

**Universität
Rostock**



Traditio et Innovatio

**Neue Niob- und Tantal-Cluster-Verbindungen mit
terminalen O-Donor-Liganden**

Dissertation

Zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

M.Sc. Tao Xie, geb. am 28. August 1984 in China

Rostock, 2014

Gutachter

1. Gutachter: Prof. Dr. Martin Köckerling, Universität Rostock

2. Gutachter: Prof. Dr. Wolfram Seidel, Universität Rostock

Datum der Einreichung: 30.06.2014

Datum der Verteidigung: 25.11.2014

Die vorliegende Arbeit wurde von Okt. 2010 bis Jun. 2014 am Institut für Chemie der Universität Rostock angefertigt.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe, insbesondere, dass Stellen, die aus fremden Quellen übernommen sind, durch Zitate als solche kenntlich gemacht worden sind.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand am Institut für Chemie der Universität Rostock.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Köckerling für die Betreuung meiner Doktorarbeit. Sein Interesse an dem Thema und seine Unterstützung ermöglichte die Durchführung der Doktorarbeit. Seine Kritik und Vorschläge während der Arbeit waren ein Ansporn für eine tiefere Bearbeitung der Untersuchung. Arne, Jonas, Daniel muss ich für die stetige Unterstützung danken, sowohl für die wissenschaftlichen Diskussionen während der Arbeit, als auch für die Kontrolle gegen jedes Wort meiner Dissertation.

Ich möchte mich bei Dr. A. Villinger für die Unterstützung in allen Einkristalldiffraktometrie-Fragen bedanken. Liisa und Dominik danke ich herzlich für das sehr angenehme Büroklima und die wertvollen wissenschaftlichen Diskussionen. Philipp möchte ich für die wertvolle Hilfe im Labor wie z.B. beim Glasblasen, bei der Durchführung von CV-Messungen usw. danken. Jessica danke ich für die Unterstützung des Laboralltags. Ich danke Antje und Fanni für das Korrekturlesen der Dissertation. Allen Mitarbeitern von AK Köckerling danke ich für die stets freundliche und motivierende Arbeitsatmosphäre.

Weiterhin bedanke ich mich bei Prof. Dr. Stefan Lochbrunner und Dipl. Phys. Aleksej Friedrich vom Institut für Physik für die Aufnahme der Lumineszenzspektren und Prof. Dr. Ralf Ludwig und Dr. Koichi Fumino vom Institut für Chemie für die Messungen der FIR-Spektren.

Ich danke Frau Brigitte Goronzi und Frau Heike Borgwaldt für die NMR-Messungen, Frau Angela Weihs für die Aufnahme der UV/Vis-Spektren, Frau Sieglinde Pries und Frau Petra Dunker für die Durchführung der Elementaranalysen.

Zuletzt möchte ich meiner Frau Yao und unserem Sohn Kaiwen danken. Mit der Unterstützung von meiner Frau konnte ich mich immer auf die Arbeit konzentrieren. Schließlich gibt unser Sohn Kaiwen dieser Arbeit eine zusätzliche wichtige Bedeutung.

Rostock, 30. Jun. 2014

Tao Xie

Kurzdarstellung

Durch Ligandenaustauschreaktionen an den durch festkörperchemische Synthese hergestellten Verbindungen $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ und $K_4[Ta_6Cl_{18}]$ in verschiedenen Lösungsmitteln gelingt es, neue Liganden an die darin vorhandenen Cluster-Einheiten anzubringen. Zuerst wurden ionische Flüssigkeiten wie $[BMIm][BF_4]$ und $[(n-Bu)_4N]Cl$ als Lösungsmittel herangezogen und eingesetzt. Mit diesen speziellen Lösungsmitteln wurden neue Cluster-Verbindungen wie $[(n-Bu)_4N]_3[Nb_6Cl_{12}Cl^a_6]$ und $[BMIm]_2[Ta_6Cl_{12}Cl^a_6]$ synthetisiert. Diese Verbindungen, die eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweisen, können für Folgereaktionen eingesetzt werden. Die Synthesemethoden von $[Nb_6Cl_{12}(CH_3OH)^a_4Cl_2^a] \cdot 6CH_3OH$ und $[Ta_6Cl_{12}(CH_3OH)^a_4Cl_2^a] \cdot 6CH_3OH$ wurden optimiert, die ebenfalls als geeignete Edukte eingesetzt werden können. Durch Zugabe von Alkali-Formiat-Salzen zu $[Nb_6Cl_{12}(CH_3OH)^a_4Cl_2^a] \cdot 6CH_3OH$ oder $[Ta_6Cl_{12}(CH_3OH)^a_4Cl_2^a] \cdot nCH_3OH$ in Methanol oder Wasser wurden erste Vertreter der Niob- und Tantal-Cluster-Verbindungen mit Formiato-Liganden auf einfachem Weg dargestellt. Die Strukturen dieser Verbindungen wurden in Bezug auf die Verknüpfung zwischen den Clustereinheiten und den Alkali-Kationen erklärt. Weiterhin wurden vier neue Niob- und Tantal-Clusterverbindungen mit terminalen Trifluoracetato- oder Phenolato-Liganden synthetisiert, welche die Eigenschaft der Lumineszenz zeigen. Ein neuer Methanolat-Niobcluster mit terminalen Formiato-Liganden wurde ebenfalls vorgestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt 20 neue Verbindungen hergestellt, deren Strukturen, 1H -NMR-, MIR-, FIR-, UV-Vis- und Fluorenz-Spektren sowie Cyclovoltammogramme untersucht wurden.

Abstract

Through ligand substitution reactions in various solvents, new cluster compounds have been synthesized from the starting materials $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ and $K_4[Ta_6Cl_{18}]$, which were prepared by means of high temperature solid state reactions. In the first part of this thesis, ionic liquid such as $[BMIm][BF_4]$ and $[(n-Bu)_4N]Cl$ were applied as solvents for the ligand substitution reactions. By using such ionic liquids, two new compounds, $[(n-Bu)_4N]_3[Nb_6Cl^{i}_{12}Cl^{a}_6]$ and $[BMIm]_2[Ta_6Cl^{i}_{12}Cl^{a}_6]$, were successfully synthesized. Due to their high solubility in organic solvents, these compounds were used for the subsequent reactions. Moreover, the synthesis methods for $[Nb_6Cl^{i}_{12}(CH_3OH)^a_4Cl^{a}_2] \cdot 6CH_3OH$ and $[Ta_6Cl^{i}_{12}(CH_3OH)^a_4Cl^{a}_2] \cdot 6CH_3OH$, which can be used as suitable starting materials as well were optimized. After the addition of alkali formate salts to $[Nb_6Cl^{i}_{12}(CH_3OH)^a_4Cl^{a}_2] \cdot 6CH_3OH$ or $[Ta_6Cl^{i}_{12}(CH_3OH)^a_4Cl^{a}_2] \cdot 6CH_3OH$ in CH_3OH or H_2O , the first new niobium and tantalum cluster compounds with terminal formate ligands were obtained. It has been observed that these compounds have 2D or 3D framework structure, build from the cluster unites and alkali cations. Furthermore, four new compounds with terminal trifluoroacetate or phenolate ligands which possess luminescence property were synthesized. Also ligand substitution reactions from the niobium-alcoholate-clusters have been investigated. In this thesis, a total of 20 new compounds were synthesized and characterized by single-crystal diffraction, ^1H-NMR , MIR, FIR, UV-Vis, Fluorescence spectroscopy and cyclic voltammetry.

Abkürzungsverzeichnis

$a; b; c$	Zellkonstanten
$\alpha; \beta; \gamma$	Winkel
Z	Formeleinheiten pro Elementarzelle
d_c	Dichte
GooF	Goodness of Fit
max.	maximal
min.	minimal
V	Zellvolumen
R_{int}	interner Residualwert
R_1	konventioneller Residualwert
wR_2	gewichteter Residualwert
$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}$	Absorptionskoeffizient
λ	Wellenlänge
DMSO	Dimethylsulfoxid
δ	chemische Verschiebung
s	stark
vs	sehr stark
w	schwach
vw	sehr schwach
v_s	symmetrische Schwingung
v_{as}	asymmetrische Schwingung
CBE	Cluster bonding electron
ppm	Parts per million
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl-
Ph	Phenyl-
Py	Pyridin
Me	Methyl-
HV	Hochvakuum: $P \leq 1 \cdot 10^{-6}$ mbar
BMIIm	1-Butyl-3-Methyl-Imidazolium

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Motivation und Zielsetzung	5
3	Ergebnisse und Diskussion	6
3.1	Neue Niob- und Tantalcluster-Halogenide als Edukte.....	6
3.1.1	Die Synthesen und Strukturen von $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}^a_6]$ (1) und $[\text{BMIm}]_2\text{-}[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}^a_6]$ (2).....	6
3.1.2	Die Synthese und Struktur von $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{CN})_2(4,4\text{-Dipyridin})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{-}[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}^a_6]\cdot 4(4,4\text{-Dipyridin})$ (3)	11
3.2	Neue Niob- und Tantalcluster-Halogenide mit terminalen Formiato-Liganden.....	15
3.2.1	Die Synthesen und Strukturen von $[\text{A}(\text{CH}_3\text{OH})_n]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ ($n = 2$, $\text{A} = \text{Na}$ (4); $n = 1$, $\text{A} = \text{K}$ (5), Rb (6), Cs (7))	15
3.2.2	Die Synthesen und Strukturen von $[\text{A}(\text{CH}_3\text{OH})_n]_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ ($n = 2$, $\text{A} = \text{Na}$ (8); $n = 1$, $\text{A} = \text{K}$ (9), Rb (10), Cs (11))	25
3.2.3	Die Synthesen und Strukturen von $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})]_4[\text{M}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ ($M = \text{Nb}$ (12), Ta (13)).....	42
3.3	Neue Niob- und Tantalcluster-Halogenide mit terminalen Phenolato-Liganden.....	47
3.3.1	Die Synthesen und Strukturen von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{K}(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})_3]_2[\text{M}_6\text{Cl}_{12}(\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-F})_6]$ ($M = \text{Nb}$ (14), Ta (15))	48
3.4	Neue Niobcluster-Halogenide mit terminalen Trifluoracetato-Liganden	58
3.4.1	Die Synthese und Struktur von $[\text{Ag}(\text{Pyridin})_2]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OOCF}_3)_6]\cdot 0.8\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (16).....	58
3.4.2	Die Synthese und Struktur von $[\text{Ag}(\text{Pyridin})_2]_2[\text{Ag}(\text{Pyridin})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{-}[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OOCF}_3)_6]$ (17)	67
3.5	Neue Cluster-Halogenide mit terminalen Hydroxido- und Methanolato-Liganden.....	73
3.5.1	Die Synthese und Struktur von $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OH})_6]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (18).....	73
3.5.2	Die Synthese und Struktur von $[\text{Na}_2(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_6]\cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ (19)	75

3.6	Neue Methanolat-Niobcluster mit terminalen Formiato-Liganden	78
3.6.1	Die Synthese und Struktur von $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_2][\text{Nb}_6\text{Cl}_x(\text{OCH}_3)^{i_{12-x}}(\text{OCHO})^a_6]$ ($x = 2,64$) (20).....	78
4	Zusammenfassung	83
5	Ausblick	86
6	Literaturverzeichnis.....	87
7	Anhang	92
7.1	Analytische Methoden	92
7.1.1	Einkristallröntgenstrukturanalytik	92
7.1.2	^1H -NMR Spektroskopie	92
7.1.3	MIR- und FIR-Spektroskopie.....	92
7.1.4	UV-Vis-Spektroskopie	93
7.1.5	Fluorenspektroskopie	93
7.1.6	Cyclovoltammetrie.....	93
7.1.7	Elementaranalysen	93
7.2	Experimenteller Teil.....	93
7.2.1	Allgemeines zu den chemisch-präparativen Methoden	93
7.2.2	Ausgangsstoffe und Lösungsmittel	94
7.2.3	Synthese eingesetzter Eduktverbindungen.....	95
7.2.4	Synthese der neuen Cluster-Verbindungen	96
7.3	Kristallographische Daten.....	103
7.3.1	$[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}^{i_{12}}\text{Cl}^a_6]$ (1)	104
7.3.2	$[\text{BMIm}]_2[\text{Ta}_6\text{Cl}^{i_{12}}\text{Cl}^a_6]$ (2)	105
7.3.3	$[\text{Na}(\text{CH}_3\text{CN})_2(4,4\text{-dipyridin})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Ta}_6\text{Cl}^{i_{12}}\text{Cl}^a_6] \cdot 4(4,4\text{-dipyridin})$ (3).....	106
7.3.4	$[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_2]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (4)	107
7.3.5	$[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (5).....	108
7.3.6	$[\text{Rb}(\text{CH}_3\text{OH})]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (6)	109

