

# Neue Zirkoniumcluster- und Tetracyanidoboratverbindungen: Synthesen, Strukturen und Eigenschaften



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

vorgelegt von  
Dipl.-Chem. Arne Bernsdorf, geb. am 7. Juni 1980 in Neubrandenburg  
aus Rostock

Rostock, 31. Januar 2012

**Erstgutachter:** Prof. Dr. Martin Köckerling,  
Institut für Chemie, Universität Rostock

**Zweitgutachter:** Prof. Dr. Mathias Wickleder,  
Institut für Reine und Angewandte Chemie,  
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

**Tag der Verteidigung:** 15.05.2012

# Meiner Oma

Leben ist mehr als Rackern und Schuffen  
Leben ist mehr als Kohle und Kies  
Leben ist mehr als Warten auf morgen  
Leben ist jetzt  
Leben ist dies.

*Rolf Zuckowski*

**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, 31.01.2012

Arne Bernsdorf

## Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei allen, die mich in der Entstehungsphase dieser **A**rbeit direkt oder indirekt unterstützt haben.

Insbesondere gilt mein Dank Prof. Dr. Köckerling für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, für die interessante Aufgabenstellung und den großen **F**reiraum bei der Bearbeitung.

Weiterhin möchte ich mich bei Henning für die intensive Einarbeitung in das Thema und die Arbeitstechniken sowie für die unzähligen fruchtbaren **D**iskussionen bedanken.

Bei Anke, Christian, Ester und Tim möchte ich mich für das sehr angenehme Arbeitsklima, die wertvollen wissenschaftlichen Gespräche und die ebenfalls kurzweiligen Momente abseits des Laboralltags und des **F**orschens bedanken.

Beate und Karsten danke ich für die gute „**C**hemie “ während des Studiums und darüber hinaus.

**H**olger danke ich für die Unterstützung in allen LATEX- und Computerfragen.

Den vielen aktiven Mitgliedern des JungChemikerForums und des Fördervereins bin ich aufgrund der zahlreichen Erfahrungen und Erlebnisse zu Dank verpflichtet.

Der zweifelsfrei größte Dank gilt jedoch meiner Familie - meinen Eltern für die immerwährende Unterstützung, Uta für das „Große-Schwester-Sein“ und den Satz  
*„...dann studier' doch Chemie...“*

und natürlich meiner Frau Manja für ihre Liebe, ihre Fürsorge

und für Espen, Erkki und Vera.

# Inhaltsverzeichnis

<b>A. Abbildungsverzeichnis</b>	<b>XIV</b>
<b>B. Tabellenverzeichnis</b>	<b>XVIII</b>
<b>C. Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>XX</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1. Der Clusterbegriff . . . . .	1
1.2. Metallclusterverbindungen . . . . .	2
1.3. Zr <sub>6</sub> -Cluster . . . . .	3
1.4. Zr <sub>6</sub> -Cluster mit Lösemittelmolekülliganden . . . . .	4
1.5. Clusterverbindungen mit mehrzähligen Liganden und Tetracyanidoborate	6
<b>2. Motivation und Zielsetzung</b>	<b>7</b>
<b>3. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>8</b>
3.1. Reaktionen von Zirkoniumclusterverbindungen in Lösung . . . . .	8
3.1.1. Struktur von [(Zr <sub>6</sub> B)Br <sub>12</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>6</sub> ][BPh <sub>4</sub> ] $\cdot$ CH <sub>3</sub> CN ( <b>1</b> ) . . . . .	8
3.1.2. Strukturen von [(Zr <sub>6</sub> B)Cl <sub>12</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>6</sub> ][MCl <sub>4</sub> ] $\cdot$ nCH <sub>3</sub> CN ( <b>2</b> : M = Al, n = 1; <b>3</b> : M = Al, n = 0; <b>4</b> : M = Ga, n = 1; <b>5</b> : M = In, n = 0) . . . . .	16
3.1.3. Struktur von [(Zr <sub>6</sub> B)Br <sub>12</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>6</sub> ][GaCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>6</b> ) . . . . .	22
3.1.4. Strukturen von [(Zr <sub>6</sub> B)X <sub>12</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>6</sub> ][Al(CH <sub>3</sub> CN) <sub>6</sub> ][Zr(CH <sub>3</sub> CN) <sub>n</sub> Y <sub>m</sub> ] <sub>3</sub> (n = 0,66; m = 5,33; <b>7</b> : X, Y = Cl; <b>8</b> : X = Br, Y = Cl, <b>9</b> : X, Y = Br) . . . . .	26
3.1.5. Struktur von [(Zr <sub>6</sub> B)Br <sub>12</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>6</sub> ][BPh <sub>4</sub> ] $\cdot$ C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N ( <b>10</b> ) . . . . .	33
3.1.6. Strukturen von [(Zr <sub>6</sub> B)X <sub>13</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>5</sub> ] ( <b>11</b> : X = Cl; <b>12</b> : X = Br) . . . . .	38
3.1.7. Strukturen von [PPN] <sub>4</sub> [(Zr <sub>6</sub> B)Br <sub>12</sub> X <sub>6</sub> ] $\cdot$ nCH <sub>3</sub> CN ( <b>13</b> : X = NCS, n = 1,56; <b>14</b> : X = NCO, n = 4) und [PPh <sub>4</sub> ] <sub>5</sub> [(Zr <sub>6</sub> B)Br <sub>12</sub> Y <sub>6</sub> ] $\cdot$ mCH <sub>3</sub> CN ( <b>15</b> : Y = NCS, m = 3,5; <b>16</b> : Y = NCO, m = 6,5) . . . . .	42
3.1.8. Pseudohalogenide mit sterisch anspruchsvollen Kationen . . . . .	48
3.1.8.1. Strukturen von [Bu <sub>3</sub> BnN]OCN ( <b>17</b> ) und [Bu <sub>3</sub> BnN]SCN ( <b>18</b> )	48

3.1.8.2. Struktur von $[\text{PPh}_4]\text{OCN}$ ( <b>19</b> ) . . . . .	51
3.1.9. Strukturen von $[\text{PPh}_4]_2[\text{ZrCl}_6] \cdot [\text{PPh}_4]_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{18}]$ ( <b>20</b> ) und $[\text{PPh}_4]_2[\text{ZrBr}_6] \cdot [\text{PPh}_4]_4[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{18}]$ ( <b>21</b> ) . . . . .	53
3.2. Tetracyanidoboratverbindungen . . . . .	57
3.2.1. Strukturen von $[\text{Na}(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})][\text{B}(\text{CN})_4]$ ( <b>22</b> ), $[\text{Na}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})][\text{B}(\text{CN})_4]$ ( <b>23</b> ) und $[\text{Na}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{20}\text{O}_6\text{H}_{24})]_2[\text{B}(\text{CN})_4]$ ( <b>24</b> ) . . . . .	57
3.2.2. Strukturen von $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})][\text{B}(\text{CN})_4]$ ( <b>25</b> ) ( <b>26</b> ), $[\text{K}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})][\text{B}(\text{CN})_4]$ ( <b>27</b> ), $[\text{K}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})]_2[\text{B}(\text{CN})_4]$ ( <b>28</b> ) und $[\text{K}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{20}\text{O}_6\text{H}_{24})]_2[\text{B}(\text{CN})_4]$ ( <b>29</b> ) . . . . .	62
3.2.3. Die Strukturen von $[\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})][\text{B}(\text{CN})_4]$ ( <b>30</b> ) und $[\text{Rb}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})]_2[\text{B}(\text{CN})_4]$ ( <b>31</b> ) . . . . .	72
3.2.4. Strukturen von $[\text{Cs}(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})][\text{B}(\text{CN})_4]$ ( <b>32</b> ) und $[\text{Cs}_{0,2}\text{K}_{0,8}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})]_2[\text{B}(\text{CN})_4]$ ( <b>33</b> ) . . . . .	76
3.2.5. Strukturen von $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)_{4/2}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ ( <b>34</b> ), $[\text{Mn}\{\text{B}(\text{CN})_4\}_{4/2}(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)_{2/2} \cdot \text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8}$ ( <b>35</b> ) und $[\text{Mn}(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8$ ( <b>36</b> ) . . . . .	81
<b>4. Zusammenfassung</b> . . . . .	<b>87</b>
4.1. Zirkoniumcluster . . . . .	87
4.2. Tetracyanidoboratverbindungen . . . . .	90
<b>5. Ausblick</b> . . . . .	<b>92</b>
<b>6. Literaturverzeichnis</b> . . . . .	<b>93</b>
<b>D. Anhang 1 - Experimentalteil</b> . . . . .	<b>99</b>
D.1. Methoden . . . . .	99
D.2. Präparationen . . . . .	100
D.2.1. Allgemeines . . . . .	100
D.2.2. Eingesetzte Chemikalien . . . . .	101
D.2.3. Darstellung eingesetzter Eduktverbindungen . . . . .	103
D.2.3.1. $[\text{K}_4\text{Br}]_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{18}]$ , $\text{K}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{15}]$ und $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{15}]$ . . . . .	103
D.2.3.2. $\text{M}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (M = Na, K) . . . . .	104
D.2.4. $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BPh}_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ( <b>1</b> ) . . . . .	105
D.2.5. $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{AlCl}_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ( <b>2</b> ) und $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{AlCl}_4]$ ( <b>3</b> ) . . . . .	106
D.2.6. $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{GaCl}_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ( <b>4</b> ) . . . . .	106
D.2.7. $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{InCl}_4]$ ( <b>5</b> ) . . . . .	106

D.2.8. [(Zr <sub>6</sub> B)Br <sub>12</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>6</sub> ][GaCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>6</b> ) . . . . .	107
D.2.9. [(Zr <sub>6</sub> B)Cl <sub>12</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>6</sub> ][Al(CH <sub>3</sub> CN) <sub>6</sub> ][Zr(CH <sub>3</sub> CN) <sub>0,66</sub> Cl <sub>5,33</sub> ] <sub>3</sub> ( <b>7</b> ) . . . . .	107
D.2.10. [(Zr <sub>6</sub> B)Br <sub>12</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>6</sub> ][Al(CH <sub>3</sub> CN) <sub>6</sub> ][Zr(CH <sub>3</sub> CN) <sub>0,66</sub> Cl <sub>5,33</sub> ] <sub>3</sub> ( <b>8</b> ) . . . . .	107
D.2.11. [(Zr <sub>6</sub> B)Br <sub>12</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>6</sub> ][Al(CH <sub>3</sub> CN) <sub>6</sub> ][Zr(CH <sub>3</sub> CN) <sub>0,66</sub> Br <sub>5,33</sub> ] <sub>3</sub> ( <b>9</b> ) . . . . .	107
D.2.12. [(Zr <sub>6</sub> B)Br <sub>12</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>6</sub> ][BPh <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N ( <b>10</b> ) . . . . .	108
D.2.13. [(Zr <sub>6</sub> B)Cl <sub>13</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>5</sub> ] ( <b>11</b> ) . . . . .	108
D.2.14. [(Zr <sub>6</sub> B)Br <sub>12</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>5</sub> ] ( <b>12</b> ) . . . . .	108
D.2.15. [PPN] <sub>4</sub> [(Zr <sub>6</sub> B)Br <sub>12</sub> (NCS) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·1,56CH <sub>3</sub> CN ( <b>13</b> ) . . . . .	108
D.2.16. [PPN] <sub>4</sub> [(Zr <sub>6</sub> B)Br <sub>12</sub> (NCO) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·4CH <sub>3</sub> CN ( <b>14</b> ) . . . . .	109
D.2.17. [PPh <sub>4</sub> ] <sub>5</sub> [(Zr <sub>6</sub> B)Br <sub>12</sub> (NCS) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·3,5CH <sub>3</sub> CN ( <b>15</b> ) . . . . .	109
D.2.18. [PPh <sub>4</sub> ] <sub>5</sub> [(Zr <sub>6</sub> B)Br <sub>12</sub> (NCO) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·6,5CH <sub>3</sub> CN ( <b>16</b> ) . . . . .	109
D.2.19. [Bu <sub>3</sub> BnN]OCN ( <b>17</b> ) . . . . .	110
D.2.20. [Bu <sub>3</sub> BnN]SCN ( <b>18</b> ) . . . . .	110
D.2.21. [PPh <sub>4</sub> ]OCN ( <b>19</b> ) . . . . .	111
D.2.22. [PPh <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [ZrCl <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·[PPh <sub>4</sub> ] <sub>4</sub> [(Zr <sub>6</sub> C)Cl <sub>18</sub> ] ( <b>20</b> ) . . . . .	111
D.2.23. [PPh <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [ZrBr <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·[PPh <sub>4</sub> ] <sub>4</sub> [(Zr <sub>6</sub> B)Br <sub>18</sub> ] ( <b>21</b> ) . . . . .	111
D.2.24. [Na(C <sub>12</sub> O <sub>6</sub> H <sub>24</sub> )] <sub>2</sub> [B(CN) <sub>4</sub> ] ( <b>22</b> ) . . . . .	112
D.2.25. [Na(C <sub>10</sub> O <sub>5</sub> H <sub>20</sub> )] <sub>2</sub> [B(CN) <sub>4</sub> ] ( <b>23</b> ) . . . . .	112
D.2.26. [Na <sub>0,5</sub> (H <sub>2</sub> O)(C <sub>20</sub> O <sub>6</sub> H <sub>24</sub> )] <sub>2</sub> [B(CN) <sub>4</sub> ] ( <b>24</b> ) . . . . .	113
D.2.27. [K(C <sub>12</sub> O <sub>6</sub> H <sub>24</sub> )] <sub>2</sub> [B(CN) <sub>4</sub> ] ( <b>25</b> )( <b>26</b> ) . . . . .	113
D.2.28. [K(C <sub>10</sub> O <sub>5</sub> H <sub>20</sub> )] <sub>2</sub> [B(CN) <sub>4</sub> ] ( <b>27</b> ), [K(C <sub>10</sub> O <sub>5</sub> H <sub>20</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [B(CN) <sub>4</sub> ] ( <b>28</b> ) . . . . .	114
D.2.29. [K <sub>0,5</sub> (H <sub>2</sub> O)(C <sub>20</sub> O <sub>6</sub> H <sub>24</sub> )] <sub>2</sub> [B(CN) <sub>4</sub> ] ( <b>29</b> ) . . . . .	114
D.2.30. [Rb(C <sub>12</sub> O <sub>6</sub> H <sub>24</sub> )] <sub>2</sub> [B(CN) <sub>4</sub> ] ( <b>30</b> ) . . . . .	115
D.2.31. [Rb(C <sub>10</sub> O <sub>5</sub> H <sub>20</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [B(CN) <sub>4</sub> ] ( <b>31</b> ) . . . . .	115
D.2.32. [Cs(C <sub>12</sub> O <sub>6</sub> H <sub>24</sub> )] <sub>2</sub> [B(CN) <sub>4</sub> ] ( <b>32</b> ) . . . . .	116
D.2.33. [Cs <sub>0,2</sub> K <sub>0,8</sub> (C <sub>10</sub> O <sub>5</sub> H <sub>20</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [B(CN) <sub>4</sub> ] ( <b>33</b> ) . . . . .	116
D.2.34. [Zn(N <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>4/2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [B(CN) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ·4CH <sub>3</sub> CN ( <b>34</b> ) . . . . .	117
D.2.35. [Mn{B(CN) <sub>4</sub> } <sub>4/2</sub> (N <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2/2</sub> ] <sub>2</sub> ·N <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ( <b>35</b> ) . . . . .	117
D.2.36. [Mn(N <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>20</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [B(CN) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ·2N <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ( <b>36</b> ) . . . . .	118

## E. Anhang 2 - Kristallographische Daten und Messparameter

120



# A. Abbildungsverzeichnis

1.1. Darstellung der a) $M_6X_{12}^-$ - und b) $M_6X_8$ -Grundstrukturen für oktaedrische Metallcluster. . . . .	2
1.2. Darstellung von drei möglichen Verknüpfungsmodi zwischen $Zr_6$ -Clustereinheiten am Beispiel von $K[(Zr_6B)Cl_{14}]$ ( $Zr_6$ -Clustereinheit als Polyeder mit ausgewählten Liganden dargestellt, roter Polyeder als Bezugspunkt für die Bezeichnungen der Verknüpfungen). . . . .	4
1.3. Darstellung der Syntheserouten bei der Ligandensubstitution gegen Pyridin.	5
3.1. a) Molekülstruktur des Anions, Clusterkations und des kokristallisierten Acetonitrilmoleküls in der Verbindung <b>1</b> , b) Packungsbild mit Blick entlang der <i>a</i> -Achse (Wasserstoffatome und kokristallisierte Lösemittelmoleküle nicht dargestellt). . . . .	9
3.2. Darstellung der H···Br- und H···N-Kontakte zwischen den Clustereinheiten in Verbindung <b>1</b> . . . . .	10
3.3. Darstellung der in der oktaedrischen $Zr_6$ -Einheit im Bezug auf die Metall-Metall-Kontakte bindenden Molekülorbitale (dreifache Entartung der t-Orbitale nicht illustriert) . . . . .	13
3.4. $^{11}B$ -NMR Spektren von $[K_4Br]_2[(Zr_6B)Br_{18}]$ in Acetonitril, oben: mit Zusatz von $Na[BPh_4]$ , mittig: ohne Zusatz, unten: mit Zusatz von $AlBr_3$ . . . . .	15
3.5. Darstellung der Molekülstruktur von Anionen und Kationen in Kristallen von <b>4</b> (kokristallisierte Lösemittelmoleküle nicht abgebildet). . . . .	17
3.6. Darstellung a) der Anordnung von Anionen, Clusterkationen und kokristallisierten Acetonitrilmoleküle mit Blick entlang der <i>a</i> -Achse (H-Atome nicht dargestellt, $Zr_6$ -Oktaeder und $[AlCl_4]$ -Tetraeder als Polyeder hervorgehoben) und b) ausgewählter Wasserstoffkontakte in Kristallen der Verbindung <b>2</b> . . . . .	18
3.7. Packungsbilder der Verbindungen a) <b>5</b> mit Blick entlang der <i>b</i> -Achse und b) <b>3</b> mit Blick entlang der <i>a</i> -Achse (Chlor- in $[InCl_4]^-$ -Ionen und Wasserstoffatome nicht dargestellt, $Zr_6$ - und $AlCl_4$ -Einheiten als Polyeder hervorgehoben). . . . .	19

3.8. $^{11}\text{B}$ -NMR Spektren von Lösungen von $\text{K}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{15}]$ in Acetonitril mit Zusatz von a) $\text{InCl}_3$ b) $\text{GaCl}_3$ c) $\text{AlCl}_3$ d) $\text{Na}[\text{BPh}_4]$ e) ohne Zusatz und f) in Propionitril mit Zusatz von $\text{AlCl}_3$ . . . . .	22
3.9. Molekülstruktur von Anionen und Kationen in Kristallen von Verbindung <b>6</b> . . . . .	23
3.10. Darstellung a) ausgewählter Anion-Kation-Kontakte und b) der Auslenkungsellipsoide in der Molekülstruktur von <b>6</b> mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. . . . .	25
3.11. Packungsbild von <b>6</b> entlang der <i>a</i> -Achse (H-Atome nicht abgebildet, $[\text{GaCl}_4]^-$ -Anionen als Polyeder dargestellt). . . . .	26
3.12. Darstellung der Molekülstrukturen von Clusterkationen und Gegenionen in Kristallen von <b>8</b> . . . . .	27
3.13. Exemplarische Markierung einer Ebene aus vier inneren Liganden zur Beschreibung des Einflusses des Matrixeffektes auf interatomare Abstände in $\text{Zr}_6$ -Clustern. . . . .	28
3.14. Darstellung der Molekülstruktur von a) Clusterkationen sowie anionischen Gegenionen (Blickrichtung entlang der <i>c</i> -Achse) und b) $\text{Al}^{3+}$ -Kationen in $[\text{Al}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{3+}$ -Ionen sowie anionischen Gegenionen in Kristallen der Verbindung <b>7</b> (H Atome und teilbesetzte Cl-Lagen sind nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der <i>a</i> -Achse). . . . .	32
3.15. Darstellung a) der Molekülstruktur und b) des Kalottenmodells des Clusterkations $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_6]^+$ in Kristallen der Verbindung <b>10</b> . . . . .	34
3.16. Darstellung der Molekülstrukturen von Clusterkationen mit a) 3-Aminopyridin, b) 4-(Dimethylamino)-pyridin und c) Imidazol auf den äußeren Ligandenpositionen. . . . .	37
3.17. a) Darstellung der räumlichen Anordnung der Moleküle in Kristallen von <b>11</b> und wirkender H-Brücken; b) Räumliche Anordnung der Moleküle in Kristallen von <b>12</b> (innere Br-Liganden zu besserer Übersicht nicht dargestellt, $\text{Zr}_6$ -Oktaeder als blaues Polyeder dargestellt) . . . . .	41
3.18. Darstellung der Molekülstrukturen der $\text{Zr}_6$ -Clusterverbindungen mit Pseudohalogenidoliganden auf den Expositionen a) $[\text{PPN}]_4[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{12}(\text{NCS})_6] \cdot 1,56\text{CH}_3\text{CN}$ ( <b>13</b> ), b) $[\text{PPN}]_4[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{12}(\text{NCO})_6] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ ( <b>14</b> ), c) $[\text{PPh}_4]_5[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{12}(\text{NCS})_6] \cdot 3,5\text{CH}_3\text{CN}$ ( <b>15</b> ) und d) $[[\text{PPh}_4]_5(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{12}(\text{NCO})_6] \cdot 6,5\text{CH}_3\text{CN}$ ( <b>16</b> ) (H-Atome sowie kokristallisierte Lösemittelmoleküle zur besseren Übersicht nicht dargestellt). . . . .	46

3.19. Packungsbilder der Verbindungen a) $[\text{PPN}]_4[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{12}(\text{NCS})_6] \cdot 1,56\text{CH}_3\text{CN}$ ( <b>13</b> ), b) $[\text{PPN}]_4[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{12}(\text{NCO})_6] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ ( <b>14</b> ), c) $[\text{PPh}_4]_5[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{12}(\text{NCS})_6] \cdot 3,5\text{CH}_3\text{CN}$ ( <b>15</b> ) und d) $[\text{PPh}_4]_5[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{12}(\text{NCO})_6] \cdot 6,5\text{CH}_3\text{CN}$ ( <b>16</b> ) (blaue Polyeder = $\text{Zr}_6\text{B}$ -Einheiten, rote Polyeder = $\text{PC}_4$ bzw. $\text{C}_3\text{PN}$ Einheiten in den Gegenionen; kokristallisierte Lösemittelmoleküle zur besseren Übersicht nicht dargestellt). . . . .	47
3.20. Darstellung von Anionen und Kationen in Kristallen von $[\text{Bu}_3\text{BnN}]\text{OCN}$ . . .	49
3.21. Packungsbilder (H-Atome sind nicht dargestellt) von Anionen und Kationen in Kristallen der Verbindung $[\text{Bu}_3\text{BnN}]\text{OCN}$ ( <b>17</b> ) (a+b) und $[\text{Bu}_3\text{BnN}]\text{SCN}$ ( <b>18</b> ) (c+d) . . . . .	50
3.22. Darstellung der DSC-Kurven für die Verbindungen $[\text{Bu}_3\text{BnN}]\text{OCN}$ (rot) und $[\text{Bu}_3\text{BnN}]\text{SCN}$ (blau). . . . .	51
3.23. Darstellung der Fehlorderungen der Pseudohalogenidanionen in Kristallen von $[\text{PPh}_4]\text{OCN}$ ( <b>19</b> ) und $[\text{PPh}_4]\text{SCN}$ . . . . .	52
3.24. Darstellung a) der Molekülstruktur von Anionen und Kationen und b) des Packungsbildes (Wasserstoffatome nicht dargestellt) in Kristallen der Verbindung $[\text{PPh}_4]\text{OCN}$ ( <b>19</b> ). . . . .	52
3.25. Darstellung der Molekülstruktur von Anionen und Kationen in Kristallen der Verbindung <b>21</b> (Zur besseren Übersicht ist nur eines der sechs $[\text{PPh}_4]$ -Gegenionen abgebildet). . . . .	55
3.26. Darstellung einer Ebene aus $\text{Zr}_6$ -Clusteranionen und $[\text{PPh}_4]^+$ -Kationen (als rote Tetraeder abgebildet) in Kristallen von $[\text{PPh}_4]_2[\text{ZrBr}_6] \cdot [\text{PPh}_4]_4[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{18}]$ (Blickrichtung entlang der <i>c</i> -Achse). . . . .	56
3.27. Darstellung der kettenförmig angeordneten Anionen und komplexierten Alkalikationen in $[\text{Na}(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})][\text{B}(\text{CN})_4]$ ( <b>22</b> ). . . . .	57
3.28. Darstellung der Anordnung von Anionen und komplexierten Alkalikationen in $[\text{Na}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})][\text{B}(\text{CN})_4]$ ( <b>23</b> ). . . . .	57
3.29. Darstellung der kettenförmigen Anordnung der komplexierten Alkalikationen in $[\text{Na}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{20}\text{O}_6\text{H}_{24})]_2[\text{B}(\text{CN})_4]$ ( <b>24</b> ) (H-Atome nicht dargestellt). . . . .	58
3.30. Darstellung der Ionenpackungen in Kristallen von a) <b>22</b> und b) <b>23</b> (H-Atome nicht dargestellt). . . . .	60
3.31. Darstellung des Packungsbildes der Ionen in Kristallen von <b>24</b> entlang der <i>c</i> -Achse (H-Atome nicht dargestellt). . . . .	61
3.32. Darstellung der Kettenstruktur in Molekülen der Titelverbindung <b>25</b> . . . . .	63

3.33. Vergleichende Darstellung der Packung der ionischen Einheiten in den Verbindungen <b>25</b> (links) und <b>26</b> (rechts) aus verschiedenen Blickrichtungen (Kronenethermoleküle für eine bessere Übersicht nicht dargestellt). . . . .	66
3.34. a) Darstellung der Zick-Zack-Kette aus [15]-Krone-5 Molekülen, Anionen und Kationen in Kristallen von <b>27</b> und b) Darstellung der Molekülstruktur des Anions und der sandwichartigen Anordnung der Kronenethermoleküle sowie des Kaliumkations in <b>28</b> . . . . .	67
3.35. Darstellung der Packungen von Verbindung <b>27</b> (a) und <b>28</b> (b). . . . .	69
3.36. Darstellung der kettenförmigen Anordnung der koordinierten Kationen (a) und des resultierenden Packungsbildes entlang der c-Achse (b). . . . .	71
3.37. Darstellung der Molekülstrukturen a) in <b>30</b> und b) in <b>31</b> . . . . .	73
3.38. Darstellung der Packungsbilder in Kristallen der Titelverbindungen a) <b>30</b> und b) <b>31</b> (H-Atome nicht dargestellt). . . . .	75
3.39. Darstellung der Molekülstruktur von Strängen aus Anionen und Kation in <b>32</b> . . . . .	77
3.40. Schematische Zusammenfassung der Tetracyanidoboratverbindungen entsprechend der Struktur motive. . . . .	78
3.41. Darstellung der Packungsbilder in Kristallen der Titelverbindungen a) <b>32</b> und b) <b>33</b> (H-Atome nicht dargestellt). . . . .	80
3.42. Darstellung der zweidimensionalen Verknüpfung der Zn-Kationen in Kristallen von <b>34</b> (Anionen und cokrystallisierte Acetonitrilmoleküle nicht dargestellt). . . . .	82
3.43. Darstellung der Verknüpfung der Mn-Kationen durch 4,4'-Bipyridinmoleküle und TCB-Anionen in Kristallen von <b>35</b> . . . . .	83
3.44. Darstellung der auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Mn}(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8$ ( <b>36</b> ). . . . .	85
4.1. Übersicht über die in dieser Arbeit ausgehend von den literaturbekannten und farblich hinterlegten Verbindungen synthetisierten $\text{Zr}_6$ -Clusterverbindungen. . . . .	89
4.2. Übersicht über die in dieser Arbeit synthetisierten Tetracyanidoboratverbindungen und deren strukturbedingte systematische Gruppierung. . . . .	91

## B. Tabellenverzeichnis

3.1. Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung <b>1</b> . . . . .	9
3.2. Vergleich ausgewählter interatomarer Abstände verschiedener $Zr_6$ -Clusterverbindungen in Abhängigkeit des Oxidationszustandes. . . . .	11
3.3. Vergleich ausgewählter interatomarer Abstände in borzentrierten $Zr_6$ -Clustern mit Chloridoliganden in Abhängigkeit der Anzahl an CBE. . . . .	12
3.4. Vergleich der chemischen Verschiebung in $^{11}B$ -NMR Spektren für Resonanzen von B-Atomen als Interstitial in ausgewählten Clusterverbindungen. . . . .	14
3.5. Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindungen <b>2, 3, 4</b> und <b>5</b> . . . . .	21
3.6. Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung <b>6</b> . . . . .	24
3.7. Vergleich ausgewählter Abstände in Å von Zr-Atomen und Acetonitrilliganden in $Zr_6$ -Clustern in Abhängigkeit der inneren Liganden und des Oxidationszustandes. . . . .	29
3.8. Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindungen <b>7, 8</b> und <b>9</b> . . . . .	31
3.9. Vergleich von Zr-Zr-Bindungslängen in Abhängigkeit des Ligendentyps, des Oxidationszustandes und des Vernetzungsgrades der $Zr_6$ -Cluster. . . . .	35
3.10. Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung <b>10</b> . . . . .	36
3.11. Durchschnittliche interatomare Abstände der Zirkoniumclusterkationen mit 3-Aminopyridin- (3-AP), 4-(Dimethylamino)-pyridin- (4-DMAP) und Imidazolmolekülen als äußere Liganden im Vergleich zu $((PyH)[BPh_4])_2-$ $[(Zr_6B)Cl_{12}(C_5H_5N)_6][BPh_4]$ $[(Zr_6B)Cl_{12}(Py)_6]^+$ und <b>10</b> . . . . .	38
3.12. Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindungen <b>11</b> und <b>12</b> . . . . .	39
3.13. Wellenzahlen in $cm^{-1}$ ausgewählter Schwingungen in Spektren von Isocyanatokomplexen. . . . .	43
3.14. Zellparameter der Titelverbindungen <b>13 - 16</b> . . . . .	44
3.15. Interatomare Abstände und Bindungswinkel in den Verbindungen <b>13-16</b> . . . . .	45
3.16. Kristallographische Daten von $[Bu_3BnN]OCN$ ( <b>17</b> ) und $[Bu_3BnN]SCN$ ( <b>18</b> ). . . . .	49
3.17. Interatomare Abstände und Bindungswinkel der Verbindungen $[Bu_3BnN]OCN$ ( <b>17</b> ) und $[Bu_3BnN]SCN$ ( <b>18</b> ). . . . .	50

3.18. Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung <b>19</b> . . . . .	53
3.19. Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindungen <b>20</b> und <b>21</b> . . . . .	54
3.20. Zellparameter der Verbindungen $[\text{PPh}_4]_2[\text{ZrCl}_6] \cdot [\text{PPh}_4]_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{18}]$ ( <b>20</b> ) und $[\text{PPh}_4]_2[\text{ZrBr}_6] \cdot [\text{PPh}_4]_4[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{18}]$ ( <b>21</b> ). . . . .	54
3.21. Interatomare Abstände und Bindungswinkel in <b>22</b> , <b>23</b> und <b>24</b> . . . . .	59
3.22. Zellparameter der Kalium-Kronenether-Tetracyanidoboratverbindungen. . . . .	62
3.23. Interatomare Abstände und Bindungswinkel in <b>25</b> und <b>26</b> . . . . .	64
3.24. Interatomare Abstände und Bindungswinkel in <b>27</b> und <b>28</b> . . . . .	68
3.25. Interatomare Abstände und Bindungswinkel in <b>29</b> . . . . .	70
3.26. Interatomare Abstände und Bindungswinkel in <b>30</b> und <b>31</b> . . . . .	72
3.27. Interatomare Abstände und Bindungswinkel in <b>32</b> und <b>33</b> . . . . .	79
3.28. Interatomare Abstände und Bindungswinkel in <b>34</b> , <b>35</b> und <b>36</b> . . . . .	84
D.1. Übersicht über die eingesetzten Chemikalien \ Lösemittel und deren Vorbehandlung. . . . .	101

## C. Abkürzungsverzeichnis

a	.....	außen
Bn	.....	Benzylgruppe
bzgl.	.....	bezüglich
bzw.	.....	beziehungsweise
CBE	.....	Cluster bonding electron
Cp	.....	Cyclopentadien
DSC	.....	Differential Scanning Calorimetry
EBTHI	.....	Ethylen-1,2-bis( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)
engl.	.....	englisch
ESA	.....	European Space Agency
Et	.....	Ethylgruppe
et al.	.....	et alii
i	.....	innen
IR	.....	Infrarotstrahlung
koo.	.....	koordiniert
LUMO	.....	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	.....	Metall
MO	.....	Molekülorbital
MOF	.....	Metal Organic Frameworks
NASA	.....	National Aeronautics and Space Administration

## C. Abkürzungsverzeichnis

Ph	.....	Phenylgruppe
PPN	.....	Bis(triphenylphosphine)iminium
Py	.....	Pyridin
Ref.	.....	Referenz
TCB	.....	Tetracyanidoborat
u.a.	.....	und andere
V	.....	Volumen
vs.	.....	versus
X	.....	Ligand
Z	.....	Interstitial
Z	.....	Formeleinheiten je Zelle
z.T.	.....	zum Teil





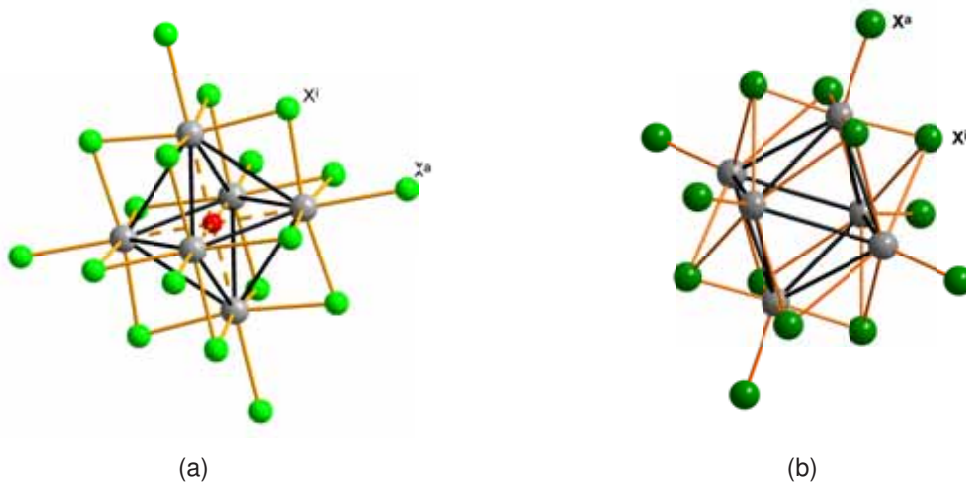
# 1. Einleitung

## 1.1. Der Clusterbegriff

Cluster ist ein in sehr vielen Bereichen des Lebens genutzter Begriff. Seine Anwendung erstreckt sich dabei von den Computerclustern<sup>[1]</sup>, der wohl bekanntesten Nutzung des Begriffes, einem gemeinsamen Satellitenprojekt der ESA und der NASA<sup>[2]</sup>, über die Gen-Cluster<sup>[3]</sup>, d.h. Gene einer Genfamilie, bis hin zur Musik, in der Akkorde mit dicht nebeneinander liegenden Tönen ebenfalls als Cluster bezeichnet werden<sup>[4]</sup>. Neben vielen weiteren, z.T. zufälligen, aus Abkürzungen hervorgegangenen Clusterbegriffen (z.B. **C**onsortium **L**inking **U**niversities of **S**cience and **T**echnology for **E**ducation and **R**esearch<sup>[5]</sup>), hat sich auch in der Chemie eine eigenständige Definition des Clusterbegriffes etabliert. Ausgehend von der wörtlichen Übersetzung (engl. cluster = „Traube“, „Bündel“, „Schwarm“, „Haufen“) wurde er 1964 erstmals von F. A. Cotton in die Chemie eingeführt.<sup>[6]</sup> Der grundlegende Unterschied zu den durch die WERNER'sche Theorie beschriebenen mehrkernigen Komplexverbindungen<sup>[7]</sup> liegt in dem Vorhandensein von mindestens einer direkten Metall-Metall-Bindung. Schnöckel *et al.* erweiterten die Definition um den Begriff der metalloiden Cluster, bei denen die Anzahl der Metall-Metall-Bindungen die der Metall-Ligand-Kontakte übersteigt und einzelne Metallatome ausschließlich Bindungen zu anderen Metallatomen und keinen Nichtmetallatomen aufweisen.<sup>[8-10]</sup> Sind die Verbindungen jedoch nur aus Metallatomen aufgebaut, ohne dass Metall-Ligand-Kontakte vorhanden sind, spricht man von „nackten“ Clustern bzw. Clustermetallen, die der Definition des Clusterbegriff in der Physik entsprechen.<sup>[11]</sup>

## 1.2. Metallclusterverbindungen

Für den überwiegenden Teil der Metallclusterverbindungen mit mehr als drei Metallatomen, kann eine Struktur gefunden werden, in der sich die Metallatome zu Polyedern gruppieren und diese von Liganden umschlossen werden.<sup>[12,13]</sup> Nach der von Schäfer und von Schnering vorgeschlagenen Nomenklatur unterteilt man diese Liganden in die inneren, intramolekular verbrückenden Liganden  $X^i$  und die äußeren Liganden  $X^a$  (siehe Abbildung 1.1).<sup>[14]</sup> Ein sehr häufig gefundenes Strukturmotiv für Clusterverbindungen ist eine oktaedrische



**Abbildung 1.1.:** Darstellung der a)  $M_6X_{12}^-$  und b)  $M_6X_8$ -Grundstrukturen für oktaedrische Metallcluster.

Anordnung von sechs Metallatomen, wobei zwei Grundtypen, die sich in der Anzahl und der Anordnung der inneren Liganden unterscheiden, auftreten. Die  $M_6X_8$ -Cluster (die Bezeichnung bezieht sich auf das Verhältnis zwischen der Zahl an Metallatomen und der Anzahl an inneren Liganden) sind charakterisiert durch  $\mu_3$ -verbrückende innere Liganden, die sich über den Dreiecksflächen des  $M_6$ -Oktaeders anordnen und einen Würfel um diesen bilden (Abbildung 1.1b). Die prominentesten Vertreter stellen die Chevrel-Phasen mit der allgemeinen Formel  $M_n[Mo_6X_8]$  ( $M$  = Metall;  $X$  = S, Se, Te) dar.<sup>[15,16]</sup> In den  $M_6X_{12}$ -Clustern hingegen bilden die nunmehr 12 inneren Liganden einen Kuboktaeder, indem sie  $\mu_2$ -verbrückend über den Kanten des  $M_6$ -Clusterkerns positioniert sind (Abbildung 1.1a). Erste Vertreter dieser Clustertypen waren  $[Nb_6Cl_{14}]^{[17]}$  und  $K_4[Nb_6Cl_{18}]^{[18]}$ . Zusätzlich zu den bereits angeführten Beispielverbindungen, die alle zu den sogenannten leeren Clustern zu zählen sind, gibt es, insbesondere bei den  $M_6X_{12}$ -Clustern, Verbindungen mit zusätzlichen Atomen innerhalb des Metalloktaeders (z.B.  $K[(Zr_6B)I_{14}]^{[19]}$ ). Diese werden als interstitielle bzw. endohedrale Atome bezeichnet.

### 1.3. Zr<sub>6</sub>-Cluster

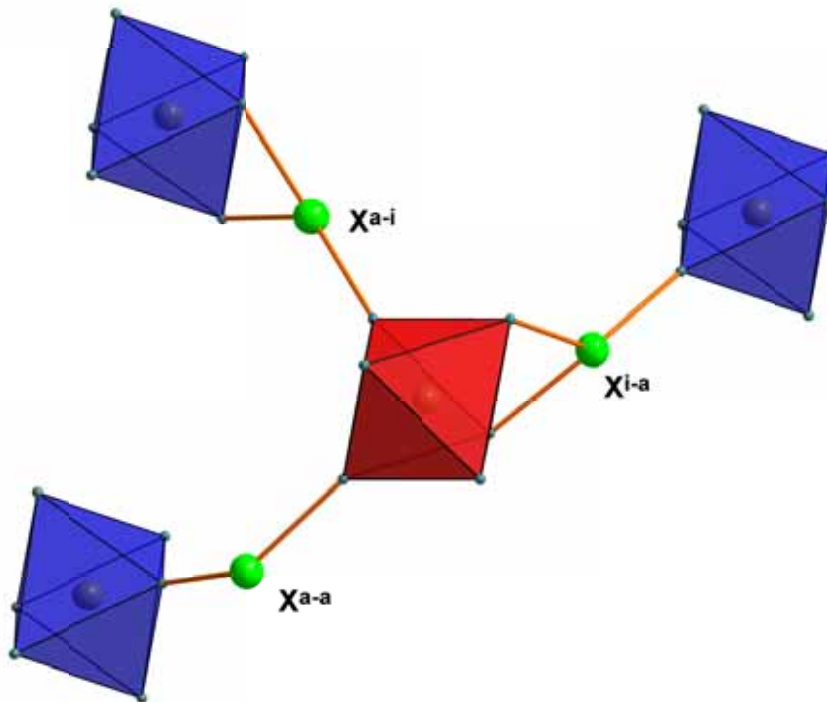
Erstmals beschrieben wurden Zr<sub>6</sub>-Cluster von Corbett *et al.*<sup>[20]</sup>, wobei diese aus Versuchen zur Synthese von reduzierten Zirkoniumhalogeniden hervorgegangen sind.<sup>[21–23]</sup> Die grundlegende Bildungsreaktion für die Cluster ist dementsprechend eine Synproportionierung eines Zirkoniumtetrahalogenids mit elementarem Zirkoniummetall. Des Weiteren vervollständigen Alkali- oder Erdalkalimetallhalogenide zur Gewährung des Ladungsausgleiches und eine Interstitialquelle die Liste der Ausgangsstoffe. Der überwiegende Teil dieser durch Hochtemperaturreaktionen generierten Clusterverbindungen lässt sich mit der allgemeinen Summenformel  $M^{I,II}_x[(Zr_6Z)X_y]$  beschreiben ( $M^{I,II}$  = Alkali- oder Erdalkalimetall; X = Cl, Br, I; Z = interstitielles Atom; X = 0-6 Y = 12-18). Bisher konnten Zr<sub>6</sub>-Komplexe mit gut einem Dutzend verschiedener endohedralearer Atome generiert werden (z.B.: H<sup>[24]</sup>, Be<sup>[24]</sup>, Mn<sup>[25]</sup>, Fe<sup>[25]</sup>, Co<sup>[25]</sup>, Ni<sup>[25]</sup>, B<sup>[19,24,26]</sup>, C<sup>[24,26]</sup>, N<sup>[26]</sup>, Al<sup>[19]</sup>, Si<sup>[19,27]</sup>, P<sup>[27]</sup> und Ge<sup>[27]</sup>). Der essentielle Charakter der Interstitials für die Stabilität von Clusterverbindungen der Elemente aus der 4. Gruppe lässt sich plausibel durch die Anzahl an Valenzelektronen der Metallatome erklären. Das Elektronendefizit, beispielsweise gegenüber Nb<sub>6</sub>-Clustern, lässt sich durch den Einbau dieser zusätzlichen Atome ausgleichen. Gleichzeitig wird dadurch natürlich auch die Bindungssituation im Vergleich zu leeren M<sub>6</sub>X<sub>12</sub>-Verbindungen verändert. Statt 16 CBE (CBE = **C**luster **B**onding **E**lectron bzw. Gerüstelektronen) wie bei Nb<sub>6</sub>-Clustern, ergeben sich für Zr<sub>6</sub>-Einheiten mit Hauptgruppeninterstitial 14 CBE und mit Nebengruppeninterstitial 18 CBE als energetisch günstigste Konstellation.<sup>[28]</sup> Obwohl ein Abweichen von diesen Elektronenzahlen eine Destabilisierung der Cluster bedeutet, sind einige wenige Verbindungen mit oxidierten bzw. reduzierten Clusterkernen beschrieben worden.<sup>[19,27,29]</sup> Die Vielfalt der Zr<sub>6</sub>-Clusterverbindungen erweitert sich zudem deutlich aufgrund der Verknüpfungsmöglichkeiten der einzelnen oktaedrischen Einheiten untereinander. Durch verbrückende Liganden, die anteilig zu den jeweiligen Clustern gezählt werden, kann die Gesamtligandenzahl zwischen 12 und 18 variieren. Die insgesamt fünf Verknüpfungsmodi, von denen drei in Abbildung 1.2 dargestellt sind, sind die außen-außen- ( $X^{a-a}$ ), innen-innen- ( $X^{i-i}$ ), außen-innen- ( $X^{a-i}$ ) bzw. innen-außen- ( $X^{i-a}$ ) und die außen-außen-außen-Verknüpfung ( $X^{a-a-a}$ ).



Dabei zeigen die Indizes sowohl die Positionen der Liganden in den beteiligten Clustern (innerer oder äußerer Ligand) als auch die Anzahl der an der Verknüpfung beteiligten Clustereinheiten an. Innerhalb der Summenformel können diese verknüpften Cluster zusätzlich

## 1. Einleitung

mit Hilfe von Brüchen als Indizes eindeutig beschrieben werden (siehe Gleichungen 1.1 und 1.2). Weitere Strukturmöglichkeiten ergeben sich durch gemischte Halogenidoligandensphären bzw. gemischt besetzte Ligandenpositionen (z.B.  $[(Zr_6B)Cl_{11,47}I_{1,53}]^{[30]}$ ).<sup>[31–36]</sup>

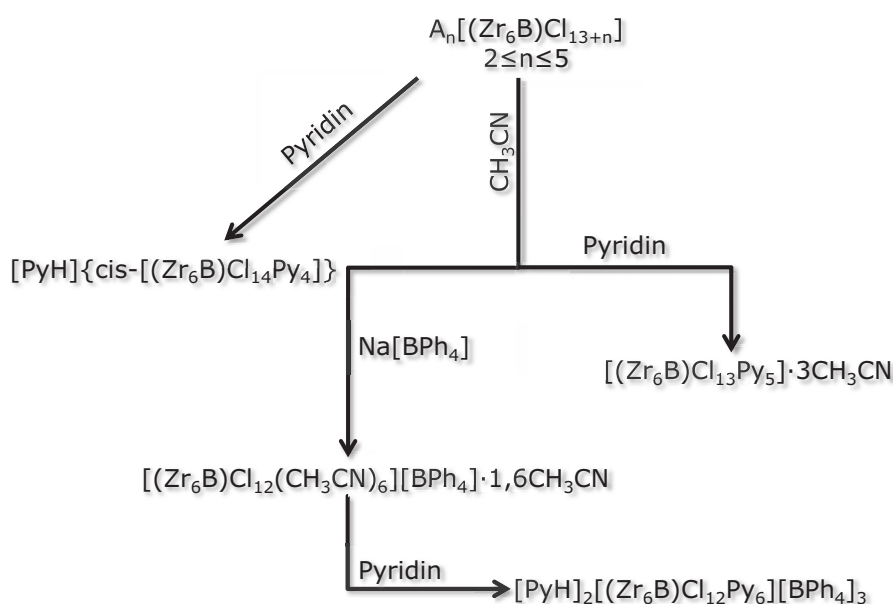


**Abbildung 1.2.:** Darstellung von drei möglichen Verknüpfungsmodi zwischen Zr<sub>6</sub>-Clustereinheiten am Beispiel von  $K[(Zr_6B)Cl_{14}]$  (Zr<sub>6</sub>-Clustereinheit als Polyeder mit ausgewählten Liganden dargestellt, roter Polyeder als Bezugspunkt für die Bezeichnungen der Verknüpfungen).

## 1.4. Zr<sub>6</sub>-Cluster mit Lösemittelmolekülliganden

Zusätzlich zu den Strukturen, die aus reinen Hochtemperaturreaktionen hervorgegangen sind, konnte u.a. durch die Arbeiten von Corbett und Hughbanks in den letzten 20 Jahren das Spektrum an Verbindungen maßgeblich erweitert werden. Aufgrund der Entdeckung, dass auch Zr<sub>6</sub>-Clusterverbindungen zum Teil unzersetzt löslich sind, eröffnete sich für diese Verbindungen das sehr weite Feld der Ligandensubstitution. Dabei beschränkte sich die Bandbreite der Liganden bisher auf primäre Amine<sup>[37]</sup>, Pyridin<sup>[38]</sup>, Phosphine<sup>[37,39,40]</sup> (teilweise direkte Clustersynthese in Lösung ohne zusätzlichen Substitutionsschritt), Dimethylphe-

nylisocyanid<sup>[41]</sup>, Wasser<sup>[42]</sup> und Cyanid<sup>[43]</sup>. Erschwert werden die Ligandenaustauschreaktionen durch die starke Affinität der Halogenidoliganden zu den Metallatomen der Cluster-einheiten aber auch durch die teilweise hohen Vernetzungsgrade der Ausgangsverbindungen, wobei diese die Clusterexcision, also das Herauslösen der einzelnen Clustereinheiten aus dem Netzwerk, behindern und somit Ligandensubstitutionen bereits im Vorfeld indirekt erschweren. Oft wird mit einem großen Ligandenüberschuß gearbeitet, jedoch kann dadurch eine vollständige Substitution von allen sechs äußeren Liganden nicht garantiert werden.<sup>[38]</sup> Durch Arbeiten von H. Rohm konnte ein universeller Precursor erhalten werden, der einen vollständigen Austausch der äußeren Liganden auch gegen schwache Liganden erlaubt.<sup>[31]</sup> Ausgehend von den Ergebnissen von Hughbanks *et al.*, der  $Zr_6$ -Cluster mit 4, 5 oder 6 Pyridinliganden auf den Exopositionen durch NMR-Messungen nachweisen und die Strukturen von  $[PyH]\{cis-[(Zr_6B)Cl_{14}Py_4]\}$  sowie  $[(Zr_6B)Cl_{13}Py_5] \cdot 3CH_3CN$  aufklären konnte<sup>[38]</sup>, gelang es Rohm gezielt  $([PyH][BPh_4])_2[(Zr_6B)Cl_{12}Py_6][BPh_4]$ <sup>[31]</sup> mit sechs Pyridinliganden auf den äußeren Ligandenpositionen zu synthetisieren (siehe Abbildung 1.3).



**Abbildung 1.3.:** Darstellung der Syntheserouten bei der Ligandensubstitution gegen Pyridin.<sup>[31]</sup>

Durch den Zusatz von Natriumtetraphenylborat konnten zunächst die für weitere Reaktionen störenden Chloridoliganden entfernt und der Precursor  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][BPh_4] \cdot 1,6CH_3CN$ <sup>[31]</sup> erhalten werden. Durch Lösen der Verbindung in Pyridin konnte anschließend der vollständige Austausch erzielt werden. Das Einengen der erhaltenen Lö-

## 1. Einleitung

sung ermöglichte des Weiteren erstmals Einkristalle einer  $Zr_6$ -Clusterverbindung mit 6 Pyridinliganden zu erhalten und deren Struktur aufzuklären. Aufgrund der sehr schwachen Koordination der Acetonitrilmoleküle zu den Metallatomen sollten viele neue Clusterverbindungen zugänglich sein. Neben dem Austausch der äußeren Liganden gegen neutrale oder anionische organische bzw. anorganische Liganden ist zusätzlich ein Austausch der inneren Liganden möglich. Im Gegensatz zu anderen oktaedrischen Clustern (z.B.  $[Nb_6Cl_{18}] \rightarrow [K(CH_3OH)_4]_2[Nb_6(OCH_3)_{18}]$ <sup>[44,45]</sup>) ist dieser bei den  $Zr_6$ -Verbindungen bislang jedoch auf reine Halogenid-Halogenid-Substitutionen in Ionischen Flüssigkeiten beschränkt.<sup>[31,46,47]</sup>

## 1.5. Clusterverbindungen mit mehrzähligen Liganden und Tetracyanidoborate

Neben der Substitution der Halogenidoliganden durch einzählige Liganden ist auch ein Austausch gegen polydentate Liganden möglich (z.B. 4,4'-Bipyridin in  $[Nb_6Cl_{16}(C_{10}N_2H_9)_2] \cdot 4 \cdot C_{10}N_2H_8$ <sup>[48]</sup>). Dadurch ergibt sich die Möglichkeit Clustereinheiten über diese Liganden miteinander zu verbrücken und Netzwerke aufzubauen. Dabei können die Cluster direkt durch die polydentaten Liganden (z.B. Dendrimere von Zheng *et al.*<sup>[49]</sup>) oder über ein weiteres einzelnes Metallion zwischen 2 Liganden miteinander verknüpft sein<sup>[48,50,51]</sup>. Es ergeben sich Verbindungen, die sich nach heutiger Definition problemlos in die Klasse der **M**etall **O**rganic **F**rameworks (MOFs) einordnen lassen. Insbesondere aufgrund der bei einigen MOFs beobachteten Eigenschaft Wasserstoff einlagern und kontrolliert wieder freisetzen zu können, sind diese als potentielle Energiespeicher interessant.<sup>[52]</sup> Durch die zumeist neutralen organischen Liganden sind häufig anionische Gegenionen für den Ladungsausgleich notwendig, wobei diese selbst vergleichsweise schwach koordinierend sein sollten, um den Aufbau der Polymere nicht zu behindern. Für diesen Zweck bieten sich neben anderen auch die Tetracyanidoborate an. Diese konnten zwar bereits 1951 erstmals beschrieben<sup>[53]</sup> werden, intensivere Untersuchungen wurden jedoch erst durch die Synthese im Multigrammmaßstab (KCN:KBF<sub>4</sub>:LiCl ; 9:1:9 bei 300°C) möglich und das  $[B(CN)_4]^-$ -Ion im Hinblick auf eine technische Anwendung interessant.<sup>[54]</sup> Die bisher bekannten Tetracyanidoboratverbindungen beinhalten sowohl einwertige, zweiwertige und dreiwertige Metallkation (u.a. Li<sup>[55-57]</sup>, Na<sup>[54,55]</sup>, K<sup>[54,58]</sup>, Rb<sup>[55]</sup>, Cs<sup>[54,55]</sup>, Ag<sup>[58,59]</sup>, Be<sup>[60]</sup>, Mg<sup>[60]</sup>, Zn<sup>[61]</sup>, Fe<sup>[60]</sup>, Co<sup>[60]</sup>, Mn<sup>[60]</sup>, Ni<sup>[60]</sup>, Hg<sup>[62]</sup>, Sr<sup>[60]</sup>, Ca<sup>[60]</sup>, Cu<sup>[54,55,59,61]</sup>, Tl<sup>[55]</sup>), Ce<sup>[60]</sup> als auch organische Kationen (z.B. NH<sub>4</sub><sup>[54,55]</sup>, Et<sub>4</sub>N<sup>[54]</sup>, Bu<sub>4</sub>N<sup>[58]</sup>, Ph<sub>4</sub>P<sup>[63]</sup>, PPN<sup>[63]</sup>, [Bu<sub>3</sub>BnN]<sup>[63]</sup>).

## 2. Motivation und Zielsetzung

Die klassische Chemie der  $Zr_6$ -Clustersynthese beruht hauptsächlich auf Hochtemperaturreaktionen.<sup>z.B. [20,64]</sup> Durch die Arbeiten von Corbett und Rogel wurde erstmals der Weg von Reaktionen oktaedrischer  $Zr_6$ -Cluster in Lösemitteln beschritten.<sup>[37]</sup> Trotzdem entwickelte sich dieser Zweig der  $Zr_6$ -Clusterchemie deutlich langsamer als im Vergleich zu oktaedrischen  $M_6$ -Koordinationsverbindungen anderer Übergangsmetalle. Durch die Ergebnisse von H. Rohm aus dem Jahr 2007 steht mit  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][BPh_4] \cdot 1,6CH_3CN$  ein hochinteressanter und vielversprechender Precursor für eine Vielzahl neuer Umsetzungen zur Verfügung.<sup>[31]</sup> Ausgehend davon soll die von H. Rohm erarbeitete Route ausgebaut werden. Ziel ist es neue  $Zr_6$ -Clusterverbindungen aus Reaktionen in Lösemitteln zu generieren und strukturell zu charakterisieren. Neben Versuchen der direkten Umsetzung von  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][BPh_4] \cdot 1,6CH_3CN$  mit Stickstoffbasenliganden (entsprechend der von Rohm durchgeführten Umsetzung mit Pyridin) und der Übertragung der Reaktion auf weitere  $Zr_6$ -Cluster als Edukte, steht das Auffinden neuer Wege zum Erhalt von Zirkoniumclusterverbindungen, bei denen die äußeren Liganden gegen schwach koordinierende (Lösemittel-)Moleküle ausgetauscht werden können, im Fokus.

Tetracyanidoborate stellen für die Clusterchemie in Lösung eine interessante Verbindung insbesondere durch den vergleichsweise schwach koordinierenden Charakter des Anions dar.<sup>[54,65]</sup> Auf diese Weise können potentielle Kationen ohne störende, stark koordinierende Anionen in die Reaktionslösung eingebracht werden oder der Ladungsausgleich bei positiv geladenen Clustereinheiten realisiert werden. Alkalimetalltetracyanidoborate in Kombination mit Kronenethermolekülen können des Weiteren eventuell hilfreich bei Versuchen zur Synthese von Clustereinheiten sein, die über mehrzählige Liganden miteinander verbrückt sind.<sup>[48,66,67]</sup> Da die alleinige Umsetzung der Kronenethermoleküle mit den Tetracyanidoboratsalzen selbst bereits bemerkenswerte Koordinationsverbindungen hervorbringt, sollen diese zunächst untersucht werden, bevor erste Vorversuche unter Verwendung von mehrzähligen Liganden und  $Zr_6$ -Clusterlösungen durchgeführt werden.<sup>[68]</sup>

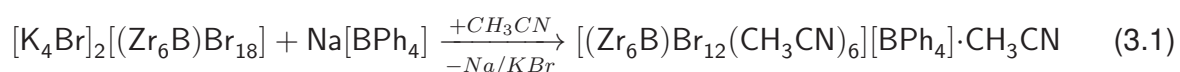


## 3. Ergebnisse und Diskussion

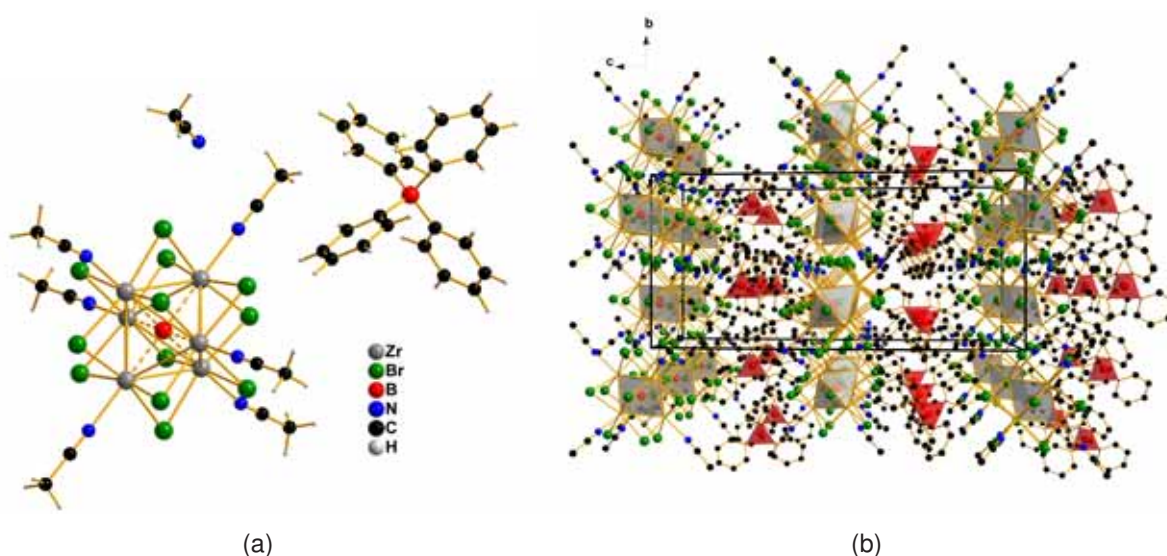
### 3.1. Reaktionen von Zirkoniumclusterverbindungen in Lösung

#### 3.1.1. Struktur von $[(Zr_6B)Br_{12}(CH_3CN)_6][BPh_4] \cdot CH_3CN$ (1)

Die Titelverbindung **1** wird aus einer Reaktion von  $[K_4Br]_2[(Zr_6B)Br_{18}]^{[29]}$  mit  $Na[BPh_4]$  in Acetonitril gemäß Reaktionsgleichung 3.1 als rote Kristalle erhalten, die bereits bei der Reaktionstemperatur von  $\sim 115$  °C bzw. beim Abkühlen der Reaktionslösung entstehen. Die Ausbeute kann durch das Verdampfen des Lösemittels erhöht werden.



Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15) mit  $a = 18,4495(6)$ ,  $b = 13,0852(6)$ ,  $c = 28,314(1)$  Å und  $\beta = 99,165(3)^\circ$ . Die Elementarzelle enthält bei einem Volumen von  $6748,1(5)$  Å<sup>3</sup>  $Z = 4$  Formeleinheiten. Die Verbindung setzt sich aus der einfach positiv geladenen Clustereinheit  $[(Zr_6B)Br_{12}(CH_3CN)_6]^+$ , einem  $[BPh_4]^-$ -Anion und einem kokristallisierten  $CH_3CN$ -Molekül zusammen. Im Verlauf der Reaktion erfährt der Cluster eine Ein-Elektronen-Oxidation vom neutralen  $[(Zr_6B)Br_{12}]^{\pm 0}$ -Clusterkern in  $[K_4Br]_2[(Zr_6B)Br_{18}]$  hin zur einfach positiv geladenen Einheit  $[(Zr_6B)Br_{12}]^+$ . Es ist denkbar, dass dies durch eine Disproportionierung der Ausgangsverbindung ermöglicht wird. In Abbildung 3.1 ist neben dem  $[BPh_4]^-$ -Anion und dem kokristallisierten Acetonitrilmolekül die Molekülstruktur des Clusterkations dargestellt. Ebenso ist das Packungsbild mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse abgebildet. Es ist dabei sehr deutlich der schichtweise Aufbau in den Kristallen zu erkennen. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die Verbindung enthält ein nahezu re-



**Abbildung 3.1.:** a) Molekülstruktur des Anions, Clusterkations und des kokristallisierten Acetonitrilmoleküls in der Verbindung 1, b) Packungsbild mit Blick entlang der *a*-Achse (Wasserstoffatome und kokristallisierte Lösemittelmoleküle nicht dargestellt).

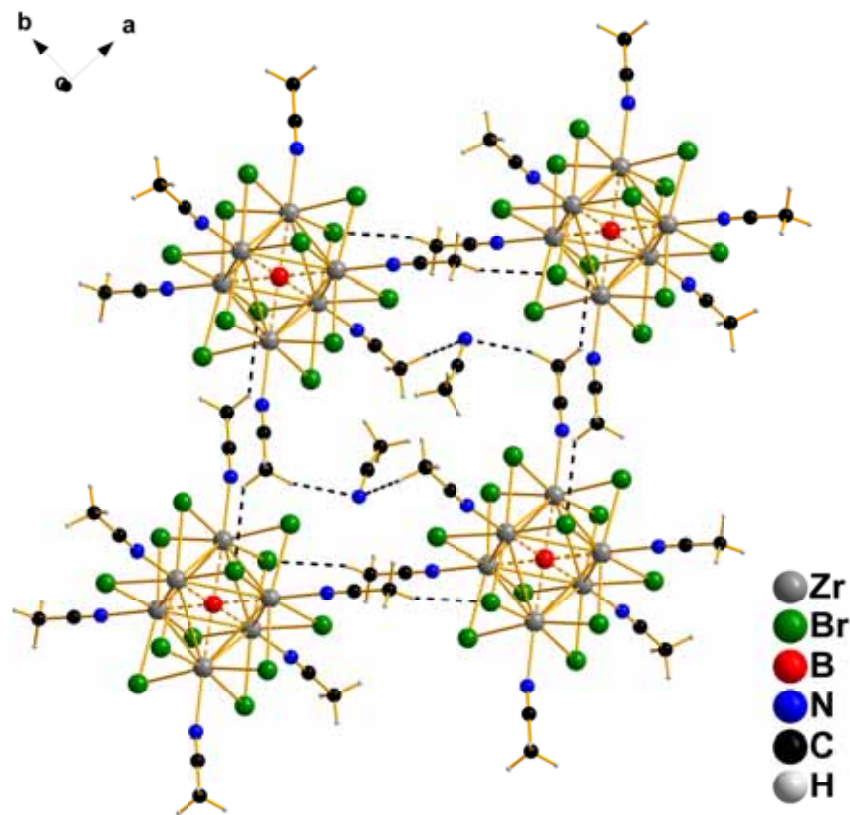
guläres Oktaeder aus sechs Zirkoniumatomen mit einem mittleren Zr-Zr-Abstand von 3,285 Å. Die Zr-Br-Bindungslängen für die 12 inneren, über den Oktaederkanten angeordneten Bromidoliganden variieren dabei von 2,6762(4) bis 2,6927(3) Å. Die Koordinationsumgebung der  $Zr_6$ -Einheit wird durch 6 Acetonitrilmoleküle auf den Expositionen des Clusters vervollständigt. Die Zr-N-Abstände weisen Werte von 2,355(2) bis 2,390(2) Å auf. In Abbildung 3.2 ist ein Ausschnitt von 4 Clustereinheiten aus dem Packungsbild von Verbindung 1 vergrößert dargestellt. Gleichzeitig sind die Wasserstoff-Brom- und Wasserstoff-Stickstoff-Kontakte hervorgehoben.

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

Atome	$d / \text{Å}$	$\bar{d} / \text{Å}$	Atome	$\sphericalangle / ^\circ$	$\bar{\sphericalangle} / ^\circ$
Zr-Zr	3,2760(4)-3,2967(3)	3,285	Zr-Zr-Zr	89,942(8)-90,058(8)	
Zr-Br <sup>i</sup>	2,6762(4)-2,6927(3)	2,685		59,749(7)-60,263(8)	
Zr-N	2,355(2)-2,390(2)	2,369	Zr-B-Zr	3 · 180	
N≡C koo.	1,051(4)-1,120(4)	1,096		89,640(9)-90,360(9)	
C-C koo.	1,453(4)-1,488(4)	1,470	Zr-N≡C	166,6(2)-178,1(2)	172,5
Zr-B	2,3227(2)-2,3251(2)	2,3242			

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Die Abstände der Bromidoliganden zu den entsprechenden terminalen C-Atomen der Acetonitrilliganden betragen 3,590 bzw. 3,578 Å. Diese Wechselwirkungen könnten auch der Grund für die von 180° abweichenden Zr-N-C-Winkel sein. Ebenso ist eine Wechselwirkung mit den kokristallisierten Lösemittelmolekülen zu verzeichnen. Diese H···N-Kontakte weisen mit entsprechenden C(H)···N-Abständen von 3,253 bzw. 3,282 Å eine relativ große Intensität auf (Es wird auf die C(H)···Br- bzw. C(H)···N-Abstände an Stelle der H···Br- bzw. H···N-Abstände zurückgegriffen, da die Wasserstoffatome lediglich auf idealisierten Positionen berechnet wurden). Dabei ist die jeweilige Halbbesetzung der kokristallisierten



**Abbildung 3.2.:** Darstellung der H···Br- und H···N-Kontakte zwischen den Clustereinheiten in Verbindung **1**.

Lösemittelmoleküle zu beachten, sodass effektiv nur ein derartiger Kontakt zwischen zwei Clustereinheiten besteht. Zusätzlich zu den innerhalb der Clusterschichten auftretenden Wechselwirkungen sind ebenfalls schwache Wasserstoffbrücken mit den Gegenionen vorhanden. Bei einer vergleichenden Betrachtung der gefunden Bindungslängen mit denen in literaturbekannten Zirkoniumclusterverbindungen (siehe Tabelle 3.2) fällt auf, dass insbesondere die Zr-Zr- und Zr-B-Abstände in **1** ungewöhnlich kurz ausfallen. Zwar suggerieren

diese Verkürzungen das Vorliegen eines 15 CBE-Clusters, jedoch ist dies aufgrund der gefundenen Stöchiometrie, die jeweils ein Tetraphenylboratanion pro Clustereinheit aufweist, auszuschließen (15 CBE:  $[(Zr_6B)Br_{12}] \Rightarrow [(Zr_6B)Br_{12}(CH_3CN)_6]$ , 14 CBE:  $[(Zr_6B)Br_{12}]^+ \Rightarrow [(Zr_6B)Br_{12}(CH_3CN)_6]^+$ ). Die zur Einordnung der Bindungslängen in Tabelle 3.2 herangezogenen Vergleichswerte stammen alle von  $Zr_6$ -Clusterverbindungen mit Bromidoliganden auf den Exopositionen, sodass als Grund für die beschriebene Kontraktion des  $Zr_6$ -Clusters die veränderte Koordinationsumgebung (6 neutrale Acetonitrilmoleküle als äußere Liganden an Stelle von anionischen Bromidoliganden) angenommen werden kann. Diese These wird unterstützt durch die Verbindung **6** (siehe Kapitel 3.1.3), die ebenfalls neutrale Acetonitrilmolekülliganden auf den Exopositionen trägt. Die in diesem 13 CBE-Cluster gefundenen Werte für die Zr-Zr- und Zr-B-Abstände erscheinen in gleicher Weise zu kurz für die elektronische Situation im Cluster und würden im Bezug auf die Vergleichswerte eher auf eine Verbindung mit 14 CBE hindeuten. Dies kann erneut aufgrund des gefundenen Verhältnisses von Tetrachloridogallatanion zu Clusterkation (2:1) widerlegt werden. Aus den in Tabelle 3.2 eingetragenen Werten für die durchschnittlichen Zr-Zr-Bindungslängen der  $Zr_6$ -Cluster mit exoständigen Bromidoliganden ist deutlich zu erkennen, dass durch die Zunahme der Anzahl an CBE die Zr-Zr-Bindungen gestärkt werden und der  $Zr_6$ -Oktaeder eine Kontraktion erfährt, sodass sich die Zr-B-Bindungen zwangsläufig ebenfalls verkürzen. Im Gegensatz dazu unterliegen die  $Zr-X^a$ -Bindungen einem entgegengesetzten Trend und werden aufgeweitet. Betrachtet man die beiden beschriebenen Cluster mit Lösemittelmolekülen auf den

**Tabelle 3.2.:** Vergleich ausgewählter interatomarer Abstände verschiedener  $Zr_6$ -Clusterverbindungen in Abhängigkeit des Oxidationszustandes (\*ohne außen-außen verbrückende Bromidoliganden).

Verbindung	CBE	$\bar{d}_{(Zr-Zr)} / \text{Å}$	$\bar{d}_{(Zr-B)} / \text{Å}$	$\bar{d}_{(Zr-X^a)} / \text{Å}$	Ref.
$(EMIm)_4[(Zr_6B)Br_{18}]$	13	3,368	2,3815	2,771	[31]
$[PPh_4]_6[(Zr_6B)Br_{18}][ZrBr_6]$	13	3,367	2,381	2,799	diese Arbeit
$[Cs_4Br][(Zr_6B)Br_{16}]$	14	3,308	2,34	2,807*	[29]
$[K_4Br]_2[(Zr_6B)Br_{18}]$	15	3,290	2,326	2,840	[29]
<b>6</b>	13	3,3209	2,347	2,336	diese Arbeit
<b>1</b>	14	3,285	2,3242	2,369	diese Arbeit

äußeren Ligandenpositionen für sich, erkennt man, dass die in Tabelle 3.2 dargestellten Werte für die Bindungslängen sich ebenfalls in einen eindeutigen Zusammenhang mit den Oxidationszuständen der Clusterkerne setzen lassen. Während die Zr-Zr- (3,3209 - 3,285 Å) und Zr-B-Abstände (2,347 - 2,3242 Å) vom 13 CBE-Cluster zum 14 CBE-Cluster hin ab-

### 3. Ergebnisse und Diskussion

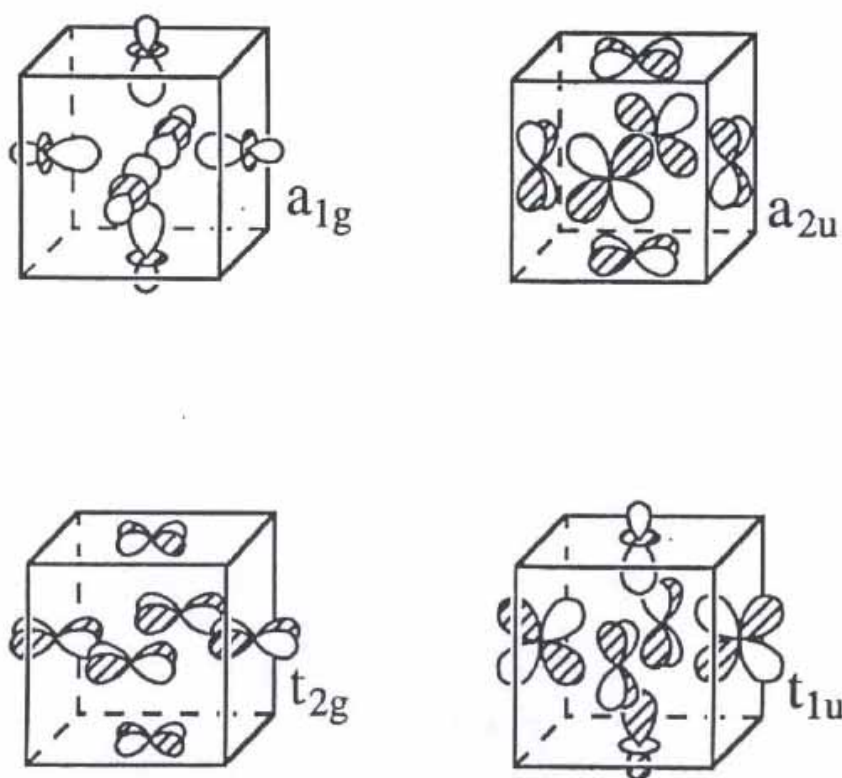
nehmen, nehmen die Zr-N-Bindungslängen von 2,336 auf 2,369 Å minimal zu. Es lässt sich also ein identischer Zusammenhang wie bei den Referenzverbindungen herstellen, wobei lediglich die Absolutwerte durch die Ligandensubstitution beeinflusst worden sind.

Aus MO- bzw. Extended-Hückel-Rechnungen ergeben sich acht Molekülorbitale, die für die Zr-Zr-Bindungen in  $Zr_6$ -Clustern mit Hauptgruppeninterstitials entscheidend sind. Diese sind in Abbildung 3.3 dargestellt, wobei für die dreifach entarteten t-Orbitale jeweils lediglich eine mögliche Kombination gezeigt ist. Das  $a_{2u}$ -Orbital bleibt dabei aufgrund seiner erhöhten Energie zunächst unbesetzt und es ergibt sich die für einen  $Zr_6$ -Oktaeder mit Hauptgruppeninterstitial optimale Anzahl von 14 CBE. Durch das sukzessive Auffüllen des LUMOs sind dennoch 15 CBE- und 16 CBE-Cluster theoretisch möglich.<sup>[69]</sup> In der Literatur finden sich aber nur wenige Vertreter dieser ein- bzw. zweifach reduzierten Spezies (z.B.  $Rb_{3,82(3)}[(Zr_6B)Cl_{15}]$  15,7 CBE<sup>[31]</sup>,  $[K_4Br]_2[(Zr_6B)Br_{18}]$  15 CBE<sup>[29]</sup>).

**Tabelle 3.3.:** Vergleich ausgewählter interatomarer Abstände in borzentrierten  $Zr_6$ -Clustern mit Chloridoliganden in Abhängigkeit der Anzahl an CBE.

Verbindung	CBE	$\bar{d}_{(Zr-Zr)} / \text{Å}$	$\bar{d}_{(Zr-B)} / \text{Å}$
$[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][BPh_4] \cdot 1,6CH_3CN$ <sup>[31,70]</sup>	14	3,2445	2,2954
$Rb_5[(Zr_6B)Cl_{18}]$ <sup>[71]</sup>	14	3,277	2,3168
$(EMIm)_5[(Zr_6B)Cl_{18}] \cdot C_6H_5CH_3 \cdot 2CH_3CN$ <sup>[72]</sup>	14	3,266	2,3097
$(Et_4N)_4[(Zr_6B)Cl_{18} \cdot 2CH_3CN]$ <sup>[73]</sup>	13	3,338	2,361
$(PPh_4)_4[(Zr_6B)Cl_{18}](Ph_4P)_2[ZrCl_6]$ <sup>[37]</sup>	13	3,330	2,3543

Das  $a_{2u}$ -Orbital hat im Bezug auf die Metall-Metall-Kontakte zwar einen bindenden Charakter, ist allerdings antibindend für Metall- $X^i$ - $\pi$ -Kontakte. Daher wird das LUMO am ehesten bei Clustern mit kleinen Interstitials und großen inneren Liganden besetzt werden, da dadurch die Metallatome aus der Ebene der inneren Liganden heraustreten und die  $\pi^*$ -Wirkung reduziert wird.<sup>[74]</sup> (Matrixeffekt; dabei geht man davon aus, dass bei einer Größenzunahme der (inneren) Liganden zunächst eine Anpassung der  $X^i$ - $X^i$ -Abstände an die geänderte Matrix (12 innere Liganden) erfolgt, d.h. die Abstände aufgeweitet werden, um zunehmenden Abstoßungswechselwirkungen entgegenzuwirken. Im Zuge dessen erfolgt auch eine Anpassung der Zr-Zr- und Zr-Z-Abstände; eine ähnliche gegenseitige Beeinflussung der unterschiedlichen Bindungen untereinander im Bezug auf deren Längen, kann aber z.B. auch bei der Änderung der Oxidationsstufe des Clusters beobachtet werden). Als mögliche Erklärung für die Kontraktion des Clusterkerns in der Titelverbindung wird neben der  $\sigma$ -Donor- eine zusätzliche  $\pi$ -Donorwirkung der Acetonitrilmolekülliganden diskutiert.<sup>[31]</sup> Folglich wird durch die Besetzung der äußeren Ligandenpositionen durch Acetonitril zu-



**Abbildung 3.3.:** Darstellung der in der oktaedrischen  $Zr_6$ -Einheit im Bezug auf die Metall-Metall-Kontakte bindenden Molekülorbitale (dreifache Entartung der t-Orbitale nicht illustriert).<sup>entnommen aus [69]</sup>

sätzliche Elektronendichte in den Clusterkern geschoben und die Zr-Zr-Bindungen gestärkt. Diese Interaktion zwischen Lösemittelmolekülligand und Clusterkern lässt sich ebenfalls an Hand der leicht verkürzten C-N-Abstände im Acetonitril erkennen. Während im kristallinen  $\alpha$ -Acetonitril die Bindungslängen für  $d(N\equiv C) = 1,141(2) \text{ \AA}$  und in freien Acetonitrilmoleküle  $d(N\equiv C) = 1,136 \text{ \AA}$  (Durchschnittswert aus 170 verschiedenen Verbindungen)<sup>[75]</sup> betragen, sind sie in der Verbindung **1** mit durchschnittlich  $1,096 \text{ \AA}$  um  $\sim 0,04 \text{ \AA}$  kürzer. Diese verkürzten C-N-Abständen lassen sich z.B. auch in den Kationen  $[Cp_3Zr(NC-CH_3)]^+$   $1,126(5)$ <sup>[75]</sup>  $[Cp_2Zr(\eta_2-CH_2Ph)(CH_3CN)]^+$   $1,122(7)$ <sup>[76]</sup> und  $[(EBTHI)Zr(CH_2Ph)(CH_3CN)]^+$   $1,116(1) \text{ \AA}$ <sup>[77]</sup> finden. In der Literatur wird diese Beobachtung ebenfalls mit der Verschiebung von Elektronendichte aus dem  $\pi^*_{CN}$ -Orbital hin zum Zentralteilchen und damit einhergehender Verstärkung der CN-Bindung erklärt.<sup>[75]</sup> Obwohl Bromidoliganden über einen an ihrer Position in der spektrochemischen Reihe erkennbar deutlich stärkeren  $\pi$ -Donor-Charakter verfügen, ist diese Kontraktion bei den entsprechenden Clustern nicht zu beobachten. Im Unterschied zu den neutralen Lösemittelmolekülliganden werden durch die Bromidoliganden bis zu sechs zusätzliche negative Ladungen auf den Cluster übertragen. Die dadurch

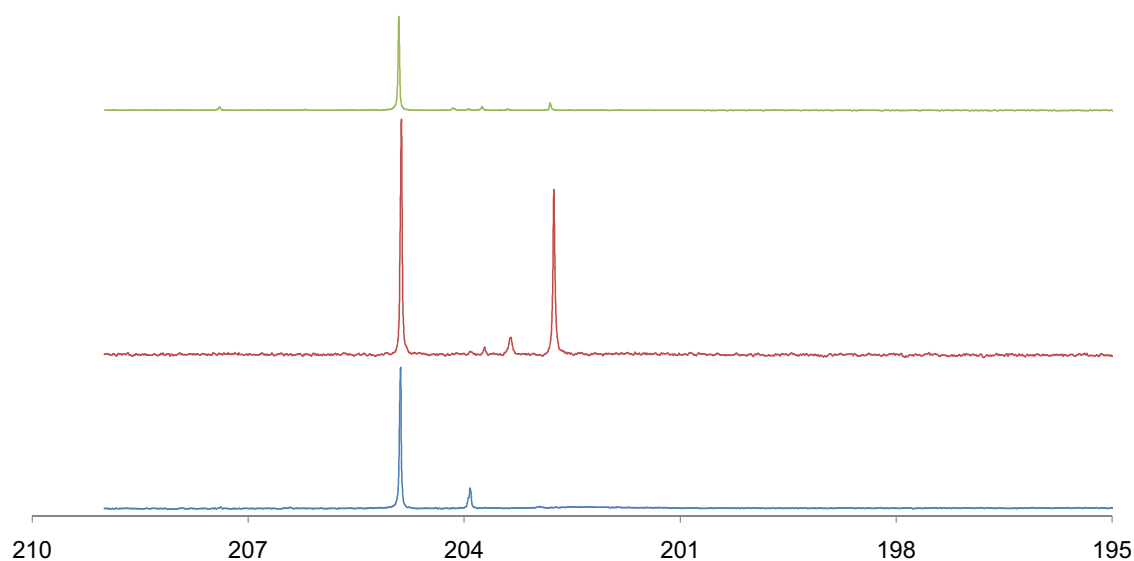
### 3. Ergebnisse und Diskussion

verursachten Abstoßungskräfte (Coulomb-Wechselwirkung) wirken einer potentiellen Zr-Zr-Bindungsstärkung entgegen. Zu der Titelverbindung übereinstimmende Beobachtungen im Bezug auf die Clusterkontraktion konnten ebenfalls beim Vergleich der isostrukturellen Verbindung  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][BPh_4] \cdot 1,6CH_3CN$ <sup>[31,70]</sup> mit entsprechenden Referenzsubstanzen gemacht werden. Der durchschnittliche Zr-Zr-Abstand dieser Clusterverbindung ist in Tabelle 3.3 mit den Werten für entsprechende andere  $Zr_6$ -Oktaeder mit Chloridoliganden vergleichend dargestellt. Um den unterschiedlichen Einfluss der beiden Ligandentypen besser beschreiben zu können, wäre es interessant Cluster der allgemeinen Summenformel  $A_m[(Zr_6B)X_{18-n}Y_n]$  mit  $A_m$  = Alkali- oder Erdalkalimetallkation,  $X$  = Br oder Cl,  $Y$  =  $CH_3CN$  und  $1 \leq n \leq 5$  zu generieren und deren Kristallstrukturen aufzuklären. Durch die schrittweise Änderung der äußeren Ligandensphäre sollte sich mit zunehmendem Maße des Austauschs die sukzessive Aufweitung bzw. Kontraktion des Clusters beobachten lassen. Obwohl die Existenz aller möglichen Verhältnisse von Chlorido- zu Acetonitrilmoleküliganden (inkl. cis-trans- und mer-fac-Isomere) durch  $^{11}B$ -NMR in Lösung nachgewiesen werden konnte, war es bisher nur möglich Kristalle von Clustern mit  $n = 6$  oder  $n = 0$  zu erhalten.<sup>[38]</sup> Während beim Auflösen von  $K_2[(Zr_6B)Cl_{15}]$ <sup>[78]</sup>, dem eingesetzten Precursor bei der Synthese von  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][BPh_4] \cdot 1,6CH_3CN$ <sup>[31,70]</sup>, in Acetonitril zunächst die  $Zr_6$ -Clusterspezies mit 4 Acetonitrilmolekülen auf den Expositionen dominiert, führt die Zugabe von  $Na[BPh_4]$  zur Gleichgewichtsverschiebung zum neutralen, fünffach von Acetonitril substituierten Cluster hin (siehe Abbildung 3.8, Kapitel 3.1.2).

**Tabelle 3.4.:** Vergleich der chemischen Verschiebung in  $^{11}B$ -NMR Spektren für Resonanzen von B-Atomen als Interstitial in ausgewählten Clusterverbindungen.

Verbindung	$\sigma$ /ppm
trans- $[Fe_4Rh_2(CO)_{16}B]PPN$ <sup>[31]</sup>	211
cis- $[Fe_4Rh_2(CO)_{16}B]PPN$ <sup>[31]</sup>	205
$[Ru_6(CO)_{17}B]^-$ <sup>[31]</sup>	196
$[Ru_6(CO)_{16}B(AuPPh_3)]$ <sup>[31]</sup>	194
$[Ru_6H(CO)_{16}B(AuPPh_3)]$ <sup>[31]</sup>	193

Das gewünschte Produkt, der sechsfach substituierte Cluster, kristallisiert aus der Lösung aus und kann erst durch erneutes Auflösen mittels NMR-Messungen in Lösung nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu wird beim Lösen von  $[K_4Br]_2[(Zr_6B)Br_{18}]$ <sup>[29]</sup> in Acetonitril bereits ohne Zusatz bei einem überwiegenden Teil der Clustereinheiten die komplette äußere Ligandenhülle ausgetauscht. In Abbildung 3.4 ist deutlich zu erkennen, dass es durch den Zusatz von  $Na[BPh_4]$  oder  $AlBr_3$  möglich ist, das Gleichgewicht ausschließlich



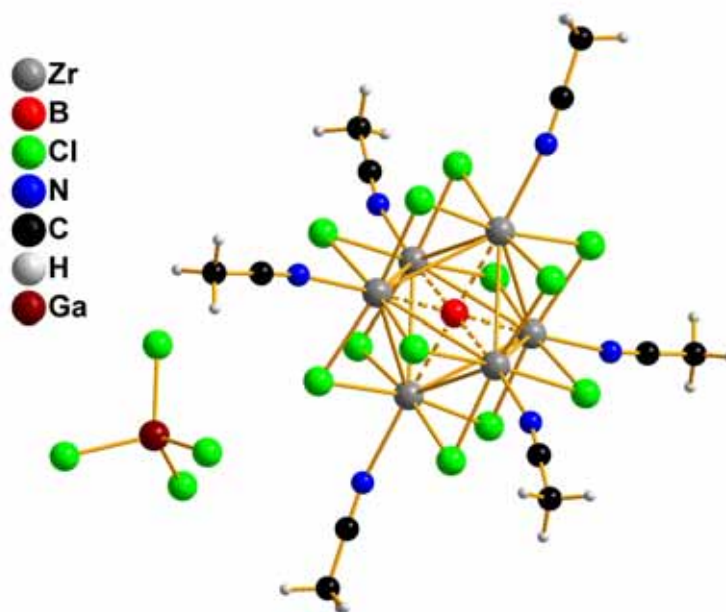
**Abbildung 3.4.:**  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektren von  $[\text{K}_4\text{Br}]_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{18}]$  in Acetonitril, oben: mit Zusatz von  $\text{Na}[\text{BPh}_4]$ , mittig: ohne Zusatz, unten: mit Zusatz von  $\text{AlBr}_3$ .

zum  $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^+$ -Kation hin zu verlagern. Für alle drei Lösungen findet sich im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum für dieses Clusterkation eine Resonanz bei  $\sigma = 204,9$  ppm. Diese ist damit um circa 9,5 ppm gegenüber dem Wert für  $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^+$  ins Tieffeld verschoben. Derart starke Entschirmungen für B-Atome, die als Interstitial in oktaedrischen  $\text{M}_6$ -Metallclustern fungieren, sind in der Literatur bekannt und stimmen gut mit den gefundenen Zahlenwerten überein (siehe Tabelle 3.4). Der Grund für die zusätzliche Tieffeldverschiebung beim Übergang von den Chloridoliganden zu den Bromidoliganden sowie jeweils bei der schrittweisen Substitution der äußeren Liganden gegen die Acetonitrilmoleküle kann mit den zugrundeliegenden Daten nicht final geklärt werden. An dieser Stelle wären verlässliche quantenchemische Rechnungen, aus denen die Elektronendichteverteilung hervorgeht, hilfreich. Auf diese Weise wäre es vielleicht auch möglich quantitative Aussagen über den Einfluss eines elektronenschiebenden bzw. elektronenziehenden Effektes der Liganden in Bezug auf die beschriebenen Beobachtungen zu machen.



#### 3.1.2. Strukturen von $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][MCl_4] \cdot nCH_3CN$ (**2**: $M = Al$ , $n = 1$ ; **3**: $M = Al$ , $n = 0$ ; **4**: $M = Ga$ , $n = 1$ ; **5**: $M = In$ , $n = 0$ )<sup>[79]</sup>

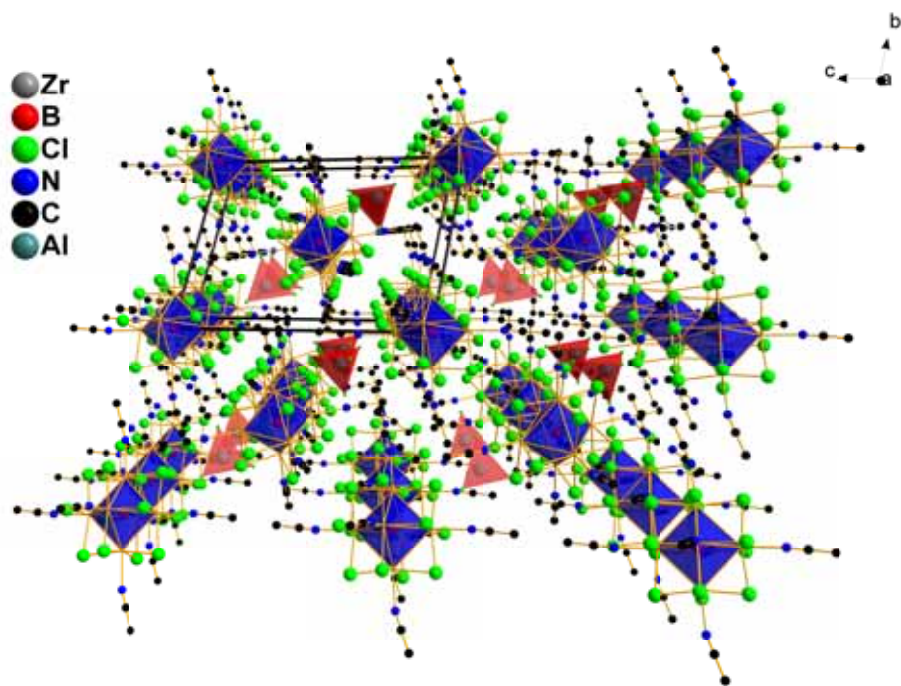
Die Titelverbindungen  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][AlCl_4] \cdot CH_3CN$  (**2**),  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][AlCl_4]$  (**3**),  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][GaCl_4] \cdot CH_3CN$  (**4**) und  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][InCl_4]$  (**5**) werden jeweils durch eine Reaktion von Lösungen von  $K_2[(Zr_6B)Cl_{15}]$ <sup>[78]</sup> in Acetonitril und  $AlCl_3$ ,  $GaCl_3$  bzw.  $InCl_3$  erhalten. Durch den Einsatz der Lewisäuren werden zum einen durch die Abstraktion der Halogenidoliganden die exoständigen Ligandenpositionen für die Substitution durch die Lösemittelmoleküle vollständig zugänglich gemacht und zum anderen in situ die gewünschten Tetrahalogenidogegenionen gebildet. Während bei der Umsetzung mit  $AlCl_3$  zusätzlich die Bildung einer zweiten  $Zr_6$ -Clusterverbindung beobachtet wird, die in der Siedehitze kristallisiert (siehe Kapitel 3.1.4), verlaufen die Umsetzungen mit den beiden anderen Trihalogeniden nahezu quantitativ zu **4** und **5**. Das Maß der Nebenreaktion ist abhängig von der Menge des zugegebenen  $AlCl_3$ , sodass diese durch einen großen Überschuss an Lewisäure weitestgehend unterdrückt werden kann. Die Verbindungen **2** - **4** kristallisieren in der triklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$ , während für **5** die monokline, zentrosymmetrische Raumgruppe  $C2/c$  gefunden wird. Die Zellparameter für die Verbindungen **2** und **4** sind mit  $a = 12,037(5) / 12,0926(4)$ ,  $b = 12,787(5) / 12,7565(4)$ ,  $c = 17,675(7) / 17,6895(6)$  Å und  $\alpha = 92,63(1) / 92,757(2)$ ,  $\beta = 109,57(1) / 109,806(2)$ ,  $\gamma = 116,01(1) / 116,116(1)^\circ$  nahezu identisch. Dementsprechend beträgt der Unterschied im Zellvolumen beider Clusterverbindungen bei  $Z = 2$  Formeleinheiten je Elementarzelle lediglich  $2 \text{ \AA}^3$ . Im Gegensatz dazu sind für **3** leicht veränderte Werte zu verzeichnen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass diese Verbindung ohne zusätzliche freie Acetonitrilmoleküle auskristallisiert. Es ergibt sich ein um fast  $100 \text{ \AA}^3$  kleineres Zellvolumen ( $2147,2(3) \text{ \AA}^3$ ) bei Gitterkonstanten von  $a = 12,1104(9)$ ,  $b = 12,759(1)$ ,  $c = 17,213(1)$  Å sowie Winkeln von  $\alpha = 68,336(3)$ ,  $\beta = 69,844(2)$ ,  $\gamma = 62,735(3)^\circ$  und  $Z = 2$  Formeleinheiten pro Elementarzelle. Exemplarisch für diese drei Verbindungen ist die Molekülstruktur des Kations und des Anions von  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][GaCl_4] \cdot CH_3CN$  (**4**) in Abbildung 3.5 dargestellt. Die Zellparameter für Verbindung **5**, die in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  (Nr.15) kristallisiert, betragen  $a = 22,847(2)$ ,  $b = 11,8961(9)$ ,  $c = 17,520(2)$  Å und  $\beta = 114,804(6)^\circ$  bei einem Zellvolumen von  $4322,3(6) \text{ \AA}^3$  und  $Z = 4$  Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Tetrachloridoindatanion in Verbindung **5** ist dabei auf zwei Positionen fehlgeordnet. In allen vier hier beschriebenen Verbindungen liegen die Clusterkationen und die Tetrahalogenidoanionen in einem äquimolaren Verhältnis vor. Aufgrund der Fehlordnung des Tetrachloridoindatanions bzw. der zusätzlichen Lösemittelmoleküle ist es leicht nachvollziehbar, dass sich drei unterschiedliche räumliche Anordnungen für die einzelnen Verbindungen ergeben. Für **2** und **4**



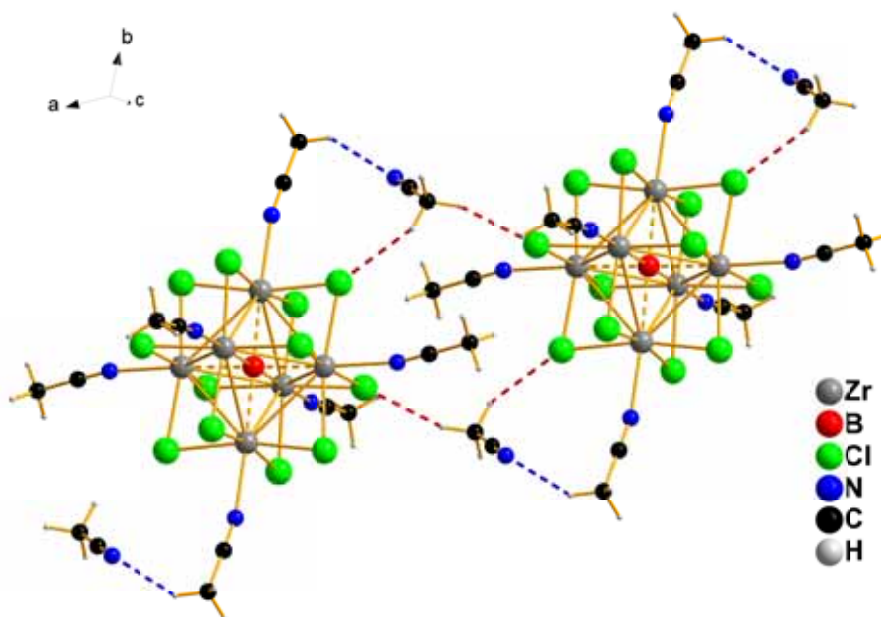
**Abbildung 3.5.:** Darstellung der Molekülstruktur von Anionen und Kationen in Kristallen von **4** (cokristallisierte Lösemittelmoleküle nicht abgebildet).

ist die Anordnung praktisch identisch. In Abbildung 3.6a ist der Aufbau von **2** exemplarisch für die beiden Titelverbindungen illustriert. Dabei wechseln sich Schichten von Kationen und Anionen ab und es werden zwei verschiedene Orientierungen im Raum für die Clustereinheiten gefunden. Sowohl zwischen den Clusterkationen als auch zwischen den Clustern und den Anion bzw. den cokristallisierten Lösemittelmolekülen lassen sich  $\text{Cl} \cdots \text{H}^-$  ( $\text{Cl} \cdots (\text{H})\text{C}$ : 3,510-3,782 (**2**); 3,510-3,758 (**4**) Å) und  $\text{N} \cdots \text{H}^-$  ( $\text{N} \cdots (\text{H})\text{C}$ : 3,299 (**2**); 3,294 (**4**) Å) Kontakte beschreiben, die die gefundene räumliche Anordnung begünstigen. In Abbildung 3.6b sind die Wechselwirkungen der cokristallisierten Acetonitrilmoleküle, die nur mit Clustern einer Orientierung auftreten, dargestellt. Diese spiegeln den maßgeblichen Grund für den unterschiedlichen strukturellen Aufbau von **2** bzw. **4** im Vergleich zu **3** wider. In Abbildung 3.6b nicht dargestellt sind die Kontakte der freien bzw. koordinierten Lösemittelmoleküliganden zu den Gegenionen und den Clustern der zweiten Orientierung, die das dreidimensionale Koordinationsnetzwerk vervollständigen. Abbildung 3.7 zeigt die Packungsbilder der beiden Titelverbindungen **3** und **5**. Während der Unterschied zu **2** und **4** für Verbindung **5**, bei der keine direkten Kontakte zwischen den Clustern auftreten, sondern diese ausschließlich über die anionischen Gegenionen ausgebildet werden, offensichtlich ist, lassen sich für **3** große Ähnlichkeiten erkennen. Bei einer nahezu identischen schichtweisen Anordnung der Anionen und Kationen, bei der die Clustereinheiten ebenfalls die zwei verschiedenen

### 3. Ergebnisse und Diskussion

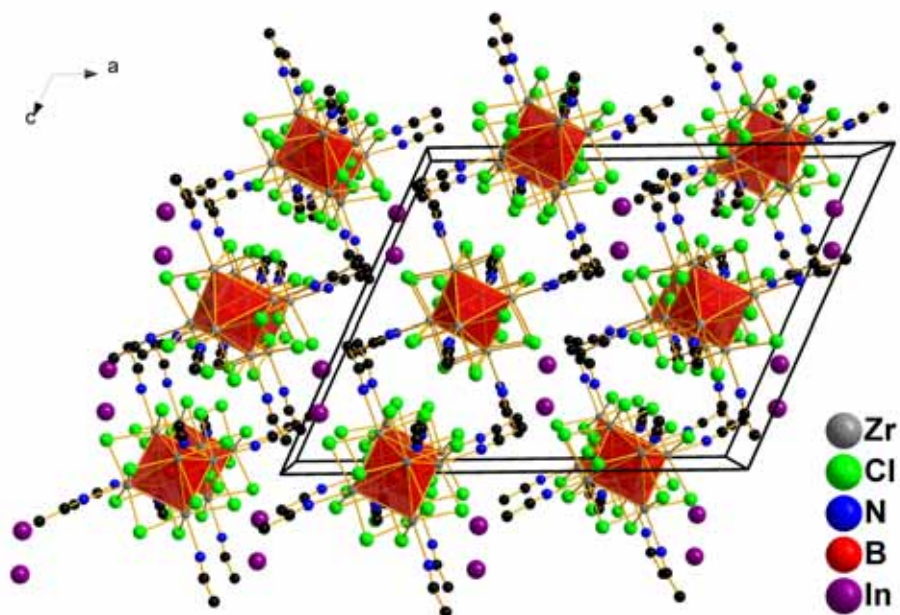


(a)

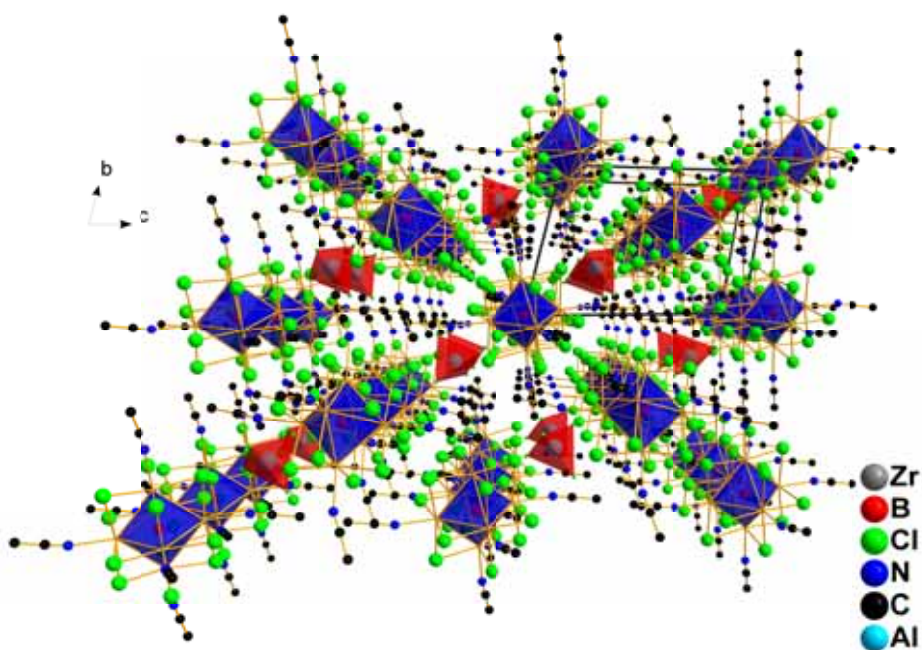


(b)

**Abbildung 3.6.:** Darstellung a) der Anordnung von Anionen, Clusterkationen und cokrystallisierten Actonitrilmoleküle mit Blick entlang der *a*-Achse (H-Atome nicht dargestellt,  $Zr_6$ -Oktaeder und  $[AlCl_4]$ -Tetraeder als Polyeder hervorgehoben) und b) ausgewählter Wasserstoffkontakte in Kristallen der Verbindung **2**.



(a)



(b)

**Abbildung 3.7.:** Packungsbilder der Verbindungen a) **5** mit Blick entlang der *b*-Achse und b) **3** mit Blick entlang der *a*-Achse (Chlor- in  $[\text{InCl}_4]^-$ -Ionen und Wasserstoffatome nicht dargestellt,  $\text{Zr}_6^-$ - und  $\text{AlCl}_4^-$ -Einheiten als Polyeder hervorgehoben).

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Ausrichtungen im Kristall zeigen, ist lediglich eine Kontraktion der Zelle festzustellen. Bedingt durch die fehlenden cokrystallisierten Lösemittelmoleküle verkürzen sich die Zellkonstanten  $c$  um 0,45,  $a$  um 0,07 und  $b$  um 0,03 Å bezogen auf **2**. Wie bereits bei  $[(Zr_6B)Br_{12}(CH_3CN)_6][BPh_4] \cdot CH_3CN$  (**1**) und  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][BPh_4] \cdot 2CH_3CN$ <sup>[31,70]</sup> diskutiert, liegt auch bei den hier beschriebenen vier Verbindungen eine Kontraktion des Clusterkerns vor. Die gefundenen durchschnittlichen Zr-Zr-Bindungslängen von 3,242 (**2**), 3,2442 (**3**), 3,2390 (**4**) und 3,2240 Å (**5**) sind um bis zu 0,053 Å kürzer als in der zum Vergleich herangezogenen  $Zr_6$ -Clusterverbindung  $Rb_5[(Zr_6B)Cl_{18}]$ <sup>[71]</sup> (3,277 Å). In gleicher Weise sind für die durchschnittlichen Zr-B-Abstände (2,2911 (**2**), 2,2942 (**3**), 2,2911 (**4**), 2,2798 (**5**) vs. 2,3168 Å) kleinere Werte zu verzeichnen. Aufgrund der gefundenen Stöchiometrie kann erneut das Vorliegen einer reduzierten, 15 CBE beinhaltenden Clusterspezies ausgeschlossen werden. Während die Werte der Bindungslängen bei den vier in Tabelle 3.3 aufgeführten Beispielsubstanzen mit Chloridoliganden auf den Expositionen nicht mit denen der Titelverbindung in Übereinstimmung zu bringen sind, zeigen die Werte für  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][BPh_4] \cdot 1,6CH_3CN$ <sup>[31,70]</sup> (Zr-Zr 3,2445, Zr-B 2,2954 Å) eine gute Übereinstimmung. Damit wird der Einfluss der Acetonitrilmolekülliganden auf die Bindungslängen in den Clustern bestätigt. Weitere ausgewählte Bindungslängen und -winkel für **2** - **5** sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst. Dabei fällt auf, dass die für Verbindung **1** diskutierten und in  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][BPh_4] \cdot 2CH_3CN$ <sup>[31,70]</sup> gefundenen, leicht verkürzten C-N-Abstände ( $\bar{d} = 1,106$  Å) bei diesen Titelverbindungen nicht zu beobachten sind. Vielmehr liegen die Werte eher im Bereich von freien Lösemittelmoleküle ( $N \equiv C = 1,136$  Å Durchschnittswert aus 170 verschiedenen Verbindungen)<sup>[75]</sup>. Dies ist insoweit interessant, da diese Beobachtung die These der elektronenschiebenden Acetonitrilmolekülliganden als Grund für die Clusterkontraktion nicht unterstützt. Des Weiteren fallen erneut die deutlich von 180° abweichenden Zr-N-C-Winkel auf. Aus den in Abbildung 3.6b dargestellten Wasserstoffbrücken ist jedoch ableitbar, dass diese auf die intensiveren Wasserstoff-Stickstoff- bzw. -Chlor-Wechselwirkungen zurückzuführen sind. An Hand der in Abbildung 3.8 dargestellten <sup>11</sup>B-NMR Spektren kann erneut der Grad der Substitution der äußeren Liganden verfolgt werden. Wie bereits erwähnt, erhält man durch das Lösen von  $K_2[(Zr_6B)Cl_{15}]$  in Acetonitril zunächst hauptsächlich Cluster mit 4 bzw. 5 Acetonitrilmolekülliganden auf den Expositionen mit chemischen Verschiebungen von 190,5 und 193,0 ppm (Abbildung 3.8e). Die Zugabe eines Überschuss von  $Na[BPh_4]$  zu der erhaltenen Lösung bewirkt lediglich die Verschiebung des Gleichgewichtes hin zum neutralen Cluster  $[(Zr_6B)Cl_{13}(CH_3CN)_5]$  (d). Erst durch das Verdampfen des Lösmittels bzw. Abkühlen der Reaktionslösung und dem damit einhergehenden Überschreiten bzw. Herabsetzen des Löslichkeitsproduktes wird die gewünschte Clusterspezies mit sechs  $CH_3CN$ -Liganden in kristalliner Form erhalten. Durch anschließendes erneutes Auflösen in Acetonitril ist der

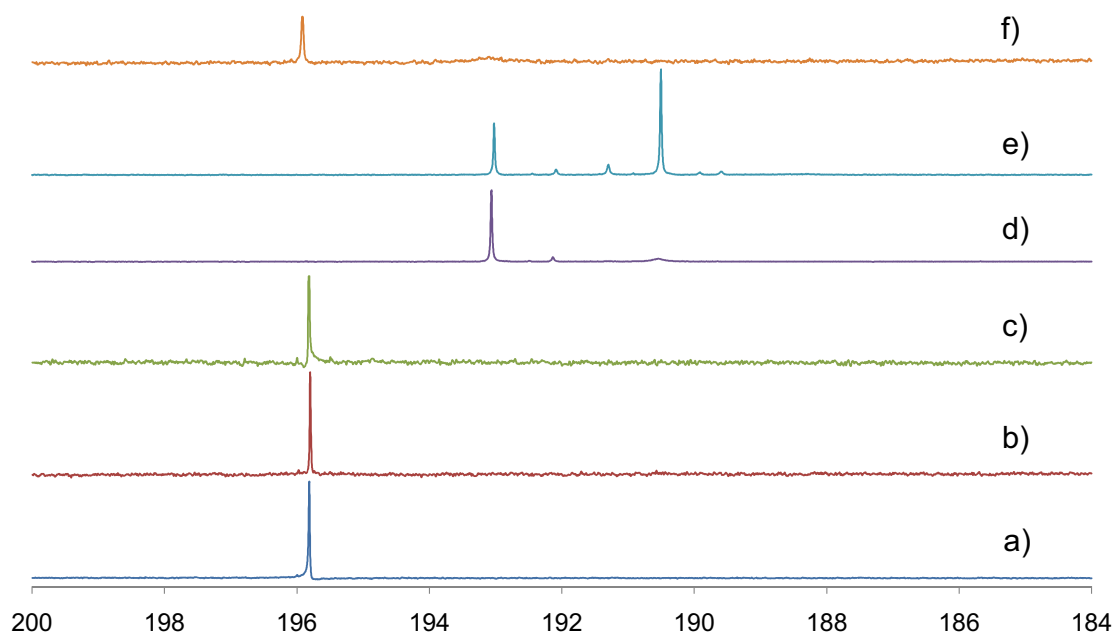
**Tabelle 3.5.:** Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindungen **2**, **3**, **4** und **5**.

d und $\bar{d}$ in Å	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
Zr-Zr	3,220(1)-3,258(1) 3,242	3,2371(5)-3,2548(5) 3,2442	3,2290(2)-3,2526(2) 3,2390	3,2182(9)-3,2280(8) 3,2240
Zr-Cl <sup>i</sup>	2,5281(9)-2,572(1) 2,546	2,534(1)-2,5618(9) 2,547	2,5319(4)-2,5624(4) 2,5455	2,521(2)-2,545(2) 2,534
Zr-N	2,339(2)-2,368(3) 2,359	2,339(3)-2,395(3) 2,373	2,342(2)-2,371(1) 2,360	2,318(6)-2,354(5) 2,342
N $\equiv$ C koo.	1,125(4)-1,140(3) 1,133	1,122(6)-1,133(5) 1,127	1,131(2)-1,138(2) 1,135	1,114(8)-1,16(1) 1,133
C-C koo.	1,446(4)-1,456(4) 1,451	1,451(7)-1,466(6) 1,458	1,446(2)-1,455(2) 1,450	1,445(9)-1,50(2) 1,470
Zr-B	2,2866(8)-2,2984(9) 2,2911	2,2894(3)-2,2992(3) 2,2942	2,2887(1)-2,2933(2) 2,2911	2,2766(6)-2,2845(6) 2,2798
$\sphericalangle$ und $\bar{\sphericalangle}$ in °				
Zr-Zr-Zr	89,75(3)-90,25(3) 59,25(2)-60,43(2)	89,81(1)-90,19(1) 59,77(1)-60,26(1)	89,935(5)-90,066(5) 59,672(4)-60,223(5)	89,80(2)-90,20(2) 59,81(2)-60,11(2)
Zr-B-Zr	6 · 180,00	6 · 180,00	6 · 180,00	3 · 180,00
Zr-N $\equiv$ C	89,38(2)-90,62(2) 162,7(3)-173,7(2) 167,9	89,80(1)-90,20(1) 159,5(4)-172,9(3) 166,7	89,620(5)-90,379(6) 162,7(2)-173,5(2) 167,7	89,91(2)-90,09(2) 166,1(9)-168,6(8) 167,7

Zr<sub>6</sub>-Cluster mit sechs Acetonitrilmoleküliganden auf den Expositionen für weitere vollständige Substitutionsreaktionen zugänglich.<sup>[31,70]</sup> Durch den Einsatz der Lewisäuren kann auf die zusätzlichen Schritte des Auskristallisierens und des erneuten Auflöserns verzichtet werden. Die Zugabe einer der drei Trichloride zu einer Lösung von K<sub>2</sub>[(Zr<sub>6</sub>B)Cl<sub>15</sub>] in Acetonitril bewirkt, dass bereits in Lösung das Gleichgewicht vollständig hin zum sechsfach substituierten Cluster verschoben wird (siehe Abbildung 3.8 a, b und c, Resonanz bei 195,8 ppm). Es hat sich allerdings gezeigt, dass die auf diese Weise erhaltenen Cluster sich für weitere Austauschreaktionen nur bedingt eignen. Die jeweiligen Tetrachloridoanionen fungieren teilweise als Halogenidquellen und stören damit weiterführende Substitutionsreaktionen, indem Ligandenpositionen erneut von Chloridionen besetzt werden. Aufgrund der positiven Erfahrungen mit AlCl<sub>3</sub>, GaCl<sub>3</sub> und InCl<sub>3</sub> bei der Substitution der äußeren Liganden gegen Acetonitril, wurde versucht diese Methode auf weitere Nitrile auszudehnen. Es konnten jedoch, ebenso wie bei den Versuchen mit Na[BPh<sub>4</sub>], keine Kristalle aus Zr<sub>6</sub>-Clusterlösungen in Propio- oder Butyronitril erhalten werden. Erschwerend kam hinzu, dass die Löslichkeit des Ausgangsclusters mit zunehmender Kettenlänge des Lösemittels gravierend sinkt. Eine

### 3. Ergebnisse und Diskussion

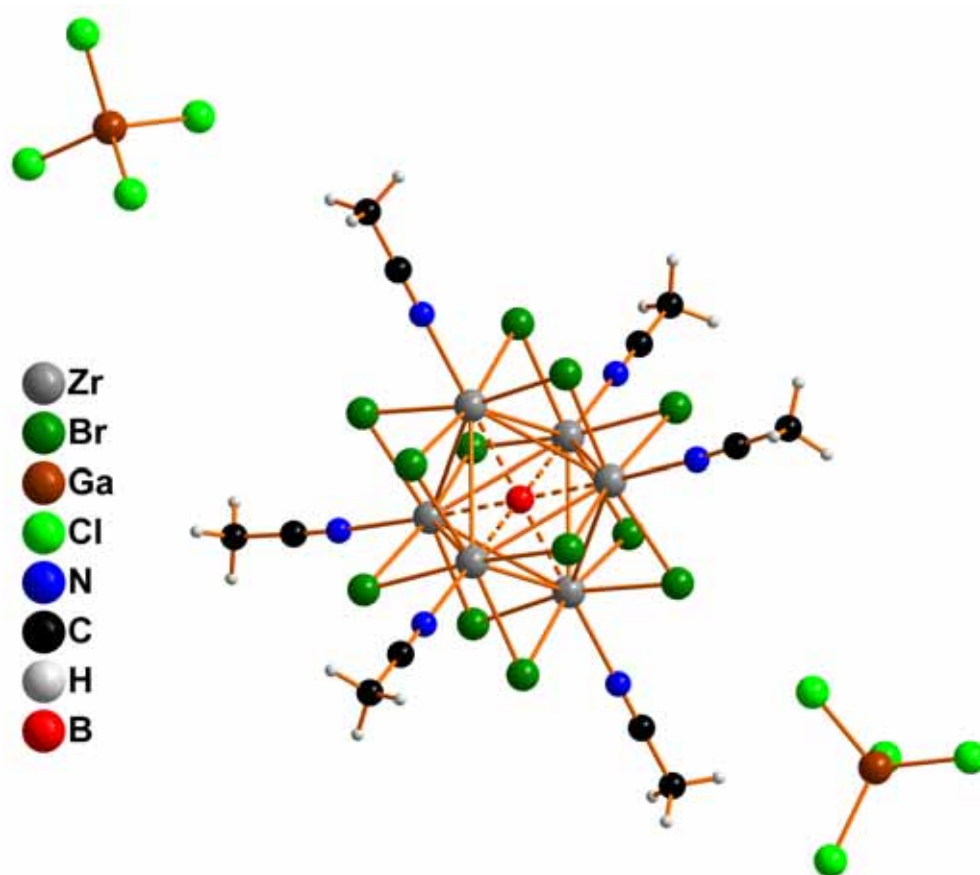
Möglichkeit, die im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht untersucht wurde, um dieses Problem zu umgehen, wäre von Verbindungen die  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6]^+$ -Kationen enthalten, auszugehen, da diese ein deutlich besseres Löseverhalten in Nitrilen mit längeren Alkylresten zeigen. Nichtsdestotrotz kann an Hand des  $^{11}B$ -NMR Spektrums einer Propionitrillösung ( $K_2[(Zr_6B)Cl_{15}]$  mit  $AlCl_3$ , siehe Abbildung 3.8f, Resonanz bei 195,9 ppm) exemplarisch gezeigt werden, dass auch der vollständige Austausch gegen andere Lösemittelmolekülliganden möglich sein sollte.<sup>[48]</sup>



**Abbildung 3.8.:**  $^{11}B$ -NMR Spektren von Lösungen von  $K_2[(Zr_6B)Cl_{15}]$  in Acetonitril mit Zusatz von a)  $InCl_3$  b)  $GaCl_3$  c)  $AlCl_3$  d)  $Na[BPh_4]$  e) ohne Zusatz und f) in Propionitril mit Zusatz von  $AlCl_3$ .

