (w), 318,0 (w), 403,5 (vw), 922,0 (vw, br).

7.1.5.2 Synthese von $\text{Rb}_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}] \cdot 6 \text{CH}_3\text{CN}$ (2)

Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels der Reaktionslösung aus der Synthese von 1 erhält man wenige schwarz grüne Kristalle der Verbindung 2. Aufgrund der geringen Ausbeute werden an dieser Verbindung keine analytischen Untersuchungen (mit Ausnahme der Einkristallröntgenstrukturanalyse) durchgeführt.

Summenformel: $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Bi}_4\text{Cl}_{28}\text{N}_{12}\text{Nb}_6\text{Rb}_2$ ($3049,57 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); **Ausbeute:** 7 % (7,0 mg).

7.1.5.3 Synthese von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_6]_2[\text{Bi}_6\text{Cl}_{22}] \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ (3)

Die Darstellung der Verbindung 3 erfolgt analog zu Verbindung 1 unter Verwendung von Propionitril anstelle von Acetonitril. Eine mit Verbindung 2 vergleichbare Substanz kann nicht isoliert werden.

Summenformel: $\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{Bi}_6\text{Cl}_{46}\text{N}_{14}\text{Nb}_{12}$ ($4770,62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); **Ausbeute:** 77 % (119,5 mg);

Elementaranalyse (%): ber. für 3: C: 10,57; H: 1,48; N: 4,11; gef.: C: 9,33; H: 1,16; N: 3,99;

MIR (ATR, 25°C , cm^{-1}): 2993 (m), 2949 (m), 2924 (m), 2887 (m), 2837 (w), 2278 (vs), 2243 (m), 1456 (s), 1406 (s), 1381 (m), 1308 (s), 1254 (w), 1184 (w), 1068 (s), 999 (w), 849 (w), 777 (s), 557 (m); **FIR** (25°C , cm^{-1}): 557 (m), 404 (w), 346 (vs), 297 (s), 280-272 (vs, br), 253 (s), 242 (s), 204 (m), 171-120 (s, br); **UV/Vis** (25°C , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, nm): 211,0 (vs), 271,5 (w), 326,0 (w), 395,5 (vw), 910,0 (vw, br).

7.1.5.4 Synthese von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6]_2[\text{Sb}_{10}\text{Cl}_{34}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (4)

100 mg $\text{Na}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ (0,0777 mmol) werden mit 318,9 mg SbCl_3 (1,3980 mmol) in eine Glasampulle eingewogen. Anschließend fügt man 4 mL Acetonitril hinzu und verschließt die Ampulle mit Hilfe eines Gasbrenners. Die Glasampulle wird im Sandbad auf $\sim 115^\circ\text{C}$ erhitzt. Innerhalb von 72 h entsteht bei dieser Temperatur eine tief dunkelgrüne Lösung, welche anschließend filtriert wird. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhält man dunkelgrüne, sehr flache Kristallplättchen. Diese werden anschließend mit wenig Ethylenchlorid gewaschen und im Vakuum ($p \leq 1 \cdot 10^{-2}$ mbar) getrocknet.

Summenformel: $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{Cl}_{58}\text{N}_{14}\text{Nb}_{12}\text{Sb}_{10}$ (4963,28 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$); **Ausbeute:** 48 % (185,1 mg); **Elementaranalyse** (%): ber. für 4: C: 6,78; H: 0,85; N: 3,95; gef.: C: 9,71; H: 1,21; N: 3,44; **MIR** (ATR, 25°C , cm^{-1}): 3138 (m), 2995 (m), 2943 (m), 2924 (m), 2885 (m), 2280 (vs), 1454 (s), 1410 (s), 1383 (m), 1302 (m), 1255 (m), 1188 (w), 1126 (w), 1068 (s), 1003 (w), 852 (w), 808 (w), 777 (m), 557 (m); **FIR** (25°C , cm^{-1}): 542 (m), 451 (w), 405 (m), 346 (vs), 336 (vs), 330-275 (s, br), 258 (s), 265-215 (m-s, br), 172 (s), 155 (s), 136 (s); **UV/Vis** (25°C , CH_3CN , nm): 208,5 (vs), 268,5 (sh), 395,0 (vw), 909,5 (vw, br).

7.1.5.5 Synthese von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_6][\text{Sb}_4\text{Cl}_{14}]$ (5)

Die Darstellung der Verbindung 5 erfolgt analog zu Verbindung 4 unter Verwendung von Propionitril anstelle von Acetonitril. Es werden kleine, dunkelgrüne, kristalline Nadeln erhalten.

Summenformel (Hauptdomäne): $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{Cl}_{26}\text{N}_6\text{Nb}_6\text{Sb}_4$ (2296,69 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$); **Ausbeute:** 44 % (78,5 mg); **Elementaranalyse** (%): ber. für 5 (Hauptdomäne): C: 9,41; H: 1,32; N: 3,66; gef.: C: 9,69; H: 1,15; N: 3,16; **MIR** (ATR, 25°C , cm^{-1}): 3138 (m), 2997 (m), 2962 (m), 2945 (m), 2924 (m), 2883 (m), 2598 (w), 2494 (w), 2285 (vs), 2237 (m), 2179 (w), 1454 (s), 1435 (m), 1412 (s), 1392 (m), 1383 (m), 1304 (m), 1252 (m), 1188 (w), 1126 (w), 1088 (w), 1068 (w), 906 (w), 850 (w), 804 (w), 773 (m), 557 (m); **FIR** (25°C , cm^{-1}): 558 (s), 404 (w), 360-225 (vs, br), 342 (vs), 244 (s), 200-80 (s, br); **UV/Vis** (25°C , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, nm): 208,0 (vs), 269 (sh), 364,0 (vw), 908,5 (vw, br).

7.1.5.6 Synthese von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{SbCl}_6]_3$ (6)

100 mg $\text{Na}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ (0,0777 mmol) werden mit 278,8 mg SbCl_5 (0,9324 mmol; 0,12 mL) in eine Glasampulle gegeben. Anschließend fügt man 4 mL Acetonitril hinzu und verschließt die Ampulle mit Hilfe eines Gasbrenners. Die Glasampulle wird im Sandbad auf $\sim 115^\circ\text{C}$ erhitzt. Innerhalb von 48 h bilden sich bei dieser Temperatur an der Ampullenwand große, tief rote (beim Zerreiben rotbraune) Kristalle. Um die Kristallisation zu vervollständigen wird die Ampulle für weitere 48 h im Kühlschrank ($4-6^\circ\text{C}$) aufbewahrt. Weiterhin kann die Ausbeute erhöht werden, indem man die überstehende

Clusterlösung filtriert und das Lösungsmittel langsam verdampfen lässt. Die Kristalle werden abschließend mit wenig Acetonitril gewaschen und getrocknet. Diese Synthese kann auch ausgehend von $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ oder $Rb_4[Nb_6Cl_{18}]$ durchgeführt werden und liefert ebenfalls Verbindung **6** mit hoher Ausbeute. Wie bereits in Kapitel 3.1.4 angemerkt kann die Zusammensetzung dieser Verbindung nicht eindeutig über die Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Die folgenden Angaben beziehen sich auf die Zusammensetzung mit der Formel $[Nb_6Cl_{12}(CH_3CN)_6][SbCl_6]_3$.

Summenformel: $C_{12}H_{18}Cl_{30}N_6Nb_6Sb_3$ (2232,59 g·mol⁻¹); **Ausbeute:** 92 % (159,6 mg); **Elementaranalyse (%)**: ber. für **6**: C: 6,46; H: 0,81; N: 3,76; gef.: C: 6,88; H: 0,74; N: 3,77; **MIR** (ATR, 25 °C, cm⁻¹): 2993 (w), 2924 (m), 2314 (s), 2287 (vs), 2253 (m), 1402 (m), 1364 (m), 1026 (m), 945 (m), 916 (w), 806 (m), 746 (w); **FIR** (25 °C, cm⁻¹): 406 (m), 361 (s), 346 (vs), 338 (vs), 295 (s), 267 (s), 254 (w), 244 (w), 222 (w), 179 (vs), 137 (s); **UV/Vis** (25 °C, CH₃CN, nm): 212,0 (vs), 273,5 (m), 401,5 (vw), 915,5 (vw, br).

7.1.5.7 Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(C_2H_5CN)_6][SbCl_6]_3 \cdot 2 C_2H_5CN$ ^[80] (**7**)

Die Darstellung der Verbindung **7** erfolgt analog zu Verbindung **6** unter Verwendung von Propionitril anstelle von Acetonitril. Diese Synthese kann ebenfalls ausgehend von $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ oder $Rb_4[Nb_6Cl_{18}]$ durchgeführt werden.

Summenformel: $C_{24}H_{40}Cl_{30}N_8Nb_6Sb_3$ (2426,85 g·mol⁻¹); **Ausbeute:** 93 % (175,4 mg); **Elementaranalyse (%)**: ber. für **7**: C: 11,88; H: 1,66; N: 4,62; ber. für $[Nb_6Cl_{12}(C_2H_5CN)_6][SbCl_6]_3$: C: 9,33; H: 1,31; N: 3,63; gef.: C: 9,91; H: 1,18; N: 3,63; Beim Trocknen der Substanz werden vermutlich Lösungsmittelmoleküle abgegeben. **MIR** (ATR, 25 °C, cm⁻¹): 2991 (w), 2945 (w), 2926 (w), 2883 (vw), 2278 (vs), 1454 (m), 1402 (w), 1381 (w), 1304 (w), 1070 (w), 779 (w); **FIR** (25 °C, cm⁻¹): 566 (w), 401 (w), 343 (vs), 309 (s), 279 (m), 258 (m), 243 (m), 222 (m), 188 (s), 137 (w); **UV/Vis** (25 °C, C₂H₅CN, nm): 212,0 (vs), 272,5 (m), 395,0 (w), 911,0 (vs, br).

7.1.5.8 Synthese von $[Nb_6Cl_{12}(C_6H_5CN)_6][SbCl_6]_3$ (**8**)

Die Darstellung der Verbindung **8** erfolgt analog zu Verbindung **6** unter Verwendung von Benzotrinitril anstelle von Acetonitril. Zum Waschen der sehr kleinen Kristalle wird Acetonitril verwendet. Diese Synthese kann ebenfalls ausgehend von $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ oder $Rb_4[Nb_6Cl_{18}]$ durchgeführt werden.

Summenformel: $C_{42}H_{30}Cl_{30}N_6Nb_6Sb_3$ (2604,93 g·mol⁻¹); **Ausbeute:** 54 % (109,3 mg); **Elementaranalyse (%)**: ber. für **8**: C: 19,37; H: 1,16; N: 3,23; gef.: C: 21,54; H: 1,25; N: 3,12; **MIR** (ATR, 25 °C, cm⁻¹): 3064 (vw), 2228 (m), 1898 (vw), 1599 (w), 1581 (vw), 1491 (m), 1446 (m), 1335 (vw), 1286 (w), 1192 (w), 1178 (w), 1163 (w), 1097 (vw), 1070 (w), 1026 (w), 1001 (vw), 926 (w), 845 (vw), 754 (vs), 685 (vs), 625 (w), 546 (vs); **FIR** (25 °C, cm⁻¹): 562 (m), 555 (s), 543 (s), 503 (m), 395 (w), 390-290 (s, br), 369 (s), 354 (vs), 341 (vs), 310 (s),

280 (m), 275 (m), 270 (m), 255 (m), 239 (m), 216 (m), 203 (w), 176 (s), 153 (m), 132 (w); UV/Vis (25 °C, CH₃CN, nm): 192,0 (vs), 221,0 (m), 270,0 (w), 398,5 (vw), 910,5 (vww, br).

7.1.5.9 Synthese von [Nb₆Cl₁₂(C₅H₅N)₆][SbCl₆]₂ (9)

100 mg der Verbindung 7 (0,0412 mmol) werden in einem Pyridin:CH₂Cl₂-Gemisch (2:1) gelöst. Nach wenigen Minuten erhält man eine tief braune Lösung, die filtriert wird. Innerhalb weniger Stunden verfärbt sich die Lösung grün und die Kristallisation des Produktes setzt ein. Lässt man das Lösungsmittel nun langsam verdampfen, entstehen sehr kleine dunkelgrüne Kristalle, die mit wenig CH₂Cl₂ gewaschen und im Vakuum ($p \leq 1 \cdot 10^{-2}$ mbar) getrocknet werden. Diese Synthese kann ebenfalls unter Verwendung der Verbindung 6 durchgeführt werden.

Summenformel: C₃₀H₃₀Cl₂₄N₆Nb₆Sb₂ (2126,36 g·mol⁻¹); **Ausbeute:** 46 % (40,3 mg); **Elementaranalyse (%)**: ber. für 9: C: 16,96; H: 1,42; N: 3,95; gef.: C: 18,59; H: 1,55; N: 3,88; **MIR** (ATR, 25 °C, cm⁻¹): 3113 (w), 3086 (w), 3074 (w), 3049 (w), 1983 (w), 1929 (vw), 1849 (w), 1601 (m), 1489 (m), 1441 (s), 1417 (w), 1394 (w), 1363 (w), 1344 (w), 1223 (s), 1155 (w), 1103 (w), 1063 (s), 1041 (m), 1005 (s), 982 (w), 951 (w), 866 (w), 833 (w), 752 (s), 698 (vs), 629 (s), 607 (m), 565 (m); **FIR** (25 °C, cm⁻¹): 631 (vs), 608 (s), 432 (s), 349 (vs), 339 (vs), 297 (m), 279 (s), 267 (m), 241 (vs), 216 (m), 207 (m), 198 (m), 179 (s), 175 (s), 157 (m), 147 (m); **UV/Vis** (25 °C, CH₃CN, nm): 205,5 (vs), 243,0 (sh), 272,0 (sh), 405,5 (vw), 943,0 (vw, br).

7.1.5.10 Synthese von [Nb₆Cl₁₂(C₉H₇N)₆][SbCl₆]₂ · 3 C₉H₇N (10)

100 mg der Verbindung 7 (0,0412 mmol) werden in einem Isochinolin:CH₂Cl₂-Gemisch (2:1) gelöst, wobei die Löslichkeit dieser Verbindung in Isochinolin schlechter ist verglichen zu Pyridin. Nach einigen Minuten erhält man eine tief braune Lösung, die filtriert wird. Innerhalb weniger Stunden setzt die Kristallisation des Produktes ein. Lässt man das Lösungsmittel nun langsam verdampfen, entstehen sehr kleine dunkelgrüne Kristalle, die mit wenig CH₂Cl₂ gewaschen und im Vakuum ($p \leq 1 \cdot 10^{-2}$ mbar) getrocknet werden. Die Kristallisation des Produktes verläuft im Vergleich zum Pyridinderivat 9 sehr langsam und die Ausbeute ist nur gering. Diese Synthese kann ebenfalls unter Verwendung der Verbindung 6 durchgeführt werden. Aufgrund der geringen Ausbeute von Verbindung 10 werden hier keine analytischen Untersuchungen (mit Ausnahme der Einkristallröntgenstrukturanalyse) durchgeführt.

Summenformel: C₈₁H₆₃Cl₂₄N₉Nb₆Sb₂ (2814,16 g·mol⁻¹); **Ausbeute:** 11 % (12,8 mg).

7.1.5.11 Synthese von [Nb₆Cl₁₂(C₅H₅N)₆][AlCl₄]₂ (11)

100 mg Rb₄[Nb₆Cl₁₈] (0,0650 mmol) werden mit 156,1 mg AlCl₃ (1,1708 mmol) in eine Glasampulle eingewogen. Danach fügt man 4 mL Acetonitril hinzu und verschließt die

Ampulle mit Hilfe eines Gasbrenners. Die Glasampulle wird im Sandbad auf $\sim 115\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Innerhalb von 72 h entsteht bei dieser Temperatur eine dunkelgrüne Lösung, die anschließend filtriert und mit dem gleichen Volumen Pyridin versetzt wird. Langsames Verdampfen des Lösungsmittels führt zur Bildung kleiner, nadelförmiger, dunkelgrüner Kristalle. Diese werden mit wenig *n*-Heptan gewaschen und im Vakuum getrocknet ($p \leq 1 \cdot 10^{-2}$ mbar).

Summenformel: $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Al}_2\text{Cl}_{20}\text{N}_6\text{Nb}_6$ ($1795,02\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); **Ausbeute:** 69 % (80,6 mg); **Elementaranalyse** (%): ber. für **11**: C: 20,07; H: 1,68; N: 4,68; gef.: C: 20,06; H: 1,99; N: 3,82; **MIR** (ATR, $25\text{ }^\circ\text{C}$, cm^{-1}): 3049 (m), 3022 (m), 1633 (m), 1603 (s), 1537 (m), 1485 (s), 1443 (s), 1385 (m), 1365 (m), 1336 (m), 1252 (w), 1225 (s), 1198 (m), 1159 (m), 1065 (s), 1041 (m), 1007 (s), 931 (m), 879 (m), 748 (vs), 698 (vs), 677 (vs), 631 (vs), 606 (vs); **FIR** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, cm^{-1}): 631 (s), 607 (s), 461 (s), 452 (s), 433 (s), 425 (m), 405 (m), 398 (m), 342 (vs), 339 (vs), 284 (vs), 240 (vs), 202 (s), 197 (s); **UV/Vis** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CH_3CN , nm): 198,5 (vs), 253,0 (sh), 290,0 (sh), 407,0 (vw), 940,0 (vw, br).

7.1.5.12 $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{Cl}_2] \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ (**12**)

Die Synthese von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{Cl}_2] \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ wurde bereits in der Literatur beschrieben.^[71] Um ein reines Produkt für Folgereaktionen zu erhalten wird auf die Verwendung von $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ ^[223] verzichtet, da die Abtrennung von KCl bzw. $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ aus dem Reaktionsgemisch schwierig ist. Die folgenden analytische Untersuchungen wurden ergänzend für die Verbindung **12** durchgeführt.

Summenformel: $\text{C}_{10}\text{H}_{40}\text{Cl}_{14}\text{Nb}_6\text{O}_{10}$ ($1374,20\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); **Elementaranalyse** (%): ber. für **12**: C: 4,06; H: 1,36; gef.: C: 4,39; H: 1,52; **MIR** (ATR, $25\text{ }^\circ\text{C}$, cm^{-1}): 3300-2750 (m, br), 2353 (w), 1614 (m), 1452 (m), 1418 (m), 1134 (m), 995 (s); **FIR** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, cm^{-1}): 350-330 (vs, br), 279 (vs), 240 (vs), 205 (s), 200 (s), 184 (s), 179 (s), 175 (s), 163 (s), 155 (s), 147 (s); **UV/Vis** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CH_3OH , nm): 212,5 (vs), 282,5 (m), 409,0 (w), 920,0 (vw).

7.1.5.13 Darstellung der Clusterlösungen A-F

Die Synthese der Verbindungen **13-28** erfolgt ausgehend von den Clusterlösungen **A** bis **F**. Zur Darstellung dieser Lösungen werden 125 mg des entsprechenden Cluster-Precursors in eine Glasampulle eingewogen. Wie bereits beschrieben, werden davon ca. 100 mg gelöst. Die Massen der Reaktionspartner werden deshalb auf 100 mg Cluster berechnet. Des Weiteren fügt man zur Synthese der Clusterlösungen **C** bis **F** zusätzlich 18 Äquivalente eines Alkalimetallcyclopentadienids zu, um einen 18 fachen Überschuss an Alkoholat gemäß Reaktion (7.2) in der Lösung zu erzielen (siehe Tabelle 7.3).



Man gibt 6 mL des entsprechenden Alkohols hinzu und verschließt die Ampulle mit Hilfe eines Gasbrenners. Anschließend wird die Ampulle für eine Woche im Sandbad auf 115 °C erhitzt. Die tief gefärbten Lösungen (**A** und **B**: dunkelgrün; **C** bis **F**: dunkelrot) werden filtriert und für die nachfolgend beschriebenen Synthesen verwendet.

Tabelle 7.3: Synthese der Clusterlösungen A-F.

	Cluster		Zusatz		Solvens	Synthese von
		m/mg		m/mg		
A	$K_4[Nb_6Cl_{18}]^a$	100			CH ₃ OH	16, 17
B	$Na_4[Nb_6Cl_{18}]^b$	100			CH ₃ OH	13, 14, 15
C	$K_4[Nb_6Cl_{18}]^a$	100	KCp ^c	138,7	CH ₃ OH	19, 21, 22, 24, 25
D	$Na_4[Nb_6Cl_{18}]^b$	100	NaCp ^d	123,2	CH ₃ OH	20, 23
E	$K_4[Nb_6Cl_{18}]^a$	100	KCp ^c	138,7	C ₂ H ₅ OH	29, 27, 26
F	$Na_4[Nb_6Cl_{18}]^b$	100	NaCp ^d	123,2	C ₂ H ₅ OH	30, 31, 28

^a 0,0740 mmol; ^b 0,0777 mmol; ^c 1,3314 mmol; ^d 1,3986 mmol

7.1.5.14 Synthese von $(Ph_4P)_4[Nb_6Cl_{12}(NCS)_6] \cdot 0,94 CH_3OH$ (**13**)

6 mL der Clusterlösung **B** werden mit einer Lösung aus 185,3 mg (0,4662 mmol) Ph₄PSCN (6 äq. bezogen auf 100 mg Na₄[Nb₆Cl₁₈]) in ~1 mL CH₃OH versetzt. Bereits nach wenigen Minuten setzt die Kristallisation der Verbindung **13** ein. Innerhalb von 12 h ist das Produkt fast vollständig kristallisiert und eine nahezu farblose Lösung bleibt zurück. Die dünnen, grünen Kristallplättchen werden mehrmals mit CH₃OH gewaschen und getrocknet.

Summenformel: C_{102,94}H_{83,76}Cl₁₂N₆Nb₆O_{0,94}P₄S₆ (2718,94 g·mol⁻¹); **Ausbeute:** 95 % (200,7 mg); **Elementaranalyse (%)**: ber. für $(Ph_4P)_4[Nb_6Cl_{12}(NCS)_6] \cdot CH_3OH$: C: 45,47; H: 3,11; N: 3,09; gef.: C: 44,57; H: 2,73; N: 3,31; **MIR** (ATR, 25 °C, cm⁻¹): 3078 (m), 3057 (m), 3041 (m), 3022 (m), 2893 (m), 2685 (m), 2351 (w), 2060 (s), 1585 (m), 1483 (m), 1435 (s), 1336 (m), 1313 (m), 1188 (m), 1167 (m), 1161 (m), 1107 (s), 1028 (m), 995 (m), 966 (m), 945 (m), 845 (m), 816 (m), 748 (m), 719 (s), 683 (vs), 615 (m); **FIR** (25 °C, cm⁻¹): 615 (s), 523 (vs), 471 (m), 362 (m), 336 (vs), 281 (s), 250 (s), 206 (m), 180 (s), 152 (s), 146 (s), 138 (s), 109 (m); **UV/Vis** (25 °C, CH₃CN, nm): 195,5 (vs), 217,0 (sh), 268 (w), 275,5 (vw), 302,5 (vw), 421,5 (vw) 946,0 (vw, br).

7.1.5.15 Synthese von $(^nBu_3BnN)_4[Nb_6Cl_{12}(NCS)_6]$ (**14**)

Die Synthese von Verbindung **14** erfolgt analog zu Verbindung **13** unter Verwendung von 156,0 mg (0,4662 mmol) ⁿBu₃BnNSCN. Es bilden sich dunkelgrüne, blockförmige Kristalle.

Summenformel: $C_{82}H_{136}Cl_{12}N_{10}Nb_6S_6$ (2437,23 g·mol⁻¹); **Ausbeute:** 94 % (178,0 mg); **Elementaranalyse (%)**: ber. für **14**: C: 40,88; H: 5,62; N: 5,75; gef.: C: 40,88; H: 5,91; N: 5,31; **MIR** (ATR, 25 °C, cm⁻¹): 2958 (m), 2931 (m), 2874 (m), 2351 (w), 2067 (vs), 2044 (vs), 1473 (m), 1454 (m), 1371 (m), 1209 (m), 1028 (m), 864 (m), 820 (m), 727 (s), 700 (s), 623 (m); **FIR** (25 °C, cm⁻¹): 624 (m), 563 (m), 543 (m), 528 (m), 492 (m), 483 (m), 476 (m), 470 (m), 338 (vs), 293 (vs), 282 (s), 267 (s), 253 (s), 204 (m), 201 (m), 175 (m), 113 (w), 107 (w); **UV/Vis** (25 °C, CH₃CN, nm): 216,5 (vs), 301, 5 (w), 421,5 (vw), 937,0 (vw, br).

7.1.5.16 Synthese von $[Na_2([18]Krone-6)(CH_3OH)_3]_2[Nb_6Cl_{12}(NCS)_6]$ (**15**)

6 mL der Clusterlösung **B** werden mit einer Lösung aus 37,8 mg (0,4662 mmol) NaSCN (6 äq. bezogen auf 100 mg Na₄[Nb₆Cl₁₈]) und 41,1 mg (0,1554 mmol) [18]Krone-6 (2 äq. bezogen auf 100 mg Na₄[Nb₆Cl₁₈]) in ~1 mL CH₃OH versetzt. Innerhalb von 72 h kristallisiert die Verbindung **15** fast vollständig aus und eine nahezu farblose Lösung bleibt zurück. Das dunkelgrüne, kristalline Produkt wird mit wenig CCl₄ gewaschen und getrocknet.

Summenformel: $C_{36}H_{72}Cl_{12}N_6Na_4Nb_6O_{18}S_6$ (2144,18 g·mol⁻¹); **Ausbeute:** 84 % (140,0 mg); **Elementaranalyse (%)**: ber. für **15**: C: 20,17; H: 3,38; N: 3,92; S: 8,97; ber. für $[Na_2([18]Krone-6)(CH_3OH)_3]_2[Nb_6Cl_{12}(NCS)_6] \cdot [18]Krone-6$: C: 23,94; H 4,02; N: 3,49; S: 7,99; gef.: C: 23,91; H: 3,58; N: 3,15; S: 6,62; Das Ergebnis der Elementaranalyse lässt vermuten, dass diese Verbindung durch [18]Krone-6 verunreinigt ist. **MIR** (ATR, 25 °C, cm⁻¹): 2904 (m), 2872 (m), 2056 (vs), 1630 (m), 1616 (m), 1468 (m), 1452 (m), 1352 (s), 1294 (m), 1246 (m), 1088 (vs), 1022 (m), 951 (s), 903 (m), 862 (m), 831 (s, br); **FIR** (25 °C, cm⁻¹): 560 (m), 542 (m), 528 (m), 493 (m), 482 (m), 401 (w), 391 (w), 339 (vs), 284 (vs), 252 (vs), 177 (s, br); **UV/Vis** (25 °C, CH₃CN, nm): 217, 5 (vs), 301,0 (w), 422,0 (w), 933,5 (vw).

7.1.5.17 Synthese von $[K(CH_3OH)_2]_2[K([18]Krone-6)]_2[Nb_6Cl_{12}(NCO)_6] \cdot 2 CH_3OH$ (**16**)

6 mL der Clusterlösung **A** werden mit einer Lösung aus 36,0 mg (0,4440 mmol) KOCN (6 äq. bezogen auf 100 mg K₄[Nb₆Cl₁₈]) und 39,1 mg (0,1480 mmol) [18]Krone-6 (2 äq. bezogen auf 100 mg K₄[Nb₆Cl₁₈]) in ~1 mL CH₃OH versetzt. Innerhalb von 24 h kristallisiert die Verbindung **16** fast vollständig aus und eine nahezu farblose Lösung bleibt zurück. Die grünen, dünnen Kristallplättchen werden mehrmals mit CH₃OH gewaschen und getrocknet.

Summenformel: $C_{36}H_{72}Cl_{12}K_4N_6Nb_6O_{24}$ (2112,26 g·mol⁻¹); **Ausbeute:** 71 % (110,9 mg); **Elementaranalyse (%)**: ber. für **16**: C: 20,47; H: 3,44; N: 3,89; gef.: C: 19,54; H: 3,02; N: 3,27; **MIR** (ATR, 25 °C, cm⁻¹): 2895 (w), 2821 (w), 2187 (s), 1713 (m), 1670 (m), 1597 (w), 1468 (w), 1450 (m), 1350 (m), 1288 (m), 1248 (m), 1196 (w), 1099 (s), 1018 (s), 957 (s), 866 (m), 833 (m), 783 (m), 607 (m); **FIR** (25 °C, cm⁻¹): 606 (m), 581 (w), 532 (w), 338 (vs), 311 (s),

271 (w), 261 (m), 253 (w), 244 (w), 216 (w), 199 (w), 154 (m), 148 (m); **UV/Vis** (25 °C, CH₃CN, nm): 210,0 (vs), 276,5 (w), 413,5 (w), 939,5 (vw).

7.1.5.18 Synthese von [K(CH₃OH)]₄[Nb₆Cl₁₂F₆] · 2 CH₃OH (17)

6 mL der Clusterlösung **A** werden mit 25,8 mg (0,4440 mmol) KF (6 äq. bezogen auf 100 mg K₄[Nb₆Cl₁₈]) versetzt. Innerhalb von 72 h kristallisiert die Verbindung **17** fast vollständig aus und eine nahezu farblose Lösung bleibt zurück. Die schwarzen (beim Zerreiben dunkelgrünen), großen Kristalle werden mit wenig CH₃OH gewaschen und getrocknet.

Summenformel: C₆H₂₄Cl₁₂F₆K₄Nb₆O₆ (1445,51 g·mol⁻¹); **Ausbeute:** 89 % (95,2 mg); **Elementaranalyse** (%): ber. für **17**: C: 4,99; H: 1,67; ber. für [K(CH₃OH)]₄[Nb₆Cl₁₂F₆]: C: 3,48; H: 1,17; gef.: C: 3,12; H: 0,74; Beim Trocknen der Substanz werden vermutlich Lösungsmittelmoleküle abgegeben. **MIR** (ATR, 25 °C, cm⁻¹): 3350 (m), 3286 (m), 2945 (w), 2833 (w), 1664 (w), 1628 (w), 1572 (w), 1448 (w), 1410 (w), 1371 (w), 1259 (w), 1107 (w), 1009 (m), 910 (w), 854 (vw), 606 (w); **FIR** (25 °C, cm⁻¹): 450-400 (vs, br), 325 (vs, br), 250 (m), 242 (m), 190 (m), 183 (m), 152 (s), 147 (s), 117 (s), 110 (s); **UV/Vis** (25 °C, CH₃OH, nm): 210,0 (vs), 278,0 (w), 407,0 (w), 908,0 (vw).

7.1.5.19 Synthese von [Nb₆Cl₁₆(C₁₀N₂H₉)₂] · 4 C₁₀N₂H₈ (18)

100 mg [Nb₆Cl₁₂(CH₃OH)₄Cl₂] · 6 CH₃OH^[71] (0,0846 mmol) werden zusammen mit einem großen Überschuss 4,4'-Bipyridin in eine kleine Glasampulle gegeben. Die Ampulle wird anschließend mit Hilfe eines Gasbrenners verschlossen und für 14 Tage bei 70 °C in einem Röhrenofen aufbewahrt. Um das Produkt möglichst gut zu kristallisieren, wurde die Reaktionsmischung mit einer Abkühlrate von 1K·h⁻¹ auf Raumtemperatur abgekühlt. In der erstarrten Reaktionsmischung liegen wenige Einkristalle der Verbindung **18** vor. Aufgrund der geringen Ausbeute und der schwierigen Reinigung der Verbindung **18** wurden hier keine analytischen Untersuchungen (mit Ausnahme der Einkristallröntgenstrukturanalyse) durchgeführt.

Summenformel: C₆₀H₅₀Cl₁₆N₁₂Nb₆ (2063,78 g·mol⁻¹).

7.1.5.20 Synthese von [K(CH₃OH)]₄[Nb₆(OCH₃)₁₈] (19)

Zur Synthese der Verbindung **19** werden 6 mL der Clusterlösung **C** verwendet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum ($p \leq 1 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt. Anschließend wird der feste Rückstand mit CH₂Cl₂ aufgenommen. Dabei wird die Clusterverbindung gelöst und kann durch anschließende Filtration von unlöslichen Salzen wie KCl und KOCH₃, die während der Reaktion entstehen, abgetrennt werden. Das Lösungsmittel wird zur Kristallisation wieder durch CH₃OH ersetzt. Schwarze (beim Zerreiben rotbraune) Kristalle werden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhalten.

Summenformel: $C_{26}H_{86}K_2Nb_6O_{26}$ (1450,61 g·mol⁻¹); **Ausbeute:** 57 % (61,2 mg); **MIR** (ATR, 25 °C, cm⁻¹): 3270-3086 (m, br), 2921 (s), 2818 (s), 2773 (s), 2519 (w), 1445 (m), 1312 (m), 1162 (w), 1022 (vs), 845 (s); **FIR** (25 °C, cm⁻¹): 500 (s), 452 (vs), 442 (vs), 426 (s), 404 (s), 425-380 (s, br), 340-300 (s, br); **UV/Vis** (25 °C, CH₃OH, nm): 196,0 (vs), 246,0 (m), 374 (w).

7.1.5.21 Synthese von $[Na(CH_3OH)_4]_2[Nb_6(OCH_3)_{18}]$ (20)

Zur Synthese der Verbindung **20** werden 6 mL der Clusterlösung **D** verwendet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum ($p \leq 1 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt. Anschließend wird der feste Rückstand mit CH₂Cl₂ aufgenommen. Dabei wird die Clusterverbindung gelöst und kann durch anschließende Filtration von unlöslichen Salzen wie NaCl und NaOCH₃, die während der Reaktion entstehen, abgetrennt werden. Das Lösungsmittel wird zur Kristallisation wieder durch CH₃OH ersetzt. Schwarze (beim Zerreiben rotbraune) Kristalle werden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhalten.

Summenformel: $C_{26}H_{86}Na_2Nb_6O_{26}$ (1418,39 g·mol⁻¹); **Ausbeute:** 53 % (58,4 mg); **MIR** (ATR, 25 °C, cm⁻¹): 3541-3045 (w, br), 3045 (w), 2928 (w), 2821 (w), 2787 (w), 1633 (w), 1448 (w), 1377 (w), 1323 (w), 1252 (w), 1149 (vw), 1030 (s), 823 (m), 660 (m); **FIR** (25 °C, cm⁻¹): 520-475 (vs, br), 470-416 (vs, br), 417-350 (vs, br), 350-150 (s, br); **UV/Vis** (25 °C, CH₃OH, nm): 206,0 (vs), 245,0 (m, sh), 404,5 (w).

7.1.5.22 Synthese von $[K(CH_3OH)_4]_2[Nb_6Cl_{3,97}(OCH_3)_{14,03}]$ (21) und $[K(CH_3OH)_4]_2[Nb_6Cl_{3,29}(CH_3)_{14,71}]$ (22)

Während der Darstellung der Clusterlösung **C** bildet sich in der Hitze eine kleine Menge schwarz erscheinender (beim Zerreiben rotbrauner) Kristalle der Verbindungen **21** und **22** (je nach verwendeter Clustercharge). Durch Einkristallröntgenstrukturanalyse wird das Cl/OCH₃ Ligandenverhältnis bestimmt. Mit Ausnahme der Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden wegen der Ähnlichkeit zu Verbindung **21** an dieser Verbindung keine weiteren analytischen Untersuchungen durchgeführt.

21: Summenformel: $C_{22,03}H_{74,08}Cl_{3,97}K_2Nb_6O_{22,03}$ (1468,13 g·mol⁻¹); **Ausbeute:** 9 % (9,8 mg); **MIR** (ATR, 25 °C, cm⁻¹): 3479-3059 (w, br), 2928 (m), 2821 (m), 2785 (m), 2359 (w), 2339 (w), 1308 (m), 1240 (m), 1186 (w), 1149 (w), 1022 (vs), 845 (s), 681 (s); **FIR** (25 °C, cm⁻¹): 494 (s), 472 (vs), 456 (vs), 436 (vs), 423 (s), 379 (vs), 325 (s), 299 (s), 288 (s), 260 (m), 230 (m), 213 (s), 151 (s), 150 (s); **UV/Vis** (25 °C, CH₃OH, nm): 195,5 (vs), 252,5 (w, sh), 401,5 (w).

22: Summenformel: $C_{22,71}H_{76,13}Cl_{3,29}K_2Nb_6O_{22,71}$ (1465,14 g·mol⁻¹); **Ausbeute:** 8 % (8,7 mg).

7.1.5.23 Synthese von $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{1,43}(\text{OCH}_3)_{16,57}]$ (23)

Während der Darstellung der Clusterlösung **D** bildet sich in der Hitze eine kleine Menge schwarz erscheinender (beim Zerreiben rotbrauner) Kristalle. Durch Einkristallröntgenstrukturanalyse wird das Cl/OCH₃ Ligandenverhältnis bestimmt. Mit Ausnahme der Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden wegen der Ähnlichkeit zu Verbindung **21** an dieser Verbindung keine weiteren analytischen Untersuchungen durchgeführt.

Summenformel: $\text{C}_{24,57}\text{H}_{81,71}\text{Cl}_{1,43}\text{Na}_2\text{Nb}_6\text{O}_{24,57}$ (1424,69 g·mol⁻¹); **Ausbeute:** 9 % (10,0 mg).

7.1.5.24 Synthese von $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{CN})_6]$ (24)

6 mL der Clusterlösung **C** werden mit einer Lösung aus 28,9 mg (0,4440 mmol) KCN (6 äq. bezogen auf 100 mg $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$) in 1 mL CH₃OH versetzt. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels werden große, dunkelrote Kristalle erhalten, die durch Filtration abgetrennt, einmal mit wenig CH₃OH gewaschen und anschließend getrocknet werden.

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{K}_2\text{N}_6\text{Nb}_6\text{O}_{14}$ (1228,27 g·mol⁻¹); **Ausbeute:** 83 % (75,4 mg); **Elementaranalyse** (%): ber. für **24**: C: 19,56; H: 3,61; N: 6,84; gef.: C: 19,44; H: 3,25; N: 6,58; **MIR** (ATR, 25 °C, cm⁻¹): 3516 (w), 3352 (w), 2926 (m), 2889 (m), 2823 (m), 2110 (w), 2102 (w), 1471 (w), 1452 (m), 1437 (w), 1348 (m), 1282 (w), 1248 (w), 1103 (s), 1049 (vs), 958 (s), 837 (m), 633 (m); **FIR** (25 °C, cm⁻¹): 489 (vs), 435 (vs), 346 (s), 296 (s), 262 (vs), 183 (s), 140 (s); **RAMAN** (25 °C, cm⁻¹): 2930 (w), 2828 (w), 2112 (vs), 1104 (vw), 1048 (vw), 485 (vw), 327 (w), 290 (vw), 249 (vw), 178 (vw), 86 (w); **UV/Vis** (25 °C, CH₃OH, nm): 198,0 (vs), 241,0 (m), 283,5 (m), 388,5 (w).

7.1.5.25 Synthese von $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ (25)

100 mg (0,0814 mmol) der Verbindung **24** werden zusammen mit 86,1 mg (0,3257 mmol) [18]Krone-6 in 2 mL CH₃OH gelöst. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhält man kleine, dunkelrote Kristalle, die durch Filtration abgetrennt, einmal mit wenig CH₃OH gewaschen und anschließend getrocknet werden.

Summenformel: $\text{C}_{44}\text{H}_{92}\text{K}_2\text{N}_6\text{Nb}_6\text{O}_{26}$ (1756,90 g·mol⁻¹); **Ausbeute:** 71 % (101,6 mg); **Elementaranalyse** (%): ber. für **25**: C: 30,08; H: 5,28; N: 4,78; ber. für $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{CN})_6]$: C: 29,80; H: 5,00; N: 4,96; gef.: C: 27,98; H: 4,46; N: 3,17; Beim Trocknen der Substanz werden vermutlich Lösungsmittelmoleküle abgegeben. **MIR** (ATR, 25 °C, cm⁻¹): 530 (w), 638 (m), 729 (w), 837 (s), 957 (s), 1032 (s), 1051 (vs), 1103 (s), 1250 (m), 1284 (w), 1348 (m), 1435 (w), 1452 (w), 1470 (w), 1581 (w), 1660 (w), 2112 (w), 2823 (m), 2887 (m), 2922 (m), 3350 (w); **FIR** (25 °C, cm⁻¹): 665 (m), 660 (m), 529 (m), 487 (s), 434 (vs), 361 (m), 360 (m), 348 (m), 296 (m), 262 (s), 258 (s), 247 (m), 241 (m),

230 (m), 185 (m); **RAMAN** (25 °C, cm⁻¹): 2926 (m), 2891 (m), 2826 (m), 2111 (vs), 485 (w), 325 (w), 286 (w), 244 (w), 173 (w), 85 (w); **UV/Vis** (25 °C, CH₃OH, nm): 199,0 (vs), 240,0 (w), 282,0 (w), 390,0 (vw).

7.1.5.26 Synthese von [K(Dibenzo-[18]Krone-6)]₂[Nb₆(OC₂H₅)₁₂(CN)₆] (26)

6 mL der Clusterlösung E werden mit einer Lösung aus 28,9 mg (0,4440 mmol) KCN (6 äq. bezogen auf 100 mg K₄[Nb₆Cl₁₈]) und 53,3 mg (0,1480 mmol) Dibenzo-[18]Krone-6 (2 äq. bezogen auf 100 mg K₄[Nb₆Cl₁₈]) in 1 mL C₂H₅OH versetzt. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels werden rote Kristalle erhalten, die durch Filtration abgetrennt, einmal mit wenig C₂H₅OH gewaschen und anschließend getrocknet werden.

Summenformel: C₇₀H₁₀₈K₂N₆Nb₆O₂₄ (2053,28 g·mol⁻¹); **Ausbeute:** 53 % (80,5 mg); **MIR** (ATR, 25 °C, cm⁻¹): 2962 (w), 2929 (w), 2908 (w), 2877 (w), 2102 (w), 1597 (w), 1504 (m), 1377 (m), 1352 (w), 1327 (w), 1282 (w), 1250 (m), 1213 (m), 1161 (vw), 1126 (s), 1093 (s), 1049 (vs), 958 (m), 945 (m), 904 (s), 854 (m), 808 (w), 783 (m), 735 (s), 633 (w), 602 (w); **FIR** (25 °C, cm⁻¹): 633 (s), 602 (s), 514 (vs, br), 376 (s), 374 (s), 355 (s), 353 (s), 337 (s), 260-240 (s, br), 255 (s), 249 (vs), 246 (vs), 244 (vs), 191 (s), 180 (s), 175 (s), 159 (s), 157 (s); **UV/Vis** (25 °C, C₂H₅OH, nm): 224,5 (vs), 242,5 (m), 280,5 (m), 394,0 (w).

7.1.5.27 Synthese von [K([18]Krone-6)(C₂H₅OH)₂]₂[Nb₆(OC₂H₅)₁₂(NCS)₆] (27)

Die Synthese von Verbindung 27 erfolgt analog zu Verbindung 26 unter Verwendung von 43,2 mg (0,4440 mmol) KSCN (6 äq. bezogen auf 100 mg K₄[Nb₆Cl₁₈]).

Summenformel: C₆₂H₁₃₂K₂N₆Nb₆O₂₈S₆ (2237,76 g·mol⁻¹); **Ausbeute:** 68 % (112,6 mg); **Elementaranalyse** (%): ber. für 27: C: 33,28; H: 5,95; N: 3,76; S: 8,60; ber. für [K([18]Krone-6)(C₂H₅OH)₂]₂[Nb₆(OC₂H₅)₁₂(NCS)₆]: C: 32,47; H: 5,64; N: 3,92; S: 8,97; gef.: C: 32,62; H: 5,44; N: 3,54; S: 8,80; Beim Trocknen der Substanz werden vermutlich Lösungsmittelmoleküle abgegeben. **MIR** (ATR, 25 °C, cm⁻¹): 3522-3068 (w, br), 3068 (w), 2966 (m), 2881 (m), 2858 (m), 2823 (m), 2193 (w), 2050 (vs), 1450 (m), 1375 (m), 1350 (s), 1284 (m), 1248 (m), 1093 (vs), 1049 (vs), 960 (s), 903 (s), 835 (s), 804 (m), 665 (m), 619 (m); **FIR** (25 °C, cm⁻¹): 513 (s, br), 486 (s, sh), 350-343 (m, br), 321 (m), 222 (s), 216 (m, sh), 151 (s); **RAMAN** (25 °C, cm⁻¹): 2921 (w), 2888 (w), 2842 (w), 2807 (vw), 2702 (vw), 2064 (vs), 2054 (vs), 1470 (vw), 1452 (vw), 1274 (vw), 1246 (vw), 1142 (vw), 869 (vw), 817 (w), 481 (vw), 369 (vw), 312 (vw), 275 (w), 188 (vw); **UV/Vis** (25 °C, C₂H₅OH, nm): 513 (s, br), 350 (m), 343 (m), 321 (m), 222 (s), 216 (m), 151 (s).

7.1.5.28 Synthese von [Na([18]Krone-6)(C₂H₅OH)₂]₂[Nb₆(OC₂H₅)₁₂(NCS)₆] (28)

6 mL der Clusterlösung F werden mit einer Lösung aus 45,3 mg (0,4661 mmol) KSCN (6 äq. bezogen auf 100 mg Na₄[Nb₆Cl₁₈]) in 1 mL C₂H₅OH versetzt. Durch langsames

Verdampfen des Lösungsmittels werden rote Kristalle erhalten, die durch Filtration abgetrennt, einmal mit wenig C₂H₅OH gewaschen und anschließend getrocknet werden.

Summenformel: C₆₂H₁₃₂N₆Na₂Nb₆O₂₈S₆ (2205,54 g·mol⁻¹); **Ausbeute:** 77 % (131,9 mg); **Elementaranalyse(%):** ber. für **28:** C: 33,76; H: 6,03; N: 3,81; S: 8,72; ber. für [Na([18]Krone-6)]₂[Nb₆(OC₂H₅)₁₂(NCS)₆]: C: 32,09; H: 5,39; N: 4,16; S: 9,52; gef.: C: 31,85; H: 5,52; N: 3,54; S: 8,24; Beim Trocknen der Substanz werden vermutlich Lösungsmittelmoleküle abgegeben. **MIR** (ATR, 25 °C, cm⁻¹): 3480 (w, br), 2966 (m), 2943 (m), 2881 (m), 2827 (w), 2046 (vs), 1470 (m), 1452 (m), 1416 (w), 1375 (m), 1352 (s), 1284 (w), 1248 (m), 1107 (s), 1092 (vs), 1047 (vs), 960 (s), 903 (s), 839 (m), 806 (m); **FIR** (25 °C, cm⁻¹): 514 (vs), 484 (s), 352-345 (m, br), 321 (s), 228-221 (s, br), 171 (s); **RAMAN** (25 °C, cm⁻¹): 2922 (w), 2884 (w), 2058 (vs), 1464 (vw), 813 (w), 371 (vw), 313 (vw), 275 (m), 192 (vw); **UV/Vis** (25 °C, C₂H₅OH, nm): 198,5 (vs), 247,5 (m), 282,5 (w), 384,0 (vw).

7.1.5.29 Synthese von [K([18]Krone-6)(C₂H₅OH)]₂[Nb₆(OC₂H₅)₁₂(NCO)₆] (**29**)

Die Synthese von Verbindung **29** erfolgt analog zu Verbindung **26** unter Verwendung von 36,0 mg (0,4440 mmol) KOCN (6 äq. bezogen auf 100 mg K₄[Nb₆Cl₁₈]) und 39,1 mg (0,1480 mmol) [18]Krone-6 (2 äq. bezogen auf 100 mg K₄[Nb₆Cl₁₈]).

Summenformel: C₅₈H₁₂₀K₂N₆Nb₆O₃₂ (2049,26 g·mol⁻¹); **Ausbeute:** 37 % (56,1 mg); **MIR** (ATR, 25 °C, cm⁻¹): 2966 (w), 2914 (w), 2875 (m), 2189 (vs), 1471 (w), 1452 (w), 1373 (m), 1350 (m), 1323 (m), 1284 (w), 1248 (w), 1095 (vs), 1055 (vs), 958 (s), 903 (s), 837 (m), 729 (m, br), 615 (s); **FIR** (25 °C, cm⁻¹): 620 (vs), 615 (vs), 515 (vs, br), 341 (sh), 329 (s, br), 239 (s, br); **UV/Vis** (25 °C, C₂H₅OH, nm): 195,5 (vs), 239,5 (m), 274,0 (w), 375,5 (w).

7.1.5.30 Synthese von [Na([18]Krone-6)(C₂H₅OH)]₂[Nb₆(OC₂H₅)₁₂(NCO)₆] (**30**)

Die Synthese von Verbindung **30** erfolgt analog zu Verbindung **28** unter Verwendung von 37,8 mg (0,4662 mmol) KOCN (6 äq. bezogen auf 100 mg Na₄[Nb₆Cl₁₈]) und 41,1 mg (0,1554 mmol) [18]Krone-6 (2 äq. bezogen auf 100 mg Na₄[Nb₆Cl₁₈]).

Summenformel: C₅₈H₁₂₀N₆Na₂Nb₆O₃₂ (2017,04 g·mol⁻¹); **Ausbeute:** 52 % (81,5 mg); **MIR** (ATR, 25 °C, cm⁻¹): 3510-3200 (w,br), 2965 (w), 2914 (m), 2875 (m), 2258 (w), 2187 (vs), 1621 (w), 1453 (w), 1373 (m), 1352 (m), 1321 (m), 1306 (w), 1248 (w), 1216 8w), 1093 (s), 1053 (s), 960 (m), 904 (s), 837 (m), 612 (s); **FIR** (25 °C, cm⁻¹): 619 (vs), 610 (s), 550-475 (vs, br), 516 (vs), 345 (s, sh), 330 (s), 260-220 (s, br), 248 (s), 241 (vs), 233 (s); **RAMAN** (25 °C, cm⁻¹): 2923 (vs), 2882 (m), 2755 (vw), 2701 (vw), 2216 (m), 2193 (m), 1473 (w), 1452 (w), 1381 (vw), 1326 (vs), 1283 (w), 1218 (vw), 1121 (vw), 1095 (w), 1074 (w), 901 (w), 869 (vw), 621 (vw), 377 (vw), 316 (w), 287 (m), 229 (w), 190 (vw), 132 (w); **UV/Vis** (25 °C, C₂H₅OH, nm): 196,0 (vs), 240 (m), 274,0 (m, sh), 376,5 (w).

**7.1.5.31 Synthese von [Na(Dibenzo-[18]Krone-6)(C₂H₅OH)]₂[Nb₆(OC₂H₅)₁₂(NCO)₆]-
·2 C₂H₅OH (31)**

Die Synthese von Verbindung **31** erfolgt analog zu Verbindung **30** unter Verwendung von 56,0 mg (0,1554 mmol) Dibenzo-[18]Krone-6 (2 äq. bezogen auf 100 mg Na₄[Nb₆Cl₁₈]).

Summenformel: C₇₈H₁₃₂N₆Na₂Nb₆O₃₄ (2301,34 g·mol⁻¹); **Ausbeute:** 64 % (114,4 mg); **Elementaranalyse (%)**: ber. für **31**: C: 40,71; H: 5,78; N: 3,65; ber. für [Na(Dibenzo-[18]Krone-6)]₂[Nb₆(OC₂H₅)₁₂(NCO)₆]: C: 39,71; H: 5,41; N: 3,97; gef.: C: 38,18; H: 4,90; N: 3,24; Beim Trocknen der Substanz werden vermutlich Lösungsmittelmoleküle abgegeben. **MIR** (ATR, 25 °C, cm⁻¹): 2964 (w), 2929 (w), 2877 (m), 2185 (s), 1597 (w), 1506 (m), 1456 (m), 1373 (m), 1354 (w), 1323 (m), 1254 (s), 1217 (m), 1128 (s), 1093 (s), 1053 (vs), 953 (s), 904 (s), 856 (m), 781 (m), 737 (s), 606 (m); **FIR** (25 °C, cm⁻¹): 616 (s), 607 (s), 601 (s), 553-462 (s, br), 517 (vs), 369-309 (s, br), 345 (s, sh), 333 (s), 272-221 (s, br), 246 (s), 179 (m), 112 (m); **RAMAN** (25 °C, cm⁻¹): 3079 (m), 2965 (m), 2923 (vs), 2884 (m), 2838 (w), 2753 (vw), 2699 (w), 2221 (m), 2198 (m), 1597 (w), 1453 (w), 1325 (vs), 1286 (w), 1095 (w), 1052 (w), 786 (w), 319 (w), 287 (m), 230 (w), 187 (vw), 97 (m), 76 (m); **UV/Vis** (25 °C, C₂H₅OH, nm): 224,5 (s), 273,0 (w), 375,5 (w).

7.1.6 Daten zur UV/Vis-Spektroskopie

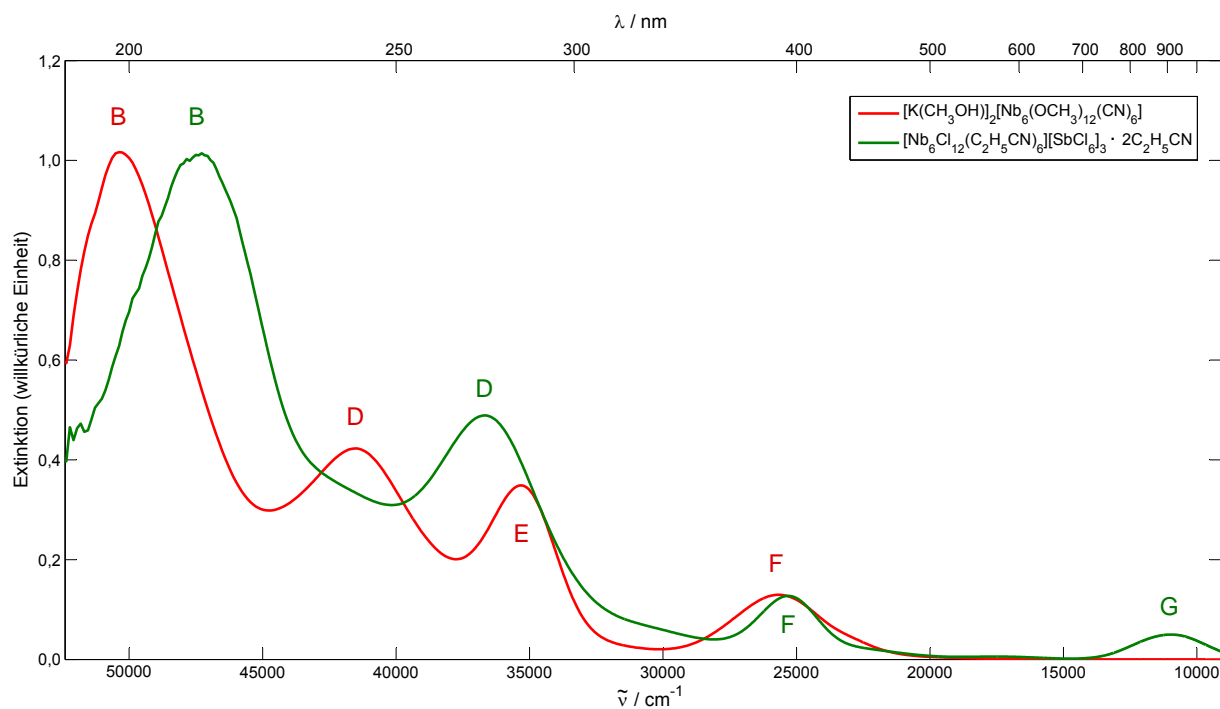


Abbildung 7.1: UV/Vis-Spektrum von $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_2][\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{CN})_6]$ (**24**) (rot) als Beispiel für die Halogenid-basierten Clusterspezies mit $([\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ -Kern) und $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_6][\text{SbCl}_6]_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ (**7**) (grün) als Beispiel für die Halogenid-basierten Clusterspezies mit $([\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}]^{4+}$ -Kern).