7.3.7	[Cs(CH ₃ OH)] ₄ [Nb ₆ Cl ₁₂ (OCHO) ₆] (7).....	110
7.3.8	[Na(CH ₃ OH)] ₂ [Ta ₆ Cl ₁₂ (OCHO) ₆] (8).....	111
7.3.9	[K(CH ₃ OH)] ₄ [Ta ₆ Cl ₁₂ (OCHO) ₆] (9).....	112
7.3.10	[Rb(CH ₃ OH)] ₄ [Ta ₆ Cl ₁₂ (OCHO) ₆] (10).....	113
7.3.11	[Cs(CH ₃ OH)] ₄ [Ta ₆ Cl ₁₂ (OCHO) ₆] (11).....	114
7.3.12	[Cs(H ₂ O)] ₄ [Nb ₆ Cl ₁₂ (OCHO) ₆] (12).....	115
7.3.13	[Cs(H ₂ O)] ₄ [Ta ₆ Cl ₁₂ (OCHO) ₆] (13).....	116
7.3.14	[Ph ₄ P] ₂ [K(H ₂ O)(CH ₃ OH) ₃] ₂ [Nb ₆ Cl ₁₂ (O-C ₆ H ₄ -F) ₆] (14).....	117
7.3.15	[Ph ₄ P] ₂ [K(H ₂ O)(CH ₃ OH) ₃] ₂ [Ta ₆ Cl ₁₂ (O-C ₆ H ₄ -F) ₆] (15).....	118
7.3.16	[Ag(Pyridin)] ₃ [Nb ₆ Cl ₁₂ (OCCF ₃) ₆]·0.8CH ₂ Cl ₂ (16).....	119
7.3.17	[Ag(Pyridin)] ₂ [Ag(Pyridin)(CH ₃ CN)][Nb ₆ Cl ₁₂ (OCCF ₃) ₆] (17).....	120
7.3.18	[Ca(H ₂ O)] ₆ [Ta ₆ Cl ₁₂ (OH) ₆]·16H ₂ O (18).....	121
7.3.19	[Na ₂ (CH ₃ OH) ₄ (H ₂ O)] ₂ [Nb ₆ Cl ₁₂ (OCH ₃) ₆]·4CH ₃ OH (19).....	122
7.3.20	[K(CH ₃ OH)] ₂ [Nb ₆ Cl _x (OCH ₃) _{12-x} (OCHO) ₆] (x = 2,64) (20).....	123

1 Einleitung

Drei Viertel aller Elemente sind Metalle. Sie spielen eine wichtige Rolle in der Chemie. Einerseits formen sie eine breite Vielfalt von Metalllegierungen, die über praktische elektrische Eigenschaften, Wärmeleitfähigkeit oder Magnetismus, verfügen. Andererseits findet

man eine unendliche Fülle von Komplexverbindungen, in denen ein oder mehrere Zentralatome (Metall-Ion oder Atom) von einer geeigneten Ligandhülle umschlossen werden. In manchen Komplexen liegen Metall-Metall-Bindungen zwischen mehreren Metallatomkernen vor, wobei diese mit Hilfe theoretischer Berechnungen und experimenteller Spektren nachgewiesen werden können.

Im Jahre 1964 hat F. A. Cotton den Begriff des Metallclusters geprägt, wobei er ihn als Verbindung beschrieb, in der mindestens zwei Atome durch eine Metall-Metall-Bindung verknüpft sind ¹. Laut dieser Definition ist $K_2[Re_2Cl_8]$ eine typische zweikernige Clusterverbindung (siehe Abbildung 1.1: links, $[Re_2Cl_8]^{2-}$). Die Elektronenkonfiguration des Re-Atoms lässt sich mit $[Xe]5d^56s^2$ beschreiben. Die $d_{x^2-y^2}$, p_x , p_y und s-Orbitale der Valenzschale werden zur Bildung der σ -Bindungen verwendet. Außerdem existieren noch vier Valenzelektronen und vier d-Orbitale (d_{xy} , d_{yz} , d_{z^2}). Falls sich zwei Re-Atome sich entlang der z-Richtung nähern, bilden sich σ -Bindungen ($d_{z^2}-d_{z^2}$), π -Bindungen ($d_{xz}-d_{xz}$; $d_{yz}-d_{yz}$) und eine δ -Bindung ($d_{xy}-d_{xy}$) aus. Dadurch, dass acht Elektronen diese genannten Orbitale besetzen, lässt sich die Elektronenkonfiguration zwischen Re-Re mit $\sigma^2\pi^4\delta^2$ beschreiben. Diese theoretische Betrachtung stimmt mit dem beobachteten Diamagnetismus des $[Re_2Cl_8]^{2-}$ überein ². Der Re-Re Abstand ist mit 2,24 Å kürzer als der im metallischen Rhenium.

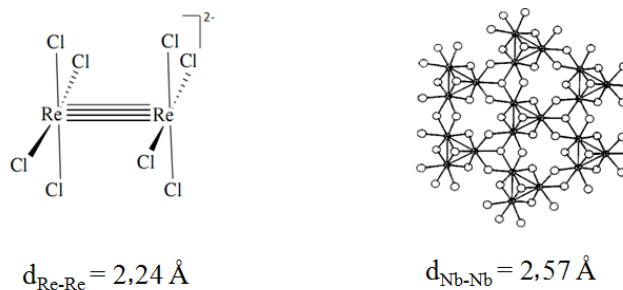


Abbildung 1.1: Jeweils ein Beispiel für einen zweikernigen Cluster $[Re_2Cl_8]^{2-}$ (links) und einen dreikernigen Cluster Nb_3Cl_8 (rechts).

Ein Beispiel für eine dreikernige Clusterverbindung ist Nb_3Cl_8 , dessen Struktur von H.G. von Schnering und seinen Mitarbeitern im Jahr 1961 bestimmt wurde ³ (Abbildung 1.1, rechts). Die Einheit $[\text{Nb}_3^{8+}]$ enthält 7d-Elektronen. Nach der Verknüpfung der drei Metall-Metall-Bindungen zwischen drei Nb-Atomen bleibt noch ein freies Elektron, welches die magnetischen Eigenschaften erzeugt. Nb_3Cl_8 zeigt im Experiment paramagnetische Eigenschaften. In den 60er Jahren wurden auch andere dreikernige Cluster-Verbindungen publiziert wie z.B. $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ⁴ und $\text{Cs}_3\text{Re}_3\text{Cl}_{12}$ ⁵.

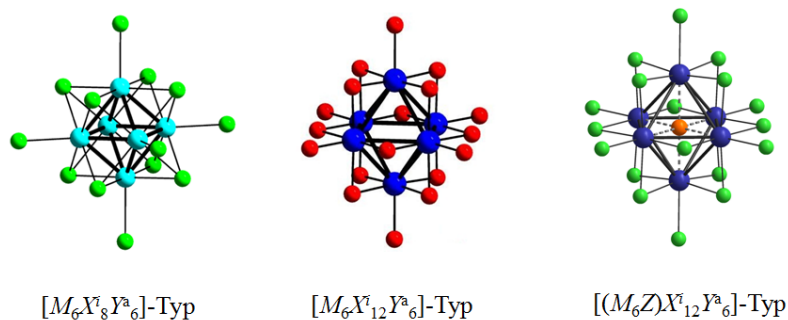


Abbildung 1.2: Atomanordnungen in oktaedrischen Übergangsmetall-Cluster-Verbindungen.

Abgesehen davon findet man im Bereich der reduzierten Übergangsmetall-Cluster häufig hexanukleare Clusterkerne, die eine M_6 -Einheit als prägnantes Strukturmotiv aufweisen. Das M_6 -Oktaeder wird von stabilisierenden Liganden umhüllt. Hierbei lässt sich eine Einteilung in den $[M_6X_8Y_6]$ -Typ, $[M_6X_{12}Y_6]$ -Typ und $[(M_6Z)X_{12}Y_6]$ -Typ (Abbildung 1.2) treffen. Zur Bezeichnung der Liganden, die den Oktaeder stabilisieren, haben H. Schäfer und H. G. von Schnering ⁶ die X-Teilchen der „inneren Sphäre“ mit X^i benannt, die „äußere Sphäre“ wurde als Y^a bezeichnet. Im $[M_6X_8Y_6]$ -Typ liegen acht X^i -Teilchen als μ_3 -Ligand über den acht Flächen des M_6 -Oktaeders vor. Sechs Y^a -Teilchen sind an den 6 Oktaedereckpunkten zu finden. Das wohl bekannteste Beispiel dieser $[M_6X_8]$ -Einheiten sind die CHEVREL-Phasen ⁷⁻¹¹. Die ternären Molybdänchalkogenide $M_x[\text{Mo}_6\text{X}_8]$ ($M = \text{Cu, Ag, Sn, Pb, Au, Li, Lanthanoid usw.}; X = \text{S, Se, Te}$) weisen supraleitende Eigenschaften bei hohen kritischen Feldstärken auf. Insbesondere das $\text{Pb}[\text{Mo}_6\text{S}_8]$, da die Verbindung unterhalb von 13,3 K supraleitend ist.

Beim $[M_6X_{12}Y_6]$ - und $[(M_6Z)X_{12}Y_6]$ -Typ sind 12 X^i -Teilchen als μ_2 -Ligand über die Oktaeder-Kanten verknüpft. Sechs X^a -Teilchen liegen auf den Expositionen des M_6 -

Oktaeders, z.B. in $K_4[Nb_6Cl_{12}Cl^a_6]$ ¹², $H_2[Ta_6Cl_{12}Cl^a_6]$ ¹³, $Cs_2[W_6Cl_{12}Cl^a_6]$ ¹⁴. Ein bemerkenswerter Unterschied zwischen dem $[M_6X_{12}Y^a_6]$ -Typ und dem $[(M_6Z)X_{12}Y^a_6]$ -Typ, erkenntlich durch das zusätzliche Z in der Summenformel, besteht durch ein sich im Zentrum des $[(M_6Z)X_{12}Y^a_6]$ -Typs befindlichen endohedralen Atoms Z. Typische Vertreter sind Zirconium- und Hafnium-Cluster-Verbindungen, welche zu Beginn der 80er-Jahre erstmals im Arbeitskreis von John D. Corbett synthetisiert und seitdem Gegenstand der Forschung wurden. So wurden zahlreiche verschiedene Interstitials (Z = H, Be bis N, Al bis P und Mn bis Ni) ¹⁵⁻²⁰ im Zentrum des M_6 -Oktaeders nachgewiesen. Die Rolle der interstitiellen Atome in Cluster-Verbindungen ist bekannt: Sie dienen der Aufhebung des Elektronenmangels.

Abgesehen von den oben erwähnten Übergangsmetall-Clusterverbindungen existieren noch Hauptgruppenmetall-Cluster z.B. Polyanionen und Polykationen vom Sn, Pb, Bi und Te ²¹ (Zintl-Verbindungen). In flüssigem Ammoniak gelingt es, verschiedene Polyanionen herzustellen, wobei als Kationen Alkalimetallionen zum Einsatz kommen. Mit Hilfe von ionischen Flüssigkeiten wurden in den vergangenen zehn Jahren viele Polykationen synthetisiert ²¹.

Der Fokus unserer Forschung liegt auf metallreichen Cluster-Verbindungen der Elemente Niob und Tantal. Aufgrund der beachtlichen Strukturvielfalt und außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften sind Niob- und Tantal-Cluster-Verbindungen seit den 60er Jahren intensiv untersucht worden. Die Struktur des M_6 -Oktaeders, welcher von Niob bzw. Tantal ausgebildet wird, mit Halogeniden auf den Ligandenpositionen, wurde erstmals von H. Schäfer *et al.* beschrieben ⁶, in dem sich die Einheit $[M_6X_{12}]^{n+}$ ($M = Nb, Ta; X = F, Cl, Br$, oder $I; n = 2, 3, 4$) befindet. Eine häufig anzutreffende allgemeine Formel von Niob- und Tantal-Cluster-Verbindungen ist $A_n[M_6X_{12}L^a_6]$ ($M = Nb, Ta$). Hierbei können die Kationen A Alkali-, Erdalkali-, Seltenerden-, Übergangsmetall- oder organische Kationen sein ^{12,22-36}. Bei den äußeren Liganden L^a sind anionische Spezies wie z.B. Halogenido ^{12,13,28,37}, Alkoholato ^{38,39}, OH^- ^{40,41}, N_3^- ^{34,42,43}, NCS^- ⁴⁴⁻⁴⁷ oder CN^- ⁴⁷⁻⁵² zu finden. Es wurden jedoch auch neutrale Moleküle, wie z.B. DMSO ^{53,54}, N-Methyl-2-Pyrrolidon ⁵⁵, Trialkylphosphin ^{56,57}, Nitrile ⁵⁸, Wasser ^{41,59}, DMF ⁶⁰, Alkohol ⁶¹ gefunden. Bis vor zehn Jahren waren nur Halogenide und Oxide als innere Liganden X^i in der Literatur beschrieben. Anke Flemming aus dem AK Köckerling ist es jedoch gelungen im Jahre 2009 Alkoholat-Ionen als innere Liganden anzubringen ⁶².

Durch die Ligandenaustauschreaktion gelingt es, sowohl innere als auch äußere Liganden an den Clusterkern zu substituieren. Viele der Reaktionsprodukte sind auf klassischem festkörperchemischem Weg nicht zugänglich. Solche Ligandensubstitutionsreaktionen werden in polaren organischen Lösungsmitteln oder ionischen Flüssigkeiten durchgeführt. Auf diesem Syntheseweg lassen sich Substanzen wie z.B. metallorganische Gerüste^{50,51} oder Katalysatoren^{63,64}, welche interessante Eigenschaften besitzen, darstellen.