#### 3.1.3. Struktur von $[(Zr_6B)Br_{12}(CH_3CN)_6][GaCl_4]_2$ (6)

Die Titelverbindung  $[(Zr_6B)Br_{12}(CH_3CN)_6][GaCl_4]_2$  (6) wird aus einer Reaktion von  $[K_4Br]_2[(Zr_6B)Br_{18}]$ <sup>[29]</sup> in Acetonitril mit  $GaCl_3$  erhalten. Nach dem Einengen der Lösung durch langsames Verdampfen des Lösemittels wird das Produkt in Form von roten Kristallen erhalten. Es kristallisiert in der tetragonal primitiven Raumgruppe  $P4_32_12$  (Nr.96) mit  $a = 14,437(2)$  und  $c = 25,334(8)$  Å. Bei einem Volumen von  $5280(2)$  Å<sup>3</sup> befinden sich  $Z = 4$  Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur des Clusterkations und der Tetrachlorogallat-



**Abbildung 3.9.:** Molekülstruktur von Anionen und Kationen in Kristallen von Verbindung **6**.

anionen ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Die Titelverbindung setzt sich aus der Clustereinheit  $[(Zr_6B)Br_{12}(CH_3CN)_6]^{2+}$  und jeweils zwei Tetrahalogenidoanionen  $[GaCl_4]^-$  zusammen. Im Gegensatz zu den bisher diskutierten  $Zr_6$ -Clustern mit Acetonitrilmolekülen auf den äußeren Ligandenpositionen liegt der Verbindung **6** ein Clusterdikation zu Grunde. Bezogen auf die Startverbindung  $[K_4Br]_2[(Zr_6B)Br_{18}]^{[29]}$  findet dementsprechend eine zweifache Oxidation des  $Zr_6$ -Clusters während der Reaktion statt. Die für den resultierenden Cluster mit 13 CBE gefundenen Bindungslängen zeigen erneut eine Kontraktion des  $Zr_6$ -Oktaeders. Die entsprechenden Atomabstände sind gemeinsam mit ausgewählten Bindungswinkeln in Tabelle 3.6 zusammengefasst. Wie bereits in Kapitel 3.1.1 (siehe Tabelle 3.2) dargestellt, bietet die Titelverbindung die interessante Möglichkeit den Einfluss der Acetonitrilliganden bzgl. der  $Zr_6$ -Oktaederkontraktion bei gleichzeitiger Expansion aufgrund der Oxidation des Clusterkerns zu beobachten. Als besonders interessant erweisen sich die für die Titelverbindung **6** gefundenen Zr-N-C-Winkel. Diese liegen mit durchschnittlich  $178,8^\circ$  ( $176,0(3)$ - $179,992(1)^\circ$ ) deutlich näher an  $180^\circ$  als dies bei den vorhergehenden  $Zr_6$ -Clustern der Fall ist ( $172,5^\circ$  in **1**,  $167,9^\circ$  in **2**,  $166,7^\circ$  in **3**,  $167,7^\circ$  in **4**,  $167,7^\circ$  in **5**). Abweichungen von einem linearen Metall-



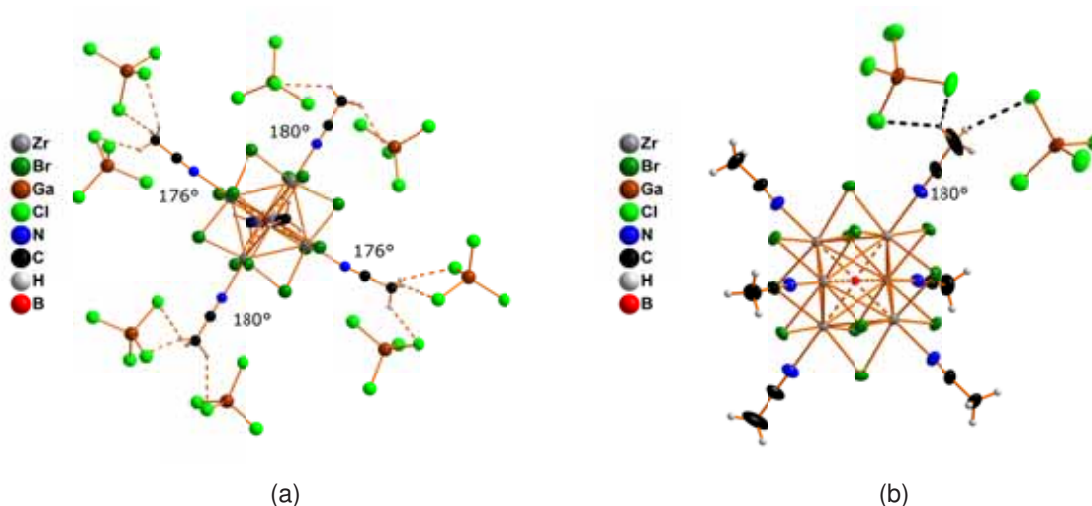
### 3. Ergebnisse und Diskussion

N-C-Winkel werden beispielsweise auch für  $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_6][(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_6] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ <sup>[80]</sup>, diverse  $\text{Nb}_6$ -Cluster<sup>[48]</sup> und  $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BPh}_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ <sup>[31,70]</sup> gefunden. Während H. Rohm, der  $180^\circ$  als idealen Winkel für eine End-On-Koordination der Lösemittelmoleküle annimmt, einen potentiellen zusätzlichen  $\pi$ -Donor-Charakter der Acetonitrilmoleküliganden als möglichen Grund für diese auf die Oktaederspitzen bezogene gekippte Anordnung der äußeren Liganden diskutiert<sup>[31]</sup>, bezieht sich A. Flemming auf die Berechnung der Grenzorbitale für das  $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{14}]^{4-}$ -Anion von Welch und Long<sup>[48,81]</sup>. Demnach ist selbst eine

**Tabelle 3.6.:** Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung **6**.

Atome	d / Å	$\bar{d}$ / Å	Atome	$\sphericalangle$ / °	$\bar{\sphericalangle}$ / °
Zr-Zr	3,2994(7)-3,3377(8)	3,3209	Zr-Zr-Zr	89,75(2)-90,33(2)	
Zr-Br <sup>i</sup>	2,6666(6)-2,6815(6)	2,6747		59,50(1)-60,46(1)	
Zr-N	2,323(3)-2,348(4)	2,336	Zr-B-Zr	179,7(3)-180,0	
N≡C koo.	1,116(4)-1,130(7)	1,122		89,33(1)-90,67(1)	
C-C koo.	1,448(6)-1,47(1)	1,466	Zr-N≡C	176,0(3)-179,992(1)	178,8
Zr-B	2,342(6)-2,354(6)	2,347			

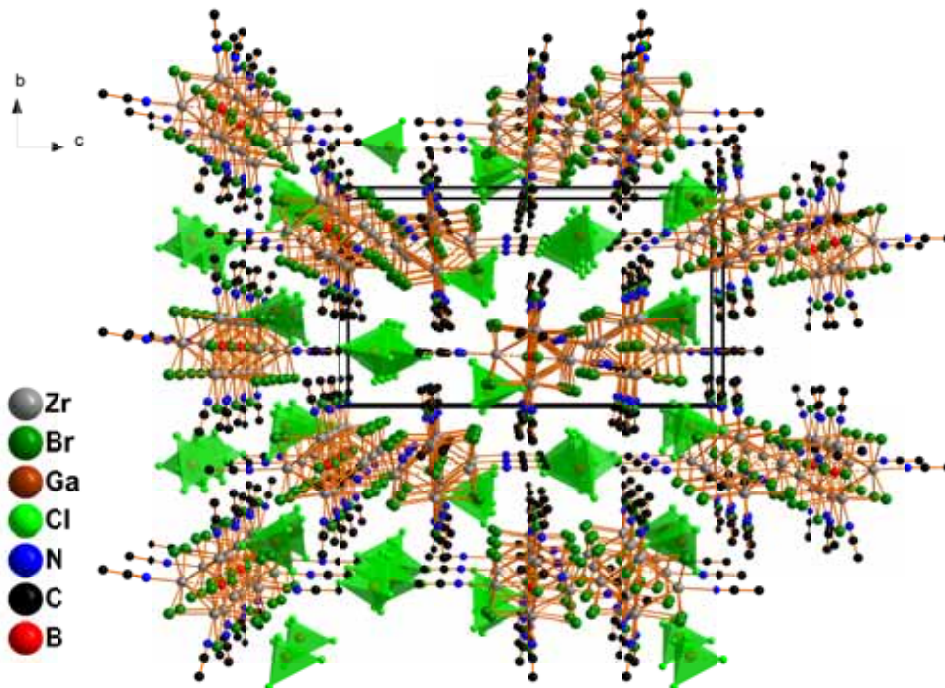
$\sigma$ -Donorwirkung nur unter einem von  $180^\circ$  verschiedenen Winkel möglich. Bei der Diskussion muss allerdings berücksichtigt werden, dass Clusterkontraktionen durch die Anbindung von Nitrilmolekülen sowohl bei  $\text{Nb}_6$ - als auch für  $\text{Ta}_6$ -Verbindungen nicht beobachtet werden. Aufgrund des nicht notwendigen Interstitialatoms bei Clusterverbindungen der 5. Gruppe sind ohnehin deutlich kürzere M-M-Bindungslängen zu verzeichnen, sodass ein etwaiger Einfluss durch die Liganden möglicherweise nicht maßgeblich ist. Durch den fehlenden Effekt ist für die  $\text{Nb}_6$ - und  $\text{Ta}_6$ -Clusterverbindungen eine Diskussion hinsichtlich einer zusätzlichen  $\pi$ -Donor-Wirkung der Liganden nicht sinnvoll. Bei der Titelverbindung hingegen werden für die durchschnittlichen C-N-Abstände mit  $1,122 \text{ \AA}$  erneut leicht verkürzte Werte im Bezug auf freie Acetonitrilmoleküle ( $d(\text{N}\equiv\text{C}) = 1,136 \text{ \AA}$ , Durchschnittswert aus 170 verschiedenen Verbindungen<sup>[75]</sup>) gefunden. Dies könnte für eine zusätzlichen  $\pi$ -Donor-Wirkung der Lösemittelmoleküliganden sprechen. Die Tatsache jedoch, dass vier der sechs N-C-Zr-Winkel Werte nahe bei  $180^\circ$  aufweisen, widerspricht der Theorie von Rohm und deutet vielmehr auf Packungseffekte im Kristall und den Wechselwirkungen zwischen Anionen und Kationen als Grund für die nicht immer lineare Anordnung der Liganden hin. Abbildung 3.11 zeigt die räumliche Anordnung der Ionen in der Titelverbindung, bei der die Clustereinheiten sowie die Tetrachloridogallatgegenionen eine AB-Schichtfolge aufweisen. Während für die Acetonitrilliganden, die grob entlang der kristallographischen  $c$ -Achse orientiert sind, Werte für den Zr-N-C-Winkel von etwa  $176^\circ$  gefunden werden, liegen diese



**Abbildung 3.10.:** Darstellung a) ausgewählter Anion-Kation-Kontakten und b) der Auslenkungsellipsoide in der Molekülstruktur von **6** mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

für die Liganden in der AB-Ebene bei etwa  $179,5^\circ$  und  $180^\circ$ . Entsprechend der bei den vorangegangenen Titelverbindungen gemachten Beobachtung, dass  $H \cdots X$ -Kontakte ( $X = Cl, Br, N$ ) zu einem Abkippen der exoständigen Liganden führen, wäre für Acetonitrilliganden mit einem Zr-N-C-Winkel von fast  $180^\circ$  ein gänzlich Fehlen dieser Wechselwirkungen leicht nachzuvollziehen gewesen. Abbildung 3.10a zeigt jedoch, dass auch für diese Liganden Kontakte zu den Chloridoliganden des Gegenions gefunden werden. Es bleibt festzuhalten, dass diese Zr-N-C-Winkel zwischen  $179,5$  und  $180^\circ$  auf den in entgegengesetzten Richtungen wirkenden Wechselwirkungskräften mit verschiedenen Tetrahalogenidoanionen beruhen. Ein Indiz dafür könnten die vergleichsweise großen Auslenkungsellipsoide der terminalen C-Atome sein, die für Acetonitrilliganden mit einem Zr-N-C-Winkel von  $180^\circ$  gefunden werden (siehe Abbildung 3.10b). Demnach stellt die hier in dieser Form diskutierte Molekülstruktur einen Mittelwert für jeweils zwei auftretende Orientierungen dieser beiden Ligandenmoleküle dar. Die Anwendung eines Splittmodells, worauf verzichtet wurde, da dadurch keine Verbesserung der R-Werte erreicht werden konnte, würde zwangsläufig auch zu Zr-N-C-Winkeln  $\neq 180^\circ$  führen und somit ebenfalls den Einfluss der Anordnung der Ionen im Kristall auf den Bindungswinkel zwischen Liganden und Zr-Atome belegen.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

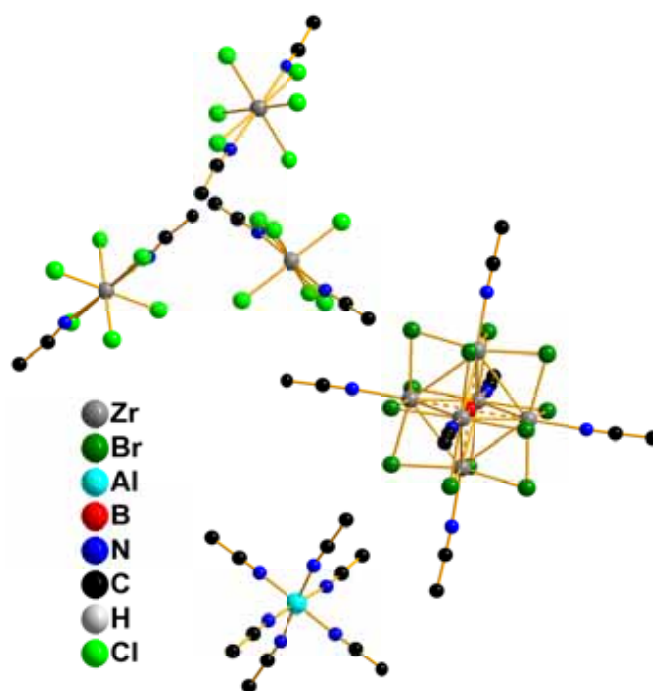


**Abbildung 3.11.:** Packungsbild von **6** entlang der *a*-Achse (H-Atome nicht abgebildet,  $[\text{GaCl}_4]^-$ -Anionen als Polyeder dargestellt).

#### 3.1.4. Strukturen von $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{X}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{Al}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CN})_{0.66}\text{Y}_{5.33}]_3$ (**7**: X, Y = Cl; **8**: X = Br, Y = Cl, **9**: X, Y = Br)

Die Titelverbindungen **7 - 9** werden durch Zugabe von  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$  bzw.  $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$  zu Lösungen von  $[\text{K}_4\text{Br}]_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{18}]^{[29]}$  bzw.  $\text{K}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{15}]^{[78]}$  in Acetonitril erhalten. Sie kristallisieren alle in der trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}$  (Nr. 148). Die Werte für die Gitterparameter betragen für die Verbindung **7**:  $a = 18,2058(5)$ ,  $c = 21,266(1)$  Å; für die Verbindung **8**:  $a = 18,5921(5)$ ,  $c = 21,616(1)$  Å und für die Verbindung **9**:  $a = 18,7094(9)$ ,  $c = 22,121(2)$  Å. Es ist sehr gut der zunehmende Raumanspruch der jeweiligen Verbindung beim schrittweisen Übergang von den Chlorido- zu den Bromidoliganden zu erkennen. Dieser spiegelt sich natürlich auch in den Zellvolumina wider, die von  $V = 6104,2(4)$  (**7**) über  $V = 6470,9(5)$  (**8**) zu  $V = 6705,8(7)$  Å<sup>3</sup> (**9**) insgesamt um  $601,6$  Å<sup>3</sup> zunehmen. Die drei Clusterverbindungen setzen sich jeweils aus einem einfach positiv geladenen  $\text{Zr}_6$ -Cluster, einem  $\text{Al}^{3+}$ -Kation, das von sechs Acetonitrilmolekülen koordiniert ist und drei zusätzlichen  $\text{Zr}^{4+}$ -Ionen, die ebenfalls von sechs Liganden umgeben sind, zusammen. Bei letzteren sind dabei vier Ligandenpositionen mit Chlorido- bzw. Bromidoionen voll- und zwei im Verhältnis 2:1 von Halogenidoliganden und Acetoni-

trilmolekülen mischbesetzt. Es ergibt sich damit für jede  $[\text{ZrX}_{5,33}(\text{CH}_3\text{CN})_{0,66}]$ -Einheit ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) formal eine Ladung von  $-1,33$ , sodass der Ladungsausgleich für die jeweilige Verbindung gegeben ist. Die Bildung von Verbindungen des Typs  $[\text{Al}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{MCl}_6]_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$  ( $M = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Sb}$ ), die sich grob mit den hier erhaltenen Gegenionen vergleichen lassen, ist bereits von Babian-Kibala *et al.* beschrieben worden.<sup>[82]</sup> Im Unterschied zu den  $\text{Zr}^{4+}$ -

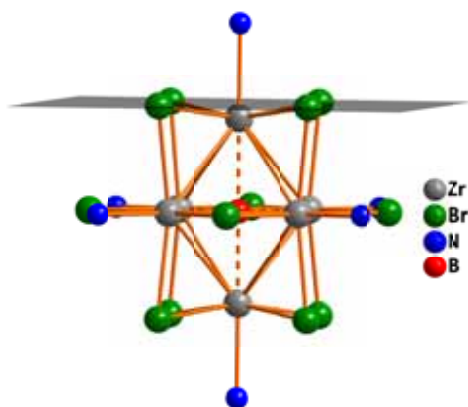


**Abbildung 3.12.:** Darstellung der Molekülstrukturen von Clusterkationen und Gegenionen in Kristallen von **8**.

Einheiten der Titelverbindung verfügen die fünffach positiv geladenen Nb-, Ta- und Sb-Ionen über eine homoleptische Ligandensphäre, sodass in Summe drei negative Ladungen den Ladungsausgleich bewirken. Die Synthese dieser Komplexe gelang durch Reaktionen von den entsprechenden Pentachloriden und Aluminiumtrichlorid in Acetonitril. Ähnliche Bedingungen sind ebenfalls bei der Darstellung der hier beschriebenen Clusterverbindungen zu finden, wobei allerdings kein bei der Precursorsynthese eingesetztes  $\text{ZrCl}_4$  als Metallkationquelle zur Verfügung stehen kann. Aufgrund der Reaktionstemperatur und des verwendeten Überschusses an Zirkoniumpulver bei der Eduktsynthese, kann von einer vollständigen Umsetzung des Tetrachlorides ausgegangen werden, sodass nur Zersetzungsprodukte der jeweiligen  $\text{Zr}_6$ -Cluster als Zirkoniumionenquelle in Frage kommen. In der Literatur werden für diesen teilweisen oxidativen Zerfall der Cluster Wasserspuren in den eingesetzten Lösemitteln diskutiert, wobei diese Annahme nicht mit Sicherheit belegt werden kann.<sup>[31,37]</sup> Festzu-

### 3. Ergebnisse und Diskussion

halten bleibt weiterhin, dass die Ausbildung der  $([\text{Al}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CN})_{0.66}\text{Cl}/\text{Br}_{5.33}]_3)^-$ -Gegenionen lediglich beim Einsatz von  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$  und  $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$  zu beobachten ist, während bei der Zugabe von  $\text{GaCl}_3$  und  $\text{InCl}_3$  nur die Tetrahalogenide gebildet werden, obgleich auch das  $[\text{Ga}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{3+}$ -Ion in der Literatur beschrieben ist.<sup>[83]</sup> Darüber hinaus ist es interessant, dass bisher nur bei der Reaktion von  $\text{AlCl}_3$  mit  $\text{K}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{15}]$  beide Arten von Gegenionen ( $[\text{AlCl}_4]^-$  und  $[\text{Al}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CN})_{0.66}\text{Cl}_{5.33}]_3^-$ ) erhalten werden konnten. Die Annahme, dass die größere Lewisacidität des  $\text{AlCl}_3$  im Vergleich zu den anderen Trihalogeniden es befähigt innere Halogenidoliganden zu abstrahieren, sodass einzelne Cluster eine Zersetzung erfahren und die damit notwendigen Zirkoniumkationen für die Bildung der komplexen Gegenionen zugänglich gemacht werden, muss angezweifelt werden. An Hand der auf lösemittelchemischen Synthesewegen erhaltenen Doppelsalze mit der allgemeinen Formel  $[\text{PPh}_4]_2[\text{ZrCl}_6][\text{PPh}_4]_4[(\text{Zr}_6\text{Z})\text{X}_{18-n}\text{Y}_n]$  ( $\text{Z} = \text{B}, \text{C}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{Y} = \text{Br}, \text{I}; 0 \leq n < 5$ ) ist zu erkennen, dass auch bei alleiniger Zugabe der entsprechenden Tetraphenylphosphoniumsalze die oktaedrisch koordinierten  $\text{Zr}^{4+}$ -Ionen gebildet werden.<sup>[31]</sup> Die Beurteilung dieser Beobachtung mit Hilfe des HSAB-Prinzipes gestaltet sich schwierig. Zwar lässt sich an Hand der abnehmenden Säurehärte vom  $\text{Al}^{3+}$  über  $\text{Ga}^{3+}$  zum  $\text{In}^{3+}$  bzw. Basenhärte von  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  und Acetonitril eine Diskussion führen, jedoch muss dabei stets der große Überschuss an Acetonitrilmolekülen mit berücksichtigt werden, sodass die Bildung der unterschiedlichen Verbindungen wahrscheinlich auf das Zusammenwirken dieser beiden Faktoren zurückzuführen ist. Wie bei den vorhergehenden Verbindungen mit Acetonitrilliganden auf den Expositionen, ist auch bei diesen  $\text{Zr}_6$ -Clustern deutlich die



**Abbildung 3.13.:** Exemplarische Markierung einer Ebene aus vier inneren Liganden zur Beschreibung des Einflusses des Matrixeffektes auf interatomare Abstände in  $\text{Zr}_6$ -Clustern.

beschriebene Kontraktion feststellbar. Während bei der Verbindung **7** die durchschnittlichen Bindungslängen für  $\text{Zr-Zr}$  3,2360 und für  $\text{Zr-B}$  2,2880 Å betragen, sind diese für **8** mit 3,2900 und 2,3264 bzw. für **9** mit 3,2882 und 2,3251 Å etwas größer. An Hand dieser Abstände lässt sich sehr gut der Einfluss des Matrixeffektes auf die Bindungslängen innerhalb der Clusterverbindung beobachten. Bedingt durch das größere Volumen der Bromido- gegenüber den Chloridoliganden erfolgt die Anordnung der inneren Liganden um den

Zr<sub>6</sub>-Oktaeder in entsprechend größeren Abständen. Um der damit einhergehenden Schwächung der Zr-Br<sup>i</sup>-Bindungen entgegenzuwirken, erfolgt gleichzeitig die erwähnte Aufweitung der Zr-Zr-Abstände, sodass sich bei den hier beschriebenen Verbindungen in Summe eine Vergrößerung der Zr-X<sup>i</sup>-Bindungslängen von durchschnittlich 2,5401 Å in **7** auf 2,6844 bzw. 2,6831 Å in **8** und **9** ergibt. Zwangsläufig kann auch eine Veränderung der Abstände des im Cluster zentrierten Interstitials zu den 6 Zirkoniumatomen beobachtet werden. Bei einer durch die Änderung des Oxidationszustandes des Zr<sub>6</sub>-Clusters hervorgerufene Kontraktion der M<sub>6</sub>-Einheit ist oftmals zusätzlich eine Aufweitung der Zr-X<sup>a</sup>-Abstände zu beobachten. Beim Vergleich der zwei literaturbekannten Verbindungen [EMIm]<sub>4</sub>[(Zr<sub>6</sub>B)Br<sub>18</sub>] (13 CBE) und [K<sub>4</sub>Br]<sub>2</sub>[(Zr<sub>6</sub>B)Br<sub>18</sub>] (15 CBE) beispielsweise ( $\bar{d}_{(Zr-Zr)}$ : 3,368 → 3,295 Å), ist die Zunahme der Zr-Br<sup>a</sup>-Abstände (2,771 → 2,843 Å) sehr gut zu sehen. Da bei einer Kontraktion des Zr<sub>6</sub>-Clusterkerns, bedingt durch dessen Reduktion, das Verhältnis der Bindungslängen der Zr-X<sup>i</sup>- zu den Zr-Zr-Bindungen zunimmt (also die Zr-X<sup>i</sup>-Abstände zwar auch verkürzt werden, aber in geringerem Maße als die Zr-Zr-Bindungen), um der andernfalls zunehmenden Abstoßung zwischen den inneren Liganden entgegenzuwirken, kommt es zu einem verstärkten Heraustreten der Zr-Atome aus der jeweiligen Ebene der inneren Liganden (siehe Abbildung 3.13). Zusammen mit der abstoßenden Wechselwirkung der äußeren Liganden mit den inneren Liganden ist die Zr-X<sup>a</sup>-Bindungsaufweitung damit verständlich. Die

**Tabelle 3.7.:** Vergleich ausgewählter Abstände in Å von Zr-Atomen und Acetonitrilliganden in Zr<sub>6</sub>-Clustern in Abhängigkeit der inneren Liganden und des Oxidationszustandes.

Verbindung	Zr-NCCH <sub>3</sub>	Zr-Ebene	CH <sub>3</sub> CN-Ebene
[(Zr <sub>6</sub> B)Br <sub>12</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>6</sub> ][GaCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	2,336	0,3099	2,026
[(Zr <sub>6</sub> B)Br <sub>12</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>6</sub> ][BPh <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> CN	2,369	0,3391	2,030
[(Zr <sub>6</sub> B)Br <sub>12</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>6</sub> ][Al(CH <sub>3</sub> CN) <sub>6</sub> ]- [ZrCl <sub>5.33</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>0.66</sub> ] <sub>3</sub>	2,356	0,3365	2,020
[(Zr <sub>6</sub> B)Br <sub>12</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>6</sub> ][Al(CH <sub>3</sub> CN) <sub>6</sub> ]- [ZrBr <sub>5.33</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>0.66</sub> ] <sub>3</sub>	2,363	0,3365	2,026
[(Zr <sub>6</sub> B)Cl <sub>12</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>6</sub> ][AlCl <sub>4</sub> ]	2,373	0,2412	2,132
[(Zr <sub>6</sub> B)Cl <sub>12</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>6</sub> ][AlCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> CN	2,359	0,2431	2,116
[(Zr <sub>6</sub> B)Cl <sub>12</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>6</sub> ][GaCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> CN	2,360	0,2435	2,117
[(Zr <sub>6</sub> B)Cl <sub>12</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>6</sub> ][InCl <sub>4</sub> ]	2,342	0,2422	2,100
[(Zr <sub>6</sub> B)Cl <sub>12</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>6</sub> ][Al(CH <sub>3</sub> CN) <sub>6</sub> ]- [ZrCl <sub>5.33</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>0.66</sub> ] <sub>3</sub>	2,361	0,2409	2,120

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Auswertung der Zr-NCCH<sub>3</sub>-Abstände in den drei Titelverbindungen weisen diesbezüglich mit identischen Zr-N-Bindungslängen von 2,361(3) in **7**, 2,356(4) in **8** und 2,363(3) Å **9** keine Unterschiede auf, da die unterschiedlichen Zr-Zr-Abstände auf den Matrixeffekt (also den Übergang von Chloridoliganden zu den größeren Bromidoliganden) zurückzuführen sind. Dadurch nimmt der Abstand der Zr-Atome zu der Ebene der betreffenden vier inneren Liganden trotz der Ausdehnung des Zr<sub>6</sub>-Clusters im Endeffekt von 0,2409 in **7** auf 0,3365 Å in **8** und **9** zu. Dieser Beobachtung, die sogar eher eine Zr-NCCH<sub>3</sub>-Bindungsaufweitung begründen würde, steht, bedingt durch das größere Volumen der Bromidoliganden und den damit einhergehenden größeren Atomabständen der inneren Liganden untereinander, ein vergrößerter Freiraum zwischen den jeweiligen vier inneren Liganden gegenüber (durchschnittlicher diagonalen Abstand der vier inneren Liganden in den Ebenen: **7** = 5,058; **8** = 5,326; **9** = 5,323 Å). Dadurch können die N-Atome der Acetonitrilmolekülliganden weiter in die Ebene einrücken und damit das Heraustreten der Zirkoniumatome aus der Ebene kompensieren (Ebene-NCCH<sub>3</sub>: **7** = 2,1209; **8** = 2,020; **9** = 2,0263 Å). Diese Beobachtung lässt sich auch bei den anderen diskutierten Zr<sub>6</sub>-Clustern mit Acetonitrilliganden machen. Die entsprechenden Abstände sind vergleichend in Tabelle 3.7 zusammengefasst. Es fällt auf, dass sämtlich Zr-NCCH<sub>3</sub>-Abstände in den Clusterverbindungen mit 14 CBE nahezu identisch sind. Wie bereits an den Titelverbindungen diskutiert weisen alle Zr<sub>6</sub>-Cluster mit 14 CBE und Chloridoliganden auf den inneren Positionen im Vergleich zu Clustern mit Bromidoliganden und gleichem Oxidationszustand um ca. 0,095 Å kürzere Abstände zwischen den Zr-Atomen und der Ebene der jeweiligen inneren Liganden auf. Ausgeglichen wird dieser Effekt durch eine nahezu gleichwertige Bindungsaufweitung der CH<sub>3</sub>CN-Ebene-Abstände beim Übergang von Bromido- zu Chloridoliganden. Hervorgehoben werden muss die Verbindung [(Zr<sub>6</sub>B)Br<sub>12</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>6</sub>][GaCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, bei der mit 2,336 Å ein minimaler Unterschied des Zr-NCCH<sub>3</sub>-Abstandes zu verzeichnen ist. Zwar ist der Unterschied im Vergleich mit allen hiesigen Beispielverbindungen nicht statistisch signifikant, jedoch liefert der um ca. 0,03 Å kürzere Zr-Ebene-Abstand des oxidierten Clusters [(Zr<sub>6</sub>B)Br<sub>12</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>6</sub>][GaCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (13 CBE) mit 0,3099 Å ein Indiz für die Abhängigkeit des Zr-X<sup>a</sup>-Abstandes vom Oxidationszustand der Koordinationsverbindung. Da dies bisher die einzige bekannte Zr<sub>6</sub>-Clusterverbindung mit Lösemittelliganden und CBE ≠ 14 ist, können keine weiteren Beispiele zur Bestätigung des Effektes herangezogen werden. Des Weiteren sind in Tabelle 3.8 die gefundenen Bindungslängen innerhalb der Gegenionen aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass die Zr-Cl- bzw. Zr-Br-Abstände in den [Zr(CH<sub>3</sub>CN)<sub>0,66</sub>Cl/Br<sub>5,33</sub>]-Anionen mit durchschnittlich 2,439 und 2,468 bzw. 2,5993 Å jeweils um circa 0,1 Å kürzer ausfallen als die Zr-X<sup>i</sup>-Abstände. In guter Übereinstimmung dazu finden sich die Werte für [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>][PPh<sub>4</sub>]<sub>4</sub>[(Zr<sub>6</sub>C)Cl<sub>18</sub>] (Zr-Cl<sup>i</sup> 2,5355; Zr-Cl<sup>a</sup> 2,639; Zr-Cl<sub>(Gegenion)</sub> 2,469 Å) und [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>][PPh<sub>4</sub>]<sub>4</sub>[(Zr<sub>6</sub>B)Br<sub>18</sub>] (Zr-Br<sup>i</sup> 2,6808;

Zr-Br<sup>a</sup> 2,798; Zr-Br<sub>(Gegenion)</sub> 2,602 Å [31], Kapitel 3.1.9, wobei der Vergleich der verschiedenen Zirkonium-Halogenid-Abstände, aufgrund der unterschiedlichen Anzahl der ausgebildeten Koordinationen der Halogenide und der verschiedenen Oxidationsstufen des Metallkations, natürlich nur eine grob qualitative Aussage zulässt. Eine analoge Auswertung der Zr-NCCH<sub>3</sub>-Abstände in der Clustereinheit und dem Gegenion ist jedoch nicht sinnvoll. Durch die Mischbesetzung von Ligandenpositionen durch Halogenid- und Lösemittelliganden

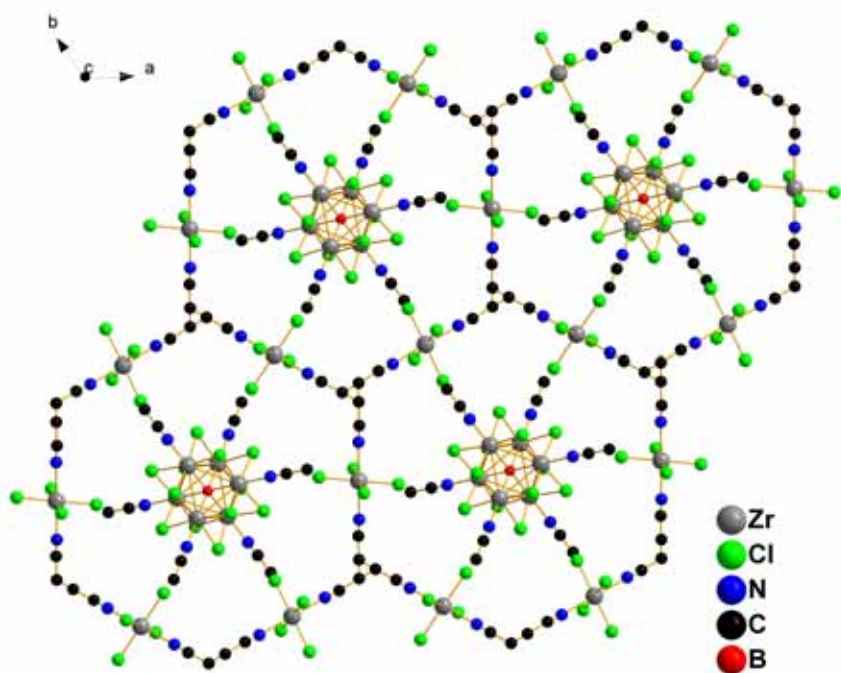
**Tabelle 3.8.:** Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindungen **7**, **8** und **9**.

d und $\bar{d}$ in Å	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
Zr-Zr	3,2355(5)-3,2364(4) 3,2360	3,2870(6)-3,2930(7) 3,2900	3,2874(7)-3,2890(7) 3,2882
Zr-Cl <sup>i</sup> \Br <sup>i</sup>	2,5338(8)-2,5446(7) 2,5401	2,6743(6)-2,6922(6) 2,6844	2,6759(5)-2,6879(6) 2,6831
Zr-Cl\Br <sub>(Gegenion)</sub>	2,4327(9)-2,446(3) 2,439	2,449(5)-2,490(1) 2,468	2,5915(6)-2,6128(8) 2,5993
Zr-N <sub>(Cluster)</sub>	2,361(3)	2,356(4)	2,363(3)
Zr-N <sub>(Gegenion)</sub>	2·2,35(2)	2·2,34(3)	2·2,2972(2)
Al-N	6·1,978(2)	6·1,986(4)	6·1,962(3)
N ≡ C <sub>(Cluster)</sub>	1,116(4)	1,134(6)	1,114(5)
N ≡ C <sub>(Gegenion)</sub>	1,05(2)	1,12(4)	1,1519(1)
N ≡ C <sub>(Al)</sub>	1,093(4)	1,081(6)	1,120(5)
C-C <sub>(Cluster)</sub>	1,456(5)	1,447(7)	1,478(7)
C-C <sub>(Gegenion)</sub>	1,43(2)	1,47(2)	1,436(5)
C-C <sub>(Al)</sub>	1,454(5)	1,470(7)	1,4560(2)
Zr-B	6·2,2880(3)	6·2,3264(4)	6·2,3251(4)
$\sphericalangle$ und $\sphericalangle$ in °			
Zr-Zr-Zr	2·90,0 4·60,0	2·90,0 59,88(2)-60,060(8)	2·90,0 59,984(8)-60,03(2)
Zr-B-Zr	3·180,00(2) 12·90,00(1)	3·180,00(2) 89,90(1)-90,11(1)	3·180,00(2) 89,97(1)-90,03(1)
Zr-N ≡ C <sub>(Cluster)</sub>	175,6(3)	176,2(4)	178,5(3)

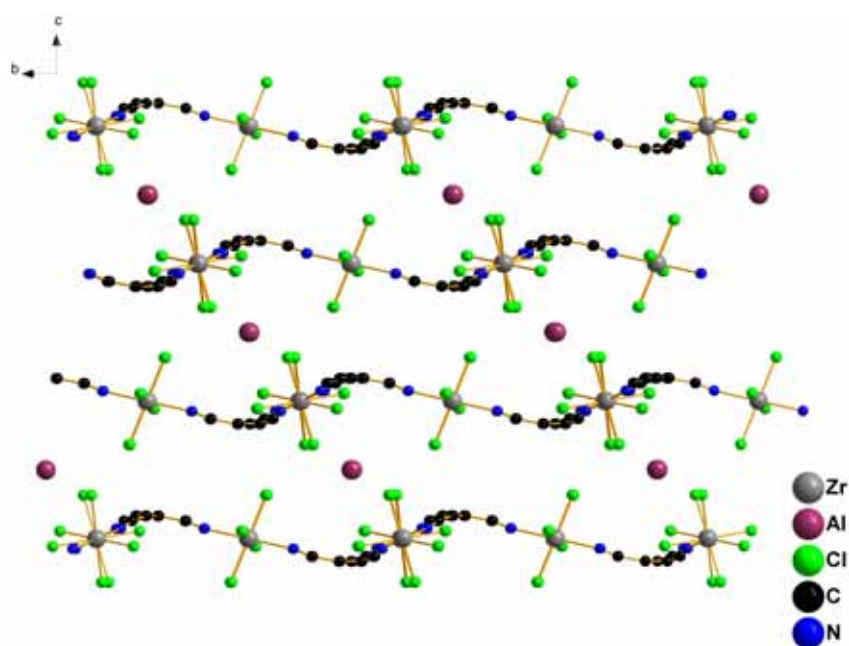
im Gegenion und der gravierend unterschiedlichen Elektronendichten in Bromido- bzw. Chloridoliganden und den Kohlenstoff- sowie Stickstoffatomen ist die Lagebestimmung der CN-Gruppe und damit auch die Angabe der entsprechenden Bindungslängen mit nur sehr



### 3. Ergebnisse und Diskussion



(a)



(b)

**Abbildung 3.14.:** Darstellung der Molekülstruktur von a) Clusterkationen sowie anionischen Gegenionen (Blickrichtung entlang der *c*-Achse) und b)  $\text{Al}^{3+}$ -Kationen in  $[\text{Al}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{3+}$ -Ionen sowie anionischen Gegenionen in Kristallen der Verbindung **7** (H Atome und teilbesetzte Cl-Lagen sind nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der *a*-Achse).

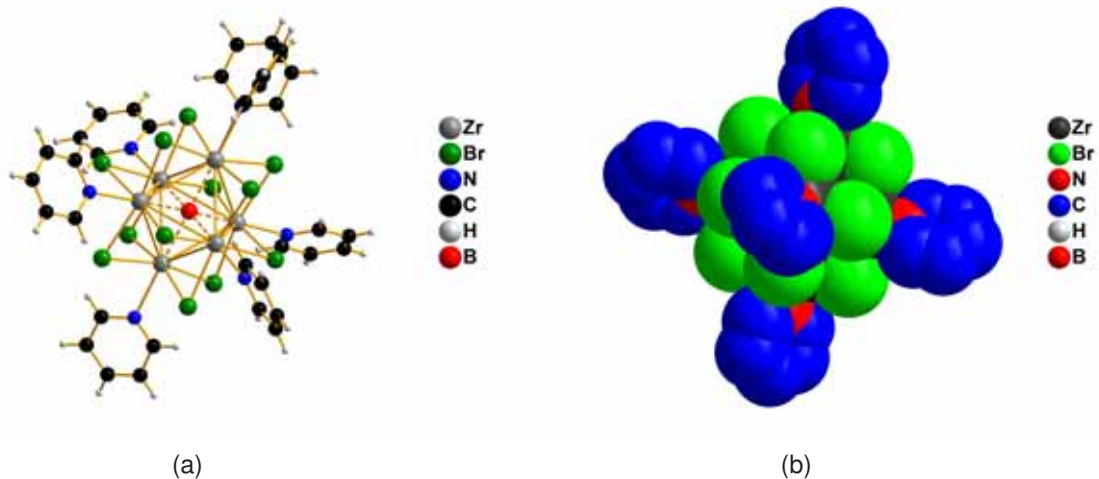
geringer Präzision möglich. Dadurch lassen sich auch die angegebenen Werte für **7** und **8** in Tabelle 3.8 erklären, die lediglich auf 2 Nachkommastellen genau angegeben werden können. Die scheinbar größere Genauigkeit in **9** ist dadurch zu erklären, dass in diesem Fall die Abstände im Lösemittelgand auf einen Wert festgesetzt werden mussten, um ein sinnvolles Ergebnis aus der Verfeinerung zu erhalten. Zieht man allerdings stellvertretend die Verbindung  $[\text{ZrCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{[84]}$  bzw.  $[(\text{EBTHI})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{CH}_3\text{CN})]^{[77]}$ , bei der keine Mischbesetzungen die Bestimmungen der Bindungslängen beeinflussen, zum Vergleich heran, ist festzustellen, dass die Zr-NCCH<sub>3</sub>-Abstände mit 2,326 und 2,281 Å kürzer ausfallen als in der Clustereinheit. Zwar ist dies sicher zum Teil auf die größere positive Ladung des Zentralteilchens ( $\text{Zr}^{4+}$ ) zurückzuführen, dennoch kann dadurch auch eine bindungsverlängernde Wechselwirkung für die Zr-NCCH<sub>3</sub>-Abstände durch die Clusterumgebung in Betracht gezogen werden. In Abbildung 3.14 ist die sich ergebende räumliche Anordnung der Anionen und Kationen im Kristall aus verschiedenen Blickrichtungen exemplarisch an der Verbindung  $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{Al}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CN})_{0,66}\text{Cl}_{5,33}]_3$  (**7**) dargestellt. Die als Gegenionen fungierenden anionischen Zirkoniumkomplexe bilden dabei eine wabenähnliche Struktur mit Kantenlängen von ca. 11 Å (siehe Abbildung 3.14 a). Im Gegensatz zum Graphit ist die Anordnung in diese Beispielen jedoch nicht planar (Abbildung 3.14 b). Innerhalb dieser Sechsecke befinden sich die Zr<sub>6</sub>-Clusterkationen, wobei die Interstitialatome genau im Zentrum der Waben lokalisiert sind. Komplettiert wird die Struktur durch die zwischen den gewellten Schichten angeordneten  $[\text{Al}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{3+}$ -Ionen. Sowohl die Lage der einzelnen komplexen Ionen im Kristall als auch die räumliche Ausrichtung der Liganden zueinander, lassen eindeutig den strukturbestimmenden Einfluss von Halogenid-Wasserstoff-Brückenbindungen erkennen.

### 3.1.5. Struktur von $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{12}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6][\text{BPh}_4]\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ (**10**)

Die Verbindung  $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{12}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6][\text{BPh}_4]\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  **10** wird durch Auflösen von **1** in Pyridin und anschließendes Abziehen des Lösemittels in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Sie kristallisiert in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14) mit  $a = 18,926(4)$ ,  $b = 25,084(5)$ ,  $c = 19,163(4)$  Å und  $\beta = 90,57(3)^\circ$ . Die Elementarzelle enthält bei einem Volumen von  $9097(3)$  Å<sup>3</sup>  $Z = 4$  Formeleinheiten. Die Verbindung setzt sich aus der einfach positiv geladenen Clustereinheit  $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_6]^+$ , einem  $[\text{BPh}_4]^-$ -Anion und insgesamt einem kokristallisierten Pyridinmolekül zusammen. Dabei ist das Lösemittelmolekül auf drei teilbesetzte Positionen verteilt. Mittels röntgenographischer Untersuchung konnte keine bevorzugte Orientierung für die kokristallisierten Pyridinmoleküle gefunden werden,

### 3. Ergebnisse und Diskussion

sodass bei der Verfeinerung eine statistische Verteilung von 1/6 des N-Atoms je Ringatom angenommen wurde. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3.10 zusammengefasst. Die Verbindung enthält ein leicht verzerrtes  $Zr_6$ -Oktaeder, in dem die



**Abbildung 3.15.:** Darstellung a) der Molekülstruktur und b) des Kalottenmodells des Clusterkations  $[(Zr_6B)Br_{12}(C_6H_5N)_6]^+$  in Kristallen der Verbindung **10**.

Werte für die Zr-Zr-Zr- und die Zr-B-Zr-Bindungswinkel etwas stärker um die idealen  $60^\circ$ ,  $90^\circ$  bzw.  $180^\circ$  Winkel als in **1** schwanken. Das gefundene Verhältnis von  $[BPh_4]^-$ -Anionen zu Clusterkationen deutet erneut darauf hin, dass in der Titelverbindung 14 CBE vorhanden sind. Das Vorliegen von Pyridiniumkationen anstelle neutraler cokristallisierter Lösemittelmoleküle wie in der ähnlichen Verbindung  $([PyH][BPh_4])_2 \cdot [(Zr_6B)Cl_{12}(C_6H_5N)_6][BPh_4]^{[31]}$  kann ausgeschlossen werden, obwohl Anionen und potentielle Pyridiniumkationen im Verhältnis von 1:1 vorliegen würden. Andernfalls hätte dies zur Folge, dass die Clustereinheit neutral wäre und damit ein 15 CBE-Cluster zu diskutieren ist. Allerdings zeigen die gefundenen Zr-Zr- und Zr-B-Abstände (siehe Tabelle 3.10), dass diese gut mit den in Tabelle 3.2 dargestellten Werten für  $[Cs_4Br][(Zr_6B)Br_{16}]^{[29]}$  übereinstimmen und somit eine reduzierte Clusterspezies nicht plausibel wäre. Im Gegensatz zu den im vorhergehenden Kapitel aufgeführten  $Zr_6$ -Clustern mit Acetonitrilmolekülliganden auf den Expositionen ist bei **10** keine deutliche Kontraktion des Clusterkerns zu beobachten. Weiterhin ist festzustellen, dass die Zr-N-Bindungslängen bei den Pyridinliganden mit durchschnittlich  $2,464 \text{ \AA}$  merklich größer sind als bei den Nitrilliganden in **1** ( $2,369 \text{ \AA}$ ). Der Grund dafür ist eindeutig im sterisch anspruchsvolleren Pyridin zu suchen, wobei die Wechselwirkung zwischen den zum Pyridinstickstoff benachbarten Kohlenstoff- bzw. deren Wasserstoffatomen und den Bromidoliganden den Ausschlag geben. Diese Interaktion spiegelt sich eindrucksvoll in der in Abbildung 3.15 dargestellten Anordnung der Pyridinliganden wider. Die Ausrich-

tung der Stickstoffliganden erfolgt dabei in einem Winkel von etwa  $45^\circ$ , sodass die Ebene durch die Atome der jeweiligen Pyridinliganden sich senkrecht zwischen den inneren Halogenidoliganden befindet. An Hand der durchschnittlichen Abstände der Zr-Atome zu den jeweiligen Ebenen der vier inneren Liganden ( $0,3319 \text{ \AA}$ ) und den Abständen der N-Atome in den Pyridinliganden zu diesen Ebenen ( $2,1319 \text{ \AA}$ ) lässt sich diese Abstoßung ebenfalls gut belegen, da vergleichbare  $Zr_6$ -Cluster mit Acetonitrilliganden bei nahezu identischen Zr-Ebene-Abständen um circa  $0,1 \text{ \AA}$  kürzere Ebene-NCCH<sub>3</sub>-Abstände aufweisen. Diese Aufweitung der Zr-N-Bindungen kann ebenfalls beim Vergleich der beiden Verbindungen  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][BPh_4] \cdot 1,6CH_3CN$ <sup>[31,70]</sup> und  $(PyH)[BPh_4]_2[(Zr_6B)Cl_{12}(C_5H_5N)_6][BPh_4]$ <sup>[31]</sup> beobachtet werden (Tabelle 3.9). Obgleich die durchschnittlichen Zr-Zr-Abstände in der Titelverbindung eine gute Übereinstimmung mit den Werten für die Verbindung  $[Cs_4Br][(Zr_6B)Br_{16}]$ <sup>[29]</sup> aufweisen, bedarf dieser Vergleich einer genaueren Diskussion.

**Tabelle 3.9.:** Vergleich von Zr-Zr-Bindungslängen in Abhängigkeit des Ligandentyps, des Oxidationszustandes und des Vernetzungsgrades der  $Zr_6$ -Cluster.

Verbindung	CBE	$\bar{d}_{(Zr-Zr)} / \text{\AA}$	$\bar{d}_{(N-Zr)} / \text{\AA}$
$[(Zr_6B)Br_{12}(CH_3CN)_6][BPh_4] \cdot CH_3CN$ ( <b>1</b> )	14	3,285	2,369
$[(Zr_6B)Br_{12}(C_5H_5N)_6][BPh_4] \cdot C_6H_5N$ ( <b>10</b> )	14	3,311	2,464
$[K_4Br]_2[(Zr_6B)Br_{18}]$ <sup>[29]</sup>	15	3,290	-
$[Cs_4Br][(Zr_6B)Br_{16}]$ <sup>[29]</sup>	14	3,308	-
$[PPh_4]_6[(Zr_6B)Br_{18}][ZrBr_6]$ <sup>diese Arbeit</sup>	13	3,367	-
$(EMIm)_4[(Zr_6B)Br_{18}]$ <sup>[31]</sup>	13	3,368	-
$[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][BPh_4] \cdot 1,6CH_3CN$ <sup>[31,70]</sup>	14	3,2445	2,364
$(PyH)[BPh_4]_2[(Zr_6B)Cl_{12}(C_5H_5N)_6][BPh_4]$ <sup>[31]</sup>	14	3,2639	2,437
$Na[(Zr_6B)Cl_{14}]$ <sup>[36]</sup>	14	3,246	-
$K_2[(Zr_6B)Cl_{15}]$ <sup>[78]</sup>	14	3,258	-
$CsK[(Zr_6B)Cl_{15}]$ <sup>[85]</sup>	14	3,260	-
$Cs_3[ZrCl_5][(Zr_6B)Cl_{15}]$ <sup>[36]</sup>	14	3,261	-
$Rb_5[(Zr_6B)Cl_{18}]$ <sup>[71]</sup>	14	3,277	-
$[PPh_4]_4[(Zr_6B)Cl_{18}][PPh_4]_2[ZrCl_6]$ <sup>[37]</sup>	13	3,330	-
$[Et_4N]_4[(Zr_6B)Cl_{18} \cdot 2CH_3CN]$ <sup>[73]</sup>	13	3,338	-

Betrachtet man die resultierenden Differenzen der durchschnittlichen Zr-Zr-Abstände beim Übergang vom 15 CBE-Cluster  $[K_4Br]_2[(Zr_6B)Br_{18}]$ <sup>[29]</sup> zum 14 CBE-Cluster  $[Cs_4Br][(Zr_6B)Br_{16}]$ <sup>[29]</sup> und weiter zum 13 CBE-Cluster  $(EMIm)_4[(Zr_6B)Br_{18}]$ <sup>[31]</sup> (siehe Tabelle 3.9), erkennt man, dass der erste Übergang mit  $0,06 \text{ \AA}$  merklich größer ausfällt als beim zwei-

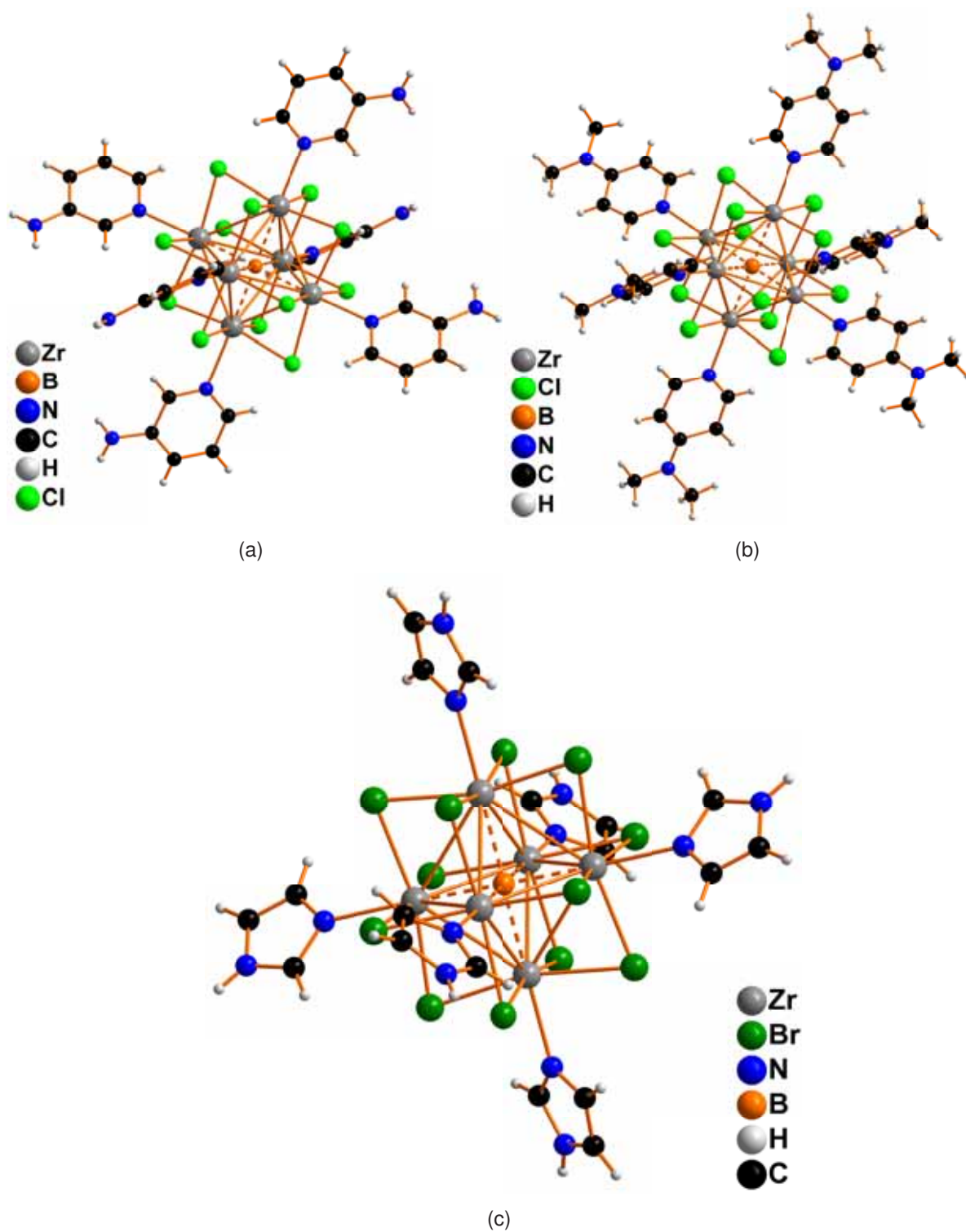
### 3. Ergebnisse und Diskussion

ten Oxidationsschritt mit lediglich 0,018 Å. Ein möglicher Grund für die unterschiedlich starke Änderung könnte in der Vernetzung und der damit resultierenden geringeren negativen Ladungsdichte der Clustereinheiten in  $[\text{Cs}_4\text{Br}][(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{16}]$  gesehen werden. Durch die entstehende geringere coulombsche Abstoßung wären diese Bindungsverkürzungen möglich. Betrachtet man die ebenfalls in Tabelle 3.9 aufgeführten Cluster mit Chloridoliganden und 14 CBE, erkennt man gut die schrittweise Abnahme der durchschnittlichen Zr-Zr-Bindungslängen vom 6-18er- über die 6-15er- hin zum 6-14er-Cluster (Angabe bezieht sich auf das Verhältnis Metallatome zu Liganden). Besonders interessant ist dabei, dass dieser Wert für  $\text{Na}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{14}]^{[36]}$  mit 3,246 Å praktisch identisch ist mit dem der Verbindung  $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BPh}_4] \cdot 1,6\text{CH}_3\text{CN}^{[31,70]}$  (3,2445 Å). Der gefundene durchschnittliche Zr-Zr-Abstand für die Verbindung  $(\text{PyH})[\text{BPh}_4]_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{12}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6][\text{BPh}_4]^{[31]}$  ist mit 3,2639 Å zudem ebenfalls eher mit den durchschnittlichen Zr-Zr-Bindungslängen der entsprechenden verknüpften 6-15er-Cluster in Übereinstimmung zu bringen. Dies könnte bedeuten, dass bei den beiden Clusterverbindungen mit 6 Pyridinliganden bedingt durch deren fehlende Ladung auch eine Kontraktion des  $\text{Zr}_6$ -Clusters stattfindet, die jedoch durch die Wechselwirkung der äußeren Pyridinliganden mit den inneren Halogenidoliganden abgeschwächt wird. Diese aufgrund der Datenlage recht vage Hypothese bedarf jedoch zumindest zusätzlicher Vergleichswerte, um gestützt zu werden.

**Tabelle 3.10.:** Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung **10**.

Atome	d / [Å]	$\bar{d}$ / [Å]	Atome	$\sphericalangle$ / [°]	$\bar{\sphericalangle}$ / [°]
Zr-Zr	3,295(1)-3,323(1)	3,311	Zr-Zr-Zr	89,69(3)-90,35(3)	
Zr-Br <sup>i</sup>	2,676(1)-2,706(1)	2,694		59,70(2)-60,30(2)	
Zr-N	2,39(2)-2,54(1)	2,464	Zr-B-Zr	178,1(3)-178,8(3)	178,4
Zr-B	2,320(6)-2,363(6)	2,342		88,6(2)-91,(2)	

Neben dem Austausch der Acetonitrilliganden gegen Pyridin ist weiterhin auch die Umsetzung mit anderen Stickstoffbasen möglich. So war es ebenfalls möglich durch Zugabe von 3-Aminopyridin und 4-(Dimethylamino)-pyridin zu Lösungen von  $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BPh}_4] \cdot 1,6\text{CH}_3\text{CN}^{[31,70]}$  in Acetonitril bzw. von Imidazol zu einer Lösung von Verbindung **1** in Acetonitril jeweils Einkristalle zu erhalten und mittels Einkristallröntgendiffraktomertrie zu untersuchen. Leider erwies es sich in allen drei Fällen, aufgrund von Fehlordnungen der Gegenionen, als nicht möglich die Strukturverfeinerung in ausreichender Qualität zu Ende zu führen. Nichtsdestotrotz lassen die Ergebnisse keinen Zweifel an dem erfolgreichen Austausch der äußeren Acetonitrilliganden gegen die Basen. In allen drei Fällen (siehe Abbildung 3.16) ist wiederum zu erkennen, dass die Wechselwirkung zwischen Ligandwasserstoffatomen



**Abbildung 3.16.:** Darstellung der Molekülstrukturen von Clusterkationen mit a) 3-Aminopyridin, b) 4-(Dimethylamino)-pyridin und c) Imidazol auf den äußeren Ligandenpositionen.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

und inneren Halogenidoliganden eine Orientierung der äußeren Liganden derart bewirkt, dass die Ebene der Ringatome zwischen den Halogenidoliganden zu liegen kommt. Tabelle 3.11 fasst unter Vorbehalt möglicher Fehler aufgrund der unzureichenden Qualität der Strukturverfeinerung die wichtigsten durchschnittlichen Bindungslängen der Verbindungen im Vergleich zu  $((\text{PyH})[\text{BPh}_4])_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{12}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6][\text{BPh}_4]^{[31]}$  und zur Titelverbindung  $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{12}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6][\text{BPh}_4] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  (**10**) zusammen. Es lassen sich gute Übereinstimmungen mit den Werten der beiden Verbindungen erkennen. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass den drei Verbindungen ein 14 Elektronencluster zugrunde liegt. Zudem unterstützen die Werte die vorangehende Diskussion bzgl. einer minimalen Kontraktion der  $\text{Zr}_6$ -Clustereinheiten.

**Tabelle 3.11.:** Durchschnittliche interatomare Abstände der Zirkoniumclusterkationen mit 3-Aminopyridin- (3-AP), 4-(Dimethylamino)-pyridin- (4-DMAP) und Imidazolmolekülen als äußere Liganden im Vergleich zu  $[\text{PyH}][\text{BPh}_4]_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{12}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6][\text{BPh}_4]^{[31]}$  ( $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{12}(\text{Py})_6]^+$ ) und **10**.