Tabelle 7.4: Absorptionsmaxima der Clusterverbindungen im UV/Vis-Bereich in nm und cm^{-1} .

CBE	A		B		C		D		E		F		G	
	nm	cm^{-1}	nm	cm^{-1}	nm	cm^{-1}	nm	cm^{-1}	nm	cm^{-1}	nm	cm^{-1}	nm	cm^{-1}
1	n.b.	n.b.	208,5	47962	n.b.	n.b.	278,0	35971	318,0	31447	403,5	24783	921,9	10847
3	n.b.	n.b.	211,0	47393	n.b.	n.b.	271,5	36832	326,0	30675	395,5	25284	909,7	10993
4	n.b.	n.b.	208,5	47962	n.b.	n.b.	268,5	37244	n.b.	n.b.	395,0	25316	909,4	10996
5	n.b.	n.b.	208,0	48077	n.b.	n.b.	269,0	37175	n.b.	n.b.	364,0	27473	908,5	11007
6	n.b.	n.b.	212,0	47170	n.b.	n.b.	273,5	36563	n.b.	n.b.	401,5	24907	915,5	10923
7	n.b.	n.b.	212,00	47170	n.b.	n.b.	272,5	36697	n.b.	n.b.	395,0	25316	910,9	10978
8	192,0	52083,3	221,0	45249	n.b.	n.b.	270,0	37037	n.b.	n.b.	398,5	25094	910,6	10982
9	n.b.	n.b.	205,5	48662	243,0	41152,3	272	36765	n.b.	n.b.	405,5	24661	943,1	10603
11	n.b.	n.b.	198,5	50378	253,0	39525,7	290,0	34483	n.b.	n.b.	407,0	24570	939,9	10639
13	195,5	51150,9	217,0	46083	268,0	37313,4	275,5	36298	302,5	33058	421,5	23725	946,2	10569
14	n.b.	n.b.	216,5	46189	n.b.	n.b.	301,5	33167	n.b.	n.b.	421,5	23725	937,1	10671
15	n.b.	n.b.	217,5	45977	n.b.	n.b.	301,0	33223	n.b.	n.b.	422,0	23697	933,6	10711
16	n.b.	n.b.	210,0	47619	n.b.	n.b.	276,5	36166	n.b.	n.b.	413,5	24184	939,5	10644
17	n.b.	n.b.	210,0	47619	n.b.	n.b.	278,0	35971	n.b.	n.b.	407,0	24570	939,5	10644
19	n.b.	n.b.	196,0	51020	n.b.	n.b.	246,0	40650	n.b.	n.b.	374,0	26738	-	-
21	n.b.	n.b.	195,5	51151	n.b.	n.b.	252,5	39604	n.b.	n.b.	401,5	24907	-	-
24	n.b.	n.b.	198,0	50505	n.b.	n.b.	241,0	41494	283,5	35273	388,5	25740	-	-
25	n.b.	n.b.	199,0	50251	240,0	41666,7	282,0	35461	n.b.	n.b.	390,0	25641	-	-
26	n.b.	n.b.	224,5	44543	n.b.	n.b.	242,5	41237	280,5	35651	394,0	25381	-	-
27	n.b.	n.b.	199,0	50251	n.b.	n.b.	248,0	40323	281,0	35587	384,0	26042	-	-
28	n.b.	n.b.	198,5	50378	n.b.	n.b.	247,5	40404	282,5	35398	384,0	26042	-	-
29	n.b.	n.b.	195,5	51151	n.b.	n.b.	239,5	41754	274,0	36496	375,5	26631	-	-
30	n.b.	n.b.	196,0	51020	240	41666,7	274,0	36496	n.b.	n.b.	376,5	26560	-	-
31	n.b.	n.b.	224,5	44543	n.b.	n.b.	273	36630	n.b.	n.b.	375,5	26631	-	-

n.b. - nicht beobachtet (Bande nicht eindeutig beobachtbar). CBE - Cluster-basierte Elektronen. Die Summenformeln der hier aufgeführten Verbindungen können der Abbildung 4.1 in Kapitel 4 entnommen werden.

7.1.7 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Um das Verhalten der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Clusterverbindungen bei thermischer Belastung zu untersuchen, werden DSC-Thermogramme angefertigt. In Tabelle 7.5 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengefasst. Die Clusterverbindungen zeigen fast ausnahmslos exothermes Verhalten. Ob es sich dabei beispielsweise um Reaktions- oder Zersetzungsprozesse handelt, muss durch weitere Untersuchungen (z.B. mittels thermogravimetrische Analysen(TGA)) ermittelt werden. Die Pseudohalogenido-substituierten Niob-Ethanolat-Clusterverbindungen zeigen im Vergleich zu den Niobclusterhalogeniden eine höhere thermische Stabilität. Die ersten exothermen Prozesse werden hier teilweise erst ab 300 °C beobachtet.

Tabelle 7.5: Verhalten der Clusterverbindungen bei thermischer Belastung.

1	exothermer Prozess 220-290 °C
3	endothermer Prozess 150-210 °C; exothermer Prozess 210-320 °C
4	exothermer Prozess 200-230 °C
5	exothermer Prozess 220-320 °C
6	exothermer Prozess 180-260 °C
7	exothermer Prozess 170-230 °C
8	exothermer Prozess 190-240 °C
9	exothermer Prozess 220-290 °C
13	exothermer Prozess 230-320 °C
14	exothermer Prozess 170-220 °C und 265-305 °C
15	exothermer Prozess 200-310 °C
16	exothermer Prozess 120-165 °C und 280-340 °C
19	exothermer Prozess 120-340 °C
24	exothermer Prozess 300-320 °C
27	exothermer Prozess 280-340 °C
28	exothermer Prozess 300-350 °C
29	exothermer Prozess 260-340 °C
30	exothermer Prozess 280-350 °C

Die Summenformeln der hier aufgeführten Verbindungen können der Abbildung 4.1 in Kapitel 4 entnommen werden.

7.2 Details zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen

7.2.1 Verwendete Abkürzungen

$a; b; c$	Zellkonstanten
d_c	röntgenographische Dichte
e^-	Elektronen
F_c	berechneter Strukturfaktor
F_o	gemessener Strukturfaktor
GooF	Goodness of Fit (Gleichung 7.7)
m	Zahl der Reflexe
max.	maximal
min.	minimal
n	Zahl der Parameter
U_{eq}	Koeffizient des äquivalenten isotropen Auslenkungsfaktors (Gleichung 7.6)
U^{ij}	Koeffizient der anisotropen Auslenkungsparameter mit $i, j = 1, 2, 3$
R_{int}	interner Residualwert
R_1	konventioneller Residualwert (Gleichung 7.4)
wR ₂	gewichteter Residualwert (Gleichung 7.5)
x, y, z	fraktionelle Koordinaten
V	Zellvolumen
w	Wichtungsfaktor (Gleichung 7.3)
Z	Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
α, β, γ	Winkel
$\mu_{(MoK\alpha)}$	Absorptionskoeffizient

7.2.2 Verwendete Computerprogramme

- APEX2: v2008.1-0 und v2.0-2 copyright Bruker Nonius, Bruker AXS.
- DIAMOND: Program for Exploration and Drawing of Crystal Structures v3.1d, K. Brandenburg, Crystal Impact GbR, 1997-2006.
- PLATON: A Multipurpose Crystallographic Tool: A. L. Spek, Laboratorium voor Kristal- en Structuurchemie, Universiteit Utrecht, Niederlande.
- SHELXS-97: Programm for the Solution of Crystal Structures, G. M. Sheldrick 1997, Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen.^[229]
- SHELXL-97: Programm for the Refinement of Crystal Structures, G. M. Sheldrick 1997, Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen.^[229]
- SADABS: Diffractometer Absorption- and Scaling Program, Bruker-Nonius 2003, Madison, WI,(USA).
- WINGX: A Integrated System of Windows Programs for the Solution, Refinement, and Analysis of Single Crystal Diffraction Data v1.80.03, L. J. Farrugia, Department of Chemistry, University of Glasgow, U.K..

7.2.3 In den Computerprogrammen zur Strukturanalyse verwendete Gleichungen.

$$w = \frac{1}{(\sigma^2 \cdot F_o^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P} \text{ mit } P = \frac{F_o^2 + 2F_c^2}{3}, A, B \text{ siehe Tabellen} \quad (7.3)$$

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad (7.4)$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}} \quad (7.5)$$

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} \cdot a_i^* \cdot a_j^* \cdot \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j \quad (7.6)$$

$$Goof = \frac{\sum_{hkl} w (|F_o| - |F_c|)^2}{m - n} \quad (7.7)$$

7.2.4 Verfeinerung der Wasserstoffatome

Die Positionen der im Folgenden aufgeführten Wasserstoffatome konnten aus der Differenzelektronendichtekarte entnommen und mit isotropem Temperaturfaktor verfeinert werden. Alle anderen Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen berechnet und als *riding-model* verfeinert.

Tabelle 7.7: Aus der Differenzelektronendichtekarte verfeinerte Wasserstoffatome.

Verbindung	Wasserstoffatome
18	H1
17	H1, H2, H3
19	H100, H101, H102, H103
22	H1, H2
23	H1, H2, H3, H4
24	H1
29	H1
26	H9, H10A, H10B

7.2.5 $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6]_2[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}] \cdot 6 \text{CH}_3\text{CN}$ (1)

Tabelle 7.8: Kristallographische Daten der Verbindung 1 und Messparameter.

Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{Bi}_4\text{Cl}_{40}\text{N}_{18}\text{Nb}_{12}$
Molmasse	$4107,90 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Kristallgröße	$0,31 \cdot 0,28 \cdot 0,23 \text{ mm}^3$
d_c	$2,404 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Temperatur	173(2) K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterparameter	
$a; b; c$	13,755(5); 16,806(6); 24,552(9) Å
β	$91,25(2)^\circ$
V	$5674(4) \text{ \AA}^3$
Z	2
Messbereich	$5^\circ \leq 2\theta \leq 53^\circ$
Indebereich	$-17 \leq h \leq 16; -20 \leq k \leq 20; -30 \leq l \leq 30$
Diffraktometer	Apex X8
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	$8,314 \text{ mm}^{-1}$
Gemessene Reflexe	69455
Symmetrieunabhängige Reflexe	11493
davon mit $I_0 > 2\sigma(I)$	7402
Parameter	504
Goof	1,017
R_{int}	0,1263
$R_1; wR_2$ ($I_0 > 2\sigma(I)$)	0,0527; 0,1076
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,1053; 0,1203
Restelektronendichte max.; min.	$1,750 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}; -1,298 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$
Extinktionskoeffizient	0,00025(3)
A; B	0,0507; 0

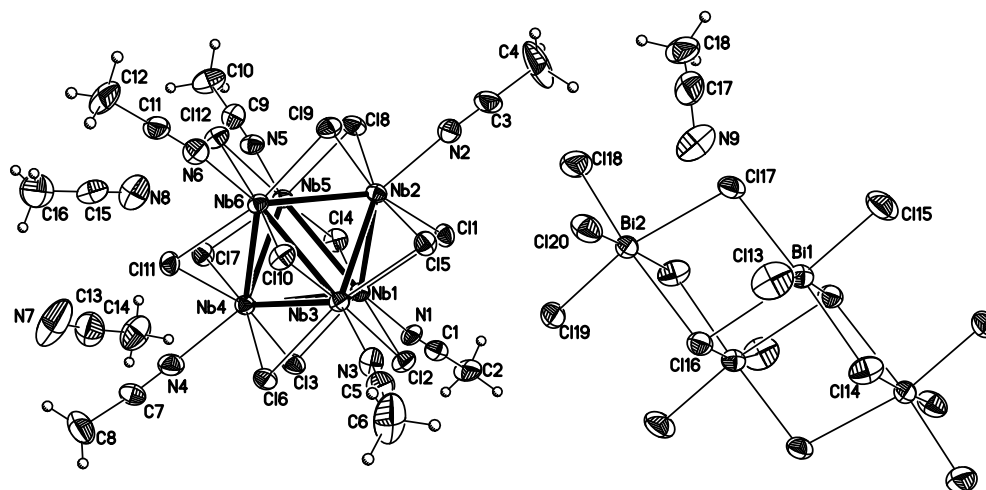
Abbildung 7.2: Struktur des Clusterkations $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$ und des $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]^{4-}$ -Anions sowie drei kokristallisierter CH_3CN Moleküle.

Tabelle 7.9: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Verbindung 1.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Bi1	0,1313(1)	0,0447(1)	0,0481(1)	0,032(1)	C5	-0,238(1)	-0,0963(7)	0,4244(5)	0,041(3)
Bi2	-0,1675(1)	0,1151(1)	0,0947(1)	0,033(1)	C6	-0,171(2)	-0,146(1)	0,4576(6)	0,085(6)
Nb1	-0,5158(1)	0,0694(1)	0,2710(1)	0,022(1)	C7	-0,7974(9)	-0,0618(6)	0,4281(5)	0,035(3)
Nb2	-0,3896(1)	0,1912(1)	0,3198(1)	0,021(1)	C8	-0,873(1)	-0,1039(8)	0,4568(6)	0,067(4)
Nb3	-0,4035(1)	0,0353(1)	0,3710(1)	0,021(1)	C9	-0,7615(9)	0,3569(7)	0,2944(4)	0,034(3)
Nb4	-0,6157(1)	0,0519(1)	0,3736(1)	0,022(1)	C10	-0,8297(9)	0,4220(7)	0,2888(5)	0,048(3)
Nb5	-0,6012(1)	0,2088(1)	0,3229(1)	0,021(1)	C11	-0,4892(9)	0,2599(6)	0,5480(5)	0,034(3)
Nb6	-0,4898(1)	0,1748(1)	0,4223(1)	0,022(1)	C12	-0,502(1)	0,2923(7)	0,6025(4)	0,048(4)
Cl1	-0,3844(2)	0,1418(2)	0,2263(1)	0,027(1)	C13	-0,997(2)	0,0541(9)	0,3784(7)	0,070(5)
Cl2	-0,4009(2)	-0,0422(2)	0,2861(1)	0,028(1)	C14	-0,992(1)	0,0523(9)	0,3186(6)	0,065(4)
Cl3	-0,6515(2)	-0,0233(2)	0,2894(1)	0,031(1)	C15	-1,001(2)	0,2630(8)	0,3657(7)	0,068(5)
Cl4	-0,6343(2)	0,1631(2)	0,2291(1)	0,030(1)	C16	-1,043(2)	0,263(2)	0,4190(8)	0,15(2)
Cl5	-0,2523(2)	0,1017(2)	0,3432(1)	0,028(1)	C17	0,090(2)	0,296(1)	0,1791(6)	0,060(4)
Cl6	-0,5193(2)	-0,0629(2)	0,4064(1)	0,029(1)	C18	0,064(2)	0,3567(8)	0,1647(6)	0,067(5)
Cl7	-0,7524(2)	0,1421(2)	0,3506(1)	0,030(1)	H2A	-0,6179	-0,0572	0,0819	0,063
Cl8	-0,4853(2)	0,3061(2)	0,2865(1)	0,030(1)	H2B	-0,5027	-0,0662	0,0767	0,063
Cl9	-0,3524(2)	0,2649(2)	0,4044(1)	0,029(1)	H2C	-0,5542	0,0169	0,0626	0,063
Cl10	-0,3699(2)	0,0830(2)	0,4645(1)	0,029(1)	H4A	-0,1707	0,3858	0,2125	0,132
Cl11	-0,6204(2)	0,1017(2)	0,4678(1)	0,028(1)	H4B	-0,0921	0,3168	0,2225	0,132
Cl12	-0,6051(2)	0,2852(2)	0,4079(1)	0,029(1)	H4C	-0,1042	0,3858	0,2668	0,132
Cl13	0,1851(3)	0,0232(2)	0,1459(1)	0,067(1)	H6A	-0,1513	-0,1169	0,4907	0,127
Cl14	0,2169(2)	-0,0942(2)	0,0226(1)	0,048(1)	H6B	-0,1131	-0,1583	0,4365	0,127
Cl15	0,2800(3)	0,1300(2)	0,0292(2)	0,063(1)	H6C	-0,2034	-0,1956	0,4677	0,127
Cl16	-0,0577(2)	-0,0344(2)	0,0704(1)	0,037(1)	H8A	-0,8489	-0,1564	0,4681	0,100
Cl17	0,0231(2)	0,1831(2)	0,0639(1)	0,041(1)	H8B	-0,9301	-0,1105	0,4326	0,100
Cl18	-0,2579(3)	0,2480(2)	0,1009(2)	0,064(1)	H8C	-0,8913	-0,0734	0,4890	0,100
Cl19	-0,3156(2)	0,0288(2)	0,1121(1)	0,049(1)	H10A	-0,8567	0,4230	0,2515	0,071
Cl20	-0,1191(3)	0,1244(2)	0,1951(1)	0,050(1)	H10B	-0,7963	0,4724	0,2965	0,071
N1	-0,5322(7)	0,0149(5)	0,1869(3)	0,028(2)	H10C	-0,8825	0,4148	0,3145	0,071
N2	-0,2685(7)	0,2682(5)	0,2884(4)	0,033(2)	H12A	-0,5700	0,3077	0,6069	0,072
N3	-0,2932(7)	-0,0594(5)	0,4004(3)	0,031(2)	H12B	-0,4601	0,3390	0,6075	0,072
N4	-0,7424(7)	-0,0233(5)	0,4054(4)	0,035(2)	H12C	-0,4841	0,2518	0,6297	0,072
N5	-0,7104(7)	0,3067(5)	0,2987(3)	0,028(2)	H14A	-1,0082	0,1050	0,3040	0,098
N6	-0,4799(7)	0,2333(5)	0,5056(4)	0,033(2)	H14B	-1,0391	0,0132	0,3042	0,098
N7	-0,997(2)	0,0602(9)	0,4247(6)	0,110(6)	H14C	-0,9266	0,0373	0,3078	0,098
N8	-0,973(1)	0,2646(8)	0,3228(5)	0,069(4)	H16A	-0,9935	0,2784	0,4463	0,227
N9	0,118(1)	0,2134(8)	0,1983(5)	0,075(4)	H16B	-1,0667	0,2092	0,4274	0,227
C1	-0,5418(8)	-0,0046(6)	0,1438(5)	0,029(3)	H16C	-1,0973	0,3005	0,4197	0,227
C2	-0,555(1)	-0,0299(7)	0,864(4)	0,042(3)	H18A	0,1180	0,3949	0,1682	0,100
C3	-0,2112(9)	0,3047(7)	0,2675(5)	0,040(3)	H18B	0,0102	0,3744	0,1870	0,100
C4	-0,139(1)	0,352(1)	0,2401(7)	0,088(6)	H18C	0,0428	0,3533	0,1265	0,100

Tabelle 7.10: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter der Verbindung 1.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Bi1	0,030(1)	0,031(1)	0,034(1)	-0,001(1)	-0,006(1)	-0,002(1)
Bi2	0,030(1)	0,032(1)	0,037(1)	-0,004(1)	0,002(1)	-0,003(1)
Nb1	0,026(1)	0,021(1)	0,017(1)	-0,001(1)	-0,001(1)	-0,002(1)
Nb2	0,024(1)	0,020(1)	0,020(1)	0,002(1)	-0,001(1)	-0,002(1)
Nb3	0,026(1)	0,020(1)	0,018(1)	0,002(1)	-0,001(1)	0,002(1)
Nb4	0,025(1)	0,021(1)	0,021(1)	0,001(1)	0	-0,001(1)
Nb5	0,025(1)	0,018(1)	0,021(1)	0,002(1)	-0,002(1)	0,001(1)
Nb6	0,026(1)	0,021(1)	0,018(1)	-0,002(1)	-0,001(1)	0,001(1)
Cl1	0,030(2)	0,032(1)	0,020(1)	0,002(1)	0,004(1)	-0,002(1)
Cl2	0,037(2)	0,025(1)	0,023(1)	-0,004(1)	0	0,005(1)

7.2. Details zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen

Fortsetzung

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cl3	0,036(2)	0,028(1)	0,028(1)	-0,003(1)	-0,001(1)	-0,012(1)
Cl4	0,036(2)	0,033(2)	0,021(1)	0,002(1)	-0,007(1)	0,002(1)
Cl5	0,022(2)	0,030(2)	0,032(1)	0,004(1)	0(1)	0,004(1)
Cl6	0,037(2)	0,023(1)	0,028(1)	0,007(1)	0,003(1)	0,002(1)
Cl7	0,023(2)	0,033(2)	0,035(2)	0,002(1)	0	0,002(1)
Cl8	0,033(2)	0,021(1)	0,035(2)	0,008(1)	0	-0,001(1)
Cl9	0,031(2)	0,025(1)	0,030(1)	-0,007(1)	-0,003(1)	-0,002(1)
Cl10	0,036(2)	0,031(1)	0,019(1)	-0,001(1)	-0,006(1)	0,007(1)
Cl11	0,034(2)	0,031(2)	0,019(1)	0,002(1)	0,005(1)	0,002(1)
Cl12	0,035(2)	0,025(1)	0,027(1)	-0,003(1)	-0,004(1)	0,007(1)
Cl13	0,085(3)	0,074(3)	0,041(2)	-0,006(2)	-0,024(2)	0,010(2)
Cl14	0,054(2)	0,041(2)	0,049(2)	0,001(2)	-0,018(2)	0,012(2)
Cl15	0,037(2)	0,049(2)	0,102(3)	0,012(2)	-0,001(2)	-0,012(2)
Cl16	0,042(2)	0,032(2)	0,038(2)	0,002(1)	0,002(1)	-0,003(1)
Cl17	0,043(2)	0,032(2)	0,047(2)	-0,003(1)	0,002(1)	-0,011(1)
Cl18	0,048(2)	0,040(2)	0,103(3)	0,003(2)	0,004(2)	0,005(2)
Cl19	0,036(2)	0,047(2)	0,064(2)	-0,016(2)	0,011(2)	-0,014(2)
Cl20	0,059(2)	0,050(2)	0,041(2)	-0,001(2)	-0,001(2)	-0,019(2)
N1	0,037(6)	0,026(5)	0,021(5)	-0,010(4)	0,002(4)	0
N2	0,027(6)	0,030(5)	0,042(6)	0	0,003(5)	0,003(5)
N3	0,030(6)	0,040(6)	0,022(5)	0,008(4)	-0,003(4)	0,011(5)
N4	0,033(6)	0,027(5)	0,046(6)	-0,004(5)	0	-0,005(5)
N5	0,037(6)	0,025(5)	0,023(5)	-0,001(4)	-0,005(4)	-0,002(5)
N6	0,038(6)	0,031(5)	0,028(5)	0,005(4)	-0,00-1(4)	0,005(4)
N7	0,16(2)	0,12(2)	0,052(9)	-0,002(9)	0,01(1)	0,08(2)
N8	0,07(1)	0,08(1)	0,061(9)	-0,007(7)	0,002(7)	0,016(7)
N9	0,08(1)	0,067(9)	0,073(9)	-0,019(7)	-0,002(7)	0,023(8)
C1	0,019(6)	0,024(6)	0,042(7)	0,006(5)	-0,005(5)	0,004(5)
C2	0,07(1)	0,032(7)	0,023(6)	-0,010(5)	-0,001(6)	-0,006(6)
C3	0,038(8)	0,022(6)	0,061(8)	0,010(6)	0,004(6)	0,002(6)
C4	0,023(8)	0,11(2)	0,14(2)	0,07(2)	0,020(9)	0,007(8)
C5	0,061(9)	0,037(7)	0,025(6)	0,006(5)	0,006(6)	0,003(7)
C6	0,07(2)	0,11(2)	0,07(2)	0,05(1)	0,025(9)	0,06(2)
C7	0,044(8)	0,025(6)	0,037(7)	0,011(5)	0,001(6)	0,002(6)
C8	0,06(1)	0,06(1)	0,08(2)	0,016(8)	0,029(9)	-0,008(8)
C9	0,034(7)	0,040(7)	0,027(6)	-0,003(5)	-0,005(5)	0,002(6)
C10	0,055(9)	0,034(7)	0,053(8)	0,001(6)	-0,018(7)	0,018(6)
C11	0,051(8)	0,025(6)	0,027(6)	0	0,003(6)	-0,003(6)
C12	0,07(1)	0,052(8)	0,021(6)	-0,015(6)	-0,003(6)	0,012(7)
C13	0,08(2)	0,07(2)	0,06(2)	0,021(9)	0,016(9)	0,023(9)
C14	0,05(1)	0,08(2)	0,07(2)	-0,017(9)	-0,003(8)	0,016(8)
C15	0,08(2)	0,038(8)	0,09(2)	-0,017(9)	0,02(1)	-0,004(8)
C16	0,27(3)	0,09(2)	0,11(2)	-0,03(2)	0,11(2)	-0,05(2)
C17	0,07(2)	0,07(2)	0,040(8)	-0,025(8)	0,013(7)	-0,013(9)
C18	0,12(2)	0,039(9)	0,045(9)	-0,008(7)	0,032(9)	-0,006(9)

7.2.6 $\text{Rb}_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}] \cdot 6 \text{CH}_3\text{CN}$ (2)Tabelle 7.11: Kristallographische Daten der Verbindung **2** und Messparameter.

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Bi}_4\text{Cl}_{28}\text{N}_{12}\text{Nb}_6\text{Rb}_2$
Molmasse	$3049,57 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Kristallgröße	$0,25 \cdot 0,17 \cdot 0,02 \text{ mm}^3$
d_c	$2,583 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Temperatur	173(2) K
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)
Gitterparameter	
$a; b; c$	9,0388(2); 13,3298(4); 16,2897(5) Å
$\alpha; \beta; \gamma$	87,176(1); 89,636(2); 89,339(2)°
V	$1960,12(9) \text{ Å}^3$
Z	1
Messbereich	$4,50^\circ \leq 2\theta \leq 58,32^\circ$
Indebereich	$-12 \leq h \leq 12; -18 \leq k \leq 18; -22 \leq l \leq 18$
Diffraktometer	Apex X8
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	$12,004 \text{ mm}^{-1}$
Gemessene Reflexe	37622
Symmetrieunabhängige Reflexe	10307
davon mit $I_0 > 2\sigma(I)$	8700
Parameter	348
GooF	1,050
R_{int}	0,0343
$R_1; wR_2 (I_0 > 2\sigma(I))$	0,0308; 0,0669
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,0420; 0,0694
Extinktionskoeffizient	0,00037(5)
Restelektronendichte max.; min.	$2,304 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}; -1,829 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$
A; B	0,0281; 3,3022

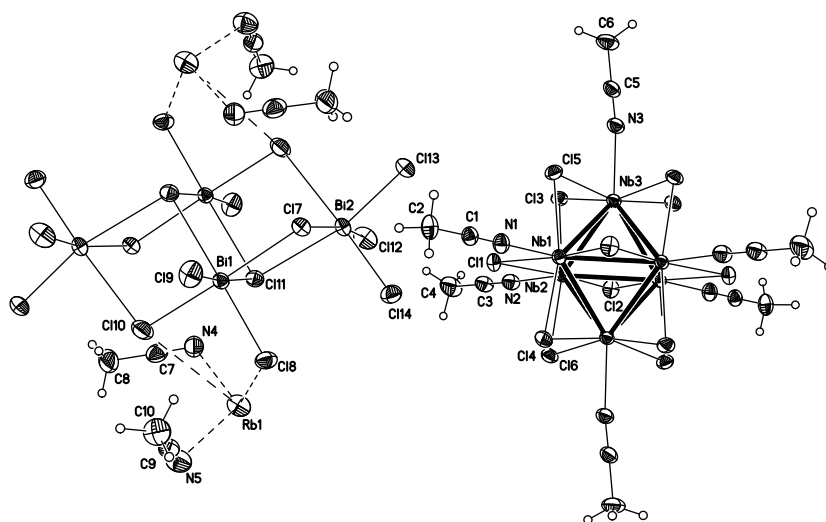
Abbildung 7.3: Struktur des Clusterkations $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$ und des $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]^{4-}$ -Anions mit zwei Rb^+ -Ionen und vier CH_3CN Molekülen.

Tabelle 7.12: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Verbindung 2.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Bi1	0,0045(1)	0,6160(1)	0,3964(1)	0,021(1)	C3	0,6999(5)	-0,0042(4)	0,3168(3)	0,029(1)
Bi2	0,1250(1)	0,3032(1)	0,3557(1)	0,023(1)	C4	0,7427(7)	0,0001(5)	0,4019(4)	0,046(2)
Nb1	0,3441(1)	0,1052(1)	0,0313(1)	0,018(1)	C5	0,1063(5)	-0,2894(3)	0,0983(3)	0,028(1)
Nb2	0,5806(1)	-0,0047(1)	0,1188(1)	0,017(1)	C6	-0,0022(6)	-0,3607(4)	0,1312(4)	0,039(1)
Nb3	0,3546(1)	-0,1124(1)	0,0331(1)	0,017(1)	C7	0,4105(6)	0,6237(5)	0,6505(4)	0,039(1)
Cl1	0,4094(1)	0,1179(1)	0,1768(1)	0,023(1)	C8	0,3632(6)	0,7092(5)	0,6978(5)	0,055(2)
Cl2	0,7790(1)	-0,1303(1)	0,1032(1)	0,025(1)	C9	0,3181(6)	0,9069(4)	0,3783(4)	0,036(1)
Cl3	0,4261(1)	-0,1406(1)	0,1780(1)	0,023(1)	C10	0,1805(6)	0,9440(4)	0,3417(5)	0,049(2)
Cl4	0,4897(1)	0,2578(1)	0,0007(1)	0,025(1)	C11	0,349(2)	0,4832(9)	-0,081(2)	0,168(9)
Cl5	0,1456(1)	-0,0085(1)	0,0774(1)	0,024(1)	C12	0,466(2)	0,461(2)	-0,146(2)	0,25(2)
Cl6	0,7679(1)	0,1269(1)	0,1007(1)	0,024(1)	H2A	-0,0060	0,4160	0,0686	0,049
Cl7	-0,0796(1)	0,4693(1)	0,2969(1)	0,027(1)	H2B	-0,0140	0,3684	0,1607	0,049
Cl8	0,2143(1)	0,6713(1)	0,3004(1)	0,033(1)	H2C	-0,1221	0,3293	0,0920	0,049
Cl9	-0,1860(2)	0,7355(1)	0,3302(1)	0,040(1)	H4A	0,7743	-0,0669	0,4228	0,069
Cl10	0,0940(2)	0,7482(1)	0,5069(1)	0,045(1)	H4B	0,6582	0,0229	0,4343	0,069
Cl11	0,2050(1)	0,4617(1)	0,4740(1)	0,025(1)	H4C	0,8246	0,0470	0,4062	0,069
Cl12	0,3226(2)	0,1865(1)	0,4182(1)	0,040(1)	H6A	-0,0563	-0,3887	0,0858	0,058
Cl13	0,0014(1)	0,1719(1)	0,2737(1)	0,030(1)	H6B	-0,0719	-0,3264	0,1669	0,058
Cl14	0,2831(1)	0,3638(1)	0,2363(1)	0,035(1)	H6C	0,0484	-0,4150	0,1629	0,058
Rb1	0,4941(1)	0,6566(1)	0,4396(1)	0,039(1)	H8A	0,3450	0,6864	0,7550	0,083
N1	0,1721(4)	0,2213(3)	0,0632(3)	0,026(1)	H8B	0,2720	0,7384	0,6742	0,083
N2	0,6666(4)	-0,0069(3)	0,2497(3)	0,026(1)	H8C	0,4408	0,7600	0,6957	0,083
N3	0,1911(4)	-0,2347(3)	0,0722(3)	0,026(1)	H10A	0,2012	0,9777	0,2881	0,074
N4	0,4454(5)	0,5573(4)	0,6141(3)	0,044(1)	H10B	0,1335	0,9918	0,3779	0,074
N5	0,4261(6)	0,8772(4)	0,4056(4)	0,048(1)	H10C	0,1139	0,8876	0,3346	0,074
N6	0,265(2)	0,4956(8)	0,004(2)	0,23(2)	H12A	0,4269	0,4793	-0,2003	0,379
C1	0,0864(5)	0,2790(3)	0,0818(3)	0,024(1)	H12B	0,4902	0,3886	-0,1422	0,379
C2	-0,0228(6)	0,3543(4)	0,1024(3)	0,033(1)	H12C	0,5552	0,4991	-0,1360	0,379

Tabelle 7.13: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter der Verbindung 2.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Bi1	0,025(1)	0,018(1)	0,020(1)	0	0	-0,002(1)
Bi2	0,028(1)	0,020(1)	0,021(1)	-0,003(1)	-0,004(1)	0,001(1)
Nb1	0,019(1)	0,015(1)	0,019(1)	-0,001(1)	0	0,001(1)
Nb2	0,018(1)	0,016(1)	0,015(1)	0	-0,001(1)	-0,002(1)
Nb3	0,019(1)	0,015(1)	0,018(1)	0	0	-0,004(1)
Cl1	0,028(1)	0,023(1)	0,019(1)	-0,005(1)	0	0,002(1)
Cl2	0,024(1)	0,027(1)	0,022(1)	0,001(1)	-0,005(1)	0,006(1)
Cl3	0,028(1)	0,023(1)	0,019(1)	0,004(1)	-0,001(1)	-0,006(1)
Cl4	0,032(1)	0,013(1)	0,029(1)	0	0,002(1)	-0,001(1)
Cl5	0,018(1)	0,026(1)	0,027(1)	-0,001(1)	0,003(1)	-0,002(1)
Cl6	0,025(1)	0,026(1)	0,022(1)	-0,001(1)	-0,004(1)	-0,009(1)
Cl7	0,028(1)	0,024(1)	0,028(1)	-0,003(1)	-0,002(1)	-0,002(1)
Cl8	0,032(1)	0,039(1)	0,027(1)	0,003(1)	0,002(1)	-0,011(1)
Cl9	0,044(1)	0,034(1)	0,042(1)	0,006(1)	-0,001(1)	0,014(1)
Cl10	0,064(1)	0,041(1)	0,033(1)	-0,011(1)	0,008(1)	-0,026(1)
Cl11	0,022(1)	0,026(1)	0,027(1)	-0,001(1)	-0,003(1)	-0,001(1)
Cl12	0,042(1)	0,032(1)	0,046(1)	0,005(1)	-0,018(1)	0,003(1)
Cl13	0,032(1)	0,026(1)	0,032(1)	-0,005(1)	-0,007(1)	-0,003(1)
Cl14	0,027(1)	0,042(1)	0,037(1)	-0,003(1)	0,003(1)	-0,005(1)
Rb1	0,036(1)	0,034(1)	0,045(1)	0,003(1)	-0,012(1)	0,002(1)
N1	0,029(2)	0,023(2)	0,025(2)	-0,002(2)	0	0,004(2)
N2	0,027(2)	0,028(2)	0,023(2)	0,003(2)	-0,005(2)	-0,004(2)
N3	0,031(2)	0,023(2)	0,024(2)	0,001(2)	-0,001(2)	-0,009(2)

Fortsetzung

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
N4	0,033(2)	0,051(3)	0,050(4)	-0,018(3)	0,002(2)	-0,003(2)
N5	0,047(3)	0,040(3)	0,057(4)	0,002(3)	-0,003(3)	-0,004(2)
N6	0,078(7)	0,059(5)	0,53(3)	0,06(2)	-0,05(2)	0
C1	0,029(2)	0,022(2)	0,020(2)	-0,001(2)	-0,001(2)	0,001(2)
C2	0,038(3)	0,030(3)	0,031(3)	-0,009(2)	-0,001(2)	0,010(2)
C3	0,031(2)	0,026(2)	0,029(3)	0,002(2)	-0,004(2)	-0,005(2)
C4	0,059(4)	0,052(4)	0,027(3)	0,002(3)	-0,014(3)	-0,019(3)
C5	0,037(3)	0,022(2)	0,025(3)	-0,002(2)	-0,002(2)	-0,009(2)
C6	0,044(3)	0,040(3)	0,032(3)	0,007(2)	-0,003(2)	-0,023(2)
C7	0,026(3)	0,052(3)	0,040(4)	-0,003(3)	-0,001(2)	-0,005(2)
C8	0,034(3)	0,053(4)	0,081(6)	-0,030(4)	0,004(3)	0,001(3)
C9	0,043(3)	0,026(3)	0,039(3)	0,002(2)	0,009(3)	-0,003(2)
C10	0,044(3)	0,039(3)	0,063(5)	0,009(3)	-0,003(3)	0,013(3)
C11	0,093(9)	0,082(8)	0,32(3)	0,09(2)	-0,11(2)	-0,032(8)
C12	0,19(2)	0,25(2)	0,29(3)	0,22(2)	0,09(2)	0,04(2)

7.2.7 [Nb₆Cl₁₂(C₂H₅CN)₆]₂[Bi₆Cl₂₂] · 2 C₂H₅CN (3)Tabelle 7.14: Kristallographische Daten der Verbindung **3** und Messparameter.

Summenformel	C ₄₂ H ₇₀ Bi ₆ Cl ₄₆ N ₁₄ Nb ₁₂
Molmasse	4770,62 g·mol ⁻¹
Kristallgröße	0,23 · 0,18 · 0,02 mm ³
<i>d_c</i>	2,561 g·cm ⁻³
Temperatur	173(2) K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Gitterparameter	
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i>	14,469(2); 17,167(2); 24,913(2) Å
<i>β</i>	90,713(5)°
<i>V</i>	6188(1) Å ³
<i>Z</i>	2
Messbereich	3,68° ≤ 2θ ≤ 52,3°
Indexbereich	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17; -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21; -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30
Diffraktometer	Kappa Apex II
<i>μ</i> (MoKα)	10,587 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe	66307
Symmetrieunabhängige Reflexe	12252
davon mit <i>I</i> ₀ > 2σ(<i>I</i>)	8687
Parameter	572
GooF	1,067
<i>R</i> _{int}	0,0802
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> ₀ > 2σ(<i>I</i>))	0,0557; 0,1220
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,0915; 0,1307
Extinktionskoeffizient	0,00033(2)
Restelektronendichte max.; min.	2,162 e ⁻ ·Å ⁻³ ; -2,632 e ⁻ ·Å ⁻³
A; B	0,0422; 85,1444

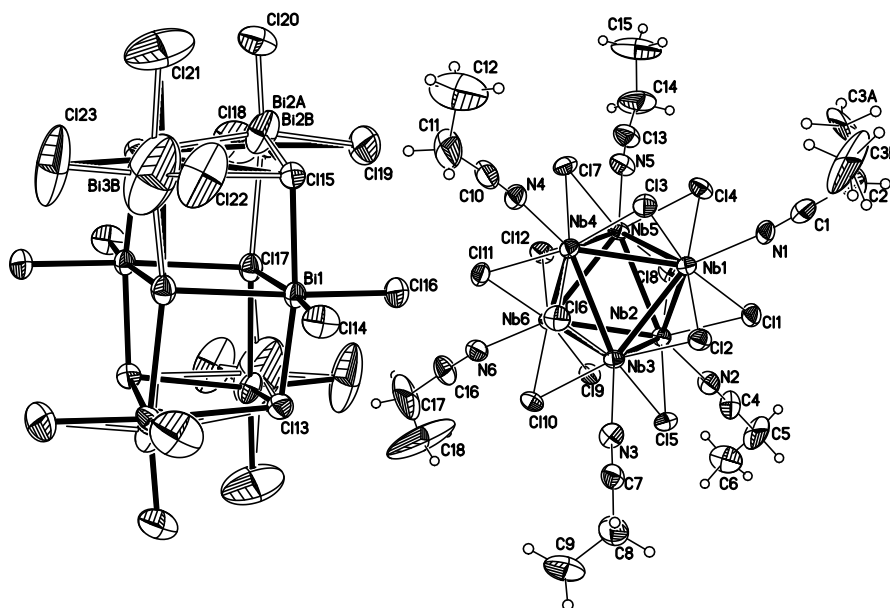


Abbildung 7.4: Struktur des Clusterkations $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_6]^{2+}$ und des $[\text{Bi}_6\text{Cl}_{22}]^{4-}$ -Anions.

Tabelle 7.15: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Verbindung 3.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Bi1	0,0024(1)	-0,3868(1)	0,4475(1)	0,032(1)	C10	0,2335(7)	-0,3295(6)	0,2854(4)	0,053(3)
Bi2A	0,1674(1)	-0,5975(1)	0,4077(1)	0,038(1)	C11	0,1489(9)	-0,3749(8)	0,2716(5)	0,100(4)
Bi2B	0,1479(2)	-0,6054(2)	0,3933(2)	0,075(1)	C12	0,1439(8)	-0,410(1)	0,2212(6)	0,120(6)
Bi3A	-0,1521(1)	-0,6035(1)	0,3924(1)	0,043(1)	C13	0,7810(7)	-0,3146(6)	0,2843(4)	0,044(3)
Bi3B	-0,1692(3)	-0,5968(3)	0,4067(3)	0,232(3)	C14	0,8665(9)	-0,3520(7)	0,2674(5)	0,077(4)
Nb1	0,4983(1)	-0,0729(1)	0,2774(1)	0,022(1)	C15	0,8511(9)	-0,4027(8)	0,2202(5)	0,096(5)
Nb2	0,5999(1)	-0,0480(1)	0,3778(1)	0,023(1)	C16	0,5083(7)	-0,2559(6)	0,5518(4)	0,047(3)
Nb3	0,3979(1)	-0,0524(1)	0,3771(1)	0,022(1)	C17	0,511(2)	-0,2781(9)	0,6083(5)	0,109(6)
Nb4	0,4022(1)	-0,2046(1)	0,3254(1)	0,024(1)	C18	0,536(3)	-0,2230(9)	0,6398(7)	0,50(4)
Nb5	0,6038(1)	-0,2001(1)	0,3260(1)	0,024(1)	C19	0,997(1)	0,0535(8)	0,6243(6)	0,087(5)
Nb6	0,5033(1)	-0,1797(1)	0,4257(1)	0,022(1)	C20	0,994(1)	0,1285(9)	0,644(2)	0,16(2)
Cl1	0,6122(1)	0,0308(1)	0,2956(1)	0,033(1)	C21	0,999(2)	0,136(2)	0,6997(9)	0,19(2)
Cl2	0,3781(1)	0,0249(1)	0,2944(1)	0,030(1)	H2A	0,4308	0,0711	0,0939	0,091
Cl3	0,3816(1)	-0,1556(1)	0,2336(1)	0,032(1)	H2B	0,5398	0,0603	0,0870	0,091
Cl4	0,6215(1)	-0,1479(1)	0,2352(1)	0,033(1)	H3AA	0,5229	-0,0567	0,0545	0,298
Cl5	0,4966(1)	0,0511(1)	0,4144(1)	0,030(1)	H3AB	0,4472	-0,0038	0,0246	0,298
Cl6	0,2631(1)	-0,1310(1)	0,3506(1)	0,033(1)	H3AC	0,4170	-0,0608	0,0721	0,298
Cl7	0,5063(2)	-0,3059(1)	0,2903(1)	0,032(1)	H3BA	0,3477	0,0580	0,0797	0,251
Cl8	0,7393(1)	-0,1208(1)	0,3524(1)	0,035(1)	H3BB	0,3704	-0,0331	0,0765	0,251
Cl9	0,6200(1)	-0,0975(1)	0,4698(1)	0,028(1)	H3BC	0,4018	0,0239	0,0293	0,251
Cl10	0,3820(1)	-0,1023(1)	0,4687(1)	0,028(1)	H5A	0,8095	0,1863	0,4395	0,076
Cl11	0,3863(2)	-0,2805(1)	0,4085(1)	0,033(1)	H5B	0,8886	0,1289	0,4197	0,076
Cl12	0,6267(1)	-0,2749(1)	0,4089(1)	0,034(1)	H6A	0,9120	0,1618	0,5080	0,092
Cl13	-0,0023(2)	-0,3076(1)	0,5424(1)	0,040(1)	H6B	0,8932	0,0702	0,5032	0,092
Cl14	-0,1226(2)	-0,3045(2)	0,4071(1)	0,053(1)	H6C	0,8131	0,1271	0,5232	0,092
Cl15	0,0062(2)	-0,4904(1)	0,3615(1)	0,039(1)	H8A	0,1094	0,1300	0,4161	0,074
Cl16	0,1286(2)	-0,3052(1)	0,4103(1)	0,053(1)	H8B	0,1920	0,1834	0,4381	0,074
Cl17	0,1362(2)	-0,4983(1)	0,5048(1)	0,040(1)	H9A	0,0895	0,1575	0,5056	0,095
Cl18	0,2812(3)	-0,6714(2)	0,4619(2)	0,105(1)	H9B	0,1876	0,1194	0,5200	0,095
Cl19	0,2812(3)	-0,5098(2)	0,3655(2)	0,114(1)	H9C	0,1048	0,0659	0,4980	0,095

7. Anhang

Fortsetzung

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Cl20	0,1629(3)	-0,6942(2)	0,3313(1)	0,103(1)	H11A	0,1419	-0,4162	0,2990	0,120
Cl21	-0,1416(5)	-0,6967(3)	0,3195(2)	0,165(2)	H11B	0,0951	-0,3396	0,2749	0,120
Cl22	-0,2548(3)	-0,5110(2)	0,3434(2)	0,126(2)	H12A	0,0838	-0,4357	0,2167	0,179
Cl23	-0,2813(3)	-0,6781(3)	0,4341(3)	0,174(3)	H12B	0,1934	-0,4487	0,2182	0,179
N1	0,4954(4)	-0,0174(4)	0,1952(3)	0,029(2)	H12C	0,1511	-0,3703	0,1933	0,179
N2	0,7097(5)	0,0385(4)	0,4069(3)	0,035(2)	H14A	0,8920	-0,3834	0,2974	0,092
N3	0,2837(4)	0,0298(4)	0,4058(3)	0,030(2)	H14B	0,9125	-0,3114	0,2585	0,092
N4	0,2930(5)	-0,2905(4)	0,2970(3)	0,036(2)	H15A	0,9097	-0,4269	0,2101	0,143
N5	0,7178(5)	-0,2797(4)	0,2968(3)	0,038(2)	H15B	0,8273	-0,3714	0,1902	0,143
N6	0,5053(5)	-0,2360(4)	0,5082(3)	0,037(2)	H15C	0,8063	-0,4433	0,2291	0,143
N7	1,008(2)	-0,0045(8)	0,6101(5)	0,125(5)	H17A	0,4493	-0,2968	0,6187	0,131
C1	0,4896(7)	0,0045(5)	0,1521(4)	0,041(2)	H17B	0,5550	-0,3220	0,6129	0,131
C2	0,482(2)	0,0329(7)	0,0963(4)	0,076(4)	H18A	0,5296	-0,2403	0,6771	0,743
C3A	0,466(4)	-0,027(2)	0,0591(9)	0,20(2)	H18B	0,4956	-0,1777	0,6335	0,743
C3B	0,393(2)	0,019(2)	0,068(2)	0,17(2)	H18C	0,5999	-0,2088	0,6330	0,743
C4	0,7646(6)	0,0799(5)	0,4225(4)	0,039(2)	H20A	0,9363	0,1532	0,6316	0,196
C5	0,8339(8)	0,1327(6)	0,4431(5)	0,063(3)	H20B	1,0462	0,1583	0,6289	0,196
C6	0,8657(6)	0,1221(7)	0,4991(4)	0,061(3)	H21A	0,9952	0,1915	0,7093	0,286
C7	0,2312(6)	0,0744(5)	0,4205(3)	0,034(2)	H21B	1,0576	0,1147	0,7131	0,286
C8	0,1644(8)	0,1308(6)	0,4402(4)	0,062(3)	H21C	0,9475	0,1081	0,7159	0,286
C9	0,1340(8)	0,1173(7)	0,4955(4)	0,064(3)					

Tabelle 7.16: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter der Verbindung **3**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Bi1	0,029(1)	0,030(1)	0,036(1)	0,006(1)	0,003(1)	0,001(1)
Bi2A	0,032(1)	0,047(1)	0,035(1)	0	0,009(1)	0,007(1)
Bi2B	0,042(1)	0,046(1)	0,138(3)	0,018(2)	-0,004(2)	0,011(1)
Bi3A	0,037(1)	0,039(1)	0,052(1)	0,007(1)	-0,016(1)	-0,012(1)
Bi3B	0,103(3)	0,153(4)	0,44(1)	0,038(5)	0,016(4)	-0,008(3)
Nb1	0,022(1)	0,021(1)	0,022(1)	-0,002(1)	0	0
Nb2	0,019(1)	0,026(1)	0,024(1)	-0,003(1)	0,001(1)	-0,002(1)
Nb3	0,019(1)	0,022(1)	0,024(1)	-0,003(1)	0,003(1)	-0,002(1)
Nb4	0,024(1)	0,022(1)	0,025(1)	-0,002(1)	-0,001(1)	-0,003(1)
Nb5	0,023(1)	0,026(1)	0,024(1)	-0,003(1)	0,001(1)	0,006(1)
Nb6	0,021(1)	0,023(1)	0,023(1)	-0,001(1)	0	0,002(1)
Cl1	0,037(1)	0,032(1)	0,029(1)	0	0,001(1)	-0,014(1)
Cl2	0,036(1)	0,028(1)	0,027(1)	0,001(1)	-0,001(1)	0,008(1)
Cl3	0,036(1)	0,034(1)	0,027(1)	-0,002(1)	-0,006(1)	-0,007(1)
Cl4	0,033(1)	0,040(1)	0,025(1)	-0,001(1)	0,007(1)	0,009(1)
Cl5	0,034(1)	0,024(1)	0,031(1)	-0,007(1)	0	0,002(1)
Cl6	0,019(1)	0,041(1)	0,038(1)	-0,004(1)	-0,002(1)	-0,001(1)
Cl7	0,040(1)	0,023(1)	0,033(1)	-0,007(1)	-0,002(1)	0,002(1)
Cl8	0,019(1)	0,046(1)	0,040(1)	-0,001(1)	0,002(1)	0,002(1)
Cl9	0,025(1)	0,036(1)	0,023(1)	-0,001(1)	-0,004(1)	-0,002(1)
Cl10	0,023(1)	0,036(1)	0,025(1)	-0,003(1)	0,004(1)	0,005(1)
Cl11	0,039(1)	0,026(1)	0,033(1)	0,003(1)	0,001(1)	-0,010(1)
Cl12	0,034(1)	0,037(1)	0,032(1)	0,002(1)	0,001(1)	0,014(1)
Cl13	0,044(1)	0,037(1)	0,038(1)	0	0,002(1)	0,002(1)
Cl14	0,049(1)	0,059(2)	0,051(1)	0,002(1)	-0,013(1)	0,018(1)
Cl15	0,041(1)	0,038(1)	0,040(1)	0,001(1)	0,004(1)	-0,001(1)
Cl16	0,048(1)	0,049(1)	0,063(2)	-0,004(1)	0,020(1)	-0,016(1)
Cl17	0,033(1)	0,040(1)	0,048(1)	0,007(1)	0,004(1)	0
Cl18	0,086(2)	0,117(3)	0,111(3)	0,012(2)	-0,012(2)	0,054(2)
Cl19	0,098(2)	0,091(2)	0,154(3)	-0,019(2)	0,084(2)	-0,027(2)
Cl20	0,127(3)	0,101(3)	0,083(2)	-0,037(2)	0,046(2)	-0,020(2)
Cl21	0,206(5)	0,139(4)	0,148(4)	-0,068(3)	-0,074(4)	0,011(4)

7.2. Details zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen

Fortsetzung

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cl22	0,105(3)	0,105(3)	0,165(3)	0,047(3)	-0,083(2)	-0,019(2)
Cl23	0,067(2)	0,119(3)	0,335(7)	0,101(4)	0,014(4)	-0,022(2)
N1	0,028(3)	0,026(3)	0,033(4)	0,002(3)	0,002(3)	-0,009(3)
N2	0,028(4)	0,043(4)	0,035(4)	-0,005(3)	0,001(3)	-0,015(3)
N3	0,018(3)	0,033(4)	0,041(4)	0	-0,003(3)	0,002(3)
N4	0,039(4)	0,034(4)	0,034(4)	-0,001(3)	0,001(3)	-0,013(3)
N5	0,040(4)	0,046(4)	0,029(4)	-0,001(3)	0,003(3)	0,009(4)
N6	0,045(4)	0,033(4)	0,032(4)	0,001(3)	0,008(3)	0,006(3)
N7	0,20(2)	0,093(9)	0,080(8)	-0,007(7)	0,018(9)	-0,05(1)
C1	0,052(6)	0,024(4)	0,047(5)	-0,002(4)	0,001(5)	0
C2	0,13(2)	0,054(7)	0,038(6)	0,013(5)	-0,002(7)	-0,017(7)
C3A	0,48(7)	0,08(2)	0,03(2)	0,04(2)	0,09(2)	0,07(3)
C3B	0,28(3)	0,07(2)	0,15(2)	0,05(2)	-0,17(2)	-0,11(2)
C4	0,036(5)	0,044(5)	0,038(5)	0,011(4)	-0,007(4)	-0,010(4)
C5	0,063(6)	0,043(5)	0,083(8)	-0,003(5)	-0,015(6)	-0,040(5)
C6	0,027(5)	0,086(7)	0,071(7)	-0,029(6)	0,006(5)	-0,029(5)
C7	0,040(5)	0,034(4)	0,027(4)	0,008(4)	0	0,008(4)
C8	0,066(7)	0,050(6)	0,069(7)	0,008(5)	0,031(6)	0,019(5)
C9	0,057(7)	0,080(7)	0,054(6)	-0,019(6)	0,005(5)	0,027(6)
C10	0,061(6)	0,069(6)	0,028(5)	-0,006(5)	0,009(4)	-0,036(5)
C11	0,127(9)	0,120(9)	0,054(7)	-0,013(7)	0,009(7)	-0,101(7)
C12	0,027(6)	0,21(2)	0,13(2)	-0,09(1)	0,001(7)	-0,041(8)
C13	0,047(5)	0,049(5)	0,036(5)	-0,001(4)	0,005(4)	0,013(5)
C14	0,097(9)	0,060(6)	0,073(8)	-0,023(6)	0	0,043(6)
C15	0,073(8)	0,13(1)	0,083(8)	-0,068(7)	-0,007(7)	0,034(8)
C16	0,052(6)	0,057(6)	0,031(5)	0,019(4)	0,002(4)	0,005(5)
C17	0,14(2)	0,14(2)	0,042(7)	0,051(7)	0,010(8)	-0,02(2)
C18	1,4(2)	0,034(8)	0,04(1)	0,011(7)	0	0,03(3)
C19	0,074(9)	0,065(8)	0,12(2)	0,030(8)	-0,002(8)	-0,014(7)
C20	0,042(8)	0,07(1)	0,37(3)	-0,02(2)	0,01(2)	0,006(8)
C21	0,021(2)	0,14(2)	0,22(2)	-0,10(2)	0,06(2)	0,02(2)

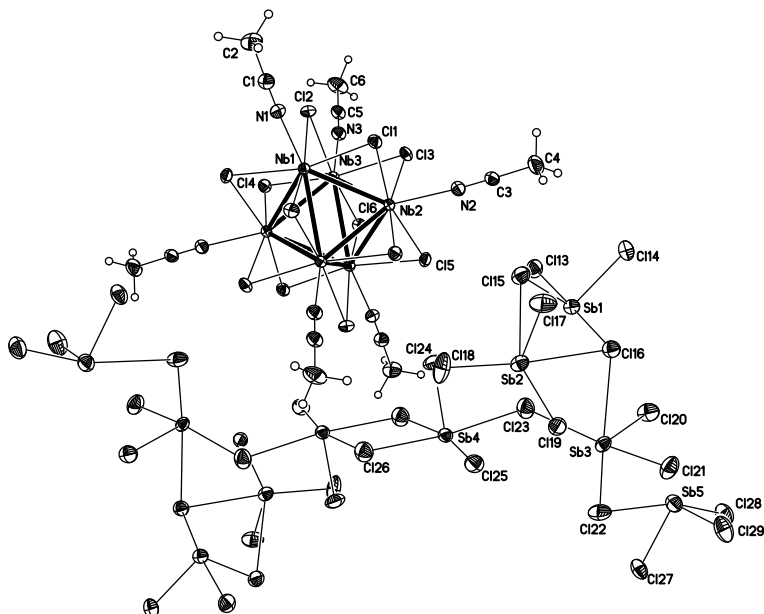
7.2.8 $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6]_2[\text{Sb}_{10}\text{Cl}_{34}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (4)

Abbildung 7.5: Struktur des Clusterkations $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$ und einem Ausschnitt aus dem polymeren Chloridoantimoat(III)-Ions.