Im Bereich der eben erwähnten metallorganischen Gerüst-Strukturen hat der Arbeitskreis A. Lachgar zahlreiche neue Niob-Cluster-Verbindungen erforscht, die auf $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Einheiten und verbrückenden Metall-Kationen basieren. In diesem Fall bestehen Strukturen, die aus Clusteranionen durch Cyanide mit den Metall-Kationen zu Polymeren verknüpft werden. Die Ausbildung der $\text{Nb}_6\text{-C}\equiv\text{N-M-N}\equiv\text{C-Nb}_6$ Bindungen führt zu Formationen von 1D^{51,65}, 2D^{50,66} oder 3D-Gerüsten^{50-52,67}. Der jeweilige Grad der Verknüpfung ist von der Konnektivität zwischen 2 bindenden Einheiten abhängig. Neben der bemerkenswerten Strukturvielfalt solcher Verbindungen sind auch magnetische Eigenschaften von Interesse. In der Verbindung $[\text{Mn}(\text{L})]_n[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]$ (L= Salen) sind z.B. High-Spin-Mn³⁺-Ionen zu finden⁶⁷.

Eine besondere Anwendungsmöglichkeit der Niob- und Tantal-Cluster stellt deren Einsatz als Katalysator dar^{64,68-77}. Die Cluster-Verbindungen, in denen sich Halogenide auf den Ligandpositionen befinden, werden ausgehend von Metall-Pulver und einem entsprechenden mononuklearen Metall-Halogenid in einer evakuierten Quarzampulle bei hohen Temperaturen (600 °C bis 1000 °C) hergestellt. Daher sind diese Verbindungen im Vergleich zu Carbonyl-Clustern wesentlich thermostabiler. Die Metall-Metall-Bindungen von Nb- und Ta-Clustern sind so stark, dass das thermostabile M_6 -Gerüst intakt bleibt, auch wenn Liganden entfernt werden. Die Oxidationsstufe des Metalls liegt im Bereich von ca. +2 bis +2,66, was zwischen dem jeweiligen Metalloxid und dem elementaren Metall liegt. Mit Nb- und Ta-Clustern als Heterogenkatalysator gelingt es zum Beispiel 1-Hexen zu 2-Hexen zu isomerisieren⁷⁰, Alkohol zum Olefin zu dehydratisieren⁷¹ oder Phenylacetat zu Phenol und Ketene abzubauen⁷³. Der katalytische Mechanismus ist jedoch bis heute unklar.

Die Herstellung von $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ und $\text{K}_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]$ als Ausgangsmaterialien erfolgt klassisch auf festkörperchemischem Weg. Laut des Synthesewegs von F. W. Koknat⁷⁸ werden $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}$ und $\text{K}_4\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}$ jeweils bei 800 °C und 700 °C in einer Quarzampulle mit hoher Ausbeute hergestellt, dessen Strukturen wurden von A. Simon, H. G. von Schnering und H.

Schäfer in den 60er Jahren bestimmt. Obwohl die Löslichkeit der Verbindungen in Wasser und organischen Lösungsmitteln schlecht ist, können sie für Ligandenaustauschreaktionen verwendet werden ⁷⁹. Im Gegensatz dazu zeichnet sich die von H. J. Meyer und seinen Mitarbeitern eingesetzte Verbindung $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ als Ausgangsstoff durch eine hohe Löslichkeit aus, was unter anderem die Synthese der Cluster $\text{Rb}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{N}_3)_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^{34,42} und $\text{Rb}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁴ ermöglichte. Die Struktur von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ist jedoch noch nicht bekannt. Im Jahr 2006 hat das AK Köckerling über eine neue Verbindung, mit der Summenformel $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{OH})^a_4\text{Cl}_2^a]\cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$, berichtet, die als nützlicher Ausgangsstoff für die Synthese anderer Niob-Cluster-Phasen angewendet werden kann, da sie in einigen organischen Lösungsmitteln, so z.B. in Methanol, Ethanol, THF, sehr gut löslich ist. Damit vervielfältigen sich die Möglichkeiten, neue Cluster-Verbindungen herzustellen, die als MOFs, Katalysatoren oder andere Funktionsmaterialien Einsatz finden könnten.

2 Motivation und Zielsetzung

Durch Ligandenaustauschreaktionen an Cluster-Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln gelingt es, neue Liganden an Cluster anzubringen. Auf diesem Syntheseweg wurden in den vergangenen 20 Jahren viele neue hexanucleare Halogenid-Cluster-Verbindungen mit terminalen O-Donor-Liganden publiziert, die viele interessante Eigenschaften aufweisen. Beispiele hierfür sind $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{HCOO})_6]$ ⁸⁰ und $[(\text{Bu}_4\text{N})]_2\text{-}[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ⁸¹. Die beiden Cluster-Verbindungen weisen starke Lumineszenz-Eigenschaften auf. Das Forschungsgebiet von Niob- und Tantal-Clustern mit O-Donor-Liganden ist bis heute verhältnismäßig klein im Vergleich zur Cluster-Chemie anderer Übergangsmetalle wie z.B. W, Re, Mo. Zurzeit wurden nur wenige O-Donor-Liganden wie das Methanolate-Anion ^{30,38,39,61}, Methanol ⁶¹, Wasser ⁴¹ und das Triflate-Anion ^{33,36} als terminale Liganden für Nb- und Ta-Cluster eingesetzt.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, dieses Forschungsgebiet zu erweitern und die Chemie der metallreichen Cluster-Verbindungen des Nb und Ta weiter zu entwickeln. Hierzu sollen vor allem Carboxylato- und Phenolato-Liganden im Vordergrund der Untersuchungen stehen. Es sollen präparative Wege gefunden werden, um neue Cluster-Verbindungen mit diesen Liganden darzustellen. Diese sollen so optimal werden, dass die Verbindungen am Ende in reiner Form vorliegen, deren Strukturen sowie physikalischen Eigenschaften und interessanten Lumineszenzen untersucht werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Neue Niob- und Tantalcluster-Halogenide als Edukte

Die durch festkörperchemische Synthese hergestellten Verbindungen $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ und $K_4[Ta_6Cl_{18}]$ lösen sich, wie schon in der Einleitung erwähnt, schlecht in organischen Lösungsmitteln. Daher wurde nach einem geeigneten Ausgangsstoff für die Ligandenaustauschreaktion gesucht. Dazu wurden ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel herangezogen und eingesetzt. Mit diesen speziellen Lösungsmitteln ist es gelungen, neue interessante Cluster-Verbindungen zu synthetisieren. So wurden zum Beispiel neue Niob- und Tantalcluster-Halogenide gefunden, die außergewöhnliche Eigenschaften in Bezug auf die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweisen. Mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse haben wir die Strukturen dieser Verbindungen bestimmt.

3.1.1 Die Synthesen und Strukturen von $[(n-Bu)_4N]_3[Nb_6Cl^{i_{12}}Cl^a_6]$ (1) und $[BMIm]_2-[Ta_6Cl^{i_{12}}Cl^a_6]$ (2)

Die Titelverbindung $[(n-Bu)_4N]_3[Nb_6Cl^{i_{12}}Cl^a_6]$ (1) wird aus einer Reaktion von $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ in $[(n-Bu)_4N]Cl$ erhalten. $[(n-Bu)_4N]Cl$ ist eine ionische Flüssigkeit, welche in diesem Fall als Lösungsmittel bei $120^\circ C$ verwendet wurde. Die Reaktion wurde in einer Glasampulle durchgeführt. Nach dem Abkühlen kristallisiert das Produkt in Form kleiner, schwarzer (beim Zerreiben dunkelroter) Einkristalle in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr.14) mit den Gitterparametern $a = 13,808(1)$, $b = 22,981(1)$, $c = 24,492(1)$ Å, $\beta = 101,648(3)^\circ$ und $V = 7611,1(1)$ Å³. Es befindet sich $Z = 4$ Formeleinheiten in der Zelle.

Nach Abschluss der Strukturverfeinerung erhält man die Formel $[(n-Bu)_4N]_3[Nb_6Cl^{i_{12}}Cl^a_6]$. Zur Ladungskompensation der Kationen wird die anionische Clustereinheit $[Nb_6Cl^{i_{12}}Cl^a_6]^{-3}$ benötigt. Im Vergleich zum Ausgangsstoff $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ ändert sich der Oxidationszustand der Clustereinheit von $[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$ zu $[Nb_6Cl_{12}]^{3+}$. Dazu wird ein Elektron von $[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$ aus dem a_{2u} -Orbital entfernt. Daher ist eine deutliche Farbänderung festzustellen, die sich im Übergang von dunkelgrün nach dunkelrot äußert. Bei der Oxidation von $[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$ werden Elektronen aus bindenden Metall–Metall-Zuständen entfernt und die Abstände zwischen den Metallatomen nehmen zu ⁸² :

	$[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$ (16 e ⁻)	$[Nb_6Cl_{12}]^{3+}$ (15 e ⁻)	$[Nb_6Cl_{12}]^{4+}$ (14 e ⁻)
Nb–Nb- Abstände	292 pm	297 pm	302 pm

Abbildung 3.11 zeigt die Struktur der anionischen Clustereinheit in **1**. Die gemessenen Nb–Nb Abstände variieren zwischen 2,9819(1) und 2,9999(2) Å. Der durchschnittliche Abstand beträgt 2,987 Å mit geringfügigen Abweichungen.

Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3.11 zusammengefasst. Die Nb–Clⁱ-Bindungslängen für die 12 über den Kanten angeordneten Cl⁻-Ionen befinden sich im Bereich von 2,3903(1) bis 2,4490(1) Å. Die Nb–Cl^a-Abstände variieren dabei von 2,5140(1) bis 2,5454(1) Å. Die Nb–Nb-Abstände, Nb–Clⁱ-Abstände und Nb–Cl^a-Abstände entsprechen in guter Übereinstimmung Literaturwerten anderer Niob-Cluster-Verbindungen wie (Me₄N)₃[Nb₆Cl₁₈]·2MeCN⁸³, (TTF)₂(Et₄N)[Nb₆Cl₁₈]⁸⁴, in identischem Oxidationszustand.

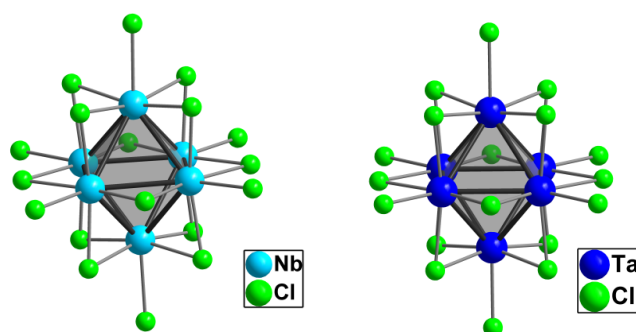


Abbildung 3.11: Strukturen der Clusteranionen [Nb₆Clⁱ₁₂Cl^a₆]³⁻ in **1** (links) und [Ta₆Clⁱ₁₂Cl^a₆]²⁻ in **2** (rechts).

Die dreifach negative Ladung des Clusteranions der Verbindungen **1** wird durch drei Tetrabutylammonium-Kationen pro Formeleinheit ausgeglichen. Abbildung 3.12 zeigt die Elementarzelle der Verbindung **1**. Die aus Tetrabutylammonium-Kationen und Clusteranionen aufgebauten Schichten verlaufen parallel zur *bc*-Ebene. In der Schicht liegen unterschiedlich angeordnete Niob-Clustereinheiten vor, die von Tetrabutylammonium-Kationen umgeben sind. Dazwischen liegen starke Wasserstoffbrücken zwischen den Cl- und H-Atomen vor. Die H–Cl-Abstände variieren zwischen 2,57 und 2,89 Å.

Tabelle 3.11: Interatomere Abstände und Bindungswinkel in Verbindung **1**.

Bindungslänge (Å)	Bereich	Durchschnitt
Nb–Nb	2,9819(1) – 2,9999(2)	2,987
Nb–Cl ⁱ	2,3903(1) – 2,4490(1)	2,429
Nb–Cl ^a	2,5140(1) – 2,5454(1)	2,527
Bindungswinkel (°)	Bereich	Durchschnitt
∠Nb–Nb–Nb	58,945(2) – 60,577(2)	59,83
∠Nb–Cl ⁱ –Nb	75,194(2) – 75,771(3)	75,48

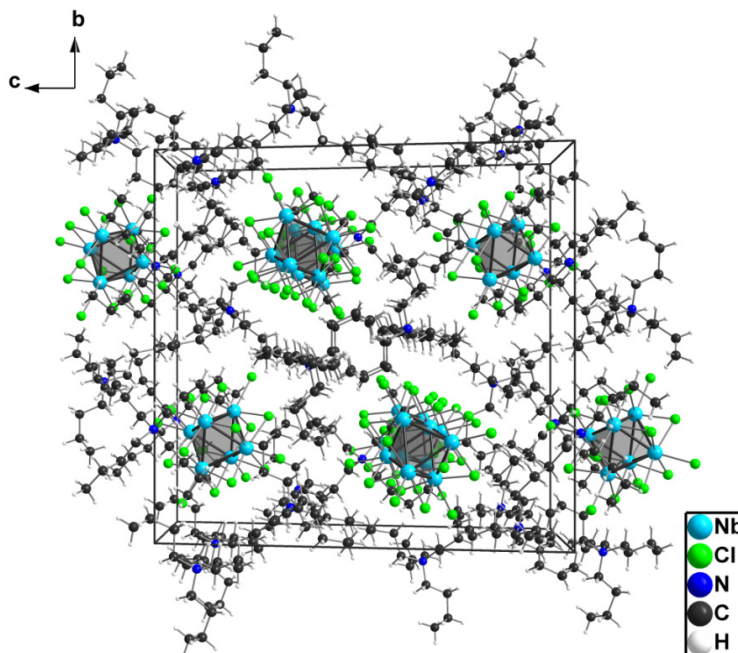
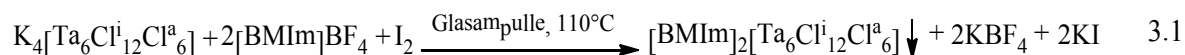


Abbildung 3.12: Packungsbild der Elementarzelle der Verbindung **1**. Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse.