Atome	3-AP	4-DMAP	$[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{12}(\text{Py})_6]^+$	Imidazol	<b>10</b>
$\bar{d}$ Zr-Zr	3,262	3,258	3,263	3,298	3,311
$\bar{d}$ Zr-Cl/Br <sup>i</sup>	2,556	2,550	2,560	2,690	2,694
$\bar{d}$ Zr-N	2,436	2,412	2,437	2,402	2,464
$\bar{d}$ Zr-B	2,306	2,304	2,309	2,332	2,342

#### 3.1.6. Strukturen von $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{X}_{13}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_5]$ (11: X = Cl; 12: X = Br)

Die beiden in diesem Kapitel beschriebenen Titelverbindungen verfügen im Gegensatz zu allen anderen bisher in dieser Arbeit vorgestellten Clustern über eine nicht einheitliche äußere Ligandensphäre. Neben fünf neutralen Pyridinliganden befindet sich jeweils ein Halogenidoligand ( $\text{Cl}^-$  oder  $\text{Br}^-$ ) auf einer Exoposition. Damit ergeben sich insgesamt neutrale Cluster mit 14 CBE. Während die Verbindung **11** bereits in der Literatur beschrieben wurde (allerdings mit cokrystallisierten Acetonitrilmolekülen) existiert die bromidanaloge Verbindung **12** bisher nicht.<sup>[38]</sup> Die literaturbekannte Verbindung mit  $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{13}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_5]$ -Einheiten wird durch Zugabe von Pyridin zu einer  $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^+$ -Kationen (durch Einsatz von  $\text{TIPF}_6$  generiert) beinhaltenen Acetonitrillösung erhalten. Verbindung **11** hingegen wird ausgehend von der definierten und in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Verbindung  $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{GaCl}_4]$  synthetisiert. In Analogie zu den Beispielen mit Acetonitrilli-

ganden war das ursprüngliche Ziel bei dieser Umsetzung mit Pyridin die Synthese weiterer  $[(Zr_6B)Cl_{12}(C_6H_5N)_6]^+$ -Ionen enthaltender Verbindungen mit unterschiedlichen Gegenionen. Bei der Synthese von **12** hingegen sollte die durch  $^{11}B$ -NMR Messungen gemachte Beobachtung, dass bereits durch das Lösen von  $[K_4Br]_2[(Zr_6B)Br_{18}]$  (ohne Zusätze) in Acetonitril das Gleichgewicht deutlich auf Seiten des  $[(Zr_6B)Br_{12}(CH_3CN)_6]^+$ -Kations liegt, ausgenutzt werden. Damit wäre es möglich gewesen auf dem Weg zu  $[(Zr_6B)Br_{12}(C_6H_5N)_6][BPh_4]$  die zusätzlichen Schritte des Ausfällens von NaBr durch Zugabe von  $Na[BPh_4]$  und des anschließenden Auskristallisierens des Zwischenprodukts einzusparen. Die hier erzielten Ergebnissen einschließlich der literaturbekannten Verbindung belegen jedoch die bevorzugte Bildung der neutralen Clusterspezies bei Anwesenheit kleiner Halogenidspuren (**12**) oder potentieller Halogeniddonoren ( $[GaCl_4]^-$  / **11**). Dementsprechend bleibt festzuhalten, dass ein sorgfältiges Entfernen der Halogenidoliganden aus der Reaktionslösung für weitergehende vollständige Substitutionsreaktionen an den äußeren Ligandenpositionen unumgänglich ist.

**Tabelle 3.12.:** Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindungen **11** und **12**.

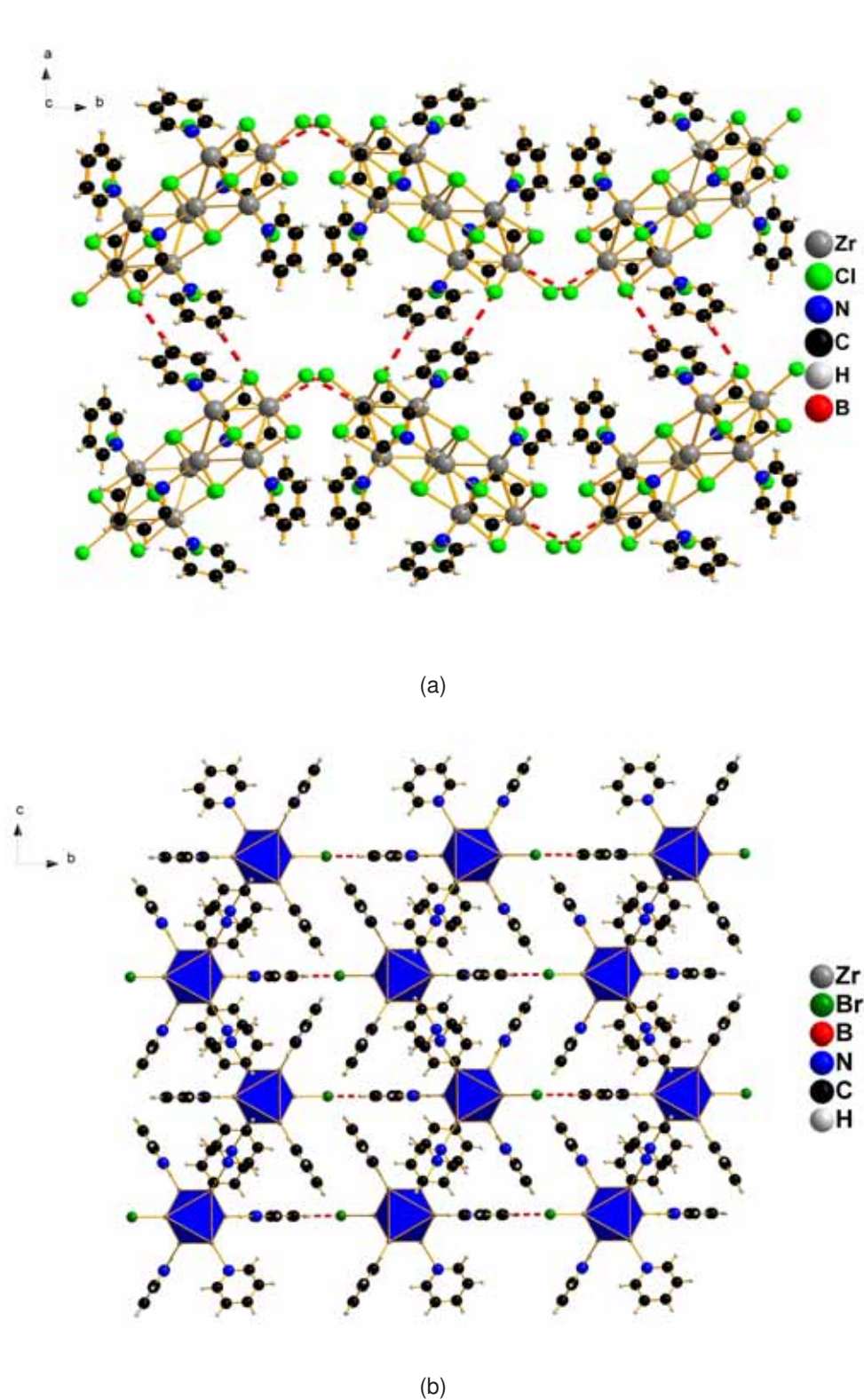
d und $\bar{d}$ in Å	<b>11</b>	<b>12</b>
Zr-Zr	3,233(1)-3,285(1) 3,260	3,2849(9)-3,332(1) 3,309
Zr-Cl <sup>i</sup> \ Br <sup>i</sup>	2,543(3)-2,575(3) 2,558	2,6795(9)-2,7137(9) 2,6935
Zr-Cl <sup>a</sup> \ Br <sup>a</sup>	2,598(4)	2,759(1)
Zr-N	2,408(8)-2,413(8) 2,410	2,448(5)-2,458(5) 2,455
Zr-B	2,29(1)-2,33(2) 2,30	2,332(7)-2,35(1) 2,34
$\angle$ und $\bar{\angle}$ in °		
Zr-Zr-Zr	88,89(4)-91,4(6) 59,16(3)-60,60(4)	89,08(3)-90,8(3) 59,34(2)-60,57(3)
Zr-B-Zr	177,7(8)-179,1(8) 178,2 88,5(5)-90,48(4)	178,5(5)-179,7(5) 178,9 89,1(3)-90,44(2)

Beide Titelverbindungen fallen in Form vieler kleiner roter Kristalle bereits aus der abkühlenden Reaktionslösung aus und weisen die orthorhombische, zentrosymmetrische Raumgruppe *Pbcm* (Nr. 57) auf. Die Zellkonstanten zeigen mit  $a = 13,369(1)$ ,  $b = 25,856(3)$ ,  $c = 14,559(2)$  Å für Verbindung **11** und  $a = 13,5791(6)$ ,  $b = 26,199(1)$ ,  $c = 15,0211(7)$



### 3. Ergebnisse und Diskussion

Å für Verbindung **12** aufgrund der verschiedenartigen Halogenidoliganden erwartungsgemäß kleine Unterschiede auf. Dies spiegelt sich ebenfalls in der Differenz der Zellvolumina von ca.  $312 \text{ \AA}^3$  wider (**11**:  $5032(1)$ ; **12**:  $5344,0(4) \text{ \AA}^3$ ). Diese Werte finden sich in guter Übereinstimmung mit den von Hughbanks *et al.* publizierten Werten ( $a = 13,4268(2)$ ;  $b = 25,8258(1)$ ,  $c = 14,5918(2) \text{ \AA}$ ;  $V = 5059,8(1) \text{ \AA}^3$ )<sup>[38]</sup>, wobei die geringen Abweichungen auf die in der entsprechenden Titelverbindung fehlenden kokristallisierten Lösemittelmoleküle zurückzuführen sind. Beiden Titelverbindungen liegen leicht verzerrte  $\text{Zr}_6$ -Oktaeder zugrunde, wobei diese Verzerrungen auf den Einfluss des jeweiligen einzelnen Halogenidoliganden  $\text{X}^a$  ( $\text{X}^a = \text{Br}, \text{Cl}$ ) zurückzuführen sind. Eindrucksvoll lässt sich dies an den resultierenden Zr-Zr-Bindungslängen erkennen. Diese ergeben mit durchschnittlich  $3,260$  für **11** bzw.  $3,309 \text{ \AA}$  für **12** zwar gute Übereinstimmungen mit den durchschnittlichen Zr-Zr-Abstände für  $(\text{PyH})(\text{BPh}_4)_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{12}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6][\text{BPh}_4]$ <sup>[31]</sup> ( $3,2639 \text{ \AA}$ ) bzw.  $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{12}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6][\text{BPh}_4]\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  ( $3,311 \text{ \AA}$ ), weisen jedoch eine etwas größere Streuung der Einzelwerte auf. Die jeweiligen vier Zr-Zr-Bindungen mit dem einzelnen exoständigen Halogenidoliganden in direkter Nachbarposition weisen dabei die größten Abstände auf, sodass die Verzerrung des Oktaeders aufgrund der Abstoßung zwischen inneren und äußerem Halogenidoliganden leicht nachvollziehbar ist. Auffällig ist in diesem Zusammenhang die Annäherung der Bindungslängen für  $\text{Zr-X}^i$  und  $\text{Zr-X}^a$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Die Differenzen in den beiden Titelverbindungen betragen lediglich  $0,040$  für **11** bzw.  $0,066 \text{ \AA}$  für **12**, während sie beispielsweise bei  $\text{Rb}_5[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{18}]$ <sup>[86]</sup> mit  $0,115 \text{ \AA}$  ( $\bar{d} \text{ Zr-Cl}^i = 2,564$ ;  $\bar{d} \text{ Zr-Cl}^a = 2,679 \text{ \AA}$ ), bei  $[\text{K}_4\text{Br}]_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{18}]$ <sup>[29]</sup> mit  $0,123 \text{ \AA}$  ( $\bar{d} \text{ Zr-Br}^i = 2,717$ ;  $\bar{d} \text{ Zr-Br}^a = 2,840 \text{ \AA}$ ), bei  $[\text{K}_{3,4}\text{Br}]_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{18}]$ <sup>[29]</sup> mit  $0,116 \text{ \AA}$  ( $\bar{d} \text{ Zr-Br}^i = 2,707$ ;  $\bar{d} \text{ Zr-Br}^a = 2,823 \text{ \AA}$ ) und  $[\text{Cs}_4\text{Br}][(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{16}]$ <sup>[29]</sup> mit  $0,115 \text{ \AA}$  ( $\bar{d} \text{ Zr-Br}^i = 2,692$ ;  $\bar{d} \text{ Zr-Br}^a = 2,807 \text{ \AA}$ ) ( $\text{Zr-Br}^{a-a}$ -Abstände zur Berechnung nicht herangezogen) merklich größer ausfallen. Vergleichbare Beobachtungen konnten bei den literaturbekannten Verbindungen  $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{13}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_5]\cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\bar{d} \text{ Zr-Cl}^i = 2,553$ ;  $\bar{d} \text{ Zr-Cl}^a = 2,594$ ;  $\Delta = 0,041 \text{ \AA}$ ) und  $(\text{PyH})(\text{cis}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{14}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4])$  ( $\bar{d} \text{ Zr-Cl}^i = 2,553$ ;  $\bar{d} \text{ Zr-Cl}^a = 2,576$ ;  $\Delta = 0,023 \text{ \AA}$ )<sup>[38]</sup> gemacht werden. Hervorzuheben ist dabei weiterhin, dass diese Annäherung der interatomaren Abstände nahezu ausschließlich auf eine Verkürzung der  $\text{Zr-X}^a$ -Abstände zurückzuführen ist. Der Vergleich der für  $\text{Rb}_5[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{18}]$  und **11** angegebenen Werte zeigt dies deutlich ( $\text{Zr-Cl}^i$ :  $2,564$ ;  $2,558$ ;  $\text{Zr-Cl}^a$ :  $2,679$ ;  $2,598 \text{ \AA}$ ). Bei der analogen Betrachtung der Werte für die bromidoligandentragenden Spezies sind sowohl die unterschiedlichen Oxidationszustände der Titelverbindung und der Referenzsubstanz  $[\text{Cs}_4\text{Br}][(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{16}]$  als auch die Verknüpfung der Cluster bei  $[\text{Cs}_4\text{Br}][(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{16}]$  zu berücksichtigen. Dennoch kann der Effekt der Verkürzung der  $\text{Zr-Br}^a$ , der u.a. auf die fehlende Ladung der Clustereinheit zurückzuführen ist, deutlich beobachtet werden ( $\bar{d} \text{ Zr-Br}^a$ :  $2,759$  (**12**);  $2,807 \text{ \AA}$  ( $[\text{Cs}_4\text{Br}][(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{16}]$ );  $\bar{d} \text{ Zr-Br}^i$ :  $2,6935$  (**12**);  $2,692$  ( $[\text{Cs}_4\text{Br}][(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{16}]$ ). Beide Titelverbindungen weisen erwartungsgemäß die



**Abbildung 3.17.:** a) Darstellung der räumlichen Anordnung der Moleküle in Kristallen von **11** und wirkender H-Brücken; b) Räumliche Anordnung der Moleküle in Kristallen von **12** (innere Br-Liganden zu besserer Übersicht nicht dargestellt,  $Zr_6$ -Oktaeder als blaues Polyeder dargestellt)

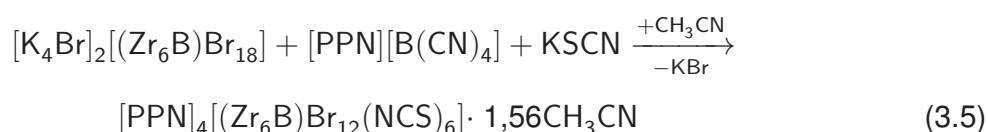
### 3. Ergebnisse und Diskussion

gleiche räumliche Anordnung der Moleküle im Kristallverband auf. Diese ist in Abbildung 3.17 aus zwei verschiedenen Blickrichtungen für jeweils einen Vertreter exemplarisch dargestellt. Entlang der kristallographischen *b*-Achse bilden sich aufgrund von H-Brückenbindungen (**11**: 2,589 Å; **12**: 2,704 Å), die zwischen dem einzelnen exoständigen Halogenidoliganden einer Clustereinheit und Wasserstoffatomen eines Pyridinliganden eines zweiten Clusters gebildet werden, Zick-Zack Ketten aus (Abbildung 3.17a). Während die Stapelung dieser Ketten sich in Richtung der *c*-Achsen alternierend darstellt, d.h. die benachbarten Ketten jeweils gegeneinander um 180° in der *bc*-Ebene gedreht vorliegen, erfolgt die Ausdehnung in *a*-Richtung als unveränderte Wiederholung der Schichten. In Abbildung 3.17b, in der das Packungsbild entlang der *a*-Achse dargestellt ist und die Schichten zur Deckung gebracht sind, lässt sich dies gut illustrieren. Neben den H-Brücken entlang der Ketten lassen sich weitere, jedoch wesentlich schwächere Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Schichten und Ketten diskutieren. Diese sind ebenfalls in Abbildung 3.17a exemplarisch für **11** eingezeichnet. Naheliegende Versuche Clusterverbindungen des Typs  $[(Zr_6B)Cl_{12}](C_5H_5N)_5Br$  bzw.  $[(Zr_6B)Br_{12}](C_5H_5N)_5Cl$  zu synthetisieren waren bisher nicht erfolgreich. Ausgehend von Clustern mit einer vollständig gegen Lösemittelmoleküle substituierten äußeren Ligandensphäre, sollten diese durch Zugabe von Pyridin und gut löslichen Bromiden bzw. Chloriden generiert werden.

#### 3.1.7. Strukturen von $[PPN]_4[(Zr_6B)Br_{12}X_6] \cdot nCH_3CN$ (**13**: $X = NCS$ , $n = 1,56$ ; **14**: $X = NCO$ , $n = 4$ ) und $[PPh_4]_5[(Zr_6B)Br_{12}Y_6] \cdot mCH_3CN$ (**15**: $Y = NCS$ , $m = 3,5$ ; **16**: $Y = NCO$ , $m = 6,5$ )

Die vier in diesem Kapitel beschriebenen Titelverbindungen stellen, abgesehen von den von L. G. Beauvais *et al.* synthetisierten Clustern mit Cyanidoliganden<sup>[87]</sup>, die ersten  $Zr_6$ -Cluster mit Pseudohalogenidoliganden auf den Expositionen dar, während für andere oktaedrische  $M_6$ -Übergangsmetallcluster verschiedene Beispiele mit  $N_3^-$ <sup>[88]</sup>,  $SCN^-$ <sup>[48,89,90]</sup> und  $OCN^-$ <sup>[48]</sup> in der Literatur bekannt sind. Die Synthese erfolgt ausgehen von  $[K_4Br]_2[(Zr_6B)Br_{18}]$ <sup>[29]</sup>, welches durch Erhitzen im Sandbad in Acetonitril gelöst wird. Die erhaltene rote Lösung wird abfiltriert und mit den Pseudohalogenidverbindungen umgesetzt. Dabei enthalten diese entweder bereits die voluminösen Kationen (siehe Reaktionen 3.2 und 3.3) oder sie werden als Alkalimetallverbindung unter Zusatz von entsprechenden Tetracyanidoboratsalzen eingesetzt (Reaktionen 3.4 und 3.5). In allen vier Fällen werden bereits in der Reaktionslösung schwarze Kristalle gebildet. Die dabei entstehende fast farblose Lösung zeigt die nahezu

quantitative Umsetzung an. Die Titelverbindungen kristallisieren alle in der triklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) mit  $Z = 1$  für **13-15** und  $Z = 2$  für **16** Formeleinheiten je Elementarzelle. Die Zellparameter der einzelnen Verbindungen sind in Tabelle 3.14 zusammengefasst. Im Falle der  $\text{SCN}^-$ -haltigen Verbindungen kann die Koordination der



Liganden an die Zr-Atome über die Stickstoffatome zweifelsfrei durch die Einkristallröntgenstrukturanalyse belegt werden. Bei den Cyanatoliganden jedoch lässt der geringe Unterschied zwischen der Elektronenanzahl in den Sauerstoff- und Stickstoffatomen keine eindeutige Aussage über die Orientierung der Liganden auf Grundlage der aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Daten zu. Zwar sind für die  $\text{OCN}^-$  Liganden zwei Möglichkeiten der Anbindung an die Metallatome denkbar, allerdings wird bei einer großen Mehrzahl der Beispiele eine Koordination über das N-Atom beschrieben.<sup>[91]</sup> Ebenso sprechen die Werte der IR-Spektren mit  $2174 \text{ cm}^{-1}$  für  $\nu_{as}(\text{N}\equiv\text{CO})$  und  $1328 \text{ cm}^{-1}$  für  $\nu_s(\text{N}\equiv\text{CO})$  in Analogie zu  $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_2]_2[\text{K}([\text{18}]\text{-Krone-6})_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCO})_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ <sup>[48]</sup> ( $2187$  bzw.  $1352 \text{ cm}^{-1}$ ) ebenfalls für Isocyanatoliganden (siehe Tabelle 3.13). An Hand der sich ergebenden

**Tabelle 3.13.:** Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$  ausgewählter Schwingungen in Spektren von Isocyanatokomplexen.

	$\nu_{as}(\text{N}\equiv\text{CO})$	$\nu_s(\text{N}\equiv\text{CO})$	$\delta(\text{N}\equiv\text{CO})$
R-OCN <sup>[92]</sup>	2250	1100	450
R-NCO <sup>[92]</sup>	2200	1330	620
$[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_2]_2[\text{K}([\text{18}]\text{-Krone-6})_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCO})_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ <sup>[48]</sup>	2187	1352	606
<b>14</b>	2174	1328	616
$\text{Fe}[\text{NCO}]_4^{2-}$ <sup>[93]</sup>	2182	1337	619
$\text{Ni}[\text{NCO}]_4^{2-}$ <sup>[93]</sup>	2186	1330	619, 617
$\text{Zr}[\text{NCO}]_6^{2-}$ <sup>[94]</sup>	2205	1340	628

### 3. Ergebnisse und Diskussion

stöchiometrischen Zusammensetzung der Produkte ist die im Verlauf der verschiedenen Reaktionen stattfindende Oxidation der Cluster zu erkennen. Während der Ausgangscluster  $[\text{K}_4\text{Br}]_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{18}]$  über 15 CBE verfügt, weisen die Verbindungen **15** und **16** mit 14 CBE die optimale elektronische Situation für oktaedrische  $\text{Zr}_6$ -Cluster mit Hauptgruppeninterstitials auf. Die Verbindungen **13** und **14** hingegen erfahren eine zweifache Oxidation, sodass, analog zu  $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{GaCl}_4]_2$  (**6**), Cluster mit 13 CBE erhalten werden.

**Tabelle 3.14.:** Zellparameter der Titelverbindungen **13** - **16**.

	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>
$a / [\text{Å}]$	14,7453(5)	16,0111(9)	14,403(2)	16,5920(7)
$b / [\text{Å}]$	17,734(1)	16,1222(7)	14,807(2)	17,5920(7)
$c / [\text{Å}]$	18,6827(7)	17,3601(9)	19,367(4)	28,092(1)
$\alpha / [^\circ]$	114,465(2)	66,939(2)	105,471(6)	74,602(2)
$\beta / [^\circ]$	111,599(2)	73,054(2)	99,891(6)	89,645(2)
$\gamma / [^\circ]$	91,806(2)	84,761(2)	110,623(4)	66,296(2)
$V / [\text{Å}^3]$	4035,7(3)	3945,2(3)	3560(1)	7191,4(5)

Da sich die grundlegenden Abläufe der Synthesen nicht voneinander unterscheiden, ist es, unter der Annahme, dass durch die eingesetzten Tetracyanidoboratverbindungen keine Oxidationsmittel in das System eingebracht wurden, naheliegend, dass die zwei unterschiedlichen Oxidationszustände auf die verschiedenen Kationen zurückführbar sind. Erwartungsgemäß spiegeln sich diese voneinander abweichenden elektronischen Zustände auch eindeutig in den Bindungslängen der Verbindungen wider (siehe Tabelle 3.15). Während die durchschnittlichen Zr-Zr- / Zr-B-Abstände in **13** 3,3508 / 2,3686 und in **14** 3,3652 / 2,3782 Å betragen, fallen sie in **15** und **16** mit 3,3097 / 2,3414 bzw. 3,326 / 2,357 Å merklich kleiner aus. Zieht man erneut die bereits in Tabelle 3.2 aufgeführten Werte zum Vergleich heran, sind annähernd gute Übereinstimmungen in den durchschnittlichen Zr-Zr- und Zr-B-Abständen mit den 13 CBE-Clustern  $(\text{EMIm})_4[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{18}]^{[31]}$  (3,368 / 2,3815 Å) und  $[\text{PPh}_4]_6[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{18}][\text{ZrBr}_6]$  (3,367 / 2,381 Å) für die Verbindungen **13** (3,3508 / 2,3686 Å) und **14** (3,3652 / 2,3782 Å) sowie mit dem 14 CBE-Cluster  $[\text{Cs}_4\text{Br}][(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{16}]^{[29]}$  (3,308 / 2,34 Å) für die Verbindungen **15** (3,3097 / 2,3414 Å) und **16** (3,3326 / 2,357 Å) zu erkennen. Dementsprechend wird auch deutlich, dass die Cluster keine Kontraktion aufweisen, wie z.B. im Fall der Verbindungen  $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{GaCl}_4]_2$  (**6**) (13 CBE; 3,3209 / 2,347) und  $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BPh}_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (**1**) (14 CBE; 3,285 / 2,3242 Å) mit Acetonitrilmoleküliganden. Dies ist aus zwei Gründen interessant. Zum einen sind aufgrund des linearen Aufbaus der Pseudohalogenidoliganden, in Analogie zu den Acetonitrilmolekülen, keine

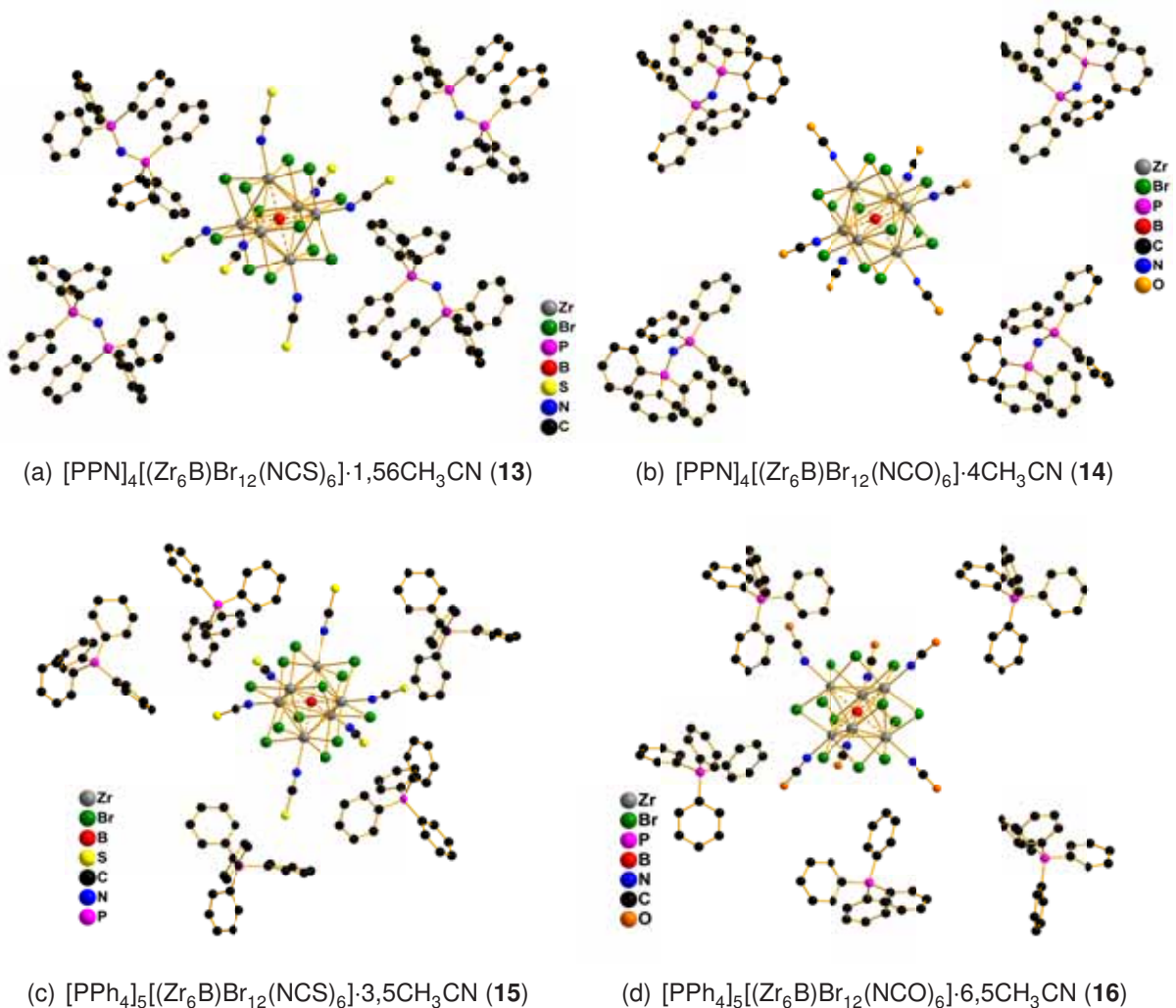
**Tabelle 3.15.:** Interatomare Abstände und Bindungswinkel in den Verbindungen **13-16**.

d und $\bar{d}$ in Å	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>
Zr-Zr	3,3375(3)-3,3575(3) 3,3508	3,3511(4)-3,3794(4) 3,3652	3,2941(8)-3,3271(6) 3,3097	3,3191(4)-3,3443(4) 3,3326
Zr-Br <sup>i</sup>	2,6653(3)-2,7037(3) 2,6876	2,6715(4)-2,7001(4) 2,6888	2,6743(7)-2,7095(6) 2,69524	2,7020(4)-2,7253(4) 2,7144
Zr-B	2,3617(3)-2,3722(2) 2,3686	2,3729(3)-2,3866(3) 2,3782	2,3271(5)-2,3487(5) 2,3414	2,353(3)-2,362(3) 2,357
Zr-NCS \	2,246(2)-2,277(2)	2,238(2)-2,246(2)	2,287(4)-2,310(3)	2,271(3)-2,304(3)
Zr-OCN	2,258	2,242	2,301	2,285
N-CS \	1,142(3)-1,162(3)	1,149(3)-1,157(4)	1,143(5)-1,156(4)	1,135(4)-1,160(4)
N-CO	1,150	1,152	1,152	1,149
NC-S \	1,622(3)-1,628(3)	1,200(4)-1,213(4)	1,609(2)-1,634(3)	1,198(4)-1,223(4)
NC-O	1,625	1,205	1,6245	1,213
Zr-Ebene	0,3014	0,2936	0,3320	0,3367
Ebene-NC	1,9537	1,9480	1,9606	1,9475
$\sphericalangle$ und $\bar{\sphericalangle}$ in °				
Zr-Zr-Zr	89,744(8)-90,256(8) 59,736(7)-60,332(7)	89,671(9)-90,329(9) 59,691(7)-60,528(7)	89,47(1)-90,53(1) 59,51(2)-60,50(1)	89,71(1)-90,21(1) 59,672(9)-60,357(9)
Zr-B-Zr	3· 180	3· 180	3· 180	179,6(2)-179,7(2) 179,6
Zr-N-C	155,6(2)-169,1(2) 160,6	170,7(2)-176,3(2) 173,3	154,1(2)-167,6(3) 163,0	148,8(3)-179,3(3) 167,7

sterischen Hinderungen wie bei den Pyridinmolekülen als Grund für das Ausbleiben der Bindungsverkürzungen heranzuziehen. Dies kann belegt werden durch Abstände der Stickstoffatome der Liganden zu der Ebene der vier nächsten inneren Bromidoliganden. Mit durchschnittlichen Werten von 1,9537 und 1,9480 Å für die beiden Cluster mit 13 CBE bzw. 1,9606 und 1,9475 Å für die beiden Cluster mit 14 CBE sind sie sogar noch kürzer als bei den Beispielen mit CH<sub>3</sub>CN-Liganden (siehe Tabelle 3.7), welche alle Werte >2 Å aufweisen. Zum anderen ist festzuhalten, dass neben der  $\sigma$ -Donor-Eigenschaft über die Stickstoffatome der Pseudohalogenidoliganden auch eine zusätzliche partielle  $\pi$ -Bindung theoretisch möglich ist, so wie sie bereits bei den Nitrilliganden diskutiert wurde. Allerdings scheint dieser Effekt bei diesen Beispielen lediglich in einem relativ geringen Maße Auswirkungen auf die Bindungslängen im Cluster zu haben. Der Grund dafür ist wahrscheinlich erneut in den sechs zusätzlichen negativen Ladungen der Pseudohalogenidoliganden auf den Expositionen zu sehen. Die damit einhergehende coulombsche Abstoßung wirkt einer

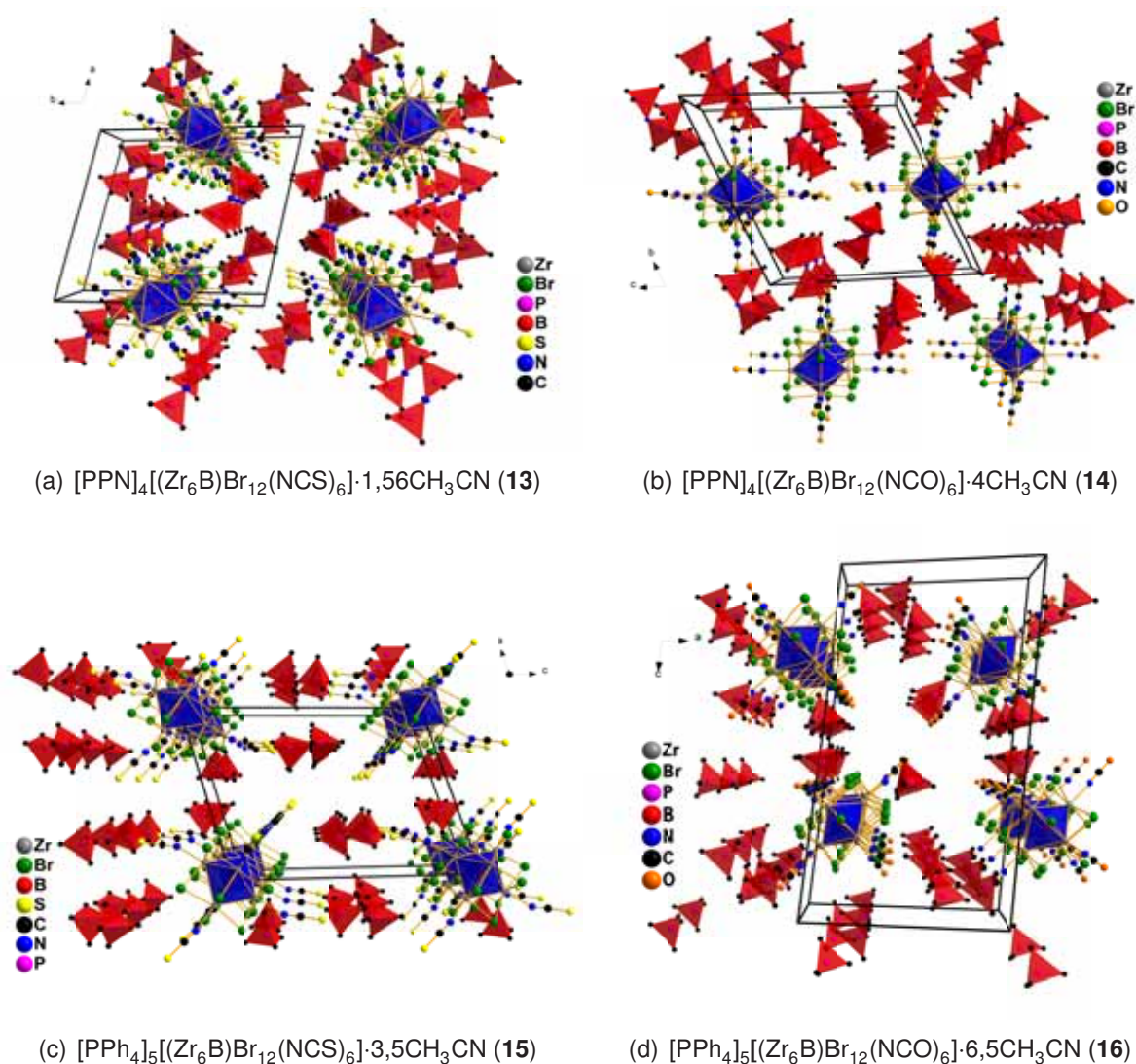
### 3. Ergebnisse und Diskussion

Kontraktion entgegen. Besonders interessant erscheint in diesem Zusammenhang, dass bei beiden auftretenden Oxidationsstufen der Titelverbindungen jeweils bei den Clustern mit den Isothiocyanatoliganden die kürzeren Zr-Zr- und Zr-B-Abstände festzustellen sind. Eine mögliche Erklärung dafür könnte die höhere Elektronegativität des Sauerstoffatoms im  $\text{OCN}^-$ -Liganden im Vergleich zu den Schwefelatomen der  $\text{SCN}^-$ -Liganden sein, die einen möglichen Elektronentransfer über eine zusätzliche  $\pi$ -Donation abschwächt. An Hand der hier diskutierten Verbindungen lässt sich somit die Theorie, dass die Gesamtladung des Clusters und der sterische Anspruch der äußeren Liganden die maßgeblichen Faktoren für das Auftreten einer Clusterkontraktion sind, unterstützen.



**Abbildung 3.18.:** Darstellung der Molekülstrukturen der  $\text{Zr}_6$ -Clusterverbindungen **13**, **14**, **15**, **16** mit Pseudohalogenidoliganden auf den Exopositionen (H-Atome sowie kokristallisierte Lösemittelmoleküle zur besseren Übersicht nicht dargestellt).

In Abbildung 3.19 sind die Packungsbilder der vier verschiedenen Titelverbindungen dargestellt. Man kann erkennen, dass in allen Fällen die Clustereinheiten separiert voneinander vorliegen. Diese Trennung wird durch die voluminösen Kationen realisiert, die sich in jeweils unterschiedlichen Anordnungen um die Clustereinheiten gruppieren. Begünstigend wirken sich dabei auch die auftretenden H···O- und H···S-Kontakte aus. Diese liegen im Bereich von 2,4 - 2,5 und 2,7 Å. Hingegen konnten keine H···Br-Kontakte mit entsprechend kurzen Abständen für eine effektive Wechselwirkung gefunden werden. Die Anordnung der Ionen im Fall der Verbindung **16** bewirkt das im Vergleich zu den anderen drei Substanzen



**Abbildung 3.19.:** Packungsbilder der Verbindungen **13**, **14**, **15**, **16**

(blaue Polyeder =  $\text{Zr}_6\text{B}$ -Einheiten, rote Polyeder =  $\text{PC}_4$  bzw.  $\text{C}_3\text{PN}$  Einheiten in den Gegenionen; kokristallisierte Lösemittelmoleküle zur besseren Übersicht nicht dargestellt).



### 3. Ergebnisse und Diskussion

wesentlich größere Zellvolumen von  $7191,4(5) \text{ \AA}^3$ . Wie aus den in Tabelle 3.14 dargestellten Zellparametern ersichtlich ist, weisen die Zellkonstanten  $a$  und  $b$  Werte gleicher Größenordnung auf. Dagegen weicht der Wert für  $c$  in Verbindung **16** mit  $28,092(1) \text{ \AA}$  um ca.  $10 \text{ \AA}$  deutlich von denen der anderen Titelverbindungen ab. In Abbildung 3.19d ist klar zu sehen, dass die alternierende Anordnung der Gegenionen zwischen den Clusterschichten entlang der  $c$ -Achse ein größeres Zellvolumen erfordert.

#### 3.1.8. Pseudohalogenide mit sterisch anspruchsvollen Kationen

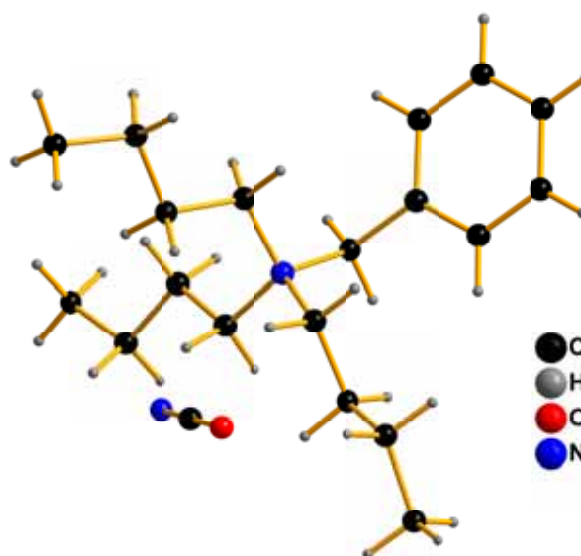
Während die im vorhergehenden Kapitel teilweise eingesetzten Tetracyanidoboratsalze als Quelle für voluminöse Kationen bereits sehr umfassend beschrieben wurden ( $Z[\text{B}(\text{CN})_4]$ ;  $Z = [\text{PPh}_4]$ ,  $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}]$ ,  $^n[\text{Bu}_3\text{BnN}]$ ,  $\text{Et}_3\text{S}$  und  $\text{PEtPh}_3$ )<sup>[63]</sup>, sind von entsprechenden Pseudohalogenidverbindungen ( $\text{SCN}^-$ ,  $\text{OCN}^-$ ) in der Literatur lediglich  $[\text{PPh}_4]\text{SCN}$ <sup>[95]</sup> und  $[\text{PPN}]\text{SCN}$ <sup>[67,96–98]</sup> publiziert. Ausgehend von  $[\text{Bu}_3\text{BnN}]\text{Cl}$ ,  $[\text{Ph}_3\text{BuN}]\text{Br}$ ,  $[\text{PBu}_4]\text{Br}$ ,  $[\text{Oct}_4\text{N}]\text{Br}$  und  $[\text{PPN}]\text{Cl}$  konnten durch Umsetzungen mit  $\text{KOCN}$  bzw.  $\text{KSCN}$  verschiedene Pseudohalogenidverbindungen synthetisiert und charakterisiert werden. Dabei wurden entweder die unterschiedlichen Löslichkeiten von Edukten und Produkten ausgenutzt oder ein Anionenaustausch mittels Ionenaustauschersäulen realisiert. Stellvertretend sollen die Verbindungen  $[\text{Bu}_3\text{BnN}]\text{OCN}$  (**17**),  $[\text{Bu}_3\text{BnN}]\text{SCN}$  (**18**) und  $[\text{PPh}_4]\text{OCN}$  (**19**) vorgestellt werden.

##### 3.1.8.1. Strukturen von $[\text{Bu}_3\text{BnN}]\text{OCN}$ (**17**) und $[\text{Bu}_3\text{BnN}]\text{SCN}$ (**18**)

Die für die Synthese der beiden Titelverbindungen eingesetzten Edukte lassen sich in dem für die Umsetzung notwendigen Maße gut in Wasser lösen. Bei der Reaktion von  $\text{KSCN}$  und  $[\text{Bu}_3\text{BnN}]\text{Cl}$  in Wasser wird die Verbindung **18** umgehend als schwerlöslicher, farbloser, kristalliner Niederschlag erhalten. Aufgrund des ähnlichen Löseverhaltens der Edukte  $\text{KOCN}$  und  $[\text{Bu}_3\text{BnN}]\text{Cl}$  sowie des Produkts  $[\text{Bu}_3\text{BnN}]\text{OCN}$  (**17**) war die Herstellung von **17** nur durch Einsatz einer Anionenaustauschersäule möglich. Von den Titelverbindungen konnten jeweils Einkristalle erhalten und die Struktur mittels der durchgeführten Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Beide Substanzen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) mit  $Z = 4$  Formeleinheiten je Elementarzelle. Die Zellparameter weisen jedoch deutlich voneinander abweichende Werte auf (siehe Tabelle 3.16). Als

**Tabelle 3.16.:** Kristallographische Daten von [Bu<sub>3</sub>BnN]OCN (**17**) und [Bu<sub>3</sub>BnN]SCN (**18**).

	<b>17</b>	<b>18</b>
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/c</i> (Nr.14)	<i>P2<sub>1</sub>/c</i> (Nr.14)
Kristallsystem, <i>Z</i>	monoklin, 4	monoklin, 4
<i>a</i> / [Å]	11,268(1)	8,9098(5)
<i>b</i> / [Å]	12,114(1)	15,7709(8)
<i>v</i> / [Å]	15,520(2)	16,4849(9)
<i>β</i> / [°]	111,211(2)	116,466(2)
<i>V</i> / [Å <sup>3</sup> ]	1974,9(4)	2073,6(2)

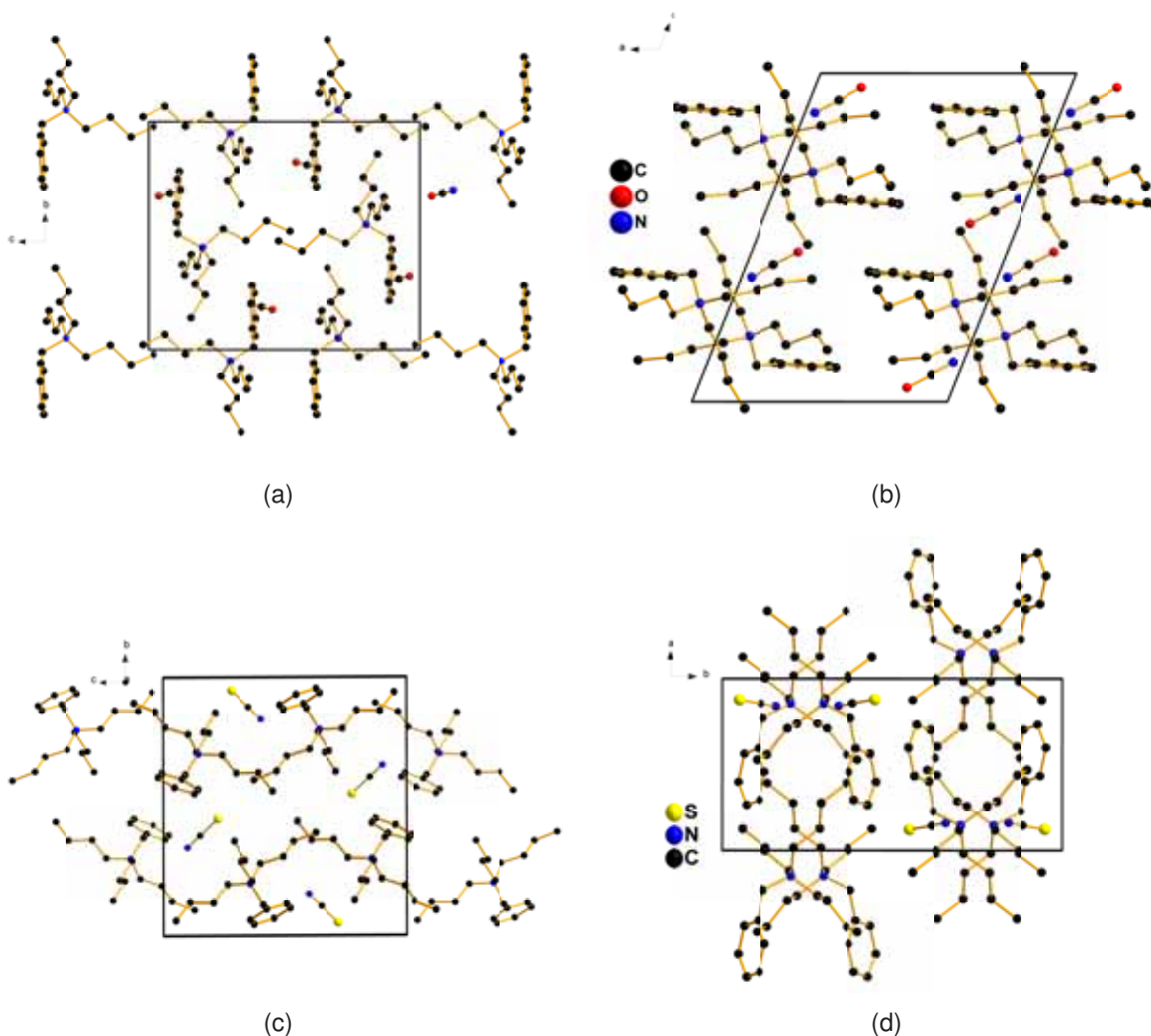
**Abbildung 3.20.:** Darstellung von Anionen und Kationen in Kristallen von [Bu<sub>3</sub>BnN]OCN.

Grund für die nicht identischen Zellparameter sind die unterschiedliche räumliche Anordnung und Orientierung der Anionen und Kationen in den beiden Titelverbindungen anzuführen. Sie sind vergleichend in Abbildung 3.21 dargestellt. Für die denkbare Möglichkeit, dass die beiden gefundenen Modifikationen der Titelverbindungen durch eine Phasenumwandlung in die jeweils andere überführbar sind, zeigen die DSC-Messungen keine Indizien. Für beide Verbindungen konnte lediglich ein Schmelzpunkt bei 97,9°C für **17** bzw. 110,4 °C für **18** ohne einen Hinweis auf Modifikationsänderungen bestimmt werden. Beide Verbindungen haben des Weiteren gemein, dass ab einer Temperatur von ca. 150°C die thermische Zersetzung zu beobachten ist, sodass nur relativ schmale Temperaturbereiche für den flüssigen Aggregatzustand zu verzeichnen sind. Die in Tabelle 3.17 aufgeführten ausgewählten Bindungslängen und -winkel liegen alle jeweils innerhalb des erwarteten Bereiches.

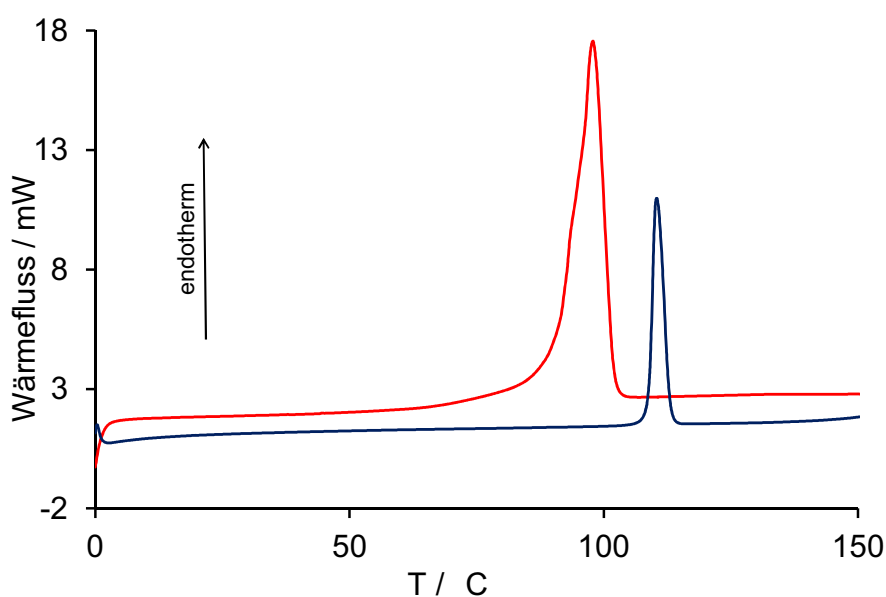
### 3. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 3.17.:** Interatomare Abstände und Bindungswinkel der Verbindungen  $[\text{Bu}_3\text{BnN}]\text{OCN}$  (**17**) und  $[\text{Bu}_3\text{BnN}]\text{SCN}$  (**18**).

$\bar{d}$ in Å	<b>17</b>	<b>18</b>	$\sphericalangle / ^\circ$	<b>17</b>	<b>18</b>
C-C <sub>(Ring)</sub>	1,390	1,391	C-N-C	109,5	109,5
C-C	1,520	1,520	N-C-O/S	179,3	179,2
N-C <sub>(Anion)</sub>	1,177	1,163			
N-C <sub>(Kation)</sub>	1,524	1,528			
C-O\ S	1,214	1,649			



**Abbildung 3.21.:** Packungsbilder (H-Atome sind nicht dargestellt) von Anionen und Kationen in Kristallen der Verbindung  $[\text{Bu}_3\text{BnN}]\text{OCN}$  (**17**) (a+b) und  $[\text{Bu}_3\text{BnN}]\text{SCN}$  (**18**) (c+d) .

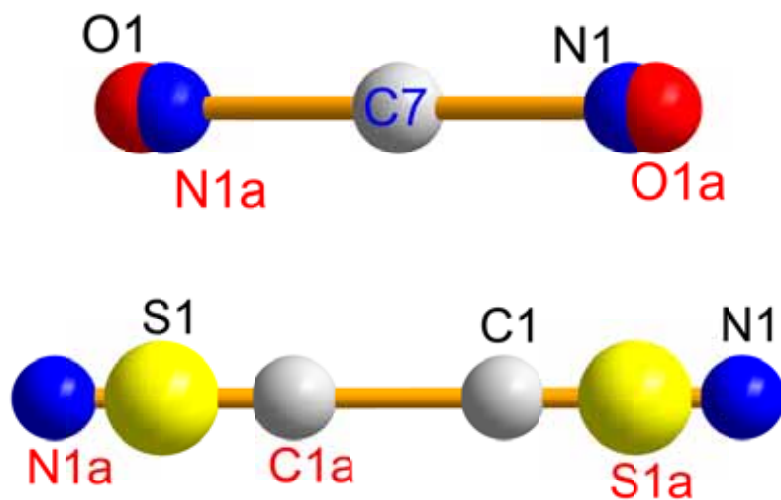


**Abbildung 3.22.:** Darstellung der DSC-Kurven für die Verbindungen  $[\text{Bu}_3\text{BnN}]\text{OCN}$  (rot) und  $[\text{Bu}_3\text{BnN}]\text{SCN}$  (blau).

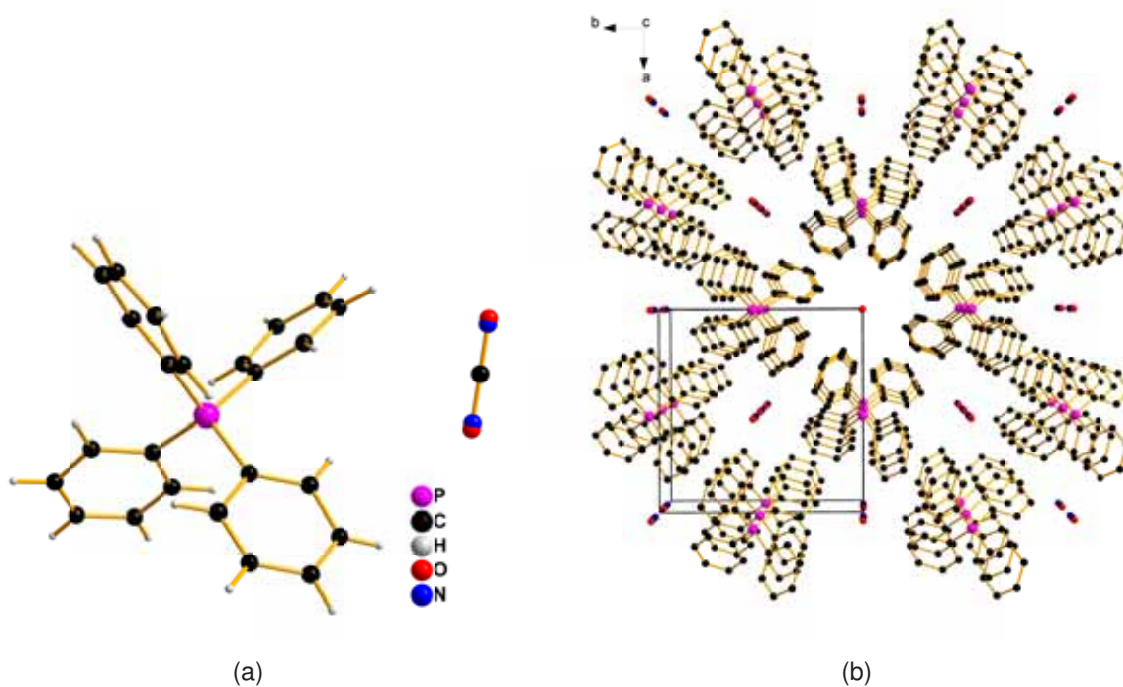
### 3.1.8.2. Struktur von $[\text{PPh}_4]\text{OCN}$ (**19**)

Die Titelverbindung, welche für die Synthese von  $[\text{PPh}_4]_5[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{12}(\text{NCO})_6] \cdot 6,5\text{CH}_3\text{CN}$  (**16**) eingesetzt wird, kann aus einer Reaktion von  $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$  und  $\text{KOCN}$  in Aceton erhalten werden. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurde aus einer Lösung von **19** in Acetonitril durch langsames Verdampfen des Lösemittels erhalten. Das farblose Produkt kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $\bar{I}4$  (Nr. 82) mit  $Z = 2$  Formeleinheiten je Elementarzelle. Die Zellkonstanten betragen  $a = 11,688(2)$  und  $c = 7,163(2)$  Å bei einem Zellvolumen von  $V = 978,45(4)$  Å<sup>3</sup>. Diese Parameter zeigen beim Vergleich sehr ähnliche Werte mit denen der literaturbekannten Verbindung  $[\text{PPh}_4]\text{SCN}$ .<sup>[95]</sup> Mit  $a = 11,829(3)$  und  $c = 7,330(2)$  Å sowie  $V = 1025,5(4)$  Å<sup>3</sup> weist die ebenfalls tetragonale Zelle nur kleine Unterschiede auf. Diese können auf zwei Faktoren zurückgeführt werden. In beiden Verbindungen ist eine Fehlordnung der Pseudohalogenidanionen festzustellen. Sofern im Fall des  $\text{OCN}^-$ -Ion eine bevorzugte Orientierung des Anions vorliegt, ist diese aufgrund der kristallographische Ähnlichkeit zwischen O- und N-Atomen an Hand der Ergebnisse der Einkristallmessung nicht detektierbar. Durch die Tatsache, dass das C-Atom auf der speziellen Lage  $0; 0; 0,5$  angeordnet ist, ergibt sich für das Anion in beide Orientierungen eine identische Besetzung (siehe Abbildung 3.23 oben). Im Gegensatz dazu findet sich diese

### 3. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 3.23.:** Darstellung der Fehlordnungen der Pseudohalogenidanionen in Kristallen von  $[\text{PPh}_4]\text{OCN}$  (**19**) und  $[\text{PPh}_4]\text{SCN}$ <sup>[95]</sup>.



**Abbildung 3.24.:** Darstellung a) der Molekülstruktur von Anionen und Kationen und b) des Packungsbildes (Wasserstoffatome nicht dargestellt) in Kristallen der Verbindung  $[\text{PPh}_4]\text{OCN}$  (**19**).

spezielle Lage im Thiocyanatanion auf der Bindung zwischen dem S- und dem C-Atom (siehe Abbildung 3.23 unten). Nach Anwendung der Symmetrieeoperationen auf die asymmetrischen Einheiten der beiden Verbindung resultiert für die beiden Orientierungen des  $\text{SCN}^-$ -Anions daher eine größere Ausdehnung in *c*-Richtung als bei dem Cyanatanion. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Intensitäten der  $\text{N} \cdots \text{H}$ - und  $\text{S}$  bzw.  $\text{O} \cdots \text{H}$ -Kontakte im Thiocyanatsalz merklich schwächer sind, sodass die größere Ausdehnung der Zelle leicht verständlich ist. Auch bei dieser Verbindung zeigen die gefundenen Bindungslängen und -winkel keine Auffälligkeiten und liegen innerhalb der erwarteten Bereiche.

**Tabelle 3.18.:** Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung **19**.

Atome	d und $\bar{d}$ in Å	Atome	$\sphericalangle$ und $\bar{\sphericalangle}$ / °
P-C	1,793(2)	C-P-C	107,1(1)-110,66(6)
C-C	1,370(4)-1,399(3)		109,5
	1,384	O(N)-C-N(O)	180,0
C-N	1,10(2)		
C-O	1,23(1)		

### 3.1.9. Strukturen von $[\text{PPh}_4]_2[\text{ZrCl}_6] \cdot [\text{PPh}_4]_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{18}]$ (**20**) und $[\text{PPh}_4]_2[\text{ZrBr}_6] \cdot [\text{PPh}_4]_4[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{18}]$ (**21**)

Die beiden hier beschriebenen Titelverbindungen stellen Doppelsalze dar, bei denen, wie bei den Verbindungen des Kapitels 3.1.4, neben den reduzierten Zirkoniumatomen der  $\text{Zr}_6$ -Cluster (d.h.  $0 \leq \text{Oxidationszahl des Zr-Atom} \leq +4$ ) parallel auch Zirkoniumatome in der Oxidationsstufe +4 vorliegen. Während Verbindung **21** bisher in der Literatur noch nicht beschrieben worden ist, ist Verbindung **20** bereits bekannt.<sup>[31]</sup> Sie soll an dieser Stelle dennoch mit aufgeführt werden, weil die Synthesen einen interessanten Unterschied aufweisen. H. Rohm geht von  $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{15}]$ <sup>[85]</sup> aus, welches mit  $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$  vermischt und in Acetonitril gelöst wird. Im Falle von **20** hingegen wurde zu einer Lösung von  $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{15}]$ <sup>[85]</sup> in Acetonitril lediglich  $[\text{PPh}_4]\text{OCN}$  hinzugegeben. Ziel war es in Analogie zu den bereits beschriebenen Zirkoniumclustern mit einem Boratom als Interstitial, einen Austausch der äußeren Halogenidoliganden gegen Cyanationen zu bewirken. Offensichtlich ist jedoch die Konzentration an freien Chloridionen groß genug bzw. das Löslichkeitsprodukt der angestrebten Verbindung mit 6 Pseudohalogenidoliganden nicht klein genug, sodass die Bildung des

### 3. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 3.19.:** Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindungen **20** und **21**.