Tabelle 7.17: Kristallographische Daten der Verbindung 4 und Messparameter.

Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{Cl}_{58}\text{N}_{14}\text{Nb}_{12}\text{Sb}_{10}$
Molmasse	$4963,28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Kristallgröße	$0,37 \cdot 0,08 \cdot 0,06 \text{ mm}^3$
d_c	$2,62 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Temperatur	173(2) K
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterparameter	
$a; b; c$	8,9958(3); 13,9144(5); 25,2401(9) Å
$\alpha; \beta; \gamma$	85,464(2); 88,720(2); 87,439(2)°
V	3145,7(2) Å ³
Z	1
Messbereich	$4,78^\circ \leq 2\theta \leq 63,50^\circ$
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13; -20 \leq k \leq 20; -37 \leq l \leq 37$
Diffraktometer	Apex X8
$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}$	$4,416 \text{ mm}^{-1}$
Gemessene Reflexe	92672
Symmetrieunabhängige Reflexe	21091
davon mit $I_0 > 2\sigma(I)$	16337
Parameter	558
Goof	1,018
R_{int}	0,0457
$R_1; wR_2 (I_0 > 2\sigma(I))$	0,0294; 0,0513
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,0481; 0,0548
Restelektronendichte max.; min.	$0,953 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}; -1,614 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$
A; B	0,0179; 1,2644

Tabelle 7.18: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Verbindung 4.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Sb1	0,6789(1)	-0,2942(1)	0,2632(1)	0,022(1)	N2	0,8352(3)	0,0059(2)	0,3405(1)	0,020(1)
Sb2	0,1315(1)	0,5919(1)	0,2491(1)	0,023(1)	N3	0,6735(3)	0,2240(2)	0,5380(1)	0,021(1)
Sb3	0,8233(1)	0,3989(1)	0,2383(1)	0,021(1)	N4	0,7030(3)	-0,2315(2)	0,0466(1)	0,025(1)
Sb4	0,9742(1)	0,4732(1)	0,4156(1)	0,020(1)	N5	1,1810(3)	-0,0357(2)	0,1579(1)	0,024(1)
Sb5	0,3713(1)	0,2391(1)	0,2617(1)	0,030(1)	N6	0,6712(3)	0,2112(2)	0,0525(1)	0,024(1)
Nb1	1,1476(1)	0,1039(1)	0,4743(1)	0,013(1)	N7	1,2811(4)	-0,4775(3)	0,0056(2)	0,058(1)
Nb2	0,9185(1)	0,0019(1)	0,4244(1)	0,013(1)	C1	1,3911(3)	0,2734(2)	0,4277(1)	0,022(1)
Nb3	0,8433(1)	0,1059(1)	0,5177(1)	0,013(1)	C2	1,4935(4)	0,3451(2)	0,4047(1)	0,031(1)
Nb4	0,8569(1)	-0,1090(1)	0,0213(1)	0,016(1)	C3	0,8043(3)	0,0110(2)	0,2970(1)	0,021(1)
Nb5	1,0888(1)	-0,0160(1)	0,0748(1)	0,016(1)	C4	0,7684(4)	0,0188(3)	0,2407(1)	0,035(1)
Nb6	0,8433(1)	0,0997(1)	0,0254(1)	0,016(1)	C5	0,5953(3)	0,2845(2)	0,5512(1)	0,022(1)
Cl1	1,0742(1)	0,1267(1)	0,3811(1)	0,019(1)	C6	0,4966(4)	0,3632(3)	0,5672(2)	0,036(1)
Cl2	0,9886(1)	0,2479(1)	0,4903(1)	0,019(1)	C7	0,6348(3)	-0,2922(2)	0,0650(1)	0,023(1)
Cl3	0,7180(1)	0,1270(1)	0,4315(1)	0,019(1)	C8	0,5502(4)	-0,3719(3)	0,0891(2)	0,037(1)
Cl4	0,9104(1)	0,1221(1)	0,6104(1)	0,019(1)	C9	1,2135(3)	-0,0540(2)	0,2007(1)	0,024(1)
Cl5	0,7312(1)	-0,1214(1)	0,4409(1)	0,019(1)	C10	1,2552(4)	-0,0783(3)	0,2558(1)	0,036(1)
Cl6	0,6424(1)	0,0027(1)	0,5513(1)	0,018(1)	C11	0,5896(3)	0,2697(2)	0,0653(1)	0,023(1)
Cl7	0,9363(1)	-0,1469(1)	0,1131(1)	0,022(1)	C12	0,4847(4)	0,3459(3)	0,0806(2)	0,036(1)
Cl8	0,9214(1)	0,0995(1)	0,1179(1)	0,023(1)	C13	1,1843(4)	-0,4755(3)	0,0346(2)	0,038(1)
Cl9	0,6477(1)	-0,0108(1)	0,0556(1)	0,022(1)	C14	1,0615(5)	-0,4700(4)	0,0727(2)	0,058(1)
Cl10	1,0152(1)	-0,2467(1)	-0,0060(1)	0,023(1)	H2A	1,5599	0,3157	0,3787	0,046
Cl11	0,7261(1)	-0,1102(1)	-0,0635(1)	0,023(1)	H2B	1,5526	0,3679	0,4330	0,046
Cl12	0,7101(1)	0,1371(1)	-0,0587(1)	0,022(1)	H2C	1,4363	0,3997	0,3871	0,046
Cl13	0,5699(1)	-0,1869(1)	0,3248(1)	0,030(1)	H4A	0,7788	0,0856	0,2260	0,052
Cl14	0,5930(1)	-0,1945(1)	0,1886(1)	0,029(1)	H4B	0,6658	0,0002	0,2365	0,052
Cl15	0,9122(1)	-0,2177(1)	0,2680(1)	0,030(1)	H4C	0,8366	-0,0240	0,2217	0,052
Cl16	-0,1345(1)	0,5926(1)	0,1856(1)	0,026(1)	H6A	0,4969	0,4166	0,5394	0,055
Cl17	0,2181(1)	0,6981(1)	0,1789(1)	0,039(1)	H6B	0,5311	0,3855	0,6005	0,055
Cl18	0,3618(1)	0,6060(1)	0,2958(1)	0,045(1)	H6C	0,3953	0,3405	0,5724	0,055
Cl19	0,2083(1)	0,4511(1)	0,2042(1)	0,027(1)	H8A	0,5021	-0,4039	0,0612	0,055
Cl20	0,5741(1)	0,4503(1)	0,2209(1)	0,035(1)	H8B	0,4741	-0,3469	0,1135	0,055
Cl21	0,8509(1)	0,3298(1)	0,1555(1)	0,038(1)	H8C	0,6175	-0,4183	0,1089	0,055
Cl22	0,7346(1)	0,2535(1)	0,2872(1)	0,035(1)	H10A	1,2540	-0,1484	0,2637	0,053
Cl23	0,7572(1)	0,5036(1)	0,3459(1)	0,035(1)	H10B	1,1843	-0,0465	0,2795	0,053
Cl24	1,0329(1)	0,6327(1)	0,3904(1)	0,037(1)	H10C	1,3554	-0,0565	0,2612	0,053
Cl25	1,1251(1)	0,4028(1)	0,3465(1)	0,030(1)	H12A	0,4785	0,3975	0,0518	0,054
Cl26	1,1994(1)	0,4661(1)	0,4785(1)	0,035(1)	H12B	0,5188	0,3720	0,1129	0,054
Cl27	0,4363(1)	0,1044(1)	0,3202(1)	0,032(1)	H12C	0,3863	0,3194	0,0873	0,054
Cl28	0,1287(1)	0,1911(1)	0,2457(1)	0,039(1)	H14A	1,0812	-0,4219	0,0977	0,087
Cl29	0,4685(1)	0,1726(1)	0,1848(1)	0,046(1)	H14B	1,0511	-0,5331	0,0923	0,087
N1	1,3110(3)	0,2178(2)	0,4449(1)	0,021(1)	H14C	0,9693	-0,4512	0,0539	0,087

Tabelle 7.19: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter der Verbindung 4.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Sb1	0,022(1)	0,020(1)	0,025(1)	0,001(1)	0,001(1)	-0,001(1)
Sb2	0,017(1)	0,021(1)	0,032(1)	-0,004(1)	0,002(1)	-0,002(1)
Sb3	0,016(1)	0,020(1)	0,028(1)	-0,006(1)	-0,001(1)	-0,003(1)
Sb4	0,026(1)	0,018(1)	0,017(1)	-0,001(1)	-0,001(1)	0
Sb5	0,028(1)	0,031(1)	0,030(1)	0,004(1)	-0,004(1)	-0,004(1)
Nb1	0,013(1)	0,013(1)	0,013(1)	0	0	-0,002(1)
Nb2	0,014(1)	0,014(1)	0,011(1)	0	-0,002(1)	0
Nb3	0,013(1)	0,013(1)	0,013(1)	0	0	0,001(1)
Nb4	0,015(1)	0,015(1)	0,016(1)	0,001(1)	0	-0,002(1)
Nb5	0,016(1)	0,017(1)	0,014(1)	0	-0,002(1)	-0,001(1)

7. Anhang

Fortsetzung

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Nb6	0,015(1)	0,015(1)	0,016(1)	0	0	0,001(1)
Cl1	0,021(1)	0,020(1)	0,014(1)	0,004(1)	0	-0,004(1)
Cl2	0,022(1)	0,013(1)	0,022(1)	0	0,002(1)	-0,001(1)
Cl3	0,018(1)	0,021(1)	0,018(1)	0,001(1)	-0,004(1)	0,004(1)
Cl4	0,023(1)	0,018(1)	0,014(1)	-0,003(1)	-0,001(1)	0,003(1)
Cl5	0,020(1)	0,021(1)	0,018(1)	-0,002(1)	-0,004(1)	-0,006(1)
Cl6	0,014(1)	0,019(1)	0,021(1)	0	0,002(1)	0
Cl7	0,023(1)	0,023(1)	0,018(1)	0,005(1)	-0,001(1)	-0,004(1)
Cl8	0,029(1)	0,024(1)	0,016(1)	-0,004(1)	0	0,003(1)
Cl9	0,017(1)	0,023(1)	0,026(1)	0,001(1)	0,004(1)	-0,001(1)
Cl10	0,025(1)	0,015(1)	0,029(1)	-0,001(1)	0,002(1)	-0,001(1)
Cl11	0,022(1)	0,024(1)	0,022(1)	-0,001(1)	-0,006(1)	-0,006(1)
Cl12	0,019(1)	0,024(1)	0,022(1)	0,001(1)	-0,003(1)	0,004(1)
Cl13	0,034(1)	0,033(1)	0,024(1)	-0,008(1)	-0,001(1)	0,002(1)
Cl14	0,028(1)	0,037(1)	0,023(1)	-0,001(1)	-0,004(1)	0
Cl15	0,022(1)	0,026(1)	0,044(1)	-0,007(1)	-0,006(1)	0
Cl16	0,023(1)	0,025(1)	0,030(1)	-0,002(1)	-0,001(1)	-0,001(1)
Cl17	0,034(1)	0,029(1)	0,051(1)	0,008(1)	0,012(1)	-0,006(1)
Cl18	0,025(1)	0,072(1)	0,043(1)	-0,024(1)	-0,004(1)	-0,012(1)
Cl19	0,024(1)	0,025(1)	0,034(1)	-0,007(1)	-0,006(1)	0,004(1)
Cl20	0,017(1)	0,030(1)	0,056(1)	-0,003(1)	-0,002(1)	0,001(1)
Cl21	0,039(1)	0,040(1)	0,038(1)	-0,020(1)	-0,002(1)	0
Cl22	0,033(1)	0,023(1)	0,049(1)	0,003(1)	0,005(1)	-0,004(1)
Cl23	0,028(1)	0,042(1)	0,037(1)	-0,009(1)	-0,005(1)	0,006(1)
Cl24	0,062(1)	0,018(1)	0,030(1)	-0,003(1)	0	-0,007(1)
Cl25	0,036(1)	0,029(1)	0,027(1)	-0,006(1)	0,001(1)	0,007(1)
Cl26	0,028(1)	0,038(1)	0,037(1)	-0,006(1)	-0,003(1)	0,003(1)
Cl27	0,028(1)	0,043(1)	0,025(1)	0,009(1)	-0,003(1)	-0,005(1)
Cl28	0,027(1)	0,049(1)	0,040(1)	0,006(1)	-0,007(1)	-0,004(1)
Cl29	0,043(1)	0,069(1)	0,024(1)	0,004(1)	0,002(1)	0
N1	0,022(1)	0,017(1)	0,023(1)	-0,002(1)	-0,001(1)	-0,002(1)
N2	0,021(1)	0,021(1)	0,019(1)	-0,001(1)	-0,002(1)	0
N3	0,023(1)	0,020(1)	0,019(1)	-0,001(1)	0	0,002(1)
N4	0,022(1)	0,024(1)	0,027(1)	-0,001(1)	0	-0,003(1)
N5	0,025(1)	0,026(1)	0,020(1)	0	-0,005(1)	0
N6	0,026(1)	0,023(1)	0,024(1)	-0,001(1)	0	-0,001(1)
N7	0,046(2)	0,066(3)	0,059(3)	0,005(2)	0,004(2)	0,010(2)
C1	0,020(1)	0,022(2)	0,024(2)	-0,001(1)	0,001(1)	0
C2	0,023(2)	0,029(2)	0,040(2)	0,003(2)	0,008(1)	-0,008(1)
C3	0,024(2)	0,018(1)	0,020(2)	-0,001(1)	-0,003(1)	0,002(1)
C4	0,049(2)	0,033(2)	0,021(2)	-0,004(1)	-0,009(2)	0,007(2)
C5	0,025(2)	0,023(2)	0,018(1)	0,001(1)	-0,001(1)	0,002(1)
C6	0,043(2)	0,029(2)	0,035(2)	-0,003(2)	0,003(2)	0,020(2)
C7	0,023(2)	0,026(2)	0,021(2)	-0,005(1)	0,002(1)	-0,002(1)
C8	0,044(2)	0,030(2)	0,037(2)	0	0,005(2)	-0,018(2)
C9	0,021(2)	0,026(2)	0,024(2)	-0,002(1)	-0,003(1)	-0,002(1)
C10	0,042(2)	0,044(2)	0,020(2)	0,003(2)	-0,010(2)	-0,005(2)
C11	0,023(2)	0,022(2)	0,024(2)	-0,001(1)	0,002(1)	0,001(1)
C12	0,037(2)	0,030(2)	0,039(2)	-0,002(2)	0,008(2)	0,011(2)
C13	0,037(2)	0,044(2)	0,033(2)	0,001(2)	-0,007(2)	0,004(2)
C14	0,045(3)	0,088(4)	0,038(2)	0,012(2)	0,006(2)	-0,004(2)

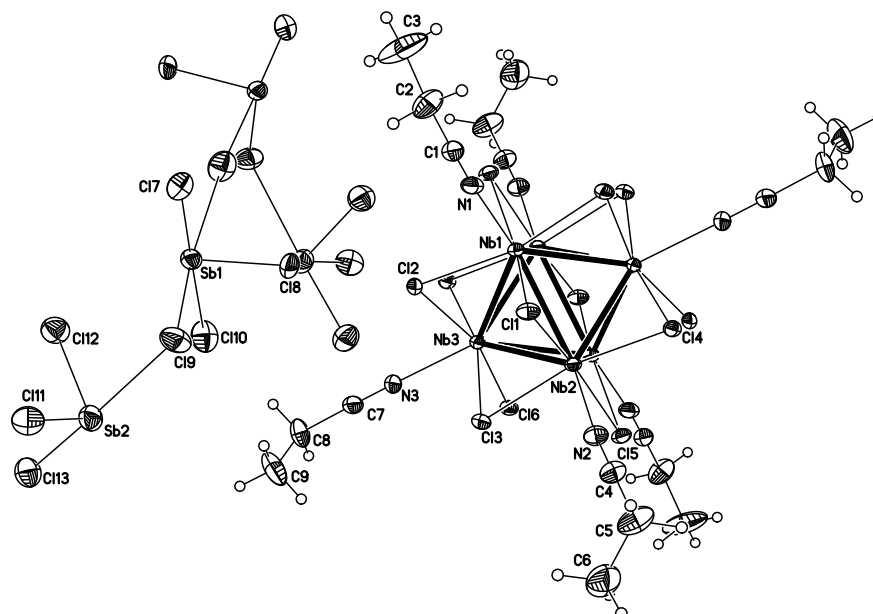
7.2.9 $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_6][\text{Sb}_4\text{Cl}_{14}]$ (5)

Abbildung 7.6: Struktur des Clusterkations $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_6]^{2+}$ und einem Ausschnitt aus dem polymeren Chloridoantimoat(III)-Ions der Hauptdomäne von 5.

Tabelle 7.20: Kristallographische Daten der Verbindung 5 und Messparameter.

Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{Cl}_{27}\text{N}_6\text{Nb}_6\text{Sb}_4$
Molmasse	$2421,35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Kristallgröße	$0,12 \cdot 0,11 \cdot 0,07 \text{ mm}^3$
d_c	$2,651 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Temperatur	173(2) K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterparameter	
$a; b; c$	14,7706(4); 8,4245(2); 24,6667(7) Å
β	98,770(2)°
V	$3033,5(2) \text{ Å}^3$
Z	2
Messbereich	$5,94^\circ \leq 2\theta \leq 59,68^\circ$
Indexbereich	$-20 \leq h \leq 20; -11 \leq k \leq 11; -34 \leq l \leq 34$
Diffraktometer	Kappa Apex II
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	$4,264 \text{ mm}^{-1}$
Gemessene Reflexe	54678
Symmetrieunabhängige Reflexe	8652
davon mit $I_0 > 2\sigma(I)$	6476
Parameter	312
Goof	1,062
R_{int}	0,054
$R_1; wR_2$ ($I_0 > 2\sigma(I)$)	0,0492; 0,1240
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,0747; 0,1328
Restelektronendichte max.; min.	$1,742 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}; -3,742 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$
A; B	0,0619; 22,6976

Tabelle 7.21: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Verbindung 5.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Nb1	0,4745(1)	0,3623(1)	0,0646(1)	0,014(1)	C8	0,7878(6)	0,987(2)	0,1763(4)	0,043(2)
Nb2	0,3897(1)	0,6400(1)	0,0094(1)	0,014(1)	C9	0,7400(9)	1,078(2)	0,2125(5)	0,070(4)
Nb3	0,5843(1)	0,6426(1)	0,0535(1)	0,014(1)	Nb1A	0,4774(5)	0,6370(9)	0,0651(3)	0,032(2)
Sb1	0,9073(1)	0,5464(1)	0,2955(1)	0,027(1)	Nb2A	0,3922(5)	0,3592(9)	0,0141(3)	0,032(2)
Sb2	0,9661(1)	1,0338(1)	0,3643(1)	0,038(1)	Nb3A	0,4134(5)	0,6400(9)	-0,0508(3)	0,034(2)
Cl1	0,3412(1)	0,5032(2)	0,0882(1)	0,019(1)	Sb1A	0,9043(6)	0,4896(9)	0,2967(3)	0,036(2)
Cl2	0,5704(1)	0,5045(2)	0,1395(1)	0,018(1)	Cl1A	0,475(2)	0,166(2)	0,0762(8)	0,035(4)
Cl3	0,4689(1)	0,8329(2)	0,0746(1)	0,019(1)	Cl2A	0,374(2)	0,828(2)	0,0182(8)	0,034(4)
Cl4	0,2711(1)	0,4971(2)	-0,0512(1)	0,018(1)	Cl3A	0,604(2)	0,830(3)	0,0621(9)	0,040(4)
Cl5	0,3990(1)	0,8267(2)	-0,0660(1)	0,019(1)	Cl4A	0,959(2)	0,931(3)	0,3576(8)	0,036(4)
Cl6	0,6288(1)	0,8306(2)	-0,0132(1)	0,019(1)	Cl5A	1,051(3)	0,697(6)	0,395(2)	0,10(2)
Cl7	0,8203(1)	0,3391(3)	0,3394(1)	0,039(1)	Cl6A	0,812(2)	0,696(3)	0,341(2)	0,044(6)
Cl8	0,8089(1)	0,5200(2)	0,2115(1)	0,034(1)	H2A	0,3395	-0,0276	0,1969	0,046
Cl9	0,8087(2)	0,7573(3)	0,3225(1)	0,045(1)	H2B	0,3959	0,0801	0,2436	0,046
Cl10	0,9982(2)	0,7806(3)	0,2457(1)	0,049(1)	H3A	0,4444	-0,1794	0,2528	0,123
Cl11	0,8953(2)	1,0308(3)	0,4430(1)	0,047(1)	H3B	0,5262	-0,0693	0,2390	0,123
Cl12	1,0614(2)	0,8141(3)	0,3961(1)	0,046(1)	H3C	0,4699	-0,1771	0,1921	0,123
Cl13	1,0711(2)	1,2333(3)	0,4010(1)	0,047(1)	H5A	0,0832	0,9099	0,0431	0,051
N1	0,4445(4)	0,2066(6)	0,1352(2)	0,022(1)	H5B	0,0861	0,9609	-0,0190	0,051
N2	0,2686(4)	0,7946(7)	0,0177(2)	0,024(1)	H6A	0,0809	1,1799	0,0346	0,085
N3	0,6778(4)	0,8001(7)	0,1121(2)	0,023(1)	H6B	0,1763	1,1754	0,0113	0,085
C1	0,4253(5)	0,1254(8)	0,1683(3)	0,023(1)	H6C	0,1723	1,1246	0,0734	0,085
C2	0,4007(6)	0,18(1)	0,2101(3)	0,038(2)	H8A	0,8358	0,9230	0,1985	0,052
C3	0,466(1)	-0,113(2)	0,2247(5)	0,082(5)	H8B	0,8184	1,0610	0,1536	0,052
C4	0,2033(5)	0,8675(9)	0,0184(3)	0,028(2)	H9A	0,7836	1,1469	0,2356	0,105
C5	0,1215(6)	0,961(2)	0,0185(4)	0,043(2)	H9B	0,7109	1,0062	0,2358	0,105
C6	0,1392(7)	1,123(2)	0,0358(5)	0,057(3)	H9C	0,6931	1,1440	0,1907	0,105
C7	0,7260(5)	0,8797(8)	0,1394(3)	0,026(1)					

Tabelle 7.22: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter der Verbindung 5.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Nb1	0,016(1)	0,010(1)	0,015(1)	0,002(1)	0,001(1)	0
Nb2	0,013(1)	0,010(1)	0,017(1)	0,001(1)	0,001(1)	0,001(1)
Nb3	0,014(1)	0,010(1)	0,016(1)	0	-0,001(1)	0
Sb1	0,025(1)	0,024(1)	0,031(1)	-0,002(1)	-0,001(1)	0
Sb2	0,034(1)	0,039(1)	0,038(1)	-0,005(1)	-0,001(1)	0,001(1)
Cl1	0,019(1)	0,015(1)	0,024(1)	0,003(1)	0,010(1)	0,002(1)
Cl2	0,024(1)	0,014(1)	0,014(1)	0,001(1)	-0,002(1)	-0,002(1)
Cl3	0,022(1)	0,012(1)	0,022(1)	-0,002(1)	0,001(1)	0,002(1)
Cl4	0,011(1)	0,013(1)	0,027(1)	-0,001(1)	-0,003(1)	0,001(1)
Cl5	0,021(1)	0,013(1)	0,022(1)	0,004(1)	0,001(1)	0,003(1)
Cl6	0,020(1)	0,012(1)	0,023(1)	0,002(1)	0,001(1)	-0,004(1)
Cl7	0,038(1)	0,043(1)	0,035(1)	0,006(1)	0,005(1)	0,002(1)
Cl8	0,031(1)	0,038(1)	0,028(1)	0,002(1)	-0,007(1)	-0,001(1)
Cl9	0,040(1)	0,034(1)	0,060(2)	-0,011(1)	0,009(1)	0,004(1)
Cl10	0,037(1)	0,060(2)	0,049(1)	-0,002(1)	0,007(1)	-0,012(1)
Cl11	0,040(1)	0,046(1)	0,056(1)	0	0,014(1)	0,004(1)
Cl12	0,039(1)	0,043(1)	0,055(1)	-0,004(1)	0,003(1)	0,006(1)
Cl13	0,042(1)	0,049(1)	0,047(1)	-0,005(1)	0,002(1)	-0,007(1)
N1	0,027(3)	0,014(2)	0,026(3)	0,001(2)	0,004(2)	0
N2	0,023(3)	0,021(3)	0,028(3)	0,001(2)	0,007(2)	0,005(2)
N3	0,022(3)	0,019(3)	0,025(3)	-0,002(2)	-0,006(2)	0,002(2)
C1	0,024(3)	0,020(3)	0,025(3)	0,001(3)	0,002(3)	0,001(2)
C2	0,041(5)	0,044(5)	0,032(4)	0,019(4)	0,011(3)	0

Fortsetzung						
	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C3	0,15(2)	0,058(7)	0,053(6)	0,033(5)	0,052(8)	0,059(8)
C4	0,026(4)	0,025(3)	0,033(4)	0,004(3)	0,005(3)	0,005(3)
C5	0,027(4)	0,046(5)	0,059(6)	0,016(4)	0,015(4)	0,016(4)
C6	0,049(6)	0,060(7)	0,060(6)	-0,004(5)	0,003(5)	0,024(5)
C7	0,025(3)	0,018(3)	0,033(4)	-0,001(3)	-0,004(3)	0,002(3)
C8	0,041(5)	0,042(5)	0,040(5)	-0,011(4)	-0,015(4)	-0,011(4)
C9	0,085(9)	0,058(7)	0,058(7)	-0,033(6)	-0,017(6)	-0,004(6)

7.2.10 [Nb₆Cl₁₂(CH₃CN)₆][SbCl₆]₃ (6)

Die Entwicklung eines vollständigen Strukturmodells für die Verbindung **6** erwies sich bisher als schwierig. Derzeit wird ein Zwillingsproblem oder eine quasikristalline Struktur angenommen. Ein geeigneter Lösungsansatz für das vorliegende kristallographische Problem konnte bislang nicht gefunden werden.

Die Verfeinerung der Restelektronendichte aus der Differenz-Fourier-Synthese über ein Splitmodell führte zu keiner Verbesserung des R-Wertes. Aus diesem Grund werden im Rahmen dieser Arbeit für die Titelverbindung **6** keine kristallographischen Daten angegeben.

7.2.11 [Nb₆Cl₁₂(C₂H₅CN)₆][SbCl₆]₃ · 2 C₂H₅CN (7)

Tabelle 7.23: Kristallographische Daten der Verbindung **7** und Messparameter.

Summenformel	C ₂₄ H ₄₀ Cl ₃₀ N ₈ Nb ₆ Sb ₃
Molmasse	2426,85 g·mol ⁻¹
Kristallgröße	0,48 · 0,27 · 0,25 mm ³
<i>d_c</i>	2,170 g·cm ⁻³
Temperatur	173(2) K
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pccn</i> (Nr. 56)
Gitterparameter	
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i>	21,1022(5); 22,7785(6); 15,4561(4) Å
<i>V</i>	7429,4(3) Å ³
<i>Z</i>	4
Messbereich	4,84° ≤ 2θ ≤ 65,42°
Indexbereich	-32 ≤ <i>h</i> ≤ 30; -34 ≤ <i>k</i> ≤ 34; -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Diffraktometer	Apex X8
μ(MoKα)	3,071 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe	117721
Symmetrieunabhängige Reflexe	13552
davon mit <i>I</i> ₀ > 2σ(<i>I</i>)	9822
Parameter	321
GooF	1,069
R _{int}	0,0384
R ₁ ; wR ₂ (<i>I</i> ₀ > 2σ(<i>I</i>))	0,0435; 0,0848
R ₁ ; wR ₂ (alle Daten)	0,0743; 0,0959
Restelektronendichte max.; min.	2,549 e ⁻ ·Å ⁻³ ; -2,150 e ⁻ ·Å ⁻³
A; B	0,0182; 32,9423

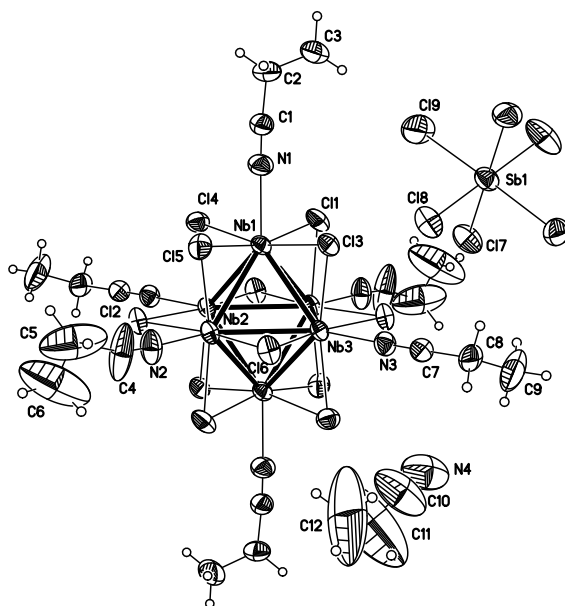


Abbildung 7.7: Struktur des Clusterkations $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_6]^{2+}$, eines $[\text{SbCl}_6]^-$ -Ions und eines kokristallisierten Propionitrilmoleküls.

Tabelle 7.24: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Verbindung 7.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Nb1	0,4922(1)	0,0727(1)	0,4191(1)	0,030(1)	C5	0,2531(7)	0,1424(4)	0,7405(6)	0,156(6)
Nb2	0,4280(1)	0,0343(1)	0,5780(1)	0,031(1)	C6	0,2337(8)	0,0987(6)	0,7774(6)	0,195(8)
Nb3	0,5677(1)	0,0441(1)	0,5738(1)	0,028(1)	C7	0,6821(2)	0,1122(2)	0,6876(3)	0,036(1)
Sb1	0,75	0,25	0,4760(1)	0,040(1)	C8	0,7353(2)	0,1396(2)	0,7319(3)	0,049(1)
Sb2	0,3807(1)	0,3213(1)	0,4952(1)	0,040(1)	C9	0,7962(3)	0,1071(3)	0,7166(6)	0,100(3)
C11	0,5735(1)	0,0444(1)	0,3145(1)	0,045(1)	C10	0,6596(7)	0,0279(4)	0,8944(8)	0,139(5)
C12	0,3384(1)	-0,0114(1)	0,5047(1)	0,039(1)	C11	0,616(2)	0,0351(7)	0,967(2)	0,34(2)
C13	0,5694(1)	0,1352(1)	0,4915(1)	0,038(1)	C12	0,5844(6)	0,0716(9)	0,990(2)	0,32(2)
C14	0,4138(1)	0,0326(1)	0,3191(1)	0,041(1)	H2A	0,4738	0,2816	0,2841	0,060
C15	0,4077(1)	0,1232(1)	0,4956(1)	0,042(1)	H2B	0,4491	0,2464	0,2010	0,060
C16	0,4951(1)	0,0901(1)	0,6769(1)	0,041(1)	H3A	0,5431	0,2930	0,1703	0,147
C17	0,7465(1)	0,1463(1)	0,4760(1)	0,055(1)	H3B	0,5525	0,2234	0,1650	0,147
C18	0,6712(1)	0,2526(1)	0,5841(1)	0,055(1)	H3C	0,5772	0,2588	0,2479	0,147
C110	0,3455(1)	0,2535(1)	0,6011(1)	0,058(1)	H5A	0,2694	0,1735	0,7794	0,188
C111	0,4805(1)	0,2739(1)	0,4877(1)	0,053(1)	H5B	0,2240	0,1585	0,6962	0,188
C112	0,4215(1)	0,3829(1)	0,6056(1)	0,060(1)	H6A	0,1960	0,1087	0,8115	0,292
C113	0,3422(1)	0,2574(1)	0,3860(1)	0,064(1)	H6B	0,2667	0,0835	0,8159	0,292
C114	0,4148(1)	0,3882(1)	0,3868(1)	0,061(1)	H6C	0,2227	0,0687	0,7346	0,292
C115	0,2821(1)	0,3704(1)	0,5026(1)	0,068(1)	H8A	0,7265	0,1407	0,7948	0,059
C19	0,6701(1)	0,2502(1)	0,3688(1)	0,081(1)	H8B	0,7399	0,1805	0,7114	0,059
N1	0,4842(2)	0,1513(2)	0,3335(3)	0,046(1)	H9A	0,8307	0,1270	0,7472	0,150
N2	0,3508(2)	0,0719(2)	0,6607(3)	0,055(1)	H9B	0,8054	0,1064	0,6545	0,150
N3	0,6414(2)	0,0910(2)	0,6525(2)	0,038(1)	H9C	0,7921	0,0668	0,7381	0,150
N4	0,6941(5)	0,0213(3)	0,8439(5)	0,117(3)	H11A	0,5874	0,0011	0,9612	0,402
C1	0,4813(2)	0,1939(2)	0,2961(3)	0,044(1)	H11B	0,6430	0,0264	1,0178	0,402
C2	0,4827(3)	0,2478(2)	0,2456(3)	0,050(1)	H12A	0,5698	0,0630	1,0486	0,479
C3	0,5439(3)	0,2565(3)	0,2038(6)	0,098(3)	H12B	0,5478	0,0748	0,9511	0,479
C4	0,3129(3)	0,0930(5)	0,6990(5)	0,115(4)	H12C	0,6079	0,1087	0,9896	0,479

Tabelle 7.25: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter der Verbindung 7.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Nb1	0,033(1)	0,025(1)	0,033(1)	0,002(1)	0,002(1)	-0,007(1)
Nb2	0,027(1)	0,031(1)	0,033(1)	-0,006(1)	0,007(1)	-0,004(1)
Nb3	0,027(1)	0,026(1)	0,031(1)	-0,003(1)	0,003(1)	-0,005(1)
Sb1	0,046(1)	0,037(1)	0,038(1)	0	0	-0,012(1)
Sb2	0,042(1)	0,042(1)	0,038(1)	0,004(1)	-0,002(1)	0,006(1)
Cl1	0,047(1)	0,052(1)	0,037(1)	0,004(1)	0,014(1)	-0,014(1)
Cl2	0,026(1)	0,041(1)	0,049(1)	-0,009(1)	0,006(1)	-0,006(1)
Cl3	0,038(1)	0,027(1)	0,049(1)	0,002(1)	-0,002(1)	-0,011(1)
Cl4	0,046(1)	0,037(1)	0,039(1)	0,005(1)	-0,008(1)	-0,009(1)
Cl5	0,039(1)	0,029(1)	0,058(1)	-0,004(1)	-0,001(1)	0,004(1)
Cl6	0,038(1)	0,044(1)	0,040(1)	-0,016(1)	0,006(1)	-0,006(1)
Cl7	0,067(1)	0,037(1)	0,061(1)	-0,009(1)	0,015(1)	-0,012(1)
Cl8	0,052(1)	0,049(1)	0,065(1)	-0,006(1)	0,015(1)	-0,009(1)
Cl10	0,059(1)	0,052(1)	0,062(1)	0,018(1)	0,002(1)	-0,001(1)
Cl11	0,042(1)	0,055(1)	0,061(1)	-0,005(1)	-0,008(1)	0,009(1)
Cl12	0,080(1)	0,048(1)	0,050(1)	-0,009(1)	-0,002(1)	-0,003(1)
Cl13	0,054(1)	0,077(1)	0,060(1)	-0,011(1)	-0,016(1)	-0,003(1)
Cl14	0,067(1)	0,066(1)	0,051(1)	0,022(1)	0,008(1)	0,005(1)
Cl15	0,055(1)	0,080(1)	0,070(1)	0,023(1)	0,010(1)	0,028(1)
Cl9	0,100(1)	0,078(1)	0,066(1)	0,012(1)	-0,040(1)	-0,036(1)
N1	0,052(2)	0,035(2)	0,050(2)	0,010(2)	-0,007(2)	-0,010(2)
N2	0,034(2)	0,075(3)	0,054(2)	-0,025(2)	0,007(2)	-0,001(2)
N3	0,036(2)	0,035(2)	0,043(2)	-0,002(1)	-0,002(1)	-0,006(1)
N4	0,180(9)	0,084(5)	0,088(5)	-0,001(4)	-0,010(5)	-0,046(5)
C1	0,045(2)	0,040(2)	0,048(2)	0,010(2)	-0,006(2)	-0,007(2)
C2	0,061(3)	0,040(2)	0,049(2)	0,014(2)	-0,001(2)	0,003(2)
C3	0,057(4)	0,099(5)	0,139(7)	0,082(5)	0,018(4)	0,008(4)
C4	0,038(3)	0,22(1)	0,087(5)	-0,099(6)	-0,005(3)	0,024(4)
C5	0,30(2)	0,079(6)	0,088(6)	-0,006(5)	-0,081(9)	-0,015(9)
C6	0,35(2)	0,16(2)	0,070(6)	-0,026(7)	0,028(9)	-0,15(2)
C7	0,040(2)	0,028(2)	0,039(2)	-0,004(2)	-0,001(2)	-0,002(2)
C8	0,048(3)	0,048(3)	0,051(3)	0,000(2)	-0,020(2)	-0,015(2)
C9	0,056(4)	0,080(5)	0,165(8)	0,005(5)	-0,052(5)	0,003(4)
C10	0,21(2)	0,091(6)	0,117(8)	-0,040(6)	0,052(8)	-0,084(8)
C11	0,43(4)	0,13(2)	0,44(3)	-0,15(2)	0,27(3)	-0,14(2)
C12	0,080(9)	0,27(2)	0,61(5)	-0,15(3)	0,05(2)	0,05(2)

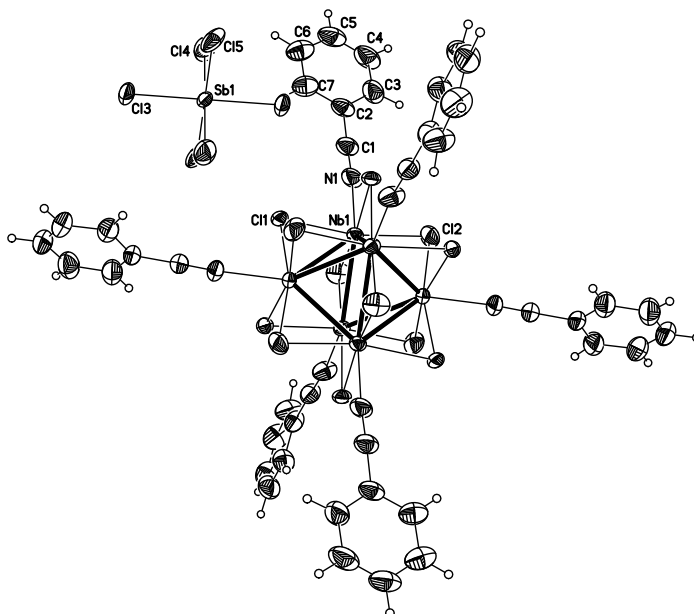
7.2.12 $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_6][\text{SbCl}_6]_3$ (8)Abbildung 7.8: Struktur des Clusterkations $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_6]^{3+}$ und eines $[\text{SbCl}_6]^-$ -Anions.

Tabelle 7.26: Kristallographische Daten der Verbindung 8 und Messparameter.

Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{Cl}_{30}\text{N}_6\text{Nb}_6\text{Sb}_3$
Molmasse	$2604,93 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Kristallgröße	$0,34 \cdot 0,14 \cdot 0,09 \text{ mm}^3$
d_c	$2,061 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Temperatur	173(2) K
Kristallsystem	hexagonal (rhomboederzentriert)
Raumgruppe	$R\bar{3}$ (Nr. 148)
Gitterparameter	
$a; c$	24,5613(4); 12,0511(3) Å
V	$6295,9(2) \text{ Å}^3$
Z	3
Messbereich	$6,10^\circ \leq 2\theta \leq 71,54^\circ$
Indexbereich	$-35 \leq h \leq 36; -37 \leq k \leq 35; -17 \leq l \leq 19$
Diffraktometer	Apex X8
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	$2,726 \text{ mm}^{-1}$
Gemessene Reflexe	15083
Symmetrieunabhängige Reflexe	4289
davon mit $I_0 > 2\sigma(I)$	2626
Parameter	134
GooF	0,894
R_{int}	0,0343
$R_1; wR_2 (I_0 > 2\sigma(I))$	0,0447; 0,1056
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,0830; 0,1129
Restelektronendichte max.; min.	$1,540 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}; -0,955 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$
A; B	0,0577; 0

Tabelle 7.27: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Verbindung **8**.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Nb1	0,3545(1)	-0,2556(1)	0,7664(1)	0,027(1)	C3	0,3735(3)	-0,0564(3)	1,0341(6)	0,064(2)
Sb1	0,5	0	0,5	0,028(1)	C4	0,3907(3)	0,0012(3)	1,0815(6)	0,071(2)
Cl1	0,4471(1)	-0,1799(1)	0,6683(1)	0,038(1)	C5	0,4348(3)	0,0545(3)	1,0333(6)	0,066(2)
Cl2	0,2677(1)	-0,3091(1)	0,8967(1)	0,047(1)	C6	0,4638(3)	0,0510(3)	0,9348(6)	0,063(2)
Cl3	0,5923(1)	0,0608(1)	0,3944(1)	0,043(1)	C7	0,4487(3)	-0,0064(3)	0,8926(5)	0,055(1)
Cl4	0,5319(1)	0,0856(1)	0,6242(1)	0,061(1)	H3A	0,3398	-0,0935	1,0653	0,077
Cl5	0,4447(1)	0,0364(1)	0,3930(2)	0,066(1)	H4A	0,3712	0,0032	1,1483	0,085
N1	0,3781(2)	-0,1689(2)	0,8670(4)	0,050(1)	H5A	0,4463	0,0942	1,0653	0,079
C1	0,3892(2)	-0,1211(2)	0,8978(5)	0,047(1)	H6A	0,4937	0,0884	0,8980	0,075
C2	0,4034(2)	-0,0610(2)	0,9453(5)	0,046(1)	H7A	0,4690	-0,0092	0,8276	0,066

Tabelle 7.28: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter der Verbindung **8**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Nb1	0,023(1)	0,021(1)	0,037(1)	-0,007(1)	-0,002(1)	0,011(1)
Sb1	0,022(1)	0,021(1)	0,040(1)	0,009(1)	0,002(1)	0,009(1)
Cl1	0,022(1)	0,018(1)	0,071(1)	0	0,002(1)	0,007(1)
Cl2	0,048(1)	0,048(1)	0,044(1)	-0,007(1)	0,016(1)	0,024(1)
Cl3	0,029(1)	0,037(1)	0,055(1)	0,015(1)	0,011(1)	0,009(1)
Cl4	0,052(1)	0,036(1)	0,075(1)	-0,009(1)	0,013(1)	0,008(1)
Cl5	0,030(1)	0,046(1)	0,111(1)	0,044(1)	-0,011(1)	0,010(1)
N1	0,038(2)	0,037(2)	0,073(3)	-0,022(2)	0,002(2)	0,018(2)
C1	0,038(2)	0,039(2)	0,067(4)	-0,016(2)	-0,010(2)	0,021(2)
C2	0,043(3)	0,044(3)	0,058(3)	-0,022(2)	-0,014(2)	0,027(2)
C3	0,048(3)	0,051(3)	0,088(5)	-0,021(3)	0,009(3)	0,020(3)
C4	0,066(4)	0,069(4)	0,087(5)	-0,036(4)	-0,005(4)	0,041(4)
C5	0,068(4)	0,056(3)	0,087(5)	-0,028(3)	-0,020(4)	0,041(3)
C6	0,073(4)	0,044(3)	0,071(4)	-0,008(3)	-0,019(3)	0,030(3)
C7	0,067(4)	0,048(3)	0,054(3)	-0,010(3)	-0,013(3)	0,031(3)

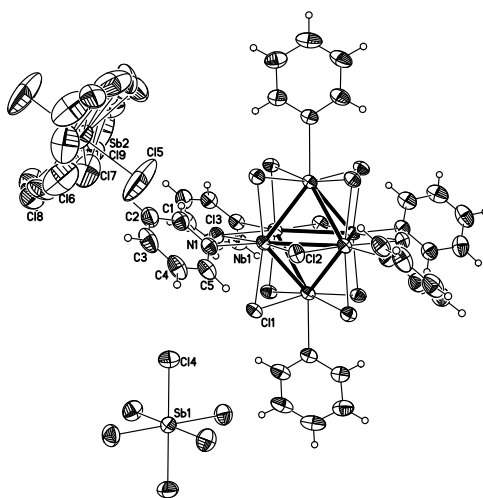
7.2.13 $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6]^{2+}[\text{SbCl}_6]_2$ (**9**)**Abbildung 7.9:** Struktur des Clusterkations $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6]^{2+}$ und beider $[\text{SbCl}_6]^-$ -Anionen. Die Chloratome um Sb2 liegen fehlgeordnet vor.

Tabelle 7.29: Kristallographische Daten der Verbindung **9** und Messparameter.

Summenformel	$C_{30}H_{30}Cl_{24}N_6Nb_6Sb_2$
Molmasse	$2126,36 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Kristallgröße	$0,25 \cdot 0,24 \cdot 0,21 \text{ mm}^3$
d_c	$2,351 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Temperatur	293(2) K
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P\bar{3}1c$ (Nr. 163)
Gitterparameter	
$a; b; c$	15,0142(2); 15,3845(2) Å
V	$3003,43(7) \text{ Å}^3$
Z	2
Messbereich	$5,3^\circ \leq 2\theta \leq 70,2^\circ$
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 24; -23 \leq k \leq 23; -23 \leq l \leq 24$
Diffraktometer	Apex X8
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	$3,088 \text{ mm}^{-1}$
Gemessene Reflexe	39546
Symmetrieunabhängige Reflexe	4450
davon mit $I_0 > 2\sigma(I)$	2904
Parameter	132
Goof	1,048
R_{int}	0,0442
$R_1; wR_2 (I_0 > 2\sigma(I))$	0,0359; 0,0888
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,0652; 0,0986
Extinktionskoeffizient	0,00011(5)
Restelektronendichte max.; min.	$2,555 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}; -2,105 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$
A; B	0,0432; 2,4267

Tabelle 7.30: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Verbindung **9**.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Sb1	0,3333	0,6667	0,25	0,033(1)	N1	0,4258(1)	0,3289(1)	0,4197(1)	0,034(1)
Sb2	0	0	0,75	0,061(1)	C1	0,4351(2)	0,3282(2)	0,5075(2)	0,041(1)
Nb1	0,5546(1)	0,3338(1)	0,3277(1)	0,026(1)	C2	0,3558(2)	0,3082(2)	0,5640(2)	0,050(1)
Cl1	0,5340(1)	0,4660(1)	0,25	0,032(1)	C3	0,2608(2)	0,2851(2)	0,5295(2)	0,057(1)
Cl2	0,4036(1)	0,2018(1)	0,25	0,032(1)	C4	0,2518(2)	0,2884(2)	0,4422(2)	0,052(1)
Cl3	0,6663(1)	0,4665(1)	0,4307(1)	0,031(1)	C5	0,3356(2)	0,3114(2)	0,3898(2)	0,044(1)
Cl4	0,3335(1)	0,5375(1)	0,3380(1)	0,052(1)	H1A	0,4979	0,3418	0,5306	0,049
Cl5	0	0	0,6002(1)	0,193(2)	H2A	0,3656	0,3100	0,6238	0,059
Cl6	0,815(1)	0,1630(2)	0,75	0,089(1)	H3A	0,2048	0,2680	0,5657	0,068
Cl7	0,1443(4)	0,1580(3)	0,7178(3)	0,101(2)	H4A	0,1898	0,2752	0,4175	0,063
Cl8	-0,0995(2)	0,995(2)	0,75	0,118(1)	H5A	0,3282	0,3148	0,3301	0,052
Cl9	0,1849(7)	0,1461(8)	0,7385(8)	0,065(3)					

Tabelle 7.31: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter der Verbindung **9**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Sb1	0,034(1)	0,034(1)	0,030(1)	0	0	0,017(1)
Sb2	0,076(1)	0,076(1)	0,032(1)	0	0	0,038(1)
Nb1	0,022(1)	0,024(1)	0,032(1)	-0,002(1)	0	0,012(1)
Cl1	0,030(1)	0,030(1)	0,041(1)	0	0	0,019(1)
Cl2	0,022(1)	0,031(1)	0,041(1)	-0,006(1)	0	0,011(1)
Cl3	0,029(1)	0,029(1)	0,036(1)	-0,005(1)	-0,002(1)	0,014(1)
Cl4	0,064(1)	0,048(1)	0,049(1)	0,012(1)	-0,003(1)	0,032(1)
Cl5	0,273(2)	0,273(2)	0,033(1)	0	0	0,137(1)

7.2. Details zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen

Fortsetzung

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cl6	0,112(2)	0,035(1)	0,094(2)	0	-0,025(2)	0,018(1)
Cl7	0,123(3)	0,042(2)	0,085(2)	-0,001(2)	0,024(2)	0,02(2)
Cl8	0,189(1)	0,189(1)	0,073(3)	0,044(4)	0,044(4)	0,168(1)
Cl9	0,033(3)	0,070(5)	0,079(7)	0,031(5)	0,022(4)	0,017(3)
N1	0,030(1)	0,033(1)	0,041(1)	-0,001(1)	0,003(1)	0,017(1)
C1	0,038(1)	0,039(1)	0,046(1)	-0,001(1)	0,005(1)	0,020(1)
C2	0,059(1)	0,044(1)	0,052(1)	0,004(1)	0,016(1)	0,030(1)
C3	0,048(1)	0,043(1)	0,081(2)	-0,001(1)	0,024(1)	0,024(1)
C4	0,037(1)	0,049(1)	0,077(2)	-0,015(1)	0,001(1)	0,026(1)
C5	0,037(1)	0,039(1)	0,060(1)	-0,006(1)	0,002(1)	0,023(1)

7.2.14 [Nb₆Cl₁₂(C₉H₇N)₆][SbCl₆]₂ · 3 C₉H₇N (10)

Tabelle 7.32: Kristallographische Daten der Verbindung 10 und Messparameter.

Summenformel	C ₈₁ H ₆₃ Cl ₂₄ N ₉ Nb ₆ Sb ₂
Molmasse	2814,16 g·mol ⁻¹
Kristallgröße	0,17 · 0,16 · 0,16 mm ³
<i>d_c</i>	1,901 g·cm ⁻³
Temperatur	173(2) K
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1 (Nr. 2)
Gitterparameter	
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i>	12,242(1); 12,748(1); 16,243(2) Å
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i>	96,870(5); 94,901(5); 100,727(5)°
<i>V</i>	2457,7(3) Å ³
<i>Z</i>	1
Messbereich	4,98° ≤ 2θ ≤ 52,88°
Indexbereich	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15; -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15; -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Diffraktometer	Apex X8
<i>μ</i> (MoKα)	1,914 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe	40153
Symmetrieunabhängige Reflexe	9558
davon mit <i>I</i> ₀ > 2σ(<i>I</i>)	6343
Parameter	552
GooF	1,102
<i>R</i> _{int}	0,0497
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> ₀ > 2σ(<i>I</i>))	0,0493; 0,1146
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,0963; 0,1283
Extinktionskoeffizient	0,0006(2)
Restelektronendichte max.; min.	1,271 e ⁻ ·Å ⁻³ ; -1,100 e ⁻ ·Å ⁻³
A; B	0,056; 4,1630

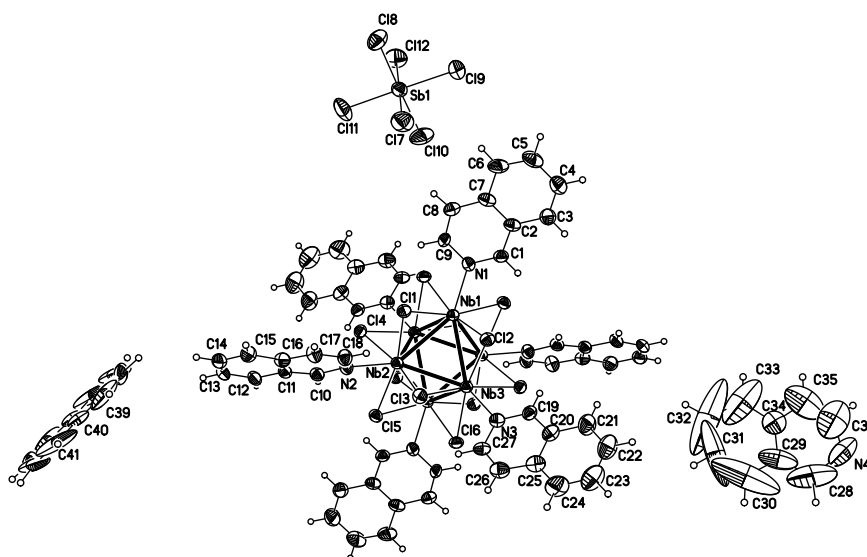


Abbildung 7.10: Struktur des Clusterkations $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_6]^{2+}$, eines $[\text{SbCl}_6]^-$ -Anions sowie zwei kokristallisierter Isochinolinmoleküle.