Die Titelverbindung $[\text{BMIm}]_2[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_6]$ (**2**) wird aus einer Reaktion von $\text{K}_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]$ mit I_2 in $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ erhalten. $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ ist eine ionische Flüssigkeit, deren Schmelzpunkt bei -75°C liegt. Deher ist $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ (1-Butyl-3-Methyl-Imidazolium Tetrafluoroborate) ein nützliches Lösungsmittel⁸⁵⁻⁸⁷. Des Weiteren löst sich $\text{K}_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]$ gut in $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$. Nach einem Tag Reaktionszeit kann man eine deutliche Farbänderung von grün nach rot beobachten. Nach Isolierung durch Zentrifugation erhält man das rötliche Produkt. Die Reaktion wird durch die Gleichung 3.1 beschrieben.



Nach der Abkühlung kristallisiert das Produkt in Form kleiner, schwarzer (beim Zerreiben dunkelroter) Einkristalle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.2) mit den Gitterparametern $a = 8,2877(4)$, $b = 11,2043(5)$, $c = 11,790(1)$ Å, $\alpha = 108,253(2)$, $\beta = 101,001(2)$, $\gamma = 103,925(2)^\circ$ und $V = 1024,4(1)$ Å³. Es befindet sich eine Formeleinheit ($Z = 1$) in der Zelle.

Aus den verfeinerten Strukturdaten erhält man die Summenformel $[\text{BMIm}]_2[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_6]$. Die Abbildung 3.11 (rechts) zeigt, dass die Struktur des Tantal-Clusteranions Ähnlichkeiten zum Niob-Clusteranion in Verbindung **1** aufweist. Jedoch beträgt die Ladung der anionischen Tantal-Clustereinheit -2. In Tabelle 3.12 ist zu erkennen, dass die Ta–Ta Bindungslänge in $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{n+}$ von der Oxidationsstufe der Clustereinheit abhängig ist. Die Clustereinheit

$[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{n+}$ kann formal mit $n = 2, 3$ oder 4 vorliegen, wodurch man in der Summe 16, 15 oder 14 CBEs (CBE = Cluster Bonding Electron) vorliegen hat. Je mehr CBEs vorliegen, desto kürzer sind die Metall–Metall-Abstände. Diese variieren in einem Bereich von 2,874 bis 2,974 Å. Die Verbindung **2** enthält die Clustereinheit $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{4+}$ und die aus der Einkristallstrukturanalyse entnommenen Ta–Ta-Abstände betragen 2,977 Å. Diese stimmen gut mit den Literaturdaten überein. Die Ta–Clⁱ-Abstände liegen im Bereich von 2,440 bis 2,461 Å vor. Die geringe Abweichung zeigt, dass die Ta–Clⁱ-Abstände von der Anzahl der CBEs nahezu unabhängig sind. Die in **2** gemessenen Ta–Clⁱ-Abstände betragen im Durchschnitt 2,428 Å, was ebenfalls in den bisher beobachteten Bereichen liegt. Die Ta–Cl^a-Bindungslängen sind in **2** mit durchschnittlich 2,488 Å, nahezu identisch mit den Abständen in den Verbindungen $\text{In}_4\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}$ ³⁵, $\text{CsErTa}_6\text{Cl}_{18}$ ⁸⁸ und $\text{Cs}_2\text{PbTa}_6\text{Cl}_{18}$ ⁸⁹.

Tabelle 3.12: Ta–Ta und Ta–Clⁱ Abstände in bekannten Tantal-Cluster-Verbindungen.

Verbindung	Clustereinheit	durchschnittliche Bindungslänge (Å)	
		Ta–Ta	Ta–Cl ⁱ
$[\text{N}(\text{Me})_4]_2[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OH})_6]$ ⁴¹	$[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{4+}$	2,974	2,440
$[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ⁴¹	$[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{4+}$	2,962	2,450
$[\text{N}(\text{Me})_4]_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]\text{Cl}$ ⁹⁰	$[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{3+}$	2,922	2,449
$[\text{N}(\text{Bu})_4]_3[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ ³⁶	$[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{3+}$	2,930	2,447
$\text{In}_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]$ ³⁵	$[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$	2,889	2,451
$\text{CsEr}[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]$ ⁸⁸	$[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$	2,874	2,463
$\text{Cs}_2\text{Pb}[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]$ ⁸⁹	$[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$	2,888	2,461

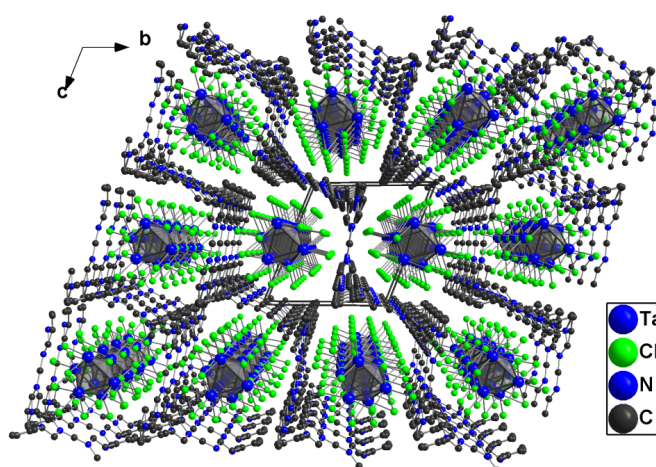


Abbildung 3.13: Packungsbild der Elementarzelle der Verbindung **2**. Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse. Die H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

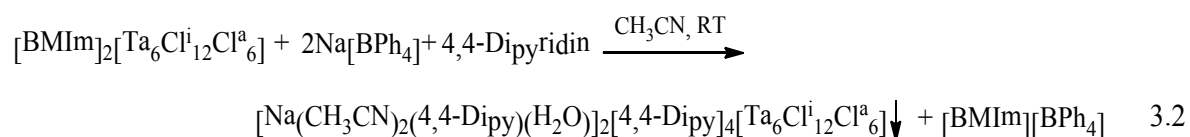
In der Kristallstruktur von **2** befinden sich pro Clustereinheit zwei [BMIm]⁺-Kationen, die teilweise fehlgeordnet sind. In Abbildung 3.13 ist das Packungsbild der Elementarzelle der Titelverbindung **2** in Blickrichtung der kristallographischen *a*-Achse dargestellt. Dabei findet man Schichten parallel zur *bc*-Ebene aus [BMIm]⁺-Kationen und [Ta₆Cl₁₈]²⁻-Anionen, diese Schichten weisen eine Stapelung in *a*-Richtung auf, deren Stapelfolge mit A A A beschrieben werden kann.

Um die Anzahl der [BMIm]⁺-Kationen pro Clustereinheit bzw. die aus dem Einkristalldatensatz gefundene Summenformel zu bestätigen, wurde sowohl eine Elementaranalyse als auch ein ¹H-NMR durchgeführt. Die Ergebnisse befinden sich im Anhang. Beide Ergebnisse legen nahe, dass das Verhältnis von [BMIm]⁺-Kationen zu Cluster-Anionen 2:1 beträgt.

Die Verbindungen **1** und **2** lösen sich sehr gut in organischen Lösungsmitteln wie z.B. in CH₂Cl₂, CH₃OH, CH₃CN. Dadurch sind sie sehr nützlich für Folge- und Ligandenaustausch-Reaktionen.

3.1.2 Die Synthese und Struktur von $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{CN})_2(4,4\text{-Dipyridin})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{-}[\text{Ta}_6\text{Cl}^{i}_{12}\text{Cl}^a_6]\cdot 4(4,4\text{-Dipyridin})$ (**3**)

Die in Kapitel 3.11 beschriebene Verbindung $[\text{BMIm}]_2[\text{Ta}_6\text{Cl}^{i}_{12}\text{Cl}^a_6]$ eignet sich aufgrund ihrer hervorragenden Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln als nützliches Start-Material für Folgereaktionen. Ein erstes Folgeprodukt wird mit der Titelverbindung **3** vorgestellt. Die Synthese wird in der Reaktionsgleichungen 3.2 dargestellt.



Nach zwei Tagen Reaktionszeit kristallisiert das Produkt aus Acetonitril in Form kleiner, schwarzer (beim Zerreiben dunkelroter) Einkristalle in der monoklinen Raumgruppe $P2/m$ (Nr.10) mit den Gitterparametern $a = 14.739(3)$, $b = 11.973(2)$, $c = 15.270(3)$ Å, $\beta = 114.013(6)^\circ$ und $V = 2461.4(1)$ Å³. Die Anzahl der Formeleinheiten wird mit $Z = 2$ angegeben.

Die Titelverbindung wurde erstmals während einer Austauschreaktion beobachtet, bei der die äußeren Chlorido-Liganden gegen 4,4-Bipyridin substituiert werden sollten. Hierbei können sich 1D-, 2D- oder 3D-Netzwerke ausbilden. Ein Beispiel in der Literatur ist *trans*- $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8(\text{PET}_3)_4(4,4\text{-Bipyridin})_2][\text{SbF}_6]_2$ ⁹¹. Diese hexanukleare Rhenium-Cluster-Verbindung enthält $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8(\text{PET}_3)_4]$ -Einheiten und Übergangsmetall-Kationen wie z.B. Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , welche über 4,4-Dipyridin koordiniert sind. Dadurch entstehen neue Verbindungen mit 1D-Struktur: $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_3[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8(\text{PET}_3)_4(4,4\text{-Bipyridin})_2]][\text{SbF}_6]$ (wellenförmig), $[\text{Co}(\text{NO}_3)_3[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8(\text{PET}_3)_4(4,4\text{-Bipyridin})_2]][\text{SbF}_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (wellenförmig), $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_3\text{-}[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8(\text{PET}_3)_4(4,4\text{-Bipyridin})_2]][\text{SbF}_6]$ (zickzackförmig).⁹² Bis jetzt gibt es wenige Beispiele, in denen die Niob- oder Tantal-Cluster über 4,4-Bipyridin verbrückt sind. Ein Beispiel ist das $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{16}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H})_2] \cdot 4\text{C}_{10}\text{N}_2$ ⁹³, in dem sich zwei protonierte 4,4-Bipyridinmoleküle auf den Exopositionen des Clusters befinden. Wie jedoch die Einkristallstrukturanalyse der Verbindung **3** zeigt, ist kein Ligandenaustausch zwischen den Chloriden und 4,4-Bipyridin durchgeführt worden. Es kommt zu einem Kationenaustausch zwischen $[\text{BMIm}]^+$ und Na^+ . Die Verbindung **3** enthält die anionische Tantal-Cluster-Einheit $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]^{2-}$, durch CH_3CN und 4,4-Bipyridin komplexierte Na^+ -Kationen ($[\text{Na}(\text{CH}_3\text{CN})_2(4,4\text{-Bipyridin})(\text{H}_2\text{O})]^+$) und cokristallisierte 4,4-Bipyridin-Moleküle. Die Form der anionische Tantal-Clustereinheit $[\text{Ta}_6\text{Cl}^{i}_{12}\text{Cl}^a_6]^{2-}$ ist identisch mit dem Clusterkern in Verbindung **2**. Sechs Tantalatome sind durch Metall-Metall-Bindungen zu einem Oktaeder verknüpft. Am

Ta₆-Kern wurden zwölf Chlorid-Ionen als innere Liganden über die Kanten koordiniert. Außerdem befinden sich sechs Chloride auf den Expositionen des Ta₆-Kerns. Durch die Einkristallstrukturanalyse wurde die Summenformel der Verbindung **3** bestimmt. Es liegen 14 CBEs in der [Ta₆Cl₁₈]²⁻-Einheit vor. Die Ta-Ta-Abstände variieren von 2,9360 bis 2,9456 Å. Im Vergleich zu anderen Tantal-Cluster-Verbindungen mit 14 CBEs, die in Tabelle 3.1.2 zusammengefasst sind, findet man verkürzte Ta-Ta-Abstände in **3**. Das wird vermutlich durch die Kationen und die resultierende räumliche Konfiguration bewirkt. Diese Einflüsse werden unter dem Oberbegriff Matrixeffekte⁹⁴ zusammengefasst.