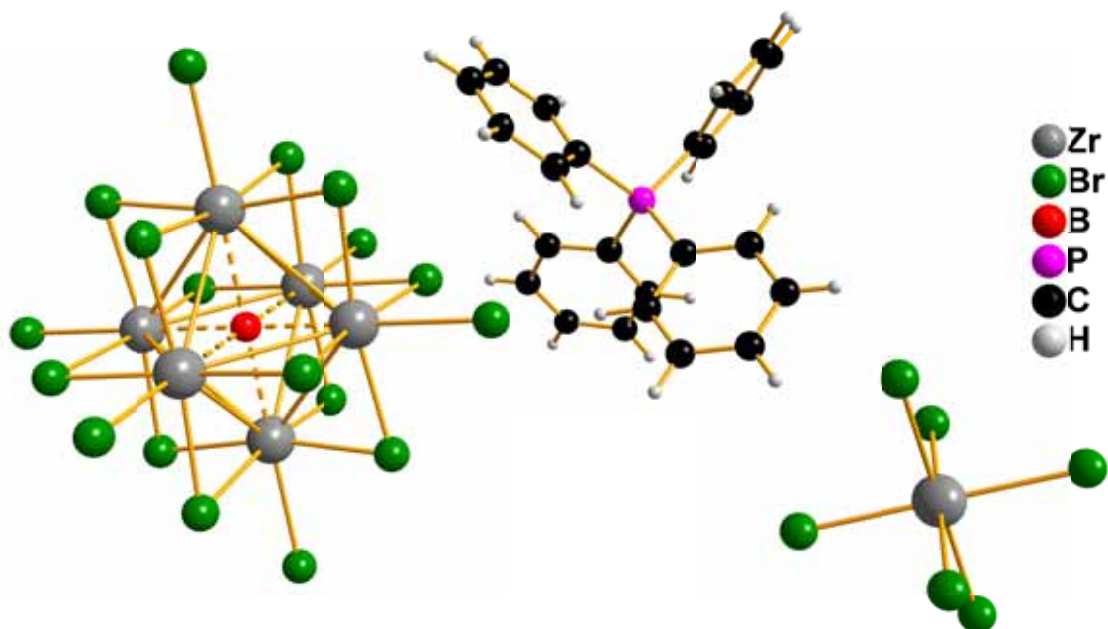
d und $\bar{d}$ in Å	<b>20</b>	<b>21</b>
Zr-Zr	3,2391(6)-3,2552(7) 3,2472	3,3469(9)-3,3874(8) 3,3672
Zr-Cl <sup>i</sup> \Br <sup>i</sup>	2,532(1)-2,546(1) 2,537	2,6740(7)-2,6938(7) 2,6818
Zr-Cl <sup>a</sup> \Br <sup>a</sup>	2,639(1)	2,7981(7)
Zr-Cl\Br <sub>([ZrX<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>)</sub>	6·2,469(1)	6·2,6017(6)
C-C	1,353(7)- 1,395(6) 1,379	1,338(8)-1,421(7) 1,382
Zr-C\B	2,2960(4)-2,2962(4) 2,2961	2,3809(5)-2,3811(5) 2,3810
C-P	1,786(4)- 1,793(4) 1,790	1,781(6)-1,808(5) 1,794
$\sphericalangle$ und $\bar{\sphericalangle}$ in °		
Zr-Zr-Zr	2· 90,0 59,834(8)-60,33(2)	2· 90,0 59,60(1)-60,80(2)
Zr-C\B-Zr	3· 180,0 89,71(1)-90,29(1)	3· 180,0 89,31(2)-90,69(2)
C-P-C	106,4(2)-111,1(2) 109,5	106,9(2)-111,1(2) 109,5

**Tabelle 3.20.:** Zellparameter der Verbindungen [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>]·[PPh<sub>4</sub>]<sub>4</sub>[(Zr<sub>6</sub>C)Cl<sub>18</sub>] (**20**) und [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[ZrBr<sub>6</sub>]·[PPh<sub>4</sub>]<sub>4</sub>[(Zr<sub>6</sub>B)Br<sub>18</sub>] (**21**).

	<b>20</b>	<b>21</b>
Raumgruppe	$R\bar{3}$ (Nr.148)	$R\bar{3}$ (Nr.148)
Kristallsystem, Z	trigonal, 3	trigonal, 3
a / [Å]	21,8891(8)	22,0676(4)
c / [Å]	26,436(1)	26,722(1)
V / [Å <sup>3</sup> ]	10969,2(8)	11269,5(6)

Doppelsalzes begünstigt ist. **21** hingegen konnte wiederum durch die Umsetzung einer Lösung von [K<sub>4</sub>Br]<sub>2</sub>[(Zr<sub>6</sub>B)Br<sub>18</sub>]<sup>[29]</sup> in Acetonitril mit [PPh<sub>4</sub>]<sub>4</sub>Br erhalten werden. Beide Titelverbindungen kristallisieren in der trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}$  (Nr.148) mit Z = 4 Formeleinheiten je Elementarzelle. Die Zellparameter für beide Titelverbindungen sind in Tabelle 3.20 zusammengefasst. Sie zeigen erwartungsgemäß nur geringe Unterschiede, die durch die un-

terschiedlichen Radien der Halogenidoliganden bzw. die verschiedenen Interstitials bedingt sind und weisen gute Übereinstimmungen mit den Werten für die literaturbekannte Verbindung  $[\text{PPh}_4]_2[\text{ZrCl}_6] \cdot [\text{PPh}_4]_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{18}]$  ( $a = 21,9389(3)$ ,  $c = 26,4816(8)$  Å,  $V = 11038,4(4)$  Å<sup>3</sup>) auf.<sup>[31]</sup> Während im Fall von **20** sowohl das Edukt als auch das Produkt als Cluster mit 14 CBE vorliegen ist bei **21** ausgehend von  $[\text{K}_4\text{Br}]_2[(\text{Zr}_6\text{B})_{18}]$  eine zweifache Oxidation (15 CBE  $\rightarrow$  13 CBE) hin zum  $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{18}]^{4-}$ -Clusteranion zu beobachten. Die Oxidation des Clusters spiegelt sich ebenfalls deutlich beim Vergleich der resultierenden Bindungslängen mit den Werten der Ausgangsverbindung wider (siehe Tabelle 3.2). Die durchschnittlichen

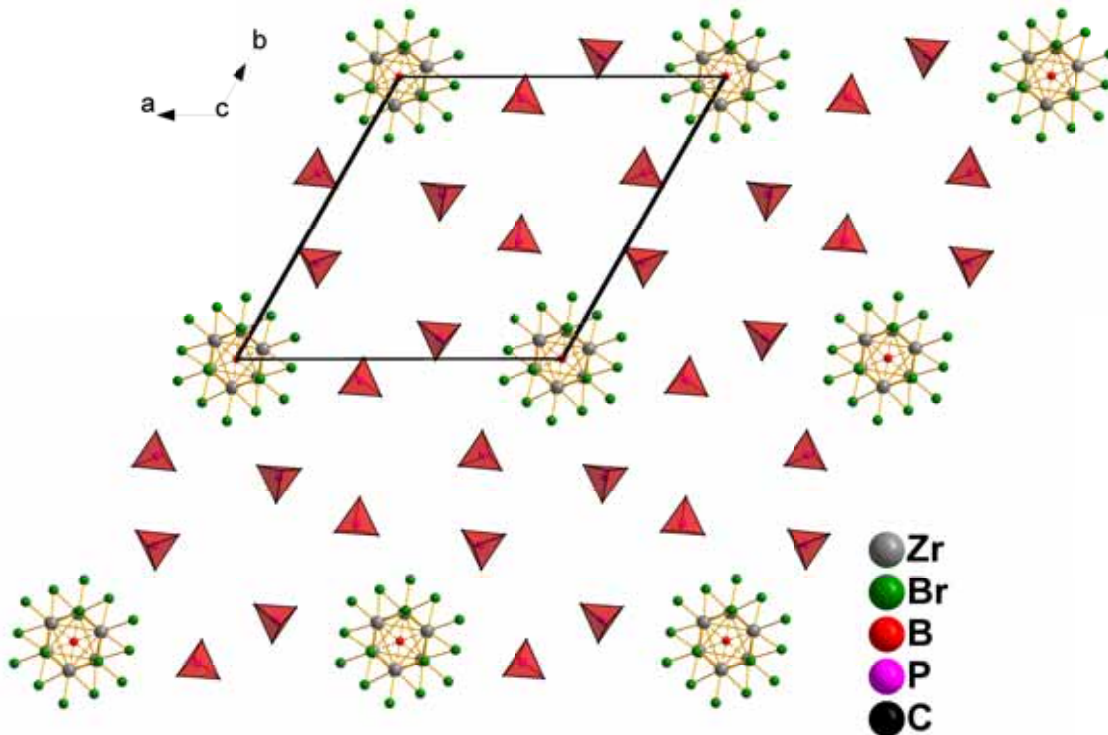


**Abbildung 3.25.:** Darstellung der Molekülstruktur von Anionen und Kationen in Kristallen der Verbindung **21** (Zur besseren Übersicht ist nur eines der sechs  $[\text{PPh}_4]$ -Gegenionen abgebildet).

Zr-Zr- (3,290  $\rightarrow$  3,367 Å) bzw. Zr-B-Abstände (2,326  $\rightarrow$  2,381 Å) erfahren im Zuge der Oxidation eine Aufweitung, während für die durchschnittlichen Zr-Br<sup>a</sup>- (2,840  $\rightarrow$  2,798 Å) bzw. Zr-Br<sup>i</sup>-Bindungen (2,717  $\rightarrow$  2,682 Å) verkürzte Werte gefunden werden.<sup>[29]</sup> Die interatomaren Abstände in **20** zeigen gute Übereinstimmungen mit Werten aus der Literatur (z.B.  $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{15}]$ <sup>[85]</sup>,  $[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{14}]$ <sup>[24]</sup> und  $[\text{PPh}_4]_2[\text{ZrCl}_6] \cdot [\text{PPh}_4]_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{18}]$ <sup>[31]</sup>). Wie bereits von



### 3. Ergebnisse und Diskussion



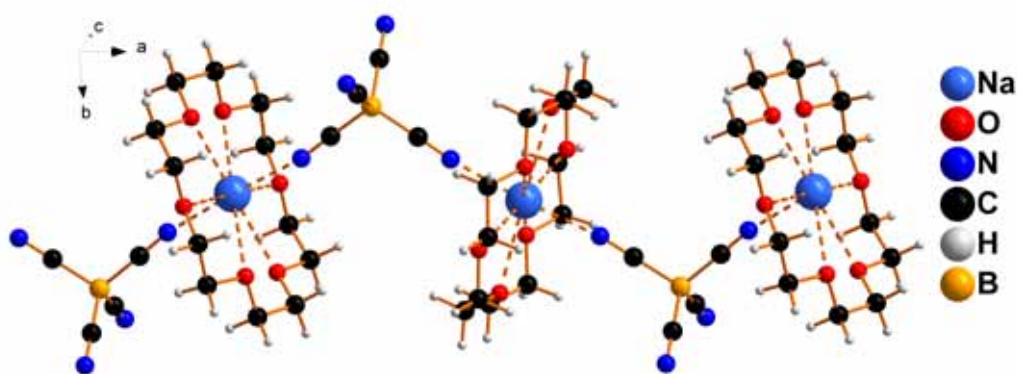
**Abbildung 3.26.:** Darstellung einer Ebene aus  $Zr_6$ -Clusteranionen und  $[PPh_4]^+$ -Kationen (als rote Tetraeder abgebildet) in Kristallen von  $[PPh_4]_2[ZrBr_6] \cdot [PPh_4]_4[(Zr_6B)Br_{18}]$  (Blickrichtung entlang der  $c$ -Achse).

H. Rohm für **20** beschrieben, findet sich auch für die Titelverbindung **21** eine Schichtstruktur mit einer ABC- Stapelung entlang der kristallographischen  $c$ -Achse.<sup>[31]</sup> Es ist ebenfalls die abwechselnde Abfolge von Schichten aus  $[PPh_4]^+$  und  $[(Zr_6Z)X_{18}]^{4-}$  ( $X = Cl, Br; Z = C, B$ ) und den dazwischen befindlichen  $[ZrX_6]^{2-}$ -Anionen zu beobachten. Ein Ausschnitt einer Ebene von Clusteranionen und den kationischen Gegenionen ist für Verbindung **21** exemplarisch in Abbildung 3.26 dargestellt. Man erkennt die ebenfalls von Rohm beschriebene Umgebung der  $Zr_6$ -Clusteranionen in der  $ab$ -Ebene, welche aus 6 Tetraphenylphosphoniumkationen besteht.

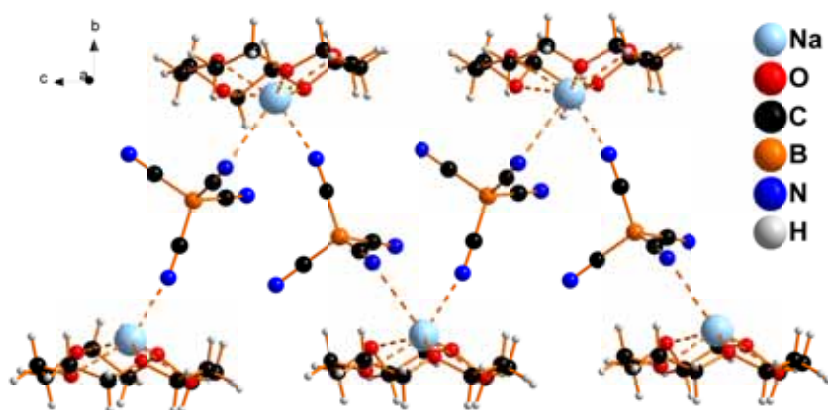
## 3.2. Tetracyanidoboratverbindungen

### 3.2.1. Strukturen von $[\text{Na}(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})][\text{B}(\text{CN})_4]$ (22), $[\text{Na}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})][\text{B}(\text{CN})_4]$ (23) und $[\text{Na}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{20}\text{O}_6\text{H}_{24})]_2[\text{B}(\text{CN})_4]$ (24)

Die Titelverbindungen können durch Zugabe einer wässrigen Lösung von [18]-Krone-6 bzw. [15]-Krone-5 sowie einer Lösung von Dibenzo-[18]-Krone-6 in Aceton zu einer wässrigen bzw. Aceton-Lösung von  $\text{Na}[\text{B}(\text{CN})_4]$ <sup>[55]</sup> erhalten werden. In allen Reaktionen fällt das Produkt in nahezu quantitativer Ausbeute an.



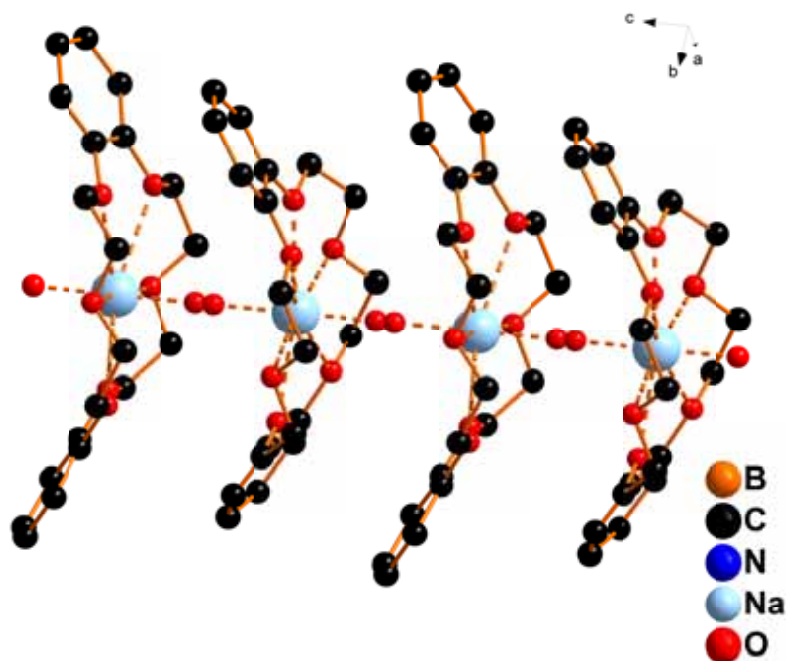
**Abbildung 3.27.:** Darstellung der kettenförmig angeordneten Anionen und komplexierten Alkalikationen in  $[\text{Na}(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})][\text{B}(\text{CN})_4]$  (22).



**Abbildung 3.28.:** Darstellung der Anordnung von Anionen und komplexierten Alkalikationen in  $[\text{Na}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})][\text{B}(\text{CN})_4]$  (23).

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Verbindung **22** kristallisiert dabei in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pca2_1$  (Nr. 29) mit  $Z = 4$  Formeleinheiten je Elementarzelle. Bei einem Zellvolumen von  $V = 2265,9(2) \text{ \AA}^3$  betragen die Zellparameter  $a = 17,2503(7)$ ,  $b = 9,1320(4)$  und  $c = 14,3842(6) \text{ \AA}$ . Verbindung **23** kristallisiert in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14). Das Zellvolumen beträgt  $V = 1843,99(9) \text{ \AA}^3$  bei Zellparametern von  $a = 12,8859(3)$ ,  $b = 14,2646(4)$ ,  $c = 10,0379(3) \text{ \AA}$  und  $\beta = 91,975(1)^\circ$ . Es befinden sich ebenfalls  $Z = 4$  Formeleinheiten in der Elementarzelle.  $[\text{Na}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{20}\text{O}_6\text{H}_{24})]_2[\text{B}(\text{CN})_4]$  (**24**) ordnet sich zu der tetragonalen Raumgruppe  $P\bar{4}2_1c$  (Nr. 114) mit  $a = 16,352(1)$ ,  $c = 8,5193(8) \text{ \AA}$  an. Bei einem Zellvolumen von  $V = 2278,0(3) \text{ \AA}^3$  finden sich  $Z = 2$  Formeleinheiten je Elementarzelle. In den Titelver-



**Abbildung 3.29.:** Darstellung der kettenförmigen Anordnung der komplexierten Alkalikationen in  $[\text{Na}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{20}\text{O}_6\text{H}_{24})]_2[\text{B}(\text{CN})_4]$  (**24**) (H-Atome nicht dargestellt).

bindungen liegen Tetracyanidoboratanionen und Natriumkationen im Verhältnis 1:1 vor. Die Kationen sind dabei jeweils von einem Kronenethermolekül ([18]-Krone-6 bzw. [15]-Krone-5) komplexiert, wobei in Verbindung **24** doppelt soviele Ethermoleküle wie Natriumionen vorhanden sind, sodass die Gesamtheit der Kronenethermoleküle statistisch zu 50 % leer vorliegt. In Abbildung 3.27 und 3.29 ist zu erkennen, dass das Kation direkt im Zentrum des cyclischen Ethermoleküls positioniert ist, während in Verbindung **23** die Natriumkationen mit  $0,841 \text{ \AA}$  (siehe Abbildung 3.28) merklich aus der Ebene der Sauerstoffatome des [15]-Krone-5-Ethermoleküls hervorstreten. Das entspricht dahingehend nicht den Erwartungen,

dass der Innendurchmesser des [15]-Krone-5-Ethermoleküls einen nahezu ideale Wert in Bezug auf die Größe des Natriumkations aufweist, sodass sterische Hinderungen als Grund für die nicht zentrierte Lage des Kations auszuschließen sind.

**Tabelle 3.21.:** Interatomare Abstände und Bindungswinkel in **22**, **23** und **24**.

d und $\bar{d}$ in Å	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>
C-C	1,460(3)-1,489(3) 1,478	1,487(2)-1,502(5) 1,495	1,370(3)-1,489(2) 1,412
C-N	1,129(2)-1,141(2) 1,135	1,136(2)-1,142(2) 1,140	1,144(2)
C-O	1,405(2)-1,426(2) 1,416	1,389(3)-1,558(4) 1,446	1,371(2)-1,437(2) 1,413
C-B	1,583(3)-1,592(3) 1,588	1,591(2)-1,600(2) 1,595	1,588(2)
Na-N / Na-OH <sub>2</sub>	2,414(1)-2,419(1) 2,417	2,455(1)-3,134(1) 2,795	2,324(7)-2,356(6) 2,345
Na-O <sub>Kronenether</sub>	2,692(2)-2,824(2) 2,762	2,393(1)-2,463(1) 2,440	2,570(1)-2,823(1) 2,715
$\sphericalangle$ und $\bar{\sphericalangle}$ / °			
C-B-C	108,1(1)-111,0(2) 109,5	107,2(1)-110,5(1) 109,5	108,9(1)-109,75(7) 109,5
O-Na-O*	177,33(5)-178,31(5) 177,81		165,51(7)-173,48(8) 169,48
N-Na-N / Na-O-Na	175,79(7)	69,2(1)	180
C-N-Na	170,0(2)-171,0(1) 170,5	101,1(1)-165,1(2) 133,1	-

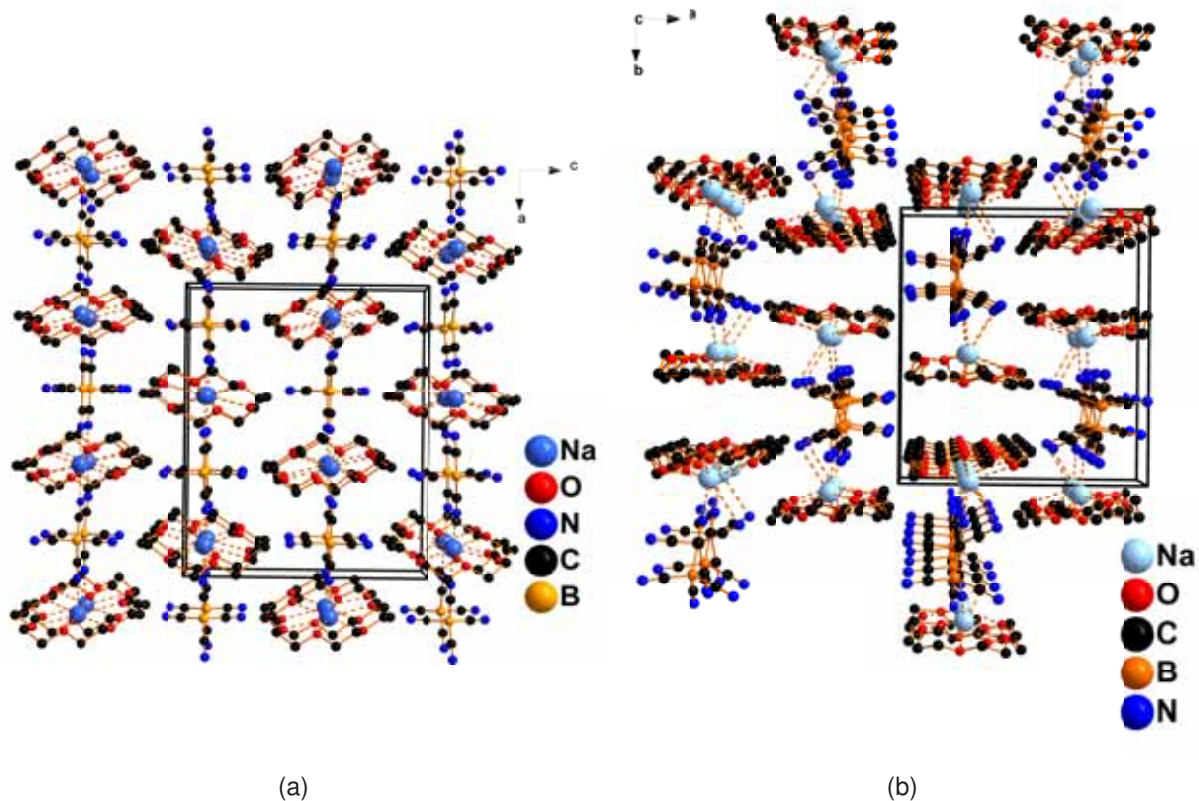
\* Werte beziehen sich nur auf direkt gegenüberliegende O-Atome in den [18]-Krone-6 Ethermolekülen zur Veranschaulichung der zentrierten Lage des Kations im cyclischen Ether

Vielmehr scheinen sowohl die in Verbindung **22** als auch **23** auftretenden Koordinationen von den Cyanidgruppen zweier unterschiedlicher Tetracyanidoboratanionen zu den Kationen die Positionen der Natriumkationen zu beeinflussen. Während in Verbindung **22** Na<sup>+</sup> ··· N-Kontakte auf beiden Seiten der Kronenetherringe gefunden werden, sind diese in Verbindung **23** auf nur einer Seite der Kronenetherringe ausgebildet. Daraus resultieren die zwei unterschiedlichen Anordnungen der Moleküle in Form einer nahezu geradlinigen Kette und einer Zick-Zack-Kette (siehe Abbildung 3.27 und 3.28).

In der Verbindung [Na<sub>0,5</sub>(H<sub>2</sub>O)(C<sub>20</sub>O<sub>6</sub>H<sub>24</sub>)<sub>2</sub>][B(CN)<sub>4</sub>] (**24**) hingegen lassen sich zwischen den

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Kationen und den Tetracyanidoboratanionen keine Kontakte verzeichnen. Dennoch, begünstigt durch die wannenähnliche Konformation der Ethermoleküle, ordnen sich die Natriumkationen mit den sie umgebenden Kronenethermolekülen, wie in Abbildung 3.29 dargestellt, zu einer linearen Kette an. Die benachbarten Ringe sind dabei um einen Winkel von ca.  $35^\circ$  gegeneinander verdreht. Die Koordinationsumgebung der Natriumionen wird durch Wassermoleküle vervollständigt (IR:  $3620,6$  und  $3545,8\text{ cm}^{-1}$ ). Insgesamt finden sich jeweils zwei Wassermoleküle pro Natriumkation, die je auf einer Seite des Kronenethermoleküls angeordnet sind. Die genaue Lage der Wassermoleküle zwischen den cyclischen Ethermolekülen hängt dabei davon ab, welcher der benachbarten Kronenetherringe besetzt bzw. frei vorliegt. Folglich werden deswegen im Strukturmodell zwei halbbesetzte Atompositionen für die entsprechenden Sauerstoffatome beschrieben (siehe Abbildung 3.29). Die Zuordnung der Wassermoleküle zu den richtigen Atomkoordinaten lässt sich gut an

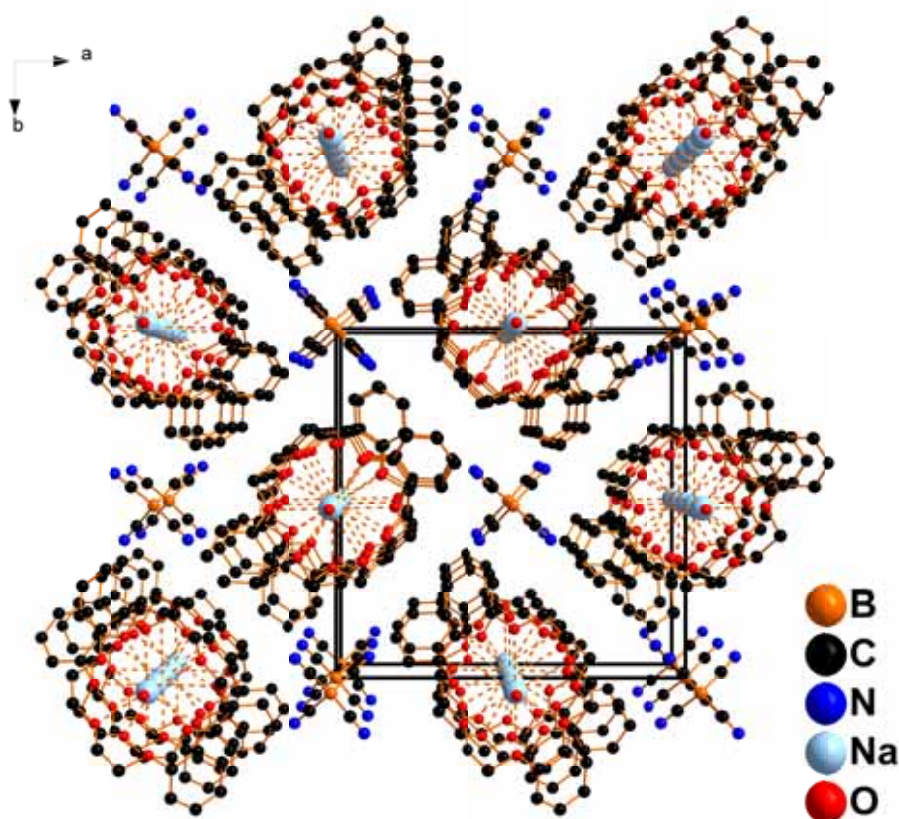


**Abbildung 3.30.:** Darstellung der Ionenpackungen in Kristallen von a) **22** und b) **23** (H-Atome nicht dargestellt).

Hand der Na-OH<sub>2</sub> Abstände bewerkstelligen. Während in den vergleichbaren Verbindungen [Na<sub>0,5</sub>(C<sub>20</sub>O<sub>6</sub>H<sub>24</sub>)H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>I<sub>3</sub><sup>[53]</sup> und [Na(C<sub>12</sub>O<sub>6</sub>H<sub>24</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>I<sub>3</sub><sup>[99]</sup> die kürzesten Na-OH<sub>2</sub> Abstände mit 2,3 Å angegeben werden, betragen diese in **24** scheinbar lediglich 1,9 Å. Im Gegensatz

dazu erweisen sich die etwas längeren Distanzen zu dem jeweiligen anderen Nachbarnatriumion mit 2,3238(2) bzw. 2,3562(2) Å als wesentlich realistischer.

Die beiden Na-N-Abstände in **22** mit 2,414(1) und 2,419(1) Å weisen nahezu identische Werte auf, wohingegen in Verbindung **23** strukturebedingt ein Unterschied von 0,68 Å (Na-N: 2,455(1) und 3,134(1) Å) zwischen den beiden Kontakten zu verzeichnen ist. Weitere Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 3.21 zusammengefasst. Trotz des unterschiedlichen Koordinationsverhaltens variieren die einzelnen C-N-Abstände der CN-Gruppierungen nur in engen Grenzen (**22**: koordin. 1,134(2), 1,129(2); frei 1,141(2), 1,135(2); **23**: koordin. 1,142(2), 1,140(2); frei 1,136(2), 1,142(2) Å). Obwohl in beiden Verbindungen für die einzel-



**Abbildung 3.31.:** Darstellung des Packungsbildes der Ionen in Kristallen von **24** entlang der *c*-Achse (H-Atome nicht dargestellt).

nen C-B-C-Winkel leichte Abweichungen vom idealen Tetraederwert zu beobachten sind, zeigt das IR-Spektrum keine Schwingungen für die C-N-Bindungen. Hingegen sind in den entsprechenden Ramanspektren beider Verbindungen starke, aufgespaltete Signale für die C-N-Schwingungen (**22**: 2223 und 2237 **23**: 2222 und 2241  $\text{cm}^{-1}$ ) zu verzeichnen. Abbildung 3.30 zeigt die räumliche Anordnung der sich in eine Raumrichtung (**22**: entlang der *b*-Achse, **23**: entlang der *c*-Achse) erstreckenden Stränge aus Anionen und komplexierten Kationen

### 3. Ergebnisse und Diskussion

der beiden ersten Tetracyanidoboratverbindungen. In beiden Titelverbindungen findet sich eine ähnlich versetzte Anordnung der Ketten (entlang der *c*- bzw. *a*-Achse) in einer AB-Schichtfolge, während sie in Richtung der dritten Dimension deckungsgleich sind. Wie in Abbildung 3.30 ersichtlich, ist dadurch eine Annäherung der Protonen in den Kronenethermolekülen und der N-Atome des Anions möglich. Zwar lassen sich keine hervorstechend kurzen H...N-Abstände finden, jedoch erscheinen die daraus resultierenden schwachen Wechselwirkungen mit einer plausible Erklärung für die Anordnung zu sein. Abbildung 3.31 zeigt das Packungsbild für Verbindung **24** entlang der kristallographischen *c*-Achse. Neben der bereits erwähnten Verdrehung der Kronenethermoleküle gegeneinander, erkennt man ebenfalls gut die Ausrichtung der einzelnen kationischen Stränge zueinander, bei der die Benzolringe eine voneinander abgewandte Orientierung einnehmen. Die separaten Tetracyanidoboratanionen ordnen sich in den durch je vier Kationenstränge gebildeten Kanälen an.

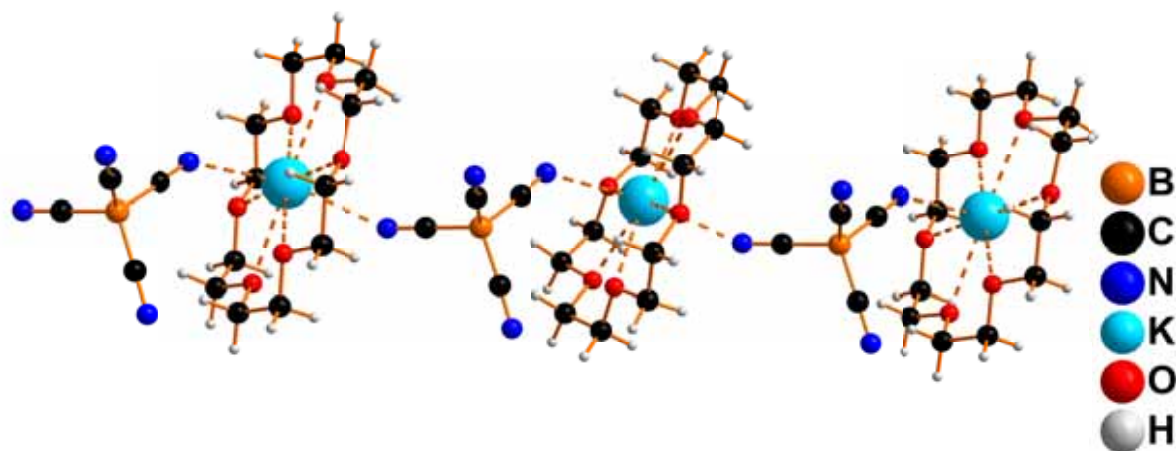
#### 3.2.2. Strukturen von $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})][\text{B}(\text{CN})_4]$ (**25**) (**26**), $[\text{K}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})][\text{B}(\text{CN})_4]$ (**27**), $[\text{K}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ (**28**) und $[\text{K}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{20}\text{O}_6\text{H}_{24})]_2[\text{B}(\text{CN})_4]$ (**29**)

Die große Strukturvielfalt, die sich aus der Kombination der Tetracyanidoborationen mit diversen Kronenetherkomplekkationen ergibt, spiegelt sich in besonderem Maße bei den Kaliumverbindungen wider.

**Tabelle 3.22.:** Zellparameter der Kalium-Kronenether-Tetracyanidoboratverbindungen.

	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>29</b>
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$Pnma$ (Nr. 62)	$Pnma$ (Nr. 62)	$P\bar{4}2_1c$ (Nr. 114)
<i>a</i> / [Å]	18,9283(6)	11,4845(7)	9,4655(3)	11,3472(3)	16,370(3)
<i>b</i> / [Å]	16,3830(6)	12,7812(8)	12,5562(4)	20,9456(5)	16,370(3)
<i>c</i> / [Å]	15,1885(5)	16,655(1)	15,6591(5)	13,4683(4)	8,702(3)
$\alpha$ / [°]	90	101,966(3)	90	90	90
$\beta$ / [°]	100,612(2)	100,048(2)	90	90	90
$\gamma$ / [°]	90	103,024(2)	90	90	90
<i>V</i> / [Å <sup>3</sup> ]	4629,4(3)	2266,5(2)	1861,1(1)	3201,1(2)	2332(1)
<i>Z</i>	8	4	4	4	2

Ausgehend von  $K[B(CN)_4]$ <sup>[58]</sup> konnten fünf neue Verbindungen mit verschiedenen Strukturen entdeckt werden. Zur besseren Übersicht sind die Zellparameter der Verbindungen in Tabelle 3.22 vergleichend zusammengefasst. In Analogie zu den Natriumtetracyanidboratverbindungen im vorhergehenden Kapitel werden auch diese Titelverbindungen durch Umsetzungen von  $K[B(CN)_4]$ -Lösungen mit Lösungen der Kronenether in Wasser oder Aceton in sehr hohen Ausbeuten erhalten. Durch die Reaktion mit [18]-Krone-6 konnte sowohl eine monokline (**25**) als auch eine trikline (**26**) Raumgruppe für die Verbindung  $[K(C_{12}O_6H_{24})][B(CN)_4]$  gefunden werden. Die anfängliche Annahme des Vorliegens zweier ineinander überführbarer Phasen, begründet dadurch, dass eine Röntgeneinkristallmessung bei 273 K und die zweite bei 173 K durchgeführt wurde, kann durch das Ergebnis der DSC nicht belegt werden. Die Messung zeigt im Bereich zwischen -110 und 400 °C lediglich einen Schmelzpunkt bei 217 °C und eine Rekristallisationstemperatur von 178 °C. Daher ist davon auszugehen, dass es sich wahrscheinlich um zwei energetisch nahezu gleichwertige, nebeneinander vorliegende Strukturen handelt. In beiden Verbindungen liegen Anionen, Ka-



**Abbildung 3.32.:** Darstellung der Kettenstruktur in Molekülen der Titelverbindung **25**.

tion und Kronethermoleküle im Verhältnis 1:1:1 vor. Die Anordnung der einzelnen Einheiten führt ebenfalls zu linearen Ketten. Ähnlich wie bei  $[Na(C_{12}O_6H_{24})][B(CN)_4]$  (**22**), kommen die Alkalikationen in **25** und **26** direkt im Zentrum des Kronenethermoleküls zum Liegen und erfahren von beiden Seiten des Ringes eine Koordination durch je eine CN-Gruppierung zweier unterschiedlicher Tetracyanidboratanionen. Im Unterschied zu **22** stehen die Kronenetheringe in **25** und **26** nahezu parallel zu einander. Die dementsprechend resultierende



### 3. Ergebnisse und Diskussion

versetzte Anordnung der TCB-Anionen lässt sich sehr schön in Abbildung 3.32 erkennen. Sie zeigt exemplarisch die Kettenstruktur der Ionen und der Kronenethermoleküle in der monoklinen Anordnung, welche sich lediglich durch geringfügig unterschiedliche Bindungslängen und -winkel von der triklinen Aufstellung unterscheidet (siehe Tabelle 3.23). Neben den nahezu identischen interatomaren Abständen und Bindungswinkeln innerhalb der Anionen und Kationen der Verbindungen **25** und **26**, weisen selbst die durch die Koordination der Cyanidgruppen an die Kaliumatome aufgespannten C-N-K- und N-K-N-Winkel eine frappierende Ähnlichkeit auf. Die naheliegende Vermutung einer in einem der beiden Fälle falsch gewählten Raumgruppe bestätigt sich bei der Änderung der Raumgruppen mit anschließender Verfeinerung nicht.

**Tabelle 3.23.:** Interatomare Abstände und Bindungswinkel in **25** und **26**.

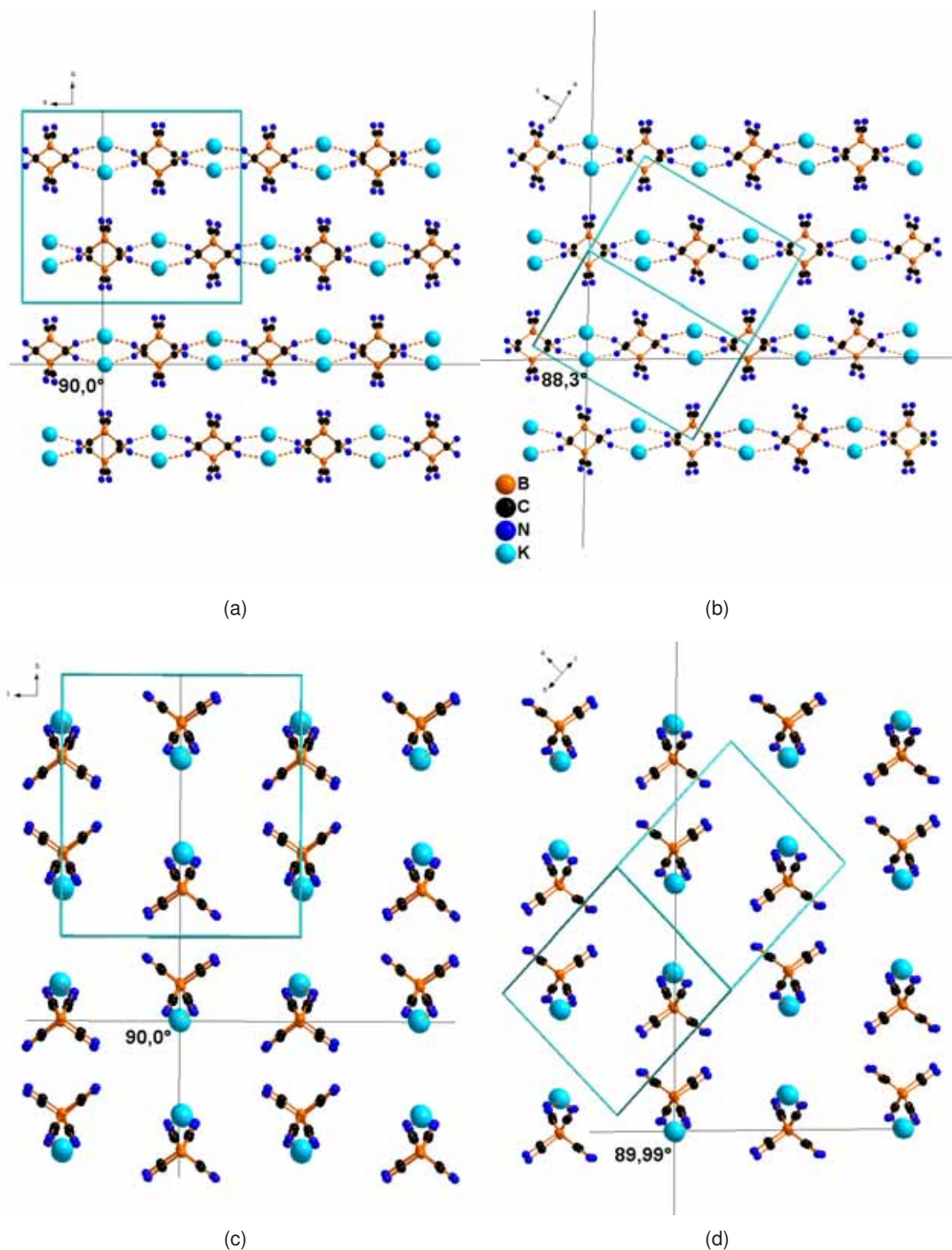
d und $\bar{d}$ in Å	<b>25</b>	<b>26</b>
C-C	1,473(3)-1,502(3) 1,487	1,480(6)-1,504(5) 1,493
C-N	1,137(2)-1,146(2) 1,141	1,134(4)-1,145(4) 1,141
C-O	1,393(3)-1,442(3) 1,416	1,411(4)-1,432(4) 1,419
C-B	1,585(3)-1,601(3) 1,594	1,589(5)-1,597(5) 1,594
K-N	2,869(2)-2,899(2) 2,879	2,854(3)-2,903(3) 2,872
K-O	2,770(2)-2,816(2) 2,794	2,772(2)-2,822(2) 2,793
$\sphericalangle$ und $\bar{\sphericalangle}$ / °		
C-B-C	107,6(2)-111,0(2) 109,5	107,6(2)-110,8(3) 109,5
N-C-B	177,5(2)-179,7(3) 178,3	176,8(4)-179,7(4) 178,2
O-K-O*	175,99(4)-178,97(5) 177,45	174,79(7)-178,31(7) 176,68
N-K-N	153,34(6)-158,82(6) 156,08	152,52(8)-155,19(9) 153,86
C-N-K	131,8(2)-140,8(2) 136,9	132,6(2)-139,8(2) 136,4

\* Werte beziehen sich nur auf direkt gegenüberliegende O-Atome in den [18]-Krone-6 Ethern zur Veranschaulichung der zentrierten Lage des Kations im cyclischen Ether

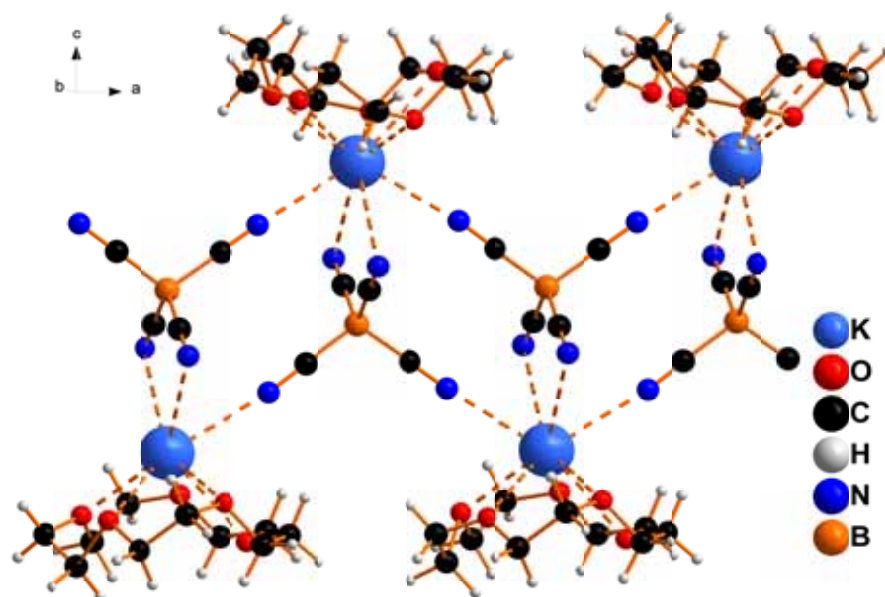
In Abbildung 3.33 sind für die beiden Verbindungen die räumlichen Anordnungen der Formeleinheiten aus jeweils zwei Blickrichtungen dargestellt. Die dort gewählten Orientierungen für die trikline Aufstellung begründen sich in den Betrachtungen entlang der kristallographischen Achsen *a* und *c* in **25**. Es ergeben sich erneut nahezu identische Bilder, in denen isolierte (ohne Berücksichtigung möglicher Wechselwirkungen durch die Kronenethermoleküle) Molekülstränge vorliegen, welche sich in alternierender Form im Kristall anordnen. Betrachtet man allerdings die resultierenden Winkel zwischen ausgewählten Kaliumatomen in der monoklinen Aufstellung, lassen sich, wie zu erwarten, entlang zweier Zellachsen exakt rechte Winkel finden. Zwischen den entsprechenden Kaliumkationen in der triklinen Aufstellung zeigen sich mit  $88,296^\circ$  und  $89,989^\circ$  zwei leicht von  $90^\circ$  abweichende Winkel, die jedoch eine Beschreibung der Atomanordnung mit einer monoklinen Zelle nicht mehr ermöglichen.

Im Gegensatz zu den Kaliumtetracyanidoboratverbindungen mit [18]-Krone-6 lassen sich für die Umsetzung mit [15]-Krone-5 zwei unterschiedliche Verbindungen finden, deren grundlegendes Unterscheidungsmerkmal in ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung liegt. Während in Verbindung **27** das Verhältniss zwischen Anionen, Kationen und Kronenethermolekülen in Analogie zu den vorhergehenden Tetracyanidoboraten 1:1:1 beträgt, finden sich in **28** zwei Kronenethermoleküle je Formeleinheit. In beiden Verbindungen ist eine aus der Ebene des Kronenethers herausgeschobene Position für die Kaliumkationen zu beobachten. Der Abstand zu der Ebene aus den 5 Sauerstoffatomen beträgt 1,514 (**27**) bzw. 1,727 Å (**28**), wobei der Wert insbesondere bei **27** durch eine Verzerrung des Etherings hin zu einer V-Form merklich beeinflusst wird und eine Ebene durch die O-Atome nur in grober Näherung zu Grunde gelegt werden kann. Ein Auffüllen der Koordinationsumgebung für das Kation kann wiederum nur auf einer Seite der Kronenethermoleküle erfolgen. Für Verbindung **28** bedeutet dies, dass das Kation in einer sandwichartigen Anordnung von zwei [15]-Krone-5 Molekülen umschlossen wird und die anionischen Einheiten und Kaliumkationen isoliert, also ohne  $K \cdots N$ -Kontakte, von einander vorliegen (siehe Abbildung 3.34b). Im Falle von **27** jedoch werden erneut, ähnlich zu **23**, Zick-Zack-Stränge gefunden, die durch die Verbrückung jeweils zweier komplexierter Alkalikation über die Tetracyanidoboratanionen zu begründen sind. Die exponiertere Position des Kaliumions im Vergleich zum Natriumion in **23** (0,841 Å), die sicher auch auf den größeren Atomradius und die damit geringere Passgenauigkeit im Kronenetherring zurückzuführen ist, ermöglicht eine größere Gesamtanzahl der durch die CN-Gruppen ausgebildeten Koordinationsstellen. Wie in Abbildung 3.34a zu sehen verfügen die TCB-Anionen über keine freien Cyanidogruppen. Jedes Anion weist Kontakte zu drei verschiedenen Kationen auf, sodass zwei gegenüberliegende Kaliumatome immer über zwei unterschiedliche Boratanionen miteinander verbunden

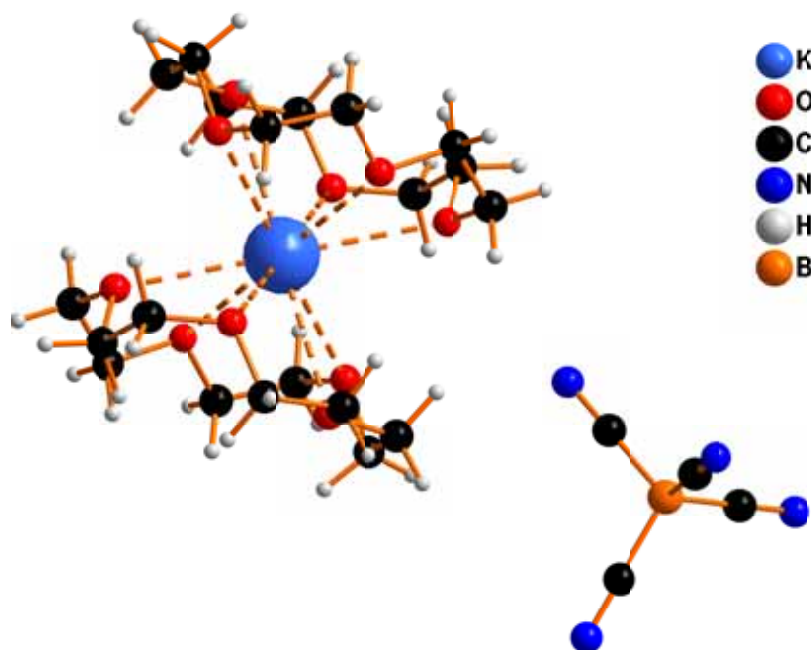
### 3. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 3.33.:** Vergleichende Darstellung der Packung der ionischen Einheiten in den Verbindungen **25** (links) und **26** (rechts) aus verschiedenen Blickrichtungen (Kronenethermoleküle für eine bessere Übersicht nicht dargestellt).



(a)



(b)

**Abbildung 3.34.:** a) Darstellung der Zick-Zack-Kette aus [15]-Krone-5 Molekülen, Anionen und Kationen in Kristallen von **27** und b) Darstellung der Molekülstruktur des Anions und der sandwichartigen Anordnung der Kronenethermoleküle sowie des Kaliumkations in **28**.

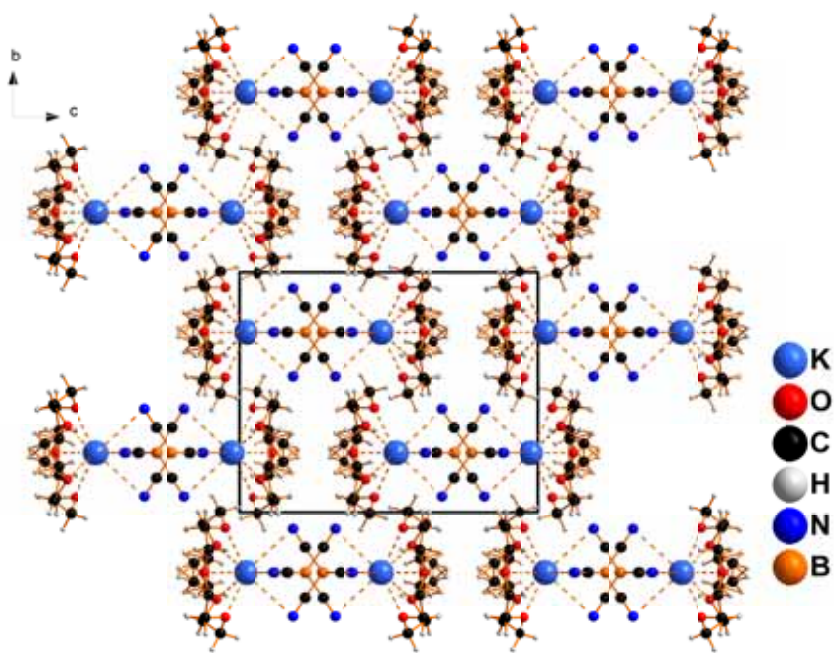
### 3. Ergebnisse und Diskussion

sind. Dies hat zusätzlich zur Folge, dass auch die in einer Ebene benachbarten Kalium-Kronenether-Einheiten unmittelbar über ein Anion miteinander verknüpft sind. An Hand der in Tabelle 3.24 aufgeführten ausgewählten Bindungslängen und -winkel lassen sich keine gravierenden Unterschiede zwischen den beiden Verbindungen erkennen. Der sehr kleine Minimalwert für die C-C-Abstände in **28** lässt sich mit einer Fehlordnung im Kronenether-ring erklären. Die sich ergebende relativ geringe Elektronendichte auf einem größeren Raum erschwert die präzise Lagebestimmung der Atome und damit die Bestimmung der Atomabstände, sodass diese teilweise nur auf zwei Nachkommastellen genau angegeben werden können. Gleiches gilt auch für die betroffenen C-O-Abstände.

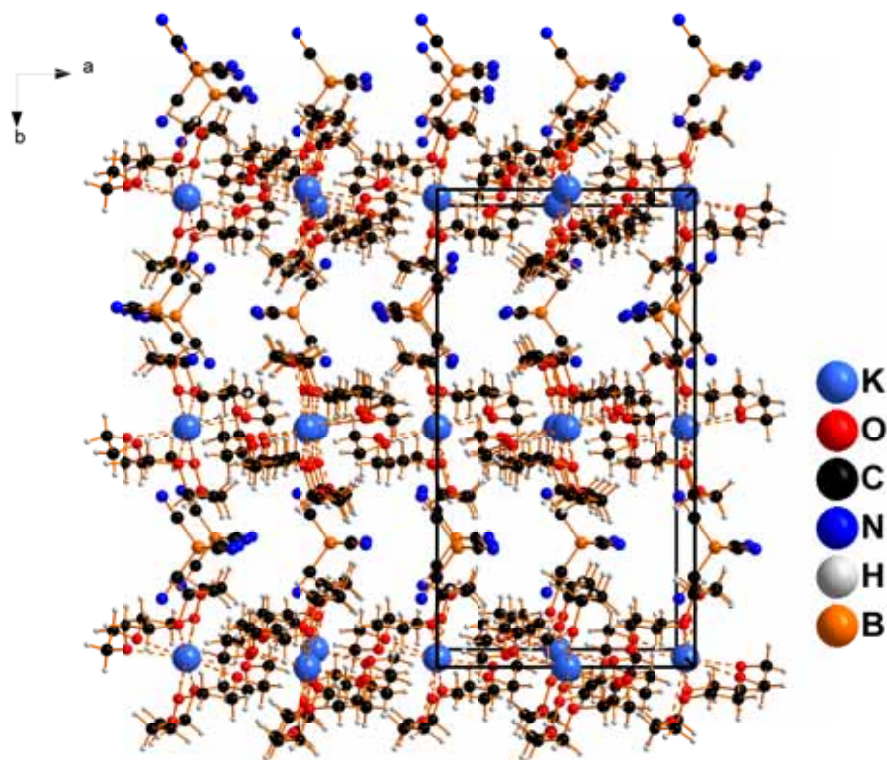
**Tabelle 3.24.:** Interatomare Abstände und Bindungswinkel in **27** und **28**.

d und $\bar{d}$ in Å	<b>27</b>	<b>28</b>
C-C	1,503(2)-1,509(4) 1,507	1,25(4)-1,514(7) 1,451
C-N	1,144(2)-1,146(2) 1,145	1,140(3)-1,152(4) 1,146
C-O	1,367(3)-1,589(3) 1,440	1,39(3)-1,58(2) 1,449
C-B	1,599(1)-1,601(2) 1,599	1,590(5)-1,596(3) 1,593
K-N	2,915(1)-3,362(1) 3,139	
K-O	2,7376(9)-2,958(1) 2,797	2,905(2)-2,970(2) 2,943
$\sphericalangle$ und $\bar{\sphericalangle}$ / °		
C-B-C	108,9(1)-112,1(1) 109,5	109,2(3)-109,6(2) 109,5
N-C-B	178,2(1)-179,7(2) 179,1	179,5(4)-180,0(4) 179,7
C-N-K	155,94(3)-176,4(1) 168,5	

Eine vergleichbare Fehlordnung ist auch in **27** zu beobachten, wobei diese sich lediglich in der verhältnismäßig großen Differenz von über 0,2 Å zwischen maxi- und minimalem C-O-Abstand niederschlägt (restliche Werte variieren nur geringfügig um den Durchschnittswert). Die unterschiedlichen durchschnittlichen Abstände zwischen den Kaliumkationen und den Sauerstoffatomen in den Ethermolekülen spiegeln zudem das bereits beschriebene



(a)



(b)

**Abbildung 3.35.:** Darstellung der Packungen von Verbindung **27** (a) und **28** (b).

### 3. Ergebnisse und Diskussion

verschieden starke Hervortreten der Alkalikationen aus dem Ethernring wider. Insbesondere der Vergleich mit **23**, mit einem durchschnittlichen Na-O-Abstand von 2,440 Å, zeigt eine deutliche Abstandsvergrößerung. Während in **28** die Tetracyanidboratanionen isoliert vorliegen, wodurch die gefundenen C-B-C-Winkel nur um wenige Zehntel Grad von dem idealen Tetraederwinkel abweichen, bewirken die Koordinationen der CN-Gruppen in **27** eine Verzerrung des Anions. Das unterschiedliche Koordinationsverhalten der Boratanionen in den Verbindungen **27** und **28** schlägt sich jedoch nicht in den C-N-Bindungslängen nieder. Durch die im Vergleich zu den zuvor diskutierten Verbindungen relativ großen K-N-Abstände in **27**, die sicher auch auf die größere Gesamtzahl an Kontakten zurückgeführt werden können, scheint der Einfluss auf die C-N-Bindungslängen gering, sodass kein Unterschied zu den nicht koordinierten CN-Gruppen in **28** festzustellen ist. Abbildung 3.35 zeigt die Packungsbilder der beiden Kaliumtetracyanidboratverbindungen mit [15]-Krone-5 Ethermolekülen.