Tabelle 7.33: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Verbindung **10**.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Nb1	-0,0801(1)	0,9345(1)	0,0954(1)	0,024(1)	C27	0,2542(4)	1,3439(4)	0,1791(3)	0,035(1)
Nb2	0,1399(1)	0,9391(1)	0,0347(1)	0,024(1)	C28	-0,1135(1)	2,0592(1)	0,6170(1)	0,161(6)
Nb3	0,0649(1)	1,1406(1)	0,0807(1)	0,024(1)	C29	-0,0864(1)	1,9597(1)	0,6055(1)	0,105(4)
Sb1	-0,3590(1)	0,3299(1)	0,3310(1)	0,037(1)	C30	0,0141(1)	1,9374(1)	0,5864(1)	0,28(1)
Cl1	0,0706(1)	0,8508(1)	0,1524(1)	0,030(1)	C31	0,0192(1)	1,8306(1)	0,5765(1)	0,261(7)
Cl2	-0,0183(1)	1,0886(1)	0,2061(1)	0,030(1)	C32	-0,0581(1)	1,7374(1)	0,5726(1)	0,38(2)
Cl3	0,2394(1)	1,0910(1)	0,1371(1)	0,032(1)	C33	-0,1558(1)	1,7660(1)	0,5925(1)	0,207(9)
Cl4	0,0874(1)	0,7629(1)	-0,0526(1)	0,028(1)	C34	-0,1677(1)	1,8708(1)	0,6066(1)	0,064(2)
Cl5	0,2614(1)	1,0100(1)	-0,0678(1)	0,030(1)	C35	-0,2717(1)	1,8822(1)	0,6258(1)	0,148(6)
Cl6	0,1678(1)	1,2431(1)	-0,0177(1)	0,030(1)	C36	-0,289(2)	1,974(2)	0,6357(7)	0,151(6)
Cl7	-0,2114(2)	0,4544(2)	0,4151(1)	0,067(1)	C37	0,7991(8)	0,4489(8)	-0,015(2)	0,256(9)
Cl8	-0,3507(2)	0,2075(1)	0,4298(1)	0,060(1)	C38	0,8241(9)	0,4857(9)	0,060(2)	0,250(5)
Cl9	-0,4890(2)	0,4081(1)	0,4061(1)	0,061(1)	C39	0,928(2)	0,5224(7)	0,0921(7)	0,151(4)
Cl10	-0,3717(2)	0,4525(2)	0,2329(1)	0,068(1)	C40	1,0143(6)	0,5208(5)	0,0415(4)	0,053(2)
Cl11	-0,2284(1)	0,2543(2)	0,2553(1)	0,072(1)	C41	1,130(2)	0,5543(8)	0,0697(8)	0,164(5)
Cl12	-0,5044(1)	0,2045(2)	0,2494(1)	0,061(1)	H1A	-0,2414	0,9837	0,2390	0,038
N1	-0,1698(3)	0,8622(3)	0,2057(3)	0,031(1)	H3A	-0,3773	0,9963	0,3409	0,050
N2	0,2985(3)	0,8678(4)	0,0744(3)	0,031(1)	H4B	-0,4807	0,9198	0,4377	0,065
N3	0,1416(4)	1,3006(4)	0,1720(3)	0,032(1)	H5A	-0,4607	0,7475	0,4708	0,065
N4	-0,2274(9)	2,0625(6)	0,6373(5)	0,110(3)	H6A	-0,3406	0,6543	0,4077	0,059
N5A	0,7991(8)	0,4489(8)	-0,015(2)	0,256(9)	H8A	-0,1924	0,6506	0,3030	0,043
N5B	0,8241(9)	0,4857(9)	0,060(2)	0,250(5)	H9A	-0,1110	0,7242	0,1960	0,041
C1	-0,2350(4)	0,9136(4)	0,2504(3)	0,032(1)	H10A	0,3299	0,8206	-0,0394	0,036
C2	-0,2948(5)	0,8723(4)	0,3129(3)	0,035(1)	H12A	0,4615	0,7057	-0,0831	0,041
C3	-0,3697(5)	0,9271(5)	0,3538(4)	0,041(2)	H13A	0,5896	0,6021	-0,0439	0,051
C4	-0,4302(6)	0,8825(6)	0,4108(4)	0,055(2)	H14A	0,6346	0,5852	0,0958	0,051
C5	-0,4178(6)	0,7785(6)	0,4306(4)	0,054(2)	H15A	0,5558	0,6753	0,1999	0,050
C6	-0,3470(5)	0,7233(5)	0,3937(4)	0,049(2)	H17A	0,4301	0,8099	0,2406	0,044
C7	-0,2817(4)	0,7694(5)	0,3335(3)	0,035(1)	H18A	0,2990	0,9038	0,1988	0,042
C8	-0,2072(5)	0,7173(4)	0,2891(3)	0,036(1)	H19A	0,0001	1,3206	0,2137	0,038
C9	-0,1571(5)	0,7628(4)	0,2267(3)	0,034(1)	H21A	-0,0332	1,4718	0,3134	0,066
C10	0,3500(4)	0,8170(4)	0,0179(3)	0,030(1)	H22A	0,0405	1,6366	0,3948	0,086

7.2. Details zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen

Fortsetzung

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
C11	0,4320(4)	0,7588(4)	0,0382(3)	0,031(1)	H23A	0,2304	1,7132	0,4028	0,089
C12	0,4805(4)	0,7012(4)	-0,0258(4)	0,034(1)	H24A	0,3534	1,6256	0,3347	0,079
C13	0,5556(4)	0,6393(5)	-0,0021(4)	0,042(2)	H26A	0,3784	1,4638	0,2327	0,052
C14	0,5834(5)	0,6295(5)	0,0817(4)	0,043(2)	H27A	0,3013	1,3075	0,1476	0,042
C15	0,5370(5)	0,6835(5)	0,1433(4)	0,042(2)	H28A	-0,0615	2,1229	0,6121	0,193
C16	0,4621(4)	0,7508(4)	0,1244(3)	0,033(1)	H30A	0,0760	1,9922	0,5805	0,339
C17	0,4103(4)	0,8092(5)	0,1827(3)	0,037(2)	H31A	0,0926	1,8185	0,5710	0,313
C18	0,3321(5)	0,8650(4)	0,1574(3)	0,035(1)	H32A	-0,0463	1,6662	0,5588	0,456
C19	0,0776(5)	1,3513(4)	0,2177(3)	0,032(1)	H33A	-0,2179	1,7106	0,5968	0,248
C20	0,1179(5)	1,4483(5)	0,2721(3)	0,038(2)	H35A	-0,3279	1,8218	0,6312	0,177
C21	0,0442(6)	1,5024(5)	0,3168(4)	0,055(2)	H36A	-0,3638	1,9784	0,6437	0,182
C22	0,0882(7)	1,5995(6)	0,3646(5)	0,072(2)	H37A	0,7211	0,4207	-0,0324	0,308
C23	0,2028(7)	1,6451(6)	0,3698(5)	0,075(3)	H38A	0,7654	0,4882	0,0952	0,299
C24	0,2759(6)	1,5943(6)	0,3288(4)	0,066(2)	H39A	0,9440	0,5502	0,1503	0,181
C25	0,2346(5)	1,4954(5)	0,2781(4)	0,041(2)	H41A	1,1558	0,5794	0,1274	0,197
C26	0,3001(5)	1,4370(5)	0,2297(4)	0,044(2)					

Tabelle 7.34: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter der Verbindung **10**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Nb1	0,024(1)	0,024(1)	0,026(1)	0,008(1)	0,006(1)	0,006(1)
Nb2	0,024(1)	0,025(1)	0,024(1)	0,007(1)	0,004(1)	0,005(1)
Nb3	0,024(1)	0,024(1)	0,025(1)	0,007(1)	0,004(1)	0,004(1)
Sb1	0,037(1)	0,038(1)	0,036(1)	0,004(1)	0,009(1)	0,004(1)
Cl1	0,034(1)	0,032(1)	0,029(1)	0,012(1)	0,007(1)	0,009(1)
Cl2	0,035(1)	0,030(1)	0,024(1)	0,005(1)	0,005(1)	0,005(1)
Cl3	0,027(1)	0,034(1)	0,033(1)	0,003(1)	-0,003(1)	0,006(1)
Cl4	0,031(1)	0,026(1)	0,030(1)	0,005(1)	0,004(1)	0,008(1)
Cl5	0,027(1)	0,036(1)	0,033(1)	0,013(1)	0,008(1)	0,009(1)
Cl6	0,032(1)	0,026(1)	0,033(1)	0,008(1)	0,008(1)	0,001(1)
Cl7	0,062(1)	0,059(1)	0,071(1)	-0,004(1)	0,007(1)	-0,005(1)
Cl8	0,085(1)	0,048(1)	0,050(1)	0,012(1)	0,003(1)	0,021(1)
Cl9	0,061(1)	0,060(1)	0,070(1)	0,012(1)	0,028(1)	0,023(1)
Cl10	0,103(1)	0,052(1)	0,046(1)	0,018(1)	0,012(1)	0,001(1)
Cl11	0,048(1)	0,080(1)	0,082(1)	-0,020(1)	0,028(1)	0,009(1)
Cl12	0,048(1)	0,064(1)	0,060(1)	0,006(1)	-0,008(1)	-0,006(1)
N1	0,030(2)	0,033(2)	0,032(2)	0,004(2)	0,009(2)	0,009(2)
N2	0,029(2)	0,037(2)	0,030(2)	0,008(2)	0,002(2)	0,013(2)
N3	0,032(2)	0,032(2)	0,030(2)	0,004(2)	0,002(2)	0,003(2)
N4	0,213(9)	0,051(4)	0,062(5)	0,007(4)	0,009(5)	0,021(5)
N5A	0,045(5)	0,104(6)	0,64(3)	0,23(1)	-0,038(9)	-0,021(5)
N5B	0,226(7)	0,125(6)	0,53(2)	0,205(8)	0,316(8)	0,145(6)
C1	0,036(3)	0,028(3)	0,031(3)	0,009(2)	0,009(2)	0,003(2)
C2	0,037(3)	0,038(3)	0,030(3)	0,011(2)	0,010(2)	0,002(3)
C3	0,048(3)	0,037(3)	0,037(3)	0	0,012(3)	0,006(3)
C4	0,061(4)	0,059(4)	0,051(4)	0,011(3)	0,025(3)	0,019(3)
C5	0,059(4)	0,069(5)	0,035(3)	0,012(3)	0,022(3)	0,005(4)
C6	0,060(4)	0,048(4)	0,039(3)	0,020(3)	0,015(3)	0
C7	0,034(3)	0,041(3)	0,027(3)	0,005(2)	0,006(2)	-0,003(3)
C8	0,041(3)	0,030(3)	0,038(3)	0,010(2)	0,006(3)	0,003(2)
C9	0,041(3)	0,028(3)	0,041(3)	0,015(2)	0,014(3)	0,017(2)
C10	0,029(3)	0,035(3)	0,029(3)	0,011(2)	0,005(2)	0,007(2)
C11	0,024(3)	0,033(3)	0,037(3)	0,012(2)	0,006(2)	0,007(2)
C12	0,026(3)	0,041(3)	0,037(3)	0,010(2)	0,009(2)	0,009(2)
C13	0,029(3)	0,038(3)	0,064(4)	0,09(3)	0,021(3)	0,008(3)
C14	0,032(3)	0,043(3)	0,060(4)	0,023(3)	0,012(3)	0,013(3)
C15	0,039(3)	0,042(3)	0,050(4)	0,018(3)	0,006(3)	0,013(3)

Fortsetzung

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C16	0,029(3)	0,037(3)	0,034(3)	0,012(2)	-0,002(2)	0,004(2)
C17	0,035(3)	0,048(3)	0,028(3)	0,005(2)	-0,001(2)	0,013(3)
C18	0,036(3)	0,039(3)	0,033(3)	0,007(2)	0,004(2)	0,013(3)
C19	0,042(3)	0,027(3)	0,028(3)	0,005(2)	0,008(2)	0,008(2)
C20	0,044(3)	0,033(3)	0,033(3)	0,002(2)	-0,004(3)	0,005(3)
C21	0,065(4)	0,050(4)	0,048(4)	-0,010(3)	0,008(3)	0,013(3)
C22	0,092(6)	0,056(5)	0,061(5)	-0,018(4)	0,006(4)	0,017(4)
C23	0,099(6)	0,056(5)	0,055(5)	-0,020(4)	-0,016(4)	0,008(5)
C24	0,061(4)	0,059(5)	0,061(5)	-0,012(4)	-0,011(4)	-0,009(4)
C25	0,042(3)	0,043(3)	0,036(3)	0,008(3)	-0,004(3)	0,001(3)
C26	0,035(3)	0,046(4)	0,045(4)	0,008(3)	-0,006(3)	-0,001(3)
C27	0,032(3)	0,031(3)	0,038(3)	0,004(2)	0,002(3)	-0,004(2)
C28	0,23(2)	0,155(9)	0,065(6)	0,089(6)	-0,034(7)	-0,071(9)
C29	0,087(6)	0,162(9)	0,055(5)	0,067(5)	-0,004(4)	-0,029(6)
C30	0,110(9)	0,63(3)	0,068(6)	0,18(1)	-0,043(6)	-0,10(2)
C31	0,28(1)	0,58(2)	0,038(6)	0,068(9)	0,052(7)	0,35(2)
C32	0,92(3)	0,26(2)	0,047(7)	-0,008(7)	-0,06(2)	0,42(2)
C33	0,49(3)	0,100(8)	0,035(5)	0,017(5)	-0,01(1)	0,09(2)
C34	0,077(5)	0,077(5)	0,037(4)	0,015(3)	-0,002(4)	0,016(4)
C35	0,117(9)	0,26(2)	0,060(7)	0,045(9)	0,004(6)	0,02(2)
C36	0,25(2)	0,14(2)	0,075(8)	0,022(8)	-0,001(9)	0,07(2)
C37	0,045(5)	0,104(6)	0,64(3)	0,23(1)	-0,038(9)	-0,021(5)
C38	0,226(7)	0,125(6)	0,53(2)	0,205(8)	0,316(8)	0,145(6)
C39	0,31(2)	0,067(5)	0,138(7)	0,069(4)	0,151(8)	0,110(7)
C40	0,083(5)	0,017(3)	0,058(4)	0,010(3)	0,003(4)	0,003(3)
C41	0,19(2)	0,049(5)	0,21(2)	0,071(6)	-0,137(9)	-0,045(7)

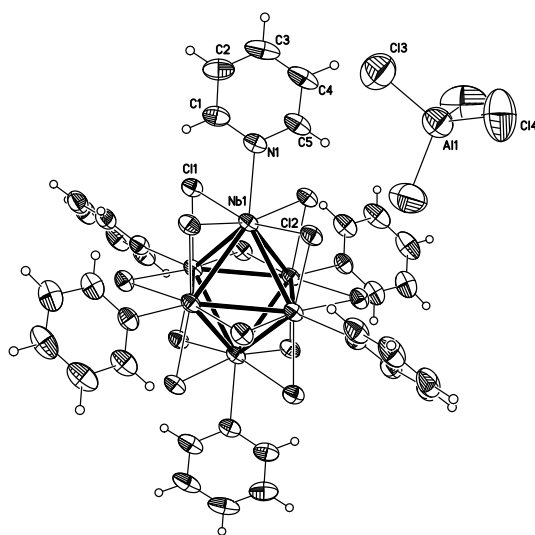
7.2.15 [Nb₆Cl₁₂(C₅H₅N)₆][AlCl₄]₂ (11)Abbildung 7.11: Struktur des Clusterkations [Nb₆Cl₁₂(C₅H₅N)₆]²⁺ und eines [AlCl₄]⁻-Anions.

Tabelle 7.35: Kristallographische Daten der Verbindung **11** und Messparameter.

Summenformel	$C_{30}H_{30}Al_2Cl_{20}N_6Nb_6$
Molmasse	$1795,02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Kristallgröße	$0,07 \cdot 0,06 \cdot 0,06 \text{ mm}^3$
d_c	$2,119 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Temperatur	173(2) K
Kristallsystem	hexagonal (rhomboederzentriert)
Raumgruppe	R-3 (Nr. 148)
Gitterparameter	
$a; c$	14,9477(3); 21,8078(6) Å
V	$4219,8(2) \text{ Å}^3$
Z	3
Messbereich	$4,88^\circ \leq 2\theta \leq 59,22^\circ$
Indexbereich	$-20 \leq h \leq 19; -20 \leq k \leq 20; -30 \leq l \leq 30$
Diffraktometer	Apex X8
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	$2,195 \text{ mm}^{-1}$
Gemessene Reflexe	27003
Symmetrieunabhängige Reflexe	2646
davon mit $I_0 > 2\sigma(I)$	2191
Parameter	97
Goof	1,057
R_{int}	0,0345
$R_1; wR_2 (I_0 > 2\sigma(I))$	0,0332; 0,0902
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,0462; 0,0966
Restelektronendichte max.; min.	$0,701 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}; -1,21 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$
A; B	0,053; 14,5782

Tabelle 7.36: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Verbindung **11**.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Nb1	0,3197(1)	0,7721(1)	0,1117(1)	0,028(1)	C3	0,2646(3)	1,0180(3)	-0,0273(2)	0,057(1)
Cl1	0,4591(1)	0,8084(1)	0,0389(1)	0,034(1)	C4	0,2628(3)	1,0258(3)	0,0357(2)	0,054(1)
Cl2	0,1765(1)	0,7737(1)	0,1668(1)	0,034(1)	C5	0,2839(3)	0,9623(3)	0,0718(2)	0,045(1)
Cl3	0	1	0,0709(1)	0,094(1)	H1A	0,3237	0,8378	-0,0310	0,051
Cl4	-0,1251(2)	1,0177(2)	0,1989(1)	0,114(1)	H2A	0,2954	0,9450	-0,0950	0,061
Al1	0	1	0,1673(1)	0,065(1)	H3A	0,2485	1,0593	-0,0530	0,068
N1	0,3048(2)	0,8923(2)	0,0481(1)	0,035(1)	H4A	0,2472	1,0741	0,0540	0,065
C1	0,3083(3)	0,8866(3)	-0,0134(2)	0,042(1)	H5A	0,2836	0,9688	0,1151	0,054
C2	0,2902(3)	0,9494(3)	-0,0518(2)	0,051(1)					

Tabelle 7.37: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter der Verbindung **11**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Nb1	0,023(1)	0,022(1)	0,039(1)	0,001(1)	0	0,012(1)
Cl1	0,028(1)	0,030(1)	0,043(1)	0,005(1)	0,004(1)	0,015(1)
Cl2	0,029(1)	0,030(1)	0,048(1)	0,002(1)	0,002(1)	0,019(1)
Cl3	0,103(1)	0,103(1)	0,077(2)	0	0	0,051(1)
Cl4	0,088(1)	0,151(2)	0,126(2)	-0,048(1)	-0,009(1)	0,076(1)
Al1	0,060(1)	0,060(1)	0,076(2)	0	0	0,030(1)
N1	0,029(1)	0,028(1)	0,046(2)	0,004(1)	-0,002(1)	0,014(1)
C1	0,033(2)	0,034(2)	0,056(2)	0,010(2)	-0,001(2)	0,013(2)
C2	0,036(2)	0,045(2)	0,062(2)	0,018(2)	0	0,013(2)
C3	0,041(2)	0,039(2)	0,089(3)	0,028(2)	0,003(2)	0,019(2)
C4	0,044(2)	0,028(2)	0,092(3)	0,012(2)	0,005(2)	0,019(2)
C5	0,038(2)	0,026(2)	0,070(2)	0,005(2)	0	0,015(2)

7.2.16 $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{Cl}_2] \cdot 6 \text{CH}_3\text{OH}$ (12)

Verbindung **12** wurde bereits 2006 im Arbeitskreis Köckerling^[71] synthetisiert und charakterisiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden spektroskopische und thermoanalytische Untersuchungen ergänzt. Details zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden im Cambridge Crystallographic Data Centre unter der Nummer CCDC 600970 hinterlegt (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

7.2.17 $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6] \cdot 0,94 \text{CH}_3\text{OH}$ (13)Tabelle 7.38: Kristallographische Daten der Verbindung **13** und Messparameter.

Summenformel	$\text{C}_{102,94}\text{H}_{83,76}\text{Cl}_{12}\text{N}_6\text{Nb}_6\text{O}_{0,94}\text{P}_4\text{S}_6$
Molmasse	$2718,94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Kristallgröße	$0,21 \cdot 0,19 \cdot 0,17 \text{ mm}^3$
d_c	$1,639 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Temperatur	173(2) K
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterparameter	
$a; b; c$	14,6239(3); 14,6237(5); 15,9831(3) Å
α, β, γ	113,482(1); 114,684(1); 92,585(1)°
V	$2755,3(2) \text{ Å}^3$
Z	1
Messbereich	$4,94^\circ \leq 2\theta \leq 70,20^\circ$
Indexbereich	$-23 \leq h \leq 23; -21 \leq k \leq 23; -25 \leq l \leq 25$
Diffraktometer	Apex X8
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	$1,115 \text{ mm}^{-1}$
Gemessene Reflexe	106384
Symmetrieunabhängige Reflexe	24143
davon mit $I_0 > 2\sigma(I)$	18584
Parameter	633
GooF	1,025
R_{int}	0,0429
$R_1; wR_2 (I_0 > 2\sigma(I))$	0,0342; 0,0677
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,0556; 0,0731
Restelektronendichte max.; min.	$1,158 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}; -1,338 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$
A; B	0,0296; 0,7551

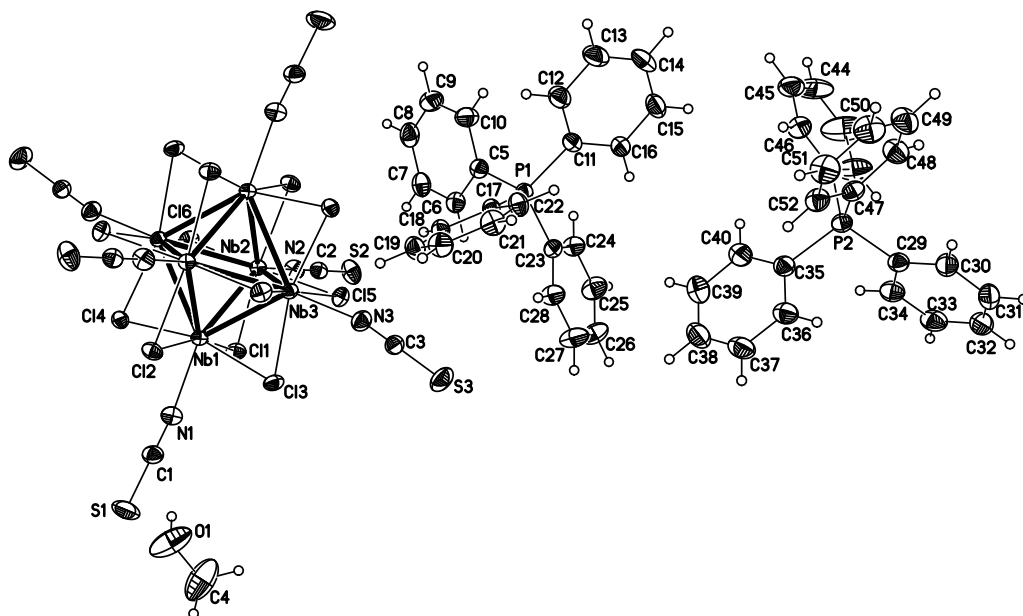


Abbildung 7.12: Struktur des Clusteranions $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{4-}$, zwei Ph_4P^+ -Kationen sowie eines kokristallisierten CH_3OH Moleküls.

Tabelle 7.39: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Verbindung 13.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Nb1	0,5378(1)	0,3593(1)	0,4694(1)	0,017(1)	C42	0,1933(2)	1,0034(2)	1,4639(2)	0,051(1)
Nb2	0,6431(1)	0,5716(1)	0,6343(1)	0,017(1)	C43	0,2503(2)	1,0992(2)	1,4916(3)	0,076(1)
Nb3	0,4341(1)	0,4751(1)	0,5842(1)	0,018(1)	C44	0,2235(2)	1,1371(2)	1,4210(3)	0,062(1)
Cl1	0,7122(1)	0,4182(1)	0,6208(1)	0,024(1)	C45	0,1420(2)	1,0830(2)	1,3238(2)	0,045(1)
Cl2	0,3753(1)	0,2501(1)	0,3081(1)	0,024(1)	C46	0,0852(2)	0,9871(2)	1,2943(2)	0,039(1)
Cl3	0,4713(1)	0,3074(1)	0,5667(1)	0,025(1)	C47	-0,0972(1)	0,8246(1)	1,2512(1)	0,026(1)
Cl4	0,6237(1)	0,3650(1)	0,3671(1)	0,024(1)	C48	-0,1349(2)	0,9037(2)	1,3008(2)	0,037(1)
Cl5	0,5901(1)	0,5569(1)	0,7573(1)	0,025(1)	C49	-0,2340(2)	0,9116(2)	1,2459(2)	0,043(1)
Cl6	0,7463(1)	0,6111(1)	0,5582(1)	0,024(1)	C50	-0,2947(2)	0,8431(2)	1,1423(2)	0,044(1)
S1	0,5624(1)	-0,0030(1)	0,3364(1)	0,058(1)	C51	-0,2570(2)	0,7661(2)	1,0925(2)	0,043(1)
S2	0,9624(1)	0,7513(1)	0,9789(1)	0,037(1)	C52	-0,1580(2)	0,7563(1)	1,1466(1)	0,032(1)
S3	0,2751(1)	0,3644(1)	0,7599(1)	0,042(1)	O1	0,3510(3)	-0,0845(3)	0,3153(4)	0,075(2)
N1	0,5745(1)	0,2067(1)	0,4313(1)	0,028(1)	C4	0,3899(5)	-0,1211(6)	0,3849(5)	0,083(2)
N2	0,7939(1)	0,6496(1)	0,7793(1)	0,028(1)	H1	0,3913	-0,0278	0,3377	0,113
N3	0,3628(1)	0,4454(1)	0,6717(1)	0,029(1)	H4A	0,4649	-0,1123	0,4095	0,124
P1	0,2749(1)	0,7611(1)	0,9227(1)	0,021(1)	H4B	0,3557	-0,1944	0,3520	0,124
P2	0,0347(1)	0,8227(1)	1,3224(1)	0,024(1)	H4C	0,3775	-0,0831	0,4437	0,124
C1	0,5687(1)	0,1196(1)	0,3916(1)	0,029(1)	H6A	0,4605	0,7104	0,9175	0,033
C2	0,8631(1)	0,6922(1)	0,8625(1)	0,023(1)	H7A	0,5841	0,7757	0,8847	0,039
C3	0,3259(1)	0,4117(1)	0,7081(1)	0,025(1)	H8A	0,5692	0,9146	0,8476	0,043
C5	0,3725(1)	0,8132(1)	0,9014(1)	0,024(1)	H9A	0,4306	0,9890	0,8420	0,049
C6	0,4546(1)	0,7674(1)	0,9030(1)	0,028(1)	H10A	0,3086	0,9280	0,8782	0,042
C7	0,5277(1)	0,8062(2)	0,8830(1)	0,032(1)	H12A	0,1345	0,8766	0,8509	0,043
C8	0,5189(2)	0,8885(2)	0,8609(2)	0,036(1)	H13A	0,0836	1,0208	0,9327	0,051
C9	0,4370(2)	0,9330(2)	0,8582(2)	0,041(1)	H14A	0,1409	1,0929	1,1099	0,050
C10	0,3642(2)	0,8964(1)	0,8791(2)	0,035(1)	H15A	0,2460	1,0189	1,2067	0,044
C11	0,2246(1)	0,8635(1)	0,9822(1)	0,025(1)	H16A	0,2990	0,8753	1,1275	0,034
C12	0,1584(2)	0,9060(2)	0,9235(2)	0,036(1)	H18A	0,2623	0,6120	0,7338	0,030
C13	0,1279(2)	0,9914(2)	0,9722(2)	0,043(1)	H19A	0,1303	0,4753	0,5828	0,039
C14	0,1612(2)	1,0338(2)	1,0771(2)	0,041(1)	H20A	-0,0385	0,4473	0,5607	0,041

7. Anhang

Fortsetzung

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
C15	0,2242(2)	0,9903(2)	1,1346(2)	0,037(1)	H21A	-0,0766	0,5545	0,6887	0,040
C16	0,2560(1)	0,9051(1)	1,0877(1)	0,029(1)	H22A	0,0548	0,6907	0,8417	0,034
C17	0,1711(1)	0,6645(1)	0,8018(1)	0,022(1)	H24A	0,4555	0,8294	1,1191	0,036
C18	0,1937(1)	0,6003(1)	0,7248(1)	0,025(1)	H25A	0,5356	0,7541	1,2261	0,048
C19	0,1154(2)	0,5194(1)	0,6354(1)	0,033(1)	H26A	0,4645	0,5833	1,1755	0,052
C20	0,0151(2)	0,5027(2)	0,6223(2)	0,034(1)	H27A	0,3143	0,4871	1,0184	0,054
C21	-0,0076(1)	0,5664(2)	0,6985(2)	0,033(1)	H28A	0,2313	0,5614	0,9109	0,040
C22	0,0700(1)	0,6474(1)	0,7891(1)	0,028(1)	H30A	-0,0898	0,8025	1,4193	0,040
C23	0,3349(1)	0,7029(1)	1,0050(1)	0,024(1)	H31A	-0,0567	0,7722	1,5615	0,052
C24	0,4263(1)	0,7599(1)	1,0988(1)	0,030(1)	H32A	0,1074	0,7573	1,6593	0,053
C25	0,4740(2)	0,7152(2)	1,1621(2)	0,040(1)	H33A	0,2382	0,7679	1,6143	0,048
C26	0,4318(2)	0,6139(2)	1,1320(2)	0,044(1)	H34A	0,2049	0,7910	1,4687	0,040
C27	0,3423(2)	0,5569(2)	1,0388(2)	0,045(1)	H36A	-0,0286	0,6042	1,2234	0,042
C28	0,2930(2)	0,6008(1)	0,9747(2)	0,033(1)	H37A	0,0193	0,4718	1,1212	0,051
C29	0,0547(1)	0,8017(1)	1,4317(1)	0,026(1)	H38A	0,1485	0,5104	1,0835	0,059
C30	-0,0234(2)	0,7951(2)	1,4585(2)	0,034(1)	H39A	0,2295	0,6810	1,1445	0,063
C31	-0,0035(2)	0,7777(2)	1,5431(2)	0,043(1)	H40A	0,1799	0,8152	1,2430	0,049
C32	0,0940(2)	0,7681(2)	1,6009(2)	0,044(1)	H42A	0,2106	0,9771	1,5128	0,061
C33	0,1716(2)	0,7741(2)	1,5741(2)	0,040(1)	H43A	0,3075	1,1381	1,5592	0,092
C34	0,1524(2)	0,7892(1)	1,4886(2)	0,033(1)	H44A	0,2627	1,2024	1,4403	0,074
C35	0,0712(1)	0,7228(1)	1,2426(1)	0,029(1)	H45A	0,1240	1,1109	1,2762	0,055
C36	0,0232(2)	0,6200(1)	1,2068(2)	0,035(1)	H46A	0,0285	0,9487	1,2263	0,046
C37	0,0523(2)	0,5417(2)	1,1468(2)	0,042(1)	H48A	-0,0926	0,9517	1,3717	0,044
C38	0,1286(2)	0,5646(2)	1,1241(2)	0,049(1)	H49A	-0,2602	0,9644	1,2796	0,051
C39	0,1765(2)	0,6658(2)	1,1601(2)	0,052(1)	H50A	-0,3626	0,8489	1,1051	0,053
C40	0,1475(2)	0,7455(2)	1,2190(2)	0,041(1)	H51A	-0,2990	0,7197	1,0210	0,051
C41	0,1115(1)	0,9470(1)	1,3650(2)	0,029(1)	H52A	-0,1322	0,7034	1,1123	0,038

Tabelle 7.40: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter der Verbindung 13.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Nb1	0,016(1)	0,016(1)	0,020(1)	0,009(1)	0,008(1)	0,004(1)
Nb2	0,014(1)	0,017(1)	0,019(1)	0,008(1)	0,006(1)	0,003(1)
Nb3	0,016(1)	0,019(1)	0,021(1)	0,011(1)	0,010(1)	0,005(1)
Cl1	0,019(1)	0,023(1)	0,026(1)	0,013(1)	0,007(1)	0,008(1)
Cl2	0,021(1)	0,017(1)	0,025(1)	0,006(1)	0,007(1)	0,002(1)
Cl3	0,027(1)	0,022(1)	0,034(1)	0,018(1)	0,017(1)	0,008(1)
Cl4	0,026(1)	0,024(1)	0,028(1)	0,013(1)	0,017(1)	0,011(1)
Cl5	0,025(1)	0,029(1)	0,020(1)	0,013(1)	0,009(1)	0,006(1)
Cl6	0,016(1)	0,026(1)	0,030(1)	0,015(1)	0,010(1)	0,003(1)
S1	0,089(1)	0,024(1)	0,044(1)	0,011(1)	0,021(1)	0,022(1)
S2	0,029(1)	0,043(1)	0,021(1)	0,004(1)	0,005(1)	0,007(1)
S3	0,049(1)	0,050(1)	0,054(1)	0,035(1)	0,035(1)	0,014(1)
N1	0,027(1)	0,024(1)	0,032(1)	0,013(1)	0,014(1)	0,007(1)
N2	0,022(1)	0,029(1)	0,027(1)	0,011(1)	0,008(1)	0,005(1)
N3	0,029(1)	0,034(1)	0,034(1)	0,020(1)	0,018(1)	0,011(1)
P1	0,021(1)	0,021(1)	0,020(1)	0,009(1)	0,010(1)	0,007(1)
P2	0,023(1)	0,022(1)	0,025(1)	0,011(1)	0,009(1)	0,004(1)
C1	0,029(1)	0,026(1)	0,030(1)	0,015(1)	0,012(1)	0,011(1)
C2	0,020(1)	0,024(1)	0,026(1)	0,012(1)	0,012(1)	0,007(1)
C3	0,025(1)	0,028(1)	0,028(1)	0,015(1)	0,015(1)	0,010(1)
C5	0,024(1)	0,024(1)	0,023(1)	0,010(1)	0,010(1)	0,004(1)
C6	0,027(1)	0,031(1)	0,027(1)	0,014(1)	0,014(1)	0,008(1)
C7	0,027(1)	0,039(1)	0,030(1)	0,012(1)	0,016(1)	0,008(1)
C8	0,038(1)	0,033(1)	0,034(1)	0,010(1)	0,022(1)	0
C9	0,052(1)	0,033(1)	0,053(1)	0,026(1)	0,033(1)	0,011(1)
C10	0,037(1)	0,032(1)	0,047(1)	0,023(1)	0,023(1)	0,013(1)

7.2. Details zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen

Fortsetzung

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C11	0,026(1)	0,023(1)	0,027(1)	0,010(1)	0,014(1)	0,008(1)
C12	0,040(1)	0,037(1)	0,031(1)	0,015(1)	0,017(1)	0,019(1)
C13	0,048(1)	0,040(1)	0,046(1)	0,023(1)	0,023(1)	0,027(1)
C14	0,047(1)	0,028(1)	0,049(1)	0,010(1)	0,029(1)	0,018(1)
C15	0,045(1)	0,030(1)	0,033(1)	0,007(1)	0,024(1)	0,010(1)
C16	0,034(1)	0,025(1)	0,029(1)	0,011(1)	0,018(1)	0,008(1)
C17	0,022(1)	0,023(1)	0,020(1)	0,010(1)	0,010(1)	0,007(1)
C18	0,026(1)	0,028(1)	0,024(1)	0,012(1)	0,014(1)	0,009(1)
C19	0,038(1)	0,031(1)	0,024(1)	0,008(1)	0,014(1)	0,010(1)
C20	0,030(1)	0,031(1)	0,026(1)	0,009(1)	0,005(1)	0,002(1)
C21	0,022(1)	0,038(1)	0,033(1)	0,015(1)	0,009(1)	0,006(1)
C22	0,024(1)	0,033(1)	0,027(1)	0,011(1)	0,014(1)	0,008(1)
C23	0,025(1)	0,025(1)	0,022(1)	0,012(1)	0,011(1)	0,008(1)
C24	0,029(1)	0,027(1)	0,029(1)	0,013(1)	0,009(1)	0,005(1)
C25	0,036(1)	0,044(1)	0,032(1)	0,022(1)	0,006(1)	0,008(1)
C26	0,045(1)	0,051(1)	0,044(1)	0,036(1)	0,014(1)	0,016(1)
C27	0,050(1)	0,035(1)	0,049(1)	0,028(1)	0,016(1)	0,008(1)
C28	0,034(1)	0,029(1)	0,032(1)	0,016(1)	0,011(1)	0,005(1)
C29	0,029(1)	0,024(1)	0,024(1)	0,012(1)	0,010(1)	0,007(1)
C30	0,034(1)	0,040(1)	0,034(1)	0,021(1)	0,018(1)	0,016(1)
C31	0,057(1)	0,051(1)	0,041(1)	0,026(1)	0,033(1)	0,027(1)
C32	0,069(1)	0,043(1)	0,029(1)	0,021(1)	0,024(1)	0,028(1)
C33	0,043(1)	0,037(1)	0,034(1)	0,019(1)	0,011(1)	0,019(1)
C34	0,030(1)	0,033(1)	0,035(1)	0,017(1)	0,011(1)	0,011(1)
C35	0,031(1)	0,028(1)	0,026(1)	0,013(1)	0,012(1)	0,009(1)
C36	0,039(1)	0,028(1)	0,034(1)	0,013(1)	0,014(1)	0,009(1)
C37	0,055(1)	0,028(1)	0,032(1)	0,010(1)	0,014(1)	0,015(1)
C38	0,069(2)	0,047(1)	0,036(1)	0,018(1)	0,028(1)	0,032(1)
C39	0,067(1)	0,054(1)	0,059(1)	0,028(1)	0,046(1)	0,028(1)
C40	0,049(1)	0,036(1)	0,050(1)	0,021(1)	0,032(1)	0,015(1)
C41	0,026(1)	0,025(1)	0,037(1)	0,014(1)	0,016(1)	0,006(1)
C42	0,040(1)	0,032(1)	0,054(1)	0,022(1)	-0,001(1)	-0,002(1)
C43	0,047(1)	0,039(1)	0,091(2)	0,033(1)	-0,012(1)	-0,014(1)
C44	0,039(1)	0,034(1)	0,107(2)	0,041(1)	0,023(1)	0,006(1)
C45	0,052(1)	0,037(1)	0,076(2)	0,036(1)	0,045(1)	0,020(1)
C46	0,048(1)	0,033(1)	0,045(1)	0,021(1)	0,028(1)	0,011(1)
C47	0,023(1)	0,029(1)	0,027(1)	0,016(1)	0,009(1)	0,006(1)
C48	0,034(1)	0,037(1)	0,032(1)	0,014(1)	0,012(1)	0,013(1)
C49	0,038(1)	0,051(1)	0,042(1)	0,023(1)	0,018(1)	0,024(1)
C50	0,029(1)	0,053(1)	0,045(1)	0,027(1)	0,009(1)	0,015(1)
C51	0,035(1)	0,047(1)	0,029(1)	0,015(1)	0,002(1)	0,007(1)
C52	0,031(1)	0,033(1)	0,028(1)	0,015(1)	0,010(1)	0,007(1)
O1	0,044(2)	0,096(3)	0,097(3)	0,078(3)	0,012(2)	0,007(2)
C4	0,052(3)	0,144(6)	0,068(4)	0,074(4)	0,018(3)	0,019(4)

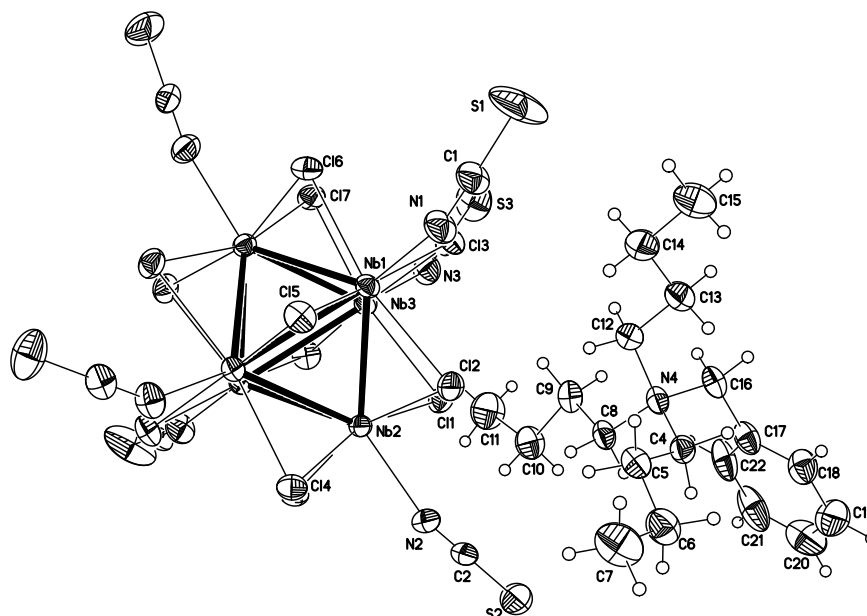
7.2.18 $({}^n\text{Bu}_3\text{BnN})_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ (14)

Abbildung 7.13: Struktur des Clusteranions $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{4-}$ sowie eines ${}^n\text{Bu}_3\text{BnN}^+$ -Kations.

Tabelle 7.41: Kristallographische Daten der Verbindung **14** und Messparameter.

Summenformel	$\text{C}_{82}\text{H}_{136}\text{Cl}_{12}\text{N}_{10}\text{Nb}_6\text{S}_6$
Molmasse	$2437,23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Kristallgröße	$0,21 \cdot 0,19 \cdot 0,08 \text{ mm}^3$
d_c	$1,523 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Temperatur	173(2) K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)
Gitterparameter	
$a; b; c$	18,4929(6); 22,2934(8); 25,8533(9) Å
β	$94,327(2)^\circ$
V	$10628,2(6) \text{ \AA}^3$
Z	4
Messbereich	$4,84^\circ \leq 2\theta \leq 59,18^\circ$
Indexbereich	$-25 \leq h \leq 25; -30 \leq k \leq 20; -35 \leq l \leq 30$
Diffraktometer	Apex X8
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	$1,089 \text{ mm}^{-1}$
Gemessene Reflexe	64294
Symmetrieunabhängige Reflexe	13603
davon mit $I_0 > 2\sigma(I)$	9246
Parameter	525
Goof	1,008
R_{int}	0,0466
$R_1; wR_2$ ($I_0 > 2\sigma(I)$)	0,0362; 0,0755
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,0693; 0,0843
Restelektronendichte max.; min.	$0,757 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}; -0,674 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$
A; B	0,0362; 5,8394

Tabelle 7.42: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Verbindung **14**.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Nb1	0,8979(1)	0,2309(1)	0,2113(1)	0,021(1)	H6B	0,9362	0,3881	-0,0550	0,055
Nb2	1,0324(1)	0,2963(1)	0,1996(1)	0,020(1)	H7A	0,9350	0,4672	0,0044	0,098
Nb3	1,0323(1)	0,1643(1)	0,2000(1)	0,022(1)	H7B	0,9715	0,4250	0,0492	0,098
Cl1	1,0770(1)	0,2293(1)	0,1328(1)	0,030(1)	H7C	0,8908	0,4115	0,0252	0,098
Cl2	0,9180(1)	0,3075(1)	0,1452(1)	0,030(1)	H8A	1,1357	0,2442	-0,0271	0,038
Cl3	0,9176(1)	0,1532(1)	0,1462(1)	0,030(1)	H8B	1,0952	0,2531	0,0246	0,038
Cl4	1	0,3858(1)	0,25	0,029(1)	H9A	1,1363	0,1374	-0,0106	0,044
Cl5	0,8419(1)	0,3092(1)	0,2625(1)	0,029(1)	H9B	1,1062	0,1519	0,0448	0,044
Cl6	0,8406(1)	0,1554(1)	0,2650(1)	0,030(1)	H10A	1,2429	0,1924	0,0103	0,052
Cl7	1	0,0751(1)	0,25	0,030(1)	H10B	1,2113	0,2194	0,0613	0,052
S1	0,6545(1)	0,1836(1)	0,1343(1)	0,082(1)	H11A	1,2968	0,1456	0,0839	0,093
S2	1,1553(1)	0,3849(1)	0,0604(1)	0,052(1)	H11B	1,2507	0,0975	0,0493	0,093
S3	1,0915(1)	-0,0201(1)	0,1062(1)	0,066(1)	H11C	1,2190	0,1246	0,1003	0,093
N1	0,7883(1)	0,2288(1)	0,1713(1)	0,037(1)	H12A	0,9716	0,2100	0,0295	0,042
N2	1,0710(1)	0,3619(1)	0,1430(1)	0,033(1)	H12B	0,9916	0,1475	0,0040	0,042
N3	1,0661(1)	0,0918(1)	0,1480(1)	0,036(1)	H13A	0,8843	0,2223	-0,0483	0,048
N4	1,0280(1)	0,2205(1)	-0,0359(1)	0,028(1)	H13B	0,8947	0,1515	-0,0559	0,048
N5	0,7541(1)	-0,0085(1)	0,2108(1)	0,037(1)	H14A	0,8443	0,2049	0,0359	0,058
C1	0,7328(2)	0,2107(1)	0,1554(1)	0,037(1)	H14B	0,8548	0,1342	0,0284	0,058
C2	1,1061(2)	0,3714(1)	0,1085(1)	0,031(1)	H15A	0,7305	0,1599	0,0102	0,100
C3	1,0765(2)	0,0454(1)	0,1305(1)	0,035(1)	H15B	0,7624	0,1348	-0,0415	0,100
C4	1,0035(2)	0,2841(1)	-0,0491(1)	0,030(1)	H15C	0,7520	0,2055	-0,0340	0,100
C5	0,9766(2)	0,3214(1)	-0,0055(1)	0,035(1)	H16A	1,0523	0,1446	-0,0773	0,043
C6	0,9687(2)	0,3863(1)	-0,0228(1)	0,046(1)	H16B	0,9855	0,1814	-0,1041	0,043
C7	0,9389(2)	0,4260(2)	0,0175(2)	0,066(1)	H18A	1,0058	0,2605	-0,1651	0,052
C8	1,1010(1)	0,2254(1)	-0,0047(1)	0,032(1)	H19A	1,0823	0,3040	-0,2226	0,070
C9	1,1349(2)	0,1680(1)	0,0171(1)	0,037(1)	H20A	1,2061	0,2815	-0,2148	0,082
C10	1,2128(2)	0,1831(2)	0,0394(1)	0,043(1)	H21A	1,2526	0,2156	-0,1508	0,079
C11	1,2479(2)	0,1334(2)	0,0709(2)	0,062(1)	H22A	1,1767	0,1722	-0,0941	0,061
C12	0,9737(2)	0,1886(1)	-0,0039(1)	0,035(1)	H23A	0,7183	0,0554	0,2596	0,053
C13	0,8968(2)	0,1843(2)	-0,0299(1)	0,040(1)	H23B	0,7954	0,0283	0,2793	0,053
C14	0,8422(2)	0,1722(2)	0,0100(1)	0,049(1)	H24A	0,6629	-0,0364	0,2854	0,057
C15	0,7647(2)	0,1677(2)	-0,0162(2)	0,067(1)	H24B	0,7409	-0,0579	0,3098	0,057
C16	1,0345(2)	0,1854(1)	-0,0862(1)	0,036(1)	H25A	0,6694	0,0483	0,3409	0,071
C17	1,0838(2)	0,2131(2)	-0,1230(1)	0,038(1)	H25B	0,7469	0,0263	0,3655	0,071
C18	1,0562(2)	0,2516(2)	-0,1619(1)	0,044(1)	H26A	0,6569	0,0007	0,4204	0,116
C19	1,1014(2)	0,2774(2)	-0,1963(2)	0,058(1)	H26B	0,6923	-0,0592	0,3993	0,116
C20	1,1747(2)	0,2639(2)	-0,1917(2)	0,069(1)	H26C	0,6148	-0,0370	0,3748	0,116
C21	1,2023(2)	0,2249(2)	-0,1536(2)	0,066(1)	H27A	0,6602	-0,0592	0,1996	0,051
C22	1,1574(2)	0,1994(2)	-0,1199(1)	0,051(1)	H27B	0,6849	-0,0312	0,1469	0,051
C23	0,7465(2)	0,0178(1)	0,2638(1)	0,044(1)	H28A	0,6103	0,0316	0,2237	0,075
C24	0,7102(2)	-0,0223(2)	0,3013(1)	0,047(1)	H28B	0,6452	0,0664	0,1776	0,075
C25	0,6992(2)	0,0124(2)	0,3500(1)	0,059(1)	H29A	0,5348	-0,0210	0,1618	0,085
C26	0,6626(2)	-0,0239(2)	0,3896(2)	0,077(1)	H29B	0,5678	0,0176	0,1169	0,085
C27	0,6792(2)	-0,0225(1)	0,1839(1)	0,042(1)	H30A	0,4565	0,0602	0,1383	0,126
C28	0,6230(2)	0,0280(2)	0,1873(2)	0,062(1)	H30B	0,5209	0,1068	0,1523	0,126
C29	0,5560(2)	0,0184(2)	0,1537(2)	0,071(1)	H30C	0,4881	0,0683	0,1973	0,126
C30	0,5004(2)	0,0679(2)	0,1611(2)	0,084(2)	H31A	0,8045	-0,0808	0,1792	0,049
C31	0,7964(2)	-0,0670(1)	0,2147(1)	0,041(1)	H31B	0,7663	-0,0976	0,2307	0,049
C32	0,8702(2)	-0,0639(2)	0,2463(2)	0,051(1)	H32A	0,9053	-0,0424	0,2258	0,062
C33	0,8996(2)	-0,1259(2)	0,2601(2)	0,061(1)	H32B	0,8650	-0,0408	0,2785	0,062
C34	0,8582(2)	-0,1589(2)	0,2992(2)	0,061(1)	H33A	0,8990	-0,1502	0,2281	0,073
C35	0,7937(2)	0,0385(1)	0,1797(1)	0,044(1)	H33B	0,9507	-0,1219	0,2740	0,073
C36	0,8077(2)	0,0215(1)	0,1252(1)	0,044(1)	H34A	0,8802	-0,1983	0,3060	0,091
C37	0,8749(2)	0,0004(2)	0,1140(2)	0,055(1)	H34B	0,8077	-0,1640	0,2855	0,091
C38	0,8887(3)	-0,0115(2)	0,0626(2)	0,070(1)	H34C	0,8596	-0,1358	0,3315	0,091

7. Anhang

Fortsetzung

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
C39	0,8342(3)	-0,0023(2)	0,0238(2)	0,075(1)	H35A	0,7648	0,0759	0,1784	0,053
C40	0,7682(3)	0,0191(2)	0,0352(2)	0,076(1)	H35B	0,8409	0,0475	0,1988	0,053
C41	0,7546(2)	0,0320(2)	0,0850(2)	0,056(1)	H37A	0,9116	-0,0061	0,1412	0,066
H4A	1,0446	0,3056	-0,0630	0,036	H38A	0,9349	-0,0257	0,0544	0,084
H4B	0,9642	0,2819	-0,0772	0,036	H39A	0,8428	-0,0109	-0,0112	0,089
H5A	1,0114	0,3187	0,0255	0,042	H40A	0,7313	0,0251	0,0081	0,092
H5B	0,9292	0,3059	0,0039	0,042	H41A	0,7089	0,0481	0,0924	0,067
H6A	1,0168	0,4017	-0,0310	0,055					

Tabelle 7.43: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter der Verbindung 14.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Nb1	0,018(1)	0,022(1)	0,023(1)	0,000	-0,002(1)	-0,002(1)
Nb2	0,020(1)	0,020(1)	0,021(1)	0,001(1)	0	-0,002(1)
Nb3	0,024(1)	0,019(1)	0,021(1)	-0,002(1)	0,003(1)	0
Cl1	0,037(1)	0,030(1)	0,024(1)	0	0,009(1)	-0,002(1)
Cl2	0,029(1)	0,032(1)	0,028(1)	0,008(1)	-0,007(1)	-0,001(1)
Cl3	0,034(1)	0,029(1)	0,027(1)	-0,006(1)	-0,003(1)	-0,006(1)
Cl4	0,034(1)	0,019(1)	0,033(1)	0	0,002(1)	0
Cl5	0,020(1)	0,031(1)	0,035(1)	-0,002(1)	0,001(1)	0,005(1)
Cl6	0,025(1)	0,029(1)	0,036(1)	0,001(1)	0,004(1)	-0,008(1)
Cl7	0,038(1)	0,019(1)	0,032(1)	0	0,005(1)	0
S1	0,044(1)	0,050(1)	0,142(1)	0,013(1)	-0,051(1)	-0,014(1)
S2	0,059(1)	0,061(1)	0,037(1)	-0,003(1)	0,016(1)	-0,022(1)
S3	0,0103(1)	0,040(1)	0,057(1)	-0,017(1)	0,014(1)	0,017(1)
N1	0,026(1)	0,043(2)	0,039(2)	0	-0,007(1)	-0,001(1)
N2	0,036(1)	0,030(1)	0,032(2)	0,006(1)	0	-0,010(1)
N3	0,044(1)	0,032(1)	0,031(2)	-0,005(1)	0,007(1)	0,003(1)
N4	0,027(1)	0,035(1)	0,023(2)	-0,003(1)	-0,003(1)	-0,001(1)
N5	0,043(2)	0,031(1)	0,038(2)	-0,002(1)	-0,002(1)	-0,014(1)
C1	0,032(2)	0,033(2)	0,044(2)	0,006(1)	-0,014(2)	0
C2	0,035(2)	0,025(1)	0,032(2)	0,002(1)	-0,005(1)	-0,010(1)
C3	0,045(2)	0,036(2)	0,024(2)	-0,001(1)	0,006(1)	0,005(1)
C4	0,028(1)	0,035(2)	0,027(2)	0,001(1)	-0,001(1)	-0,001(1)
C5	0,031(2)	0,039(2)	0,035(2)	-0,007(1)	0,001(1)	-0,001(1)
C6	0,047(2)	0,042(2)	0,048(2)	-0,006(2)	-0,004(2)	0,004(2)
C7	0,060(2)	0,054(2)	0,083(3)	-0,017(2)	0,006(2)	0,009(2)
C8	0,027(1)	0,042(2)	0,025(2)	-0,003(1)	-0,004(1)	-0,001(1)
C9	0,039(2)	0,043(2)	0,029(2)	-0,002(1)	-0,002(1)	0,005(1)
C10	0,034(2)	0,051(2)	0,045(2)	0	-0,004(2)	0,006(2)
C11	0,056(2)	0,062(3)	0,066(3)	0,012(2)	-0,014(2)	0,009(2)
C12	0,035(2)	0,036(2)	0,033(2)	0,001(1)	-0,001(1)	-0,007(1)
C13	0,035(2)	0,048(2)	0,038(2)	-0,001(2)	-0,002(1)	-0,010(1)
C14	0,039(2)	0,057(2)	0,049(2)	0,007(2)	-0,002(2)	-0,013(2)
C15	0,038(2)	0,087(3)	0,075(3)	0,005(2)	-0,002(2)	-0,023(2)
C16	0,037(2)	0,041(2)	0,028(2)	-0,011(1)	-0,005(1)	0,001(1)
C17	0,031(2)	0,053(2)	0,031(2)	-0,014(2)	0,002(1)	0
C18	0,040(2)	0,058(2)	0,034(2)	-0,006(2)	0,007(2)	0,001(2)
C19	0,067(2)	0,067(3)	0,042(3)	-0,002(2)	0,019(2)	-0,007(2)
C20	0,059(2)	0,093(3)	0,057(3)	-0,028(2)	0,033(2)	-0,032(2)
C21	0,037(2)	0,118(4)	0,043(3)	-0,038(3)	0,008(2)	-0,004(2)
C22	0,036(2)	0,084(3)	0,031(2)	-0,022(2)	-0,002(2)	0,009(2)
C23	0,053(2)	0,041(2)	0,040(2)	-0,007(2)	0,004(2)	-0,015(2)
C24	0,058(2)	0,045(2)	0,039(2)	-0,002(2)	0,004(2)	-0,014(2)
C25	0,056(2)	0,077(3)	0,044(3)	-0,008(2)	0,007(2)	-0,012(2)
C26	0,096(3)	0,083(3)	0,055(3)	0,010(2)	0,017(3)	-0,004(3)
C27	0,045(2)	0,039(2)	0,041(2)	0,002(2)	-0,008(2)	-0,015(1)

7.2. Details zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen

Fortsetzung

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C28	0,063(2)	0,041(2)	0,080(3)	0,006(2)	-0,014(2)	-0,004(2)
C29	0,055(2)	0,057(3)	0,101(4)	0,017(2)	0,010(2)	0
C30	0,060(3)	0,069(3)	0,126(4)	0,018(3)	0,032(3)	0,013(2)
C31	0,046(2)	0,033(2)	0,043(2)	0	-0,001(2)	-0,010(1)
C32	0,041(2)	0,057(2)	0,055(3)	0,005(2)	-0,004(2)	-0,014(2)
C33	0,039(2)	0,079(3)	0,063(3)	-0,002(2)	0,002(2)	0,001(2)
C34	0,052(2)	0,061(3)	0,066(3)	0,008(2)	-0,009(2)	0,001(2)
C35	0,058(2)	0,033(2)	0,041(2)	-0,002(1)	0,006(2)	-0,020(2)
C36	0,059(2)	0,035(2)	0,036(2)	-0,001(1)	0,001(2)	-0,021(2)
C37	0,073(3)	0,043(2)	0,049(3)	-0,002(2)	0,010(2)	-0,017(2)
C38	0,099(3)	0,046(2)	0,068(3)	-0,005(2)	0,029(3)	-0,013(2)
C39	0,130(4)	0,059(3)	0,036(3)	-0,003(2)	0,011(3)	-0,041(3)
C40	0,096(4)	0,075(3)	0,056(3)	0,012(2)	-0,004(3)	-0,037(3)
C41	0,072(3)	0,053(2)	0,042(3)	0,008(2)	0,002(2)	-0,022(2)

7.2.19 [Na₂([18]Krone-6)(CH₃OH)₃]₂[Nb₆Cl₁₂(NCS)₆] (15)

Tabelle 7.44: Kristallographische Daten der Verbindung 15 und Messparameter.