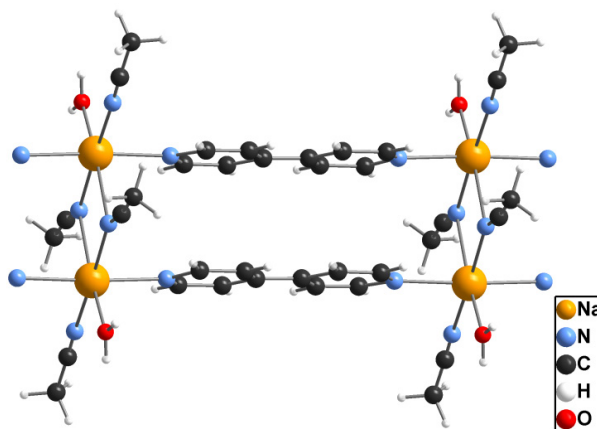


Abbildung 3.14: Darstellung eines Ausschnittes der unendlichen Doppelkette von [Na(CH₃CN)₂(4,4-Bipyridin)(H₂O)]⁺-Ionen.

Neben der anionischen Clustereinheit [Ta₆Cl₁₈]²⁻ befinden sich in **3** die durch 4,4-Bipyridin und Acetonitril komplexierten Natrium-Kationen [Na(CH₃CN)₂(4,4-dipyridin)(H₂O)]⁺. Wie Abbildung 3.14 zeigt, wurden die Acetonitril-Moleküle auf zwei unterschiedliche Weisen koordiniert. Sie fungieren zum Einen als μ 1-Liganden. Der N-Na-Abstand beträgt 2,4592 Å. Im Vergleich zur analogen Na-NCCH₃-Bindung wie z.B. in [Na(Di-Benzo-18-Crown-6)(CH₃CN)₃][α -PW₁₂O₄₀]⁹⁵ ($d_{\text{N-Na}} = 2,39$ Å) ist der N-Na-Abstand länger. Durch die theoretische Berechnung zu [Na(CH₃CN)_n]⁺ kann gezeigt werden, dass je größer die Koordinationszahl n ist, desto länger ist der N-Na-Abstand⁹⁶, z.B. wenn n = 6 ist, beträgt der N-Na-Abstand 2,512 Å. Der andere Typ verknüpft zwei Natriumkationen als μ 2-Ligand. Die N-Na-Abstände betragen 2,5350 und 2,6792 Å. Des Weiteren befinden sich auch Wassermoleküle direkt an den Natriumkationen. Der O-Na-Abstand beträgt 2,2932 Å. In anderen, analogen O-Na-Verbindungen, wie z.B. in [Na([18]Krown-6)(H₂O)₂]⁺ ($d_{\text{H}_2\text{O-Na}} = 2,326$ Å)⁹⁷ oder [Na(Dibenzo-[18]Krone-6)(C₂H₅OH)]⁺ ($d_{\text{Na-OHC}_2\text{H}_5} = 2,295$ Å)⁹³ findet man ähnliche Abstände zwischen Na⁺ und koordiniertem H₂O. Das kann auch als Indiz dafür

gewertet werden, dass es sich beim Wasser-Molekül tatsächlich um ein Wasser-Molekül und nicht um ein Hydroxid-Ion handelt. In Abbildung 3.14 wird deutlich, dass die 4,4-Bipyridin-Moleküle als verbrückende Liganden zwischen Natrium-Kationen zum Aufbau unendlicher Doppelketten beitragen. Der durchschnittliche Na-NC₅H₄-Abstand beträgt 2,372 Å.

Die Koordinationspolymere enthalten zwei parallele Ketten von Na-NC₅H₄-C₅H₄N-Na, die über verbrückende μ 2-MeCN-Moleküle verbunden sind. Außerdem existieren starke π - π -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Ringsystemen. Der kürzeste Abstand zwischen den zwei Pyridin-Ebenen ist 3,5120 Å, was Literaturwerten struktursignifikanter π - π -Wechselwirkungen zwischen den Ebenen von $d = 3,4\text{-}3,6$ Å⁹⁸⁻¹⁰⁰ entspricht. Die Verbindung **3** enthält die ersten Alkali-Kationhaltigen doppelkettigen Koordinationspolymere, die mit Bipyridin-Molekülen verknüpft sind. In den vergangenen 20 Jahren wurden nur Koordinationspolymere von Übergangsmetallionen (Cu, Co, Ag, Mn, usw.) mit 4,4-Bipyridin, die als verbrückende Liganden fungieren, synthetisiert. Ein Beispiel ist [Co(4,4-Bipyridin)](CH₃COO)₂¹⁰¹. Wegen der geringen Komplexierungsfähigkeit von Alkali-Kationen gibt es selten Koordinationspolymere. Ausnahme bilden Verbindungen mit [A(Kronenether)_n]⁺ (A = Li, Na, K, Rb, Cs). Ein Beispiel ist [A(Kronenether)_n][B(CN)₄], in der die Alkali-Kationen jeweils von einem Kronenether-Molekül komplexiert sind. Die anionische Einheit [B(CN)₄]⁻ fungiert als verbrückender Ligand beim Aufbau verschiedener polymerer Strukturen. Damit bilden sich 1D- oder 2D-Strukturen¹⁰²⁻¹⁰⁵. Durch die π - π -Wechselwirkungen und den verbrückenden Liganden findet bevorzugt die Ausbildung der polymeren kationischen Kette in Verbindung **3** statt.

Bei Betrachtung des Packungsbildes von Verbindung **3** wird deutlich, dass in der Kristallstruktur die kokristallisierten 4,4-Bipyridin-Moleküle vorliegen. Dieses kokristallisierte 4,4-Bipyridin wird parallel entlang der *a*-Richtung angeordnet. Bei genauer Betrachtung sind Wasserstoffbrücken zwischen Wasserstoffatomen des kokristallisierten 4,4-Bipyridin und den Chlorid-Ionen zu finden, welche zu der anionischen Einheit [Ta₆Cl₁₈]²⁻ gehören. Die Cl...HC-Abstände variieren im Bereich von 2,74 bis 2,97 Å. Die Bindungswinkel \angle Cl...H-C liegen zwischen 152 und 168°. Neben den Wasserstoffbrückenbindungen lassen sich auch die π - π -Wechselwirkungen zwischen den kokristallisierten 4,4-Bipyridin-Molekülen erkennen. Die π -Stapel-Richtung befindet sich entlang der kristallographischen *b*-Achse.

Aus der Abbildung 3.15 ist ersichtlich, dass die Schicht parallel zur ab -Ebene entlang der kristallographischen b -Achse mit der Stapelfolge ABAB orientiert ist. Die A-Schicht besteht alternierend aus der Doppelkette $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{CN})_2(4,4\text{-Bipyridin})(\text{H}_2\text{O})]^+$ -Ionen und der Clustereinheit $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]^{2-}$. Bei der B-Schicht sind die cokrystallisierten 4,4-Bipyridin-Moleküle in paralleler Orientierung zu der a -Achse gestapelt.

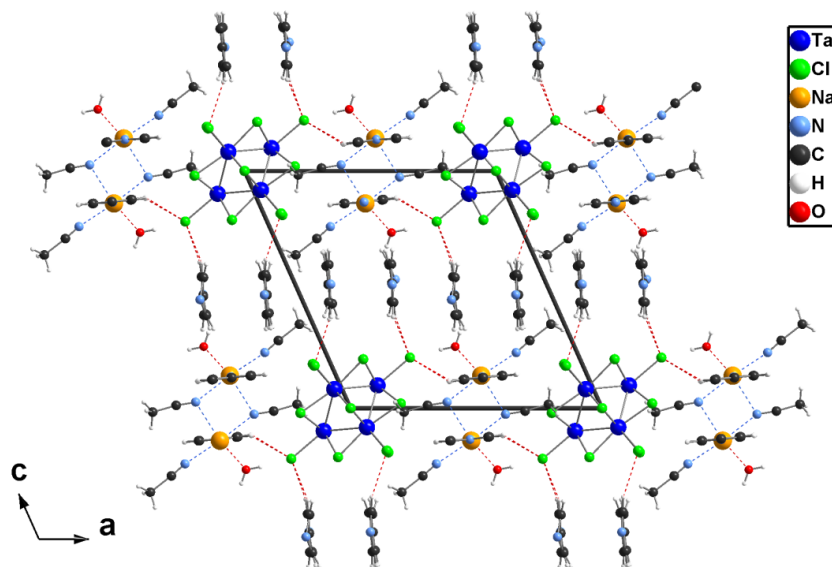
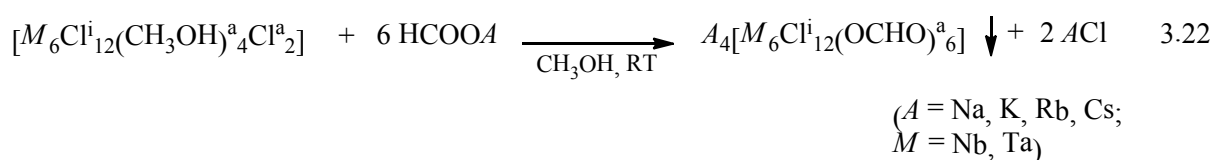


Abbildung 3.15: Packungsbild der Elementarzelle der Verbindung **3**. Blick entlang der kristallographischen b -Achse.

3.2 Neue Niob- und Tantalcluster-Halogenide mit terminalen Formiato-Liganden

In den letzten zehn Jahren wurden viele Übergangsmetall-Cluster-Verbindungen wie z.B. $K_4[Re_6S_8(OCHO)_6]$ und $Cs_4[Re_6S_8(OCHO)_6]$ ⁸⁰ mit terminalen Formiato-Liganden synthetisiert. Solche Verbindungen wurden im Sinne einer Neutralisierungsreaktion von $A_4[Re_6S_8(OH)_6] \cdot nH_2O$ ($A = K, Cs$) mit Ameisensäure in Wasser dargestellt. Jedoch gibt es in diesem Bereich der Cluster-Forschung keine Niob- und Tantal-Cluster-Verbindungen. Durch Zugabe von Alkali-Formiat-Salzen zu $[Nb_6Cl_{12}(CH_3OH)_4Cl_2^a] \cdot 6CH_3OH$ oder $[Ta_6Cl_{12}(CH_3OH)_4Cl_2^a] \cdot nCH_3OH$ in Methanol oder Wasser sind erste Vertreter der Niob- oder Tantal-Cluster-Verbindungen mit Formiato-Liganden auf einfachem Weg darstellbar. Der Syntheseweg ist durch die Reaktionsgleichungen in 3.22 angegeben. Sowohl Niob- als auch Tantal-Cluster-Verbindungen mit Formiato-Liganden können durch das gleiche Anion mit der Formel $[M_6Cl_{12}(OCHO)_6]^{4-}$ ($M = Nb, Ta$) angegeben werden.



3.2.1 Die Synthesen und Strukturen von $[A(CH_3OH)_n]_4[Nb_6Cl_{12}(OCHO)_6]$ ($n = 2, A = Na$ (4); $n = 1, A = K$ (5), Rb (6), Cs (7))

Die Titelverbindungen $[Na(CH_3OH)_2]_4[Nb_6Cl_{12}(OCHO)_6]$ (4) und $[A(CH_3OH)]_4[Nb_6Cl_{12}(OCHO)_6]$ ($A = K$ (5), Rb (6), Cs (7)) werden aus der Reaktion von $[Nb_6Cl_{12}(CH_3OH)_4Cl_2^a] \cdot 6CH_3OH$ mit $HCOOA$ ($A = Na, K, Rb, Cs$) im Überschuss in absolutem Methanol als schwarz scheinende Kristalle erhalten, die beim Zerreiben eine dunkelgrüne Farbe zeigen. Die Verbindungen 4, 5, 6 und 7 kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.2). Die Zellparameter für die Verbindungen 4-7 sind in der Tabelle 3.1.3 zusammengefasst.

Alle Verbindungen 4-7 enthalten die anionische Cluster-Einheit $[Nb_6Cl_{12}(OCHO)_6]^{4-}$, die aus Nb_6 -Oktaedern mit 12 über den Kanten verbrückten Chlorido-Liganden und sechs terminalen Formiato-Liganden besteht. Die Struktur wird in der Abb. 3.1.6 gezeigt. Die Nb_6 -Einheit in den Titelverbindungen 4-7 weist eine regelmäßige oktaedrische Form auf. Durch die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden für die Nb-Nb Abstandswerte im Bereich von 2,9023(1) bis 2,9406(1) Å gemessen. Des Weiteren findet man alle Nb-Nb-Nb-Winkel im erwarteten Bereich. Wie im Kapitel 3.1.1 beschrieben ⁸², ist die Zahl der CBEs 16. Die

durchschnittlichen Nb–Nb-Abstände und die Nb–Nb–Nb Winkel stimmen gut mit den anderen 16 CBEs enthaltenen Niob-Clustern, z.B. $K_4[Nb_6Cl_{18}]^{12}$, $Ca_2[Nb_6Cl_{12}(N_3)_6]^{34}$ überein. Die Formiato-Liganden lassen keinen Einfluss auf die inneren Liganden Cl^- erkennen, da die gemittelten Nb–Cl-Abstände in den Verbindungen **4-7** bei 2,464 Å liegen, ähnlich wie bei anderen Niob-Clustern.

Tabelle 3.13: Kristallographische Daten der Verbindungen **4**, **5**, **6** und **7**.