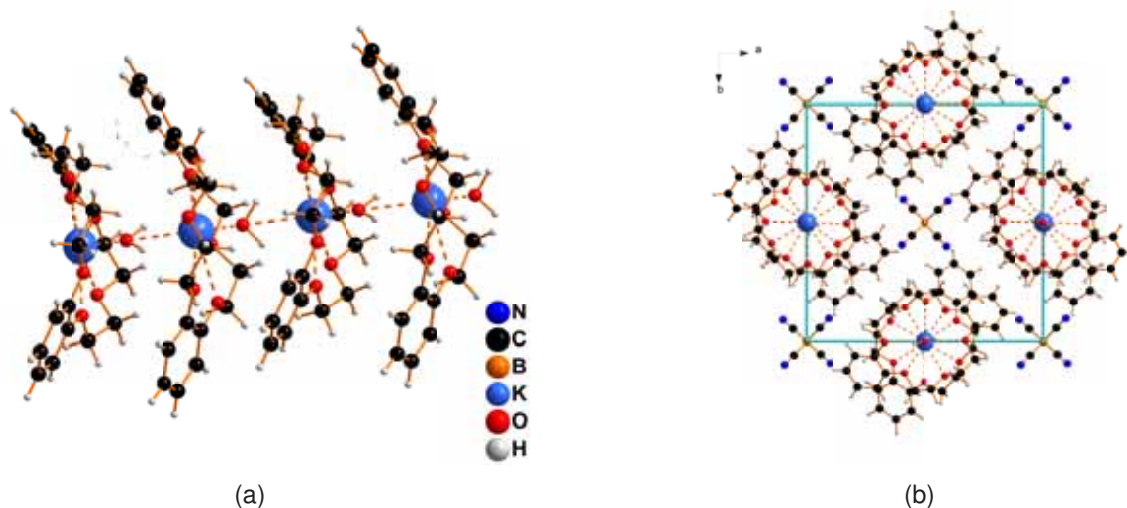
**Tabelle 3.25.:** Interatomare Abstände und Bindungswinkel in **29**.

Atome	d und $\bar{d}$ in Å	C-N	1,139(3)
C-C	1,373(4)-1,498(3)	B-C	1,592(3)
	1,413	Atome	$\sphericalangle$ und $\overline{\sphericalangle}$ / °
C-O	1,368(3)-1,436(3)	N-B-C	179,6(3)
	1,412	O-K-O*	166,07(7)-174,30(7)
K-O <sub>Kronenether</sub>	2,635(2)-2,829(2)		171,097
	2,751	H <sub>2</sub> O-K-OH <sub>2</sub>	180
K-OH <sub>2</sub>	2,624(5)-2,632(5)	C-B-C	108,3(2)-110,06(9)
	2,627		109,5

\*Werte beziehen sich nur auf direkt gegenüberliegende O-Atome in den [18]-Krone-6 Ethern zur Veranschaulichung der zentrierten Lage des Kations im cyclischen Ether

Während in den Kristallen der Verbindung **27** (3.35a) die Stränge aus Anionen und Kationen in einer AB-Folge schichtweise entlang der kristallographischen *b*-Achse angeordnet sind, wechseln sich in **28** (3.35b) separate Anionen und Kationen Schichten entlang der *b*-Achse ab. Die einzelnen Ionen in den Schichten der Verbindung **28** weisen dabei entlang der *a*-Achse alternierende Positionen auf. Des Weiteren zeigen die räumlichen Anordnungen der kationischen und anionischen Einheiten in den einzelnen Schichten entlang *b* ebenfalls einen alternierenden Charakter, wodurch sich die deutlich größere Elementarzelle von **28** gegenüber **27** leicht erklären lässt.

Die Umsetzung von Dibenzo-[18]-Krone-6 mit  $K[B(CN)_4]$  führt zu einem sehr ähnlichen Ergebnis wie die Reaktion mit  $Na[B(CN)_4]$  (siehe vorhergehendes Kapitel, Verbindung **24**), wobei lediglich geringfügige Unterschiede in den Zellparametern zu verzeichnen sind (Tabelle 3.22). Insgesamt ist wiederum ein Verhältnis von Alkalimetallkation zu Tetracyanidobo-



**Abbildung 3.36.:** Darstellung der kettenförmigen Anordnung der koordinierten Kationen (a) und des resultierenden Packungsbildes entlang der *c*-Achse (b).

ratanion zu Kronenethermolekül von 1:1:2 festzustellen. Aus Abbildung 3.36 ist ersichtlich, dass sich die von den Kronenethermolekülen umgebenen Kaliumkationen und die leeren cyclischen Ether in Analogie zu **24** zu Strängen entlang der kristallographischen *c*-Achse anordnen. Dabei wird jedes Alkalimetallion ebenfalls zusätzlich durch insgesamt zwei Wassermoleküle komplexiert. Auch in diesem Fall finden sich die bereits beschriebenen zwei halbbesetzten Atompositionen für die Sauerstoffatome der Wassermolekülliganden in Abhängigkeit der Belegung der nächsten Kronenethermoleküle. Der Abstand der beiden Positionen ist mit ca. 0,9 Å mehr als doppelt so groß wie in Verbindung **24**. Bei einem um lediglich 0,1 Å größeren Metallion-Metallion-Abstand ergeben sich mit ca. 1,72 und 2,63 Å merklich veränderte M-OH<sub>2</sub>-Abstände. Eine eindeutige Zuordnung der jeweiligen Positionen der Wassermolekülliganden zu den Kaliumionen ist dadurch noch leichter möglich. Aus Abbildung 3.36b ist die ebenfalls zu beobachtende Verdrehung der Kronenethermoleküle gegeneinander, die gleichfalls etwa 35° beträgt, ersichtlich. Ebenso zeigt sich eine mit Verbindung **24** übereinstimmende Anordnung der Ionen im Kristall. Weitere Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.25 zusammengefasst. Die geringeren Minimalwerte in C-C- und C-O-Abständen, die sich auch in **24** finden, lassen sich dabei auf die Doppelbindungen in den Benzolringen und deren Einfluss auf die Nachbaratome zurückführen.

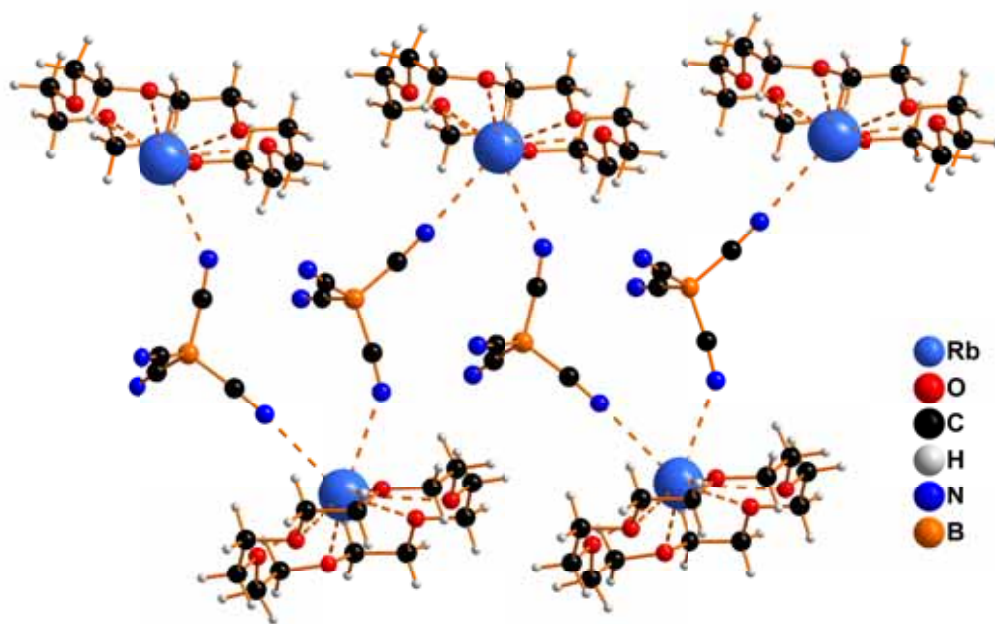


### 3.2.3. Die Strukturen von $[\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})][\text{B}(\text{CN})_4]$ (**30**) und $[\text{Rb}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ (**31**)

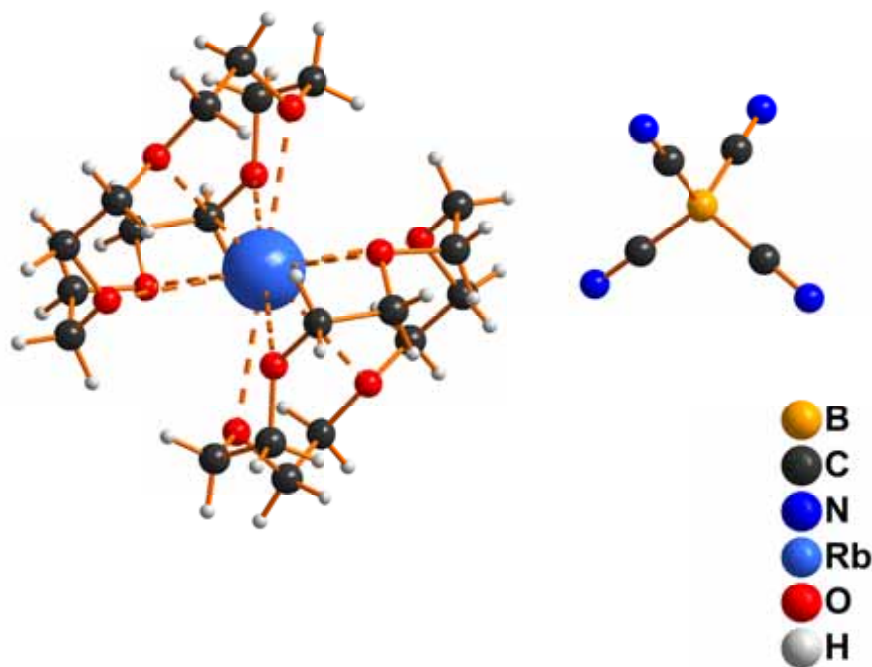
Die Titelverbindung  $[\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})][\text{B}(\text{CN})_4]$  (**30**) wird aus einer Umsetzung von  $\text{Rb}[\text{B}(\text{CN})_4]$ , welches sich aus  $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$  oder  $\text{Na}[\text{B}(\text{CN})_4]$  mittels einer Kationenaustauschersäule darstellen lässt, und [18]-Krone-6 erhalten. Das Produkt setzt sich umgehend nach dem Zusammengeben als voluminöser Niederschlag ab. Durch langsames Einengen der überstehenden wässrigen Lösung können für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden. Die Verbindung **30** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr.14) mit  $Z = 4$  Formeleinheiten je Elementarzelle bei einem Zellvolumen von  $V = 2139,9(5) \text{ \AA}^3$ . Die Zellparameter betragen  $a = 14,237(2)$ ,  $b = 9,455(1)$ ,  $c = 15,942(2) \text{ \AA}$  und  $\beta = 94,319(4)^\circ$ .

**Tabelle 3.26.:** Interatomare Abstände und Bindungswinkel in **30** und **31**.

d und $\bar{d}$ in $\text{Å}$	<b>30</b>	<b>31</b>
C-C	1,490(5)-1,498(5) 1,495	1,453(9)-1,486(4) 1,475
C-N	1,134(4)-1,140(4) 1,138	1,131(4)-1,147(4) 1,139
C-O	1,413(4)-1,434(4) 1,424	1,405(4)-1,544(4) 1,430
C-B	1,589(4)-1,605(4) 1,597	1,584(5)-1,593(4) 1,589
Rb-N	3,103(3)-3,188(3) 3,131	
Rb-O	2,899(2)-3,075(2) 2,988	2,986(2)-3,076 3,005
$\sphericalangle$ und $\bar{\sphericalangle}$ / $^\circ$		
C-B-C	107,1(2)-113,1(2) 109,5	109,2(4)-109,59(8) 109,5
N-Rb-N	64,96(7)	
C-N-Rb	146,6(2)-172,9(2) 159,8	
N-C-B	174,6(3)-177,2(3) 175,8	179,0(4)-179,5(4) 179,3



(a)

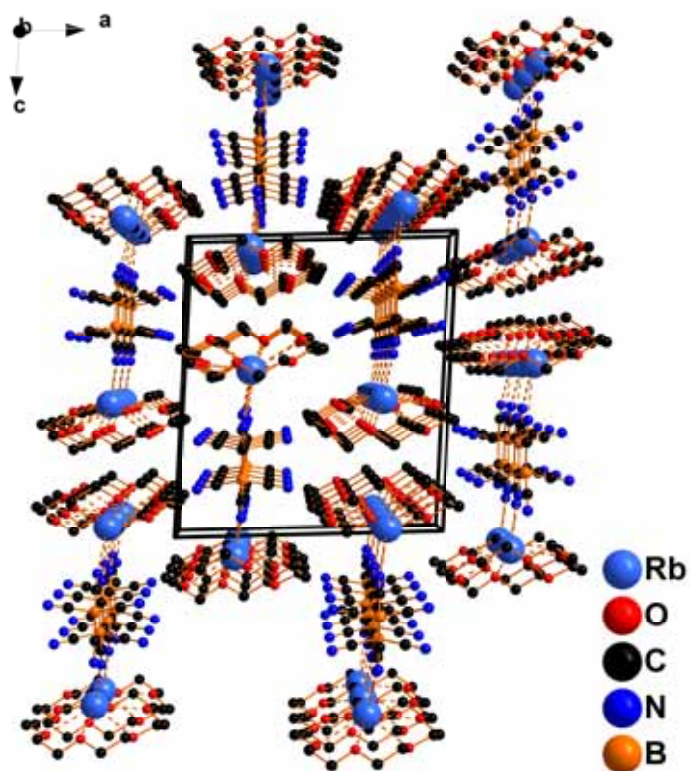


(b)

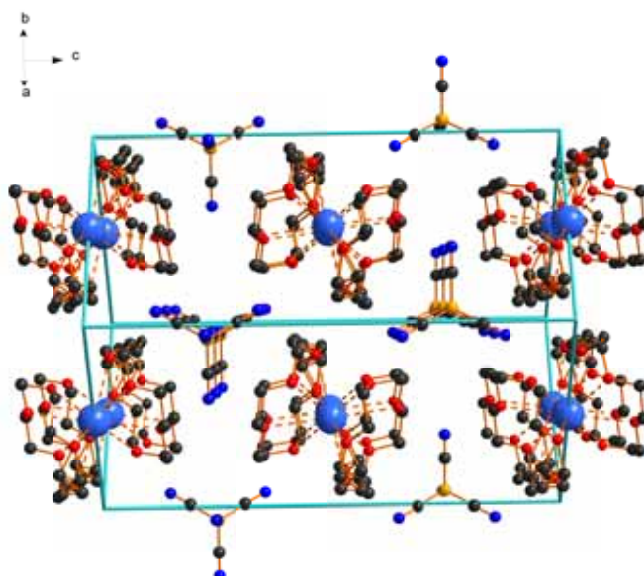
Abbildung 3.37.: Darstellung der Molekülstrukturen a) in **30** und b) in **31**.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktion des Eduktes  $\text{Rb}[\text{B}(\text{CN})_4]$  mit [15]-Krone-5 führt zu  $[\text{Rb}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$  (**31**), welches in der orthorhombischen Raumgruppe *Cmcm* (Nr. 63) mit  $Z = 4$  Formeleinheiten je Elementarzelle auskristallisiert. Die Zellparameter betragen  $a = 13,3479(7)$ ,  $b = 11,2429(7)$  und  $c = 21,329(1)$  Å bei einem Zellvolumen von  $V = 3200,9(3)$  Å<sup>3</sup>. Während, wie aus Abbildung 3.37 hervorgeht, in Verbindung **30** Anionen, Kationen und Kronenethermoleküle im Verhältnis 1:1:1 vorliegen, findet sich in der Titelverbindung **31**, bedingt durch die erneut auftretende Sandwichstruktur, ein Verhältnis von 1:1:2. Dadurch besteht für das Rubidiumkation in Verbindung **31** erneut nicht die Möglichkeit in Interaktion mit den Stickstoffatomen der Tetracyanidoboratanionen zu treten. Es liegen isolierte anionische und kationischen Einheiten vor. In Verbindung **30** jedoch realisiert ein Anionen eine Verbrückung zwischen zwei Alkalikationen, sodass auch in diesem Fall eine strangartige Anordnung zu beobachten ist. Im Gegensatz zu den vorhergehenden Natrium- und Kaliumtetracyanidoboratverbindungen mit [18]-Krone-6 Ethermolekülen, erfolgt hier die Anbindung nur auf einer Seite des Kronenetherrings. Bedingt durch den zu kleinen Radius des cyclischen Ethermoleküls für das Rubidiumkation ist dieses um 1 Å aus der Ebene der 6 Sauerstoffatome herausgeschoben. Somit ist eine Wechselwirkung des Anions mit dem Alkalikation auf einer Seite des Ethermoleküls sterisch gehindert. Die resultierende Zick-Zack-Kette weist eine interessante Ähnlichkeit zu der Anordnung der Ionen in  $[\text{Na}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})][\text{B}(\text{CN})_4]$  (**23**) auf, gleichwohl sich in diesem Fall, wie in Kapitel 3.2.1 diskutiert, die Passgenauigkeit von Alkalikation und Ethermolekül nicht als maßgebliche Begründung für die Struktur heranziehen lässt. Die Natriumkationen treten mit 0,84 Å zwar etwas weniger stark aus der Ebene des Kronenethermoleküls hervor, dennoch zeigen die N-Na-N-Winkel mit 69,2° Werte in der gleichen Größenordnung wie die N-Rb-N-Winkel mit 64,96°, sodass die Grundlage für eine ähnliche Struktur gegeben ist. Die sich ergebenden Rb-N-Abstände weisen mit jeweils rund 3,1 Å nur geringe Schwankungen auf, während in **23** mit 2,455(1) vs. 3,134(1) Å ein Na-N-Abstand deutlich kürzer ausfällt. Die Wechselwirkungen zwischen Alkalikation und Tetracyanidoboratanion in **30** sind des Weiteren gut an den leicht vom idealen Tetraederwinkel abweichenden C-B-C- und an den nicht linearen B-C-N-Winkeln zu erkennen. Im Gegensatz dazu weist die Titelverbindung **31**, in dem das Anion keine Kontakte zu dem Kation ausbildet, mit 109,2(4)-109,59(8)° Werte auf, die innerhalb der Fehlergrenzen um den Tetraederwinkel schwanken. Zusätzlich sind die B-C-N-Winkel mit über 179° nahezu linear. Die Differenz der Maximal- und Minimalwerte für die C-N-Bindungslängen in den Anionen fällt in **31** leicht größer aus als in **30**. Dies ist etwas unerwartet, da neben den fehlenden N-Rb-Kontakten auch keine N...H-Wasserstoffbrücken in Verbindung **31** gefunden werden (N...H-Wasserstoffbrücken in **30**: 2,55; 2,63 Å), die dies begründen könnten. Die längeren C-N-Bindungen (1,147(4) Å) in **31** sind dabei parallel zu den aus den



(a)



(b)

**Abbildung 3.38.:** Darstellung der Packungsbilder in Kristallen der Titelverbindungen a) **30** und b) **31** (H-Atome nicht dargestellt).

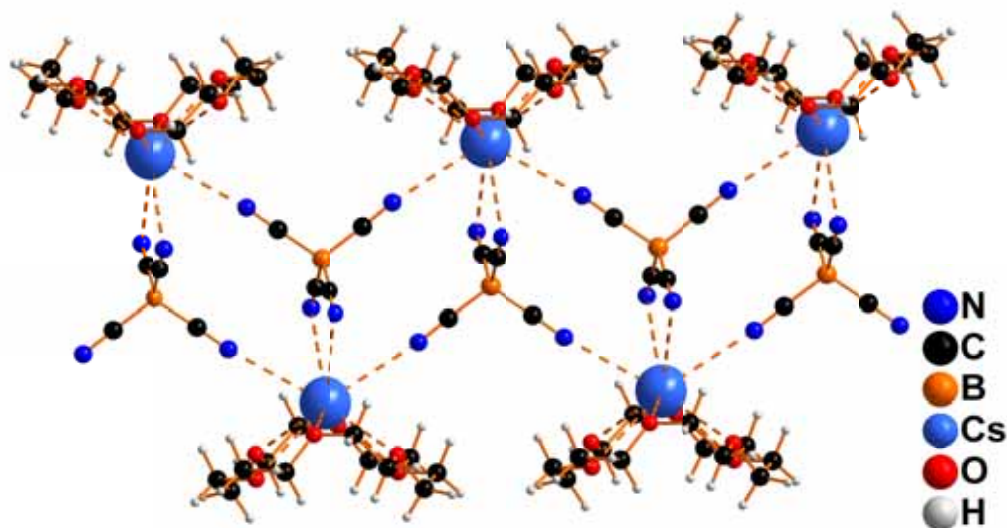
### 3. Ergebnisse und Diskussion

Kationen gebildeten Schichten orientiert, während die kürzeren (1,131(4) Å) in Richtung der Kronenethermoleküle weisen (siehe Abbildung 3.37 b). Abbildung 3.37a zeigt die Anordnung der Zick-Zack-Ketten von  $[\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})][\text{B}(\text{CN})_4]$  (**30**) im Kristall. Es lassen sich dabei gut die gegeneinander versetzten Positionen der Ketten entlang der kristallographischen *a*-Achse erkennen, die zu einer AB-Schichtfolge führen. Die bereits genannten und die Struktur begünstigenden N...H-Kontakte lassen sich ebenfalls gut nachvollziehen. Für  $[\text{Rb}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$  (**31**) lässt sich entlang der *c*-Achse eine alternierende Orientierung sowohl für die kationischen als auch für die anionischen Einheiten erkennen. Diese Anordnung der Anionen und Kationen ist vergleichbar mit der Packung für  $[\text{K}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$  (**28**). Es muss jedoch festgehalten werden, dass für **31** die Raumgruppe *Cmcm* gefunden wird, während **28** in der Raumgruppe *Pnma* auskristallisiert. Es ist somit eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen den beiden Verbindungen festzustellen, wobei ein Symmetriestieg von Verbindung **31** zu **28** erfolgt. Der Grund dafür kann in den Fehlorderungen in den Kronenethermolekülen gefunden werden. Verbindung **31** weist nur für eine -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Brücke, **28** jedoch für zwei Brücken eine Fehlordnung auf, die einen Symmetriestieg erforderlich machen.

#### 3.2.4. Strukturen von $[\text{Cs}(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})][\text{B}(\text{CN})_4]$ (**32**) und $[\text{Cs}_{0,2}\text{K}_{0,8}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ (**33**)

Die Verbindung  $[\text{Cs}(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})][\text{B}(\text{CN})_4]$  (**32**) wird durch Zugabe einer wässrigen Lösung von [18]-Krone-6 zu einer Lösung von  $\text{Cs}[\text{B}(\text{CN})_4]$  erhalten.  $\text{Cs}[\text{B}(\text{CN})_4]$  kann zuvor durch einen Kationenaustausch generiert werden. Verbindung **32** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* (Nr.15) mit  $a = 13,819(1)$ ,  $b = 15,841(1)$ ,  $c = 10,1717(7)$  Å und  $\beta = 92,117(4)^\circ$ . Bei einem Zellvolumen von  $V = 2225,0(3)$  Å<sup>3</sup> befinden sich  $Z = 4$  Formeleinheiten in jeder Elementarzelle.  $[\text{Cs}_{0,2}\text{K}_{0,8}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$  (**33**), welches aus einer entsprechenden Umsetzung des Precursors mit [15]-Krone-5 erhalten wird, kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c* (Nr.14). Die Zellparameter betragen  $a = 21,244(3)$ ,  $b = 13,417(2)$ ,  $c = 11,322(2)$  Å und  $\beta = 90,091(4)^\circ$ . Bei einem Zellvolumen von  $V = 3227,1(7)$  Å<sup>3</sup> befinden sich  $Z = 4$  Formeleinheiten in der Elementarzelle. Es finden sich bei diesen beiden Titelverbindungen unterschiedliche Alkalikation zu Kronenethermolekül zu Anion Verhältnisse. Während in **32** eine äquimolare Zusammensetzung zu beobachten ist, stellt sich in **33** wieder ein Verhältnis von 1:2:1 ein, sodass sich auch in diesen Fällen über die Anionen verbrückte (**32**) und sandwichartige, isolierte Komplexkationen (**33**) ergeben. Im Unterschied zu

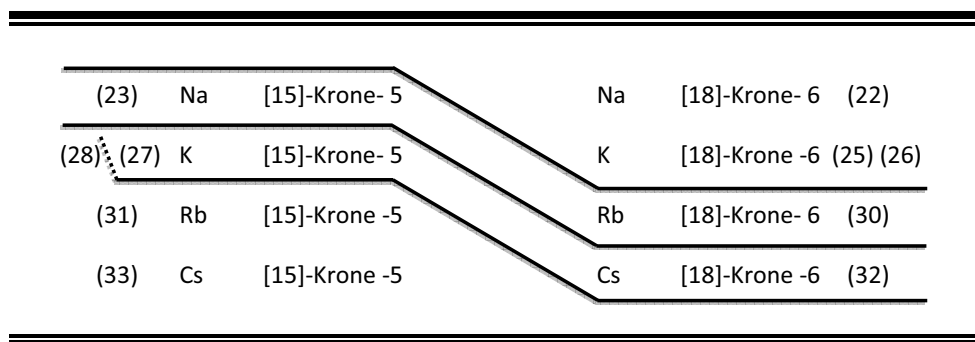
allen anderen vorangehend beschriebenen Tetracyanidoboraten mit komplexierten Alkalikationen, findet sich in **33** zusätzlich eine Mischbesetzung der Alkalimetallkationposition durch Kalium (80 %) und Cäsium (20 %). Abbildung 3.39 zeigt die Molekülstruktur von **32**, die je



**Abbildung 3.39.:** Darstellung der Molekülstruktur von Strängen aus Anionen und Kation in **32**.

Cäsiumkation 4 Kontakte zu Cyanidogruppen von insgesamt 3 verschiedenen Tetracyanidoboratanionen erkennen lässt. Die resultierende Verknüpfung der sich gegenüberliegenden und der innerhalb der Schichten benachbarten Komplexkationen ergeben ein Strukturmotiv ähnlich dessen von  $[\text{K}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})][\text{B}(\text{CN})_4]$  (**27**). Es entsteht damit ein weiteres mal eine strukturelle Schrägbeziehung zu einem Tetracyanidoborat mit einem kleineren Kation (kleineres Alkalikation und kleineres Kronenethermolekül), so wie es auch für die Verbindungen  $[\text{Na}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})][\text{B}(\text{CN})_4]$  (**23**) und  $[\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})][\text{B}(\text{CN})_4]$  (**30**) der Fall ist. Abbildung 3.40 fasst alle in dieser Arbeit beschriebenen Tetracyanidoborate mit Kronenethermolekülen (abgesehen von den Dibenzo-[18]-Krone-6-Molekülen beinhaltenden Verbindungen) unter Betrachtung der Strukturen schematisch zusammen. Rechts oben beginnend, ändert sich das Strukturmotiv bei gleichbleibendem Kronenethermolekül mit der Größenzunahme des Alkalikations von der lineare Anordnung (mit Alkalimetall-Stickstoff-Kontakten auf beiden Seiten des Kronenethermoleküls) bei Na und K über die Zick-Zack-Anordnung (mit zwei M-N-Kontakten auf nur einer Seite der Kronenethermoleküle) bei Rb bis hin zur Verbindung **32**, bei der alle N-Atome der Anionen in Wechselwirkung mit den Alkalikation treten. Beim

### 3. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 3.40.:** Schematische Zusammenfassung der Tetracyanidoboratverbindungen entsprechend der Struktur motive.

Übergang zu dem kleineren [15]-Krone-5 Ethermolekül tritt eine Verschiebung der Zuordnung der einzelnen Grundstrukturen zu den Alkalikationen auf. So sind für Na und K bereits die Zick-Zack-Anordnungen zu beobachten, während bei den größeren Metallionen Rb und Cs zusätzlich die sandwichartige Komplexierung der Metallkationen durch zwei Kronenethermoleküle zu finden ist. In diesem Zusammenhang wäre eine Ergänzung der Liste um die entsprechenden Verbindungen mit Lithium als Alkalimetallkation sehr interessant. Bisher scheitert dies jedoch an der unzureichenden Kristallqualität, die für diese Substanzen erreicht wurde. Insbesondere für das [18]-Krone-6 Ethermolekül scheint der kleine Atomradius des Lithiumkations zu einer multiplen Fehlordnung bei der Anordnung des cyclischen Ethermoleküls zu führen, sodass bis zum jetzigen Zeitpunkt keine aussagekräftige Molekülstruktur verfeinert werden konnte. Im Fall von [15]-Krone-5 deuten erste Ergebnisse für das Li-Kation auf eine weitere neue strukturelle Anordnung, ohne jegliche Li-N-Kontakte, hin. Des Weiteren ist eine Ausweitung der Untersuchungen auf andere Komplexierungsreagenzien natürlich ebenso erstrebenswert.

Die in Tabelle 3.27 für **32** aufgeführten Bindungslängen und -winkel weisen keine auffälligen Unterschiede zu den vorhergehenden Tetracyanidoboraten mit [18]-Krone-6 Ethermolekülen auf. Lediglich die Cs-N- bzw. Cs-O-Bindungen sind erwartungsgemäß aufgrund des größeren Alkalikations entsprechend aufgeweitet. Eine Diskussion des Abstandes des Cs-Ions zu einer Ebene durch die Sauerstoffatome des Kronenethermoleküls ist in diesem Fall nicht mehr möglich, da die Koordination des Ethermoleküls an das große Alkalikation zu einer in Abbildung 3.39 deutlich sichtbaren Deformation des Kronenethermoleküls führt. Dabei ergibt sich zwischen den beiden Hälften des Kronenethermoleküls ein Winkel von  $88,5^\circ$  (Winkel zwischen 2 Ebenen durch die drei jeweiligen Sauerstoffatome). Eine ähnliche Auffaltung deutet sich, wie bereits beschrieben, auch bei der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})][\text{B}(\text{CN})_4]$  (**27**) an. Dies wird besonders bei der vergleichenden Betrachtung der beiden Packungsbilder für **27** und **32** deutlich, wobei die unterschiedlichen Raumgruppen bzw. Kristallsysteme

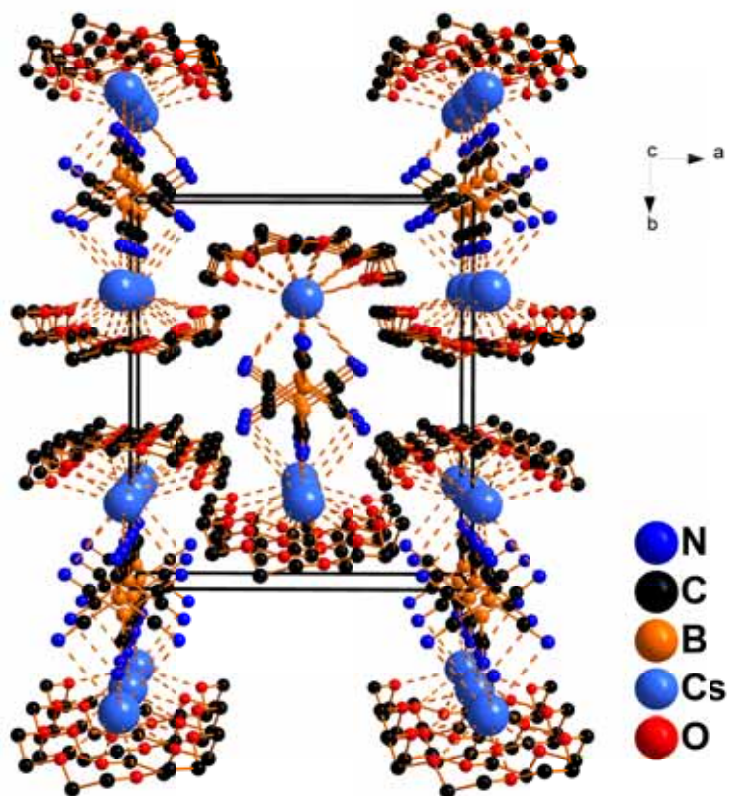
**Tabelle 3.27.:** Interatomare Abstände und Bindungswinkel in **32** und **33**.

d und $\bar{d}$ in Å	<b>32</b>	<b>33</b>
C-C	1,490(2)-1,507(2) 1,500	1,432(5)-1,55(2) 1,487
C-N	1,137(2)-1,140(2) 1,138	1,135(4)-1,151(4) 1,144
C-O	1,419(2)-1,425(2) 1,423	1,403(4)-1,457(4) 1,425
C-B	1,588(2)-1,604(2) 1,596	1,585(4)-1,603(4) 1,593
Cs-N	3,350(1)-3,565(1) 3,436	
Cs-O/Cs,K-O	3,078(1)-3,2219(9) 3,150	2,949(2)-2,998(2) 2,975
$\sphericalangle$ und $\bar{\sphericalangle}$ / °		
C-B-C	109,01(7)-110,3(1) 109,5	109,2(2)-109,8(2) 109,5
N-Cs-N	66,15(4)-118,64(6) 77,38	
C-N-Cs	84,64(9)-173,5(1) 129,085	
N-C-B	178,5(2)-179,0(1) 178,7	178,7(3)-179,6(3) 179,2

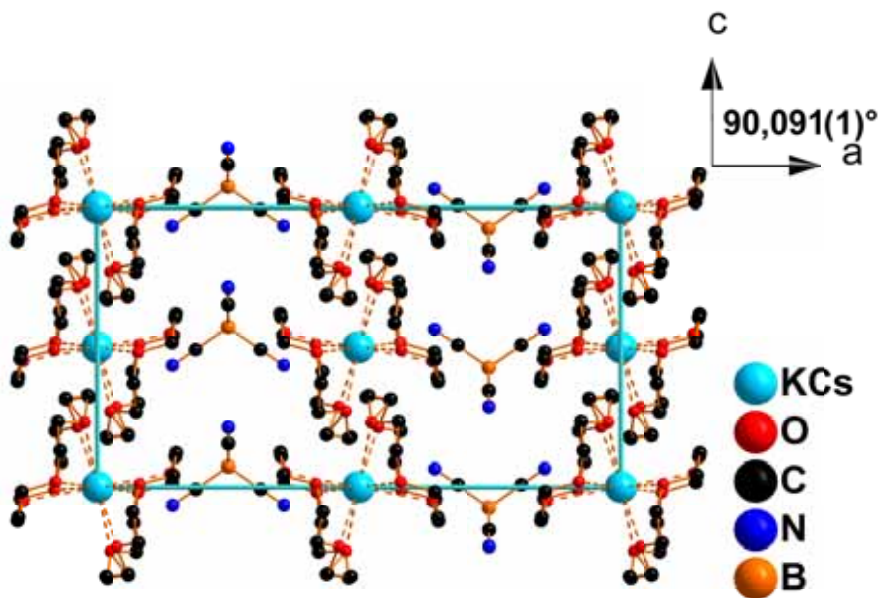
ohne Berücksichtigung bleiben. In beiden Verbindungen ordnen sich in eine Raumrichtung ausgedehnte Stränge in AB Schichtfolge alternierend an, wobei in **32** die gegenseitige Annäherung der Kronenethermoleküle in den verschiedenen Strängen durch deren stärkere Krümmung (siehe Abbildung 3.41) ausgeprägter ist. In Verbindung **33** ist im Vergleich zu den beiden anderen Tetracyanidoboraten mit sandwichartigen Kationen (**28** und **31**), trotz ähnlicher struktureller Anordnung, ein weiterer Symmetrieabstieg zu beobachten (ebenso beim Übergang von **27** zu **32**). Abbildung 3.41b zeigt, dass die Abweichung von  $\beta$  von 90° nur noch eine Beschreibung der Kristallstruktur in einer monoklinen Raumgruppe erlaubt. Bei der Betrachtung der durchschnittlichen O-M-Bindungslängen (M = K (**28**) 2,943, Rb (**31**) 3,005 und Cs/K (**33**) 2,975 Å) ist entgegen der ersten Erwartung keine sukzessive Aufweitung der Bindungen und folglich der Abstände der Etherringe in den Sandwichverbindungen zueinander mit der Größenzunahme des Alkalikations festzustellen. Insbesondere bei **33** hätte aufgrund der Mischbesetzung der Alkalimetallposition durch Kalium- und Cäsium-



### 3. Ergebnisse und Diskussion



(a)



(b)

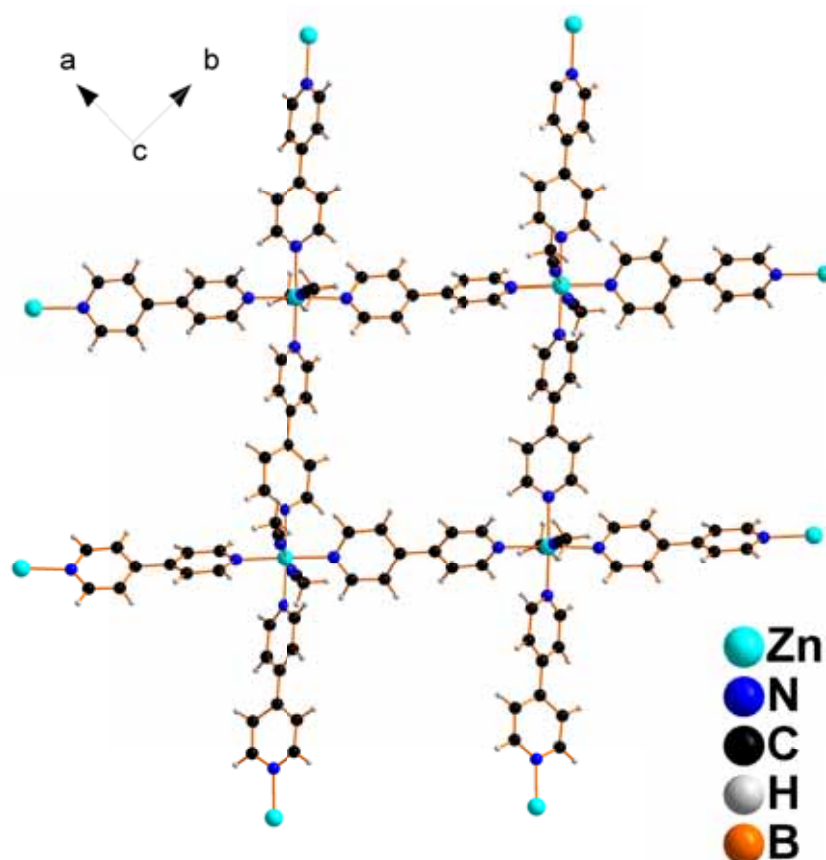
**Abbildung 3.41.:** Darstellung der Packungsbilder in Kristallen der Titelverbindungen a) **32** und b) **33** (H-Atome nicht dargestellt).

ionen eine Fehlordnung der Kronenethermoleküle bzw. eine Ausdehnung der Auslenkungsellipsoide der entsprechenden C- und O-Atome erwartet werden können. Offenbar ist in diesen drei Fällen jedoch nicht die Alkalisierung der für diesen Aspekt strukturbestimmende Faktor, sondern die Wechselwirkung der Kronenetherringe miteinander selbst.

### 3.2.5. Strukturen von $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)_{4/2}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ (**34**), $[\text{Mn}\{\text{B}(\text{CN})_4\}_{4/2}(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)_{2/2}] \cdot \text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8$ (**35**) und $[\text{Mn}(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8$ (**36**)

Die in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen stellen Beispiele von Koordinationspolymeren unter Beteiligung von Tetracyanidoboratanionen und bidentalen Liganden dar, die Vorstufen für die Verknüpfung von  $\text{Zr}_6$ -Clustern über organische Liganden sein könnten. Dabei fungieren die Tetracyanidoboratanionen trotz ihrer als schwach beschriebenen koordinativen Eigenschaften teilweise selbst als anionische Liganden (siehe Verbindung **35**). Der simplen Reaktionsführung und dem guten Kristallisationsverhalten der Substanzen steht eine hohe Empfindlichkeit der Kristalle gegenüber. So ist bei den Verbindungen umgehend nach dem Öffnen der Glasampulle selbst unter Schutzgas und Überführung der Kristalle in Öl (**34** und **35**) eine Eintrübung und Zersetzung zu beobachten, was mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den Verlust der cokrystallisierten Lösemittelmoleküle zurückzuführen ist. Das Öffnen der Glasampulle außerhalb der Box führt zum Eintrag von Wassermolekülen aus der Luftfeuchtigkeit in das trockene Acetonitril und dem sofortigen Einbau als Neutralligand (siehe Verbindung **36**). Alle drei Titelverbindungen wurden durch Umsetzungen der entsprechenden Tetracyanidoboratverbindungen, welche aus Reaktion des jeweiligen Metalls (Zn) bzw. Carbonates (Mn) und der Tetracyanidoborsäure<sup>[100]</sup> erhalten werden, mit 4,4'-Bipyridin in trockenem Acetonitril generiert. Die zusätzlichen Wassermoleküle in **36** stammen, wie bereits erwähnt, aus der Luftfeuchtigkeit.  $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)_{4/2}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$  (**34**) kristallisiert in der orthorhombischen, zentrosymmetrischen Raumgruppe  $Pbcn$  (Nr.60) mit  $a = 15,3365(8)$ ,  $b = 16,7369(7)$ ,  $c = 18,3679(9)$  Å und  $Z = 4$  Formeleinheiten je Elementarzelle. Das Zellvolumen beträgt  $V = 4714,8(4)$  Å<sup>3</sup>.  $[\text{Mn}\{\text{B}(\text{CN})_4\}_{4/2}(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)_{2/2}] \cdot \text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8$  (**35**) wird in der triklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr.2) erhalten. Die Zellparameter betragen  $a = 7,3606(4)$ ,  $b = 10,5526(6)$ ,  $c = 11,5499(6)$  Å,  $\alpha = 67,566(3)$ ,  $\beta = 86,384(3)$ ,  $\gamma = 72,735(3)^\circ$ . Bei einem Zellvolumen von  $V = 790,58(7)$  Å<sup>3</sup> findet sich eine Formeleinheit in der Elementarzelle.  $[\text{Mn}(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8$  (**36**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe ( $Fdd2$  (Nr.43)) mit  $a = 27,8042(9)$ ,  $b = 36,703(2)$  und  $c =$

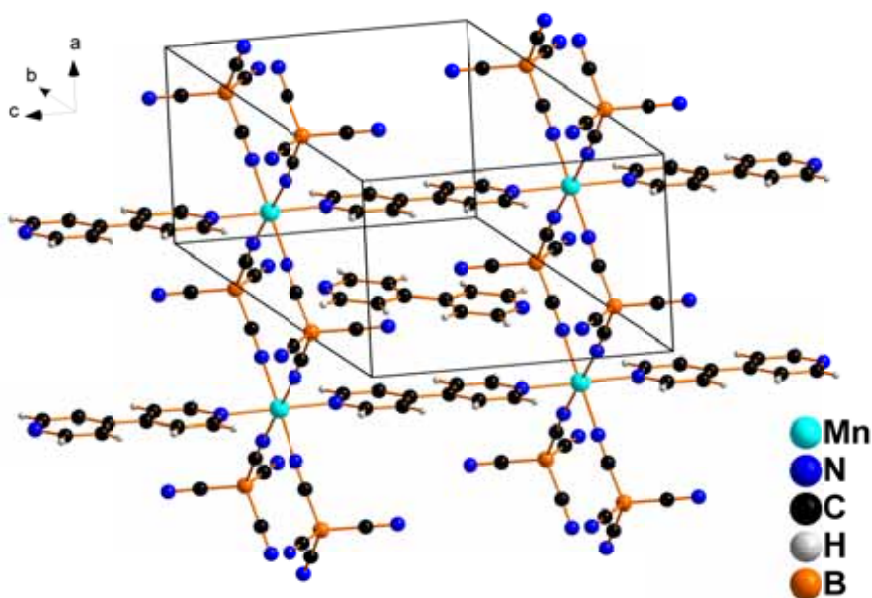
### 3. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 3.42.:** Darstellung der zweidimensionalen Verknüpfung der Zn-Kationen in Kristallen von **34** (Anionen und cokrystallisierte Acetonitrilmoleküle nicht dargestellt).

9,5179(3) Å. Bei  $Z = 8$  Formeleinheiten je Elementarzelle beträgt das Zellvolumen  $V = 9712,9(6) \text{ \AA}^3$ . Alle drei Verbindungen haben gemein, dass ihnen ein zweiwertiges Übergangsmetallkation zu Grunde liegt, welches oktaedrisch von sechs Liganden umgeben ist. Der Ladungsausgleich erfolgt in allen Substanzen durch zwei Tetracyanidoboratanionen, wobei diese in **34** und **36**, abgesehen von  $N \cdots H$ -Brücken, frei vorliegen, während sie in **35** als Ligand fungieren. Abbildung 3.42 zeigt die Anordnung der Kationen und Liganden in **34**. Die zweidimensionale Ausdehnung des Netzwerkes, in dem jedes Zn-Kationen über zwei-zählige 4,4'-Bipyridinliganden mit vier weiteren Kationen verbunden ist, ist zu erkennen. Die Koordinationsumgebung der Zinkionen wird durch zwei Acetonitrilmoleküle in trans-Position komplettiert. Die Anionen und cokrystallisierten Lösemittelmoleküle befinden sich zwischen den kationischen Schichten der Zinkatome, wobei sich eine AB-Schichtung entlang der  $c$ -

Achse ergibt. In Verbindung **35** (siehe Abbildung 3.43) ist ebenfalls eine Ausdehnung des Koordinationsnetzwerkes entlang zweier Raumrichtungen zu beobachten. Ebenso ist jedes Kation über Liganden mit vier weiteren Metallatomen verknüpft. Im Unterschied zu **34** jedoch wird diese Verknüpfung nur an zwei Positionen über neutrale 4,4'-Bipyridinmoleküle realisiert. Die beiden anderen Mn-Mn-Verknüpfungen erfolgen über jeweils zwei Tetracyanidobo-



**Abbildung 3.43.:** Darstellung der Verknüpfung der Mn-Kationen durch 4,4'-Bipyridinmoleküle und TCB-Anionen in Kristallen von **35**.

ratanionen, sodass jedes Kation von 4 anionischen Liganden umgeben ist. Ein Unterschuss an 4,4'-Bipyridinliganden in der Bildungsreaktion von **35** als Grund für die unterschiedliche Anordnung im Vergleich zu **34** kann leicht an Hand der cokrystallisierten Bipyridinmoleküle ausgeschlossen werden. Zusätzlich auskristallisierte Lösemittelmoleküle lassen sich in **35** nicht finden. In **36** findet keine Verbrückung der einzelnen Kationen über bi- bzw. polydentate Liganden statt. Die anionischen und kationischen Einheiten sowie die cokrystallisierten Bipyridinmoleküle liegen separiert voneinander vor, weisen jedoch zum Teil starke N...H-Brücken untereinander (Abstände bis zu 1,8 Å) auf. Abbildung 3.44 zeigt die Molekülstruktur von  $[\text{Mn}(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8$  (**36**), wobei lediglich ein TCB-Anion und ein zusätzliches Bipyridinmolekül dargestellt ist. Das Mn-Kation ist dabei von zwei cisständigen 4,4'-Bipyridinliganden und vier Wassermolekülen, welche aus der Umgebungsatmosphäre aufgenommen wurden, umgeben. Gleichzeitig ist in Abbildung 3.44 die Vielzahl der auftretenden Wasserbrücken durch grüne gestrichelte Linie hervorgehoben. Tabelle 3.28 fasst die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der drei Titelverbindungen zusammen.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

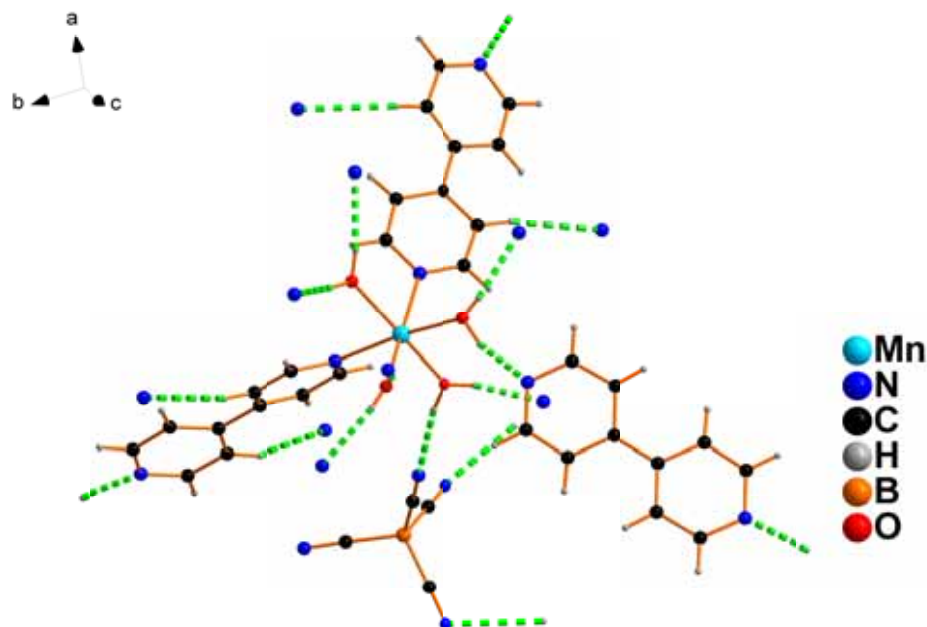
Dabei ist festzustellen, dass diese untereinander lediglich in den Metall-Ligand-Abständen (Bipyridin), aufgrund des Überganges von Zink zu Mangan, größere Unterschiede aufweisen. Die C-C-Abstände in den 4,4'-Bipyridinmolekülen lassen in allen drei Fällen eine Differenz von ca. 0,1 Å zwischen Minimal- und Maximalwert erkennen.

**Tabelle 3.28.:** Interatomare Abstände und Bindungswinkel in **34**, **35** und **36**.

d und $\bar{d}$ in Å	<b>34</b>	<b>35</b>	<b>36</b>
C-C <sub>Bipyridin</sub>	1,382(2)-1,483(2) 1,397	1,374(3)-1,489(4) 1,402	1,373(4)-1,490(3) 1,394
C-C <sub>koord. Acetonitril</sub>	1,452(3)		
C-N <sub>Bipyridin</sub>	1,333(2)-1,345(2) 1,3405	1,324(3)-1,336(3) 1,330	1,319(3)-1,344(2) 1,332
C-N <sub>koord. Acetonitril</sub>	1,131(3)		
C-N <sub>TCB</sub>	1,136(3)-1,144(3) 1,1405	1,133(3)-1,139(3) 1,136	1,139(3)-1,148(3) 1,143
C-B	1,583(3)-1,610(3) 1,592	1,574(3)-1,601(3) 1,590	1,588(3)-1,604(4) 1,595
Zn/M-N <sub>Bipyridin</sub>	2,141(1)-2,155(1) 2,148	2,224(2)-2,229(2) 2,227	2,136(2)-2,192(1) 2,164
Zn-N <sub>koord. Acetonitril</sub>	2,232(2)		
$\sphericalangle$ und $\overline{\sphericalangle}$ / °			
C-B-C	107,6(2)-111,4(2) 109,5	105,2(2)-111,7(2) 109,4	107,4(2)-111,6(2) 109,5
N-C-B	177,4(3)-179,3(3) 178,4	175,5(2)-179,4(3) 177,5	176,1(2)-178,1(2) 177,4
N-C-C <sub>koord. Acetonitril</sub>	179,5(2)		
N-Zn/Mn-N / O/N-Mn-O	176,85(5)-178,80(7) 177,5	3-180,0	171,32(9)-173,58(6) 172,83

Die jeweiligen durchschnittlichen Bindungslängen zeigen jedoch, dass lediglich einzelne Bindungslängen nach oben abweichen, die sich den C-C-Bindungen zwischen den beiden Sechsringen der Bipyridinmoleküle zuordnen lassen. Während die kürzeren C-C-Bindungslängen mit 1,39 Å die erwarteten Werte in dem konjugierten System eines Pyridinrings aufweisen, tendieren die Werte der C-C-Abstände zwischen den Ringen (1,483(2)-1,490(3) Å) in Richtung Einzelbindung. Übereinstimmende Werte können beispielsweise auch in der Verbindung  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[(\text{BeCl}_3)_2(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1,488(5) Å)<sup>[101]</sup> und in reinem 4,4'-Bipyridin (1,494(3) bzw. 1,484(3) Å)<sup>[102]</sup> gefunden werden. Die Abweichungen der C-B-C-Winkel von den idealen Tetraederwinkeln zeigen des Weiteren, dass die Tetracyanidoboratane ne-

ben deren Ligandenfunktion in **35**, auch in den beiden anderen Verbindungen in Wechselwirkung mit den kationischen Einheiten bzw. zusätzlich auskristallisierten Lösemittelmolekülen treten und damit eine dreidimensionale Vernetzung bewirken (siehe z.B. Abbildung 3.44). Das besondere Interesse an den hier beschriebenen Titelverbindungen im Bezug



**Abbildung 3.44.:** Darstellung der auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen in  $[\text{Mn}(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8$  (**36**).

auf die Chemie der oktaedrischen Metallclusterverbindung liegt in der potentiellen Möglichkeit die einzelnen  $\text{Zr}_6$ -Oktaeder miteinander zu verknüpfen. Ziel soll es sein die einzelnen Clustereinheiten mittels zwei- oder mehrzähligen Liganden über einen Metallkation miteinander zu verbrücken. Erste erfolgreiche Arbeiten dazu wurden von der Arbeitsgruppe um A. Lachgar durchgeführt, welche  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2-}$  Einheiten mittels anionischer  $\text{CN}^-$  Liganden über Mangankationen miteinander vernetzen konnten.<sup>[103]</sup> Bei zwei ersten Umsetzungen, bei denen 4,4'-Bipyridin und  $\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$  bzw.  $\text{Fe}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$  im Verhältnis von 6:1 mit Lösungen von  $\text{K}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{15}]$  zusammengegeben wurden, konnte jeweils innerhalb kurzer Zeiträume das Ausfallen einer rot gefärbten pulverartigen Substanz beobachtet werden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit erscheint die Möglichkeit der Bildung größerer Aggregate bzw. Netzwerke als durchaus plausibel. Die rötliche Färbung legt zudem den Einbau der Clustereinheiten nahe. Die durchgeführte Elementaranalysen, welche zwar einen relativ großen Interpretationsspielraum zulassen, unterstützen diese Annahme. So wurde für das Produkt aus der Umsetzung mit  $\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$  eine Zusammensetzung von C: 41,38%, N: 9,713%

### 3. Ergebnisse und Diskussion

und H: 4,164% gefunden. Legt man beispielsweise ein Zn-Kation zugrunde, welches über 4,4'-Bipyridinmoleküle mit sechs  $Zr_6$ -Clustereinheiten (die über 4,4'-Bipyridinmoleküle auf den Expositionen mit fünf weiteren Zn-Kationen verbunden sind) verknüpft ist, erhält man für das theoretische dreidimensionale Netzwerk eine Zusammensetzung von C: 40,37%, N: 13,45% und H: 2,90%. Für den Ladungsausgleich wurden drei Tetracyanidoboratanionen in der Struktur angenommen. Das Analyseergebnis für die Umsetzung mit  $Fe[B(CN)_4]_2$  hingegen weist deutlich andere Gehalte auf (C: 28,695%, N: 5,445% und H: 2,659%). Eine denkbare Zusammensetzung wäre in diesem Fall eine direkte Verknüpfung der  $Zr_6$ -Clustereinheiten über die zweizähligen Liganden, wobei Eisen- oder Kaliumkationen den Ladungsausgleich realisieren (C: 27,64/27,45%, N: 5,37/5,33% und H: 2,32/2,30%).

## 4. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von neuen oktaedrischen  $Zr_6$ -Clusterverbindungen und  $[B(CN)_4]^-$ -haltigen Koordinationspolymeren auf lösemittelchemischem Wege und deren Strukturaufklärung mittels Einkristallröntgenstrukturanalytik. Die Tetracyanidoboratverbindungen stellen dabei Precursoren auf dem Weg zu verknüpften Zirkoniumclustereinheiten mit MOF-artiger Struktur dar.