Summenformel	C ₃₆ H ₇₂ Cl ₁₂ N ₆ Na ₄ Nb ₆ O ₁₈ S ₆
Molmasse	2144,18 g·mol ⁻¹
Kristallgröße	0,37 · 0,34 · 0,31 mm ³
<i>d</i> _c	1,831 g·cm ⁻³
Temperatur	173(2) K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
Gitterparameter	
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i>	13,1993(2); 19,8213(3); 16,0343(2) Å
β	111,983(1)°
<i>V</i>	3890,0(1) Å ³
<i>Z</i>	2
Messbereich	5,24° ≤ 2θ ≤ 75,54°
Indexbereich	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 32; -34 ≤ <i>k</i> ≤ 34; -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Diffraktometer	Apex X8
μ(MoKα)	1,508 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe	95366
Symmetrieunabhängige Reflexe	20814
davon mit <i>I</i> ₀ > 2σ(<i>I</i>)	16002
Parameter	416
Goof	1,036
<i>R</i> _{int}	0,0320
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> ₀ > 2σ(<i>I</i>))	0,0320; 0,0627
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,0521; 0,0682
Restelektronendichte max.; min.	1,903 e ⁻ ·Å ⁻³ ; -1,892 e ⁻ ·Å ⁻³
<i>A</i> ; <i>B</i>	0,0259; 1,3944

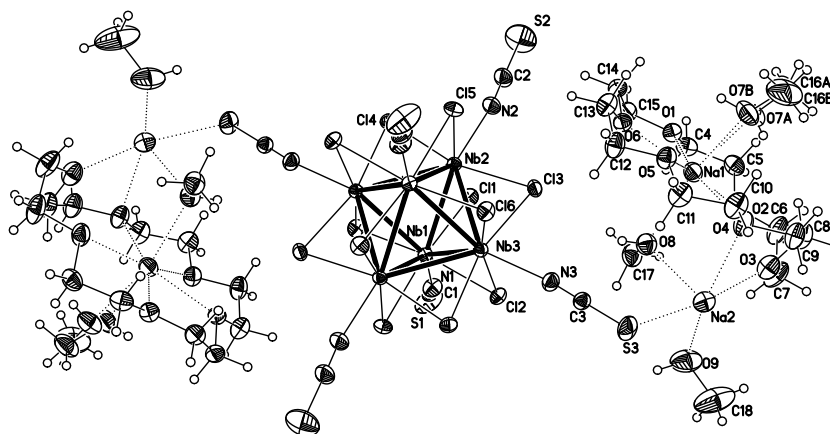


Abbildung 7.14: Struktur des Clusteranions $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]^{4-}$ sowie der beiden $[\text{Na}_2([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{CH}_3\text{OH})_3]^{2+}$ -Kationen.

Tabelle 7.45: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Verbindung 15.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Nb1	-0,8810(1)	0,9476(1)	-0,3987(1)	0,016(1)	C16B	-1,391(1)	1,2652(7)	-0,066(9)	0,054(3)
Nb2	-0,9608(1)	1,0866(1)	-0,4221(1)	0,016(1)	C17	-1,1130(2)	0,9961(1)	-0,472(1)	0,038(1)
Nb3	-1,1141(1)	0,9743(1)	-0,4447(1)	0,016(1)	C18	-1,2783(2)	0,8124(2)	-0,0567(3)	0,089(1)
Cl1	-0,8162(1)	1,0396(1)	-0,2874(1)	0,023(1)	H4A	-0,9732	1,2042	0,0217	0,038
Cl2	-0,9944(1)	0,9065(1)	-0,3170(1)	0,022(1)	H4B	-0,9767	1,1262	-0,0063	0,038
Cl3	-1,0864(1)	1,0710(1)	-0,3426(1)	0,023(1)	H5A	-1,0374	1,1421	0,1150	0,040
Cl4	-0,8201(1)	1,1321(1)	-0,4737(1)	0,023(1)	H5B	-1,1363	1,1874	0,0503	0,040
Cl5	-1,0960(1)	1,1634(1)	-0,5271(1)	0,024(1)	H6A	-1,2460	1,1000	0,0877	0,056
Cl6	-1,2736(1)	1,0332(1)	-0,5531(1)	0,023(1)	H6B	-1,1405	1,0537	0,1364	0,056
Na1	-1,2769(1)	1,1299(1)	-0,751(1)	0,031(1)	H7A	-1,2149	0,9673	0,0313	0,056
Na2	-1,3715(1)	0,9546(1)	-0,825(1)	0,034(1)	H7B	-1,2980	0,9857	0,0791	0,056
S1	-0,5453(1)	0,8616(1)	-0,614(1)	0,052(1)	H7C	-1,2909	1,1972	-0,0581	0,066
S2	-0,8099(1)	1,2863(1)	-0,2324(1)	0,082(1)	H7D	-1,3359	1,2373	-0,0886	0,070
S3	-1,4297(1)	0,9082(1)	-0,3652(1)	0,038(1)	H8A	-1,3851	1,1105	-0,0397	0,051
N1	-0,7493(1)	0,8939(1)	-0,2893(1)	0,029(1)	H8B	-1,4520	1,0591	-0,0021	0,051
N2	-0,9174(1)	1,1789(1)	-0,3397(1)	0,029(1)	H8C	-1,2293	1,0185	-0,2565	0,053
N3	-1,2393(1)	0,9483(1)	-0,3880(1)	0,026(1)	H9A	-1,5575	1,0238	-0,0486	0,048
O1	-1,0946(1)	1,1818(1)	-0,0934(1)	0,028(1)	H9B	-1,5650	1,1045	-0,0449	0,048
O2	-1,1501(1)	1,0897(1)	0,0177(1)	0,035(1)	H9C	-1,2402	0,8432	-0,0523	0,092
O3	-1,3491(1)	1,0140(1)	-0,0488(1)	0,039(1)	H10A	-1,5766	1,1407	-0,2829	0,045
O4	-1,4703(1)	1,0717(1)	-0,2086(1)	0,034(1)	H10B	-1,6148	1,0643	-0,3108	0,045
O5	-1,4123(1)	1,1433(1)	-0,3321(1)	0,031(1)	H11A	-1,4769	1,0522	-0,3708	0,042
O6	-1,2017(1)	1,1830(1)	-0,2739(1)	0,026(1)	H11B	-1,5572	1,1132	-0,4198	0,042
O7A	-1,3149(2)	1,2227(1)	-0,040(2)	0,044(1)	H12A	-1,4153	1,1622	-0,4551	0,043
O7B	-1,3832(3)	1,2224(2)	-0,691(2)	0,047(1)	H12B	-1,3278	1,1056	-0,4016	0,043
O8	-1,2205(1)	1,0183(1)	-0,2012(1)	0,035(1)	H13A	-1,2339	1,2070	-0,4021	0,041
O9	-1,2613(1)	0,8622(1)	-0,140(1)	0,061(1)	H13B	-1,3080	1,2468	-0,3585	0,041
C1	-0,6643(1)	0,8810(1)	-0,2363(1)	0,026(1)	H14A	-1,1483	1,2734	-0,2211	0,036
C2	-0,8709(2)	1,2230(1)	-0,2950(1)	0,033(1)	H14B	-1,0803	1,2419	-0,2764	0,036
C3	-1,3189(1)	0,9314(1)	-0,3790(1)	0,023(1)	H15A	-1,0005	1,1618	-0,0631	0,037
C4	-1,0223(1)	1,1655(1)	-0,0047(1)	0,031(1)	H15B	-0,9801	1,2352	-0,0175	0,037
C5	-1,0872(2)	1,1493(1)	0,0518(1)	0,034(1)	H16A	-1,4077	1,2950	-0,0853	0,120
C6	-1,1982(2)	1,0650(1)	0,0777(1)	0,046(1)	H16B	-1,4733	1,2277	-0,0288	0,120
C7	-1,2646(2)	1,0027(1)	0,0373(1)	0,047(1)	H16C	-1,4340	1,2778	-0,0889	0,120
C8	-1,4231(2)	1,0665(1)	-0,0502(1)	0,043(1)	H16D	-1,4478	1,2987	-0,0355	0,081
C9	-1,5152(2)	1,0662(1)	-0,406(1)	0,040(1)	H16E	-1,3206	1,2882	-0,0772	0,081

7.2. Details zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen

Fortsetzung

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
C10	-1,5512(2)	1,0952(1)	-0,2915(1)	0,038(1)	H16F	-1,4093	1,2400	-0,0617	0,081
C11	-1,5021(2)	1,0976(1)	-0,3619(1)	0,035(1)	H17A	-1,0592	1,0242	-0,0596	0,057
C12	-1,3610(2)	1,1492(1)	-0,3955(1)	0,036(1)	H17B	-1,1039	0,9490	-0,0614	0,057
C13	-1,2743(2)	1,2027(1)	-0,3613(1)	0,034(1)	H17C	-1,1021	1,0000	-0,0835	0,057
C14	-1,1172(1)	1,2312(1)	-0,2344(1)	0,030(1)	H18A	-1,2184	0,7797	-0,0397	0,133
C15	-1,0368(1)	1,2015(1)	-0,491(1)	0,031(1)	H18B	-1,3477	0,7892	-0,0885	0,133
C16A	-1,415(1)	1,2586(7)	-0,29(1)	0,080(4)	H18C	-1,2806	0,8341	-0,0026	0,133

Tabelle 7.46: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter der Verbindung 15.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Nb1	0,014(1)	0,017(1)	0,016(1)	0,001(1)	0,004(1)	0
Nb2	0,017(1)	0,015(1)	0,017(1)	-0,003(1)	0,006(1)	-0,002(1)
Nb3	0,014(1)	0,017(1)	0,016(1)	-0,001(1)	0,006(1)	-0,002(1)
Cl1	0,021(1)	0,027(1)	0,017(1)	-0,002(1)	0,002(1)	-0,004(1)
Cl2	0,022(1)	0,025(1)	0,019(1)	0,005(1)	0,007(1)	-0,001(1)
Cl3	0,026(1)	0,024(1)	0,025(1)	-0,006(1)	0,014(1)	-0,003(1)
Cl4	0,023(1)	0,021(1)	0,026(1)	-0,004(1)	0,010(1)	-0,008(1)
Cl5	0,027(1)	0,016(1)	0,029(1)	0,001(1)	0,009(1)	0,004(1)
Cl6	0,014(1)	0,028(1)	0,025(1)	0,003(1)	0,007(1)	0,002(1)
Na1	0,030(1)	0,030(1)	0,037(1)	-0,006(1)	0,016(1)	-0,003(1)
Na2	0,033(1)	0,033(1)	0,036(1)	0,002(1)	0,011(1)	-0,001(1)
S1	0,020(1)	0,070(1)	0,054(1)	0,032(1)	-0,002(1)	0,001(1)
S2	0,099(1)	0,063(1)	0,080(1)	-0,046(1)	0,030(1)	-0,048(1)
S3	0,027(1)	0,049(1)	0,044(1)	-0,008(1)	0,019(1)	-0,013(1)
N1	0,024(1)	0,033(1)	0,027(1)	0,007(1)	0,005(1)	0,004(1)
N2	0,034(1)	0,024(1)	0,030(1)	-0,008(1)	0,014(1)	-0,006(1)
N3	0,024(1)	0,028(1)	0,028(1)	0	0,012(1)	-0,002(1)
O1	0,023(1)	0,030(1)	0,028(1)	-0,002(1)	0,007(1)	-0,003(1)
O2	0,039(1)	0,043(1)	0,026(1)	-0,007(1)	0,014(1)	-0,011(1)
O3	0,036(1)	0,050(1)	0,028(1)	0,002(1)	0,007(1)	-0,007(1)
O4	0,025(1)	0,047(1)	0,029(1)	0,005(1)	0,010(1)	-0,002(1)
O5	0,026(1)	0,036(1)	0,030(1)	-0,003(1)	0,011(1)	-0,006(1)
O6	0,025(1)	0,026(1)	0,027(1)	-0,002(1)	0,009(1)	-0,002(1)
O7A	0,037(2)	0,039(2)	0,055(2)	-0,012(1)	0,016(1)	0,001(1)
O7B	0,060(2)	0,041(2)	0,043(2)	-0,007(1)	0,023(2)	0,013(2)
O8	0,036(1)	0,037(1)	0,033(1)	0	0,013(1)	0
O9	0,045(1)	0,040(1)	0,091(1)	0,016(1)	0,017(1)	0,008(1)
C1	0,022(1)	0,028(1)	0,027(1)	0,008(1)	0,008(1)	0,002(1)
C2	0,036(1)	0,030(1)	0,035(1)	-0,012(1)	0,017(1)	-0,009(1)
C3	0,022(1)	0,024(1)	0,023(1)	-0,001(1)	0,009(1)	-0,002(1)
C4	0,025(1)	0,030(1)	0,033(1)	-0,002(1)	0,003(1)	-0,002(1)
C5	0,036(1)	0,035(1)	0,026(1)	-0,007(1)	0,006(1)	0
C6	0,043(1)	0,074(2)	0,022(1)	-0,001(1)	0,012(1)	-0,016(1)
C7	0,043(1)	0,063(1)	0,029(1)	0,012(1)	0,007(1)	-0,014(1)
C8	0,043(1)	0,056(1)	0,034(1)	-0,001(1)	0,020(1)	-0,007(1)
C9	0,032(1)	0,054(1)	0,039(1)	0,002(1)	0,019(1)	-0,003(1)
C10	0,022(1)	0,052(1)	0,034(1)	0,002(1)	0,004(1)	-0,006(1)
C11	0,027(1)	0,044(1)	0,028(1)	-0,001(1)	0,003(1)	-0,008(1)
C12	0,032(1)	0,051(1)	0,025(1)	-0,002(1)	0,011(1)	-0,004(1)
C13	0,031(1)	0,042(1)	0,031(1)	0,005(1)	0,012(1)	-0,001(1)
C14	0,031(1)	0,026(1)	0,037(1)	-0,003(1)	0,016(1)	-0,006(1)
C15	0,025(1)	0,033(1)	0,038(1)	-0,005(1)	0,013(1)	-0,005(1)
C16A	0,073(7)	0,052(6)	0,107(9)	0,016(6)	0,023(6)	0,028(5)
C16B	0,054(5)	0,041(4)	0,080(6)	-0,022(4)	0,040(5)	-0,003(4)
C17	0,035(1)	0,042(1)	0,039(1)	0,004(1)	0,016(1)	0,007(1)
C18	0,041(1)	0,062(2)	0,147(3)	0,049(2)	0,016(2)	0,007(1)

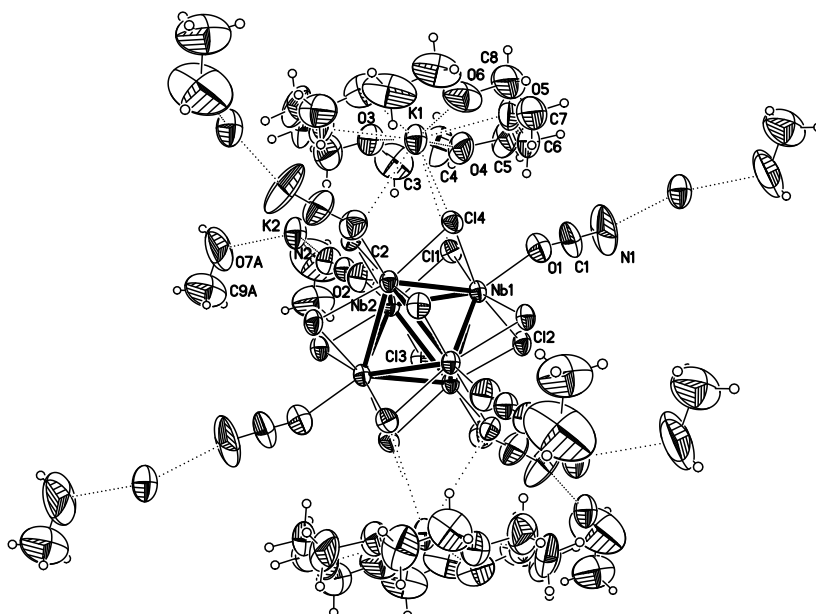
7.2.20 $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_2]_2[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCO})_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ (16)

Abbildung 7.15: Struktur des Clusteranions $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCO})_6]^{4-}$, der beiden $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Kationen sowie sechs weiterer $\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})^+$ -Kationen.

Tabelle 7.47: Kristallographische Daten der Verbindung **16** und Messparameter.

Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{Cl}_{12}\text{K}_4\text{N}_6\text{Nb}_6\text{O}_{24}$
Molmasse	$2112,26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Kristallgröße	$0,08 \cdot 0,07 \cdot 0,07 \text{ mm}^3$
d_c	$1,870 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Temperatur	173(2) K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/m (Nr. 12)
Gitterparameter	
$a; b; c$	21,1693(9); 14,7016(6); 12,0775(5) Å
β	$93,807(2)^\circ$
V	$3750,5(3) \text{ \AA}^3$
Z	2
Messbereich	$8^\circ \leq 2\theta \leq 53,74^\circ$
Indexbereich	$-26 \leq h \leq 26; -18 \leq k \leq 18; -15 \leq l \leq 15$
Diffraktometer	Kappa Apex II
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	$1,604 \text{ mm}^{-1}$
Gemessene Reflexe	19555
Symmetrieunabhängige Reflexe	4161
davon mit $I_0 > 2\sigma(I)$	2892
Parameter	238
Goof	1,014
R_{int}	0,0483
$R_1; wR_2 (I_0 > 2\sigma(I))$	0,0411; 0,0986
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,075; 0,1072
Restelektronendichte max.; min.	$1,311 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}; -0,742 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$
A; B	0,0602; 0

Tabelle 7.48: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Verbindung **16**.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Nb1	0,0262(1)	0,0999(1)	-0,1092(1)	0,032(1)	C9A	0,404(2)	-0,138(2)	0,633(2)	0,13(1)
Nb2	0,0910(1)	0	0,0765(1)	0,033(1)	C9B	0,426(2)	-0,133(2)	0,611(5)	0,20(3)
Cl1	0,1383(1)	0,1140(1)	-0,0424(1)	0,042(1)	C10	0,0036(8)	0,2177(8)	-0,4449(9)	0,078(4)
Cl2	0	0,2347(1)	0	0,042(1)	H3A	0,3719	0,0768	0,0528	0,134
Cl3	0,0756(1)	0,1176(1)	0,2177(1)	0,042(1)	H3B	0,2962	0,0796	0,0429	0,134
Cl4	0,0622(1)	0	-0,2571(1)	0,041(1)	H4A	0,3344	0,2121	-0,0172	0,128
K1	0,2330(1)	0	-0,2317(1)	0,059(1)	H4B	0,3764	0,1603	-0,1028	0,128
K2	0,3970(1)	0	0,3816(2)	0,073(1)	H5A	0,3183	0,2509	-0,2496	0,146
O1	0,0807(4)	0,3568(5)	-0,2640(8)	0,189(4)	H5B	0,2762	0,2945	-0,1579	0,146
O2	0,2813(3)	0	0,2724(5)	0,078(2)	H6A	0,1875	0,2344	-0,2436	0,130
O3	0,3331(3)	0	-0,0608(5)	0,073(2)	H6B	0,2236	0,2976	-0,3269	0,130
O4	0,2859(2)	0,1617(3)	-0,1461(4)	0,083(1)	H7A	0,1769	0,2145	-0,4887	0,160
O5	0,2287(2)	0,1670(4)	-0,3594(5)	0,095(2)	H7AA	0,4704	-0,1543	0,5234	0,353
O6	0,1830(3)	0	-0,4512(5)	0,100(2)	H7B	0,1378	0,1549	-0,4058	0,160
O7A	0,440(2)	-0,120(2)	0,538(2)	0,24(2)	H7BA	0,3115	-0,0745	0,5922	0,245
O7B	0,3485(9)	-0,078(2)	0,569(2)	0,16(2)	H8	-0,0368	0,1202	-0,5229	0,274
O8	0	0,138(2)	-0,5	0,183(5)	H8A	0,1510	0,0787	-0,5721	0,141
N1	0,0540(2)	0,2070(3)	-0,2235(3)	0,045(1)	H8B	0,2263	0,0826	-0,5472	0,141
N2	0,1872(3)	0	0,1590(5)	0,048(1)	H9AA	0,4245	-0,1856	0,6786	0,189
C1	0,0673(3)	0,2803(5)	-0,2395(5)	0,079(2)	H9AB	0,3609	-0,1581	0,6074	0,189
C2	0,2328(4)	0	0,2151(6)	0,047(2)	H9AC	0,4006	-0,0823	0,6769	0,189
C3	0,3342(5)	0,0777(6)	-0,0005(6)	0,112(3)	H9BA	0,4219	-0,1678	0,6791	0,305
C4	0,3360(4)	0,1582(5)	-0,0660(8)	0,107(3)	H9BB	0,4582	-0,0856	0,6241	0,305
C5	0,2798(5)	0,2421(5)	-0,2086(9)	0,122(3)	H9BC	0,4380	-0,1733	0,5517	0,305
C6	0,2262(5)	0,2398(5)	-0,2849(8)	0,109(3)	H10A	0,0136	0,2675	-0,4947	0,118
C7	0,1784(5)	0,1591(8)	-0,4419(7)	0,133(4)	H10B	0,0372	0,2125	-0,3854	0,118
C8	0,1853(4)	0,0792(7)	-0,5123(6)	0,117(3)	H10C	-0,0368	0,2302	-0,4126	0,118

Tabelle 7.49: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter der Verbindung **16**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Nb1	0,041(1)	0,025(1)	0,030(1)	0,002(1)	-0,002(1)	-0,001(1)
Nb2	0,037(1)	0,029(1)	0,032(1)	0	-0,005(1)	0
Cl1	0,042(1)	0,039(1)	0,043(1)	0,001(1)	-0,001(1)	-0,008(1)
Cl2	0,057(1)	0,024(1)	0,044(1)	0	0(1)	0
Cl3	0,049(1)	0,038(1)	0,036(1)	-0,007(1)	-0,007(1)	-0,003(1)
Cl4	0,056(1)	0,038(1)	0,031(1)	0	0,004(1)	0
K1	0,074(1)	0,042(1)	0,060(1)	0	-0,009(1)	0
K2	0,095(2)	0,050(1)	0,071(1)	0	-0,017(1)	0
O1	0,185(8)	0,103(5)	0,273(9)	0,098(6)	0,024(7)	-0,056(5)
O2	0,057(4)	0,096(5)	0,078(4)	0	-0,027(3)	0
O3	0,077(4)	0,064(4)	0,076(4)	0	-0,010(3)	0
O4	0,088(4)	0,040(2)	0,122(4)	0,002(2)	0,017(3)	-0,005(2)
O5	0,084(4)	0,080(4)	0,122(4)	0,043(3)	0,008(3)	0,023(3)
O6	0,096(5)	0,156(8)	0,046(3)	0	-0,002(3)	0
O7A	0,42(4)	0,16(2)	0,14(2)	0,11(1)	0,09(2)	0,11(2)
O7B	0,15(2)	0,21(2)	0,13(2)	0,06(2)	-0,03(2)	-0,10(2)
O8	0,17(2)	0,26(2)	0,118(8)	0	-0,012(7)	0
N1	0,057(3)	0,033(2)	0,044(2)	0,010(2)	0,003(2)	-0,006(2)
N2	0,040(4)	0,052(4)	0,051(3)	0	-0,011(3)	0
C1	0,088(5)	0,066(5)	0,080(4)	0,031(4)	-0,007(4)	-0,011(4)
C2	0,050(5)	0,043(4)	0,047(4)	0	-0,001(4)	0
C3	0,124(8)	0,126(8)	0,082(5)	-0,028(5)	-0,014(5)	-0,034(6)
C4	0,103(7)	0,067(5)	0,146(7)	-0,025(5)	-0,028(6)	-0,027(5)
C5	0,109(7)	0,038(4)	0,22(2)	0,011(5)	0,024(7)	-0,005(5)

Fortsetzung

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C6	0,145(9)	0,058(5)	0,129(7)	0,037(5)	0,053(6)	0,038(5)
C7	0,130(9)	0,18(2)	0,096(6)	0,066(7)	0,022(6)	0,071(8)
C8	0,109(7)	0,18(1)	0,062(4)	0,035(6)	-0,005(4)	0,049(7)
C9A	0,10(2)	0,18(2)	0,10(2)	0,02(2)	-0,01(2)	-0,02(2)
C9B	0,10(3)	0,08(2)	0,44(8)	0,12(4)	0,06(3)	0,02(2)
C10	0,16(2)	0,040(6)	0,038(5)	-0,011(5)	-0,008(7)	-0,002(8)

7.2.21 [K(CH₃OH)]₄[Nb₆Cl₁₂F₆] · 2 CH₃OH (17)

Tabelle 7.50: Kristallographische Daten der Verbindung 17 und Messparameter.

Summenformel	C ₆ H ₂₄ Cl ₁₂ F ₆ K ₄ Nb ₆ O ₆
Molmasse	1445,51 g·mol ⁻¹
Kristallgröße	0,04 · 0,04 · 0,02 mm ³
<i>d_c</i>	2,636 g·cm ⁻³
Temperatur	173(2) K
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterparameter	
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i>	9,0835(3); 10,0356(3); 10,7725(3) Å
α ; β ; γ	77,346(1); 77,299(1); 74,746(2)°
<i>V</i>	910,56(5) Å ³
<i>Z</i>	1
Messbereich	4,72° ≤ 2θ ≤ 64,24°
Indexbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 12; -13 ≤ <i>k</i> ≤ 14; -14 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Diffraktometer	Apex X8
μ (MoK α)	3,218 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe	21640
Symmetrieunabhängige Reflexe	6188
davon mit <i>I</i> ₀ > 2σ(<i>I</i>)	5175
Parameter	186
GooF	1,044
<i>R</i> _{int}	0,0299
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> ₀ > 2σ(<i>I</i>))	0,0283; 0,0496
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,0394; 0,0522
Extinktionskoeffizient	0,008(2)
Restelektronendichte max.; min.	0,944 e ⁻ ·Å ⁻³ ; -0,957 e ⁻ ·Å ⁻³
<i>A</i> ; <i>B</i>	0,0204; 0

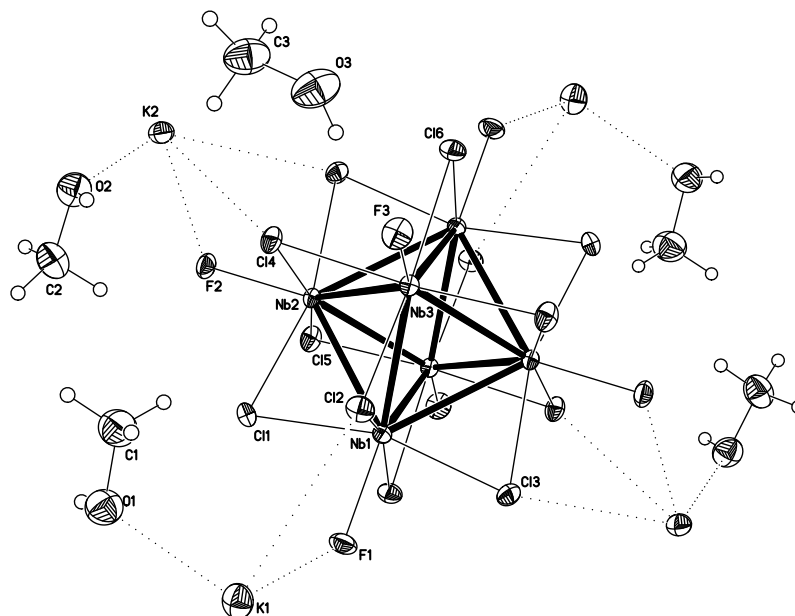


Abbildung 7.16: Struktur des Clusteranions $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{F}_6]^{4-}$, eines kokristallisierten CH_3OH Moleküls sowie vier $\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})^+$ -Kationen.

Tabelle 7.51: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Verbindung 17.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Nb1	0,6038(1)	0,1027(1)	0,5925(1)	0,012(1)	O3	0,2898(3)	-0,4644(2)	0,9496(2)	0,044(1)
Nb2	0,6912(1)	-0,1675(1)	0,5031(1)	0,011(1)	C1	0,8704(4)	-0,2208(3)	0,9598(3)	0,042(1)
Nb3	0,3971(1)	-0,0924(1)	0,6777(1)	0,012(1)	C2	1,0034(3)	-0,5188(3)	0,7776(3)	0,036(1)
K1	0,8084(1)	0,1406(1)	0,9041(1)	0,029(1)	C3	0,4106(4)	-0,5783(3)	0,9094(3)	0,043(1)
K2	0,8243(1)	-0,5871(1)	0,5761(1)	0,021(1)	H1	1,0491	-0,1525	0,8829	0,14(2)
Cl1	0,8470(1)	-0,0758(1)	0,6112(1)	0,018(1)	H2	0,8193	-0,5603	0,8835	0,08(2)
Cl2	0,4984(1)	0,0127(1)	0,8207(1)	0,019(1)	H3	0,3075	-0,3876	0,9044	0,08(2)
Cl3	0,3999(1)	0,3229(1)	0,6005(1)	0,019(1)	H1A	0,9321	-0,3173	0,9713	0,064
Cl4	0,6046(1)	-0,3065(1)	0,7152(1)	0,018(1)	H1B	0,8178	-0,2041	0,8857	0,064
Cl5	0,8469(1)	-0,0898(1)	0,2925(1)	0,019(1)	H1C	0,7932	-0,2062	1,0378	0,064
Cl6	0,2558(1)	-0,2320(1)	0,6027(1)	0,018(1)	H2A	1,0405	-0,5092	0,8533	0,053
F1	0,7054(2)	-0,2054(2)	0,6883(1)	0,021(1)	H2B	0,9655	-0,4256	0,7293	0,053
F2	0,8815(2)	-0,3376(1)	0,5040(1)	0,020(1)	H2C	1,0885	-0,5720	0,7220	0,053
F3	0,2913(2)	-0,1901(2)	0,8575(1)	0,022(1)	H3A	0,5106	-0,5519	0,8923	0,064
O1	0,9690(2)	-0,1263(2)	0,9374(2)	0,038(1)	H3B	0,3924	-0,6002	0,8306	0,064
O2	0,8799(2)	-0,5915(2)	0,8189(2)	0,033(1)	H3C	0,4117	-0,6608	0,9778	0,064

Tabelle 7.52: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter der Verbindung 17.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Nb1	0,012(1)	0,012(1)	0,012(1)	0,003(1)	0,003(1)	3(1)
Nb2	0,010(1)	0,011(1)	0,012(1)	-0,002(1)	-0,002(1)	-0,001(1)
Nb3	0,011(1)	0,012(1)	0,010(1)	-0,001(1)	-0,001(1)	-0,002(1)
K1	0,032(1)	0,033(1)	0,022(1)	-0,005(1)	-0,007(1)	-0,003(1)
K2	0,021(1)	0,017(1)	0,025(1)	-0,004(1)	-0,003(1)	-0,006(1)
Cl1	0,014(1)	0,019(1)	0,023(1)	-0,003(1)	-0,008(1)	-0,002(1)
Cl2	0,023(1)	0,023(1)	0,012(1)	-0,004(1)	-0,004(1)	-0,007(1)
Cl3	0,021(1)	0,015(1)	0,022(1)	-0,008(1)	-0,005(1)	-0,001(1)

Fortsetzung						
	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cl4	0,018(1)	0,015(1)	0,016(1)	0,002(1)	-0,003(1)	-0,001(1)
Cl5	0,014(1)	0,019(1)	0,018(1)	-0,002(1)	0,004(1)	0
Cl6	0,019(1)	0,019(1)	0,018(1)	-0,002(1)	-0,002(1)	-0,009(1)
F1	0,025(1)	0,023(1)	0,022(1)	-0,006(1)	-0,009(1)	-0,010(1)
F2	0,014(1)	0,016(1)	0,025(1)	-0,003(1)	-0,002(1)	0,002(1)
F3	0,024(1)	0,024(1)	0,014(1)	0,001(1)	0,002(1)	-0,006(1)
O1	0,034(1)	0,038(1)	0,043(1)	-0,008(1)	-0,002(1)	-0,011(1)
O2	0,036(1)	0,033(1)	0,029(1)	-0,010(1)	-0,004(1)	-0,006(1)
O3	0,053(1)	0,036(1)	0,039(1)	-0,006(1)	0,010(1)	-0,016(1)
C1	0,048(2)	0,041(2)	0,042(2)	0	-0,014(2)	-0,016(2)
C2	0,031(2)	0,045(2)	0,033(2)	-0,009(1)	-0,009(1)	-0,008(1)
C3	0,048(2)	0,039(2)	0,043(2)	-0,015(2)	0,003(2)	-0,015(2)

7.2.22 [Nb₆Cl₁₆(C₁₀N₂H)₂] · 4 C₁₀N₂ (18)

Tabelle 7.53: Kristallographische Daten der Verbindung 18 und Messparameter.

Summenformel	C ₆₀ H ₅₀ Cl ₁₆ N ₁₂ Nb ₆
Molmasse	2063,78 g·mol ⁻¹
Kristallgröße	0,23 · 0,16 · 0,13 mm ³
<i>d</i> _c	1,916 g·cm ⁻³
Temperatur	173(2) K
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterparameter	
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i>	9,6409(5); 14,6361(8); 14,9147(8) Å
α ; β ; γ	61,131(2); 77,055(2); 79,275(2)°
<i>V</i>	1788,7(2) Å ³
<i>Z</i>	1
Messbereich	8,70° ≤ 2θ ≤ 88,52°
Indexbereich	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 18; -15 ≤ <i>k</i> ≤ 28; -21 ≤ <i>l</i> ≤ 29
Diffraktometer	Kappa Apex II
μ (MoK α)	1,576 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe	87940
Symmetrieunabhängige Reflexe	27357
davon mit <i>I</i> ₀ > 2σ(<i>I</i>)	22020
Parameter	425
GooF	1,058
<i>R</i> _{int}	0,0256
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> ₀ > 2σ(<i>I</i>))	0,0260; 0,0592
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,0394; 0,0623
Restelektronendichte max.; min.	0,877 e ⁻ ·Å ⁻³ ; -0,987 e ⁻ ·Å ⁻³
<i>A</i> ; <i>B</i>	0,0276; 0,1661

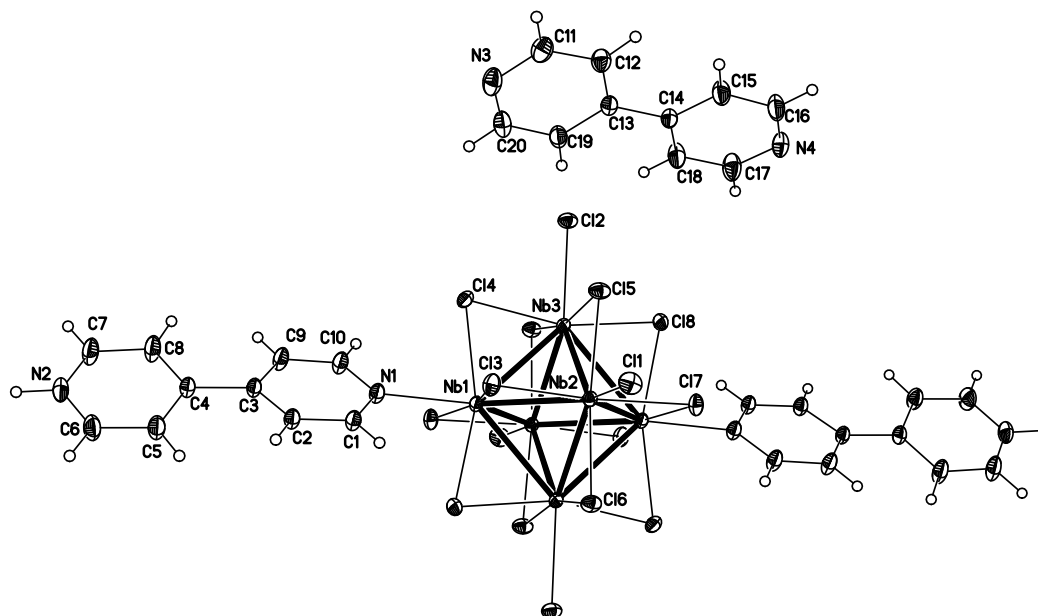


Abbildung 7.17: Struktur des Clusterkomplexes $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{16}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H})_2]$ und eines kokristallisierten 4,4'-Bipyridinmoleküls.

Tabelle 7.54: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Verbindung 18.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Nb1	0,8957(1)	0,5672(1)	0,3737(1)	0,012(1)	C20	1,0250(1)	1,0602(1)	0,2143(1)	0,027(1)
Nb2	0,8638(1)	0,5931(1)	0,5604(1)	0,012(1)	C21	0,1762(1)	0,5130(1)	0,0051(1)	0,036(1)
Nb3	1,1429(1)	0,6150(1)	0,4220(1)	0,011(1)	C22	0,3006(1)	0,4926(1)	0,0459(1)	0,031(1)
Cl1	0,6944(1)	0,7039(1)	0,6364(1)	0,021(1)	C23	0,4320(1)	0,5093(1)	-0,0200(1)	0,021(1)
Cl2	1,3166(1)	0,7567(1)	0,3263(1)	0,018(1)	C24	0,4285(1)	0,5438(1)	-0,1245(1)	0,027(1)
Cl3	0,7195(1)	0,6891(1)	0,4194(1)	0,018(1)	C25	0,2976(1)	0,5614(1)	-0,1576(1)	0,032(1)
Cl4	1,0413(1)	0,7153(1)	0,2591(1)	0,018(1)	C26	0,7052(2)	0,9408(1)	0,1553(1)	0,040(1)
Cl5	1,0091(1)	0,7426(1)	0,4792(1)	0,018(1)	C27	0,5784(2)	0,9448(1)	0,1241(1)	0,033(1)
Cl6	0,6760(1)	0,4741(1)	0,6611(1)	0,017(1)	C28	0,5668(1)	0,9971(1)	0,0189(1)	0,024(1)
Cl7	0,9693(1)	0,5312(1)	0,7184(1)	0,018(1)	C29	0,6878(1)	1,0439(1)	-0,0488(1)	0,033(1)
Cl8	1,2895(1)	0,5553(1)	0,5595(1)	0,017(1)	C30	0,8098(2)	1,0363(1)	-0,0098(1)	0,038(1)
N1	0,7776(1)	0,6445(1)	0,2275(1)	0,017(1)	H1	0,3887	0,8304	-0,2631	0,060(6)
N2	0,4259(1)	0,8171(1)	-0,2020(1)	0,023(1)	H1A	0,5810	0,6403	0,3049	0,020
N3	0,9678(1)	1,1592(1)	0,1855(1)	0,028(1)	H2B	0,4586	0,7052	0,1661	0,020
N4	1,3363(1)	0,8877(1)	0,6190(1)	0,025(1)	H5B	0,3600	0,7208	0,0463	0,029
N5	0,1719(1)	0,5476(1)	-0,0955(1)	0,034(1)	H6B	0,2512	0,7730	-0,0977	0,033
N6	0,8211(1)	0,9854(1)	0,0909(1)	0,039(1)	H7A	0,6158	0,8559	-0,2848	0,033
C1	0,6342(1)	0,6581(1)	0,2377(1)	0,017(1)	H8A	0,7313	0,8130	-0,1471	0,033
C2	0,5602(1)	0,6967(1)	0,1550(1)	0,017(1)	H9A	0,8396	0,7308	-0,0218	0,026
C3	0,6350(1)	0,7230(1)	0,0558(1)	0,016(1)	H10A	0,9513	0,6660	0,1216	0,025
C4	0,5593(1)	0,7591(1)	-0,0337(1)	0,017(1)	H11A	0,9513	1,2754	0,2206	0,031
C5	0,4147(1)	0,7487(1)	-0,0211(1)	0,024(1)	H12A	1,0762	1,1908	0,3595	0,026
C6	0,3504(1)	0,7792(1)	-0,1068(1)	0,027(1)	H15A	1,1570	1,1068	0,4923	0,031
C7	0,5638(1)	0,8287(1)	-0,2165(1)	0,028(1)	H16A	1,2681	1,0140	0,6377	0,034
C8	0,6333(1)	0,8021(1)	-0,1347(1)	0,027(1)	H17A	1,3914	0,7781	0,5727	0,036
C9	0,7838(1)	0,7118(1)	0,0447(1)	0,022(1)	H18A	1,2813	0,8637	0,4258	0,031
C10	0,8498(1)	0,6730(1)	0,1309(1)	0,021(1)	H19A	1,1433	0,9345	0,3117	0,027
C11	0,9896(1)	1,2049(1)	0,2401(1)	0,025(1)	H20A	1,0111	1,0263	0,1768	0,032
C12	1,0648(1)	1,1549(1)	0,3232(1)	0,022(1)	H21A	0,0883	0,5018	0,0514	0,044
C13	1,1234(1)	1,0517(1)	0,3532(1)	0,017(1)	H22A	0,2967	0,4673	0,1181	0,037

Fortsetzung

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
C14	1,2022(1)	0,9949(1)	0,4432(1)	0,017(1)	H24A	0,5146	0,5552	-0,1727	0,033
C15	1,2027(1)	1,0387(1)	0,5077(1)	0,026(1)	H25A	0,2979	0,5848	-0,2291	0,038
C16	1,2697(1)	0,9831(1)	0,5942(1)	0,028(1)	H26A	0,7101	0,9038	0,2274	0,048
C17	1,3414(1)	0,8453(1)	0,5564(1)	0,030(1)	H27A	0,4994	0,9121	0,1742	0,040
C18	1,2760(1)	0,8960(1)	0,4686(1)	0,026(1)	H29A	0,6866	1,0810	-0,1214	0,040
C19	1,1036(1)	1,0041(1)	0,2955(1)	0,022(1)	H30A	0,8903	1,0692	-0,0577	0,045

Tabelle 7.55: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter der Verbindung 18.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Nb1	0,011(1)	0,014(1)	0,009(1)	-0,005(1)	-0,002(1)	-0,001(1)
Nb2	0,011(1)	0,013(1)	0,011(1)	-0,006(1)	-0,001(1)	-0,001(1)
Nb3	0,011(1)	0,012(1)	0,010(1)	-0,005(1)	-0,001(1)	-0,002(1)
Cl1	0,019(1)	0,023(1)	0,025(1)	-0,016(1)	-0,001(1)	0
Cl2	0,018(1)	0,017(1)	0,018(1)	-0,009(1)	-0,003(1)	-0,006(1)
Cl3	0,017(1)	0,019(1)	0,016(1)	-0,008(1)	-0,005(1)	0,004(1)
Cl4	0,020(1)	0,018(1)	0,012(1)	-0,002(1)	-0,004(1)	-0,005(1)
Cl5	0,019(1)	0,015(1)	0,022(1)	-0,011(1)	-0,003(1)	-0,004(1)
Cl6	0,014(1)	0,018(1)	0,018(1)	-0,010(1)	-0,003(1)	-0,004(1)
Cl7	0,019(1)	0,024(1)	0,013(1)	-0,011(1)	-0,003(1)	0
Cl8	0,016(1)	0,022(1)	0,015(1)	-0,007(1)	-0,004(1)	-0,005(1)
N1	0,014(1)	0,023(1)	0,012(1)	-0,006(1)	-0,003(1)	-0,001(1)
N2	0,026(1)	0,026(1)	0,018(1)	-0,010(1)	-0,011(1)	0,001(1)
N3	0,023(1)	0,036(1)	0,022(1)	-0,011(1)	-0,010(1)	0,002(1)
N4	0,028(1)	0,031(1)	0,019(1)	-0,011(1)	-0,011(1)	0,001(1)
N5	0,025(1)	0,040(1)	0,037(1)	-0,017(1)	-0,010(1)	0,001(1)
N6	0,038(1)	0,041(1)	0,036(1)	-0,014(1)	-0,012(1)	-0,006(1)
C1	0,014(1)	0,023(1)	0,012(1)	-0,007(1)	-0,003(1)	-0,001(1)
C2	0,014(1)	0,023(1)	0,013(1)	-0,007(1)	-0,003(1)	-0,001(1)
C3	0,015(1)	0,020(1)	0,012(1)	-0,006(1)	-0,004(1)	-0,001(1)
C4	0,017(1)	0,020(1)	0,013(1)	-0,007(1)	-0,005(1)	0
C5	0,019(1)	0,036(1)	0,016(1)	-0,009(1)	-0,005(1)	-0,005(1)
C6	0,022(1)	0,038(1)	0,022(1)	-0,010(1)	-0,010(1)	-0,003(1)
C7	0,026(1)	0,040(1)	0,014(1)	-0,011(1)	-0,006(1)	-0,001(1)
C8	0,020(1)	0,044(1)	0,014(1)	-0,010(1)	-0,004(1)	-0,004(1)
C9	0,016(1)	0,033(1)	0,011(1)	-0,006(1)	-0,002(1)	-0,002(1)
C10	0,014(1)	0,031(1)	0,012(1)	-0,006(1)	-0,003(1)	-0,002(1)
C11	0,022(1)	0,026(1)	0,024(1)	-0,009(1)	-0,009(1)	0,005(1)
C12	0,022(1)	0,022(1)	0,021(1)	-0,011(1)	-0,007(1)	0,002(1)
C13	0,017(1)	0,019(1)	0,015(1)	-0,007(1)	-0,004(1)	-0,001(1)
C14	0,018(1)	0,018(1)	0,015(1)	-0,008(1)	-0,004(1)	-0,001(1)
C15	0,038(1)	0,023(1)	0,022(1)	-0,014(1)	-0,012(1)	0,005(1)
C16	0,038(1)	0,031(1)	0,022(1)	-0,016(1)	-0,013(1)	0,002(1)
C17	0,039(1)	0,028(1)	0,027(1)	-0,015(1)	-0,018(1)	0,011(1)
C18	0,035(1)	0,024(1)	0,024(1)	-0,015(1)	-0,015(1)	0,008(1)
C19	0,027(1)	0,023(1)	0,020(1)	-0,011(1)	-0,008(1)	-0,001(1)
C20	0,028(1)	0,036(1)	0,023(1)	-0,015(1)	-0,010(1)	-0,001(1)
C21	0,020(1)	0,054(1)	0,036(1)	-0,022(1)	-0,002(1)	-0,005(1)
C22	0,021(1)	0,047(1)	0,025(1)	-0,017(1)	0	-0,005(1)
C23	0,019(1)	0,022(1)	0,022(1)	-0,010(1)	-0,002(1)	-0,002(1)
C24	0,024(1)	0,031(1)	0,023(1)	-0,011(1)	-0,003(1)	-0,001(1)
C25	0,030(1)	0,036(1)	0,026(1)	-0,011(1)	-0,010(1)	0
C26	0,050(1)	0,040(1)	0,026(1)	-0,006(1)	-0,013(1)	-0,014(1)
C27	0,043(1)	0,031(1)	0,021(1)	-0,004(1)	-0,005(1)	-0,016(1)
C28	0,030(1)	0,019(1)	0,020(1)	-0,008(1)	-0,003(1)	-0,002(1)
C29	0,028(1)	0,040(1)	0,023(1)	-0,010(1)	-0,002(1)	-0,001(1)
C30	0,029(1)	0,046(1)	0,033(1)	-0,015(1)	-0,003(1)	-0,004(1)

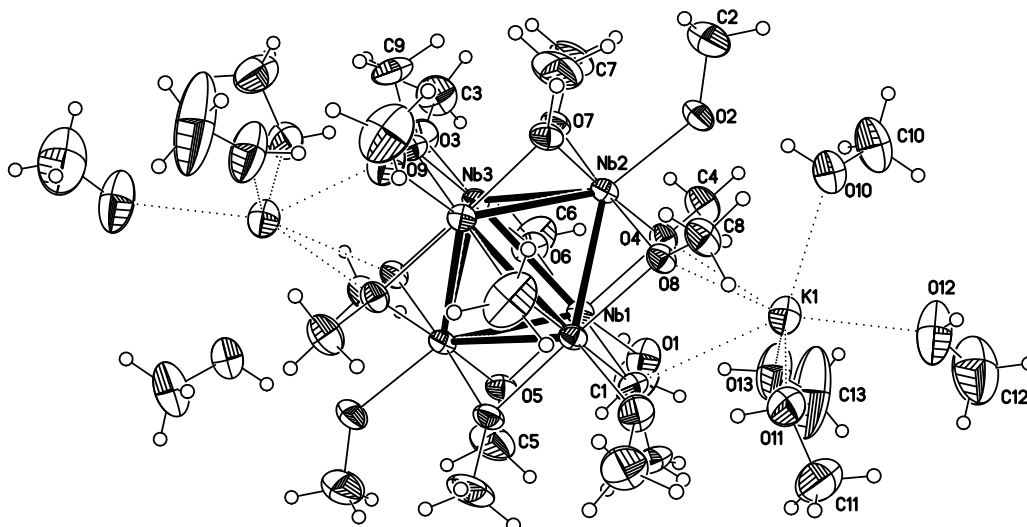
7.2.23 $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{18}]$ (19)Abbildung 7.18: Struktur des Ionentripels $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{18}]$.

Tabelle 7.56: Kristallographische Daten der Verbindung 19 und Messparameter.

Summenformel	$\text{C}_{26}\text{H}_{86}\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{26}$
Molmasse	$1450,61 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Kristallgröße	$0,21 \cdot 0,19 \cdot 0,17 \text{ mm}^3$
d_c	$1,778 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Temperatur	173(2) K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)
Gitterparameter	
$a; b; c$	26,177(2); 12,1643(8); 19,151(2) Å
β	$117,315(5)^\circ$
V	$5418,0(7) \text{ \AA}^3$
Z	4
Messbereich	$4,78^\circ \leq 2\theta \leq 54,96^\circ$
Indexbereich	$-33 \leq h \leq 33; -15 \leq k \leq 15; -24 \leq l \leq 24$
Diffraktometer	Apex X8
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	$1,453 \text{ mm}^{-1}$
Gemessene Reflexe	53689
Symmetrieunabhängige Reflexe	6183
davon mit $I_0 > 2\sigma(I)$	4857
Parameter	288
Goof	1,042
R_{int}	0,0466
$R_1; wR_2 (I_0 > 2\sigma(I))$	0,0295; 0,0679
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,0461; 0,0737
Extinktionskoeffizient	0,00015(3)
Restelektronendichte max.; min.	$0,467 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}; -0,443 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$
A; B	0,0323; 8,5525

Tabelle 7.57: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Verbindung **19**.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Nb1	0,1847(1)	0,3600(1)	0,4501(1)	0,023(1)	H3B	0,2233	0,3147	0,2022	0,090
Nb2	0,1936(1)	0,1239(1)	0,4526(1)	0,022(1)	H3C	0,2326	0,1844	0,2072	0,090
Nb3	0,2615(1)	0,2548(1)	0,4021(1)	0,022(1)	H4A	0,0891	0,2349	0,2837	0,065
K1	0,0670(1)	0,2106(1)	0,4996(1)	0,044(1)	H4B	0,0500	0,2886	0,3189	0,065
O1	0,1126(1)	0,4688(2)	0,4014(2)	0,047(1)	H4C	0,0565	0,1578	0,3183	0,065
O2	0,1295(1)	-0,0042(2)	0,4053(1)	0,038(1)	H5A	0,2735	0,6401	0,5251	0,094
O3	0,2796(1)	0,2620(2)	0,3035(1)	0,041(1)	H5B	0,2101	0,6289	0,5169	0,094
O4	0,1249(1)	0,2330(2)	0,3999(1)	0,028(1)	H5C	0,2193	0,6319	0,4399	0,094
O5	0,2409(1)	0,4910(2)	0,4970(1)	0,029(1)	H6A	0,1902	0,4035	0,2462	0,092
O6	0,1954(1)	0,3674(2)	0,3493(1)	0,029(1)	H6B	0,1782	0,5055	0,2893	0,092
O7	0,2040(1)	0,1264(2)	0,3519(1)	0,029(1)	H6C	0,1303	0,4122	0,2493	0,092
O8	0,1800(1)	0,1152(2)	0,5517(1)	0,026(1)	H7A	0,1545	0,0125	0,2791	0,094
O9	0,3287(1)	0,1422(2)	0,4505(1)	0,027(1)	H7B	0,2118	0,0370	0,2715	0,094
O10	0,0432(1)	0,0059(2)	0,4328(2)	0,050(1)	H7C	0,1595	0,1222	0,2365	0,094
O11	0,1118(1)	0,2022(3)	0,6554(2)	0,063(1)	H8A	0,2092	-0,0223	0,6128	0,057
O12	-0,0388(1)	0,1805(3)	0,4889(3)	0,082(1)	H8B	0,1419	-0,0248	0,5536	0,057
O13	0,0293(1)	0,3982(3)	0,4263(2)	0,077(1)	H8C	0,1651	0,0438	0,6336	0,057
C1	0,0958(2)	0,5615(4)	0,3567(3)	0,076(2)	H9A	0,3772	0,0160	0,4522	0,068
C2	0,1230(2)	-0,1002(3)	0,3648(3)	0,072(1)	H9B	0,3509	0,0836	0,3715	0,068
C3	0,2519(2)	0,2557(3)	0,2233(2)	0,060(1)	H9C	0,3108	0,0024	0,3906	0,068
C4	0,0764(2)	0,2282(3)	0,3243(2)	0,044(1)	H10A	-0,0157	-0,0706	0,3403	0,105
C5	0,2355(2)	0,6069(3)	0,4945(3)	0,063(1)	H10B	-0,0068	0,0554	0,3246	0,105
C6	0,1717(2)	0,4266(4)	0,2781(2)	0,062(1)	H10C	-0,0407	0,0249	0,3735	0,105
C7	0,1807(2)	0,0702(4)	0,2792(2)	0,063(1)	H11A	0,1127	0,2597	0,7508	0,102
C8	0,1735(1)	0,0206(3)	0,5910(2)	0,038(1)	H11B	0,0505	0,2585	0,6762	0,102
C9	0,3430(2)	0,0542(3)	0,4133(2)	0,045(1)	H11C	0,0969	0,3489	0,6825	0,102
C10	-0,0090(2)	0,0037(4)	0,3624(3)	0,070(1)	H12A	-0,1153	0,2054	0,4735	0,173
C11	0,0915(2)	0,2725(4)	0,6941(3)	0,068(1)	H12B	-0,0974	0,2757	0,4175	0,173
C12	-0,0841(3)	0,2469(4)	0,4708(5)	0,116(3)	H12C	-0,0728	0,3081	0,5082	0,173
C13	-0,0167(2)	0,4581(7)	0,3911(4)	0,159(4)	H13A	-0,0071	0,5264	0,3726	0,239
H1A	0,0574	0,5832	0,3489	0,113	H13B	-0,0319	0,4755	0,4279	0,239
H1B	0,0945	0,5472	0,3056	0,113	H13C	-0,0456	0,4175	0,3462	0,239
H1C	0,1232	0,6208	0,3835	0,113	H100	0,071(2)	-0,008(4)	0,420(3)	0,08(2)
H2A	0,0863	-0,1344	0,3545	0,108	H101	0,145(2)	0,228(4)	0,667(3)	0,08(2)
H2B	0,1545	-0,1504	0,3962	0,108	H102	-0,040(2)	0,127(4)	0,509(3)	0,09(2)
H2C	0,1234	-0,0847	0,3149	0,108	H103	0,059(2)	0,432(4)	0,414(2)	0,08(2)
H3A	0,2799	0,2637	0,2029	0,090					

Tabelle 7.58: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter der Verbindung **19**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Nb1	0,026(1)	0,020(1)	0,022(1)	0,003(1)	0,010(1)	0,002(1)
Nb2	0,027(1)	0,020(1)	0,020(1)	-0,002(1)	0,010(1)	-0,004(1)
Nb3	0,027(1)	0,022(1)	0,018(1)	-0,001(1)	0,010(1)	-0,002(1)
K1	0,037(1)	0,048(1)	0,050(1)	0,002(1)	0,023(1)	0
O1	0,042(1)	0,039(1)	0,061(2)	0,020(1)	0,024(1)	0,015(1)
O2	0,040(1)	0,032(1)	0,044(1)	-0,011(1)	0,020(1)	-0,015(1)
O3	0,044(1)	0,058(2)	0,025(1)	-0,002(1)	0,018(1)	-0,007(1)
O4	0,024(1)	0,032(1)	0,022(1)	0	0,006(1)	-0,002(1)
O5	0,038(1)	0,016(1)	0,034(1)	0,001(1)	0,017(1)	-0,001(1)
O6	0,033(1)	0,030(1)	0,021(1)	0,007(1)	0,011(1)	0,003(1)
O7	0,034(1)	0,030(1)	0,022(1)	-0,008(1)	0,012(1)	-0,009(1)
O8	0,031(1)	0,023(1)	0,024(1)	0,002(1)	0,013(1)	-0,005(1)
O9	0,032(1)	0,025(1)	0,028(1)	-0,002(1)	0,017(1)	0,002(1)
O10	0,037(1)	0,055(2)	0,052(2)	0,001(1)	0,017(1)	-0,007(1)

7.2. Details zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen

Fortsetzung

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
O11	0,055(2)	0,083(2)	0,061(2)	-0,025(2)	0,035(2)	-0,017(2)
O12	0,052(2)	0,083(3)	0,122(3)	0,043(2)	0,048(2)	0,011(2)
O13	0,050(2)	0,075(2)	0,114(3)	0,037(2)	0,046(2)	0,022(2)
C1	0,080(3)	0,069(3)	0,084(4)	0,038(3)	0,043(3)	0,035(3)
C2	0,082(3)	0,054(3)	0,093(4)	-0,034(3)	0,052(3)	-0,029(2)
C3	0,071(3)	0,079(3)	0,034(2)	-0,003(2)	0,028(2)	-0,011(2)
C4	0,035(2)	0,052(2)	0,028(2)	0,002(2)	0,001(2)	-0,004(2)
C5	0,070(3)	0,022(2)	0,080(3)	-0,004(2)	0,021(2)	0,001(2)
C6	0,070(3)	0,077(3)	0,040(2)	0,038(2)	0,027(2)	0,036(2)
C7	0,087(3)	0,071(3)	0,036(2)	-0,030(2)	0,033(2)	-0,040(2)
C8	0,046(2)	0,030(2)	0,038(2)	0,007(1)	0,020(2)	-0,009(1)
C9	0,061(2)	0,036(2)	0,053(2)	-0,007(2)	0,038(2)	0,009(2)
C10	0,044(2)	0,085(3)	0,065(3)	0,011(3)	0,011(2)	-0,016(2)
C11	0,087(3)	0,055(3)	0,085(4)	0	0,060(3)	0,006(2)
C12	0,088(4)	0,070(4)	0,195(8)	0,039(4)	0,070(5)	0,009(3)
C13	0,055(3)	0,211(8)	0,213(8)	0,125(7)	0,063(4)	0,050(4)

7.2.24 [Na(CH₃OH)₄]₂[Nb₆(OCH₃)₁₈] (20)

Tabelle 7.59: Kristallographische Daten der Verbindung **20** und Messparameter.