Verbindung	(4)	(5)	(6)	(7)
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [Å]	11,338 (2)	9,349 (1)	9,418 (1)	9,503 (1)
b [Å]	11,719 (2)	9,418 (2)	9,925 (1)	10,039 (1)
c [Å]	20,695 (2)	12,593 (2)	12,212 (1)	12,534 (1)
α [°]	79,558 (6)	76,499 (9)	67,882 (4)	112,944 (3)
β [°]	81,797 (7)	79,761 (9)	71,869 (3)	100,743 (3)
γ [°]	65,466 (7)	81,542 (8)	80,744 (4)	99,530 (3)
V [Å ³]	2453,1 (7)	1054,5 (2)	1003,8 (1)	1042,7 (1)
Z	2	1	1	1

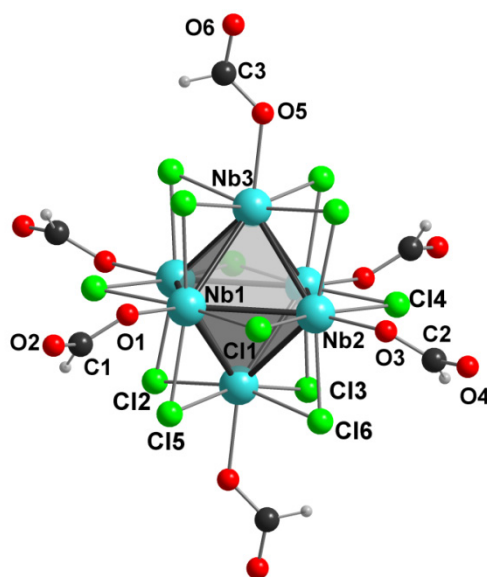


Abbildung 3.16: Struktur des Clusteranions $[Nb_6Cl_{12}(OCHO)_6]^{4-}$ in **7**.

Tabelle 3.14: Interatomare Abstände (Å) in den Verbindungen **4**, **5**, **6** und **7**.

A ^l	Na	K	Rb	Cs
Bindung	Bereich	Bereich	Bereich	Bereich
	Durchschnitt	Durchschnitt	Durchschnitt	Durchschnitt
Nb–Nb	2,9047(4)-2,9251(3) 2,9161	2,9023(4)-2,9251(4) 2,9170	2,9221(2)-2,9406(2) 2,9269	2,9144(1)-2,9351(2) 2,9223
Nb–Cl ⁱ	2,4597(2)-2,4744(3) 2,4648	2,4501(3)-2,4697(4) 2,4618	2,4562(1)-2,4808(2) 2,4644	2,4524(1)-2,4730(1) 2,4615
Nb–O ^a	2,1659(2)-2,1936(3) 2,1825	2,1647(2)-2,2046(2) 2,1887	2,1751(1)-2,2046(1) 2,1886	2,1668(1)-2,1980(1) 2,1803
C–O ^a	1,2588(2)-1,2789(2) 1,2688	1,2410(2)-1,2777(2) 1,2647	1,2693(1)-1,2785(1) 1,2753	1,2701(1)-1,2758(1) 1,2726
C=O	1,2218(1)-1,2347(2) 1,2268	1,2191(2)-1,2234(2) 1,221	1,2205(1)-1,2356(1) 1,2271	1,2104(1)-1,2238(1) 1,2184

Wie Abb. 3.16 zeigt, sind in allen Titelverbindungen die Formiato-Liganden über ein Sauerstoffatom an den Niob-Clusterkern gebunden. Die entsprechenden Nb–O^a-, C–O^a- und C=O-Abstände wurden in Tabelle 3.14 zusammengefasst. Der Nb–O^a-Abstand in **4-7** variiert im Bereich zwischen 2,1803 und 2,1887 Å (Tabelle 3.14). Es ist deutlich kürzer als in z.B. [Nb₆Cl₁₂(EtOH)₆]²⁺^{106,107}, [Nb₆Cl₁₂(MeOH)₄Cl₂], [Nb₆Cl₁₂(MeOH)₆]²⁺ oder [Nb₆Cl₁₂(H₂O)₆]²⁺⁵⁹ in denen ebenfalls Nb–O-Bindungen vorliegen. Die genannten Verbindungen zeichnen sich jedoch dadurch aus, dass neutrale Liganden auf den Expositionen zu finden sind. Bei Verbindungen mit anionischen O-Donor-Liganden, wie z.B. in [Nb₆Cl₁₂(OCH₃)₂(CH₃OH)₄]³⁰ oder [(CryptNa)₂Na₂Nb₆Cl₁₂(OCH₃)₆]⁺·15CH₃OH³⁸, findet man erwartungsgemäß ähnliche Nb–O^a-Atomabstände. Durch diese Übereinstimmung kann man davon ausgehen, dass es sich bei den äußeren Liganden der Verbindungen **4-7** nicht um Ameisensäure sondern um die deprotonierte Form, also Formiat-Anionen, handelt. Die C=O-Abstände liegen im erwarteten Bereich von 1,2184 bis 1,2217 Å, wobei sie wesentlich kürzer als die C–O^a-Abstände ($\bar{d}_{\text{C-O}^{\text{a}}} = 1,27 \text{ Å}$) sind.

Die Titelverbindungen **4-7** beinhalten das gleiche Anion [Nb₆Cl₁₂(OCHO)₆]⁴⁻. Der Unterschied liegt bei den enthaltenen Kationen. Die Verbindung **5**, **6** und **7** mit A = K, Rb,

und Cs kristallisieren isostrukturell. Die kristallographischen Daten, interatomaren Abstände und Winkel der Titelverbindungen **5-7** sind daher ähnlich (Tabelle 3.14). Die Alkali-Kationen in diesen Verbindungen bilden eine zentrosymmetrische tetranukleare Anordnung, die durch Sauerstoff-Atome der kokristallierten Methanol-Moleküle und der terminalen Formiato-Liganden der Clustereinheit verknüpft sind. Abb. 3.17 (links) zeigt die Struktur der Kationeneinheit im Kristall von $[\text{Rb}(\text{CH}_3\text{OH})]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$. Die durchschnittlichen Rb–O-Abstände betragen 2,91 Å, wobei diese länger als z.B. im $\text{Rb}(\text{OMe})$ sind. Die Rb–Rb-Abstände variieren von 4,044(1) bis 4,314(1) Å. Der kürzeste Abstand beträgt nur 4,044(1) Å, wobei dies nicht im unmittelbaren Einklang mit den Ionenradien steht, die auf theoretischen Berechnungen von Shannon et. al. beruhen ¹¹⁷.

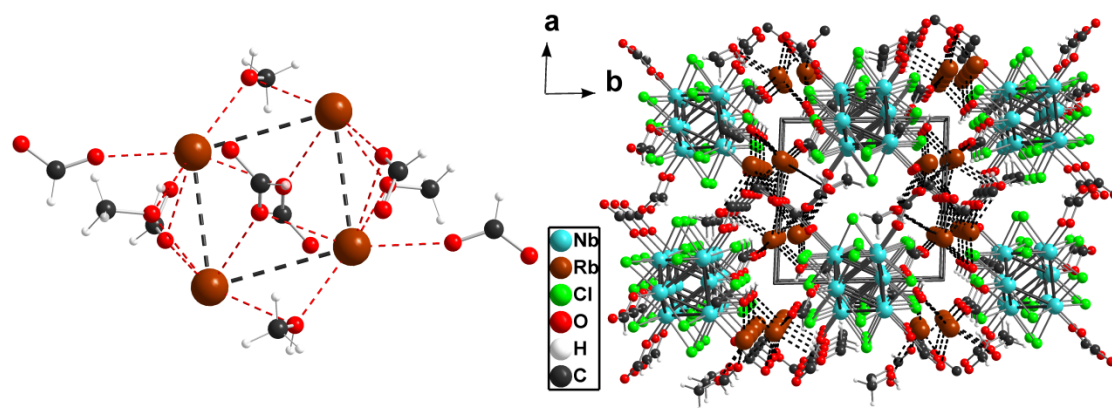


Abbildung 3.17: Struktur der tetranuklearen Rb_4 -Einheit mit kokristallierten Methanol-Molekülen und Formiat-Anionen in Verbindung **6** (links); Packungsbild der Elementarzelle in Verbindung **6** (rechts).

Die dreidimensionale Anordnung der Bestandteile dieser Verbindung mit $A = \text{Rb}$ (**6**) im Festkörper wird in der Abb. 3.17 (rechts) gezeigt. Die Formiato-Liganden aus den Cluster-Anioneneinheiten koordinieren ebenfalls mit der tetranuklearen Kationeneinheit, wodurch sich ein 3D-Netzwerk ergibt.

Im Vergleich zu **5**, **6** und **7** ist das Zellvolumen der Verbindung **4** doppelt so groß, wobei dies dem Umstand geschuldet ist, dass $Z = 2$ anstatt 1 ist. Außerdem enthält Verbindung **4** acht kokristallisierte Methanol-Moleküle pro Einheit. Auch wenn Verbindung **4** das gleiche Cluster-Anion wie **5**, **6** und **7** aufweist, weicht die kationische Einheit in ihrer Geometrie von

der anderen ab. Wie Abb. 3.18 zeigt, liegen die vier Natrium-Ionen nicht in einer Ebene, sondern bilden die Ecken einer verzerrten trigonalen Pyramide.

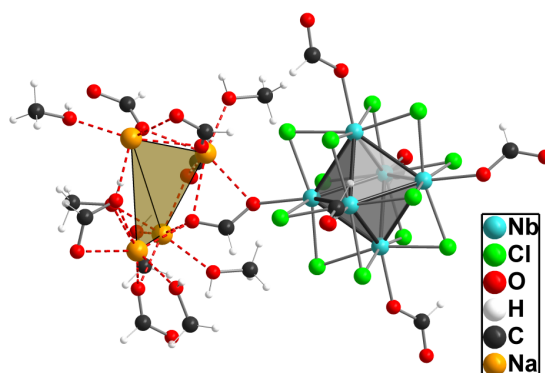


Abbildung 3.18: Struktur der Cluster-Anioneinheit und der tetranuklearen Na_4 -Einheit mit kokristallisierten Methanolkolekülen und Formiat-Anionen in **4**.

Im Gegensatz zu den zentrosymmetrischen tetranuklearen Kationen in **5**, **6** und **7** koordinieren einige Formiato-Liganden der Verbindung **4** als zweizahnige Liganden an einigen Natrium-Kationen. Hier liegen die Cluster-Anionen nicht isoliert voneinander vor, sondern sind durch die tetranuklearen Kationeinheiten verknüpft. Das führt zu einem anderen 3D-Netzwerk.

Die Koordination von Formiato-Liganden an den Niob-Clusterkern wird durch eine MIR-spektroskopische Untersuchung belegt. Die intensiven Banden der terminalen Liganden der Verbindungen **4**, **5**, **6** und **7** liegen im Bereich von $1548\text{--}1593\text{ cm}^{-1}$ und $1272\text{--}1295\text{ cm}^{-1}$. Wie erwartet stimmen diese Banden gut mit anderen Verbindungen ¹⁰⁸ überein, die über anionische Formiat-Ionen verfügen, so z.B. HCOONa (Abb. 3.19). Im Vergleich zur HCOONa verschiebt sich die symmetrische $[\text{HCOO}]$ -Valenzschwingung in $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_2]_4\text{[Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ von 1296 cm^{-1} zur 1353 cm^{-1} ($\nu_{\text{sym}} [\text{HCOO}]$ -Schwingung in HCOONa), da die Koordination der Formiato-Liganden an dem Niob-Clusterkern in **3** schwächer als die Koordination an das Natrium-Kation ist. Eine ähnliche Verschiebung wird in $[\text{Rb}(\text{CH}_3\text{OH})_4][\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ im Vergleich zu HCOORb beobachtet (von 1281 cm^{-1} zu 1340 cm^{-1}). Die asymmetrischen $[\text{HCOO}]$ -Valenzschwingungen sind in **4**, **5**, **6** und **7** geringfügig verschieden, wobei sie im Bereich zwischen 1548 und 1593 cm^{-1} liegen. Im MIR-Spektrum von **4**, **5**, **6** und **7** liegen mittelstarke Banden der C-H- und O-H-Streckschwingung im Bereich von 3074 bis 3533 cm^{-1} vor, was auf die kokristallisierten Methanol-Moleküle zurückzuführen ist.

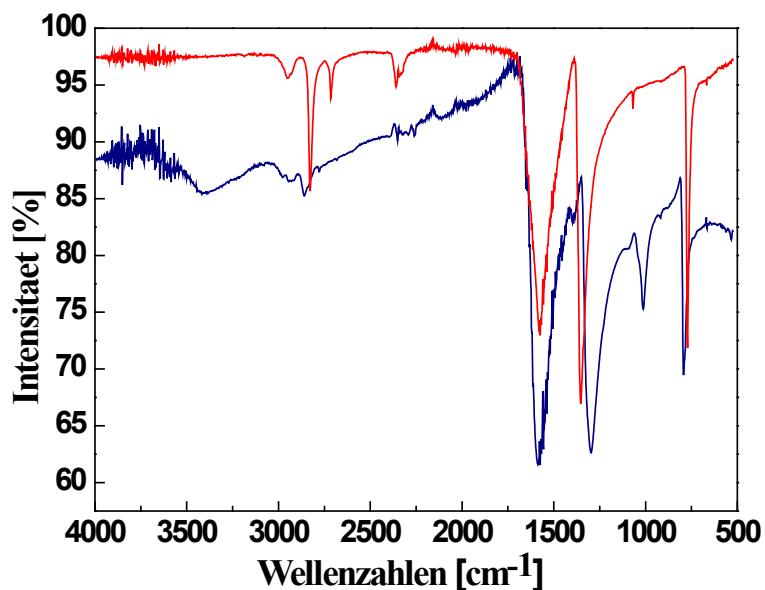


Abbildung 3.19a: Darstellung des MIR-Spektrums von $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_2]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (blaue Linie) und vergleichend HCOONa (rote Linie).