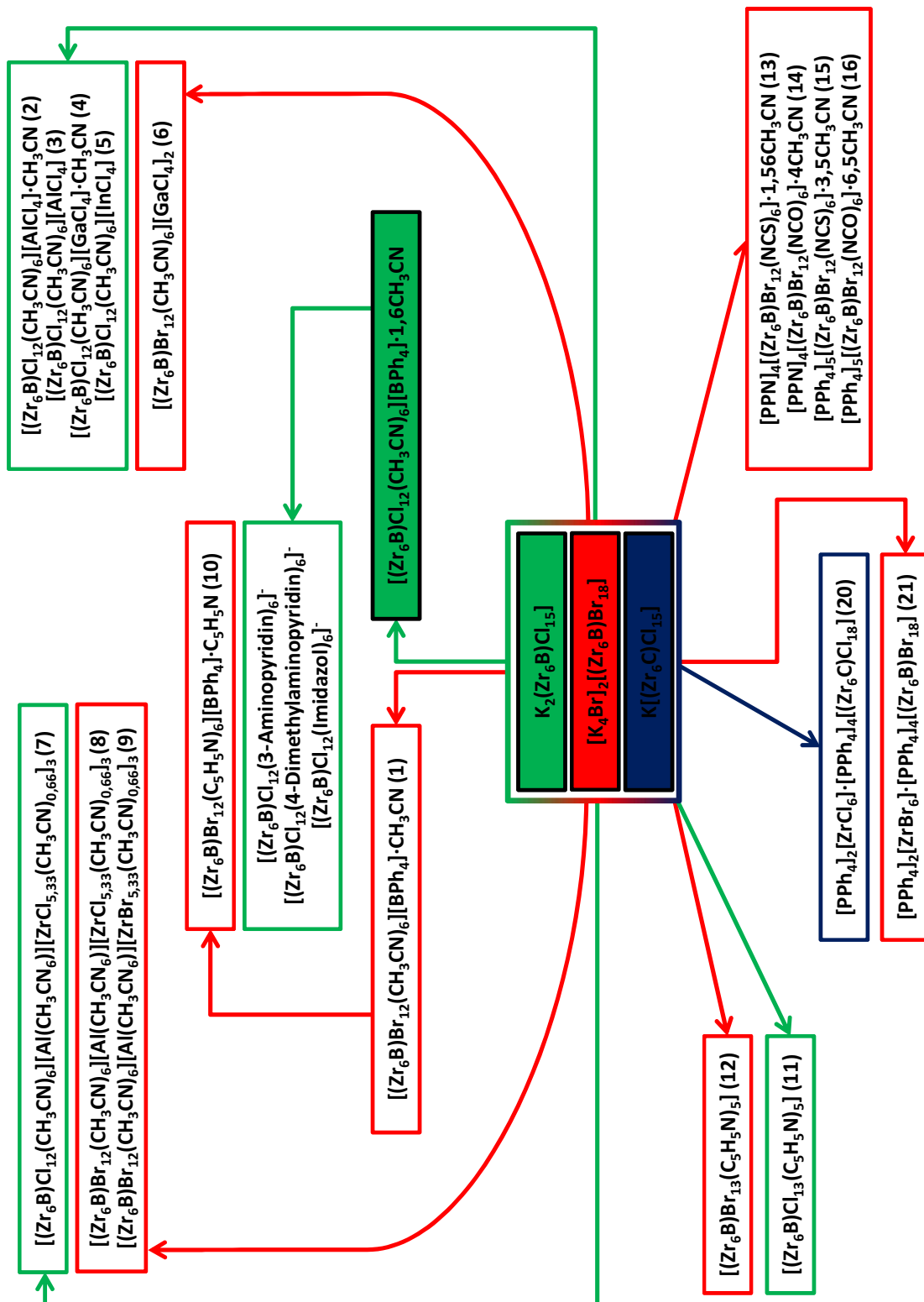
### 4.1. Zirkoniumcluster

Ausgangspunkt für den ersten Teil dieser Arbeit, die Synthese der Clustereinheiten, sind die Arbeiten von H. Rohm und dessen für Ligandensubstitutionsreaktionen an  $Zr_6$ -Clustern universellen Precursor  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6] \cdot 1,6CH_3CN$ .<sup>[31]</sup> In der ersten beschriebenen Umsetzung wird die Vorgehensweise auf  $[K_4Br]_2[(Zr_6B)Br_{18}]$ <sup>[29]</sup> als Ausgangsverbindung übertragen und es kann die Verbindung  $[(Zr_6B)Br_{12}(CH_3CN)_6][BPh_4] \cdot CH_3CN$  (**1**) erhalten werden, die in gleicher Weise Acetonitrilmoleküle auf den Expositionen des  $Zr_6$ -Clusters aufweist. Mittels Einsatz der Lewisäuren  $AlCl_3$ ,  $GaCl_3$  und  $InCl_3$  können drei weitere  $Zr_6$ -Clusterverbindungen mit sechs Acetonitrilliganden auf den äußeren Ligandenpositionen erhalten werden. Abweichend zu Verbindung **1** werden in diesen Fällen die überschüssigen Chloridoliganden der Startverbindung  $K_2[(Zr_6B)Cl_{15}]$ <sup>[78]</sup> unter Bildung der Tetrahalogenidokationen abstrahiert und die Expositionen für die Substitution zugänglich gemacht. Es resultieren die Verbindungen  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][AlCl_4] \cdot CH_3CN$  (**2**),  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][AlCl_4]$  (**3**),  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][GaCl_4] \cdot CH_3CN$  (**4**),  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][InCl_4]$  (**5**). Bei der Reaktion von  $[K_4Br]_2[(Zr_6B)Br_{18}]$ <sup>[29]</sup> mit  $GaCl_3$  in Acetonitril wird nach einer zweifachen Oxidation des Clusterkerns die Verbindung  $[(Zr_6B)Br_{12}(CH_3CN)_6][GaCl_4]_2$  (**6**), welche ein Clusterdikation enthält, generiert. Aufgrund des Oxidationszustandes sind weitergehende Diskussionen bzgl. der bereits bei Clustern mit 14 CBE beobachteten Kontraktionen der  $Zr_6$ -Clustereinheiten in Abhängigkeit der elektronischen Situation möglich. Bei der Umsetzung von  $K_2[(Zr_6B)Cl_{15}]$ <sup>[78]</sup> mit  $AlCl_3$  wird neben den Verbindungen **2** und **3** auch  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][Al(CH_3CN)_6][ZrCl_{5,33}(CH_3CN)_{0,66}]_3$  (**7**) als Beiprodukt erhalten. Vergleichbare komplexe Gegenionen wie in Verbindung **7** ( $[Al(CH_3CN)_6][ZrCl_{5,33}(CH_3CN)_{0,66}]_3^-$ ) werden auch in den Verbindungen  $[(Zr_6B)Br_{12}(CH_3CN)_6][Al(CH_3CN)_6][ZrCl_{5,33}(CH_3CN)_{0,66}]_3$  (**8**) und



#### 4. Zusammenfassung

$[(Zr_6B)Br_{12}(CH_3CN)_6][Al(CH_3CN)_6][ZrBr_{5.33}(CH_3CN)_{0.66}]_3$  (**9**) gefunden. Die Zr-Atome der jeweils enthaltenen zusätzlichen Zirkoniumeinheiten weisen dabei im Unterschied zu den Metallatomen der Cluster selbst die Oxidationsstufe +4 auf. In Analogie zu den Arbeiten von Rohm kann durch die Umsetzung von  $[(Zr_6B)Br_{12}(CH_3CN)_6][BPh_4] \cdot CH_3CN$  (**1**) mit Pyridin ein weiterer neuer  $Zr_6$ -Cluster erhalten werden, bei dem ein vollständiger Austausch der äußeren Liganden gelingt, der auf direktem Weg, ausgehend von  $[K_4Br]_2[(Zr_6B)Br_{18}]^{[29]}$ , bisher nicht möglich war. Es resultiert die Verbindung  $[(Zr_6B)Br_{12}(C_5H_5N)_6][BPh_4] \cdot C_5H_5N$  (**10**). Des Weiteren können an den Verbindungen  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][BPh_4] \cdot 1,6CH_3CN^{[31]}$  bzw.  $[(Zr_6B)Br_{12}(CH_3CN)_6][BPh_4] \cdot CH_3CN$  (**1**) vollständige Substitutionen der Exopositionen gegen 3-Aminopyridin, 4-(Dimethylamino)-pyridin und Imidazol realisiert werden. Einzig Fehlorderungen der Gegenionen verhindern bisher eine Strukturverfeinerung in guter Qualität, lassen aber keinen Zweifel an der Struktur. Bei Reaktionsansätzen, deren Ziel ebenfalls ein vollständiger Austausch der äußeren Liganden gegen Pyridin war, werden die neutralen Clustereinheiten  $[(Zr_6B)Cl_{13}(C_5H_5N)_5]$  (**11**) und  $[(Zr_6B)Br_{13}(C_5H_5N)_5]$  (**12**) erhalten, welche neben fünf Pyridinliganden noch jeweils einen Halogenidoliganden auf den Exopositionen tragen. Als Edukte werden  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][GaCl_4] \cdot CH_3CN$  (**4**) (ursprünglich um eine  $Zr_6$ -Clusterverbindung mit Pyridinliganden und einem zu **10** variierten Gegenion zu erhalten) bzw.  $[K_4Br]_2[(Zr_6B)Br_{18}]^{[29]}$  (ohne Ausfällen von KBr in einem separaten Syntheseschritt) eingesetzt. Verbindungen **13** - **16** stellen, abgesehen von einem Beispiel mit Cyanidoliganden<sup>[87]</sup>, die ersten  $Zr_6$ -Clusterverbindungen mit Pseudohalogenidoliganden ( $SCN^-$ ,  $OCN^-$ ) auf den Exopositionen dar. Durch Zugabe von den entsprechenden Pseudohalogenidverbindungen zu Lösungen von  $[K_4Br]_2[(Zr_6B)Br_{18}]^{[29]}$  in Acetonitril werden die Verbindungen  $[PPN]_4[(Zr_6B)Br_{12}(NCS)_6] \cdot 1,56CH_3CN$  (**13**),  $[PPN]_4[(Zr_6B)Br_{12}(NCO)_6] \cdot 4CH_3CN$  (**14**),  $[PPh_4]_5[(Zr_6B)Br_{12}(NCS)_6] \cdot 3,5CH_3CN$  (**15**) und  $[PPh_4]_5[(Zr_6B)Br_{12}(NCO)_6] \cdot 6,5CH_3CN$  (**16**) auf direktem Wege erhalten. Parallel zu den Substitutionen der Halogenidoliganden gegen  $SCN^-$  und  $OCN^-$  werden mehrer Pseudohalogenide mit sterisch anspruchsvollen Kationen generiert und charakterisiert. Mit  $[Bu_3BnN]OCN$  (**17**),  $[Bu_3BnN]SCN$  (**18**) und  $[PPh_4]OCN$  (**19**) werden drei von ihnen in dieser Arbeit beschrieben. Bei der Übertragung der Versuchsdurchführung, mit der die Clustereinheiten **13** - **16** synthetisiert werden, auf  $K[(Zr_6C)Cl_{15}]^{[85]}$  als Ausgangsverbindung wird  $[PPh_4]_2[ZrCl_6] \cdot [PPh_4]_4[(Zr_6C)Cl_{18}]$  (**20**) erhalten. Durch Umsetzung von  $[K_4Br]_2[(Zr_6B)Br_{18}]^{[29]}$  mit  $[PPh_4]Br$  kann mit  $[PPh_4]_2[ZrBr_6] \cdot [PPh_4]_4[(Zr_6B)Br_{18}]$  (**21**) eine vergleichbare  $Zr_6$ -Clusterverbindung generiert werden, in der ebenfalls gleichzeitig zwei verschiedene Oxidationsstufen des Zirkoniums vorliegen. Abbildung 4.1 fasst alle in dieser Arbeit beschriebenen  $Zr_6$ -Clusterverbindungen schematisch zusammen, wobei die eingesetzten und in der Literatur beschriebenen Ausgangscluster farblich hinterlegt sind.



**Abbildung 4.1.:** Übersicht über die in dieser Arbeit ausgehend von den literaturbekannten und farblich hinterlegten Verbindungen synthetisierten  $Zr_6$ -Clusterverbindungen.

## 4.2. Tetracyanidoboratverbindungen

Zusätzlich zu den Synthesen der Clusterverbindungen werden Umsetzungen von  $\text{Na}[\text{B}(\text{CN})_4]$ ,  $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ ,  $\text{Rb}[\text{B}(\text{CN})_4]$  und  $\text{Cs}[\text{B}(\text{CN})_4]$  mit [18]-Krone-6 bzw. [15]-Krone-5 beschrieben. Dabei werden insgesamt 9 Verbindungen erhalten, deren Strukturen eine systematische Einteilung der Verbindungen in unterschiedliche Gruppen zulassen (siehe Abbildung 4.2). So finden sich Verbindungen, in denen die von Kronenethermolekülen komplexierten Alkalimetallkationen auf beiden Seiten ( $[\text{Na}(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})][\text{B}(\text{CN})_4]$  (**22**),  $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})][\text{B}(\text{CN})_4]$  (**25**),  $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})][\text{B}(\text{CN})_4]$  (**26**)) bzw. nur auf einer Seite ( $[\text{Na}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})][\text{B}(\text{CN})_4]$  (**23**),  $[\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})][\text{B}(\text{CN})_4]$  (**30**)) des Ringes Kontakte zu  $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen aufweisen. Im Unterschied zu **23** und **30** sind bei  $[\text{K}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})][\text{B}(\text{CN})_4]$  (**27**) sowie  $[\text{Cs}(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})][\text{B}(\text{CN})_4]$  (**32**), bei denen ebenfalls eine Zick-Zack-Struktur mit Metall $\cdots\text{NC-B}(\text{CN})_3^-$  Kontakten auf nur einer Seite der Kronenetherringe ausgebildet wird, keine unkoordinierten Cyanidgruppen der Anionen zu verzeichnen. In den Verbindungen  $[\text{K}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$  (**28**),  $[\text{Rb}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$  (**31**) und  $[\text{Cs}_{0,2}\text{K}_{0,8}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$  (**33**) werden die Alkalikationen von 2 Kronenethermolekülen sandwichartig umgeben, sodass keine Koordination der Metallatome mit den Tetracyanidoboratanionen möglich ist.

Die Tetracyanidoboratverbindungen  $\text{Na}[\text{B}(\text{CN})_4]$  und  $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$  wurden zudem mit Dibenzo-[18]-Krone-6 umgesetzt und  $[\text{Na}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{20}\text{O}_6\text{H}_{24})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$  (**24**) sowie  $[\text{K}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{20}\text{O}_6\text{H}_{24})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$  (**29**) als Produkte erhalten. Auch in diesen Fällen sind keine Kontakte zwischen den Metallkationen und den CN-Gruppen der Anionen festzustellen. Die Koordinationsumgebung der von Kronenethermolekülen komplexierten Alkalimetallkationen wird jeweils durch zwei Wassermoleküle vervollständigt.

Im Vorfeld von Versuchen  $\text{Zr}_6$ -Clustereinheiten mit mehrzähligen Liganden via Metallkationen miteinander zu verbrücken, werden Umsetzungen von  $\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]$  und  $\text{Mn}[\text{B}(\text{CN})_4]$  mit 4,4'-Bipyridin in trockenem Acetonitril durchgeführt. Diese Umsetzungen führen zu interessanten Netzwerken mit teilweiser Beteiligung von  $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen als Ligand:  $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)_{4/2}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$  (**34**),  $[\text{Mn}\{\text{B}(\text{CN})_4\}_{4/2}(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)_{2/2} \cdot \text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8]$  (**35**) und  $[\text{Mn}(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8$  (**36**). Im Fall von Verbindung **36** führt das Öffnen des Reaktionsgefäßes außerhalb der Glovebox zum Eintrag von Luftfeuchtigkeit, sodass Wassermoleküle als Liganden zur Verfügung stehen. Erste analoge Ansätze unter zusätzlicher Zugabe von  $\text{Zr}_6$ -Clustermolekülen liefern schwerlösliche, rötliche und amorphe Substanzen, die Indizien (Färbung, Schwerlöslichkeit, EA) für Koordinationspolymere unter Beteiligung von Clustereinheiten aufweisen.

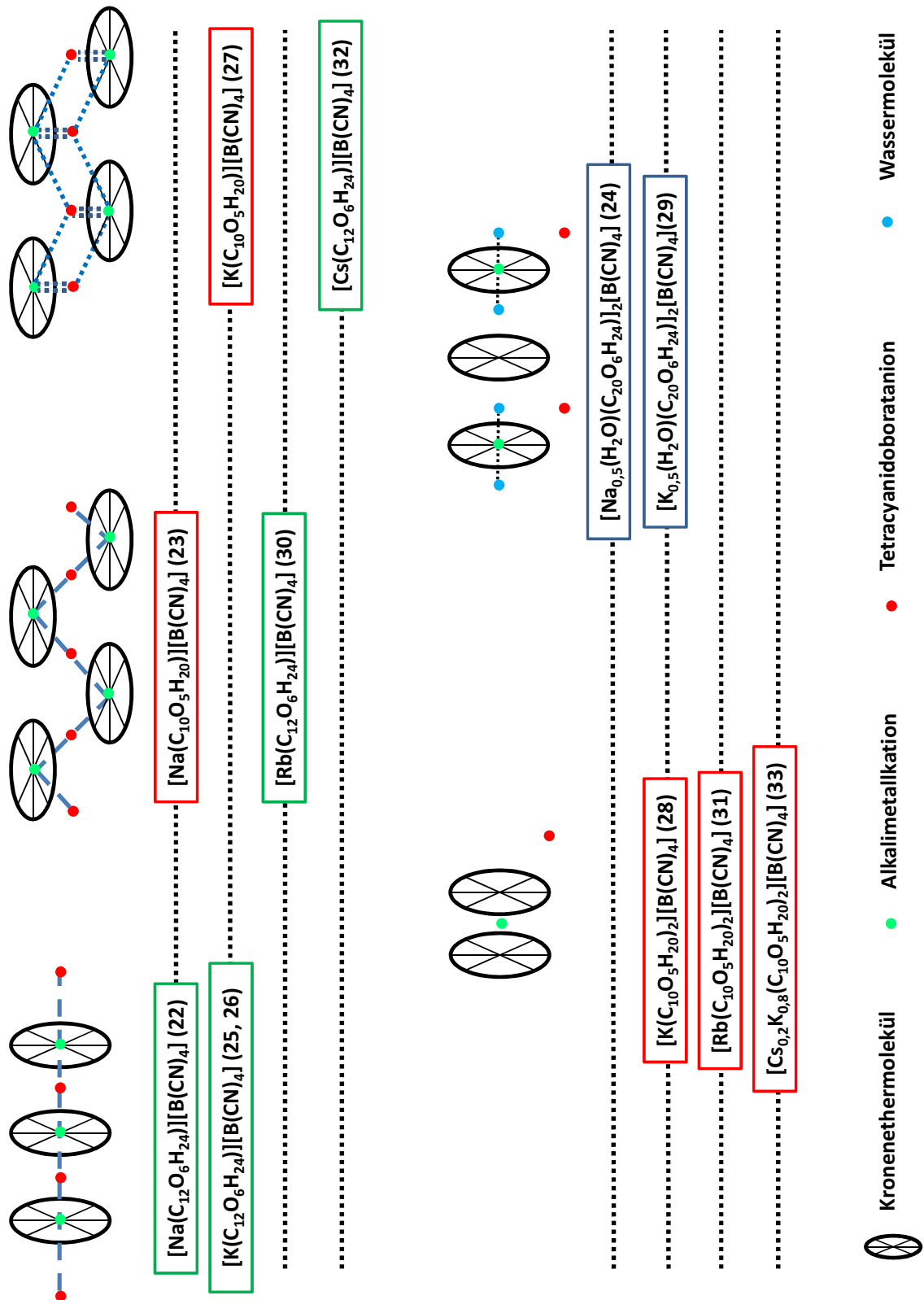


Abbildung 4.2.: Übersicht über die in dieser Arbeit synthetisierten Tetracyanidoboratverbindungen und deren strukturbedingte systematische Gruppierung.

## 5. Ausblick

Im Hinblick auf die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse zeichnet sich ab, dass sich die Chemie der  $Zr_6$ -Cluster in Lösung noch immer am Anfang befindet und über ein enormes Potential verfügt. Durch die nun zugänglichen Cluster mit leicht substituierbaren Lösemittel-liganden sind eine Vielzahl neuartiger Verbindungen zugänglich, deren physikalische und chemische Eigenschaften es zukünftig zu untersuchen gilt.

Um die Entwicklung dieser Chemie effektiv vorantreiben zu können, wird es jedoch zunächst nötig sein, die zeitaufwendige festkörperchemische Synthese der einzusetzenden Ausgangscluster in größeren Maßstäben durchzuführen. Das bedeutet, dass diese Synthesewege optimiert bzw. neu konzipiert werden müssen, um  $Zr_6$ -Clusterverbindungen im Multigrammmaßstab zu generieren. Auf diese Weise könnten Substitutionsversuche in größeren Versuchsreihen wesentlich schneller durchgeführt werden.

Weitergehende Arbeiten, um nur einige Möglichkeiten zu nennen, könnten sich beispielsweise auf die Synthese von Clusterverbindungen mit anderen Lösemittel-liganden anstelle von Acetonitril auf den äußeren Ligandenpositionen konzentrieren, um u.a. den Einfluss auf die Bindungslängen innerhalb der Cluster zu untersuchen. Ebenso wären weiterführende Versuche mit anderen Stickstoffbasen oder weiteren Ligandengruppen mit anderen Donoratomen (z.B. O, S) sicher sehr vielversprechend. Dies gilt insbesondere für polydentate Liganden für die Darstellung von Clustereinheiten, die über Liganden miteinander verknüpft sind. Zusätzlich lässt sich diese Chemie noch durch die Variation der inneren Liganden und der Interstitialatome deutlich erweitern. Durch die auch in dieser Arbeit gefundenen verschiedenen Oxidationsstufen der Cluster bieten sich natürlich auch elektrochemische Untersuchungen an. Basierend auf den dabei gewonnenen Informationen könnten geeignete milde Oxidations- oder Reduktionsmittel getestet werden um den Oxidationszustand der  $Zr_6$ -Clustereinheiten gezielt zu steuern. Aufgrund der Möglichkeit zur gezielten Modifikation der Ligandensphäre könnten Versuche zur katalytischen Aktivität der Koordinationsverbindungen zudem ein hoch interessantes Anwendungsgebiet für die  $Zr_6$ -Cluster eröffnen.

## 6. Literaturverzeichnis

- [1] Bader, D. A.; Pennington, R. *The International Journal of High Performance Computing Applications* **2001**, *15*, 181–185.
- [2] <http://clusterlaunch.esa.int> (18.01.2012).
- [3] Demerec, M.; Hartman, Z. E. *Annu. Rev. Microbiol.* **1959**, *15*, 377–406.
- [4] Stanley, S. *The new Grove; Dictionary of music and musicians*, ASIN: B004DHM824, Macmillan–Verlag, Washington, D.C.
- [5] <http://www.cluster.org> (18.01.2012).
- [6] Cotton, F. A.; Haas, T. E. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 10–17.
- [7] Hein, F. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *348*, 225–228.
- [8] Purath, A.; Köppe, R.; Schnöckel, H. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3114–3116.
- [9] Purath, A.; Köppe, R.; Schnöckel, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2926–3928.
- [10] Schnepf, A.; Stöber, G.; Schnöckel, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9178–9181.
- [11] Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N. *Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage* **1995**, ISBN:3–11–012641–9, deGruyter–Verlag.
- [12] Simon, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 1–22.
- [13] Corbett, J. D. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5178–5191.
- [14] Schäfer, H.; v. Schnering, H. G. *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 833–849.
- [15] Riedel, E.; Alsfasser, R.; Janiak, C.; Klapötke, T. M. *Moderne Anorganische Chemie* **2007**, ISBN: 3–11–019060–5, deGruyter–Verlag.

## 6. Literaturverzeichnis

- [16] Corbett, J. D. *J. Solid State Chem.* **1981**, *31*, 56–74.
- [17] Simon, A.; v. Schnering, H. G.; Wöhrle, H.; Schäfer, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *339*, 155–170.
- [18] Simon, A.; v. Schnering, H. G.; Schäfer, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *361*, 235–248.
- [19] Smith, J. D.; Corbett, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1927–1934.
- [20] Corbett, J. D.; Daake, R. L.; Poeppelmeier, K. R.; Guthrie, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 652–655.
- [21] Dahl, L. F.; Chiang, T.-I.; Seabaugh, P. W.; Larsen, E. M. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1236–1242.
- [22] Struss, A. W.; Corbett, J. D. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1373–1376.
- [23] Larsen, E. M.; Moyer, J. W.; Gil-Arno, F.; Camp, M. J. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 574–581.
- [24] Zienarth, R. P.; Corbett, J. D. *J. Solid State Chem.* **1989**, *80*, 56–67.
- [25] Hughbanks, T.; Rosenthal, G.; Corbett, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8289–8290.
- [26] Zienarth, R. P.; Corbett, J. D. *Journal of the less-common metals* **1988**, *137*, 21–34.
- [27] Rosenthal, G.; Corbett, J. D. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 53–56.
- [28] Bond, M. R.; Hughbanks, T. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5015–5021.
- [29] Qi, R.-Y.; Corbett, J. D. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6039–6044.
- [30] Köckerling, M.; Qi, R.-Y.; Corbett, J. D. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1437–1443.
- [31] Rohm, H. W. *Dissertation* **2007**, Universität Rostock.
- [32] Köckerling, M. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 380–381.
- [33] Köckerling, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 24–30.
- [34] Köckerling, M.; Willems, J. B.; Boyle, P. D. *Inorg. Chem.* **2001**, *41*, 1439–1444.
- [35] Köckerling, M. *J. Solid State Chem.* **2003**, *170*, 273–280.
- [36] Rohm, H. W.; Köckerling, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2356–2362.

- [37] Rogel, F.; Corbett, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8198–8200.
- [38] Xie, X.; Reibenspies, J. H.; Hughbanks, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11391–11400.
- [39] Cotton, A.; Feng, X.; M. Shang, a. W. A. W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* **1992**, *8*, 1050–1053.
- [40] Chen, L.; Cotton, F. A.; Wojtczak, W. A. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2988–2994.
- [41] Harris, J. D.; Hughbanks, T. J. *J. Cluster Sci.* **1997**, *8*, 521–531.
- [42] Xie, X.; Hughbanks, T. *Solid State Sci.* **1999**, *7-8*, 463–471.
- [43] Beauvais, L. G.; Long, J. R. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 236–243.
- [44] Flemming, A.; Köckerling, M. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2643–2646.
- [45] Flemming, A.; Köckerling, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2605–2648.
- [46] Runyan, C. E. J.; Hughbanks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7909–7910.
- [47] Willems, J. B.; Rohm, H. W.; Geers, C.; Köckerling, M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6197–6203.
- [48] Flemming, A. *Dissertation* **2009**, Universität Rostock.
- [49] Roland, B. K.; Carterc, C.; Zheng, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6234–6235.
- [50] Selby, H. D.; Orto, P.; Carducci, M. D.; Zheng, Z. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6175–6177.
- [51] Zhang, J.; Lachgar, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 250–251.
- [52] Kaskel, S. *Nachrichten aus der Chemie* **2005**, *53*, 394–399.
- [53] Walbaum, C.; Pantenburg, I.; Meyer, G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *129*, 1609–1617.
- [54] Bernhardt, E.; Finze, M.; Willner, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1229–1234.
- [55] Küppers, T.; Bernhardt, E.; Willner, H.; Rohm, H. W.; Köckerling, M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1015–1022.
- [56] Bernhardt, E.; Berkei, M.; Willner, H.; Schürmann, M. *Z. Anorg Allg. Chem.* **2003**, *632*, 677–685.



## 6. Literaturverzeichnis

- [57] Williams, D.; Pleune, B.; Kouvetakis, J.; Williams, M. D.; Andersen, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7735–7741.
- [58] Bernhardt, E.; Henkel, G.; Willner, H. *Z. Anorg Allg. Chem.* **2000**, *626*, 560–568.
- [59] Bessler, E. *Z. Anorg Allg. Chem.* **1977**, *430*, 38–42.
- [60] Küppers, T. *Dissertation 2007*, Universität Wuppertal.
- [61] Neukirch, M.; s. Tragl; Meyer, H.-J.; Küppers, T.; Willner, H. *Z. Anorg Allg. Chem.* **2006**, *632*, 939–944.
- [62] Berkei, M.; Bernhardt, E.; Schürmann, M.; Mehring, M.; Willner, H. *Z. Anorg Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1734–1740.
- [63] Flemming, A. *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [64] Guthrie, D. H.; Corbett, J. . D. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3290–3295.
- [65] Voß, K. *Dissertation 2010*, Universität Rostock.
- [66] Flemming, A.; Bernsdorf, A.; Köckerling, M. *J. Clust. Sci.* **2009**, *20*, 113–131.
- [67] Hoffmann, M. *Diplomarbeit 2009*, Universität Rostock.
- [68] Bernsdorf, A.; Köckerling, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *29-30*, 4547–4553.
- [69] Cotton, F. A.; Hughbanks, T.; Runyan, C. E. J.; Wojtczak, W. A. *Early Transition Metal Clusters with -Donor Ligands* **1995**, 1–26.
- [70] Rohm, H. W.; Köckerling, M. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2234–2236.
- [71] Ziebarth, R. P.; Corbett, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3272–3280.
- [72] Tian, Y.; Hughbanks, T. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6250–6254.
- [73] Tian, Y.; Hughbanks, T. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 425–431.
- [74] Corbett, J. D. *J. Alloys Comp.* **1995**, *229*, 10–23.
- [75] Brackemeyer, T.; Erker, G.; Fröhlich, R.; Prigge, J.; Peuchert, U. *Chem. Ber. Recueil* **1997**, *130*, 899–902.
- [76] Jordan, R. F.; LaPointe, R. E.; Bajgur, C. S.; Echols, S. F.; Willett, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4111–4113.

- [77] Jordan, R. F.; LaPointe, R. E.; Baenziger, N.; Hinch, G. D. *Organometallics* **1990**, *9*, 1539–1545.
- [78] Ziebarth, R. P.; Corbett, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1132–1139.
- [79] Bernsdorf, A.; Köckerling, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *26*, 4057–4062.
- [80] Brničević, N.; Širac, S.; Bašić, I. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4159–4162.
- [81] Welch, E. J.; Long, J. R. *Prog. Inorg. Chem.* **2005**, *54*, 1–46.
- [82] Babian-Kibala, E.; Chen, H.; Cotton, F. A.; Daniels, L. M.; Falvello, L. R.; Schmid, G.; Yao, Z. *Inorganica Chimica Acta* **1996**, *250*, 359–364.
- [83] Lincoln, S. F. *Aust. J. Chem.* **1972**, *25*, 2705–2709.
- [84] Troyanov, S. I.; Mazo, G. N.; Simonov, M. A. *Koord. Khim. (Russ. Coord. Chem.)* **1986**, *12*, 1000–1002.
- [85] Ziebarth, R. P.; Corbett, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4844–4850.
- [86] Ziebarth, R. P.; Corbett, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3272–3280.
- [87] Beauvais, L. G.; Long, J. R. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 236–243.
- [88] Reckeweg, O.; Meyer, H.-J.; Simon, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 920–922.
- [89] Prokopuk, N.; Kennedy, V. O.; Stern, C. L.; Shriver, D. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5001–5006.
- [90] Khutornoi, V. A.; Naumov, N. G.; Mironov, Y. V.; Oeckler, O.; Simon, A.; Fedorov, V. E. *Russian Journal of Coordination Chemistry* **2002**, *28*, 183–190.
- [91] Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part b* **2009**, ISBN:978-0-471-74493-1, John Wiley and Sons.
- [92] Weidlein, J.; Müller, U.; Dehnicke, K. *Schwingungsspektroskopie - Eine Einführung, 2nd ed.* **1988**, ISBN:978-3136251027, Georg Thieme Verlag: Stuttgart, New York.
- [93] Forster, D.; Goodgame, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 262–267.
- [94] Peterson, E. J.; Galliard, A.; Brown, J. M. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1973**, *9*, 241–244.
- [95] Köckerling, M.; Willems, J. B. *Z. Kristallogr.* **1999**, *214*, 460–460.

## 6. Literaturverzeichnis

- [96] Swartz(Jr.), W. E.; Ruff, J. K.; Hercules, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *96*, 5227–5229.
- [97] Martinsen, A.; Songstad, J. *Acta Chem. Scand. A* **1977**, *31*, 645–650.
- [98] Glidewell, C.; Holden, D. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *226*, 171–181.
- [99] Steed, J. W.; Junk, P. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2141–2146.
- [100] Küppers, T.; Bernhardt, E.; Lehmann, C. W.; Willner, H. *Z. Anorg Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1666–1672.
- [101] Neumüller, B.; Dehnicke, K. *Z. Anorg Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1206–1212.
- [102] Boag, N. M.; Coward, K. M.; Jones, A. C.; Pemble, M. E.; Thompson, J. R. *Acta Cryst.* **1999**, *C55*, 672–674.
- [103] Yan, B.; Zhou, H.; Lachgar, A. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8818–8822.
- [104] SADABS *Diffractionmeter Absorption- and Scaling Program, Bruker-Nonius* **2003**.
- [105] Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.

# D. Anhang 1 - Experimentalteil

## D.1. Methoden

### Einkristallröntgenstrukturanalytik

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle werden mit Hilfe eines Stereomikroskops (Zeiss, Stemi 2000-C; Lichtquelle: KL 1500 LCD) ausgewählt. Dabei werden luftempfindliche Verbindungen unter perfluoriertem Öl gehandhabt. Die Kristalle werden mit Hilfe von Apiezion M Schliff fett auf ausgezogenen Quarzglasfäden fixiert, auf dem Goniometerkopf befestigt, in das Diffraktometer eingebracht und ggf. im Stickstoffstrom (-100 °C) gekühlt. Für die Messungen stehen zwei Geräte zur Verfügung; ein Bruker-Nonius Apex X8 und ein Bruker Apex Kappa-II Diffraktometer. Beide Instrumente verfügen über Goniometer in Kappa Geometrie, CCD-Flächendetektoren und Tieftemperaturkühlvorrichtungen. Als Röntgenquelle wird in beiden Fällen eine 2 kW-feinfokussierende-sealed-tube-Molybdän-Anode mit Graphitmonochromator verwendet ( $\text{MoK}_\alpha$   $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Die Bestimmung der vorläufigen Elementarzelle erfolgt über 12 Matrixaufnahmen aus drei Raumrichtungen. Für die anschließende Datensammlung werden die Programme Apex v2.0-2 (Apex X8) und Apex2 v2008.1-0 (Kappa Apex II) genutzt. Diese enthalten auch die Saint und SADABS<sup>[104]</sup> Software zur Integration, Lorentz- und Polarisationskorrektur sowie zur multi-scan Absorptionskorrektur. Für die Strukturlösung und -verfeinerung wird das Programmpaket SHELX-97<sup>[105]</sup> genutzt.

### NMR Spektroskopie

Für die Aufnahme der NMR Spektren stehen drei (250, 300, 500 MHz) Geräte der Firma Bruker zur Verfügung. Die Kalibrierung des Gerätes bei der Messung der <sup>11</sup>B-NMR Spektren erfolgt mit  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  ( $\sigma = -18 \text{ ppm}$  ( $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ :  $\sigma = 0 \text{ ppm}$ )) als externem Standard.

### **IR-Spektroskopie**

Die IR-Spektren werden bei Raumtemperatur mit einem Gerät des Typs Nicolet 380 FT-IR mit einer ATR-Einheit aufgenommen.

### **Ramanspektroskopie**

Die Aufnahme der Ramanspektren erfolgt mittels eines Bruker VERTEX 70 FT-IR mit RAM II FT-Raman Modul. Als Anregungsquelle dient ein Nd:YAG-Laser (1064 nm). Die Proben werden in ein Schmelzpunktbestimmungsröhrchen gefüllt und zugeschmolzen.

### **Elementaranalyse**

Für die durchgeführten Elementaranalysen wird ein C/H/N/S-Analysator des Typs *Thermoquest Flash EA 1112* eingesetzt.

## **D.2. Präparationen**

### **D.2.1. Allgemeines**

Aufgrund der Luft- sowie Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Edukte und Produkte werden alle Arbeitsschritte, mit Ausnahme der Synthese der Tetracyanidoboratverbindungen mit komplexierten Alkalikationen, unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Dafür stehen zwei Trockenboxen (MBraun und Eigenbau der mechanischen Werkstätten der Universitäten Duisburg und Rostock) zur Verfügung, wobei letztere zusätzlich mit einem Lösemiteladsorber (Aktivkohle) ausgestattet ist. Des Weiteren finden SCHLENK-Techniken Anwendung. Entsprechende Glasampullen (Quarzglas und Borsilikatglas) werden mit Hilfe eines Gas-Sauerstoff bzw. Sauerstoff-Wasserstoff Brenners generiert.

Für die Erzeugung eines Hochvakuums steht eine Öldiffusionspumpe mit einer vorgeschalteten Drehschieberpumpe zur Verfügung.

## D.2.2. Eingesetzte Chemikalien

**Tabelle D.1.:** Übersicht über die eingesetzten Chemikalien \ Lösemittel und deren Vorbehandlung.

Verbindung	Hersteller	Reinigung \ Trocknung
Zr	Aldrich, >99,9 % (ZrH <sub>2</sub> )	Dehydrierung von ZrH <sub>2</sub> im Hochvakuum bei ca. 500 °C
ZrCl <sub>4</sub>	AlfaAesar, >99,5 %	Sublimation im Hochvakuum
ZrBr <sub>4</sub>	AlfaAesar, >99,5 %	Sublimation im Hochvakuum
KCl	Aldrich, >99,9 %	Sublimation im Hochvakuum bei ca. 800 °C unter Benutzung eines Nb-Rohres
KBr	Riedel-de Haën, spectralanal	Sublimation im Hochvakuum bei ca. 800 °C unter Benutzung eines Nb-Rohres
B-Pulver	Aldrich, >99,9 %	Trocknen mittel Mo-Schiffchen im Hochvakuum bei ca. 600 °C
Na[BPh <sub>4</sub> ]	Mallincrodt, >99 %	Trocknen im Hochvakuum bei ca. 150 °C
AlCl <sub>3</sub>	Laborbestand	Synthese aus Al und HCl-Gas sowie unmittelbarer Sublimation
GaCl <sub>3</sub>	Laborbestand	Synthese aus Ga und HCl-Gas sowie unmittelbarer Sublimation
InCl <sub>3</sub>	Laborbestand	-
AlBr <sub>3</sub>	Laborbestand	Synthese aus Al und Br sowie unmittelbarer Sublimation
Na[AlCl <sub>4</sub> ]	Laborbestand	-
[PPN][B(CN) <sub>4</sub> ]	Laborbestand	Darstellung aus [PPN]Cl und Na[B(CN) <sub>4</sub> ] sowie Trocknen im Vakuum
[PPN]OCN	Laborbestand	Darstellung aus [PPN]Cl und KOCN sowie Trocknen im Vakuum

D. Anhang 1 - Experimentaltteil

Fortsetzung

[PPh <sub>4</sub> ][B(CN) <sub>4</sub> ]	Laborbestand	Darstellung aus [PPh <sub>4</sub> ]Cl und Na[B(CN) <sub>4</sub> ] sowie Trocknen im Vakuum
KSCN	Acros, >99 %	Umkristallisieren und Trocknen im Vakuum
KOCN	Merck, >97 %	Umkristallisieren und trocknen im Vakuum
[PPh <sub>4</sub> ]OCN	Laborbestand	Darstellung aus [PPh <sub>4</sub> ]Cl und KOCN sowie Trocknen im Vakuum
[NBu <sub>3</sub> Bn]Cl	Aldrich, >98 %	-
[PPh <sub>4</sub> ]Cl	Aldrich, 97 %	-
[PPh <sub>4</sub> ]Br	Aldrich, 97 %	-
KCN	Merck, >96 %	-
LiCl	VWR, purified	Portionierung innerhalb der Schutzgasbox
RbCl	AlfaAesar, >99,5 %	-
CsOH	ChemPur, 99,9 %	-
K[BF <sub>4</sub> ]	Alfa Aesar, 98 %	-
Et <sub>3</sub> N	Merck, zur Synthese	-
KOH	Chem Solute, p. a.	-
NaOH	Chem Solute, p. a.	-
MnO <sub>2</sub>	VEB Jenapharm, tech.	-
[18]-Krone-6	Merck, >99 %	-
[15]-Krone-5	Acros Organics, 98 %	-
Dibenzo-[18]-Krone-6	Merck, >98 %	-
4,4'-Bipyridin	Merck, >99 %	Sublimation
Zn	Riedel-de Haën, >85 %	-
MnCO <sub>3</sub>	Alfa Products	-
HCl-36 %	KMF optiChem	-

Fortsetzung

Acetonitril	VWR, 99,5 %	Vortrocknung mit P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> , Destillation auf CaH <sub>2</sub> und erneuter Destillation unter Schutzgas
Acetonitril-D3	Merck, >99 %	CaH <sub>2</sub> und anschliessender Destillation unter Schutzgas
Propionitril	Fluka, 99 %	Trocknung mit CaH <sub>2</sub> mit anschließender Destillation unter Schutzgas
Pyridin	VWR, 99 %	Trocknung mit CaH <sub>2</sub> mit anschließender Destillation unter Schutzgas
Heptan	Merck, 99 %	Trocknung mittels Na mit anschließender Destillation unter Schutzgas
Tetrahydrofuran	Merck, 99%	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -30 %	Chem Solute	-
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Fischer Scientific; >99 %	Trocknung mit CaH <sub>2</sub> mit anschließender Destillation unter Schutzgas
Aceton	Laborbestand	-

### D.2.3. Darstellung eingesetzter Eduktverbindungen

#### D.2.3.1. [K<sub>4</sub>Br]<sub>2</sub>[(Zr<sub>6</sub>B)Br<sub>18</sub>], K<sub>2</sub>[(Zr<sub>6</sub>B)Cl<sub>15</sub>] und K[(Zr<sub>6</sub>C)Cl<sub>15</sub>]

Die als Edukte eingesetzten Clusterverbindungen werden aus Hochtemperaturreaktionen folgender Ansätze erhalten:

**[K<sub>4</sub>Br]<sub>2</sub>[(Zr<sub>6</sub>B)Br<sub>18</sub>]**<sup>[29]</sup>: 106 mg (0,89 mmol) KBr, 35 mg (0,38 mmol) Zr-Pulver, 137 mg (0,33 mmol) ZrBr<sub>4</sub> und 1,2 mg (0,11 mmol) B-Pulver



## D. Anhang 1 - Experimentalteil

**$K_2[(Zr_6B)Cl_{15}]$** <sup>[78]</sup>: 35 mg (0,47 mmol) KCl, 65 mg (0,71 mmol) Zr-Pulver, 178 mg (0,76 mmol)  $ZrCl_4$  und 2,6 mg (0,24 mmol) B-Pulver

**$K[(Zr_6C)Cl_{15}]$** <sup>[85]</sup>: 18 mg (0,24 mmol) KCl, 60 mg (0,66 mmol) Zr-Pulver, 199 mg (0,85 mmol)  $ZrCl_4$  und 2,9 mg (0,24 mmol) C

Die jeweiligen Ausgangsstoffe werden in einer Glovebox abgewogen und in ein einseitig zugeschweißtes Nb- oder Ta-Rohrstück ( $L \approx 4$  cm,  $\varnothing \approx 1,5$  cm) gefüllt. Dieses wird zuvor in siedendem Königswasser und anschließend in einem Gemisch aus konz. Salzsäure, konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure im Verhältnis 2:1:1 gereinigt. Nach dem Befüllen wird das offene Ende der Ampulle mit Hilfe einer Zange zusammengedrückt und mittels eines Lichtbogens zugeschmolzen. Bis zu sechs verschlossene Metallampullen wiederum werden in eine Quarzglasampulle mit Kugelschliff gegeben und dessen Ende in einer Erdgas-Sauerstoff- oder Sauerstoff-Wasserstoffflamme zugeschmolzen. Die Quarzglasampulle und die Metallampullen werden durch Spülen mit dem Gemisch aus den drei konzentrierten Säuren von innen bzw. außen und Nachspülen mit entionisiertem Wasser gereinigt. Anschließend wird die Glasampulle im Hochvakuum ausgeheizt und mit einem Sauerstoff-Wasserstoff-Brenner verschlossen. Die so eingeschlossenen Reaktionsgefäße werden in einen Röhrenofen gegeben und einem Temperaturprogramm (2 d 350 °C, 2 d 500 °C, 1 d 750 °C, 14 d 850 °C; Aufheizdauer jeweils 1-2 h) unterzogen. Nach Beendigung der Reaktion werden die heißen Quarzglasampullen in einem Wasserbad abgekühlt. Die Glasampulle wird abschließend mit einer Glassäge und die Metallampullen innerhalb der Glovebox mit einem Seitenschneider geöffnet. Das erhaltene Produkt wird in einem Mörser zerrieben und bis zur Umsetzung in kleinen Schraubdeckelvials in der Trockenbox aufbewahrt.

### D.2.3.2. $M[B(CN)_4]$ ( $M = Na, K$ )<sup>[58]</sup>

Es werden 154 g (2,4 mol) KCN und 33 g (0,26 mol)  $K[BF_4]$  mit Hilfe einer geeigneten Mühle gründlich vermischt. Anschließend werden 100 g (2,4 mol) trockenes LiCl hinzugegeben und der Ansatz erneut gründlich vermengt. Das Gemisch wird zügig in eine flache, mit Aluminiumfolie ausgeschlagenen Metallschale gegeben und mit einem Glasstopfen verdichtet. Das Gefäß wird in einen auf 310 °C vorgeheizten Ofen überführt und der Reaktionsverlauf mit Hilfe eines Thermoelements, welches in das Reaktionsgemisch eingetaucht wird, überwacht. Nachdem durch die exotherme Reaktion die maximale Temperatur im Ansatz erreicht wurde (ca. 370 - 390 °C) wird das Reaktionsgefäß für weitere 5 Minuten im

Ofen belassen und anschließend zum Abkühlen in einen Abzug verbracht. Das erhaltene schwarze, harte Rohprodukt wird grob zerkleinert und in einem Becherglas mit wenig Wasser suspendiert. Dann wird durch schrittweise Zugabe einer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung (30 %) das überschüssige Cyanid vernichtet. Dabei ist darauf zu achten, dass die Temperatur der Lösung  $85\text{ }^\circ\text{C}$  nicht überschreitet. Ist keine starke Temperaturzunahme bei Zugabe der Wasserstoffperoxidlösung in Folge der Reaktion mit dem Cyanid mehr zu beobachten, werden noch einige Milliliter der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung als Überschuss hinzugegeben und die Lösung für 10 min nachgerührt. Anschließend werden ca. 2 g  $\text{MnO}_2$  hinzugegeben um das restliche Wasserstoffperoxid katalytisch zu vernichten. Die erhaltene Lösung wird mit THF mehrfach extrahiert, das Extrakt am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeeengt und erneut mit THF extrahiert. Diese THF Lösung wird über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  abgesaugt und erneut eingeeengt. Den erhaltenen Feststoff nimmt man in Wasser auf und versetzt ihn mit 40 ml konz.  $\text{HCl}$  sowie 40 ml Tripropylamin. Man lässt die Lösung für 15 min kräftig rühren und schüttelt anschließend mit Dichlormethan aus. Das erhaltene Extrakt wird mit Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  abfiltriert. Anschließend wird das Dichlormethan abgezogen und man erhält eine gelb bis orange gefärbte ionische Flüssigkeit. Diese wird mit ca. 20 g  $\text{NaOH}$  oder  $\text{KOH}$ , welches in sehr wenig Wasser gelöst wird, versetzt. Die überstehende Flüssigkeit wird von dem entstandenen klebrigen Feststoff abdekantiert und dieser mehrfach mit Dichlormethan gewaschen. Die weißliche zähe Substanz wird mit THF extrahiert, das Extrakt über  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bzw.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  abgesaugt und bis zur Trockne eingeeengt. Der weiße kristalline Feststoff wird final mit Dichlormethan versetzt, über eine Fritte abgezogen und bei ca.  $80\text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet.

#### D.2.4. $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BPh}_4]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (1)

Zu 300 mg (0,12 mmol)  $[\text{K}_4\text{Br}]_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{18}]$  werden 7 ml trockenes Acetonitril gegeben. Das Gemisch wird in einer abgeschmolzenen Glasampulle für drei Tage im Sandbad bei einer Temperatur von ca.  $110\text{ }^\circ\text{C}$  gehalten. Die erhaltene intensiv rot gefärbte Lösung wird anschließend in der Glovebox filtriert. Nach Zugabe von 150 mg (0,44 mmol)  $\text{Na}[\text{BPh}_4]$  wird das Gemisch erneut für 24 Stunden in einer verschlossenen Glasampulle im Sandbad erhitzt. Aus dem daraus erhaltenen Filtrat werden durch anschließendes langsames Verdampfen des Lösemittels bei Raumtemperatur in der Argonbox intensiv rot gefärbte Kristalle von **1** (75 mg / 30%) erhalten.

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 195,8$  ppm; MIR /  $[\text{cm}^{-1}]$ : 603,2 (m), 614,5 (w), 625,6 (w), 709,3 (s), 742,7 (s), 850,4 (w), 1028,8 (w), 1152,3 (w), 1426,7 (m), 1447,0 (w), 1578,6 (w), 2273,8 (w), 2361,6 (w), 2920,8 (vw), 3055,0 (vw)

**D.2.5.  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][AlCl_4] \cdot CH_3CN$  (2) und  
 $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][AlCl_4]$  (3)**

120 mg (0,1 mmol)  $K_2[(Zr_6B)Cl_{15}]$  werden mit 3 ml trockenem Acetonitril in einer verschlossenen Glasampulle für drei Tage im Sandbad bei ca. 110 °C gehalten. Die Lösung wird in der Glovbox filtriert, das Filtrat zu 100 mg (0,75 mmol)  $AlCl_3$  gegeben und Glasampulle zugeschmolzen. Nach weiteren 24 Stunden im Sandbad wird der gebildete rote, kristalline Feststoff abgetrennt und das Filtrat in der Glovebox durch Verdampfen des Lösemittels langsam eingeengt. Es werden 41 mg (~30 %) eines Gemisches beider Titelverbindungen in Form von roten Kristallen erhalten.

$^{11}B$ -NMR (96 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 195,8$  ppm

**D.2.6.  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][GaCl_4] \cdot CH_3CN$  (4)**

100 mg (0,09 mmol)  $[(Zr_6B)Cl_{15}]$  werden in 3 ml trockenes Acetonitril gegeben und in einer zugeschmolzenen Glasampulle für 3 Tage im Sandbad (110 °C) erhitzt. Das im Anschluss in der Glovbox erhaltenen Filtrat wird mit 25 mg (0,14 mmol)  $GaCl_3$  umgesetzt und erneut für 24 Stunden in einer Glasampulle bei 110°C gehalten. Die erhaltene klare tiefrote Lösung wird abschließend durch Verdampfen des Lösemittels langsam eingeengt. Es werden große, schwarz erscheinende Kristalle (60 mg / 47 %) erhalten.

$^{11}B$ -NMR (96 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 195,8$  ppm

**D.2.7.  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][InCl_4]$  (5)**

100 mg (0,09 mmol)  $[(Zr_6B)Cl_{15}]$  werden in 3 ml trockenes Acetonitril gegeben und in einer zugeschmolzenen Glasampulle für 3 Tage im Sandbad (110 °C) erhitzt. Nach dem anschließenden Abfiltrieren des nicht gelösten Restes werden der Lösung 75mg (0,34 mmol)  $InCl_3$  zugesetzt. Es wird erneut mittels Glasampulle für 24 Stunden im Sandbad erhitzt. Verbindung **5** wird nach dem Verdampfen des Lösemittels in Form von feinen Nadeln erhalten (52 mg / 40 %).

$^{11}B$ -NMR (96 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 195,8$  ppm

**D.2.8.  $[(Zr_6B)Br_{12}(CH_3CN)_6][GaCl_4]_2$  (6)**

90 mg (0,04 mmol)  $[K_4Br]_2[(Zr_6B)Br_{18}]$  werden in 3 ml trockenem Acetonitril für 3 Tage in einer verschlossenen Glasampulle im Sandbad ( $\sim 110^\circ C$ ) erhitzt. Die Lösung wird anschließend in der Glovebox filtriert und mit 75 mg (0,22 mmol)  $GaCl_3$  umgesetzt. Nach dem erneuten Erhitzen der Lösung für 24 h wird die klare Lösung durch Verdampfen des Lösemittels in der Glovebox eingeeengt. Es werden rote Kristalle erhalten (30 mg / 38 %).

**D.2.9.  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][Al(CH_3CN)_6][Zr(CH_3CN)_{0,66}Cl_{5,33}]_3$  (7)**

280 mg (0,24 mmol)  $K_2[(Zr_6B)Cl_{15}]$  werden mit 6 ml trockenem Acetonitril für 3 Tage in einer abgeschmolzenen Glasampulle bei  $110^\circ C$  im Sandbad gehalten. Die erhaltene rote Lösung wird in der Glovebox filtriert und es werden 100 mg (0,75 mmol)  $AlCl_3$  zugesetzt. Beim erneuten Erhitzen in einer Glasampulle werden rote Kristalle der Titelverbindung in der Siedehitze erhalten (35 mg / 6%).

**D.2.10.  $[(Zr_6B)Br_{12}(CH_3CN)_6][Al(CH_3CN)_6][Zr(CH_3CN)_{0,66}Cl_{5,33}]_3$  (8)**

180 mg (0,07 mmol)  $[K_4Br]_2[(Zr_6B)Br_{18}]$  werden mit 4 ml trockenem Acetonitril in einer verschlossenen Glasampulle für 3 Tage im Sandbad erhitzt ( $110^\circ C$ ). Dem anschließend in der Glovebox erhaltenen Filtrat werden 100 mg (0,52 mmol)  $Na[AlCl_4]$  zugesetzt. Durch erneutes Erhitzen und anschließendes Einengen werden Kristalle von **8** erhalten (58 mg / 28%).

**D.2.11.  $[(Zr_6B)Br_{12}(CH_3CN)_6][Al(CH_3CN)_6][Zr(CH_3CN)_{0,66}Br_{5,33}]_3$  (9)**

180 mg (0,07 mmol)  $[K_4Br]_2[(Zr_6B)Br_{18}]$  werden mit 4 ml trockenem Acetonitril in einer verschlossenen Glasampulle für 3 Tage im Sandbad erhitzt ( $110^\circ C$ ). Im Anschluss wird die Lösung filtriert und mit 100 mg (0,37 mmol)  $AlBr_3$  versetzt. Nach erneutem Erhitzen werden rote Kristalle von **9** erhalten (80 mg / 30%).

### D.2.12. $[(Zr_6B)Br_{12}(C_6H_5N)_6][BPh_4] \cdot C_6H_5N$ (10)

50 mg (0,02 mmol) von  $[(Zr_6B)Br_{12}(CH_3CN)_6][BPh_4] \cdot CH_3CN$  (**1**) werden in 1 - 2 ml trockenem Pyridin gelöst und für 12 Stunden in einer abgeschmolzenen Glasampulle bei einer Temperatur von 110°C gehalten. In der Siedehitze bilden sich bereits sehr viele kleine rote Kristalle. Durch anschließendes langsames Verdampfen des Lösmittel oder ohne vorheriges Erwärmen der Lösung, wodurch die Kristallbildungsgeschwindigkeit herabgesetzt wird, können Kristalle mit ausreichender Größe für die Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten werden (40 mg / 71%).

### D.2.13. $[(Zr_6B)Cl_{13}(C_6H_5N)_5]$ (11)

50 mg (0,03 mmol)  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][GaCl_4] \cdot CH_3CN$  (**4**) werden in 2 ml trockenem Acetonitril gelöst und 0,5 ml trockenes Pyridin hinzugegeben. Nach eintägigem Erhitzen im Sandbad (110°C) in einer verschlossenen Glasampulle und anschließendem Verdampfen des Lösemittels werden rote Kristalle von **11** erhalten (30 mg / 63%).

### D.2.14. $[(Zr_6B)Br_{12}(C_6H_5N)_5]$ (12)

200 mg (0,08 mmol)  $[K_4Br]_2[(Zr_6B)Br_{18}]$  werden in 4 ml trockenem Acetonitril im Sandbad (110°C) in einer zugeschmolzenen Glasampulle erhitzt. Dem Filtrat werden 15 mg (0,04 mmol)  $Na[BPh_4]$  und 0,5 ml trockenes Pyridin hinzugegeben. Nach erneutem Erhitzen werden Kristalle der Titelverbindung erhalten (52 mg / 32%).

### D.2.15. $[PPN]_4[(Zr_6B)Br_{12}(NCS)_6] \cdot 1,56CH_3CN$ (13)

70 mg (0,03 mmol)  $[K_4Br]_2[(Zr_6B)Br_{18}]$  werden in 2 ml trockenem Acetonitril für 3 Tage in einer Glasampulle im Sandbad (110°C) erhitzt. Dem anschließend erhaltenen Filtrat werden 80 mg (0,12 mmol)  $[PPN][B(CN)_4]$  und 10 mg (0,11 mmol) KSCN hinzugefügt. Nach erneutem Erhitzen in einer Glasampulle im Sandbad und anschließendem Einengen der Lösung in der Glovebox werden schwarz erscheinende Kristalle erhalten (45 mg / 37%).

**D.2.16. [PPN]<sub>4</sub>[(Zr<sub>6</sub>B)Br<sub>12</sub>(NCO)<sub>6</sub>]·4CH<sub>3</sub>CN (14)**

80 mg (0,03 mmol) [K<sub>4</sub>Br]<sub>2</sub>[(Zr<sub>6</sub>B)Br<sub>18</sub>] werden mit 3 ml trockenem Acetonitril in einer Glasampulle für 3 Tage im Sandbad (110°C) erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des ungelösten Restes wird die rote Lösung mit 200 mg (0,34 mmol) [PPN]OCN umgesetzt. Nach einem weiteren Tag in einer verschlossenen Glasampulle im Sandbad und Einengen der Lösung werden schwarz erscheinende Kristalle der Titelverbindung erhalten (40 mg / 29%).

MIR / [cm<sup>-1</sup>]: 3489 (vw), 3057 (vw), 2174 (s), 1587 (vw), 1481 (w), 1437 (m), 1328 (w), 1322 (w), 1297 (m), 1284 (m), 1245 (w), 1182 (w), 1162 (w), 1112 (m), 1072 (w), 1026 (w), 996 (w), 926 (vw), 853 (vw), 798 (vw), 742 (w), 721 (s), 690 (s), 616 (w), 554 (w), 544 (m), 532 (s)

**D.2.17. [PPh<sub>4</sub>]<sub>5</sub>[(Zr<sub>6</sub>B)Br<sub>12</sub>(NCS)<sub>6</sub>]·3,5CH<sub>3</sub>CN (15)**

90 mg (0,04 mmol) [K<sub>4</sub>Br]<sub>2</sub>[(Zr<sub>6</sub>B)Br<sub>18</sub>] werden mit 3 ml trockenem Acetonitril in einer Glasampulle für 3 Tage im Sandbad (110°C) erhitzt. Die rote Lösung wird anschließend filtriert und das Filtrat mit 25 mg (0,26 mmol) KSCN und 120 mg (0,26 mmol) [Ph<sub>4</sub>P][B(CN)<sub>4</sub>] versetzt. Durch weiteres Erhitzen für einen Tag in einer zugeschmolzenen Glasampulle und finales Einengen der Lösung mittels Verdampfen des Lösmittels werden schwarz erscheinende Kristalle erhalten (46 mg / 34%).

**D.2.18. [PPh<sub>4</sub>]<sub>5</sub>[(Zr<sub>6</sub>B)Br<sub>12</sub>(NCO)<sub>6</sub>]·6,5CH<sub>3</sub>CN (16)**

70 mg (0,03 mmol) [K<sub>4</sub>Br]<sub>2</sub>[(Zr<sub>6</sub>B)Br<sub>18</sub>] werden mit 3 ml trockenem Acetonitril in eine Glasampulle gegeben. Diese wird anschliessend mit Hilfe eines Gasbrenners verschlossen. Die Ampulle wird für 3 Tage in einem Sandbad bei 110°C gehalten und die erhaltene tiefrote Lösung filtriert. 100 mg (0,26 mmol) [Ph<sub>4</sub>P]OCN in 1 ml trockenem Heptan werden dem Filtrat zugesetzt und die Lösung erneut in einer verschlossenen Glasampulle im Sandbad erhitzt. Bereits nach kurzer Zeit ist in der Siedehitze die Bildung von roten Kristallen an der Glaswand zu beobachten. Durch Abkühlen bzw. Einengen der Lösung können größere, für die Röntgendiffraktometrie nutzbare Einkristalle erhalten werden (37 mg / 35%).

### D.2.19. [Bu<sub>3</sub>BnN]OCN (17)

Eine wässrige Lösung von Benzyltributylammoniumchlorid (0,1 mol/l) wird über eine mit Cyanatanionen beladenen Austauschersäule geleitet. Die erhaltene Lösung wird eingeeengt und das Produkt im Vakuum getrocknet.

EA gefunden / berechnet [%]: C: 75,06 / 75,42; N: 9,24/ 8,80; H: 10,86 / 10,76; MIR / [cm<sup>-1</sup>]: 3406 (vw), 3321 (vw), 3006 (vw), 2960 (w), 2930 (w), 2870 (w), 2139 (s), 2085 (vw), 1681 (w), 1498 (w), 1471 (m), 1464 (m), 1455 (m), 1389 (w), 1374 (w), 1360 (w), 1341 (vw), 1303 (vw), 1286 (m), 1268 (w), 1250 (vw), 1210 (w), 1200 (w), 1184 (w), 1166 (vw), 1156 (w), 1116 (vw), 1109 (vw), 1086 (vw), 1064 (w), 1035 (w), 1009 (vw), 991 (vw), 940 (vw), 919 (w), 890 (w), 871 (m), 799 (vw), 785 (w), 729 (m), 706 (m), 628 (m), 621 (m), 567 (w); <sup>13</sup>C-NMR (63 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ = 132,1 ppm, 130,6 ppm, 129,1 ppm, 127,4 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); δ = 61,6 ppm (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-N-); δ = 57,8 ppm (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); δ = 23,6 ppm (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); δ = 19,2 ppm (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); δ = 12,5 ppm (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ = 1 ppm [t, <sup>3</sup>J(HH) = 7,33 Hz, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>], 1,39 ppm [sext, <sup>3</sup>J(HH) = 7,38 Hz, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>], 1,78 ppm [m, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>], 3,16 ppm [m, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>], 4,50 ppm [s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-N-], 7,50 ppm [m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]

### D.2.20. [Bu<sub>3</sub>BnN]SCN (18)

Zu einer Lösung von 500 mg (1,60 mmol) [Bu<sub>3</sub>BnN]Cl in 7 ml entionisiertem Wasser werden 156 mg (1,60 mmol) KSCN gelöst in 7 ml entioniertem Wasser gegeben. Das Produkt fällt umgehend als weißer Niederschlag aus. Die Lösung wird noch für 10 min nachgerührt und das Produkt anschließend abfiltriert und getrocknet (509 mg / 95%).

EA gefunden / berechnet [%]: C: 71,96 / 71,80; N: 8,32/ 8,37; H: 11,28 / 10,24; S: 9,66 / 9,58; MIR / [cm<sup>-1</sup>]: 3057 (vw), 3034 (vw), 2991 (vw), 2955 (w), 2934 (w), 2872 (w), 2808 (vw), 2067 (s), 1583 (vw), 1480 (w), 1486 (w), 1469 (w), 1454 (w), 1380 (w), 1214 (w), 1559 (w), 1144 (w), 1118 (vw), 921 (vw), 897 (vw), 864 (w), 793 (w), 739 (w), 722 (m), 702 (m), 621 (w), 564 (vw), 543 (w); <sup>13</sup>C-NMR (63 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 133,4 ppm, 131,6 ppm, 130,2 ppm, 128,3 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); δ = 62,8 ppm (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-N-); δ = 59,0 ppm (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); δ = 24,5 ppm (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); δ = 20,2 ppm (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); δ = 13,8 ppm (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 0,98 ppm [t, <sup>3</sup>J(HH) = 7,27 Hz, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>], 1,36 ppm [sext, <sup>3</sup>J(HH) = 7,40 Hz, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>], 1,77 ppm

[m, -N-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>], 3,08 ppm [m, -N-**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>], 4,43 ppm [s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-**CH**<sub>2</sub>-N-], 7,51 ppm [m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]

### D.2.21. [PPh<sub>4</sub>]OCN (19)

250 mg (0,667 mmol) [PPh<sub>4</sub>]Cl und 54 mg (0,666 mmol) KOCN werden für 30 min in 15 ml Acetonitril gerührt. Das ausgefallene KCl wird abfiltriert und das Filtrat eingeeengt und das Produkt im Vakuum getrocknet. Durch erneutes Auflösen in trockenem Acetonitril und anschließendes langsames Verdampfen des Lösemittels werden farblose Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten (224 mg / 88 %).