Summenformel	C ₂₆ H ₈₆ Na ₂ Nb ₆ O ₂₆
Molmasse	1418,39 g·mol ⁻¹
Kristallgröße	0,18 · 0,13 · 0,07 mm ³
<i>d</i> _c	1,802 g·cm ⁻³
Temperatur	173(2) K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Gitterparameter	
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i>	25,4446(9); 12,0657(3); 18,9913(6) Å
β	116,287(2)°
<i>V</i>	5227,5(3) Å ³
<i>Z</i>	4
Messbereich	4,52° ≤ 2θ ≤ 64,36°
Indexbereich	-38 ≤ <i>h</i> ≤ 38; -18 ≤ <i>k</i> ≤ 17; -27 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Diffraktometer	Apex X8
μ(MoKα)	1,363 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe	60928
Symmetrieunabhängige Reflexe	9186
davon mit <i>I</i> ₀ > 2σ(<i>I</i>)	6569
Parameter	276
GooF	1,028
R _{int}	0,0547
R ₁ ; wR ₂ (<i>I</i> ₀ > 2σ(<i>I</i>))	0,0376; 0,0849
R ₁ ; wR ₂ (alle Daten)	0,0670; 0,0930
Restelektronendichte max.; min.	1,072 e ⁻ ·Å ⁻³ ; -0,803 e ⁻ ·Å ⁻³
<i>A</i> ; <i>B</i>	0,042; 4,6673

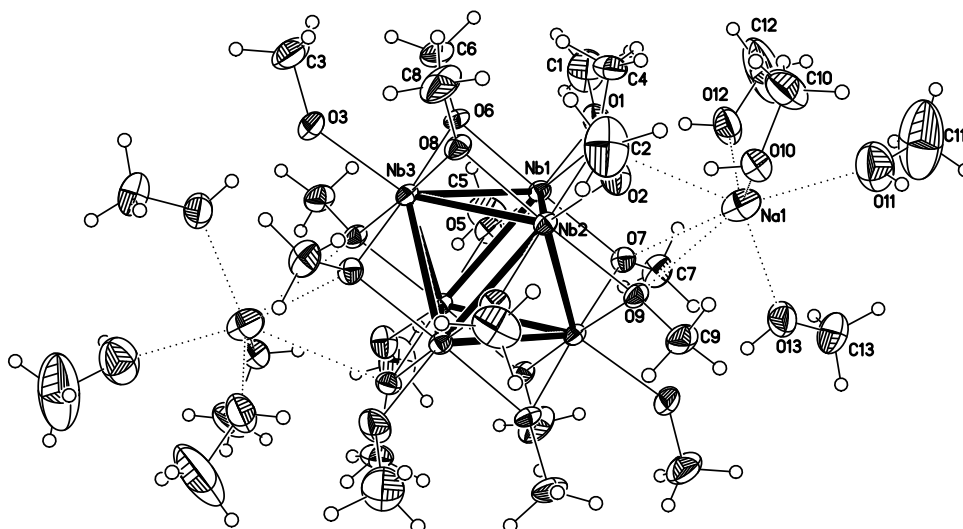
Abbildung 7.19: Struktur des Ionentripels $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{18}]$.

Tabelle 7.60: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Verbindung 20.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Nb1	0,1835(1)	0,3609(1)	0,4504(1)	0,017(1)	H2A	0,0814	-0,1357	0,3551	0,098
Nb2	0,1926(1)	0,1229(1)	0,4523(1)	0,017(1)	H2B	0,1507	-0,1524	0,3886	0,098
Nb3	0,2634(1)	0,2554(1)	0,4022(1)	0,017(1)	H2C	0,1155	-0,823	0,3100	0,098
Na1	0,0669(1)	0,2070(1)	0,5007(1)	0,043(1)	H3A	0,2883	0,2624	0,2051	0,070
O1	0,1094(1)	0,4691(2)	0,4033(2)	0,037(1)	H3B	0,2307	0,3199	0,2024	0,070
O2	0,1275(1)	-0,59(2)	0,4056(1)	0,031(1)	H3C	0,2369	0,1878	0,2067	0,070
O3	0,2843(1)	0,2630(2)	0,3046(1)	0,037(1)	H4A	0,0542	0,1583	0,3163	0,050
O4	0,1228(1)	0,2329(2)	0,4001(1)	0,022(1)	H4B	0,0900	0,2349	0,2839	0,050
O5	0,2408(1)	0,4931(2)	0,4974(1)	0,023(1)	H4C	0,0481	0,2902	0,3168	0,050
O6	0,1961(1)	0,3688(2)	0,3496(1)	0,022(1)	H5A	0,2737	0,6434	0,5252	0,071
O7	0,1685(1)	0,3590(2)	0,5498(1)	0,021(1)	H5B	0,2084	0,6318	0,5165	0,071
O8	0,2046(1)	0,1269(2)	0,3513(1)	0,022(1)	H5C	0,2195	0,6346	0,4399	0,071
O9	0,1762(1)	0,1151(2)	0,5508(1)	0,021(1)	H6A	0,1926	0,4090	0,2469	0,069
O10	0,0413(1)	0,296(2)	0,4372(2)	0,042(1)	H6B	0,1816	0,5110	0,2926	0,069
O11	-0,0327(1)	0,1747(3)	0,4931(2)	0,070(1)	H6C	0,1313	0,4205	0,2507	0,069
O12	0,0310(1)	0,3714(2)	0,4356(2)	0,046(1)	H7A	0,1503	0,4201	0,6334	0,050
O13	0,1014(1)	0,2135(2)	0,6358(2)	0,043(1)	H7B	0,1172	0,4822	0,5508	0,050
C1	0,0884(2)	0,5578(4)	0,3550(3)	0,065(1)	H7C	0,1855	0,5040	0,6046	0,050
C2	0,1181(2)	-0,1009(3)	0,3617(3)	0,066(1)	H8A	0,1546	0,134	0,2771	0,078
C3	0,2582(2)	0,2579(3)	0,2239(2)	0,047(1)	H8B	0,2140	0,381	0,2703	0,078
C4	0,0750(2)	0,2288(3)	0,3232(2)	0,033(1)	H8C	0,1609	0,1248	0,2357	0,078
C5	0,2352(2)	0,6096(3)	0,4945(2)	0,047(1)	H9A	0,1632	0,411	0,6355	0,047
C6	0,1737(2)	0,4322(3)	0,2795(2)	0,046(1)	H9B	0,2064	-0,255	0,6099	0,047
C7	0,1543(2)	0,4483(3)	0,5876(2)	0,034(1)	H9C	0,1373	-0,263	0,5545	0,047
C8	0,1818(2)	0,716(4)	0,2780(2)	0,052(1)	H10A	-0,0268	0,972	0,3496	0,083
C9	0,1703(2)	0,184(3)	0,5909(2)	0,031(1)	H10B	-0,0414	-0,163	0,3808	0,083
C10	-0,0125(2)	0,225(4)	0,3686(3)	0,055(1)	H10C	-0,0068	-0,185	0,3280	0,083
C11	-0,0778(4)	0,2455(5)	0,4886(6)	0,131(4)	H11A	-0,0643	0,3225	0,4942	0,196
C12	-0,0224(2)	0,4122(6)	0,3906(5)	0,142(4)	H11B	-0,0886	0,2276	0,5309	0,196
C13	0,0770(2)	0,2723(3)	0,6776(3)	0,049(1)	H11C	-0,1120	0,2359	0,4377	0,196
H1	0,0690	0,150	0,4260	0,050	H12A	-0,0282	0,4805	0,4141	0,214
H2	-0,0373	0,1121	0,5089	0,084	H12B	-0,0522	0,3576	0,3866	0,214
H3	0,0558	0,4040	0,4252	0,055	H12C	-0,0260	0,4282	0,3380	0,214

7.2. Details zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen

Fortsetzung

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
H4	0,1381	0,2201	0,6584	0,051	H13A	0,0993	0,2568	0,7338	0,073
H1A	0,0487	0,5758	0,3478	0,097	H13B	0,0362	0,2495	0,6599	0,073
H1B	0,0875	0,5420	0,3040	0,097	H13C	0,0785	0,3519	0,6683	0,073
H1C	0,1140	0,6225	0,3786	0,097					

Tabelle 7.61: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter der Verbindung **20**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Nb1	0,020(1)	0,016(1)	0,016(1)	0,002(1)	0,008(1)	0,002(1)
Nb2	0,020(1)	0,015(1)	0,015(1)	-0,001(1)	0,008(1)	-0,002(1)
Nb3	0,020(1)	0,019(1)	0,013(1)	0	0,008(1)	-0,001(1)
Na1	0,056(1)	0,039(1)	0,033(1)	0,004(1)	0,021(1)	0,009(1)
O1	0,029(1)	0,033(1)	0,051(2)	0,019(1)	0,018(1)	0,012(1)
O2	0,031(1)	0,026(1)	0,039(1)	0,010(1)	0,018(1)	-0,009(1)
O3	0,032(1)	0,062(2)	0,021(1)	-0,002(1)	0,016(1)	-0,006(1)
O4	0,019(1)	0,024(1)	0,019(1)	0	0,005(1)	-0,001(1)
O5	0,029(1)	0,013(1)	0,027(1)	0	0,013(1)	0,001(1)
O6	0,025(1)	0,026(1)	0,014(1)	0,007(1)	0,008(1)	0,003(1)
O7	0,024(1)	0,020(1)	0,021(1)	-0,003(1)	0,012(1)	0,003(1)
O8	0,027(1)	0,023(1)	0,016(1)	-0,006(1)	0,010(1)	-0,006(1)
O9	0,025(1)	0,020(1)	0,019(1)	0,003(1)	0,011(1)	-0,004(1)
O10	0,026(1)	0,063(2)	0,035(2)	0,002(1)	0,012(1)	-0,003(1)
O11	0,059(2)	0,065(2)	0,092(3)	0,015(2)	0,039(2)	-0,001(2)
O12	0,030(1)	0,049(2)	0,062(2)	0,013(1)	0,024(1)	0,006(1)
O13	0,035(1)	0,061(2)	0,038(2)	-0,010(1)	0,021(1)	-0,007(1)
C1	0,066(3)	0,056(3)	0,083(4)	0,040(3)	0,042(3)	0,030(2)
C2	0,076(3)	0,046(2)	0,090(4)	-0,039(3)	0,050(3)	-0,031(2)
C3	0,057(3)	0,061(3)	0,025(2)	-0,002(2)	0,020(2)	-0,009(2)
C4	0,028(2)	0,041(2)	0,021(2)	0	0,002(1)	-0,001(1)
C5	0,051(2)	0,019(2)	0,061(3)	0,001(2)	0,015(2)	0,003(2)
C6	0,046(2)	0,062(3)	0,031(2)	0,029(2)	0,018(2)	0,022(2)
C7	0,045(2)	0,029(2)	0,035(2)	-0,008(1)	0,025(2)	0,006(1)
C8	0,068(3)	0,064(3)	0,027(2)	-0,023(2)	0,025(2)	-0,031(2)
C9	0,036(2)	0,028(2)	0,028(2)	0,007(1)	0,013(1)	-0,007(1)
C10	0,034(2)	0,055(3)	0,061(3)	0,004(2)	0,006(2)	-0,008(2)
C11	0,138(7)	0,087(5)	0,23(2)	0,041(5)	0,141(8)	0,041(4)
C12	0,046(3)	0,161(7)	0,220(9)	0,119(7)	0,059(5)	0,041(4)
C13	0,057(3)	0,053(2)	0,052(3)	-0,005(2)	0,039(2)	-0,001(2)

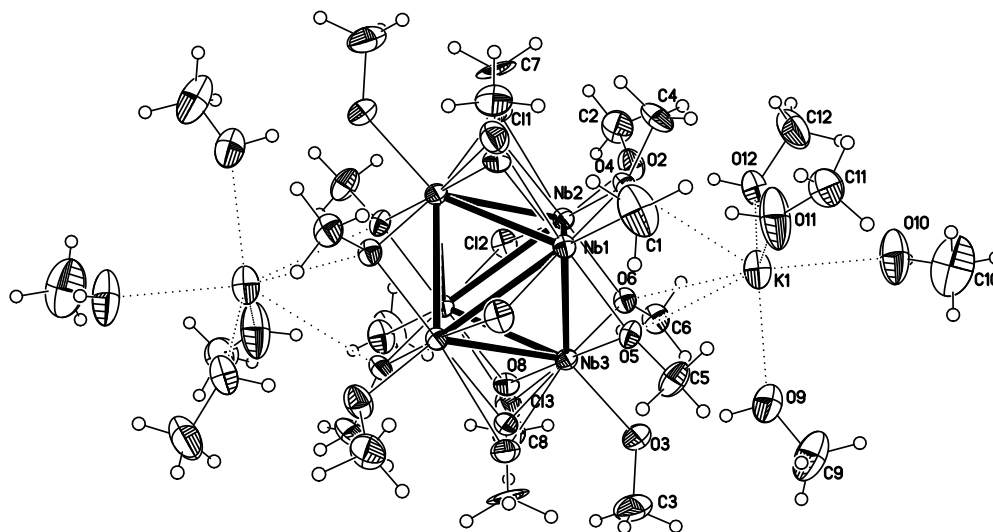
7.2.25 $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{3,97}(\text{OCH}_3)_{14,03}]$ (21)Abbildung 7.20: Struktur des Ionentripels $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{3,97}(\text{OCH}_3)_{14,03}]$.

Tabelle 7.62: Kristallographische Daten der Verbindung 21 und Messparameter.

Summenformel	$\text{C}_{22,03}\text{H}_{74,08}\text{Cl}_{3,97}\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{22,03}$
Molmasse	$1468,13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Kristallgröße	$0,23 \cdot 0,21 \cdot 0,19 \text{ mm}^3$
d_c	$1,846 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Temperatur	173(2) K
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterparameter	
$a; b; c$	10,1893(3); 11,0792(3); 12,1186(3) Å
α, β, γ	102,816(1); 97,914(1); 90,341(1)°
V	1320,33(6) Å ³
Z	1
Messbereich	$4,52^\circ \leq 2\theta \leq 71,62^\circ$
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 14; -18 \leq k \leq 18; -19 \leq l \leq 17$
Diffraktometer	Apex X8
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	$1,680 \text{ mm}^{-1}$
Gemessene Reflexe	41964
Symmetrieunabhängige Reflexe	11685
davon mit $I_0 > 2\sigma(I)$	8281
Parameter	282
Goof	1,125
R_{int}	0,0282
$R_1; wR_2 (I_0 > 2\sigma(I))$	0,0393; 0,0939
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,0758; 0,1071
Restelektronendichte max.; min.	$2,838 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}; -1,580 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$
A; B	0,0472; 1,1194

Tabelle 7.63: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Verbindung **21**.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Nb1	0,6225(1)	0,0562(1)	0,3983(1)	0,018(1)	H1B	0,9158	0,1742	0,3544	0,080
Nb2	0,3823(1)	-0,0948(1)	0,3520(1)	0,018(1)	H1C	0,8112	0,2744	0,3268	0,080
Nb3	0,6064(1)	-0,1571(1)	0,4990(1)	0,019(1)	H2A	0,1240	-0,2665	0,0825	0,067
Cl1	0,2310(2)	0,0750(1)	0,3266(1)	0,029(1)	H2B	0,0997	-0,1358	0,1635	0,067
Cl2	0,2124(1)	-0,1794(1)	0,4457(1)	0,028(1)	H2C	0,1044	-0,2586	0,2127	0,067
Cl3	0,4860(8)	-0,2512(9)	0,6178(6)	0,035(2)	H3A	0,8188	-0,4547	0,5266	0,078
K1	0,6477(1)	-0,2704(1)	0,1621(1)	0,040(1)	H3B	0,7390	-0,3852	0,6257	0,078
O1	0,7398(2)	0,1031(2)	0,2824(2)	0,034(1)	H3C	0,8659	-0,3181	0,5976	0,078
O2	0,2777(2)	-0,1963(2)	0,1937(2)	0,034(1)	H4A	0,4204	0,0784	0,1569	0,054
O3	0,7080(3)	-0,3244(2)	0,4859(2)	0,038(1)	H4B	0,4131	-0,0640	0,0905	0,054
O4	0,5034(2)	-0,0343(2)	0,2508(2)	0,023(1)	H4C	0,5499	0,0151	0,1126	0,054
O5	0,7362(2)	-0,0987(2)	0,4011(2)	0,023(1)	H5A	0,9259	-0,0707	0,4673	0,052
O6	0,4874(2)	-0,2534(2)	0,3536(2)	0,022(1)	H5B	0,8998	-0,0908	0,3310	0,052
O7	0,269(2)	0,063(2)	0,355(2)	0,024(3)	H5C	0,8906	-0,2065	0,3889	0,052
O8	0,4822(4)	-0,2136(4)	0,5997(3)	0,023(1)	H6A	0,3858	-0,3972	0,3776	0,047
O9	0,7679(3)	-0,4240(3)	0,2818(3)	0,055(1)	H6B	0,5198	-0,4340	0,3254	0,047
O10	0,7067(4)	-0,4193(3)	-0,0299(3)	0,069(1)	H6C	0,3929	-0,4000	0,2460	0,047
O11	0,7796(4)	-0,0845(3)	0,1191(3)	0,071(1)	H7A	0,1384	0,1804	0,3187	0,075
O12	0,3963(3)	-0,3455(2)	0,0543(2)	0,042(1)	H7B	0,0871	0,0385	0,2795	0,075
C1	0,8436(5)	0,1918(4)	0,2985(4)	0,053(1)	H7C	0,1834	0,0933	0,2074	0,075
C2	0,1413(3)	-0,2158(4)	0,1607(3)	0,045(1)	H8A	0,3948	-0,3061	0,6909	0,065
C3	0,7889(5)	-0,3743(4)	0,5647(4)	0,052(1)	H8B	0,5486	-0,3366	0,6975	0,065
C4	0,4690(4)	0,0016(3)	0,1443(2)	0,036(1)	H8C	0,4482	-0,3939	0,5840	0,065
C5	0,8739(3)	-0,1182(3)	0,3967(3)	0,035(1)	H9A	0,9113	-0,5217	0,3381	0,101
C6	0,4429(3)	-0,3813(3)	0,3232(3)	0,031(1)	H9B	0,9608	-0,3949	0,3120	0,101
C7	0,162(2)	0,096(2)	0,284(2)	0,050(6)	H9C	0,9118	-0,5103	0,2088	0,101
C8	0,4696(5)	-0,3214(4)	0,6473(4)	0,043(1)	H10A	0,8119	-0,4857	-0,1492	0,129
C9	0,8977(5)	-0,4659(4)	0,2854(5)	0,067(1)	H10B	0,8963	-0,4341	-0,0259	0,129
C10	0,8201(6)	-0,4197(5)	-0,0796(6)	0,086(2)	H10C	0,8329	-0,3395	-0,0989	0,129
C11	0,8498(5)	-0,0458(5)	0,0420(4)	0,057(1)	H11A	0,8795	0,0411	0,0719	0,085
C12	0,3752(6)	-0,3194(4)	-0,0565(3)	0,060(1)	H11B	0,7925	-0,0541	-0,0314	0,085
H1	0,7545	-0,3898	0,3482	0,083	H11C	0,9271	-0,0971	0,0310	0,085
H2	0,6649	-0,4876	-0,0551	0,103	H12A	0,2849	-0,3467	-0,0932	0,089
H3	0,7632	-0,0228	0,1688	0,106	H12B	0,4391	-0,3634	-0,1028	0,089
H4	0,3578	-0,2934	0,0992	0,062	H12C	0,3870	-0,2301	-0,0497	0,089
H1A	0,8763	0,1886	0,2256	0,080					

Tabelle 7.64: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter der Verbindung **21**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Nb1	0,022(1)	0,015(1)	0,018(1)	0,005(1)	0,005(1)	-0,001(1)
Nb2	0,020(1)	0,016(1)	0,017(1)	0,004(1)	0,003(1)	-0,001(1)
Nb3	0,022(1)	0,015(1)	0,019(1)	0,005(1)	0,003(1)	0,002(1)
Cl1	0,030(1)	0,026(1)	0,029(1)	0,006(1)	-0,004(1)	0,006(1)
Cl2	0,027(1)	0,028(1)	0,029(1)	0,004(1)	0,005(1)	-0,006(1)
Cl3	0,042(3)	0,036(5)	0,028(3)	0,007(3)	0,009(2)	0,001(3)
K1	0,044(1)	0,037(1)	0,037(1)	-0,001(1)	0,015(1)	-0,005(1)
O1	0,040(1)	0,032(1)	0,033(1)	0,007(1)	0,015(1)	-0,010(1)
O2	0,031(1)	0,040(1)	0,026(1)	-0,001(1)	0	-0,006(1)
O3	0,049(1)	0,028(1)	0,036(1)	0,008(1)	0,004(1)	0,017(1)
O4	0,030(1)	0,023(1)	0,016(1)	0,005(1)	0,003(1)	-0,001(1)
O5	0,022(1)	0,020(1)	0,027(1)	0,004(1)	0,010(1)	0,003(1)
O6	0,028(1)	0,015(1)	0,023(1)	0,003(1)	0,006(1)	-0,002(1)
O7	0,030(8)	0,028(7)	0,019(6)	0,010(5)	0,007(6)	0,009(6)
O8	0,034(1)	0,016(2)	0,024(1)	0,013(1)	0,007(1)	0

Fortsetzung

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
O9	0,060(2)	0,051(2)	0,051(2)	-0,001(1)	0,014(2)	0,018(1)
O10	0,097(3)	0,040(2)	0,067(2)	-0,013(1)	0,045(2)	-0,011(2)
O11	0,096(3)	0,053(2)	0,067(2)	-0,007(1)	0,056(2)	-0,025(2)
O12	0,050(2)	0,043(1)	0,029(1)	-0,002(1)	0,010(1)	-0,002(1)
C1	0,063(3)	0,052(2)	0,047(2)	0,008(2)	0,021(2)	-0,032(2)
C2	0,032(2)	0,053(2)	0,038(2)	-0,005(2)	-0,010(2)	-0,002(2)
C3	0,062(2)	0,040(2)	0,055(2)	0,020(2)	-0,003(2)	0,019(2)
C4	0,049(2)	0,040(2)	0,021(1)	0,014(1)	0,002(1)	-0,006(1)
C5	0,019(1)	0,033(2)	0,052(2)	0,005(1)	0,010(1)	0,004(1)
C6	0,042(2)	0,016(1)	0,033(1)	0,002(1)	0,005(1)	-0,006(1)
C7	0,04(1)	0,04(2)	0,06(2)	0,016(9)	-0,02(1)	0,026(9)
C8	0,068(3)	0,026(2)	0,047(2)	0,026(2)	0,019(2)	0,006(2)
C9	0,068(3)	0,040(2)	0,097(4)	0,005(2)	0,037(3)	0,012(2)
C10	0,074(4)	0,062(3)	0,113(5)	-0,010(3)	0,032(4)	-0,018(3)
C11	0,061(3)	0,071(3)	0,047(2)	0,024(2)	0,023(2)	0,018(2)
C12	0,090(4)	0,056(3)	0,029(2)	0,001(2)	0,009(2)	-0,005(2)

7.2.26 [K(CH₃OH)₄]₂[Nb₆Cl_{3,29}(OCH₃)_{14,71}] (22)

Tabelle 7.65: Kristallographische Daten der Verbindung 22 und Messparameter.

Summenformel	C _{22,71} H _{76,13} Cl _{3,29} K ₂ Nb ₆ O _{22,71}
Molmasse	1465,14 g·mol ⁻¹
Kristallgröße	0,18 · 0,11 · 0,04 mm ³
<i>d</i> _c	1,832 g·cm ⁻³
Temperatur	173(2) K
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterparameter	
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i>	11,0901(8); 12,1777(8); 12,2160(9) Å
α ; β ; γ	61,226(4); 66,817(5); 81,417(5)°
<i>V</i>	1327,7(2) Å ³
<i>Z</i>	1
Messbereich	5,40° ≤ 2θ ≤ 64,54°
Indexbereich	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16; -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18; -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Diffraktometer	Apex X8
μ (MoK α)	1,639 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe	35333
Symmetrieunabhängige Reflexe	9275
davon mit <i>I</i> ₀ > 2σ(<i>I</i>)	5975
Parameter	291
Goof	0,938
<i>R</i> _{int}	0,0652
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> ₀ > 2σ(<i>I</i>))	0,0433; 0,0772
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,0911; 0,0854
Extinktionskoeffizient	0,0020(3)
Restelektronendichte max.; min.	1,082 e ⁻ ·Å ⁻³ ; -1,025 e ⁻ ·Å ⁻³
<i>A</i> ; <i>B</i>	0,037; 0

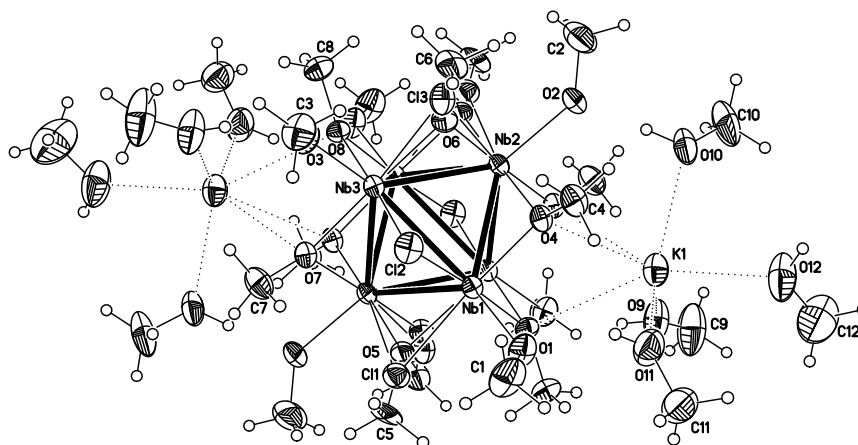


Abbildung 7.21: Struktur des Ionentripels $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{3,29}(\text{OCH}_3)_{14,71}]$.

Tabelle 7.66: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Verbindung 22.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Nb1	0,4557(1)	0,1803(1)	0,3860(1)	0,020(1)	H1B	0,2510	0,3963	0,2555	0,080
Nb2	0,6874(1)	0,0353(1)	0,3609(1)	0,020(1)	H1C	0,3711	0,4025	0,1251	0,080
Nb3	0,4459(1)	-0,0690(1)	0,4003(1)	0,020(1)	H2A	1,0567	0,0779	0,0952	0,101
Cl1	0,2215(4)	0,1687(4)	0,5301(5)	0,032(2)	H2B	0,9478	-0,0107	0,1166	0,101
Cl2	0,3810(1)	0,1328(1)	0,2461(1)	0,035(1)	H2C	1,0029	-0,0494	0,2327	0,101
Cl3	0,6536(8)	-0,0411(8)	0,2195(9)	0,035(3)	H3A	0,3383	-0,1660	0,1799	0,067
K1	0,7767(1)	0,3824(1)	0,2856(1)	0,040(1)	H3B	0,4414	-0,0521	0,1153	0,067
O1	0,4208(3)	0,3699(2)	0,2735(3)	0,037(1)	H3C	0,2902	-0,0430	0,1979	0,067
O2	0,8830(3)	0,0841(3)	0,2150(3)	0,039(1)	H4A	0,6544	0,2498	0,0607	0,051
O3	0,3878(3)	-0,1529(2)	0,3101(2)	0,034(1)	H4B	0,7841	0,2947	0,0586	0,051
O4	0,6441(2)	0,2152(2)	0,2408(2)	0,025(1)	H4C	0,6550	0,3736	0,0750	0,051
O5	0,2651(8)	0,1434(8)	0,5236(9)	0,027(2)	H5A	0,0707	0,1747	0,6026	0,060
O6	0,6348(6)	-0,0286(7)	0,2582(6)	0,029(1)	H5B	0,1345	0,2273	0,4429	0,060
O7	0,2529(2)	-0,1014(2)	0,5382(2)	0,025(1)	H5C	0,1645	0,2996	0,5103	0,060
O8	0,4929(2)	-0,2487(2)	0,5123(2)	0,024(1)	H6A	0,7892	-0,0071	0,0956	0,064
O9	0,7606(4)	0,3605(3)	0,5175(4)	0,058(1)	H6B	0,6537	0,0271	0,0714	0,064
O10	0,9756(3)	0,3076(3)	0,1157(3)	0,047(1)	H6C	0,6918	-0,1162	0,1355	0,064
O11	0,6129(3)	0,5294(3)	0,1796(3)	0,057(1)	H7A	0,0596	-0,1137	0,6052	0,058
O12	0,9526(4)	0,5762(3)	0,1578(3)	0,074(1)	H7B	0,1309	-0,1491	0,4850	0,058
C1	0,3427(5)	0,4254(4)	0,1979(5)	0,053(1)	H7C	0,1261	-0,0054	0,4543	0,058
C2	0,9793(5)	0,0211(5)	0,1611(5)	0,068(2)	H8A	0,5589	-0,4194	0,5521	0,053
C3	0,3626(5)	-0,0995(4)	0,1920(4)	0,045(1)	H8B	0,6367	-0,3142	0,4024	0,053
C4	0,6878(4)	0,2892(3)	0,0974(3)	0,034(1)	H8C	0,4932	-0,3655	0,4416	0,053
C5	0,1487(8)	0,2170(8)	0,5216(8)	0,040(2)	H9A	0,7766	0,3603	0,6706	0,130
C6	0,6969(6)	-0,0344(6)	0,1309(7)	0,043(2)	H9B	0,8429	0,4820	0,5304	0,130
C7	0,1332(4)	-0,0917(4)	0,5192(4)	0,039(1)	H9C	0,9130	0,3512	0,5626	0,130
C8	0,5499(4)	-0,3445(3)	0,4741(4)	0,035(1)	H10A	1,1654	0,2789	0,0708	0,105
C9	0,8282(6)	0,3907(6)	0,5744(6)	0,087(2)	H10B	1,0867	0,2482	0,2246	0,105
C10	1,0962(5)	0,3063(5)	0,1314(5)	0,070(2)	H10C	1,1199	0,3908	0,1095	0,105
C11	0,5692(5)	0,6510(4)	0,1486(5)	0,060(1)	H11A	0,5042	0,6665	0,1075	0,090
C12	0,9631(8)	0,6583(6)	0,1981(6)	0,106(3)	H11B	0,6438	0,7119	0,0856	0,090
H1	0,708(5)	0,302(5)	0,580(5)	0,07(2)	H11C	0,5289	0,6596	0,2312	0,090
H2	0,945(5)	0,228(5)	0,150(5)	0,06(2)	H12A	1,0378	0,7178	0,1298	0,159
H3	0,5703	0,4880	0,1547	0,068	H12B	0,9767	0,6130	0,2834	0,159
H4	1,0097	0,5866	0,0821	0,089	H12C	0,8823	0,7040	0,2103	0,159
H1A	0,3508	0,5168	0,1596	0,080					

Tabelle 7.67: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter der Verbindung 22.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Nb1	0,020(1)	0,020(1)	0,017(1)	-0,005(1)	-0,008(1)	0
Nb2	0,017(1)	0,023(1)	0,017(1)	-0,007(1)	-0,005(1)	0
Nb3	0,020(1)	0,021(1)	0,015(1)	-0,006(1)	-0,007(1)	0
Cl1	0,030(3)	0,029(2)	0,032(1)	-0,012(1)	-0,011(2)	0,004(2)
Cl2	0,039(1)	0,033(1)	0,032(1)	-0,011(1)	-0,017(1)	0
Cl3	0,034(4)	0,036(3)	0,036(7)	-0,014(3)	-0,016(4)	-0,004(2)
K1	0,043(1)	0,039(1)	0,034(1)	-0,011(1)	-0,013(1)	-0,009(1)
O1	0,043(2)	0,023(1)	0,041(2)	-0,004(1)	-0,028(1)	0,003(1)
O2	0,023(1)	0,045(2)	0,041(2)	-0,024(1)	0,002(1)	-0,006(1)
O3	0,046(2)	0,035(1)	0,028(1)	-0,013(1)	-0,021(1)	-0,003(1)
O4	0,025(1)	0,026(1)	0,017(1)	-0,004(1)	-0,007(1)	-0,003(1)
O5	0,023(4)	0,020(3)	0,032(3)	-0,010(3)	-0,010(3)	0,005(3)
O6	0,032(3)	0,036(2)	0,022(3)	-0,018(2)	-0,006(2)	-0,001(2)
O7	0,025(1)	0,026(1)	0,022(1)	-0,008(1)	-0,009(1)	-0,002(1)
O8	0,027(1)	0,020(1)	0,022(1)	-0,008(1)	-0,010(1)	0,004(1)
O9	0,072(3)	0,057(2)	0,044(2)	-0,014(2)	-0,022(2)	-0,028(2)
O10	0,038(2)	0,053(2)	0,042(2)	-0,018(2)	-0,004(1)	-0,020(2)
O11	0,054(2)	0,037(2)	0,075(2)	-0,018(2)	-0,030(2)	0,001(2)
O12	0,091(3)	0,070(2)	0,046(2)	-0,016(2)	-0,010(2)	-0,042(2)
C1	0,070(3)	0,030(2)	0,062(3)	-0,009(2)	-0,045(3)	0,010(2)
C2	0,043(3)	0,057(3)	0,065(4)	-0,024(3)	0,011(3)	-0,002(2)
C3	0,058(3)	0,053(3)	0,035(2)	-0,022(2)	-0,025(2)	-0,002(2)
C4	0,035(2)	0,034(2)	0,020(2)	-0,002(2)	-0,008(2)	-0,004(2)
C5	0,017(4)	0,039(4)	0,048(5)	-0,012(3)	-0,013(3)	0,018(4)
C6	0,040(3)	0,066(4)	0,026(3)	-0,030(3)	-0,001(3)	-0,006(3)
C7	0,027(2)	0,054(3)	0,038(2)	-0,020(2)	-0,016(2)	0,001(2)
C8	0,044(2)	0,027(2)	0,037(2)	-0,016(2)	-0,018(2)	0,009(2)
C9	0,103(5)	0,088(4)	0,073(4)	-0,022(4)	-0,039(4)	-0,045(4)
C10	0,042(3)	0,100(4)	0,066(4)	-0,034(3)	-0,010(3)	-0,031(3)
C11	0,070(4)	0,046(3)	0,057(3)	-0,025(3)	-0,016(3)	0,000(3)
C12	0,155(7)	0,089(5)	0,054(4)	-0,039(4)	0,000(4)	-0,032(5)

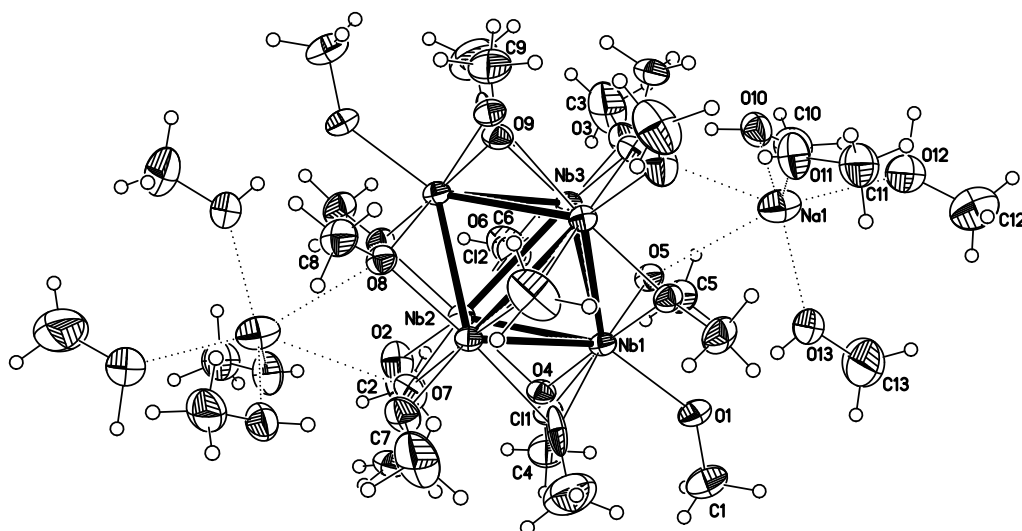
7.2.27 $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{1,43}(\text{OCH}_3)_{16,57}]$ (23)Abbildung 7.22: Struktur des Ionentripels $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{1,43}(\text{OCH}_3)_{16,57}]$.

Tabelle 7.68: Kristallographische Daten der Verbindung **23** und Messparameter.

Summenformel	$C_{24,57}H_{81,71}Cl_{1,43}Na_2Nb_6O_{24,57}$
Molmasse	1424,69 g·mol ⁻¹
Kristallgröße	0,34 · 0,21 · 0,15 mm ³
d_c	1,822 g·cm ⁻³
Temperatur	173(2) K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Gitterparameter	
$a; b; c$	25,7165(5); 11,9487(2); 18,9409(4) Å
β	116,840(1)°
V	5193,1(2) Å ³
Z	4
Messbereich	4,82° ≤ 2θ ≤ 68,16°
Indexbereich	-40 ≤ h ≤ 31; -17 ≤ k ≤ 18; -29 ≤ l ≤ 27
Diffraktometer	Apex X8
μ (MoK α)	1,441 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe	37066
Symmetrieunabhängige Reflexe	9860
davon mit $I_0 > 2\sigma(I)$	7175
Parameter	308
Goof	1,049
R_{int}	0,0365
$R_1; wR_2$ ($I_0 > 2\sigma(I)$)	0,0422; 0,0979
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,0694; 0,1067
Restelektronendichte max.; min.	1,861 e ⁻ ·Å ⁻³ ; -1,000 e ⁻ ·Å ⁻³
A; B	0,0475; 7,8327

Tabelle 7.69: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Verbindung **23**.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Nb1	0,1826(1)	0,3615(1)	0,4496(1)	0,022(1)	H1C	0,1180	0,6186	0,3756	0,104
Nb2	0,2638(1)	0,2548(1)	0,4013(1)	0,022(1)	H2A	0,2847	0,2642	0,2033	0,096
Nb3	0,1924(1)	0,1207(1)	0,4526(1)	0,021(1)	H2B	0,2310	0,3273	0,2067	0,096
Na1	0,0616(1)	0,2051(1)	0,4995(1)	0,049(1)	H2C	0,2326	0,1935	0,2057	0,096
Cl1	0,1838(1)	0,3893(3)	0,3204(2)	0,029(1)	H3A	0,0839	-0,1395	0,3539	0,116
Cl2	0,1982(2)	0,1022(3)	0,3239(2)	0,027(1)	H3B	0,1531	-0,1524	0,3887	0,116
O1	0,1087(1)	0,4682(2)	0,4030(2)	0,047(1)	H3C	0,1174	-0,0800	0,3104	0,116
O2	0,2851(1)	0,2602(2)	0,3054(2)	0,044(1)	H4A	0,1931	0,4048	0,2469	0,082
O3	0,1278(1)	-0,0084(2)	0,4071(2)	0,038(1)	H4B	0,1856	0,5095	0,2943	0,082
O4	0,1959(3)	0,3690(5)	0,3478(4)	0,026(1)	H4C	0,1314	0,4290	0,2453	0,082
O5	0,1232(1)	0,2314(2)	0,3984(1)	0,028(1)	H5A	0,0550	0,1526	0,3156	0,059
O6	0,2039(2)	0,1239(5)	0,3510(4)	0,029(1)	H5B	0,0874	0,2342	0,2811	0,059
O7	0,3221(1)	0,3872(2)	0,4474(1)	0,027(1)	H5C	0,0466	0,2851	0,3166	0,059
O8	0,3305(1)	0,1394(2)	0,4500(1)	0,026(1)	H6A	0,1539	0,0114	0,2779	0,088
O9	0,2608(1)	-0,0143(3)	0,5047(1)	0,038(1)	H6B	0,2103	0,0337	0,2647	0,088
O10	0,0418(1)	0,0271(2)	0,4364(2)	0,042(1)	H6C	0,1590	0,1244	0,2361	0,088
O11	0,1016(2)	0,2161(3)	0,6348(2)	0,048(1)	H7A	0,3604	0,5312	0,4454	0,053
O12	-0,0344(1)	0,1752(3)	0,4915(2)	0,065(1)	H7B	0,2927	0,5263	0,3837	0,053
O13	0,0300(1)	0,3703(3)	0,4333(2)	0,052(1)	H7C	0,3394	0,4597	0,3657	0,053
C1	0,0898(2)	0,5574(4)	0,3540(3)	0,069(2)	H8A	0,3806	0,0104	0,4536	0,060
C2	0,2563(2)	0,2614(4)	0,2245(3)	0,064(1)	H8B	0,3560	0,0796	0,3726	0,060
C3	0,1200(2)	-0,1016(4)	0,3618(4)	0,077(2)	H8C	0,3140	-0,0032	0,3894	0,060
C4	0,1738(3)	0,4320(7)	0,2778(5)	0,055(2)	H9A	0,3045	-0,1365	0,5375	0,121
C5	0,0742(2)	0,2253(3)	0,3219(2)	0,039(1)	H9B	0,2494	-0,1422	0,4520	0,121
C6	0,1808(3)	0,0687(6)	0,2768(4)	0,059(2)	H9C	0,2400	-0,1442	0,5300	0,121
C7	0,3292(2)	0,4838(3)	0,4074(2)	0,035(1)	H10A	-0,0157	-0,0586	0,3453	0,085

7. Anhang

Fortsetzung

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
C8	0,3466(2)	0,0494(3)	0,4135(2)	0,040(1)	H10B	-0,0126	0,0713	0,3271	0,085
C9	0,2638(3)	-0,1137(5)	0,5061(3)	0,081(2)	H10C	-0,0442	0,0329	0,3790	0,085
C10	-0,0118(2)	0,0174(4)	0,3665(3)	0,057(1)	H11A	0,1055	0,2647	0,7363	0,083
C11	0,0794(2)	0,2750(4)	0,6798(3)	0,055(1)	H11B	0,0406	0,2464	0,6677	0,083
C12	-0,0786(4)	0,2470(5)	0,4883(6)	0,116(3)	H11C	0,0768	0,3548	0,6667	0,083
C13	-0,0230(2)	0,4162(7)	0,3874(5)	0,138(4)	H12A	-0,1118	0,2026	0,4844	0,174
H1	0,069(2)	0,006(5)	0,422(3)	0,08(2)	H12B	-0,0911	0,2958	0,4418	0,174
H2	0,128(2)	0,223(4)	0,652(3)	0,05(2)	H12C	-0,0637	0,2929	0,5363	0,174
H3	-0,038(2)	0,093(3)	0,518(5)	0,18(3)	H13A	-0,0179	0,4908	0,3700	0,207
H4	0,051(2)	0,400(3)	0,423(2)	0,03(2)	H13B	-0,0450	0,4224	0,4181	0,207
H1A	0,0519	0,5818	0,3493	0,104	H13C	-0,0444	0,3686	0,3411	0,207
H1B	0,0856	0,5365	0,3017	0,104					

Tabelle 7.70: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter der Verbindung **23**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Nb1	0,024(1)	0,019(1)	0,022(1)	0,002(1)	0,008(1)	1(1)
Nb2	0,024(1)	0,023(1)	0,017(1)	0	0,008(1)	0
Nb3	0,024(1)	0,018(1)	0,020(1)	-0,002(1)	0,009(1)	-0,002(1)
Na1	0,065(1)	0,039(1)	0,040(1)	0,004(1)	0,022(1)	0,005(1)
Cl1	0,029(1)	0,033(2)	0,020(2)	0,010(1)	0,008(1)	0,005(1)
Cl2	0,032(1)	0,028(2)	0,021(2)	-0,008(1)	0,011(1)	-0,006(1)
O1	0,038(1)	0,036(1)	0,065(2)	0,025(1)	0,021(1)	0,014(1)
O2	0,040(1)	0,073(2)	0,021(1)	0,001(1)	0,015(1)	0,001(1)
O3	0,039(1)	0,029(1)	0,046(2)	-0,014(1)	0,021(1)	-0,013(1)
O4	0,029(2)	0,026(2)	0,021(3)	0,006(2)	0,010(2)	0
O5	0,025(1)	0,026(1)	0,026(1)	0	0,007(1)	0
O6	0,032(2)	0,031(2)	0,023(3)	-0,008(2)	0,012(2)	-0,006(2)
O7	0,029(1)	0,026(1)	0,027(1)	0	0,013(1)	-0,005(1)
O8	0,030(1)	0,023(1)	0,027(1)	-0,002(1)	0,014(1)	0,003(1)
O9	0,011(1)	0,089(2)	0,013(1)	-0,006(1)	0,005(1)	-0,006(1)
O10	0,032(1)	0,050(2)	0,041(2)	0,003(1)	0,016(1)	-0,003(1)
O11	0,039(2)	0,065(2)	0,046(2)	-0,010(2)	0,025(2)	-0,002(2)
O12	0,055(2)	0,059(2)	0,084(3)	0,018(2)	0,033(2)	0,005(2)
O13	0,036(1)	0,051(2)	0,073(2)	0,016(2)	0,027(2)	0,008(1)
C1	0,064(3)	0,058(3)	0,086(4)	0,043(3)	0,035(3)	0,029(2)
C2	0,068(3)	0,100(4)	0,029(2)	-0,007(2)	0,026(2)	-0,016(3)
C3	0,071(3)	0,053(3)	0,125(5)	-0,054(3)	0,060(3)	-0,036(2)
C4	0,056(4)	0,064(5)	0,043(4)	0,029(4)	0,021(3)	0,016(4)
C5	0,031(2)	0,043(2)	0,030(2)	0	0,002(1)	-0,002(1)
C6	0,077(5)	0,064(4)	0,039(4)	-0,028(4)	0,030(4)	-0,032(4)
C7	0,041(2)	0,030(2)	0,035(2)	0,008(1)	0,017(1)	-0,004(1)
C8	0,048(2)	0,034(2)	0,045(2)	-0,007(2)	0,026(2)	0,008(2)
C9	0,080(4)	0,045(3)	0,103(5)	0,002(3)	0,030(3)	0,009(3)
C10	0,038(2)	0,059(3)	0,060(3)	0,003(2)	0,010(2)	-0,012(2)
C11	0,067(3)	0,056(3)	0,057(3)	-0,002(2)	0,041(2)	0,005(2)
C12	0,129(7)	0,061(4)	0,20(1)	0,030(4)	0,106(7)	0,025(4)
C13	0,056(3)	0,147(7)	0,216(9)	0,107(7)	0,066(5)	0,047(4)

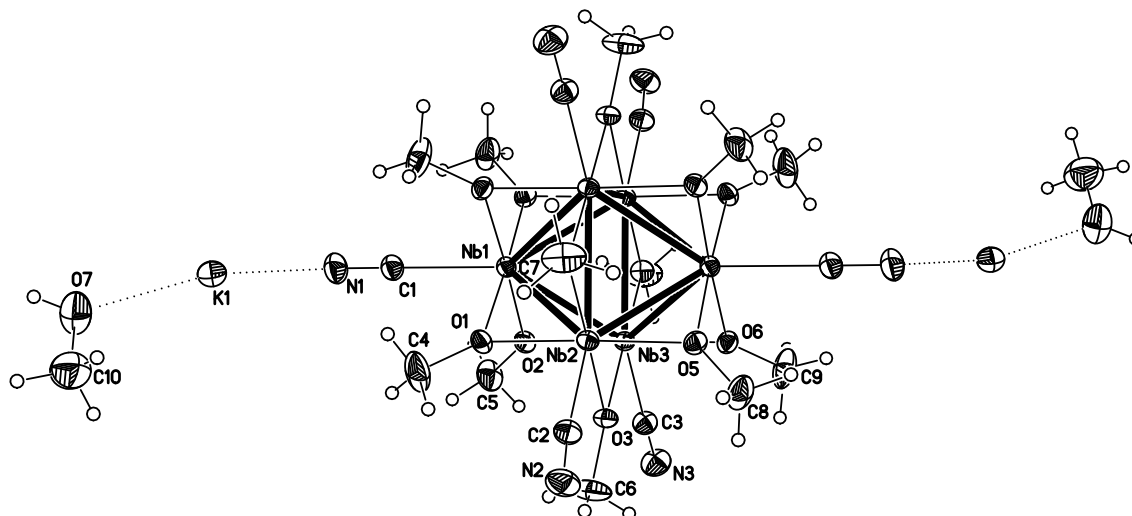
7.2.28 $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{CN})_6] \text{ (24)}$ 

Abbildung 7.23: Struktur des Clusterions $[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{CN})_6]^{2-}$ sowie von zwei $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})]^{2+}$ -Ionen.

Tabelle 7.71: Kristallographische Daten der Verbindung 24 und Messparameter.