Tabelle 3.15: Signifikante FIR-Banden in **4**, **5**, **6**, **7** und Vergleichswerte.

Verbindung	Nb-O ^a	Nb-Cl ⁱ	Nb-Cl ⁱ	Cl ⁱ -Nb-Cl ⁱ
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_6]^{54,109}$	-	334(vs)	281(vs)	239(vs)
$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{53,110}$	409(m)	328(m)	274(m)	225(m)
$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{DMSO})_6][\text{ClO}_4]_2^{53}$	437(s)	340(vs)	270(m)	240(m)
4	483(w)	339(vs)	297(vs)	249(s)
5	491(w)	339(vs)	301(vs)	255(s)
6	487(w)	337(vs)	301(vs)	257(s)
7	489(w)	337(vs)	294(vs)	254(s)

Die FIR-Spektren der Verbindungen **4-7** wurden im Bereich 600-40 cm^{-1} aufgenommen. Die Verbindungen **4-7** enthalten die gleiche Clustereinheit $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$. Damit ist die Lage der Banden der zwei Nb-Clⁱ-Valenzschwingungen und der Clⁱ-Nb-Clⁱ-Deformationsschwingung in den FIR-Spektren nahezu identisch. Die entsprechenden Wellenzahlen sind in Tabelle 3.14 zusammengefasst. Basierend auf Vergleichen mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_6]$ entsprechen die Lagen der Banden denen der Referenz. Im Bereich von 340 bis 280 cm^{-1} findet man Nb-Clⁱ-Valenzschwingungen in **4-7** mit hoher Intensität, während die Clⁱ-Nb-Clⁱ-Deformationsschwingung im Bereich von 260 bis 240 cm^{-1} zu finden ist.

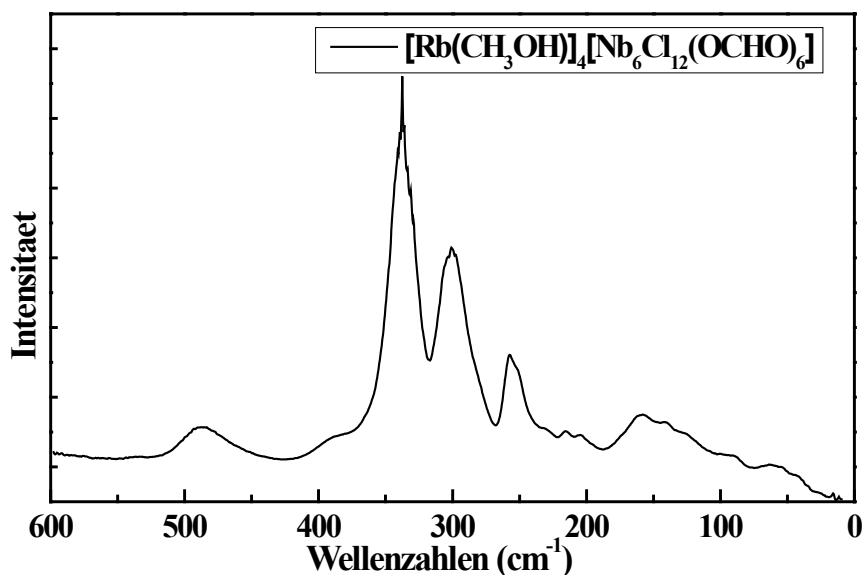


Abbildung 3.19b: Darstellung des FIR-Spektrums von $[\text{Rb}(\text{CH}_3\text{OH})_4][\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (**6**).

Die MIR-Spektren und Einkristallstrukturanalysen zeigen, dass die Formiato-Liganden durch Sauerstoff an den Niob-Clusterkern gebunden sind. Neben den zwei Nb–Cl-Valenzschwingungen und der Cl–Nb–Cl-Deformationsschwingung werden ebenfalls Nb–O^a-Valenzschwingungen im Bereich von 510 bis 450 cm⁻¹ beobachtet. Beispielsweise liegen bei der Verbindung **6** Nb–O^a-Valenzschwingungen vor bei 487 cm⁻¹ (Tabelle 3.19b). In den Cluster-Verbindungen $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OH})^a_2(\text{H}_2\text{O})^a_4]$ und $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{DMSO})^a_6][\text{ClO}_4]_2$ ⁵³ liegen die Nb–O^a-Valenzschwingungen bei 409 bzw. 437 cm⁻¹. Die unterschiedlichen äußeren Liganden zeigen erwartungsgemäß Verschiebungen hinsichtlich der Lage der Banden für Nb–O^a-Valenzschwingungen. Es ist des Weiteren nicht trivial, die Nb–Nb-Valenzschwingungen zuzuordnen. Durch die Normalkoordinatenanalyse wurden die Kraftkonstanten der $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{n+}$ -Einheit von R. Mattes berechnet¹⁰⁹. Diese lassen den Schluss zu, dass die Schwingungen des Nb₆-Oktaeders (Nb–Nb-Valenzschwingungen) sehr schwach sind und nicht eindeutig beobachtet werden können.

¹H-NMR Spektren der Verbindungen **4-7** wurden in DMSO-d₆ gemessen. Die chemischen Verschiebungen der Formiato-Liganden am Niob-Clusterkern liegen im Bereich von 8,325 bis 8,353 ppm. Vergleichend dazu wurden ¹H-NMR Spektren von HCOONa und HCOORb in DMSO-d₆ gemessen. Die Spektren zeigen, dass der Unterschied der chemischen Verschiebungen von HCOONa und HCOORb relativ groß ist, da das Alkali-Kation die Elektronendichte des Wasserstoffs beeinflusst. Im Vergleich zu HCOONa und HCOORb zeigen die Verbindungen **4-7** geringfügigere Unterschiede in den Verschiebungen der

Resonanzen untereinander. Zwei Beispiele in Abb. 3.20 zeigen, dass die chemischen Verschiebungen von $[\text{HCOO}]^-$ in **4** und **6** fast identisch sind. Das bedeutet, dass die Alkali-Kationen keinen Einfluss auf die äußeren Liganden $[\text{HCOO}]^-$ der Clustereinheiten haben. Die unterschiedlichen Verschiebungen der Resonanzen der Formiato-Liganden sind nur vom Niob-Clusterkern $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ abhängig. Des Weiteren beweist es, dass hier kein Ligandenaustausch zwischen Formiat-Anionen und dem Lösungsmittel DMSO stattfindet. Daher ist davon auszugehen, dass sich die Formiato-Liganden sehr stark an den Clusterkern binden. Die vorliegenden Clustereinheiten der Verbindungen **4-7** in DMSO-d₆ sind daher nicht als $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{DMSO})_6]^{2+}$, sondern als $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}$ zu formulieren. Im Vergleich zu $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OCHO})_6]^{4-}$ ($\delta = 8,6$ ppm)⁸⁰ findet man das Signal leicht hochfeldverschoben im Bereich 8,325-8,353 ppm. Wegen der unterschiedlichen Wechselwirkung zwischen Formiato-Liganden und Clusterkern ist die chemischen Verschiebungen um 0,3 ppm verschoben. Nach zwei Monaten wurden sie erneut gemessen, die chemischen Verschiebungen waren unverändert.

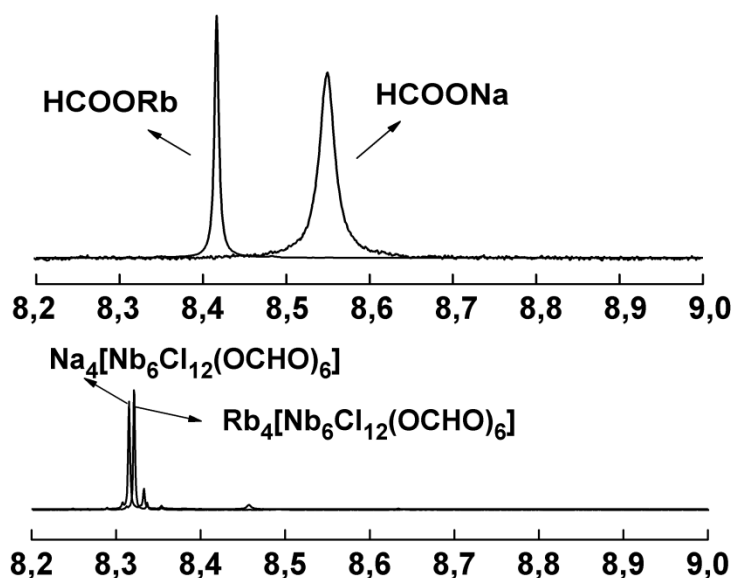


Abbildung 3.20: ¹H-NMR Spektrum (300 MHz, DMSO-d₆) im Bereich von 8,2 bis 9,0 ppm der Verbindungen $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_2]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ und $[\text{Rb}(\text{CH}_3\text{OH})]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (unten) und den Referenzen HCOONa und HCOORb (oben).

Die literaturbekannten Verbindungen $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OCHO})_6]$ und $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OCHO})_6]$ weisen eine starke Lumineszenz auf⁸⁰. Aus diesem Grund wurden die Fluoreszenzspektren der Verbindungen **4-7** aufgenommen. Diese zeigten jedoch keine Lumineszenz-Eigenschaften. Der Grund dafür liegt in der elektronischen Situation und den damit einhergehenden Unterschieden in der Lage der Molekülorbitale.

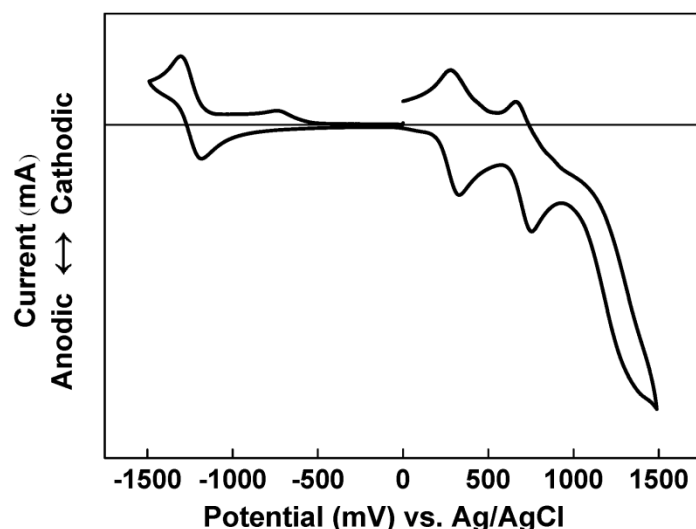
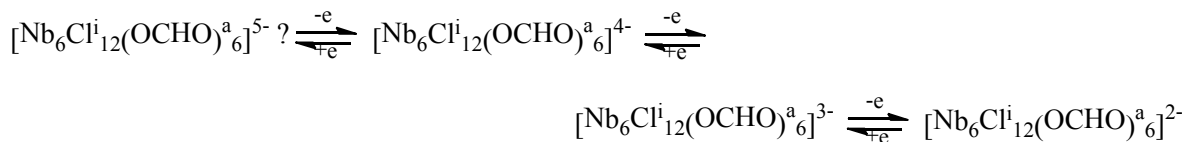


Abbildung. 3.21: Cyclovoltammogramm von $[\text{Rb}(\text{CH}_3\text{OH})_4][\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ in 0,1 M Lösung von $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{BF}_4$ in DMSO (Potenzialvorschubgeschwindigkeit 100 mV/s).

Im Jahr 1913 wurde erstmals ein Niob-Cluster mit der Summenformel $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ synthetisiert ¹¹¹. Obwohl Niob-Cluster in den vergangenen 100 Jahren häufig Gegenstand von Forschungen und Publikationen waren, existieren wenige Artikel oder Diskussionen, die sich mit den elektrochemischen Eigenschaften solcher Verbindungen auseinandersetzen. Erst im Jahr 1967 wurden die elektronischen Eigenschaften der Verbindungen $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ und $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ in DMSO untersucht ¹¹². Daraufhin wurde $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_6]$ auf elektronische Eigenschaften untersucht. Das Ergebnis wurde in Tabelle 3.16 zusammengestellt. Die Molekül-Orbitale und Energien der $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]$ -Einheit wurden von F. A. Cotton und L. Pauling berechnet. Die für die Bindungen interessanten Gruppenorbitale lassen sich mit a_{1g} t_{1u} t_{2u} a_{2u} angeben. Das a_{2u} -Orbital liegt energetisch recht hoch, sodass man mittels Cyclovoltammetrie Redoxprozesse verfolgen und Halbstufenpotentiale berechnen kann.