EA gefunden / berechnet [%]: C: 78,39 / 78,73; N: 5,31 / 5,29; H: 3,15 / 3,67

### D.2.22. [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>]·[PPh<sub>4</sub>]<sub>4</sub>[(Zr<sub>6</sub>C)Cl<sub>18</sub>] (20)

In einer Glasampulle werden 90 mg (0,08 mmol) K[(Zr<sub>6</sub>C)Cl<sub>15</sub>] mit 3 ml Acetonitril versetzt. Die zugeschmolzene Ampulle wird für 3 Tage im Sandbad (~110°C) erhitzt. Die Lösung wird anschliessend in der Glovebox filtriert und es werden 130 mg (0,87 mmol) [PPh<sub>4</sub>]OCN, gelöst in 1,5 ml Heptan, hinzugegeben. Der Ansatz wird erneut für 24 h in einer verschlossenen Glasampulle im Sandbad erhitzt. Es werden intensiv rot gefärbte Kristalle erhalten (80 mg / 28 %).

### D.2.23. [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[ZrBr<sub>6</sub>]·[PPh<sub>4</sub>]<sub>4</sub>[(Zr<sub>6</sub>B)Br<sub>18</sub>] (21)

In eine Glasampulle werden 70 mg (0,02 mmol) [K<sub>4</sub>Br]<sub>2</sub>[(Zr<sub>6</sub>B)Br<sub>18</sub>] und 3 ml Acetonitril gegeben und nach Abschmelzen der Ampulle für 4 Tage im Sandbad bei ~110°C gehalten. Die erhaltene Lösung wird und mit 150 mg (0,95 mmol) [PPh<sub>4</sub>]Br, gelöst in 1,5 ml Heptan, versetzt. Der Ansatz wird wiederum in einer verschlossenen Ampulle für 24 h im Sandbad



erhitzt. Es werden intensiv rot gefärbte Kristalle erhalten (28 mg / 30 %).

#### D.2.24. $[\text{Na}(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})][\text{B}(\text{CN})_4]$ (22)

Natriumtetracyanidoborat wird aus einer Reaktion einer Schmelze aus LiCl, KCN und  $\text{KBF}_4$  im Verhältnis 9:9:1 bei  $310^\circ\text{C}$ , anschließender Aufarbeitung und Umsetzung der resultierenden ionischen Flüssigkeit  $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{B}(\text{CN})_4]$  mit NaOH erhalten.<sup>[58]</sup> Kommerziell erhältlicher Kronenether wird ohne weiteres Vorbehandeln eingesetzt. 20 mg (0,15 mmol)  $\text{Na}[\text{B}(\text{CN})_4]$  werden in 5 ml entionisiertem Wasser gelöst und mit 60 mg (0,23 mmol) [18]-Krone-6, gelöst in sehr wenig entionisiertem Wasser, versetzt. Durch langsames Verdampfen des Lösemittels wird das Produkt in Form von farblosen Kristallen erhalten (57 mg / 95%).

EA gefunden / berechnet [%]: C: 47,72 / 47,78; N: 13,85 / 13,93; H: 5,97 / 6,01; MIR /  $[\text{cm}^{-1}]$ : 2904 (w), 2830 (w), 2751 (vw), 1470 (w), 1452 (w), 1353 (m), 1285 (w), 1249 (w), 1104 (s), 961 (m), 935 (m), 837 (m), 532 (w); Raman /  $[\text{cm}^{-1}]$ : 2947 (m), 2912 (s), 2849 (s), 2813 (m), 2757 (w), 2706 (w), 2238 (s), 2223 (s), 1471 (m), 1412 (vw), 1275 (w), 1247 (w), 1446 (w), 1085 (vw), 875 (w), 831 (vw), 553 (vw), 519 (vw), 491 (w), 154 (w), 123 (w);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 69,3$  ppm ( $\text{CH}_2$ ), 122,5 [sept,  $^1J(^{10}\text{B},\text{C}) = 23,9$  Hz, CN], 122,5 ppm [q,  $^1J(^{11}\text{B},\text{C}) = 71,7$  Hz, CN],  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3,76$  ppm ( $\text{CH}_2$ ),  $^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -38,1$  ppm ( $^{11}\text{B},\text{C}$ ) mit zwei Satellitenpeaks bei -37,7 und -38,4 ppm

#### D.2.25. $[\text{Na}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})][\text{B}(\text{CN})_4]$ (23)

Natriumtetracyanidoborat wird aus einer Reaktion einer Schmelze aus LiCl, KCN und  $\text{KBF}_4$  im Verhältnis 9:9:1 bei  $310^\circ\text{C}$ , anschließender Aufarbeitung und Umsetzung der resultierenden ionischen Flüssigkeit  $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{B}(\text{CN})_4]$  mit NaOH erhalten.<sup>[58]</sup> Kommerziell erhältlicher Kronenether wird ohne weiteres Vorbehandeln eingesetzt. 60 mg (0,44 mmol)  $\text{Na}[\text{B}(\text{CN})_4]$  werden in 3 ml entionisiertem Wasser gelöst und mit 100  $\mu\text{l}$  (0,50 mmol) [15]-Krone-5 versetzt. Durch langsames Verdampfen des Lösemittels wird das Produkt in Form von farblosen Kristallen erhalten (147 mg / 93%).

EA gefunden/berechnet [%]: C: 46,31 / 46,95; N: 15,94 / 15,64 ; H: 5,55 / 5,63; MIR /  $[\text{cm}^{-1}]$ : 2917 (w), 2881 (w), 1478 (w), 1460 (w), 1352 (w), 1296 (w), 1277 (w), 1249 (w), 1092 (m),

1070 (m), 1049 (w), 1038 (w), 997 (w), 940 (m), 926 (m), 863 (w), 840 (w), 831 (w), 575 (vw), 542 (vw); Raman /  $[\text{cm}^{-1}]$ : 2917 (m), 2888 (m), 2846 (w), 2825 (w), 2242 (m), 2222 (s), 1478 (w), 1264 (w), 1135 (m), 864 (w), 831 (w), 808 (w), 557 (vw), 523 (vw), 489 (vw), 303 (vw), 140 (w), 123,8 (w);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 68,3$  ppm ( $\text{CH}_2$ ), 122,7 ppm [q,  $^1J(^{13}\text{C}) = 71,5$  Hz, CN],  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3,64$  ppm ( $\text{CH}_2$ ),  $^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -38,1$  ppm ( $^{11}\text{B,C}$ ) mit zwei Satellitenpeaks bei -37,8 und -38,5 ppm

### D.2.26. $[\text{Na}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{20}\text{O}_6\text{H}_{24})]_2[\text{B}(\text{CN})_4]$ (24)

Natriumtetracyanidoborat wird aus einer Reaktion einer Schmelze aus LiCl, KCN und  $\text{KBF}_4$  im Verhältnis 9:9:1 bei  $310^\circ\text{C}$ , anschließender Aufarbeitung und Umsetzung der resultierenden Ionischen Flüssigkeit  $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{B}(\text{CN})_4]$  mit NaOH erhalten.<sup>[58]</sup> 70 mg (0,51 mmol)  $\text{Na}[\text{B}(\text{CN})_4]$  und 360 mg (1,0 mmol) Dibenzo-[18]-Krone-6 werden in 6 ml Acetonitril gelöst. Durch langsames Einengen der Lösung wird die Titelverbindung in Form von klaren farblosen Kristallen erhalten (330 mg / 71%).

EA gefunden / berechnet / [%]: C: 58,73 / 59,07; H: 5,67 / 5,86; N: 7,33 / 6,26; MIR /  $[\text{cm}^{-1}]$ : 3621 (vw), 3546 (vw), 2934 (vw), 2885 (vw), 2845 (vw), 1618 (w), 1597 (w), 1508 (m), 1480 (vw), 1455 (m), 1402 (vw), 1386 (vw), 1363 (w), 1327 (w), 1288 (w), 1256 (m), 1248 (m), 1220 (m), 1128 (m), 1099 (w), 1087 (w), 1065 (m), 1053 (m), 957 (w), 948 (m), 941 (m), 930 (m), 914 (w), 854 (w), 779 (w), 744 (s), 635 (w), 560 (w)

### D.2.27. $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})][\text{B}(\text{CN})_4]$ (25)(26)

Kaliumtetracyanidoborat wird aus einer Reaktion einer Schmelze aus LiCl, KCN und  $\text{KBF}_4$  im Verhältnis 9:9:1 bei  $310^\circ\text{C}$ , anschließender Aufarbeitung und Umsetzung der resultierenden Ionischen Flüssigkeit  $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{B}(\text{CN})_4]$  mit KOH erhalten.<sup>[58]</sup> Zu in 15 ml entionisiertem Wasser gelösten 80 mg (0,52 mmol)  $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$  werden 283,4 mg (1,07 mmol) [18]-Krone-6 zugegeben. Der sofort entstehende farblose, feinkristalline Niederschlag wird abfiltriert und die erhaltene gesättigte Lösung in einem offenen Schnappdeckelgläschen durch langsames Verdampfen des Lösemittels eingengt. Bereits nach wenigen Stunden zeigen sich an der Lösungsmitteloberfläche die ersten klaren, farblosen Kristalle (190 mg / 88%).

## D. Anhang 1 - Experimentaltteil

EA gefunden / berechnet / [%]: C: 46,28 / 45,94; H: 6,01 / 5,78; N: 13,38 / 13,39; MIR /  $[\text{cm}^{-1}]$ : 2946 (vw), 2902 (w), 2826 (vw), 2797 (vw), 1470 (w), 1452 (w), 1434 (vw), 1351 (m), 1285 (w), 1248 (w), 1236 (w), 1132 (w), 1101 (s), 997 (w), 960 (m), 935 (m), 836 (m), 527 (w);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 70,0$  ppm ( $\text{CH}_2$ ), 122,5 [sept,  $^1J(^{10}\text{B,C}) = 23,9$  Hz, CN], 122,5 ppm [q,  $^1J(^{11}\text{B,C}) = 71,5$  Hz, CN],  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3,62$  ppm ( $\text{CH}_2$ ),  $^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -38,1$  ppm ( $^{11}\text{B,C}$ ) mit zwei Satellitenpeaks bei -37,8 und -38,5 ppm

### D.2.28. $[\text{K}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})][\text{B}(\text{CN})_4]$ (27), $[\text{K}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ (28)

Kaliumtetracyanidoborat wird aus einer Reaktion einer Schmelze aus LiCl, KCN und  $\text{KBF}_4$  im Verhältnis 9:9:1 bei  $310^\circ\text{C}$ , anschließender Aufarbeitung und Umsetzung der resultierenden ionischen Flüssigkeit  $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{B}(\text{CN})_4]$  mit KOH erhalten.<sup>[58]</sup> 62 mg (0,40 mmol)  $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$  werden in 3 ml entionisiertem Wasser gelöst und mit  $100 \mu\text{l}$  (0,50 mmol) [15]-Krone-5 versetzt. Neben dem sich sofort bildenden farblosen Niederschlag (**28**, 75 mg / 56%) können durch langsames Einengen der überstehenden Lösung einige wenige Kristalle von **27** erhalten werden.

**28**: EA gefunden / berechnet / [%]: C: 47,76 / 48,49; H: 6,31 / 6,78; N: 11,77 / 9,42; MIR /  $[\text{cm}^{-1}]$ : 2950 (w), 2925 (w), 2900 (w), 2878 (w), 2869 (w), 1476 (w), 1460 (w), 1447 (w), 1355 (w), 1349 (w), 1300 (w), 1300 (vw), 1286 (w), 1251 (w), 1239 (w), 1146 (w), 1114 (m), 1091 (m), 1071 (w), 1040 (m), 999 (vw), 962 (vw), 929 (m), 906 (w), 856 (m), 834 (w), 826 (w), 816 (vw), 577 (vw), 546 (w);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 68,3$  ppm ( $\text{CH}_2$ ), 122,7 ppm [q,  $^1J(^{11}\text{B,C}) = 71,5$  Hz, CN],  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3,64$  ppm ( $\text{CH}_2$ ),  $^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -38,1$  ppm ( $^{11}\text{B,C}$ ) mit zwei Satellitenpeaks bei -37,8 und -38,5 ppm

### D.2.29. $[\text{K}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{20}\text{O}_6\text{H}_{24})]_2[\text{B}(\text{CN})_4]$ (29)

Kaliumtetracyanidoborat wird aus einer Reaktion einer Schmelze aus LiCl, KCN und  $\text{KBF}_4$  im Verhältnis 9:9:1 bei  $310^\circ\text{C}$ , anschließender Aufarbeitung und Umsetzung der resultierenden ionischen Flüssigkeit  $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{B}(\text{CN})_4]$  mit NaOH erhalten.<sup>[58]</sup> 85 mg (0,55 mmol)  $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$  und 432 mg (1,2 mmol) Dibenzo-[18]-Krone-6 werden in 6 ml Acetonitril gelöst.

Durch langsames Einengen der Lösung wird die Titelverbindung in Form von klaren, farblosen Kristallen erhalten (380 mg / 76%).

### D.2.30. $[\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})][\text{B}(\text{CN})_4]$ (30)

Für die Darstellung von  $[\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})][\text{B}(\text{CN})_4]$  werden 46 mg (0,23 mmol)  $\text{Rb}[\text{B}(\text{CN})_4]$ , welches durch Überleiten von  $\text{Na}[\text{B}(\text{CN})_4]$  (0,1 mol/l in Wasser) über eine mit  $\text{Rb}^+$ -Ionen beladene Kationenaustauschersäule erhalten wird, in 6 ml entionisiertem Wasser gelöst. Nach Zugabe von 227 mg (0,86 mmol) [18]-Krone-6 bildet sich sofort ein nadelförmiger, feinkristalliner Niederschlag. Die nach kurzer Zeit an der Oberfläche entstandenen farblosen Kristalle wurden mittels Röntgen-Einkristallmessungen untersucht (100 mg / 95%).

EA gefunden / berechnet / [%]: C: 41,36 / 41,54; H: 5,21 / 5,20; N: 12,06 / 12,22; MIR /  $[\text{cm}^{-1}]$ : 2894 (m), 2868 (w), 2830 (w), 1480 (w), 1454 (w), 1435 (w), 1350 (m), 1298 (w), 1286 (w), 1254 (m), 1132 (w), 1099 (s), 998 (w), 956 (m), 938 (m), 920 (m), 868 (w), 834 (m); Raman /  $[\text{cm}^{-1}]$ : 2967 (w), 2911 (m), 2897 (s), 2883 (m), 2851 (m), 2814 (m), 2789 (w), 2757 (w), 2733 (w), 2703 (w), 2685 (w), 2232 (s), 2224 (s), 1482 (w), 1277 (w), 1248 (w), 1138 (w), 1081 (w), 868 (w), 828 (w), 550 (w), 525 (w), 489 (w), 282 (w), 149 (w), 134 (m), 97 (w), 68 (w);  $^{13}\text{C}$ -NMR (63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 70,0$  ppm ( $\text{CH}_2$ ), 122,6 ppm [q,  $^1J(^{11}\text{B,C}) = 24,1$  Hz, CN], 122,6 [sept,  $^1J(^{10}\text{B,C}) = 71,4$  Hz, CN],  $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3,61$  ppm ( $\text{CH}_2$ )

### D.2.31. $[\text{Rb}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ (31)

83 mg (0,41 mmol)  $\text{Rb}[\text{B}(\text{CN})_4]$ , welches durch Überleiten von  $\text{Na}[\text{B}(\text{CN})_4]$  (0,1 mol/l in Wasser) über eine mit  $\text{Rb}^+$ -Ionen beladene Kationenaustauschersäule erhalten wird, werden in 3 ml entionisiertes Wasser gegeben und 100  $\mu\text{l}$  (0,50 mmol) [15]-Krone-5 zugegeben. Aus der leicht getrübbten Lösung kristallisieren klare, farblose Einkristalle der Titelverbindung aus (250 mg / 94%).

EA gefunden / berechnet / [%]: C: 45,83 / 45,00; H: 6,33 / 6,29; N: 9,14 / 8,74; MIR /  $[\text{cm}^{-1}]$ : 2892 (w), 2868 (w), 1476 (w), 1456 (w), 1446 (w), 1354 (w), 1305 (w), 1290 (w), 1256 (w), 1242 (w), 1117 (m), 1088 (m), 1041 (w), 1029 (w), 930 (m), 853 (m), 829 (w), 818 (w), 576 (vw), 566 (vw), 553 (vw);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 68,4$  ppm ( $\text{CH}_2$ ), 122,6 ppm [q,

$^1J(^{11}\text{BC}) = 71,3 \text{ Hz}$ , CN],  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3,61 \text{ ppm}$  ( $\text{CH}_2$ ),  $^{11}\text{B-NMR}$  (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -38,2 \text{ ppm}$  ( $^{11}\text{B,C}$ ) mit zwei Satellitenpeaks bei  $-37,8$  und  $-38,5 \text{ ppm}$

### D.2.32. $[\text{Cs}(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})][\text{B}(\text{CN})_4]$ (32)

Cäsiumtetracyanidoborat wird durch Kationenaustausch ausgehend von  $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$  oder einer Säure-Base-Reaktion von  $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4]$  mit  $\text{CsOH}$  gewonnen. 30 mg (0,12 mmol)  $\text{Cs}[\text{B}(\text{CN})_4]$  werden in 5 ml entionisiertes Wasser gegeben und 200  $\mu\text{l}$  einer Lösung von 220 mg [18]-Krone-6 in 0,75 ml entionisiertem Wasser hinzugegeben ( $\cong 60 \text{ mg} / 0,23 \text{ mmol}$ ). Durch langsames Verdunsten des Lösemittels werden für die Einkristallröntgenstrukturanalytik geeignete, farblose Kristalle an der Lösemitteloberfläche erhalten (56 mg / 90 %).

EA gefunden / berechnet / [%]: C: 37,73 / 37,53; H: 4,74 / 4,72; N: 10,96 / 10,94; MIR /  $[\text{cm}^{-1}]$ : 2963 (w), 2903 (w), 2866 (w), 2817 (w), 1480 (w), 1470 (w), 1460 (w), 1352 (m), 1292 (m), 1254 (m), 1243 (w), 1233 (w), 1127 (w), 1096 (s), 1048 (w), 1042 (w), 990 (w), 934 (s), 925 (s), 948 (m), 863 (w), 837 (m), 820 (w), 814 (w), 553 (w), Raman /  $[\text{cm}^{-1}]$ : 2963 (w), 2907 (w), 2888 (m), 2222 (vs), 1476 (w), 1447 (w), 1297 (w), 1281 (w), 1245 (w), 1144 (w), 865 (w), 834 (w), 816 (w), 521 (w), 485 (w), 273 (w), 155 (w), 118 (w), 99 (w), 68 (w);  $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 69,8 \text{ ppm}$  ( $\text{CH}_2$ ), 122,6 ppm [sept,  $^1J(^{10}\text{B,C}) = 21,1 \text{ Hz}$ , CN], 122,6 ppm [q,  $^1J(^{11}\text{B,C}) = 71,4 \text{ Hz}$ , CN],  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3,62$  ( $\text{CH}_2$ ) ppm

### D.2.33. $[\text{Cs}_{0,2}\text{K}_{0,8}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ (33)

Ein Gemisch (100 mg) aus  $[\text{Cs}(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})][\text{B}(\text{CN})_4]$  und  $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})][\text{B}(\text{CN})_4]$  (unvollständiger Kationenaustausch) wird in 3 ml entionisiertem Wasser gelöst und mit 100  $\mu\text{l}$  (0,50 mmol) [15]-Krone-5 versetzt. Aus der getrübbten Lösung werden durch langsames Verdampfen des Lösemittels Einkristalle von **33** für die Röntgenstrukturanalytik erhalten.

EA gefunden / berechnet / [%]: C: 47,38 / 47,00 ; N: 9,68 / 9,14 ; H: 6,35 / 6,57; MIR /  $[\text{cm}^{-1}]$ : 566,5 (vw), 554,3 (vw), 818,1 (w), 827,8 (w), 855,2, 930,0 (m), 984,5 (vw), 1030,3 (w), 1041,6 (w), 1088,7 (m), 1117,6 (m), 1242,0 (w), 1255,2 (w), 1289,9 (w), 1304,5 (w), 1354,8 (m), 1446,3 (vw), 1455,2 (vw), 1475,2 (vw), 2868,6 (w), 2895,0 (w);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 68,4 \text{ ppm}$  ( $\text{CH}_2$ ), 122,7 ppm [q,  $^1J(^{11}\text{BC}) = 71,3 \text{ Hz}$ , CN],  $^1\text{H-NMR}$  (300

MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3,64$  ppm ( $\text{CH}_2$ ),  $^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -38,1$  ppm ( $^{11}\text{B,C}$ ) mit zwei Satellitenpeaks bei  $-37,8$  und  $-38,5$  ppm

### D.2.34. $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)_{4/2}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ (34)

$\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$  wird aus einer Umsetzung von Zinkpulver mit wässriger Tetracyanidoborsäure<sup>[100]</sup> erhalten. Nach Abfiltrieren des überschüssigen Metalls und Einengen wird das erhaltene weiße Produkt im Vakuum getrocknet. 25 mg (0,09 mmol)  $\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$  werden mit 100 mg (0,64 mmol) 4,4'-Bipyridin und 3 ml trockenem Acetonitril in eine Glasampulle gegeben. Diese wird im Anschluss mit einem Gasbrenner verschlossen und im Sandbad ( $110^\circ\text{C}$ ) erhitzt. In der Hitze bilden sich farblose, klare Kristalle mit einer tetraedrischen Geometrie. Nach dem Öffnen der Ampulle in der Glovebox werden diese umgehend für die Strukturbestimmung vorbereitet, da die Kristalle sich selbst unter Öl eintrüben und nach einem relativ kurzem Zeitraum zerfallen.

### D.2.35. $[\text{Mn}\{\text{B}(\text{CN})_4\}_{4/2}(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)_{2/2}] \cdot \text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8$ (35)

$\text{Mn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$  wird aus einer Reaktion von äquimolaren Mengen  $\text{Mn}(\text{CO}_3)_2$  und Tetracyanidoborsäure<sup>[100]</sup> erhalten (Reaktionskontrolle über pH-Wert bzw. bei portionsweiser Zugabe des Mn-Salzes, durch sich absetzendes überschüssiges  $\text{Mn}(\text{CO}_3)_2$ ). Nach dem anschließenden Abfiltrieren des nicht gelösten Carbonates und Abziehen des Lösemittels, wird das Zwischenprodukt im Vakuum getrocknet. 25 mg (0,09 mmol)  $\text{Mn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$  werden zusammen mit 150 mg (0,96 mmol) 4,4'-Bipyridin und 3 ml trockenem Acetonitril in eine Glasampulle gegeben. Diese wird im Anschluss mit einem Gasbrenner verschlossen und im Sandbad bei  $110^\circ\text{C}$  erhitzt. In der Hitze bilden sich klare farblose Kristalle, die sich nach dem Öffnen der Ampulle in der Glovebox relativ schnell eintrüben.

**D.2.36.  $[\text{Mn}(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)_2(\text{H}_{20})_4][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8$  (36)**

$\text{Mn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$  wird aus einer Reaktion von äquimolaren Mengen  $\text{Mn}(\text{CO}_3)_2$  und Tetracyanidoborsäure<sup>[100]</sup> erhalten (Reaktionskontrolle über pH-Wert bzw. bei portionsweiser Zugabe des Mn-Salzes, durch sich absetzendes überschüssiges  $\text{Mn}(\text{CO}_3)_2$ . Nach dem anschließenden Abfiltrieren des nicht gelösten Carbonates und Abziehen des Lösemittels, wird das Zwischenprodukt im Vakuum getrocknet. 25 mg (0,09 mmol)  $\text{Mn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$  werden zusammen mit 150 mg (0,96 mmol) 4,4'-Bipyridin und 3 ml trockenem Acetonitril in eine Glasampulle gegeben. Diese wird im Anschluss mit Hilfe eines Gasbrenners verschlossen und im Sandbad bei 110°C erhitzt. In der Hitze bilden sich klare farblose Kristalle. Beim Öffnen der Glasampulle außerhalb der Glovebox und Kontakt der Lösung mit der Umgebungsatmosphäre setzt umgehend die Kristallisation der Titelverbindung ein.





## E. Anhang 2 - Kristallographische Daten und Messparameter

- 1 =  $[(Zr_6B)Br_{12}(CH_3CN)_6][BPh_4] \cdot CH_3CN$
- 2 =  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][AlCl_4] \cdot CH_3CN$
- 3 =  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][AlCl_4]$
- 4 =  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][GaCl_4] \cdot CH_3CN$
- 5 =  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][InCl_4]$
- 6 =  $[(Zr_6B)Br_{12}(CH_3CN)_6][GaCl_4]_2$
- 7 =  $[(Zr_6B)Cl_{12}(CH_3CN)_6][Al(CH_3CN)_6][ZrCl_{5.33}(CH_3CN)_{0.66}]_3$
- 8 =  $[(Zr_6B)Br_{12}(CH_3CN)_6][Al(CH_3CN)_6][ZrCl_{5.33}(CH_3CN)_{0.66}]_3$
- 9 =  $[(Zr_6B)Br_{12}(CH_3CN)_6][Al(CH_3CN)_6][ZrBr_{5.33}(CH_3CN)_{0.66}]_3$
- 10 =  $[(Zr_6B)Br_{12}(C_5H_5N)_6][BPh_4] \cdot C_5H_5N$
- 11 =  $[(Zr_6B)Cl_{13}(C_5H_5N)_5]$
- 12 =  $[(Zr_6B)Br_{13}(C_5H_5N)_5]$
- 13 =  $[PPN]_4[(Zr_6B)Br_{12}(NCS)_6] \cdot 1,56CH_3CN$
- 14 =  $[PPN]_4[(Zr_6B)Br_{12}(NCO)_6] \cdot 4CH_3CN$
- 15 =  $[PPh_4]_5[(Zr_6B)Br_{12}(NCS)_6] \cdot 3,5CH_3CN$

E. Anhang 2 - Kristallographische Daten und Messparameter

- 16 =  $[\text{PPh}_4]_5[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{12}(\text{NCO})_6] \cdot 6,5\text{CH}_3\text{CN}$
- 17 =  $[\text{Bu}_3\text{BnN}]\text{OCN}$
- 19 =  $[\text{PPh}_4]\text{OCN}$
- 20 =  $[\text{PPh}_4]_2[\text{ZrCl}_6] \cdot [\text{PPh}_4]_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{18}]$
- 21 =  $[\text{PPh}_4]_2[\text{ZrBr}_6] \cdot [\text{PPh}_4]_4[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{18}]$
- 22 =  $[\text{Na}(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})][\text{B}(\text{CN})_4]$
- 23 =  $[\text{Na}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})][\text{B}(\text{CN})_4]$
- 24 =  $[\text{Na}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{20}\text{O}_6\text{H}_{24})]_2[\text{B}(\text{CN})_4]$
- 25 =  $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})][\text{B}(\text{CN})_4]$
- 26 =  $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})][\text{B}(\text{CN})_4]$
- 27 =  $[\text{K}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})][\text{B}(\text{CN})_4]$
- 28 =  $[\text{K}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$
- 29 =  $[\text{K}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{20}\text{O}_6\text{H}_{24})]_2[\text{B}(\text{CN})_4]$
- 30 =  $[\text{Rb}(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})][\text{B}(\text{CN})_4]$
- 31 =  $[\text{Rb}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$
- 32 =  $[\text{Cs}(\text{C}_{12}\text{O}_6\text{H}_{24})][\text{B}(\text{CN})_4]$
- 33 =  $[\text{Cs}_{0,2}\text{K}_{0,8}(\text{C}_{10}\text{O}_5\text{H}_{20})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$
- 34 =  $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)_{4/2}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$
- 35 =  $[\text{Mn}\{\text{B}(\text{CN})_4\}_{4/2}(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)_{2/2} \cdot \text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8]$
- 36 =  $[\text{Mn}(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8$

## E. Anhang 2 - Kristallographische Daten und Messparameter

Verbindung	1	2
Summenformel	$C_{38}H_{41}B_2Br_{12}N_7Zr_6$	$C_{14}H_{21}AlBCl_{16}N_7Zr_6$
Molmasse \ [g·mol <sup>-1</sup> ]	2123,64	1439,69
Kristallgröße \ [mm <sup>3</sup> ]	0,18 · 0,20 · 0,41	0,37 · 0,23 · 0,09
$d_c$ \ [g·cm <sup>-3</sup> ]	2,090	2,131
Temperatur \ [K]	173(2)	173(2)
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr.15)	$P\bar{1}$ (Nr.2)
Gitterparameter		
$a$ \ [Å]	18,4495(6)	12,037(5)
$b$ \ [Å]	13,0852(6)	12,787(5)
$c$ \ [Å]	28,314(1)	17,675(7)
$\alpha$ \ [°]	90	92,63(1)
$\beta$ \ [°]	99,165(3)	109,57(1)
$\gamma$ \ [°]	90	116,01(1)
$V$ \ [Å <sup>3</sup> ]	6748,1(5)	2243(2)
$Z$	4	2
Messbereich \ [°]	$6,22 \leq 2\theta \leq 52,00$	$5,02 \leq 2\theta \leq 71,78$
Indexbereich	$-22 \leq h \leq 21$ $-16 \leq k \leq 16$ $-30 \leq l \leq 34$	$-19 \leq h \leq 19$ $-20 \leq k \leq 20$ $-29 \leq l \leq 27$
$\mu_{(MoK\alpha)}$ \ [mm <sup>-1</sup> ]	8,028	2,337
Gemessene Refl.	25097	40385
Symmetrieunab. Refl.	6410	18733
davon mit $I_0 > 2\sigma(I)$	5370	15663
Paramter	314	416
GooF	1,057	1,171
$R_{int}$	0,0361	0,0213
$R_1, wR_2(I_0 > 2\sigma(I))$	$R1 = 0,0290; wR2 = 0,0792$	$R1 = 0,0357; wR2 = 0,0637$
$R_1, wR_2(\text{alle Daten})$	$R1 = 0,0397; wR2 = 0,0837$	$R1 = 0,0481; wR2 = 0,0670$
Restelektronendichte		
\ [e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> ]	min: -0,522; max: 1,229	min: -0,823; max: 1,100
A; B	0,0472; 13,5384	0,0070; 3,3647

E. Anhang 2 - Kristallographische Daten und Messparameter

3	4	5
$C_{12}H_{18}AlBCl_{16}N_6Zr_6$	$C_{14}H_{21}BCl_{16}GaN_7Zr_6$	$C_{12}H_{18}BCl_{16}InN_6Zr_6$
1398,63	1482,43	1486,47
0,29 · 0,25 · 0,20	0,81 · 0,54 · 0,53	0,17 · 0,11 · 0,10
2,163	2,196	2,284
173(2)	173(2)	173(2)
triklin	triklin	monoklin
$P\bar{1}$ (Nr.2)	$P\bar{1}$ (Nr.2)	$C_2/c$ (Nr.15)
12,1104(9)	12,0926(4)	22,847(2)
12,759(1)	12,7565(4)	11,8961(9)
17,213(1)	17,6895(6)	17,519(2)
68,336(3)	92,757(2)	90
69,844(2)	109,806(2)	114,804(6)
62,735(3)	116,116(1)	90
2147,2(3)	2241,5(1)	4322,3(6)
2	2	4
$5,58 \leq 2\theta \leq 69,84$	$5,0 \leq 2\theta \leq 79,98$	$9,32 \leq 2\theta \leq 53,42$
$-19 \leq h \leq 17$	$-21 \leq h \leq 18$	$-27 \leq h \leq 28$
$-20 \leq k \leq 18$	$-23 \leq k \leq 23$	$-11 \leq k \leq 14$
$-27 \leq l \leq 24$	$-32 \leq l \leq 32$	$-22 \leq l \leq 22$
2,438	2,907	2,922
48277	91113	21888
17767	27444	4517
12814	22191	3418
382	410	256
1,061	1,039	1,064
0,0222	0,0261	0,0319
R1 = 0,0430; wR2 = 0,1078	R1 = 0,0272; wR2 = 0,0590	R1 = 0,0454; wR2 = 0,1124
R1 = 0,0730; wR2 = 0,1172	R1 = 0,0403; wR2 = 0,0644	R1 = 0,0699; wR2 = 0,1236
min: -1,502; max: 1,890	min: -1,313; max: 1,260	min: -1,487; max: 1,300
0,0498; 4,6930	0,0213; 1,6309	0,0474; 40,8066

## E. Anhang 2 - Kristallographische Daten und Messparameter

Verbindung	<b>6</b>	<b>7</b>
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> BBr <sub>12</sub> Cl <sub>8</sub> Ga <sub>2</sub> N <sub>6</sub> Zr <sub>6</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>42</sub> BN <sub>14</sub> AlCl <sub>28</sub> Zr <sub>9</sub>
Molmasse \ [g·mol <sup>-1</sup> ]	2186,41	2426,13
Kristallgröße \ [mm <sup>3</sup> ]	0,30 · 0,15 · 0,12	0,15 · 0,15 · 0,14
<i>d<sub>c</sub></i> \ [g·cm <sup>-3</sup> ]	2,750	1,980
Temperatur \ [K]	173(2)	173(2)
Kristallsystem	tetragonal	trigonal
Raumgruppe	<i>P</i> 4 <sub>3</sub> 2 <sub>1</sub> 2 (Nr.96)	<i>R</i> $\bar{3}$ (Nr.148)
Gitterparameter		
<i>a</i> \ [Å]	14,437(2)	18,2058(5)
<i>b</i> \ [Å]	14,437(2)	18,2058(5)
<i>c</i> \ [Å]	25,334(8)	21,266(1)
$\alpha$ \ [°]	90	90
$\beta$ \ [°]	90	90
$\gamma$ \ [°]	90	120
<i>V</i> \ [Å <sup>3</sup> ]	5280(2)	6104,2(4)
<i>Z</i>	4	3
Messbereich \ [°]	3,98 ≤ 2 $\theta$ ≤ 64,08	7,1 ≤ 2 $\theta$ ≤ 60,26
Indexbereich	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -36 ≤ <i>l</i> ≤ 30	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 21 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 25 -29 ≤ <i>l</i> ≤ 30
$\mu_{(MoK\alpha)}$ \ [mm <sup>-1</sup> ]	11,645	2,068
Gemessene Refl.	67156	15846
Symmetrieunab. Refl.	8915	3966
davon mit <i>I</i> <sub>0</sub> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	6379	2871
Paramter	221	148
Goof	0,939	0,996
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0527	0,0350
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> <sub>0</sub> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0325; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0452	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0326; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0824
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0684; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0494	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0614; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0915
Restelektronendichte		
\ [e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> ]	min: -0,786; max: 0,910	min: -0,806; max: 1,094
A; B	0,0178; 0	0,0547; 0

E. Anhang 2 - Kristallographische Daten und Messparameter

8	9	10
$C_{28}H_{42}AlBBr_{12}Cl_{16}N_{14}Zr_9$	$C_{28}H_{42}AlBBr_{28}N_{14}Zr_9$	$C_{59}H_{55}B_2Br_{12}N_7Zr_6$
2959,65	3671,01	2389,96
0,21 · 0,19 · 0,15	0,11 · 0,10 · 0,06	0,18 · 0,17 · 0,08
2,278	2,727	1,745
173(2)	173(2)	173(2)
trigonal	trigonal	monoklin
$R\bar{3}$ (Nr.148)	$R\bar{3}$ (Nr.148)	$P2_1/n$ (Nr.14)
18,5921(5)	18,7094(9)	18,926(4)
18,5921(5)	18,7094(9)	25,084(5)
21,616(1)	22,121(2)	19,163(4)
90	90	90
90	90	90,57(3)
120	120	90
6470,9(5)	6705,8(7)	9097(3)
3	3	4
$5,4 \leq 2\theta \leq 62,76$	$8,92 \leq 2\theta \leq 54,22$	$4,42 \leq 2\theta \leq 60,84$
$-27 \leq h \leq 26$	$-23 \leq h \leq 20$	$-26 \leq h \leq 26$
$-27 \leq k \leq 24$	$-18 \leq k \leq 23$	$-35 \leq k \leq 35$
$-30 \leq l \leq 31$	$-27 \leq l \leq 28$	$-27 \leq l \leq 27$
7,137	13,559	5,966
32099	20134	186611
4730	2943	27237
3091	1661	13860
147	138	814
1,030	0,772	1,121
0,0577	0,0864	0,0588
R1 = 0,0424; wR2 = 0,1011	R1 = 0,0343; wR2 = 0,0605	R1 = 0,0639; wR2 = 0,2147
R1 = 0,0868; wR2 = 0,1120	R1 = 0,0823; wR2 = 0,0644	R1 = 0,1498; wR2 = 0,2464
min: -0,752; max: 1,791	min: -0,746; max: 0,733	min: -1,194; max: 2,311
0,0583; 0	0,0210; 0	0,1272; 0

## E. Anhang 2 - Kristallographische Daten und Messparameter

Verbindung	11	12
Summenformel	$C_{25}H_{25}BCl_{13}N_5Zr_6$	$C_{25}H_{25}BBr_{13}N_5Zr_6$
Molmasse \ [g·mol <sup>-1</sup> ]	1414,48	1992,46
Kristallgröße \ [mm <sup>3</sup> ]	0,14 · 0,03 · 0,01	0,15 · 0,06 · 0,04
$d_c$ \ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1,867	2,476
Temperatur \ [K]	173(2)	173(2)
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbcm</i> (Nr.57)	<i>Pbcm</i> (Nr.57)
Gitterparameter		
$a$ \ [Å]	13,369(1)	13,5791(6)
$b$ \ [Å]	25,856(3)	26,199(1)
$c$ \ [Å]	14,559(2)	15,0211(7)
$\alpha$ \ [°]	90	90
$\beta$ \ [°]	90	90
$\gamma$ \ [°]	90	90
$V$ \ [Å <sup>3</sup> ]	5032(1)	5344,0(4)
$Z$	4	4
Messbereich \ [°]	$6,3 \leq 2\theta \leq 54,02$	$6,76 \leq 2\theta \leq 55,0$
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 11$ $-20 \leq k \leq 33$ $-18 \leq l \leq 16$	$-17 \leq h \leq 14$ $-31 \leq k \leq 34$ $-18 \leq l \leq 19$
$\mu_{(MoK\alpha)}$ \ [mm <sup>-1</sup> ]	1,911	10,870
Gemessene Refl.	21142	33029
Symmetrieunab. Refl.	5686	6341
davon mit $I_0 > 2\sigma(I)$	2772	3749
Paramter	245	244
GooF	0,937	1,041
$R_{int}$	0,1154	0,0835
$R_1, wR_2(I_0 > 2\sigma(I))$	$R_1 = 0,0569; wR_2 = 0,1520$	$R_1 = 0,0471; wR_2 = 0,1191$
$R_1, wR_2(\text{alle Daten})$	$R_1 = 0,1509; wR_2 = 0,1793$	$R_1 = 0,1098; wR_2 = 0,1372$
Restelektronendichte		
\ [e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> ]	min: -0,867; max: 2,065	min: -1,227; max: 2,875
A; B	0,1011; 18,5952	0,0607; 17,1484

E. Anhang 2 - Kristallographische Daten und Messparameter

<b>13</b>	<b>14</b>
$C_{153,12}H_{124,68}BBr_{12}N_{11,56}P_8S_6Zr_6$	$C_{158}H_{132}BBr_{12}N_{14}O_6P_8Zr_6$
4083,77	4087,59
0,50 · 0,36 · 0,19	0,70 · 0,58 · 0,39
1,680	1,720
173(2)	173(2)
triklin	triklin
$P\bar{1}$ (Nr.2)	$P\bar{1}$ (Nr.2)
14,7454(5)	16,0111(9)
17,734(1)	16,1322(7)
18,6827(7)	17,3601(9)
114,465(2)	66,939(2)
111,599(2)	73,054(2)
91,806(2)	84,761(2)
4035,7(3)	3945,2(3)
1	1
$5,68 \leq 2\Theta \leq 58,5$	$5,22 \leq 2\Theta \leq 60,0$
$-14 \leq h \leq 20$	$-22 \leq h \leq 22$
$-24 \leq k \leq 24$	$-22 \leq k \leq 22$
$-25 \leq l \leq 14$	$-24 \leq l \leq 24$
3,552	3,561
58688	59259
21667	22641
16853	17381
912	927
1,089	1,053
0,0324	0,0396
R1 = 0,300; wR2 = 0,0731	R1 = 0,0319; wR2 = 0,0721
R1 = 0,0498; wR2 = 0,0786	R1 = 0,0541; wR2 = 0,0839
min: -0,998; max: 1,136	min: -0,660; max: 0,927
0,0395; 0,0	0,0325; 3,0182



E. Anhang 2 - Kristallographische Daten und Messparameter

Verbindung	15	16
Summenformel	$C_{133}H_{110,50}BBR_{12}N_{9,50}P_5S_6Zr_6$	$C_{139}H_{119,50}BBR_{12}N_{12,50}O_6P_5Zr_6$
Molmasse \ [g·mol <sup>-1</sup> ]	3706,07	3732,87
Kristallgröße \ [mm <sup>3</sup> ]	0,11 · 0,10 · 0,02	0,34 · 0,15 · 0,14
$d_c$ \ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1,729	1,724
Temperatur \ [K]	173(2)	173(2)
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)	$P\bar{1}$ (Nr.2)
Gitterparameter		
$a$ \ [Å]	14,403(2)	16,5920(7)
$b$ \ [Å]	14,807(2)	17,5920(7)
$c$ \ [Å]	19,367(4)	28,092(1)
$\alpha$ \ [°]	105,471(6)	74,602(2)
$\beta$ \ [°]	99,891(6)	89,645(2)
$\gamma$ \ [°]	110,623(4)	66,296(2)
$V$ \ [Å <sup>3</sup> ]	3560(1)	7191,4(5)
$Z$	1	2
Messbereich \ [°]	$6,28 \leq 2\theta \leq 52,0$	$4,68 \leq 2\theta \leq 63,08$
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17$ $-18 \leq k \leq 18$ $-23 \leq l \leq 23$	$-24 \leq h \leq 21$ $-25 \leq k \leq 25$ $-41 \leq l \leq 41$
$\mu_{(MoK\alpha)}$ \ [mm <sup>-1</sup> ]	3,985	3,865
Gemessene Refl.	38518	143795
Symmetrieunab. Refl.	13813	44947
davon mit $I_0 > 2\sigma(I)$	10430	27642
Paramter	1015	1678
GooF	1,017	1,046
$R_{int}$	0,0339	0,046
$R_1, wR_2(I_0 > 2\sigma(I))$	$R_1 = 0,0372; wR_2 = 0,0860$	$R_1 = 0,0407; wR_2 = 0,0876$
$R_1, wR_2(\text{alle Daten})$	$R_1 = 0,0607; wR_2 = 0,0982$	$R_1 = 0,0934; wR_2 = 0,0972$
Restelektronendichte		
\ [e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> ]	min: -1,113; max: 1,617	min: -1,202; max: 0,881
A; B	0,0428; 7,8480	0,0404; 1,5706

E. Anhang 2 - Kristallographische Daten und Messparameter

17	18	19
$C_{20}H_{34}N_2O$	$C_{20}H_{34}N_2S$	$C_{25}H_{20}NOP$
318,49	334,55	381,39
· ·	0,98 · 0,42 · 0,35	0,56 · 0,08 · 0,07
1,071	1,072	1,295
173(2)	173(2)	273(2)
monoklin	monoklin	tetragonal
$P2_1/c$ (Nr.14)	$P2_1/c$ (Nr.14)	$\bar{I}4$ (Nr.82)
11,268(1)	8,9098(5)	11,688(2)
12,114(1)	15,7709(8)	11,688(2)
15,520(2)	16,4849(9)	7,163(2)
90	90	90
111,211(2)	116,466(2)	90
90	90	90
1974,9(4)	2073,6(2)	978,5(4)
4	4	2
$7,76 \leq 2\theta \leq 60,00$	$5,52 \leq 2\theta \leq 60,00$	$4,92 \leq 2\theta \leq 55,78$
$-15 \leq h \leq 15$	$-12 \leq h \leq 12$	$-15 \leq h \leq 12$
$-10 \leq k \leq 17$	$-22 \leq k \leq 21$	$-15 \leq k \leq 15$
$-21 \leq l \leq 17$	$-12 \leq l \leq 23$	$-8 \leq l \leq 9$
0,065	0,159	0,156
14059	25438	1871
5579	5994	1103
4310	5111	1037
208	209	69
1,061	1,073	1,065
0,0663	0,0366	0,0211
R1 = 0,0552; wR2 = 0,1396	R1 = 0,0431; wR2 = 0,1123	R1 = 0,0388; wR2 = 0,0959
R1 = 0,0714; wR2 = 0,1554	R1 = 0,0512; wR2 = 0,1177	R1 = 0,0426; wR2 = 0,0980
min: -0,456; max: 0,322	min: -0,382; max: 0,495	min: -0,128; max: 0,302
0,0861; 0,2493	0,0663; 0,3357	0,0555; 0,2310

E. Anhang 2 - Kristallographische Daten und Messparameter

Verbindung	20	21
Summenformel	C <sub>145</sub> H <sub>120</sub> Cl <sub>24</sub> P <sub>6</sub> Zr <sub>7</sub>	C <sub>144</sub> H <sub>120</sub> BBr <sub>24</sub> P <sub>6</sub> Zr <sub>7</sub>
Molmasse \ [g·mol <sup>-1</sup> ]	3537,57	4603,41
Kristallgröße \ [mm <sup>3</sup> ]	0,18 · 0,13 · 0,12	0,13 · 0,10 · 0,07
d <sub>c</sub> \ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1,607	2,035
Temperatur \ [K]	173(2)	173(2)
Kristallsystem	trigonal	trigonal
Raumgruppe	R $\bar{3}$ (Nr.148)	R $\bar{3}$ (Nr.148)
Gitterparameter		
a \ [Å]	21,8891(8)	22,0676(4)
b \ [Å]	21,8891(8)	22,0676(4)
c \ [Å]	26,436(1)	26,722(1)
α \ [°]	90	90
β \ [°]	90	90
γ \ [°]	120	120
V \ [Å <sup>3</sup> ]	10969,2(8)	11269,5(6)
Z	3	3
Messbereich \ [°]	9,50 ≤ 2θ ≤ 52,00	8,74 ≤ 2θ ≤ 56,00
Indexbereich	-22 ≤ h ≤ 26 -26 ≤ k ≤ 26 -24 ≤ l ≤ 32	-28 ≤ h ≤ 27 -28 ≤ k ≤ 19 -31 ≤ l ≤ 35
μ <sub>(MoKα)</sub> \ [mm <sup>-1</sup> ]	1,033	6,961
Gemessene Refl.	29389	19650
Symmetrieunab. Refl.	4192	5985
davon mit I <sub>0</sub> > 2σ(I)	2539	3937
Paramter	275	275
Goof	0,970	0,982
R <sub>int</sub>	0,0700	0,0532
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> (I <sub>0</sub> > 2σ(I))	R1 = 0,0437; wR2 = 0,1054	R1 = 0,0412; wR2 = 0,0975
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> (alle Daten)	R1 = 0,0833; wR2 = 0,1143	R1 = 0,0812; wR2 = 0,1056
Restelektronendichte		
\ [e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> ]	min: -0,782; max: 1,210	min: -1,809; max: 1,103
A; B	0,0506; 0,0	0,0537; 0,0

E. Anhang 2 - Kristallographische Daten und Messparameter

22	23	24
$C_{16}H_{24}BN_4NaO_6$	$C_{14}H_{20}BN_4NaO_5$	$C_{44}H_{50}BN_4NaO_{14}$
402,19	358,14	892,68
0,31 · 0,25 · 0,20	0,47 · 0,19 · 0,18	0,66 · 0,15 · 0,14
1,179	1,290	1,301
173(2)	173(2)	173(2)
orthorhombischen	monoklin	tetragonal
$Pca2_1$ (Nr. 29)	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P-42_1c$ (Nr. 114)
17,2503(7)	12,8859(3)	16,352(1)
9,1320(4)	14,2646(4)	16,352(1)
14,3842(6)	10,0379(3)	8,5193(8)
90	90	90
90	91,975(1)	90
90	90	90
2265,9(2)	1843,99(9)	2278,0(3)
4	4	2
$5,50 \leq 2\theta \leq 53,08$	$4,96 \leq 2\theta \leq 52,00$	$7,04 \leq 2\theta \leq 57,16$
$-21 \leq h \leq 21$	$-15 \leq h \leq 15$	$-22 \leq h \leq 21$
$-11 \leq k \leq 10$	$-17 \leq k \leq 17$	$-21 \leq k \leq 21$
$-17 \leq l \leq 15$	$-12 \leq l \leq 12$	$-11 \leq l \leq 11$
0,105	0,116	0,105
39007	17798	31484
4493	3631	2897
3885	3036	2285
253	246	154
1,060	1,046	1,035
0,0269	0,0220	0,0413
R1 = 0,0333; wR2 = 0,0858	R1 = 0,0332; wR2 = 0,0818	R1 = 0,0360; wR2 = 0,0824
R1 = 0,0422; wR2 = 0,0908	R1 = 0,0427; wR2 = 0,0862	R1 = 0,0576; wR2 = 0,0888
min: -0,146; max: 0,239	min: -0,428; max: 0,310	min: -0,173; max: 0,170
0,0530; 0,1855	0,0367; 0,5735	0,0459; 0,1857

E. Anhang 2 - Kristallographische Daten und Messparameter

Verbindung	25	26
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> BKN <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> BKN <sub>4</sub> O <sub>6</sub>
Molmasse \ [g·mol <sup>-1</sup> ]	418,30	418,30
Kristallgröße \ [mm <sup>3</sup> ]	0,34 · 0,21 · 0,20	0,52 · 0,19 · 0,16
<i>d</i> <sub>c</sub> \ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1,200	1,226
Temperatur \ [K]	293(2)	173(2)
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (Nr. 14)	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterparameter		
<i>a</i> \ [Å]	18,9283(6)	11,4845(7)
<i>b</i> \ [Å]	16,3830(6)	12,7812(8)
<i>c</i> \ [Å]	15,1885(5)	16,655(1)
$\alpha$ \ [°]	90	101,966(3)
$\beta$ \ [°]	100,612(2)	100,048(2)
$\gamma$ \ [°]	90	103,024(2)
<i>V</i> \ [Å <sup>3</sup> ]	4629,4(3)	2266,5(2)
<i>Z</i>	8	4
Messbereich \ [°]	4,54 ≤ 2 $\Theta$ ≤ 59,24	2,56 ≤ 2 $\Theta$ ≤ 50,00
Indexbereich	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 19
$\mu_{(MoK\alpha)}$ \ [mm <sup>-1</sup> ]	0,264	0,270
Gemessene Refl.	60031	38994
Symmetrieunab. Refl.	12807	7780
davon mit <i>I</i> <sub>0</sub> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	4846	6313
Paramter	505	505
Goof	0,854	1,119
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0601	0,0354
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> <sub>0</sub> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0558; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1229	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0564; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1703
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,1847; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1507	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0686; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1849
Restelektronendichte		
\ [e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> ]	min: -0,224; max: 0,552	min: -0,399; max: 1,375
A; B	0,0715; 0,0	0,0887; 2,5569

E. Anhang 2 - Kristallographische Daten und Messparameter

27	28	29
$C_{14}H_{20}BKN_4O_5$	$C_{24}H_{40}BKN_4O_{10}$	$C_{44}H_{50}BKN_4O_{14}$
374,25	594,51	908,79
0,29 · 0,15 · 0,13	0,32 · 0,28 · 0,03	0,50 · 0,08 · 0,07
1,336	1,234	1,294
173(2)	173(2)	173(2)
orthorhombisch	orthorhombisch	tetragonal
<i>Pnma</i> (Nr.62)	<i>Pnma</i> (Nr.62)	$P\bar{4}2_1c$ (Nr.114)
9,4655(3)	11,3472(3)	16,370(3)
12,5562(4)	20,9456(5)	16,370(3)
15,6591(5)	13,4683(4)	8,702(3)
90	90	90
90	90	90
90	90	90
1861,1(1)	3201,1(2)	2332(1)
4	4	2
$5,20 \leq 2\theta \leq 64,60$	$5,08 \leq 2\theta \leq 54,50$	$6,82 \leq 2\theta \leq 55,68$
$-13 \leq h \leq 14$	$-14 \leq h \leq 14$	$-21 \leq h \leq 21$
$-18 \leq k \leq 18$	$-26 \leq k \leq 20$	$-21 \leq h \leq 21$
$-23 \leq l \leq 22$	$-17 \leq l \leq 14$	$-11 \leq l \leq 11$
0,316	0,220	0,182
25844	25767	26360
3416	3671	2770
2525	2374	1872
135	225	155
1,026	1,024	1,038
0,0405	0,0359	0,0695
R1 = 0,0374; wR2 = 0,0867	R1 = 0,0488; wR2 = 0,1170	R1 = 0,0456; wR2 = 0,1004
R1 = 0,0595; wR2 = 0,0986	R1 = 0,0876; wR2 = 0,1434	R1 = 0,0863; wR2 = 0,1106
min: -0,359; max: 0,408	min: -0,247; max: 0,572	min: -0,173; max: 0,208
0,0402; 0,6617	0,0540; 2,3001	0,0574; 0,0

## E. Anhang 2 - Kristallographische Daten und Messparameter

Verbindung	<b>30</b>	<b>31</b>
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> BN <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Rb	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> BN <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Rb
Molmasse \ [g·mol <sup>-1</sup> ]	464,67	640,88
Kristallgröße \ [mm <sup>3</sup> ]	0,47 · 0,24 · 0,17	0,71 · 0,16 · 0,15
<i>d</i> <sub>c</sub> \ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1,442	1,330
Temperatur \ [K]	173(2)	173(2)
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (Nr.14)	<i>Cmcm</i> (Nr.63)
Gitterparameter		
<i>a</i> \ [Å]	14,237(2)	13,3479(7)
<i>b</i> \ [Å]	9,455(1)	11,2429(7)
<i>c</i> \ [Å]	15,942(2)	21,329(1)
α \ [°]	90	90
β \ [°]	94,319(4)	90
γ \ [°]	90	90
<i>V</i> \ [Å <sup>3</sup> ]	2139,9(5)	3200,9(3)
<i>Z</i>	4	4
Messbereich \ [°]	5,02 ≤ 2θ ≤ 63,98	5,10 ≤ 2θ ≤ 60,00
Indexbereich	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 21	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 11
	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15
	-23 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-29 ≤ <i>l</i> ≤ 30
<i>μ</i> <sub>(MoKα)</sub> \ [mm <sup>-1</sup> ]	2,351	1,601
Gemessene Refl.	25029	14431
Symmetrieunab. Refl.	7358	2491
davon mit <i>I</i> <sub>0</sub> > 2σ( <i>I</i> )	5707	1836
Parameter	254	111
Goof	1,075	1,047
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0364	0,0349
<i>R</i> <sub>1</sub> , w <i>R</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> <sub>0</sub> > 2σ( <i>I</i> ))	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0455; w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0,1094	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0356; w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0,0879
<i>R</i> <sub>1</sub> , w <i>R</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0650; w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0,1163	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0550; w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0,0924
Restelektronendichte		
\ [e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> ]	min: -0,760; max: 1,699	min: -0,276; max: 0,773
A; B	0,0344; 3,8823	0,0395; 3,0187

E. Anhang 2 - Kristallographische Daten und Messparameter

<b>32</b>	<b>33</b>	<b>34</b>
$C_{16}H_{24}BCsN_4O_6$	$C_{24}H_{40}BCs_{0,20}K_{0,80}N_4O_{10}$	$C_{40}H_{34}B_2N_{18}Zn$
512,11	613,27	853,84
0,32 · 0,29 · 0,11	0,85 · 0,30 · 0,27	0,41 · 0,21 · 0,16
1,529	1,262	1,203
193(2)	173(2)	173(2)
monoklin	monoklin	orthorhombisch
<i>C2/c</i> (Nr.15)	<i>P2<sub>1</sub>/c</i> (Nr.14)	<i>Pbcn</i> (Nr.60)
13,819(1)	21,244(3)	15,3365(8)
15,841(1)	13,417(2)	16,7369(7)
10,1717(7)	11,322(2)	18,3679(9)
90	90	90
92,117(4)	90,091(4)	90
90	90	90
2225,0(3)	3227,1(7)	4714,8(4)
4	4	4
$5,52 \leq 2\theta \leq 78,22$	$1,92 \leq 2\theta \leq 62,82$	$6,26 \leq 2\theta \leq 61,72$
$-22 \leq h \leq 23$	$-31 \leq h \leq 29$	$-20 \leq h \leq 22$
$-27 \leq h \leq 27$	$-19 \leq h \leq 19$	$-14 \leq h \leq 24$
$-17 \leq l \leq 16$	$-16 \leq l \leq 16$	$-24 \leq l \leq 26$
1,700	0,415	0,569
36600	35059	48129
6102	10628	7397
4894	5445	4567
128	404	278
0,982	1,010	1,102
0,0373	0,0381	0,0578
R1 = 0,0275; wR2 = 0,0583	R1 = 0,0587; wR2 = 0,1467	R1 = 0,0490; wR2 = 0,1393
R1 = 0,0443; wR2 = 0,0611	R1 = 0,1143; wR2 = 0,1778	R1 = 0,0965; wR2 = 0,1526
min: -0,481; max: 1,740	min: -0,359; max: 0,546	min: -0,534; max: 0,625
0,0335; 0,0	0,0614; 2,0519	0,0742; 0,9226



E. Anhang 2 - Kristallographische Daten und Messparameter

Verbindung	<b>35</b>	<b>36</b>
Summenformel	$C_{28}H_{16}B_2MnN_{12}$	$C_{48}H_{40}B_2MnN_{16}O_4$
Molmasse \ [g·mol <sup>-1</sup> ]	597,09	981,52
Kristallgröße \ [mm <sup>3</sup> ]	0,44 · 0,31 · 0,23	0,43 · 0,15 · 0,14
$d_c$ \ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1,254	1,342
Temperatur \ [K]	293(2)	173(2)
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)	$Fdd\bar{2}$ (Nr.43)
Gitterparameter		
$a$ \ [Å]	7,3606(4)	27,8042(9)
$b$ \ [Å]	10,5526(6)	36,703(2)
$c$ \ [Å]	11,5499(6)	9,5179(3)
$\alpha$ \ [°]	67,566(3)	90
$\beta$ \ [°]	86,384(3)	90
$\gamma$ \ [°]	72,735(3)	90
$V$ \ [Å <sup>3</sup> ]	790,58(7)	9712,9(6)
$Z$	1	8
Messbereich \ [°]	$9,18 \leq 2\Theta \leq 53,88$	$8,56 \leq 2\Theta \leq 54,02$
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 8$ $-13 \leq h \leq 10$ $-14 \leq l \leq 14$	$-35 \leq h \leq 35$ $-46 \leq h \leq 46$ $-12 \leq l \leq 11$
$\mu_{(MoK\alpha)}$ \ [mm <sup>-1</sup> ]	0,455	0,334
Gemessene Refl.	8768	30106
Symmetrieunab. Refl.	3414	5253
davon mit $I_0 > 2\sigma(I)$	2702	4472
Paramter	196	332
GooF	1,055	1,063
$R_{int}$	0,0372	0,0561
$R_1, wR_2(I_0 > 2\sigma(I))$	$R1 = 0,0445; wR2 = 0,1134$	$R1 = 0,0337; wR2 = 0,0806$
$R_1, wR_2(\text{alle Daten})$	$R1 = 0,0629; wR2 = 0,1201$	$R1 = 0,0467; wR2 = 0,0851$
Restelektronendichte		
\ [e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> ]	min: -0,231; max: 0,544	min: -0,261; max: 0,196
A; B	0,0707; 0,0	0,0491; 0,0