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{K}_2\text{N}_6\text{Nb}_6\text{O}_{14}$
Molmasse	$1228,27 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Kristallgröße	$0,37 \cdot 0,28 \cdot 0,21 \text{ mm}^3$
d_c	$2,037 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Temperatur	173(2) K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)
Gitterparameter	
$a; b; c$	19,0263(4); 10,6365(2); 20,4937(4) Å
β	105,023(1)°
V	4005,6(2) Å ³
Z	4
Messbereich	$4,64^\circ \leq 2\theta \leq 81,38^\circ$
Indexbereich	$-34 \leq h \leq 34; -19 \leq k \leq 19; -37 \leq l \leq 37$
Diffraktometer	Apex X8
μ (MoK α)	$1,928 \text{ mm}^{-1}$
Gemessene Reflexe	105813
Symmetrieunabhängige Reflexe	12766
davon mit $I_0 > 2\sigma(I)$	11729
Parameter	222
GooF	1,123
R_{int}	0,0223
$R_1; wR_2$ ($I_0 > 2\sigma(I)$)	0,0223; 0,0511
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,0262; 0,0532
Extinktionskoeffizient	0,00015(3)
Restelektronendichte max.; min.	$1,205 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}; -0,674 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$
A; B	0,0169; 6,1480

Tabelle 7.72: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Verbindung **24**.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Nb1	0,5038(1)	0,3485(1)	-0,610(1)	0,015(1)	C10	0,2738(2)	0,0294(3)	0,3387(1)	0,061(1)
Nb2	0,4463(1)	0,5981(1)	0,0566(1)	0,015(1)	H1	0,289(2)	-0,134(3)	0,316(2)	0,08(2)
Nb3	0,5959(1)	0,5612(1)	0,0597(1)	0,015(1)	H4A	0,3949	0,4895	0,1870	0,069
K1	0,3817(1)	0,0143(1)	0,2186(1)	0,028(1)	H4B	0,4522	0,3777	0,2102	0,069
N1	0,5056(1)	0,0907(1)	0,1665(1)	0,032(1)	H4C	0,3769	0,3522	0,1551	0,069
N2	0,3601(1)	0,7832(1)	0,1520(1)	0,032(1)	H5A	0,6947	0,4246	0,1934	0,051
N3	0,7600(1)	0,6749(1)	0,1617(1)	0,033(1)	H5B	0,6742	0,2826	0,1702	0,051
O1	0,4486(1)	0,4457(1)	0,1200(1)	0,019(1)	H5C	0,6322	0,3528	0,2180	0,051
O2	0,6023(1)	0,4077(1)	0,1229(1)	0,019(1)	H6A	0,5197	0,7580	0,1930	0,059
O3	0,5431(1)	0,6619(1)	0,1191(1)	0,019(1)	H6B	0,6001	0,7824	0,1852	0,059
O4	0,3469(1)	0,5384(1)	-0,0034(1)	0,019(1)	H6C	0,5817	0,6542	0,2181	0,059
O5	0,4417(1)	0,7549(1)	-0,0042(1)	0,019(1)	H7A	0,2425	0,5223	-0,0482	0,054
O6	0,5948(1)	0,7160(1)	-0,0019(1)	0,019(1)	H7B	0,2692	0,6643	-0,0320	0,054
O7	0,3033(1)	-0,0646(2)	0,3064(1)	0,049(1)	H7C	0,2594	0,5743	0,0276	0,054
C1	0,5064(1)	0,1755(1)	0,1313(1)	0,023(1)	H8A	0,4291	0,9298	-0,0373	0,054
C2	0,3864(1)	0,7160(1)	0,1207(1)	0,023(1)	H8B	0,4606	0,9181	0,0429	0,054
C3	0,7062(1)	0,6347(1)	0,1280(1)	0,023(1)	H8C	0,3763	0,8911	0,0088	0,054
C4	0,4157(1)	0,4139(2)	0,1721(1)	0,046(1)	H9A	0,6236	0,8657	-0,0452	0,063
C5	0,6549(1)	0,3635(2)	0,1806(1)	0,034(1)	H9B	0,6872	0,7643	-0,0212	0,063
C6	0,5626(1)	0,7185(2)	0,1838(1)	0,039(1)	H9C	0,6643	0,8521	0,0333	0,063
C7	0,2739(1)	0,5778(2)	-0,0149(1)	0,036(1)	H10A	0,2472	-0,0092	0,3686	0,091
C8	0,4257(1)	0,8834(1)	0,0031(1)	0,036(1)	H10B	0,2403	0,0811	0,3048	0,091
C9	0,6464(1)	0,8064(2)	-0,0093(1)	0,042(1)	H10C	0,3130	0,0822	0,3653	0,091

Tabelle 7.73: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter der Verbindung **24**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Nb1	0,016(1)	0,016(1)	0,014(1)	0,001(1)	0,004(1)	0
Nb2	0,015(1)	0,017(1)	0,015(1)	-0,002(1)	0,004(1)	0,001(1)
Nb3	0,014(1)	0,017(1)	0,014(1)	-0,001(1)	0,002(1)	-0,001(1)
K1	0,026(1)	0,028(1)	0,028(1)	-0,003(1)	0,005(1)	0
N1	0,037(1)	0,030(1)	0,028(1)	0,010(1)	0,008(1)	0,001(1)
N2	0,037(1)	0,034(1)	0,028(1)	-0,006(1)	0,012(1)	0,008(1)
N3	0,024(1)	0,035(1)	0,035(1)	-0,003(1)	-0,002(1)	-0,005(1)
O1	0,022(1)	0,022(1)	0,016(1)	0,001(1)	0,008(1)	0
O2	0,018(1)	0,021(1)	0,016(1)	0,002(1)	0	0,001(1)
O3	0,020(1)	0,021(1)	0,016(1)	-0,005(1)	0,004(1)	-0,002(1)
O4	0,014(1)	0,022(1)	0,021(1)	-0,002(1)	0,005(1)	0,001(1)
O5	0,021(1)	0,015(1)	0,021(1)	0	0,006(1)	0,002(1)
O6	0,018(1)	0,018(1)	0,021(1)	0,001(1)	0,004(1)	-0,003(1)
O7	0,051(1)	0,041(1)	0,060(1)	0,011(1)	0,025(1)	0,005(1)
C1	0,024(1)	0,024(1)	0,021(1)	0,004(1)	0,005(1)	0
C2	0,023(1)	0,025(1)	0,022(1)	-0,003(1)	0,007(1)	0,002(1)
C3	0,020(1)	0,024(1)	0,023(1)	-0,001(1)	0,002(1)	0
C4	0,066(1)	0,039(1)	0,049(1)	0,013(1)	0,044(1)	0,011(1)
C5	0,028(1)	0,041(1)	0,026(1)	0,012(1)	-0,005(1)	-0,001(1)
C6	0,028(1)	0,061(1)	0,028(1)	-0,025(1)	0,006(1)	-0,006(1)
C7	0,016(1)	0,047(1)	0,043(1)	-0,017(1)	0,003(1)	0,006(1)
C8	0,050(1)	0,018(1)	0,048(1)	0,003(1)	0,029(1)	0,006(1)
C9	0,026(1)	0,037(1)	0,056(1)	0,021(1)	-0,004(1)	-0,013(1)
C10	0,070(2)	0,058(1)	0,061(2)	-0,014(1)	0,028(1)	-0,010(1)

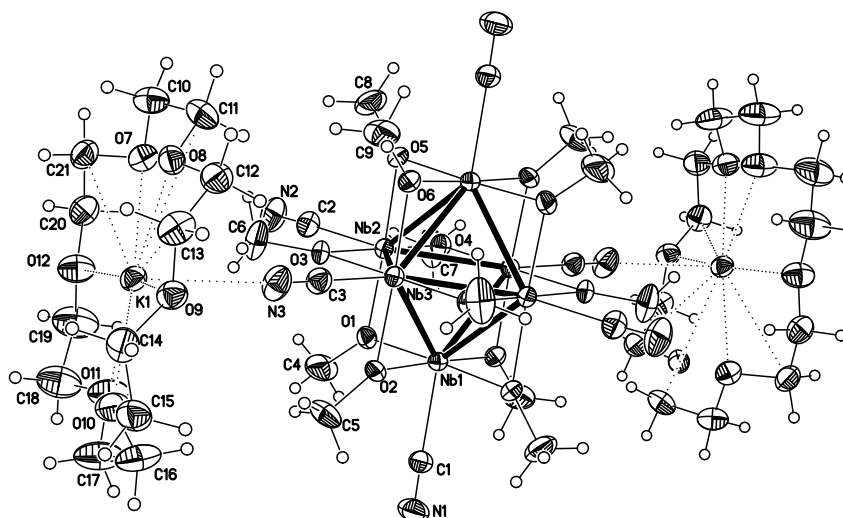
7.2.29 $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ (25)

Abbildung 7.24: Struktur des Clusterions $2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{CN})_6]^{2-}$, zwei koordinierter $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ -Ionen sowie zwei cokrystallisierter CH_3OH Moleküle.

Tabelle 7.74: Kristallographische Daten der Verbindung 25 und Messparameter.

Summenformel	$\text{C}_{44}\text{H}_{92}\text{K}_2\text{N}_6\text{Nb}_6\text{O}_{26}$
Molmasse	$1756,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Kristallgröße	$0,35 \cdot 0,16 \cdot 0,04 \text{ mm}^3$
d_c	$1,641 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Temperatur	173(2) K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterparameter	
$a; b; c$	10,2977(8); 23,169(2); 15,439(2) Å
β	105,205(2)°
V	3554,6(5) Å ³
Z	2
Messbereich	$8,40^\circ \leq 2\theta \leq 56,60^\circ$
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 10; -26 \leq k \leq 22; -15 \leq l \leq 20$
Diffraktometer	Kappa Apex II
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	$1,126 \text{ mm}^{-1}$
Gemessene Reflexe	21384
Symmetrieunabhängige Reflexe	5982
davon mit $I_0 > 2\sigma(I)$	5172
Parameter	380
GooF	1,082
R_{int}	0,022
$R_1; wR_2 (I_0 > 2\sigma(I))$	0,0233; 0,0605
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,0312; 0,0632
Extinktionskoeffizient	0,0004(2)
Restelektronendichte max.; min.	$0,448 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}; -0,396 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$
A; B	0,0313; 1,8718

Tabelle 7.75: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Verbindung **25**.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Nb1	0,9206(1)	0,0411(1)	0,5899(1)	0,020(1)	H4C	0,5997	0,0974	0,5230	0,079
Nb2	0,8415(1)	0,0255(1)	0,3989(1)	0,020(1)	H5A	1,0707	0,1992	0,5776	0,058
Nb3	1,1010(1)	0,0727(1)	0,4848(1)	0,020(1)	H5B	1,0080	0,1807	0,6580	0,058
K1	1,2145(1)	0,3071(1)	0,3564(1)	0,028(1)	H5C	0,9122	0,1885	0,5587	0,058
N1	0,7803(3)	0,1078(1)	0,7437(2)	0,044(1)	H6A	0,9920	0,1753	0,3392	0,072
N2	0,5618(3)	0,0682(1)	0,2314(2)	0,048(1)	H6B	0,8337	0,1683	0,3272	0,072
N3	1,2571(3)	0,1996(1)	0,4502(2)	0,042(1)	H6C	0,9049	0,1350	0,2612	0,072
O1	0,7578(2)	0,0685(1)	0,4887(1)	0,024(1)	H7A	0,5516	-0,0403	0,3330	0,075
O2	1,0199(2)	0,1170(1)	0,5756(1)	0,024(1)	H7B	0,5548	-0,0528	0,4354	0,075
O3	0,9405(2)	0,1009(1)	0,3819(1)	0,024(1)	H7C	0,5861	-0,1037	0,3737	0,075
O4	0,7343(2)	-0,0479(1)	0,4132(1)	0,024(1)	H8A	0,9540	-0,0457	0,1940	0,079
O5	0,9196(2)	-0,0155(1)	0,3045(1)	0,023(1)	H8B	0,8884	0,0173	0,1838	0,079
O6	1,1833(2)	0,0325(1)	0,3924(1)	0,024(1)	H8C	0,7978	-0,0380	0,1892	0,079
O7	1,1218(2)	0,2389(1)	0,1999(1)	0,035(1)	H9A	1,2814	0,0165	0,3006	0,071
O8	1,4045(2)	0,2556(1)	0,2811(1)	0,031(1)	H9B	1,3479	0,0663	0,3699	0,071
O9	1,4846(2)	0,3177(1)	0,4479(1)	0,032(1)	H9C	1,2139	0,0792	0,2922	0,071
O10	1,2879(2)	0,3814(1)	0,5040(1)	0,042(1)	H10C	1,2512	0,2569	0,1276	0,049
O11	1,0179(2)	0,3494(1)	0,4392(2)	0,051(1)	H10D	1,1983	0,1915	0,1174	0,049
O12	0,9526(2)	0,3178(1)	0,2595(1)	0,042(1)	H11A	1,3220	0,1771	0,2728	0,047
O13	0,2952(2)	0,0739(1)	0,1191(2)	0,053(1)	H11B	1,4151	0,1869	0,2052	0,047
C1	0,8279(3)	0,0866(1)	0,6928(2)	0,029(1)	H12A	1,5934	0,2278	0,3247	0,045
C2	0,6570(3)	0,0547(1)	0,2851(2)	0,033(1)	H12B	1,5044	0,2175	0,3946	0,045
C3	1,2110(3)	0,1569(1)	0,4638(2)	0,029(1)	H13	0,3757	0,0764	0,1492	0,079
C4	0,6529(3)	0,1081(2)	0,4814(2)	0,053(1)	H13A	1,6646	0,2967	0,4328	0,048
C5	1,0012(3)	0,1759(1)	0,5939(2)	0,039(1)	H13B	1,5713	0,3307	0,3487	0,048
C6	0,9159(3)	0,1485(2)	0,3229(2)	0,048(1)	H14A	1,4746	0,4029	0,4296	0,047
C7	0,5961(3)	-0,0623(2)	0,3868(3)	0,050(1)	H14B	1,6028	0,3822	0,5072	0,047
C8	0,8875(4)	-0,0209(2)	0,2108(2)	0,053(1)	H15A	1,4516	0,3539	0,5953	0,053
C9	1,2628(3)	0,0500(2)	0,3343(2)	0,047(1)	H15B	1,4500	0,4222	0,5780	0,053
C10	1,2280(3)	0,2235(2)	0,1606(2)	0,041(1)	H16A	1,2349	0,3963	0,6165	0,073
C11	1,3483(3)	0,2053(1)	0,2322(2)	0,040(1)	H16B	1,2088	0,3312	0,5810	0,073
C12	1,5235(3)	0,2449(1)	0,3504(2)	0,037(1)	H17A	1,0054	0,3834	0,5559	0,078
C13	1,5714(3)	0,3009(2)	0,3947(2)	0,040(1)	H17B	1,0599	0,4278	0,4938	0,078
C14	1,5058(3)	0,3754(1)	0,4799(2)	0,039(1)	H18A	0,9285	0,4087	0,3503	0,071
C15	1,4280(3)	0,3842(2)	0,5486(2)	0,044(1)	H18B	0,8329	0,3822	0,4073	0,071
C16	1,2041(4)	0,3721(2)	0,5621(2)	0,061(1)	H19A	0,8269	0,2931	0,3304	0,072
C17	1,0640(4)	0,3873(2)	0,5146(3)	0,065(1)	H19B	0,7695	0,3442	0,2607	0,072
C18	0,9035(3)	0,3728(2)	0,3766(3)	0,059(1)	H20A	0,8298	0,3005	0,1398	0,046
C19	0,8511(3)	0,3291(2)	0,3040(3)	0,060(1)	H20B	0,8757	0,2444	0,2013	0,046
C20	0,9066(3)	0,2819(2)	0,1831(2)	0,038(1)	H21A	0,9857	0,2515	0,0825	0,045
C21	1,0193(3)	0,2723(2)	0,1401(2)	0,038(1)	H21B	1,0567	0,3098	0,1276	0,045
C22	0,2670(4)	0,0169(2)	0,0906(3)	0,074(1)	H22A	0,3143	-0,0095	0,1380	0,111
H4A	0,5952	0,1079	0,4198	0,079	H22B	0,2972	0,0102	0,0362	0,111
H4B	0,6905	0,1468	0,4962	0,079	H22C	0,1699	0,0101	0,0775	0,111

Tabelle 7.76: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter der Verbindung 25.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Nb1	0,024(1)	0,019(1)	0,019(1)	0	0,008(1)	0,002(1)
Nb2	0,022(1)	0,020(1)	0,018(1)	0,002(1)	0,005(1)	0,002(1)
Nb3	0,023(1)	0,017(1)	0,019(1)	0,001(1)	0,007(1)	0
K1	0,030(1)	0,029(1)	0,026(1)	0,001(1)	0,011(1)	-0,002(1)
N1	0,059(2)	0,036(2)	0,046(2)	-0,009(1)	0,029(2)	0,001(1)
N2	0,036(1)	0,059(2)	0,044(2)	0,017(2)	-0,001(2)	0,006(1)
N3	0,049(2)	0,037(2)	0,037(2)	0,006(2)	0,004(1)	-0,015(1)
O1	0,024(1)	0,023(1)	0,027(1)	0,003(1)	0,007(1)	0,006(1)
O2	0,033(1)	0,016(1)	0,025(1)	-0,001(1)	0,011(1)	0,001(1)
O3	0,030(1)	0,019(1)	0,022(1)	0,006(1)	0,006(1)	0,004(1)
O4	0,022(1)	0,024(1)	0,024(1)	0,001(1)	0,004(1)	-0,001(1)
O5	0,028(1)	0,026(1)	0,016(1)	0,001(1)	0,005(1)	0,003(1)
O6	0,028(1)	0,024(1)	0,022(1)	0,003(1)	0,012(1)	0
O7	0,036(1)	0,038(1)	0,031(1)	0	0,011(1)	-0,001(1)
O8	0,033(1)	0,028(1)	0,031(1)	0,001(1)	0,006(1)	0,003(1)
O9	0,035(1)	0,033(1)	0,030(1)	-0,002(1)	0,010(1)	-0,004(1)
O10	0,046(1)	0,049(2)	0,032(1)	-0,004(1)	0,012(1)	0,003(1)
O11	0,048(1)	0,067(2)	0,044(2)	-0,014(1)	0,022(1)	-0,001(1)
O12	0,030(1)	0,056(2)	0,041(1)	-0,010(1)	0,013(1)	-0,004(1)
O13	0,040(1)	0,048(2)	0,062(2)	0,003(1)	-0,003(1)	0,006(1)
C1	0,037(2)	0,026(2)	0,028(2)	-0,002(1)	0,012(1)	0
C2	0,034(2)	0,033(2)	0,031(2)	0,006(2)	0,008(2)	0,001(1)
C3	0,032(1)	0,028(2)	0,027(2)	0,001(2)	0,007(1)	-0,003(1)
C4	0,043(2)	0,068(3)	0,044(2)	-0,008(2)	0,006(2)	0,031(2)
C5	0,041(2)	0,024(2)	0,057(2)	-0,012(2)	0,023(2)	-0,004(1)
C6	0,050(2)	0,041(2)	0,044(2)	0,020(2)	-0,005(2)	-0,006(2)
C7	0,029(2)	0,038(2)	0,075(3)	0,013(2)	-0,003(2)	-0,008(1)
C8	0,059(2)	0,076(3)	0,020(2)	0,002(2)	0,005(2)	0,021(2)
C9	0,063(2)	0,039(2)	0,056(2)	-0,005(2)	0,044(2)	-0,011(2)
C10	0,044(2)	0,044(2)	0,036(2)	-0,012(2)	0,014(2)	-0,005(2)
C11	0,043(2)	0,028(2)	0,050(2)	-0,010(2)	0,016(2)	0
C12	0,032(1)	0,044(2)	0,037(2)	0,002(2)	0,010(2)	0,007(1)
C13	0,027(1)	0,057(2)	0,036(2)	0,001(2)	0,008(1)	-0,002(1)
C14	0,039(2)	0,037(2)	0,037(2)	-0,001(2)	0,003(2)	-0,007(1)
C15	0,053(2)	0,040(2)	0,035(2)	-0,010(2)	0,003(2)	0,001(2)
C16	0,067(2)	0,085(3)	0,035(2)	-0,013(2)	0,024(2)	0
C17	0,058(2)	0,092(3)	0,053(2)	-0,025(2)	0,030(2)	-0,001(2)
C18	0,040(2)	0,075(3)	0,068(3)	-0,020(2)	0,025(2)	0,002(2)
C19	0,035(2)	0,082(3)	0,067(3)	-0,024(2)	0,022(2)	-0,005(2)
C20	0,034(2)	0,045(2)	0,033(2)	0,002(2)	0,004(2)	-0,002(1)
C21	0,045(2)	0,039(2)	0,027(2)	0,003(2)	0,006(2)	-0,001(2)
C22	0,078(3)	0,056(4)	0,078(3)	-0,007(3)	0,002(3)	0,007(2)

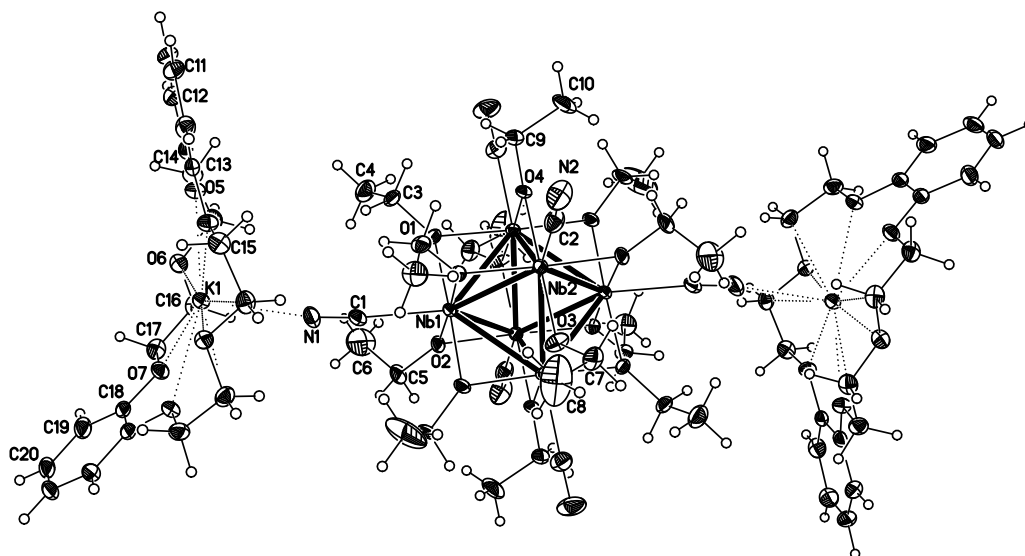
7.2.30 $[\text{K}(\text{Dibenzo-}[18]\text{Krone-6})]_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{CN})_6]$ (26)

Abbildung 7.25: Struktur des Clusterions $[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{CN})_6]^{2-}$ sowie von zwei $[\text{K}(\text{Dibenzo-}[18]\text{Krone-6})]^+$ -Ionen.

Tabelle 7.77: Kristallographische Daten der Verbindung **26** und Messparameter.

Summenformel	$\text{C}_{70}\text{H}_{108}\text{K}_2\text{N}_6\text{Nb}_6\text{O}_{24}$
Molmasse	$2053,28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Kristallgröße	$0,21 \cdot 0,18 \cdot 0,14 \text{ mm}^3$
d_c	$1,662 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Temperatur	98(2) K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$ (Nr. 12)
Gitterparameter	
$a; b; c$	20,753(3); 18,020(2); 11,192(2) Å
β	$101,956(6)^\circ$
V	$4094(1) \text{ \AA}^3$
Z	2
Messbereich	$4,88^\circ \leq 2\theta \leq 57,68^\circ$
Indebereich	$-28 \leq h \leq 26; -19 \leq k \leq 24; -15 \leq l \leq 15$
Diffraktometer	Apex X8
$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}$	$0,989 \text{ mm}^{-1}$
Gemessene Reflexe	24970
Symmetrieunabhängige Reflexe	5504
davon mit $I_0 > 2\sigma(I)$	4533
Parameter	276
GooF	1,021
R_{int}	0,0357
$R_1; wR_2$ ($I_0 > 2\sigma(I)$)	0,0297; 0,0631
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,0420; 0,0671
Extinktionskoeffizient	0,00023(7)
Restelektronendichte max.; min.	$0,597 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}; -0,697 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$
A; B	0,0346; 0,8544

Tabelle 7.78: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Verbindung 26.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Nb1	0,5743(1)	0,5	0,6478(1)	0,013(1)	C20	0,8451(1)	0,5377(2)	1,5714(2)	0,034(1)
Nb2	0,5462(1)	0,4207(1)	0,4223(1)	0,013(1)	H3A	0,7056	0,5965	0,5077	0,024
K1	0,8323(1)	0,5	1,0449(1)	0,017(1)	H3B	0,7189	0,5683	0,6464	0,024
O1	0,6237(1)	0,5797(1)	0,5705(1)	0,015(1)	H4A	0,7475	0,6932	0,6395	0,047
O2	0,5282(1)	0,5804(1)	0,7314(1)	0,018(1)	H4B	0,6874	0,6848	0,7080	0,047
O3	0,5	0,3377(1)	0,5	0,022(1)	H4C	0,6742	0,7129	0,5694	0,047
O4	0,5952(1)	0,5	0,3438(2)	0,016(1)	H5A	0,5517	0,5663	0,9109	0,031
O5	0,9034(1)	0,5711(1)	0,9007(1)	0,019(1)	H5B	0,4917	0,6225	0,8671	0,031
O6	0,8429(1)	0,6512(1)	1,0604(1)	0,021(1)	H6A	0,5848	0,6869	0,9626	0,104
O7	0,7988(1)	0,5711(1)	1,2416(1)	0,021(1)	H6B	0,5649	0,7112	0,8222	0,104
N1	0,7093(1)	0,5	0,8896(3)	0,034(1)	H6C	0,6248	0,6550	0,8660	0,104
N2	0,6323(1)	0,2922(1)	0,2872(2)	0,040(1)	H7A	0,4929	0,2533	0,3805	0,029
C1	0,6625(2)	0,5	0,8142(3)	0,024(1)	H7B	0,4359	0,2539	0,4518	0,029
C2	0,6018(1)	0,3328(1)	0,3315(2)	0,026(1)	H8A	0,5115	0,1611	0,5197	0,122
C3	0,6913(1)	0,6016(1)	0,5863(2)	0,020(1)	H8B	0,5686	0,2194	0,5508	0,122
C4	0,7009(1)	0,6798(1)	0,6295(2)	0,032(1)	H8C	0,5113	0,2201	0,6225	0,122
C5	0,5353(1)	0,6070(1)	0,8532(2)	0,026(1)	H9A	0,6758	0,4569	0,3049	0,026
C6	0,5813(2)	0,6704(2)	0,8781(3)	0,070(1)	H10A	0,6629	0,5000	0,1076	0,073
C7	0,4823(2)	0,2615(2)	0,4589(4)	0,024(1)	H10B	0,5982	0,5444	0,1226	0,073
C8	0,5223(4)	0,2114(3)	0,5446(8)	0,081(3)	H11A	1,0663	0,5640	0,6982	0,035
C9	0,6490(2)	0,5	0,2814(3)	0,021(1)	H12A	0,9958	0,6295	0,7980	0,030
C10	0,6250(2)	0,5	0,1472(3)	0,048(1)	H14A	0,8973	0,6677	0,8114	0,027
C11	1,0371(1)	0,5379(1)	0,7380(2)	0,029(1)	H14B	0,9377	0,6726	0,9501	0,027
C12	0,9946(1)	0,5768(1)	0,7957(2)	0,025(1)	H15A	0,8308	0,7261	0,9272	0,027
C13	0,9507(1)	0,5386(1)	0,8496(2)	0,018(1)	H15B	0,7992	0,6467	0,8849	0,027
C14	0,8989(1)	0,6501(1)	0,8958(2)	0,022(1)	H16A	0,7472	0,6485	1,0598	0,028
C15	0,8376(1)	0,6718(1)	0,9363(2)	0,023(1)	H16B	0,7813	0,7271	1,0999	0,028
C16	0,7873(1)	0,6727(1)	1,1071(2)	0,023(1)	H17A	0,8397	0,6706	1,2835	0,029
C17	0,7976(1)	0,6503(1)	1,2372(2)	0,024(1)	H17B	0,7614	0,6695	1,2739	0,029
C18	0,8145(1)	0,5388(1)	1,3541(2)	0,022(1)	H19A	0,8298	0,6296	1,4639	0,035
C19	0,8298(1)	0,5769(2)	1,4632(2)	0,029(1)	H20A	0,8558	0,5638	1,6467	0,041

Tabelle 7.79: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter der Verbindung 26.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Nb1	0,012(1)	0,018(1)	0,09(1)	0	0,002(1)	0
Nb2	0,013(1)	0,013(1)	0,012(1)	-0,002(1)	0,004(1)	0
K1	0,019(1)	0,019(1)	0,015(1)	0	0,005(1)	0
O1	0,012(1)	0,016(1)	0,017(1)	-0,002(1)	0,003(1)	-0,003(1)
O2	0,017(1)	0,026(1)	0,012(1)	-0,007(1)	0,003(1)	-0,002(1)
O3	0,021(1)	0,010(1)	0,036(1)	0	0,012(1)	0
O4	0,015(1)	0,023(1)	0,011(1)	0	0,006(1)	0
O5	0,022(1)	0,018(1)	0,020(1)	0,001(1)	0,009(1)	0,001(1)
O6	0,021(1)	0,022(1)	0,019(1)	0	0,004(1)	0,004(1)
O7	0,023(1)	0,026(1)	0,014(1)	-0,003(1)	0,005(1)	0,001(1)
N1	0,022(2)	0,065(2)	0,015(2)	0	0,001(1)	0
N2	0,031(1)	0,039(1)	0,051(2)	-0,026(1)	0,013(1)	0
C1	0,021(2)	0,037(2)	0,014(2)	0	0,006(1)	0
C2	0,021(1)	0,024(1)	0,031(1)	-0,008(1)	0,005(1)	-0,002(1)
C3	0,013(1)	0,025(1)	0,023(1)	-0,004(1)	0,006(1)	-0,005(1)
C4	0,028(1)	0,030(1)	0,036(2)	-0,009(1)	0,006(1)	-0,011(1)
C5	0,027(1)	0,037(1)	0,013(1)	-0,013(1)	0,006(1)	-0,002(1)
C6	0,096(3)	0,075(2)	0,043(2)	-0,039(2)	0,026(2)	-0,049(2)
C7	0,027(3)	0,013(2)	0,031(3)	-0,001(2)	0,002(2)	-0,003(2)
C8	0,095(6)	0,016(3)	0,107(7)	0,013(3)	-0,038(5)	0,001(4)

Fortsetzung

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C9	0,018(2)	0,032(2)	0,016(2)	0	0,009(1)	0
C10	0,035(2)	0,100(4)	0,013(2)	0	0,013(2)	0
C11	0,016(1)	0,047(1)	0,026(1)	0,003(1)	0,007(1)	-0,005(1)
C12	0,020(1)	0,031(1)	0,024(1)	0,002(1)	0,003(1)	-0,005(1)
C13	0,015(1)	0,026(1)	0,013(1)	0	0	0,001(1)
C14	0,027(1)	0,018(1)	0,023(1)	0,003(1)	0,007(1)	-0,002(1)
C15	0,026(1)	0,018(1)	0,022(1)	0,004(1)	0,001(1)	0,002(1)
C16	0,021(1)	0,021(1)	0,028(1)	-0,003(1)	0,002(1)	0,006(1)
C17	0,023(1)	0,025(1)	0,024(1)	-0,009(1)	0,006(1)	0,001(1)
C18	0,011(1)	0,040(1)	0,016(1)	-0,001(1)	0,004(1)	0
C19	0,019(1)	0,048(2)	0,020(1)	-0,009(1)	0,004(1)	0
C20	0,018(1)	0,070(2)	0,015(1)	-0,008(1)	0,003(1)	-0,002(1)

7.2.31 [K([18]Krone-6)(C₂H₅OH)₂]₂[Nb₆(OC₂H₅)₁₂(NCS)₆] (27)

Tabelle 7.80: Kristallographische Daten der Verbindung 27 und Messparameter.

Summenformel	C ₆₂ H ₁₃₂ K ₂ N ₆ Nb ₆ O ₂₈ S ₆
Molmasse	2237,76 g·mol ⁻¹
Kristallgröße	0,11 · 0,07 · 0,06 mm ³
<i>d_c</i>	1,5 g·cm ⁻³
Temperatur	173(2) K
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I ₄ /a (Nr. 88)
Gitterparameter	
<i>a</i> ; <i>c</i>	19,1110(3); 27,139(1) Å
<i>V</i>	9911,8(4) Å ³
<i>Z</i>	4
Messbereich	4,98° ≤ 2θ ≤ 60,64°
Indexbereich	-27 ≤ <i>h</i> ≤ 26; -27 ≤ <i>k</i> ≤ 27; -34 ≤ <i>l</i> ≤ 38
Diffraktometer	Apex X8
<i>μ</i> (MoKα)	0,948 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe	104841
Symmetrieunabhängige Reflexe	7399
davon mit <i>I</i> ₀ > 2σ(<i>I</i>)	4392
Parameter	243
Goof	1,086
<i>R</i> _{int}	0,0554
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> ₀ > 2σ(<i>I</i>))	0,0534; 0,1481
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,1021; 0,1697
Restelektronendichte max.; min.	1,484 e ⁻ ·Å ⁻³ ; -0,969 e ⁻ ·Å ⁻³
<i>A</i> ; <i>B</i>	0,0840; 10,0966

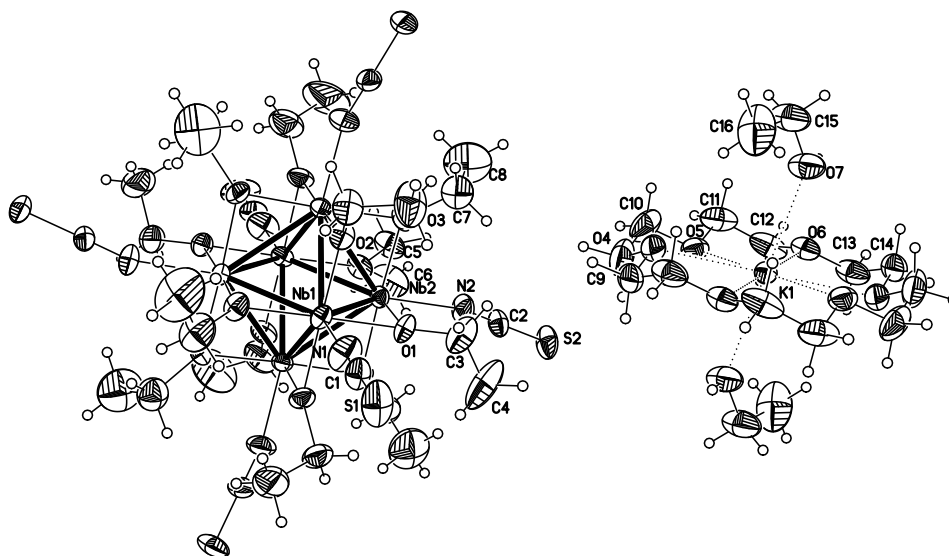


Abbildung 7.26: Struktur des Clusterions $[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{NCS})_6]^{2-}$ sowie von zwei $[\text{K}([18]\text{Krone-6})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]^+$ -Ionen.

Tabelle 7.81: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Verbindung **27**.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Nb1	0,9269(1)	0,3263(1)	0,1249(1)	0,043(1)	H4A	0,8276	0,4115	0,2764	0,274
Nb2	1	0,25	0,0507(1)	0,045(1)	H4B	0,8353	0,3287	0,2694	0,274
K1	0,75	0,75	0,25	0,053(1)	H4C	0,8065	0,376	0,2251	0,274
S1	0,7224(1)	0,4844(1)	0,1084(1)	0,088(1)	H5A	0,8954	0,4256	0,0278	0,104
S2	1	0,25	-0,1325(1)	0,110(1)	H5B	0,9418	0,386	-0,0129	0,104
N1	0,8450(2)	0,4098(2)	0,1233(2)	0,078(1)	H6A	0,8259	0,3897	-0,037	0,195
N2	1	0,25	-0,0308(2)	0,089(2)	H6B	0,8037	0,3496	0,0124	0,195
O1	0,9254(2)	0,3290(2)	0,2010(1)	0,061(1)	H6C	0,8499	0,3104	-0,0283	0,195
O2	0,9259(2)	0,3285(2)	0,0488(1)	0,058(1)	H7A	0,7622	0,2964	0,0883	0,121
O3	0,8470(1)	0,2532(2)	0,1245(1)	0,058(1)	H7B	0,7617	0,2121	0,0877	0,121
O4	0,7464(2)	0,7901(2)	0,3495(1)	0,076(1)	H7C	0,805	0,9054	0,2189	0,125
O5	0,8146(2)	0,6670(2)	0,3217(1)	0,071(1)	H8A	0,6849	0,2542	0,1413	0,257
O6	0,8462(2)	0,6454(2)	0,2222(2)	0,082(1)	H8B	0,7465	0,2948	0,1691	0,257
O7	0,8304(2)	0,8649(2)	0,2284(2)	0,105(2)	H8C	0,7456	0,2111	0,1683	0,257
C1	0,7938(3)	0,4405(2)	0,1169(2)	0,061(1)	H9A	0,6392	0,9207	0,3324	0,144
C2	1	0,25	-0,0728(3)	0,067(2)	H9B	0,7195	0,9122	0,3161	0,144
C3	0,9023(4)	0,3829(4)	0,2371(3)	0,107(2)	H10A	0,69	0,8537	0,3929	0,14
C4	0,8391(5)	0,3743(6)	0,2530(3)	0,183(5)	H10B	0,6433	0,8006	0,3611	0,14
C5	0,9042(3)	0,3798(3)	0,0118(2)	0,087(2)	H11A	0,7126	0,7036	0,3784	0,119
C6	0,8407(4)	0,3554(4)	-0,0123(3)	0,130(3)	H11B	0,7552	0,7528	0,4158	0,119
C7	0,7723(4)	0,2539(4)	0,1079(3)	0,101(2)	H12A	0,8614	0,7272	0,3714	0,121
C8	0,7348(5)	0,2535(6)	0,1494(4)	0,172(4)	H12B	0,8277	0,6571	0,3939	0,121
C9	0,6751(4)	0,8867(4)	0,3215(3)	0,120(3)	H13A	0,8848	0,5936	0,3334	0,115
C10	0,6850(4)	0,8313(5)	0,3602(3)	0,117(3)	H13B	0,9143	0,6606	0,3044	0,115
C11	0,7534(4)	0,7352(4)	0,3815(2)	0,099(2)	H14A	0,8989	0,5642	0,2509	0,117
C12	0,8207(4)	0,6952(4)	0,3697(2)	0,101(2)	H14B	0,8171	0,5636	0,2638	0,117
C13	0,8736(3)	0,6289(3)	0,3079(3)	0,096(2)	H15A	0,9142	0,9186	0,244	0,146
C14	0,8587(3)	0,5940(3)	0,2603(3)	0,097(2)	H15B	0,9203	0,8724	0,1949	0,146
C15	0,9022(4)	0,8729(4)	0,2291(3)	0,122(3)	H16A	0,9846	0,8258	0,2555	0,252
C16	0,9337(4)	0,8195(5)	0,2560(4)	0,168(5)	H16B	0,9218	0,7742	0,2413	0,252
H3A	0,9346	0,3822	0,2656	0,129	H16C	0,9169	0,821	0,2901	0,252
H3B	0,9059	0,4296	0,2215	0,129					

Tabelle 7.82: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter der Verbindung 27.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Nb1	0,040(1)	0,040(1)	0,051(1)	0,001(1)	-0,006(1)	0,006(1)
Nb2	0,058(1)	0,044(1)	0,034(1)	0	0	-0,009(1)
K1	0,055(1)	0,050(1)	0,054(1)	0,002(1)	0,004(1)	-0,001(1)
N1	0,065(3)	0,068(3)	0,100(3)	0,006(2)	-0,012(2)	0,029(2)
C1	0,063(3)	0,048(2)	0,074(3)	-0,008(2)	-0,016(2)	0,012(2)
S1	0,063(1)	0,072(1)	0,129(1)	-0,023(1)	-0,036(1)	0,028(1)
N2	0,127(6)	0,099(5)	0,040(3)	0	0	-0,020(4)
C2	0,069(4)	0,081(5)	0,050(4)	0	0	-0,021(3)
S2	0,110(2)	0,178(3)	0,041(1)	0	0	-0,054(2)
O1	0,054(2)	0,076(2)	0,052(2)	-0,013(2)	0,007(1)	0,019(2)
O2	0,067(2)	0,056(2)	0,051(2)	0,014(1)	-0,019(1)	-0,001(1)
O3	0,032(1)	0,064(2)	0,078(2)	0,007(2)	-0,006(1)	-0,001(1)
O4	0,080(2)	0,085(2)	0,064(2)	-0,013(2)	0,018(2)	-0,028(2)
O5	0,064(2)	0,063(2)	0,086(3)	0,017(2)	-0,016(2)	-0,014(2)
O6	0,066(2)	0,072(2)	0,108(3)	-0,025(2)	0,013(2)	-0,006(2)
O7	0,070(3)	0,093(3)	0,150(4)	0,046(3)	0,001(3)	-0,007(2)
C3	0,090(5)	0,133(6)	0,099(5)	-0,020(4)	0,019(4)	0,024(4)
C4	0,159(9)	0,25(1)	0,135(8)	-0,052(8)	0,057(7)	0,080(9)
C5	0,095(4)	0,073(3)	0,093(4)	0,033(3)	-0,030(3)	-0,006(3)
C6	0,128(6)	0,128(6)	0,133(7)	0,039(5)	-0,067(5)	-0,018(5)
C9	0,092(5)	0,125(6)	0,144(7)	-0,070(6)	0,007(5)	0,018(4)
C10	0,090(5)	0,174(8)	0,086(5)	-0,070(5)	0,027(4)	-0,016(5)
C11	0,114(5)	0,132(6)	0,051(3)	-0,006(3)	0,001(3)	-0,062(5)
C12	0,134(6)	0,096(5)	0,073(4)	0,030(3)	-0,045(4)	-0,056(4)
C13	0,063(3)	0,075(4)	0,150(7)	0,039(4)	-0,022(4)	-0,009(3)
C14	0,069(4)	0,056(3)	0,166(7)	0,007(4)	0,014(4)	0,017(3)
C15	0,086(5)	0,105(5)	0,174(8)	0,042(5)	-0,008(5)	-0,020(4)
C16	0,119(7)	0,187(10)	0,20(1)	-0,059(8)	-0,074(7)	0,048(7)

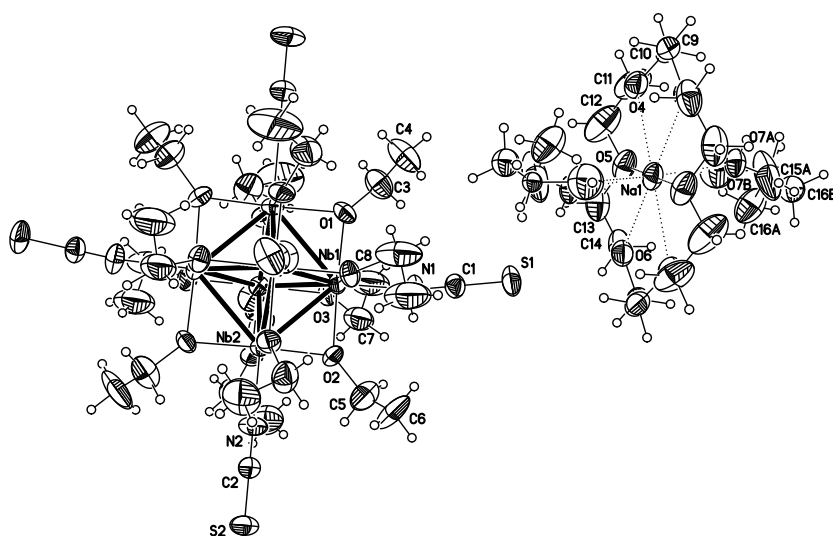
7.2.32 [Na([18]Krone-6)(C₂H₅OH)₂]₂[Nb₆(OC₂H₅)₁₂(NCS)₆] (28)Abbildung 7.27: Struktur des Clusterions [Nb₆(OC₂H₅)₁₂(NCS)₆]²⁻ sowie von zwei [Na([18]Krone-6)(C₂H₅OH)₂]⁺-Ionen.

Tabelle 7.83: Kristallographische Daten der Verbindung **28** und Messparameter.

Summenformel	$C_{62}H_{132}N_6Na_2Nb_6O_{28}S_6$
Molmasse	$2205,54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Kristallgröße	$0,31 \cdot 0,27 \cdot 0,18 \text{ mm}^3$
d_c	$1,491 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Temperatur	173(2) K
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4_1/a$ (Nr. 88)
Gitterparameter	
$a; c$	19,0590(6); 27,055(2) Å
V	$9827,5(7) \text{ Å}^3$
Z	4
Messbereich	$5,00^\circ \leq 2\theta \leq 56,34^\circ$
Indexbereich	$-25 \leq h \leq 25; -25 \leq k \leq 25; -35 \leq l \leq 35$
Diffraktometer	Apex X8
μ (MoK α)	$0,880 \text{ mm}^{-1}$
Gemessene Reflexe	98816
Symmetrieunabhängige Reflexe	5842
davon mit $I_0 > 2\sigma(I)$	3585
Parameter	265
GooF	1,055
R_{int}	0,0470
$R_1; wR_2$ ($I_0 > 2\sigma(I)$)	0,0507; 0,1467
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,0864; 0,1634
Restelektronendichte max.; min.	$1,255 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}; -0,684 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$
A; B	0,091; 6,7491
Bemerkungen	Die Atome O7B, C15B und C16B wurden isotrop verfeinert.

Tabelle 7.84: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Verbindung **28**.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Nb1	0,9244(1)	0,3242(1)	0,1252(1)	0,052(1)	H4B	0,9001	0,4449	0,2400	0,240
Nb2	1	0,25	0,0505(1)	0,054(1)	H4C	0,9391	0,3966	0,2798	0,240
Na1	0,75	0,75	0,25	0,081(1)	H5A	0,8651	0,3138	-0,0156	0,147
N1	0,8409(3)	0,4068(3)	0,1273(2)	0,091(2)	H5B	0,8193	0,3461	0,0285	0,147
N2	1	0,25	-0,0314(2)	0,104(3)	H6A	0,8377	0,4203	-0,0290	0,349
S1	0,7652(1)	0,5286(1)	0,1434(1)	0,098(1)	H6B	0,9206	0,4114	-0,0223	0,349
S2	1	0,25	-0,1335(1)	0,112(1)	H6C	0,8745	0,4436	0,0216	0,349
O1	0,9218(2)	0,3254(2)	0,2013(1)	0,070(1)	H7A	0,7492	0,2893	0,0872	0,197
O2	0,9217(2)	0,3256(2)	0,0490(1)	0,070(1)	H7B	0,7502	0,2039	0,0876	0,197
O3	0,8465(2)	0,2481(2)	0,1246(1)	0,069(1)	H8A	0,6904	0,2467	0,1485	0,300
O4	0,7480(2)	0,7115(2)	0,3487(2)	0,096(1)	H8B	0,7587	0,2893	0,1653	0,300
O5	0,6565(2)	0,6472(2)	0,2797(2)	0,104(1)	H8C	0,7594	0,2054	0,1656	0,300
O6	0,6824(2)	0,6679(2)	0,1804(2)	0,086(1)	H9A	0,8330	0,8427	0,3917	0,139
O7A	0,6806(2)	0,8463(2)	0,2705(2)	0,080(2)	H9B	0,8641	0,7712	0,3692	0,139
O7B	0,641(2)	0,796(2)	0,270(2)	0,16(2)	H10A	0,7603	0,7491	0,4155	0,148
C1	0,8097(3)	0,4579(3)	0,1339(2)	0,071(1)	H10B	0,7173	0,7996	0,3789	0,148
C2	1	0,25	-0,0743(3)	0,072(2)	H11A	0,6472	0,7025	0,3646	0,171
C3	0,8699(4)	0,3459(4)	0,2389(3)	0,107(2)	H11B	0,6967	0,6494	0,3947	0,171
C4	0,8940(6)	0,4067(6)	0,2639(4)	0,160(4)	H12A	0,7208	0,5893	0,3181	0,187
C5	0,8658(5)	0,3478(4)	0,0121(3)	0,122(3)	H12B	0,6402	0,5833	0,3347	0,187
C6	0,8752(8)	0,4093(7)	-0,0054(4)	0,233(7)	H13A	0,6014	0,5657	0,2529	0,138
C7	0,7629(7)	0,2469(6)	0,1060(3)	0,164(5)	H13B	0,6827	0,5644	0,2375	0,138
C8	0,7419(8)	0,2471(7)	0,1484(4)	0,200(6)	H14A	0,6119	0,5938	0,1707	0,139
C9	0,8241(5)	0,8043(4)	0,3679(3)	0,116(3)	H14B	0,5834	0,6608	0,2004	0,139
C10	0,7575(5)	0,7669(5)	0,3811(3)	0,123(3)	H15A	0,6177	0,9118	0,2474	0,292
C11	0,6889(4)	0,6717(6)	0,3622(3)	0,142(4)	H15B	0,5984	0,8765	0,2992	0,292

Fortsetzung

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
C12	0,6770(5)	0,6163(6)	0,3234(4)	0,156(4)	H15C	0,6121	0,8808	0,3076	0,059
C13	0,6414(4)	0,5952(3)	0,2422(4)	0,115(3)	H15D	0,6405	0,8974	0,2537	0,059
C14	0,6242(4)	0,6293(4)	0,1959(4)	0,116(3)	H16A	0,5247	0,8374	0,2433	0,216
C15A	0,618(2)	0,867(2)	0,266(1)	0,24(2)	H16B	0,5757	0,7740	0,2578	0,216
C15B	0,609(2)	0,866(2)	0,2726(9)	0,049(5)	H16C	0,5874	0,8154	0,2071	0,216
C16A	0,5730(6)	0,8199(7)	0,2417(6)	0,144(5)	H16D	0,5385	0,9204	0,2767	0,143
C16B	0,555(2)	0,878(2)	0,260(2)	0,095(9)	H16E	0,5242	0,8384	0,2687	0,143
H3A	0,8242	0,3557	0,2230	0,128	H16F	0,5547	0,8848	0,2244	0,143
H3B	0,8633	0,3072	0,2629	0,128	H100	0,7022	0,8733	0,2903	0,119
H4A	0,8596	0,4205	0,2889	0,240	H101	0,6090	0,7661	0,2766	0,243

Tabelle 7.85: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter der Verbindung 28.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Nb1	0,049(1)	0,048(1)	0,059(1)	-0,006(1)	0,000(1)	0,007(1)
Nb2	0,071(1)	0,052(1)	0,039(1)	0	0	0,007(1)
Na1	0,065(2)	0,079(2)	0,099(2)	0,007(2)	0,006(1)	0,024(1)
N1	0,075(3)	0,075(3)	0,122(4)	-0,014(2)	-0,001(2)	0,029(2)
N2	0,153(7)	0,114(5)	0,044(3)	0	0	0,016(5)
S1	0,084(1)	0,071(1)	0,139(1)	-0,035(1)	-0,020(1)	0,026(1)
S2	0,119(2)	0,168(3)	0,049(1)	0	0	0,037(2)
O1	0,065(2)	0,083(2)	0,060(2)	-0,022(2)	0,015(1)	0,001(2)
O2	0,087(2)	0,061(2)	0,060(2)	0,012(1)	-0,016(2)	0,016(2)
O3	0,041(2)	0,078(2)	0,089(2)	-0,006(2)	-0,006(1)	0
O4	0,103(3)	0,101(3)	0,083(3)	0,023(2)	0,023(2)	0,033(2)
O5	0,088(3)	0,098(3)	0,126(4)	0,040(3)	0,023(2)	0,017(2)
O6	0,080(2)	0,075(2)	0,102(3)	-0,014(2)	-0,015(2)	0,014(2)
O7A	0,059(3)	0,070(3)	0,109(4)	-0,002(2)	-0,001(2)	0,013(2)
C1	0,058(3)	0,069(3)	0,086(4)	-0,014(2)	-0,010(2)	0,010(2)
C2	0,077(4)	0,083(5)	0,057(4)	0	0	0,016(3)
C3	0,089(4)	0,112(5)	0,119(6)	-0,027(4)	0,026(4)	-0,013(4)
C4	0,175(9)	0,162(9)	0,144(8)	-0,069(7)	0,040(7)	0,005(7)
C5	0,130(6)	0,110(6)	0,127(6)	0,022(5)	-0,037(5)	0,007(5)
C6	0,32(2)	0,21(2)	0,17(2)	0,07(1)	-0,09(2)	0,12(2)
C7	0,29(2)	0,131(7)	0,075(5)	-0,003(5)	0,003(7)	0,050(8)
C8	0,31(2)	0,20(2)	0,086(7)	0,009(7)	0,008(8)	0
C9	0,157(8)	0,106(5)	0,086(5)	-0,025(4)	-0,049(5)	0,058(5)
C10	0,148(8)	0,151(8)	0,071(4)	0,023(4)	0,017(4)	0,084(6)
C11	0,093(5)	0,23(2)	0,109(6)	0,081(7)	0,024(5)	0,005(6)
C12	0,108(6)	0,174(9)	0,19(1)	0,108(8)	0,001(6)	-0,028(6)
C13	0,086(4)	0,068(4)	0,190(8)	0,005(5)	0,013(5)	-0,012(3)
C14	0,081(4)	0,084(4)	0,182(8)	-0,037(5)	-0,017(5)	0,005(3)
C15A	0,15(2)	0,19(2)	0,40(3)	-0,17(2)	-0,09(2)	0,08(2)
C16A	0,106(8)	0,14(1)	0,19(2)	0,042(9)	-0,034(8)	-0,004(7)

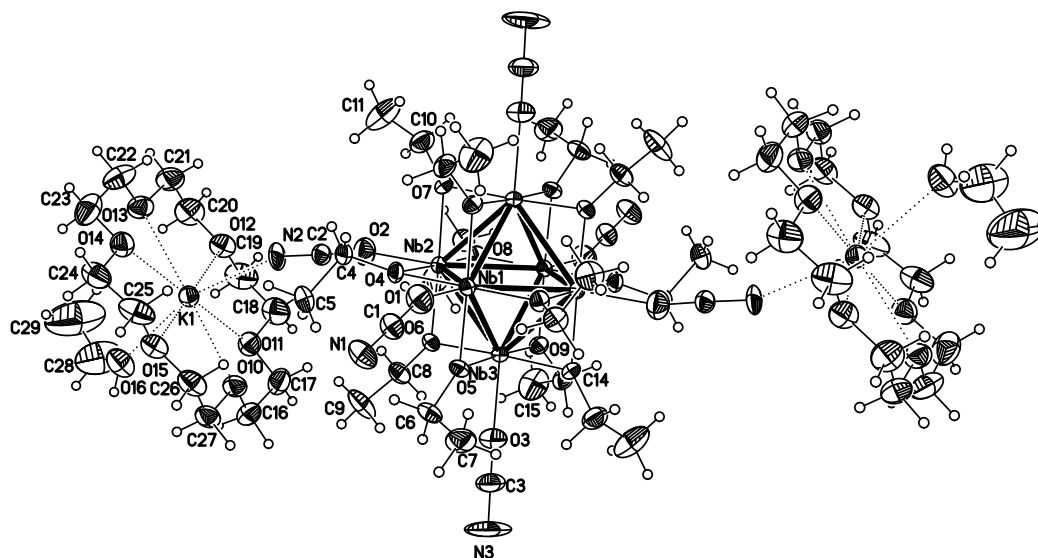
7.2.33 $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2][\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{NCO})_6]$ (29)

Abbildung 7.28: Struktur des Clusterions $[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{NCO})_6]^{2-}$ sowie von zwei $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]^+$ -Ionen.

Tabelle 7.86: Kristallographische Daten der Verbindung 29 und Messparameter.

Summenformel	$\text{C}_{58}\text{H}_{120}\text{K}_2\text{N}_6\text{Nb}_6\text{O}_{32}$
Molmasse	$2049,26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Kristallgröße	$0,42 \cdot 0,35 \cdot 0,28 \text{ mm}^3$
d_c	$1,570 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Temperatur	173(2) K
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterparameter	
$a; b; c$	11,0218(6); 14,2326(7); 15,1564(8) Å
$\alpha; \beta; \gamma$	70,404(2); 84,782(3); 75,423(2)°
V	$2167,7(2) \text{ Å}^3$
Z	1
Messbereich	$4,76^\circ \leq 2\theta \leq 73,58^\circ$
Indexbereich	$-18 \leq h \leq 18; -19 \leq k \leq 23; -20 \leq l \leq 25$
Diffraktometer	Apex X8
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	$0,940 \text{ mm}^{-1}$
Gemessene Reflexe	68433
Symmetrieunabhängige Reflexe	20533
davon mit $I_0 > 2\sigma(I)$	16295
Parameter	474
Goof	1,069
R_{int}	0,0250
$R_1; wR_2 (I_0 > 2\sigma(I))$	0,0310; 0,0741
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,0466; 0,0794
Extinktionskoeffizient	0,0006(2)
Restelektronendichte max.; min.	$2,062 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}; -0,897 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$
A; B	0,036; 0,4994

Tabelle 7.87: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Verbindung **29**.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Nb1	1,8645(1)	-0,4196(1)	0,4035(1)	0,019(1)	H5B	1,5800	-0,2132	0,4421	0,080
Nb2	1,8802(1)	-0,4715(1)	0,6028(1)	0,019(1)	H5C	1,5889	-0,2410	0,5531	0,080
Nb3	2,0561(1)	-0,3701(1)	0,4823(1)	0,019(1)	H6A	1,8977	-0,1367	0,3658	0,039
K1	1,4292(1)	-0,2030(1)	0,8505(1)	0,030(1)	H6B	1,7770	-0,1632	0,3374	0,039
N1	1,7142(1)	-0,3286(1)	0,2975(1)	0,033(1)	H7A	1,8763	-0,0760	0,2026	0,071
N2	1,7445(1)	-0,4383(1)	0,7138(1)	0,033(1)	H7B	1,8830	-0,1896	0,2025	0,071
N3	2,1194(2)	-0,2284(1)	0,4628(1)	0,036(1)	H7C	2,0035	-0,1630	0,2309	0,071
O1	1,5921(2)	-0,1725(1)	0,1969(1)	0,055(1)	H8A	2,0013	-0,2547	0,6446	0,040
O2	1,5717(2)	-0,3501(1)	0,7824(1)	0,060(1)	H8B	1,8829	-0,2945	0,6988	0,040
O3	2,1721(3)	-0,0700(2)	0,4076(2)	0,131(1)	H9A	1,8252	-0,1195	0,6208	0,084
O4	1,7387(1)	-0,3913(1)	0,5065(1)	0,023(1)	H9B	1,7527	-0,1778	0,5773	0,084
O5	1,9191(1)	-0,2851(1)	0,3833(1)	0,024(1)	H9C	1,8711	-0,1379	0,5234	0,084
O6	1,9362(1)	-0,3391(1)	0,5874(1)	0,023(1)	H10A	1,7595	-0,6476	0,7558	0,049
O7	1,8205(1)	-0,6040(1)	0,6236(1)	0,025(1)	H10B	1,8082	-0,7403	0,7143	0,049
O8	2,0161(1)	-0,5535(1)	0,7043(1)	0,024(1)	H11A	1,5931	-0,7048	0,7290	0,105
O9	2,1971(1)	-0,4496(1)	0,5792(1)	0,024(1)	H11B	1,6323	-0,6817	0,6208	0,105
O10	1,5826(1)	-0,0863(1)	0,7336(1)	0,039(1)	H11C	1,5836	-0,5891	0,6624	0,105
O11	1,6547(1)	-0,2019(1)	0,9209(1)	0,041(1)	H12A	2,0988	-0,6418	0,8250	0,038
O12	1,5248(2)	-0,3549(1)	1,0188(1)	0,043(1)	H12B	1,9491	-0,6216	0,8292	0,038
O13	1,2695(2)	-0,3186(1)	0,9737(1)	0,045(1)	H13A	2,0161	-0,5311	0,9112	0,062
O14	1,1989(1)	-0,2049(1)	0,7859(1)	0,043(1)	H13B	1,9342	-0,4520	0,8232	0,062
O15	1,3326(1)	-0,0593(1)	0,6798(1)	0,040(1)	H13C	2,0838	-0,4721	0,8188	0,062
O16	1,3520(2)	-0,0269(1)	0,9030(1)	0,058(1)	H14A	2,3274	-0,3687	0,5508	0,040
C1	1,6548(2)	-0,2512(1)	0,2481(1)	0,033(1)	H14B	2,3800	-0,4883	0,6052	0,040
C2	1,6598(2)	-0,3937(1)	0,7468(1)	0,030(1)	H15A	2,3748	-0,3934	0,7039	0,089
C3	2,1450(2)	-0,1508(2)	0,4351(2)	0,049(1)	H15B	2,2799	-0,4671	0,7417	0,089
C4	1,6049(1)	-0,3661(1)	0,5124(1)	0,028(1)	H15C	2,2274	-0,3475	0,6873	0,089
C5	1,5551(2)	-0,2560(1)	0,5030(2)	0,054(1)	H16A	1,6207	-0,0160	0,8178	0,054
C6	1,8697(2)	-0,1784(1)	0,3345(1)	0,033(1)	H16B	1,7264	-0,0273	0,7394	0,054
C7	1,9118(2)	-0,1492(2)	0,2339(1)	0,047(1)	H17A	1,7763	-0,2089	0,8171	0,059
C8	1,9188(2)	-0,2662(1)	0,6360(1)	0,033(1)	H17B	1,8057	-0,1460	0,8796	0,059
C9	1,8349(3)	-0,1670(2)	0,5851(2)	0,056(1)	H18A	1,7865	-0,2917	1,0137	0,069
C10	1,7601(2)	-0,6681(2)	0,6995(1)	0,041(1)	H18B	1,7428	-0,3492	0,9519	0,069
C11	1,6317(3)	-0,6603(3)	0,6760(2)	0,070(1)	H19A	1,6634	-0,3956	1,1088	0,069
C12	2,0201(2)	-0,5891(1)	0,8041(1)	0,032(1)	H19B	1,5848	-0,2790	1,0877	0,069
C13	2,0129(2)	-0,5037(2)	0,8426(1)	0,042(1)	H20A	1,3933	-0,3342	1,1140	0,067
C14	2,3088(2)	-0,4286(1)	0,6015(1)	0,033(1)	H20B	1,4727	-0,4507	1,1367	0,067
C15	2,2967(2)	-0,4074(2)	0,6911(2)	0,060(1)	H21A	1,3764	-0,4608	1,0067	0,067
C16	1,6675(2)	-0,0624(2)	0,7836(2)	0,045(1)	H21B	1,2769	-0,4420	1,0868	0,067
C17	1,7378(2)	-0,1596(2)	0,8506(2)	0,049(1)	H22A	1,1127	-0,3637	0,9728	0,073
C18	1,7132(2)	-0,2983(2)	0,9851(2)	0,057(1)	H22B	1,2130	-0,3861	0,8944	0,073
C19	1,6211(3)	-0,3332(2)	1,0591(2)	0,058(1)	H23A	1,0391	-0,2467	0,8302	0,076
C20	1,4328(3)	-0,3883(2)	1,0860(2)	0,056(1)	H23B	1,0806	-0,1846	0,8887	0,076
C21	1,3359(2)	-0,4111(2)	1,0393(2)	0,056(1)	H24A	1,1070	-0,0585	0,7332	0,068
C22	1,1748(3)	-0,3356(2)	0,9267(2)	0,061(1)	H24B	1,0774	-0,1317	0,6813	0,068
C23	1,1117(2)	-0,2373(2)	0,8575(2)	0,063(1)	H25A	1,2866	-0,1511	0,6206	0,065
C24	1,1445(2)	-0,1170(2)	0,7101(2)	0,057(1)	H25B	1,2067	-0,0344	0,5832	0,065
C25	1,2442(3)	-0,0906(2)	0,6396(2)	0,054(1)	H26A	1,3929	0,0279	0,5602	0,055
C26	1,4296(2)	-0,0300(2)	0,6157(1)	0,046(1)	H26B	1,4747	-0,0882	0,5945	0,055
C27	1,5187(2)	0,0014(1)	0,6623(1)	0,043(1)	H27A	1,5797	0,0309	0,6159	0,051
C28	1,3279(5)	-0,0237(4)	0,9938(2)	0,109(2)	H27B	1,4724	0,0543	0,6899	0,051
C29	1,2448(7)	-0,0731(5)	1,0455(3)	0,171(3)	H28A	1,4083	-0,0514	1,0279	0,130
H1	1,363(3)	0,033(3)	0,868(2)	0,09(2)	H28B	1,2992	0,0493	0,9899	0,130
H4A	1,5778	-0,4091	0,5733	0,034	H29A	1,2396	-0,0663	1,1081	0,257
H4B	1,5699	-0,3812	0,4621	0,034	H29B	1,2712	-0,1459	1,0509	0,257
H5A	1,4634	-0,2411	0,5078	0,080	H29C	1,1624	-0,0435	1,0157	0,257

Tabelle 7.88: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter der Verbindung 29.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Nb1	0,018(1)	0,017(1)	0,021(1)	-0,006(1)	-0,001(1)	-0,002(1)
Nb2	0,017(1)	0,018(1)	0,020(1)	-0,007(1)	0,003(1)	-0,004(1)
Nb3	0,020(1)	0,016(1)	0,023(1)	-0,006(1)	0,002(1)	-0,006(1)
K1	0,031(1)	0,028(1)	0,027(1)	-0,006(1)	0,002(1)	-0,004(1)
N1	0,030(1)	0,033(1)	0,032(1)	-0,009(1)	-0,07(1)	-0,001(1)
N2	0,029(1)	0,038(1)	0,030(1)	-0,013(1)	0,08(1)	-0,004(1)
N3	0,039(1)	0,026(1)	0,047(1)	-0,013(1)	0,06(1)	-0,017(1)
O1	0,063(1)	0,035(1)	0,054(1)	-0,005(1)	-0,024(1)	0,006(1)
O2	0,055(1)	0,055(1)	0,067(1)	-0,033(1)	0,027(1)	-0,001(1)
O3	0,231(4)	0,073(1)	0,122(2)	-0,039(1)	0,069(2)	-0,110(2)
O4	0,016(1)	0,025(1)	0,027(1)	-0,009(1)	0,001(1)	-0,001(1)
O5	0,028(1)	0,015(1)	0,026(1)	-0,003(1)	-0,002(1)	-0,004(1)
O6	0,026(1)	0,019(1)	0,027(1)	-0,011(1)	0,002(1)	-0,004(1)
O7	0,024(1)	0,024(1)	0,029(1)	-0,008(1)	0,009(1)	-0,011(1)
O8	0,026(1)	0,025(1)	0,018(1)	-0,006(1)	0,001(1)	-0,004(1)
O9	0,019(1)	0,026(1)	0,031(1)	-0,010(1)	-0,002(1)	-0,009(1)
O10	0,046(1)	0,031(1)	0,035(1)	-0,005(1)	0,005(1)	-0,010(1)
O11	0,037(1)	0,041(1)	0,040(1)	-0,007(1)	-0,006(1)	-0,005(1)
O12	0,058(1)	0,040(1)	0,028(1)	-0,007(1)	0	-0,013(1)
O13	0,054(1)	0,044(1)	0,038(1)	-0,012(1)	0,009(1)	-0,019(1)
O14	0,039(1)	0,040(1)	0,050(1)	-0,015(1)	-0,004(1)	-0,007(1)
O15	0,054(1)	0,033(1)	0,030(1)	-0,009(1)	-0,006(1)	-0,007(1)
O16	0,077(1)	0,044(1)	0,048(1)	-0,016(1)	0,001(1)	-0,001(1)
C1	0,032(1)	0,032(1)	0,031(1)	-0,011(1)	-0,007(1)	-0,002(1)
C2	0,033(1)	0,029(1)	0,028(1)	-0,010(1)	0,006(1)	-0,007(1)
C3	0,070(2)	0,037(1)	0,051(1)	-0,019(1)	0,020(1)	-0,032(1)
C4	0,018(1)	0,027(1)	0,039(1)	-0,012(1)	0	-0,002(1)
C5	0,032(1)	0,030(1)	0,088(2)	-0,016(1)	0,007(1)	0,005(1)
C6	0,040(1)	0,016(1)	0,037(1)	-0,004(1)	-0,007(1)	-0,001(1)
C7	0,052(1)	0,036(1)	0,040(1)	0,007(1)	-0,004(1)	-0,011(1)
C8	0,042(1)	0,028(1)	0,036(1)	-0,019(1)	0,001(1)	-0,007(1)
C9	0,077(2)	0,028(1)	0,058(1)	-0,021(1)	-0,002(1)	0,008(1)
C10	0,041(1)	0,042(1)	0,039(1)	-0,008(1)	0,010(1)	-0,019(1)
C11	0,050(2)	0,098(2)	0,059(2)	-0,007(2)	0,001(1)	-0,038(2)
C12	0,039(1)	0,033(1)	0,019(1)	-0,006(1)	-0,001(1)	-0,006(1)
C13	0,052(1)	0,050(1)	0,029(1)	-0,018(1)	0,001(1)	-0,016(1)
C14	0,022(1)	0,043(1)	0,041(1)	-0,018(1)	-0,002(1)	-0,013(1)
C15	0,053(1)	0,093(2)	0,056(1)	-0,043(1)	-0,005(1)	-0,030(1)
C16	0,044(1)	0,046(1)	0,048(1)	-0,014(1)	0,013(1)	-0,019(1)
C17	0,032(1)	0,058(1)	0,058(1)	-0,021(1)	0,004(1)	-0,011(1)
C18	0,048(1)	0,048(1)	0,065(2)	-0,005(1)	-0,025(1)	-0,002(1)
C19	0,078(2)	0,050(1)	0,038(1)	0,002(1)	-0,024(1)	-0,015(1)
C20	0,075(2)	0,053(1)	0,029(1)	0	0,007(1)	-0,015(1)
C21	0,066(2)	0,044(1)	0,049(1)	-0,003(1)	0,017(1)	-0,022(1)
C22	0,063(2)	0,074(2)	0,056(1)	-0,016(1)	0,013(1)	-0,044(1)
C23	0,041(1)	0,086(2)	0,072(2)	-0,035(2)	0,004(1)	-0,023(1)
C24	0,054(1)	0,036(1)	0,081(2)	-0,017(1)	-0,033(1)	-0,003(1)
C25	0,085(2)	0,034(1)	0,042(1)	-0,005(1)	-0,026(1)	-0,013(1)
C26	0,070(2)	0,033(1)	0,027(1)	-0,005(1)	0,002(1)	-0,005(1)
C27	0,057(1)	0,029(1)	0,035(1)	-0,004(1)	0,011(1)	-0,009(1)
C28	0,170(4)	0,136(3)	0,060(2)	-0,051(2)	0,032(2)	-0,091(3)
C29	0,282(8)	0,195(6)	0,106(4)	-0,085(4)	0,093(5)	-0,162(6)

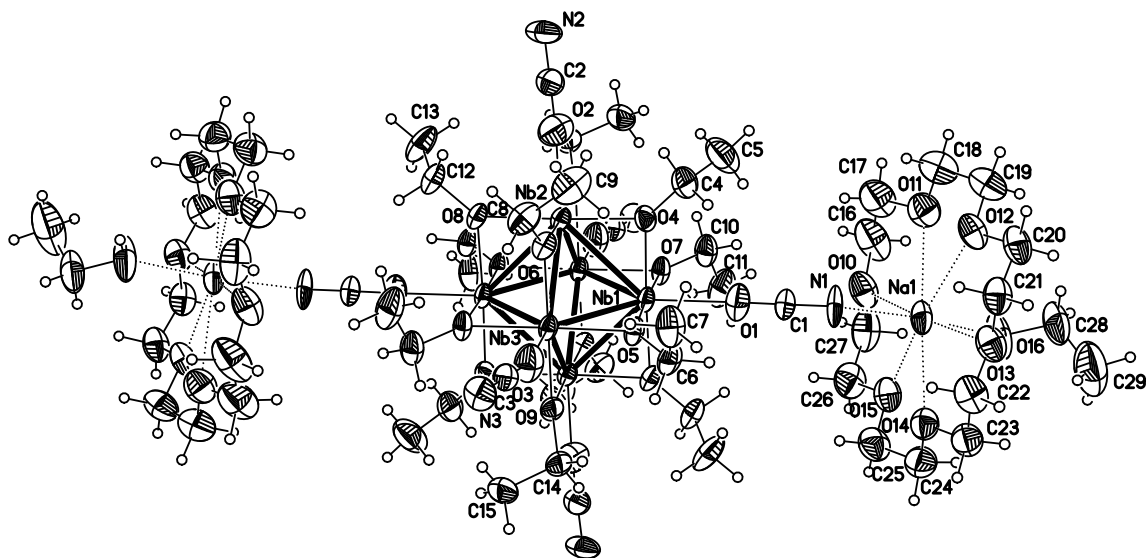
7.2.34 $[\text{Na}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{NCO})_6]$ (30)

Abbildung 7.29: Struktur des Clusterions $[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{NCO})_6]^{2-}$ sowie von zwei $[\text{Na}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]^+$ -Ionen.

Tabelle 7.89: Kristallographische Daten der Verbindung 30 und Messparameter.

Summenformel	$\text{C}_{58}\text{H}_{120}\text{N}_6\text{Na}_2\text{Nb}_6\text{O}_{32}$
Molmasse	$2017,04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Kristallgröße	$0,23 \cdot 0,22 \cdot 0,21 \text{ mm}^3$
d_c	$1,558 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Temperatur	173(2) K
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterparameter	
$a; b; c$	11,1889(5); 12,9085(5); 16,0856(6) Å
$\alpha; \beta; \gamma$	71,822(2); 81,927(2); 77,779(2)°
V	$2150,4(2) \text{ Å}^3$
Z	1
Messbereich	$4,56^\circ \leq 2\theta \leq 71,12^\circ$
Indexbereich	$-18 \leq h \leq 14; -20 \leq k \leq 16; -26 \leq l \leq 14$
Diffraktometer	Apex X8
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	$0,861 \text{ mm}^{-1}$
Gemessene Reflexe	66970
Symmetrieunabhängige Reflexe	18237
davon mit $I_0 > 2\sigma(I)$	12673
Parameter	469
GooF	1,052
R_{int}	0,0311
$R_1; wR_2 (I_0 > 2\sigma(I))$	0,0421; 0,0904
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,0749; 0,0999
Restelektronendichte max.; min.	$2,779 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}; -0,941 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$
A; B	0,0412; 0,9417

Tabelle 7.90: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Verbindung **30**.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Nb(1)	1,8964(1)	-0,3933(1)	0,4047(1)	0,029(1)	H(5C)	1,5501	-0,318	0,4536	0,099
Nb(2)	1,8791(1)	-0,4517(1)	0,5929(1)	0,028(1)	H(6A)	2,0223	-0,1181	0,384	0,06
Nb(3)	2,0955(1)	-0,3805(1)	0,4935(1)	0,027(1)	H(6B)	1,8856	-0,1195	0,3661	0,06
Na(1)	1,4937(1)	-0,2126(1)	0,8632(1)	0,050(1)	H(7A)	1,9948	-0,0403	0,2356	0,103
N(1)	1,7791(2)	-0,2762(2)	0,3012(2)	0,050(1)	H(7B)	1,958	-0,1518	0,2315	0,103
N(2)	1,7449(2)	-0,3979(2)	0,6948(2)	0,045(1)	H(7C)	2,0951	-0,1516	0,2495	0,103
N(3)	2,1998(2)	-0,2497(2)	0,4878(2)	0,044(1)	H(8A)	2,0549	-0,2607	0,6562	0,059
O(1)	1,6335(3)	-0,1632(2)	0,2032(2)	0,076(1)	H(8B)	1,9179	-0,2771	0,6949	0,059
O(2)	1,5996(2)	-0,3487(2)	0,8029(1)	0,068(1)	H(9A)	1,9235	-0,0908	0,6272	0,107
O(3)	2,2588(2)	-0,0936(2)	0,5025(2)	0,064(1)	H(9B)	1,8408	-0,1335	0,5758	0,107
O(4)	1,7725(1)	-0,3408(1)	0,4972(1)	0,033(1)	H(9C)	1,9776	-0,1172	0,537	0,107
O(5)	1,9916(1)	-0,2683(1)	0,3959(1)	0,034(1)	H(10A)	1,6094	-0,5908	0,5882	0,052
O(6)	1,9734(1)	-0,3283(1)	0,5879(1)	0,035(1)	H(10B)	1,6147	-0,5353	0,6636	0,052
O(7)	1,7781(1)	-0,5719(1)	0,6008(1)	0,032(1)	H(11A)	1,5801	-0,7157	0,7258	0,089
O(8)	1,9823(2)	-0,5601(1)	0,6926(1)	0,035(1)	H(11B)	1,7097	-0,7058	0,751	0,089
O(9)	2,2044(1)	-0,4871(1)	0,5901(1)	0,034(1)	H(11C)	1,7043	-0,7612	0,6757	0,089
O(10)	1,6856(2)	-0,1094(2)	0,7767(1)	0,065(1)	H(12A)	2,0168	-0,6734	0,8066	0,067
O(11)	1,6933(2)	-0,2174(2)	0,9540(2)	0,068(1)	H(12B)	1,8779	-0,6088	0,8028	0,067
O(12)	1,5170(2)	-0,3483(2)	1,0358(1)	0,056(1)	H(13A)	1,9806	-0,5561	0,8935	0,124
O(13)	1,2956(2)	-0,3231(2)	0,9637(1)	0,058(1)	H(13B)	1,9405	-0,4524	0,811	0,124
O(14)	1,2924(2)	-0,2135(2)	0,7850(1)	0,054(1)	H(13C)	2,0797	-0,5163	0,814	0,124
O(15)	1,4588(2)	-0,0678(2)	0,7113(1)	0,059(1)	H(14A)	2,3718	-0,4491	0,5678	0,05
O(16)	1,3920(3)	-0,0587(2)	0,9025(2)	0,088(1)	H(14B)	2,3629	-0,565	0,641	0,05
C(1)	1,7086(3)	-0,2207(2)	0,2529(2)	0,044(1)	H(15A)	2,3864	-0,4336	0,7069	0,087
C(2)	1,6735(2)	-0,3727(2)	0,7473(2)	0,037(1)	H(15B)	2,2556	-0,4701	0,7397	0,087
C(3)	2,2279(2)	-0,1730(2)	0,4945(2)	0,034(1)	H(15C)	2,2648	-0,3543	0,6666	0,087
C(4)	1,6712(2)	-0,2511(2)	0,4949(2)	0,044(1)	H(16A)	1,742	-0,0368	0,8518	0,109
C(5)	1,5527(2)	-0,2886(3)	0,5026(3)	0,066(1)	H(16B)	1,8495	-0,0841	0,7889	0,109
C(6)	1,9732(3)	-0,1512(2)	0,3559(2)	0,050(1)	H(16C)	1,3901	0,0079	0,8555	0,105
C(7)	2,0082(3)	-0,1212(3)	0,2599(2)	0,068(1)	H(17A)	1,8286	-0,2658	0,8731	0,107
C(8)	1,9711(3)	-0,2549(2)	0,6401(2)	0,049(1)	H(17B)	1,8673	-0,1985	0,9308	0,107
C(9)	1,9243(3)	-0,1394(3)	0,5909(3)	0,071(1)	H(18A)	1,7683	-0,287	1,066	0,09
C(10)	1,6574(2)	-0,5936(2)	0,6364(2)	0,043(1)	H(18B)	1,751	-0,3731	1,0171	0,09
C(11)	1,6634(3)	-0,7033(3)	0,7028(2)	0,059(1)	H(19A)	1,6095	-0,3778	1,14	0,081
C(12)	1,9644(3)	-0,5997(3)	0,7859(2)	0,056(1)	H(19B)	1,5549	-0,2492	1,0977	0,081
C(13)	1,9937(4)	-0,5249(4)	0,8297(2)	0,082(1)	H(20A)	1,3609	-0,3156	1,1059	0,07
C(14)	2,3203(2)	-0,4875(2)	0,6185(2)	0,042(1)	H(20B)	1,433	-0,4405	1,1409	0,07
C(15)	2,3055(3)	-0,4315(3)	0,6890(2)	0,058(1)	H(21A)	1,387	-0,4758	1,0127	0,065
C(16)	1,7737(4)	-0,0994(4)	0,8268(3)	0,091(2)	H(21B)	1,2649	-0,4443	1,0719	0,065
C(17)	1,8010(4)	-0,2025(4)	0,8977(3)	0,089(1)	H(22A)	1,1538	-0,3778	0,9426	0,076
C(18)	1,7122(4)	-0,3037(3)	1,0314(3)	0,075(1)	H(22B)	1,2771	-0,4065	0,8834	0,076
C(19)	1,5947(4)	-0,3188(3)	1,0840(2)	0,067(1)	H(23A)	1,1319	-0,2603	0,8013	0,073
C(20)	1,4100(3)	-0,3793(3)	1,0875(2)	0,059(1)	H(23B)	1,144	-0,1869	0,8629	0,073
C(21)	1,3362(3)	-0,4158(2)	1,0349(2)	0,054(1)	H(24A)	1,2282	-0,0526	0,7431	0,075
C(22)	1,2268(3)	-0,3489(3)	0,9086(2)	0,064(1)	H(24B)	1,2033	-0,1212	0,6814	0,075
C(23)	1,1881(3)	-0,2464(3)	0,8374(2)	0,061(1)	H(25A)	1,4185	-0,1529	0,6397	0,079
C(24)	1,2641(3)	-0,1139(3)	0,7175(2)	0,063(1)	H(25B)	1,3591	-0,0237	0,6101	0,079
C(25)	1,3789(3)	-0,0890(3)	0,6614(2)	0,066(1)	H(26A)	1,5365	0,0381	0,6114	0,085
C(26)	1,5628(3)	-0,0306(3)	0,6585(2)	0,071(1)	H(26B)	1,6079	-0,0877	0,6308	0,085
C(27)	1,6438(4)	-0,0091(3)	0,7146(3)	0,074(1)	H(27A)	1,7142	0,0217	0,6782	0,089
C(28)	1,3314(5)	-0,0420(3)	0,9820(2)	0,083(1)	H(27B)	1,5977	0,0454	0,7446	0,089
C(29)	1,1969(6)	-0,0272(6)	0,9838(4)	0,136(2)	H(28A)	1,3534	0,0243	0,9902	0,099
H(4A)	1,6789	-0,1916	0,4391	0,052	H(28B)	1,3606	-0,1066	1,0315	0,099
H(4B)	1,6731	-0,2202	0,5437	0,052	H(29A)	1,1597	-0,0173	1,0403	0,204
H(5A)	1,4851	-0,2259	0,5009	0,099	H(29B)	1,1745	-0,0928	0,976	0,204
H(5B)	1,5445	-0,3468	0,5582	0,099	H(29C)	1,1671	0,0383	0,9362	0,204

Tabelle 7.91: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter der Verbindung 30.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Nb(1)	0,022(1)	0,031(1)	0,034(1)	-0,012(1)	0,003(1)	-0,004(1)
Nb(2)	0,021(1)	0,031(1)	0,034(1)	-0,016(1)	0,008(1)	-0,006(1)
Nb(3)	0,021(1)	0,029(1)	0,036(1)	-0,015(1)	0,007(1)	-0,008(1)
Na(1)	0,060(1)	0,046(1)	0,046(1)	-0,025(1)	0,010(1)	-0,002(1)
N(1)	0,040(1)	0,052(1)	0,051(1)	-0,006(1)	-0,006(1)	-0,004(1)
N(2)	0,038(1)	0,052(1)	0,049(1)	-0,029(1)	0,015(1)	-0,010(1)
N(3)	0,036(1)	0,047(1)	0,057(1)	-0,026(1)	0,010(1)	-0,017(1)
O(1)	100(2)	0,054(1)	0,079(2)	-0,017(1)	-0,052(2)	0,003(1)
O(2)	0,087(2)	0,046(1)	0,063(1)	-0,025(1)	0,046(1)	-0,010(1)
O(3)	0,074(2)	0,047(1)	0,082(2)	-0,026(1)	-0,004(1)	-0,025(1)
O(4)	0,022(1)	0,034(1)	0,045(1)	-0,017(1)	0,004(1)	-0,001(1)
O(5)	0,031(1)	0,027(1)	0,043(1)	-0,010(1)	0,004(1)	-0,006(1)
O(6)	0,031(1)	0,035(1)	0,046(1)	-0,025(1)	0,010(1)	-0,010(1)
O(7)	0,023(1)	0,035(1)	0,042(1)	-0,018(1)	0,012(1)	-0,011(1)
O(8)	0,034(1)	0,043(1)	0,028(1)	-0,013(1)	0,006(1)	-0,009(1)
O(9)	0,023(1)	0,042(1)	0,042(1)	-0,019(1)	0,000(1)	-0,008(1)
O(10)	0,080(2)	0,072(2)	0,056(1)	-0,029(1)	0,012(1)	-0,037(1)
O(11)	0,073(2)	0,072(2)	0,065(1)	-0,024(1)	-0,004(1)	-0,022(1)
O(12)	0,077(1)	0,054(1)	0,045(1)	-0,021(1)	0,004(1)	-0,025(1)
O(13)	0,080(2)	0,048(1)	0,049(1)	-0,017(1)	0,002(1)	-0,016(1)
O(14)	0,054(1)	0,054(1)	0,050(1)	-0,015(1)	0,002(1)	-0,008(1)
O(15)	0,065(1)	0,058(1)	0,053(1)	-0,016(1)	0,009(1)	-0,018(1)
O(16)	149(3)	0,044(1)	0,052(1)	-0,020(1)	0,023(2)	0,009(1)
C(1)	0,053(2)	0,037(1)	0,044(1)	-0,013(1)	-0,008(1)	-0,007(1)
C(2)	0,040(1)	0,030(1)	0,040(1)	-0,013(1)	0,011(1)	-0,006(1)
C(3)	0,033(1)	0,034(1)	0,032(1)	-0,008(1)	0,002(1)	-0,008(1)
C(4)	0,029(1)	0,036(1)	0,065(2)	-0,022(1)	0,006(1)	0,000(1)
C(5)	0,025(1)	0,061(2)	0,113(3)	-0,035(2)	0,004(2)	-0,001(1)
C(6)	0,047(1)	0,029(1)	0,067(2)	-0,005(1)	-0,002(1)	-0,006(1)
C(7)	0,056(2)	0,053(2)	0,074(2)	0,009(2)	0,011(2)	-0,015(1)
C(8)	0,050(2)	0,048(1)	0,061(2)	-0,033(1)	0,010(1)	-0,014(1)
C(9)	0,063(2)	0,050(2)	0,106(3)	-0,041(2)	0,012(2)	-0,006(2)
C(10)	0,025(1)	0,050(1)	0,056(2)	-0,022(1)	0,012(1)	-0,013(1)
C(11)	0,062(2)	0,060(2)	0,057(2)	-0,020(1)	0,027(2)	-0,029(2)
C(12)	0,056(2)	0,069(2)	0,034(1)	-0,014(1)	0,008(1)	-0,006(1)
C(13)	0,081(3)	0,132(4)	0,047(2)	-0,035(2)	0,001(2)	-0,038(3)
C(14)	0,025(1)	0,055(2)	0,052(2)	-0,024(1)	-0,003(1)	-0,009(1)
C(15)	0,044(2)	0,086(2)	0,055(2)	-0,035(2)	-0,011(1)	-0,010(2)
C(16)	0,097(3)	0,137(4)	0,070(2)	-0,048(3)	0,021(2)	-0,079(3)
C(17)	0,073(3)	0,140(4)	0,075(3)	-0,040(3)	0,004(2)	-0,054(3)
C(18)	0,088(3)	0,068(2)	0,071(2)	-0,012(2)	-0,022(2)	-0,023(2)
C(19)	0,096(3)	0,059(2)	0,051(2)	-0,010(2)	-0,018(2)	-0,024(2)
C(20)	0,079(2)	0,051(2)	0,041(2)	-0,011(1)	0,014(1)	-0,018(2)
C(21)	0,062(2)	0,046(2)	0,051(2)	-0,011(1)	0,014(1)	-0,017(1)
C(22)	0,074(2)	0,064(2)	0,060(2)	-0,020(2)	0,004(2)	-0,032(2)
C(23)	0,056(2)	0,074(2)	0,060(2)	-0,026(2)	0,000(2)	-0,020(2)
C(24)	0,062(2)	0,064(2)	0,056(2)	-0,011(2)	-0,008(2)	-0,004(2)
C(25)	0,080(2)	0,063(2)	0,046(2)	-0,006(1)	-0,003(2)	-0,013(2)
C(26)	0,075(2)	0,067(2)	0,057(2)	-0,003(2)	0,013(2)	-0,019(2)
C(27)	0,080(2)	0,059(2)	0,085(3)	-0,028(2)	0,031(2)	-0,030(2)
C(28)	0,123(4)	0,064(2)	0,057(2)	-0,034(2)	0,013(2)	0,000(2)
C(29)	0,132(5)	0,193(6)	0,136(5)	-0,122(5)	0,038(4)	-0,061(5)

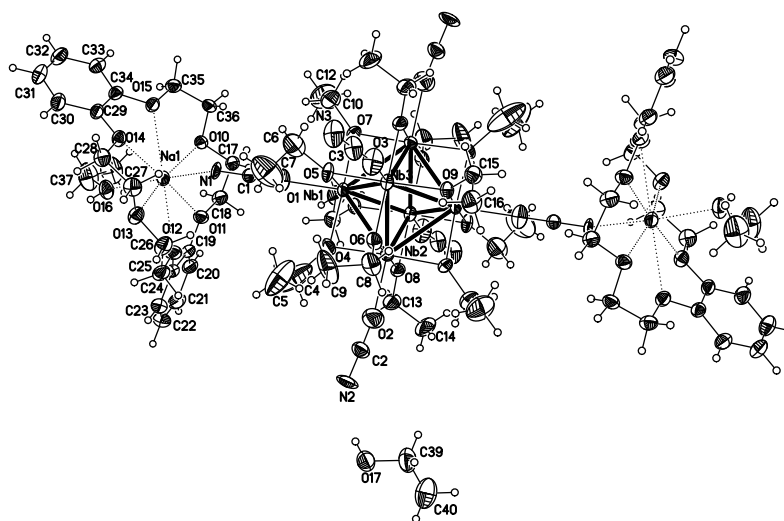
7.2.35 $[\text{Na}(\text{Dibenzo-}[18]\text{Krone-6})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{NCO})_6] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (31)

Abbildung 7.30: Struktur des Clusterions $[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{NCO})_6]^{2-}$ sowie von zwei $[\text{Na}(\text{Dibenzo-}[18]\text{Krone-6})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]^+$ -Ionen und eines kokristallisierten $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ Moleküls.

Tabelle 7.92: Kristallographische Daten der Verbindung **31** und Messparameter.

Summenformel	$\text{C}_{78}\text{H}_{132}\text{N}_6\text{Na}_2\text{Nb}_6\text{O}_{34}$
Molmasse	$2301,34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Kristallgröße	$0,23 \cdot 0,21 \cdot 0,19 \text{ mm}^3$
d_c	$1,518 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Temperatur	173(2) K
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterparameter	
$a; b; c$	11,8259(3); 13,5919(3); 16,4666(4) Å
$\alpha; \beta; \gamma$	100,547(1); 96,240(1); 101,880(1)°
V	$2516,7(1) \text{ \AA}^3$
Z	1
Messbereich	$7,10^\circ \leq 2\theta \leq 56,00^\circ$
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15; -16 \leq k \leq 17; -19 \leq l \leq 21$
Diffraktometer	Kappa Apex II
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	$0,748 \text{ mm}^{-1}$
Gemessene Reflexe	47117
Symmetrieunabhängige Reflexe	11032
davon mit $I_0 > 2\sigma(I)$	7483
Parameter	568
Goof	1,055
R_{int}	0,0386
$R_1; wR_2 (I_0 > 2\sigma(I))$	0,0441; 0,0972
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,0817; 0,1058
Restelektronendichte max.; min.	$1,012 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}; -0,735 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$
A; B	0,0499; 0,8216

Tabelle 7.93: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Verbindung **31**.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Nb1	0,3810(1)	-0,5665(1)	-0,643(1)	0,036(1)	H5A	0,4798	-0,4680	0,3595	0,273
Nb2	0,6132(1)	-0,4410(1)	0,1070(1)	0,040(1)	H5B	0,4033	-0,4728	0,2719	0,273
Nb3	0,4351(1)	-0,3725(1)	0,0168(1)	0,039(1)	H5C	0,5379	-0,4127	0,2913	0,273
Na1	0,0269(1)	-0,7887(1)	0,3014(1)	0,043(1)	H6A	0,1657	-0,3737	0,0652	0,116
N1	0,1071(2)	-0,6862(2)	0,2183(2)	0,045(1)	H6B	0,1306	-0,4876	0,0836	0,116
N2	0,8458(4)	-0,3510(3)	0,3590(2)	0,078(1)	H7A	0,1319	-0,3680	0,1956	0,247
N3	0,2349(4)	-0,1262(3)	0,0713(3)	0,079(1)	H7B	0,2658	-0,3175	0,1928	0,247
O1	0,2498(3)	-0,6393(3)	0,1357(2)	0,085(1)	H7C	0,2301	-0,4306	0,2110	0,247
O2	0,7387(3)	-0,3761(3)	0,2268(3)	0,098(1)	H8A	0,5883	-0,1562	0,1412	0,087
O3	0,3608(4)	-0,2330(3)	0,0339(3)	0,097(1)	H8B	0,6758	-0,1981	0,2001	0,087
O4	0,4933(2)	-0,5083(2)	0,1749(2)	0,050(1)	H9A	0,5563	-0,1178	0,2787	0,184
O5	0,3111(2)	-0,4387(2)	0,0824(2)	0,050(1)	H9B	0,5301	-0,2374	0,2815	0,184
O6	0,5498(2)	-0,3090(2)	0,1263(2)	0,048(1)	H9C	0,4427	-0,1954	0,2226	0,184
O7	0,2620(2)	-0,6286(2)	-0,0437(2)	0,047(1)	H11A	0,0997	-0,6440	-0,0152	0,106
O8	0,6801(2)	-0,5710(2)	0,0929(2)	0,046(1)	H11B	0,1049	-0,6525	-0,1130	0,106
O9	0,5545(2)	-0,3023(2)	-0,0500(2)	0,042(1)	H12A	0,0289	-0,8080	-0,0852	0,193
O10	-0,0021(2)	-0,9396(2)	0,1698(2)	0,047(1)	H12B	0,1469	-0,7996	-0,0239	0,193
O11	0,1897(2)	-0,8917(2)	0,2900(2)	0,048(1)	H12C	0,1487	-0,8082	-0,1219	0,193
O12	0,2308(2)	-0,7287(2)	0,4027(2)	0,056(1)	H13A	0,7280	-0,6898	0,1289	0,080
O13	0,0782(2)	-0,6037(2)	0,4147(2)	0,055(1)	H13B	0,7482	-0,5904	0,2027	0,080
O14	-0,1402(2)	-0,6883(2)	0,3209(2)	0,046(1)	H14A	0,9271	-0,6143	0,1673	0,159
O15	-0,1768(2)	-0,8439(2)	0,2025(2)	0,045(1)	H14B	0,9058	-0,5089	0,1456	0,159
O16	-0,0522(3)	-0,8674(2)	0,4014(2)	0,063(1)	H14C	0,8861	-0,6091	0,0726	0,159
O17	1,0632(3)	-0,2694(3)	0,4520(2)	0,079(1)	H15A	0,4790	-0,2195	-0,1188	0,068
C1	0,1793(3)	-0,6629(3)	0,1766(2)	0,041(1)	H15B	0,6058	-0,2295	-0,1397	0,068
C2	0,7928(4)	-0,3636(4)	0,2919(3)	0,062(1)	H16A	0,6141	-0,0637	-0,0684	0,112
C3	0,2982(5)	-0,1795(4)	0,0532(3)	0,067(1)	H16B	0,6913	-0,1178	-0,0126	0,112
C4	0,5090(7)	-0,5508(6)	0,2698(8)	0,183(5)	H16C	0,5645	-0,1075	0,0078	0,112
C5	0,4812(7)	-0,4723(7)	0,2996(8)	0,182(5)	H16D	-0,0535	-0,8241	0,4445	0,075
C6	0,1902(6)	-0,4218(5)	0,0982(4)	0,097(2)	H17A	0,1521	-0,8846	0,1378	0,061
C7	0,2055(9)	-0,3818(6)	0,1798(5)	0,165(4)	H17B	0,0991	-1,0047	0,0986	0,061
C8	0,5928(5)	-0,2071(3)	0,1767(3)	0,073(1)	H17C	0,9949	-0,2624	0,4398	0,119
C9	0,5248(7)	-0,1878(4)	0,2457(4)	0,122(3)	H18A	0,1292	-1,0400	0,2338	0,063
C10	0,1377(4)	-0,6721(4)	-0,0620(4)	0,089(2)	H18B	0,2505	-0,9875	0,2075	0,063
C12	0,1137(6)	-0,7802(5)	-0,0742(5)	0,128(3)	H20A	0,2804	-1,0399	0,3354	0,067
C13	0,7545(4)	-0,6139(4)	0,1432(3)	0,067(1)	H21A	0,3934	-1,0292	0,4648	0,086
C14	0,8790(4)	-0,5840(5)	0,1311(4)	0,106(2)	H22A	0,4270	-0,8841	0,5671	0,094
C15	0,5591(4)	-0,2191(3)	-0,0938(3)	0,057(1)	H23A	0,3545	-0,7413	0,5444	0,083
C16	0,6117(4)	-0,1186(3)	-0,0370(3)	0,074(1)	H25A	0,3462	-0,6032	0,4684	0,074
C17	0,1088(3)	-0,9499(3)	0,1492(2)	0,051(1)	H25B	0,2355	-0,6380	0,5137	0,074
C18	0,1738(3)	-0,9763(3)	0,2207(3)	0,052(1)	H26A	0,2215	-0,4920	0,4561	0,076
C19	0,2537(3)	-0,8962(3)	0,3632(3)	0,048(1)	H26B	0,2209	-0,5590	0,3648	0,076
C20	0,2960(3)	-0,9788(4)	0,3775(3)	0,056(1)	H27A	0,0220	-0,5339	0,3267	0,069
C21	0,3625(4)	-0,9726(4)	0,4547(4)	0,072(1)	H27B	0,0263	-0,4720	0,4205	0,069
C22	0,3826(4)	-0,8870(5)	0,5147(3)	0,078(2)	H28B	-0,1282	-0,6086	0,4379	0,066
C23	0,3395(4)	-0,8017(4)	0,5015(3)	0,069(1)	H28C	-0,1691	-0,5503	0,3674	0,066
C24	0,2751(3)	-0,8069(3)	0,4255(2)	0,050(1)	H30A	-0,3233	-0,6786	0,4011	0,073
C25	0,2606(4)	-0,6313(3)	0,4592(3)	0,062(1)	H31A	-0,5028	-0,7963	0,3699	0,089
C26	0,1996(4)	-0,5623(3)	0,4209(3)	0,064(1)	H32A	-0,5377	-0,9364	0,2600	0,085
C27	0,0078(4)	-0,5413(3)	0,3837(3)	0,058(1)	H33A	-0,3913	-0,9615	0,1789	0,065
C28	-0,1163(4)	-0,5942(3)	0,3822(3)	0,055(1)	H35A	-0,2507	-0,9176	0,0859	0,061
C29	-0,2491(3)	-0,7508(3)	0,3092(2)	0,044(1)	H35B	-0,2224	-0,9932	0,1459	0,061
C30	-0,3365(4)	-0,7364(4)	0,3561(3)	0,061(1)	H36A	-0,0843	-0,9742	0,0520	0,061
C31	-0,4429(4)	-0,8061(4)	0,3372(3)	0,074(1)	H36B	-0,0470	-0,8529	0,0916	0,061
C32	-0,4637(4)	-0,8891(4)	0,2724(3)	0,071(1)	H37A	-0,1135	-0,9755	0,4603	0,135
C33	-0,3769(3)	-0,9043(3)	0,2245(3)	0,054(1)	H37B	-0,2073	-0,9597	0,3892	0,135

7.2. Details zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen

Fortsetzung

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
C34	-0,2695(3)	-0,8357(3)	0,2438(2)	0,042(1)	H38A	-0,1589	-1,1083	0,3530	0,185
C35	-0,1933(3)	-0,9262(3)	0,1310(3)	0,051(1)	H38B	-0,0242	-1,0508	0,3629	0,185
C36	-0,0778(3)	-0,9214(3)	0,1035(2)	0,051(1)	H38C	-0,1172	-1,0343	0,2914	0,185
C37	-0,1248(7)	-0,9632(4)	0,4029(4)	0,112(2)	H39A	1,1349	-0,1661	0,3907	0,120
C38	-0,1049(7)	-1,0450(5)	0,3487(5)	0,124(3)	H39B	1,0942	-0,2807	0,3352	0,120
C39	1,1313(6)	-0,2394(5)	0,3913(4)	0,100(2)	H40A	1,2966	-0,2331	0,3672	0,186
C40	1,2507(6)	-0,2543(5)	0,4098(5)	0,124(3)	H40B	1,2471	-0,3270	0,4094	0,186
H4A	0,4521	-0,6149	0,2709	0,219	H40C	1,2877	-0,2126	0,4649	0,186
H4B	0,5899	-0,5534	0,2906	0,219					

Tabelle 7.94: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter der Verbindung **31**.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Nb1	0,034(1)	0,040(1)	0,034(1)	0,010(1)	0,012(1)	0,003(1)
Nb2	0,038(1)	0,044(1)	0,031(1)	0,008(1)	0,002(1)	-0,002(1)
Nb3	0,039(1)	0,038(1)	0,042(1)	0,010(1)	0,014(1)	0,008(1)
Na1	0,040(1)	0,048(1)	0,040(1)	0,009(1)	0,012(1)	0,005(1)
N1	0,033(2)	0,060(2)	0,057(2)	0,034(2)	0,028(2)	0,011(2)
N2	0,089(3)	0,094(3)	0,031(2)	0,007(2)	-0,025(2)	0
N3	0,104(3)	0,058(2)	0,098(3)	0,016(2)	0,050(3)	0,054(2)
O1	0,082(2)	0,091(3)	0,090(3)	0,033(2)	0,040(2)	0,011(2)
O2	0,096(3)	0,100(3)	0,080(3)	0,025(2)	-0,002(2)	-0,010(2)
O3	0,102(3)	0,086(3)	0,115(3)	0,031(2)	0,044(3)	0,028(2)
O4	0,062(2)	0,060(2)	0,026(1)	0,016(1)	0,010(1)	0,004(1)
O5	0,046(2)	0,055(2)	0,059(2)	0,015(1)	0,033(1)	0,020(1)
O6	0,060(2)	0,037(1)	0,038(2)	-0,004(1)	0,011(1)	0
O7	0,032(1)	0,053(2)	0,050(2)	0,013(1)	0,002(1)	-0,007(1)
O8	0,036(1)	0,056(2)	0,050(2)	0,024(1)	0,003(1)	0,008(1)
O9	0,047(1)	0,038(1)	0,046(2)	0,016(1)	0,015(1)	0,006(1)
O10	0,042(1)	0,062(2)	0,034(1)	0,001(1)	0,005(1)	0,017(1)
O11	0,045(2)	0,053(2)	0,040(2)	0	-0,001(1)	0,013(1)
O12	0,050(2)	0,061(2)	0,048(2)	-0,008(1)	-0,002(1)	0,015(1)
O13	0,045(2)	0,049(2)	0,066(2)	0,003(1)	0,014(1)	0,004(1)
O14	0,045(2)	0,043(2)	0,047(2)	0,003(1)	0,014(1)	0,010(1)
O15	0,036(1)	0,048(2)	0,046(2)	0,002(1)	0,009(1)	0,007(1)
O16	0,074(2)	0,056(2)	0,056(2)	0,012(2)	0,024(2)	-0,001(2)
O17	0,090(2)	0,079(2)	0,062(2)	0,009(2)	0,019(2)	0,003(2)
C1	0,040(2)	0,040(2)	0,041(2)	0,012(2)	0,005(2)	0,006(2)
C2	0,070(3)	0,063(3)	0,042(3)	0,007(2)	0	-0,001(2)
C3	0,090(4)	0,050(3)	0,072(3)	0,019(2)	0,033(3)	0,030(3)
C4	0,077(5)	0,086(5)	0,35(2)	-0,023(8)	-0,002(7)	0,009(4)
C5	0,099(6)	0,118(7)	0,35(2)	0,085(9)	0,088(8)	0,019(5)
C6	0,118(5)	0,087(4)	0,076(4)	0,017(3)	0,012(4)	0,003(4)
C7	0,26(2)	0,109(6)	0,107(7)	-0,002(5)	0,007(7)	0,020(7)
C8	0,103(4)	0,041(3)	0,056(3)	-0,008(2)	0,019(3)	-0,010(2)
C9	0,226(8)	0,064(4)	0,064(4)	-0,014(3)	0,065(5)	0,003(4)
C10	0,063(3)	0,096(4)	0,088(4)	0,028(3)	-0,001(3)	-0,023(3)
C12	0,104(5)	0,087(5)	0,174(8)	0,025(5)	0,005(5)	-0,013(4)
C13	0,051(3)	0,081(3)	0,079(3)	0,044(3)	0,002(2)	0,018(2)
C14	0,044(3)	0,163(6)	0,138(6)	0,094(5)	0,007(3)	0,033(3)
C15	0,061(3)	0,051(3)	0,057(3)	0,017(2)	0,008(2)	0,004(2)
C16	0,086(3)	0,051(3)	0,081(4)	0,017(3)	0,018(3)	-0,001(3)
C17	0,042(2)	0,065(3)	0,040(2)	-0,006(2)	0,008(2)	0,017(2)
C18	0,045(2)	0,054(3)	0,053(3)	-0,004(2)	0,004(2)	0,016(2)
C19	0,031(2)	0,061(3)	0,048(2)	0,012(2)	0,005(2)	0,005(2)
C20	0,039(2)	0,064(3)	0,064(3)	0,020(2)	0,004(2)	0,008(2)
C21	0,047(3)	0,086(4)	0,086(4)	0,035(3)	0,005(3)	0,011(2)

7. Anhang

Fortsetzung

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C22	0,061(3)	0,118(5)	0,056(3)	0,030(3)	-0,004(2)	0,019(3)
C23	0,053(3)	0,097(4)	0,048(3)	0,004(3)	0,002(2)	0,012(3)
C24	0,034(2)	0,070(3)	0,041(2)	0,006(2)	0,004(2)	0,008(2)
C25	0,042(2)	0,064(3)	0,062(3)	-0,015(2)	0,002(2)	-0,002(2)
C26	0,051(3)	0,047(3)	0,078(3)	-0,012(2)	0,014(2)	-0,004(2)
C27	0,068(3)	0,040(2)	0,060(3)	0	0,009(2)	0,011(2)
C28	0,061(3)	0,048(2)	0,057(3)	0	0,013(2)	0,022(2)
C29	0,036(2)	0,051(2)	0,049(2)	0,016(2)	0,013(2)	0,013(2)
C30	0,050(2)	0,073(3)	0,060(3)	0,006(2)	0,020(2)	0,015(2)
C31	0,047(3)	0,096(4)	0,084(4)	0,020(3)	0,029(3)	0,019(3)
C32	0,038(2)	0,087(4)	0,086(4)	0,023(3)	0,013(2)	0,003(2)
C33	0,039(2)	0,057(3)	0,065(3)	0,015(2)	0,005(2)	0,007(2)
C34	0,035(2)	0,046(2)	0,050(2)	0,018(2)	0,006(2)	0,012(2)
C35	0,045(2)	0,056(3)	0,045(2)	-0,001(2)	-0,002(2)	0,013(2)
C36	0,048(2)	0,071(3)	0,030(2)	0	0,001(2)	0,017(2)
C37	0,159(6)	0,066(4)	0,114(5)	0,028(4)	0,056(5)	0,005(4)
C38	0,172(7)	0,069(4)	0,120(6)	0,009(4)	0,044(5)	0,005(4)
C39	0,107(5)	0,111(5)	0,086(4)	0,036(4)	0,038(4)	0,009(4)
C40	0,133(6)	0,096(5)	0,165(7)	0,051(5)	0,067(6)	0,031(4)

Selbständigkeitserklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen dazu verwendet habe und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Rostock, 31. Juli 2009

Anke Flemming

Lebenslauf

PERSÖNLICHE DATEN

Geburtsdatum	13.07.1980
Geburtsort	Berlin
Nationalität	deutsch
Familienstand	ledig

SCHULAUSSBILDUNG

1987 - 1991	31. Oberschule Berlin
1991 - 1993	18. Grundschule Berlin
1993 - 2000	Stauffenberg-Gymnasium Berlin
06/2000	Abitur

HOCHSCHULAUSSBILDUNG

10/2000 - 09/2005	Chemiestudium an der Universität Rostock
09/2002	Vordiplom
09/2003	Bachelorprüfung, Abschluss des Basisstudiums
10/2004 - 07/2005	Vertiefungsstudium und Diplomarbeit im Fach Organische Chemie: <i>Neuartige cyclische Bissilylether von Cyclohexandiolen und D-Fructopyranose</i> bei Prof. Dr. R. Miethchen
10/2005 - 02/2006	Forschungstätigkeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. P. Langer (Synthese von Chromonderivaten)
seit 02/2006	Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Köckerling zum Thema: <i>Synthese, Struktur und Eigenschaften neuer Niobclusterverbindungen</i>

Publikationsliste

1. Novel Carbohydrate-Based Mono- and Bidentate Oligosilyl Ethers
Flemming, A.; Mamat, C.; Köckerling, M.; Krempner, C. *Synthesis* **2006**, *16*, 2685-2692.
2. Synthesis of 7-hydroxy-2-(2-hydroxybenzoyl)benzo[c]chromen-6-ones by sequential application of domino reactions of 1,3-bis(silyl enol ethers) with benzopyrylium triflates
Lubbe, M.; Appel, B.; Flemming, A.; Fischer, C.; Langer, P. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 11755-11759.
3. Twisted oxygen-containing oligosilanes - unprecedented examples of σ -n mixed conjugated systems
Krempner, C.; Ludwig, R.; Flemming, A.; Miethchen, R.; Köckerling, M. *Chem. Commun* **2007**, *18*, 1810-1812.
4. A Rare Example of a Cationic Niobium Cluster Complex with Octahedral Core of Metal Atoms: Synthesis, Structure, and Properties of $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_6][\text{SbCl}_6]_3 \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$
Flemming, A.; Köckerling, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2309-2315.
5. Synthesis and structures of new niobium cluster compounds with pyridinium cations: $(\text{PyrH})_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}] \cdot \text{EtOH}$ (Pyr: pyridine, Et: ethyl) and the cubic modification of $(\text{PyrH})_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$
Flemming, A.; Hoppe, A.; Köckerling, M. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 2660-2665.
6. New Cluster Complexes with Octahedral Cores of Niobium Atoms: Synthesis, Structures, and Properties of $[\text{K}(18\text{-crown-6})]_2[\text{K}(18\text{-crown-6})(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ and $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6] \cdot 0,94 \text{CH}_3\text{OH}$
Flemming, A.; Bernsdorf, A.; Köckerling, M. *J. Clust. Sci.* **2009**, *20*, 113-131.
7. Niob-Alkoholat-Cluster mit oktaedrischem Metallatomgerüst:
 $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{18}]$ und
 $[\text{Na}([18]\text{Krone-6})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{NCS})_6]$
Flemming, A.; Köckerling, M. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2643-2646; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2605-2608.
8. Synthesis of Benzoate-Functionalized Phosphanes as Novel Building Blocks for the Traceless Staudinger Ligation
Mamat, C.; Flemming, A.; Köckerling, M.; Steinbach, J.; Wuest, F. R. *Synthesis* **2009**, published online.
9. Tetracyanidoborates with sterically demanding phosphonium cations – temperature stable Ionic Liquids
Flemming, A.; Hoffmann, M.; Köckerling, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, accepted.

Konferenzen, Fachvorträge und Poster

- Norddeutsches Doktorandenkolloquium, 5. und 6. Oktober 2006, Warnemünde
- Hemdsärmelkolloquium, 08.-10. März 2007, Bonn
- Wissenschaftsforum Chemie, 16.-20. September 2007, Ulm
Poster: *Tetracyanoborate mit sterisch anspruchsvollen Kationen.*
- Norddeutsches Doktorandenkolloquium, 26.-28. September 2007, Bremen
Fachvortrag: *Tetracyanoborate mit sterisch anspruchsvollen Kationen: Neuartige Reagenzien zur Kristallisation von Cluster-Verbindungen.*
- 10. Frühjahrssymposium JCF, 27.-29. März 2008, Rostock
Poster: *New Niobium Halide Cluster Compounds with Cyanobased-Ligands.*
- International Workshop on Transition Metal Clusters, 3.-5. Juli 2008, Rennes
Poster: *Transition Metal Halide Cluster Compounds with Cyanobased Ligands as Excellent Starting Materials for New Cluster Compounds.*
- Norddeutsches Doktorandenkolloquium, 24.-26. September 2008, Braunschweig
Poster: *New Niobium Cluster Compounds with Cyano-based and Alkoholato Ligands.*
- 11. Frühjahrssymposium JCF, 11.-14. März 2009, Essen
Fachvortrag: *Hexanuclear Niobium Cluster Complexes - Syntheses, Structures and Properties.*
- Norddeutsches Doktorandenkolloquium, 8.-9. Oktober 2009, Oldenburg
Poster: *Niobium Alcoholate Cluster Compounds – First Complete Ligand Exchange in Nb₆ Cluster Chemistry .*