Um die elektronischen Eigenschaften der anionischen Clustereinheit $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}$ der Verbindungen **4-7** zu analysieren, wurden Cyclovoltammogramme in DMSO mit $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ als Leitsalz aufgezeichnet. Dabei müssen in Lösung generell eventuell ablaufende Ligandenaustauschprozesse berücksichtigt werden. Wie bereits bei der Auswertung der NMR-Analytik festgestellt, kommt es in DMSO zu keinem Austausch der äußeren Liganden. Daher kann man bei den Verbindungen **4-7** davon ausgehen, dass die Redox-Schritte am

zu untersuchenden $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}$ -Anion beobachtet werden können. Nachfolgend wird das Ergebnis einer Messung von $[\text{Rb}(\text{CH}_3\text{OH})_4][\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ in der Abbildung 3.21 vorgestellt. Die Verbindungen **4**, **5** und **7** wurden analog gemessen und zeigen keine signifikanten Unterschiede zu **6**. Im Cyclovoltammogramm ist deutlich zu erkennen, dass es zwei Oxidationspeaks und einem Reduktionspeak gibt. Das Halbstufenpotenzial des ersten Oxidationspeaks beträgt 303 mV ($\varphi_p^a = 278$ mV, $\varphi_p^k = 328$ mV), was dem Redox-Paar $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}/[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{3-}$ entspricht. Der zweite Oxidationspeak befindet sich beim Halbstufenpotential 708,35 mV ($\varphi_p^a = 661$ mV, $\varphi_p^k = 755$ mV), das durch einfache Oxidation von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{3-}$ hin zum $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{2-}$ hervorgerufen wird. Im Vergleich zu anderen Niob-Clustern mit der allgemeinen Formel $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}L_6]^{4-}$ ($L = \text{Cl},^{113} \text{Br}$ oder I^{36}) (Tabelle 3.16) sind die beiden Oxidationspotentiale der Verbindung **6** deutlich kleiner. Die Formiato-Liganden am Niob-Clusterkern erhöhen das energetische Niveau des a_{2u} -Orbitals des Niob-Clusterkerns. Deshalb ist das Elektronenpaar des zu Beginn voll besetzten a_{2u} -Orbitals, des HOMO, der Verbindung **6** leicht zu entfernen. Damit verringert sich das Oxidationspotential der Verbindung **6**. Analog zu **6** weisen die Verbindungen **4**, **5** und **7** ähnliche Oxidationspotentiale auf. Das legt die Vermutung nahe, dass die Kationen das Oxidationspotential der Clusteranionen nicht beeinflussen. Außerdem wird eine Redox-Stromwelle im Bereich von -1000 bis -1500 mV beobachtet (siehe Abb. 3.19). Das Halbstufenpotenzial des Reduktionspeaks liegt bei -125 mV ($\varphi_p^a = -119$ mV, $\varphi_p^k = -131$ mV). Der Übergang gehört vermutlich zur einfachen Reduktion der Eduktspezies $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}$ hin zu $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{5-}$. Ähnliche derartige Redox-Übergänge wurden schon in einigen Untersuchungen publiziert ¹¹³. Jedoch konnte die reduzierte Spezies $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{5-}$ noch nicht nachgewiesen werden.



In Tabelle 3.16 sind die erwähnten Halbstufenpotentiale und Vergleichswerte zusammengefasst.

Table 3.16. $E_{1/2}$ -Wert der Redoxstufen von Niob-Clustern (vs Ag/AgCl).

Verbindung	$E_{1/2}(\text{ox})$ (mV)	$E_{1/2}(\text{red})$ (mV)
$\text{Cs}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (7)	303; 708	-1250
$[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_4]$ ⁵⁶	575; 1135	-990
$[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ ³⁶	330	-205
$[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Br}_6]$ ³⁶	440	-60
$[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_6]$ ³⁶	760	-
$[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_6]$ ³⁶	600; 1140	-

3.2.2 Die Synthesen und Strukturen von $[\text{A}(\text{CH}_3\text{OH})_n]_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ ($n = 2$, $\text{A} = \text{Na}$ (8); $n = 1$, $\text{A} = \text{K}$ (9), Rb (10), Cs (11))

Die Elemente Nb und Ta zeichnen sich durch ähnliche Eigenschaften und ähnliches Reaktionsverhalten aus, was nicht zuletzt durch die Lanthanoidenkontraktion hervorgerufen wird. Diese führt dazu, dass sich die Atomradien der beiden Elemente sehr ähnlich sind. Daher lassen sich viele Gemeinsamkeiten erkennen, so auch in der Chemie der Cluster-Verbindungen. In den 1960er Jahren wurden zahlreiche Niob- und Tantal-Cluster publiziert wie z.B. $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ und $\text{K}_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]$ ^{12,13,88,89,114}. Obwohl diese Cluster-Verbindungen analoge Summenformeln aufweisen und isostrukturell sind, zeigen sie Unterschiede in Bezug auf elektronische, FIR- und UV-Vis-Spektren. Nach F.W. Koknat ¹¹⁵ ist die Darstellung der Tantal-Cluster $\text{K}_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]$ und $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bekannt. Mit diesen beiden Verbindungen als Ausgangsmaterial wurden viele neue Tantal-Cluster-Verbindungen mit anderen terminalen Liganden synthetisiert. So z.B. $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_6]$ ³³, $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OH})_6] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ ⁴¹ und $[\text{Na}_2(\text{CH}_3\text{OH})_9]_2[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_6] \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ ³⁹.

Die Löslichkeit von $\text{K}_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]$ in Wasser oder Methanol ist wesentlich besser als von $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$, da der $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ -Clusterkern aktiver in diesen Lösungsmitteln ist. Damit bildet

sich $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oder $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{Cl}_2]\cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ sehr schnell. Durch Ligandenaustausch in Lösungsmitteln gelang es $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{Cl}_2]\cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ darzustellen, welches als nützliches Startmaterial für eine Folgereaktion dient. Laut Pulverdiffraktogramm ist diese Verbindung isostrukturell zu $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{Cl}_2]\cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$. Die Synthese neuer Verbindungen erfolgt in Analogie zu Niob-Cluster-Verbindungen. Ausgehend von $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{Cl}_2]\cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$, welches sich sehr gut in Methanol löst und im Überschuss vorliegenden Alkaliformiaten HCOOA ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), erhält man die Titelverbindungen $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_2]_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (**8**) und $[\text{A}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ ($A = \text{K}$ (**9**), Rb (**10**), Cs (**11**)) aus absolutem Methanol als schwarzerscheinende Kristalle, welche beim Zerreiben dunkelblau erscheinen.

Die Titelverbindung **8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Nr.15) mit den Gitterparametern $a = 22,995(1)$, $b = 12,180(1)$, $c = 20,266(1)$ Å, $\beta = 117,393(4)^\circ$ und $V = 5039,5(4)$ Å³. Es befinden sich $Z = 4$ Formeleinheiten in der Zelle.

$[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_2]_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (**8**) enthält neutrale Einheiten aus vier durch kokristallisiertes Methanol und Formiato-Liganden komplexierten Natriumionen und anionische Tantal-Cluster-Anionen mit der Formel $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}$, die ähnlich wie die Niob-Cluster-Einheiten in den Verbindungen **4-7** aufgebaut sind. Auch hier werden 12 innere Chlorid-Ionen als μ_2 -Liganden über den Kanten des Ta_6 -Oktaeders koordiniert. Außerdem befinden sich sechs terminale Formiato-Liganden am Clusterkern. Bei der Titelverbindung **8** handelt es sich um den ersten Vertreter im Bereich der Tantal-Cluster, der Formiato-Liganden enthält. Die Verbindung **8** hat eine ähnliche Formel wie der Niob-Cluster **4** $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_2]_4[\text{M}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ ($M = \text{Nb}$ oder Ta).

Die anionische Cluster-Einheit wird in Abbildung 3.22 (links) gezeigt. In dieser Einheit findet man S_4 -Symmetrie. Auch hier findet man die Formiato-Liganden über Sauerstoff an die Nb-Atome gebunden. Die Ta-Ta-Abstände variieren von 2,8602(2) bis 2,8768(1) Å. Der durchschnittliche Ta-Ta-Abstand beträgt 2,8722 Å. Wie in Kapitel 3.11 erläutert, hängen die Ta-Ta-Abstände von der Oxidationsstufe der $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]$ -Einheit ab, wobei in der $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]$ -Einheit maximal 16 Elektronen in den Ta-Ta-bindenden Orbitalen vorhanden sein können. Falls zwei Elektronen aus dem a_{2u} -Orbital entfernt werden, erfolgt eine Verlängerung der Ta-Ta-Abstände. Beispiele für diesen Aspekt wurden in Tabelle 3.12 zusammengefasst. Im Vergleich zu den Verbindungen aus Tabelle 3.12 stimmt der Ta-Ta-Abstand der Verbindung **8** mit der Oxidationsstufe von $n[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ (16 CBEs) überein. Die geringfügige

Abweichung des Ta-Ta-Abstands wird vermutlich durch Matrix-Effekte der terminalen Liganden verursacht. Außerdem hängt die Farbe der Tantal-Cluster-Verbindungen von der Oxidationsstufe der $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]$ -Einheit ab. Die Zahl der CBEs in Ta-Ta-bindendem Zustand beeinflusst die UV-Vis-Spektren. Cluster-Verbindungen, die einen 16 CBEs Clusterkern aufweisen, erscheinen blau, wohingegen die einfache oder zweifache Oxidation zu Verbindungen führt, deren Farbe bis ins Dunkelrot gehen kann.

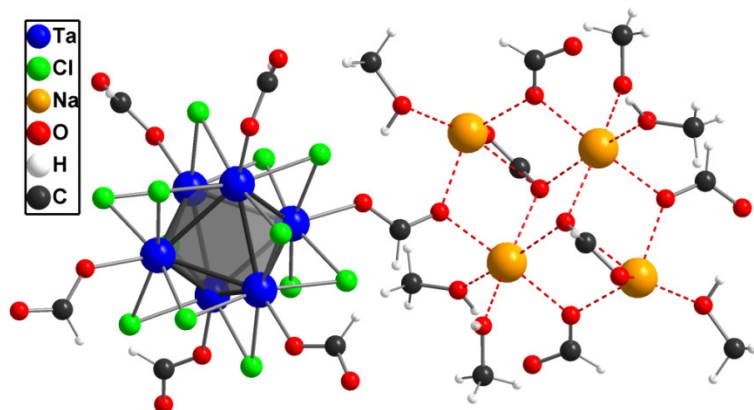


Abbildung 3.22: Struktur des Clusteranions und der tetranuklearen Na_4 -Einheit mit kokristallierten Methanol-Molekülen und Formiat-Anionen in **8**.

In der Abbildung 3.22 ist deutlich zu erkennen, dass vier Natrium-Kationen die Ecke eines Rhomboids bilden. Die Na-Na-Abstände betragen 3,5016 und 2,977 Å. Der Bindungswinkel $\angle\text{Na-Na-Na}$ beträgt $113,46^\circ$. Über den Kanten der zwei Natriumatome befinden sich vier Sauerstoffatome, die als μ_2 -Liganden aus Formiato-Liganden koordinieren. Außerdem werden zwei aus den Formiato-Liganden kommenden Sauerstoffatomen als μ_3 -Liganden senkrecht zu der aus drei Natriumatomen bestehenden Fläche angeordnet. Sechs kokristallierte Methanol-Moleküle werden als terminale Liganden an der tetranuklearen Na_4 -Einheit gebunden. Durch die Formiato-Liganden koordinieren die Clustereinheiten $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ an der tetranuklearen Na_4 -Einheit. Damit bildet sich ein 3D-Netzwerk aus. Zur Erklärung des Aufbaus des dreidimensional verknüpften Netzwerks in **8** sind in Abb.3.23 die Koordinationssphäre des $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}$ -Ions sowie des $[\text{Na}_4(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{4+}$ -Ions dargestellt.

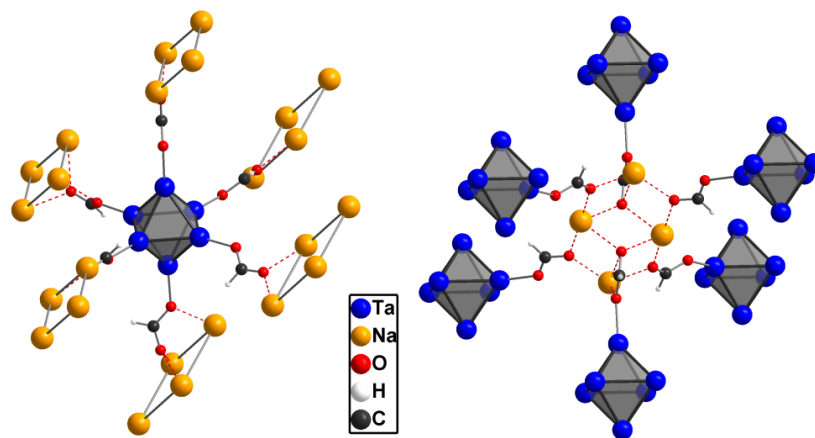


Abbildung 3.23: links: Koordinationssphäre des $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4+}$ -Ions in **8**. rechts: Koordinationssphäre der tetranuklearen $[\text{Na}_4(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{4+}$ -Ionen in **8**. Die Chloride und kokristallisierten Methanol-Moleküle sind zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Sechs Formiato-Liganden des $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4+}$ -Ions koordinieren mit ihren Sauerstoffatomen jeweils an einem tetranuklearen $[\text{Na}_4(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{4+}$ -Ion. Die O–Na-Abstände liegen in einem Bereich zwischen 2,3153(1) und 2,4095(1) Å. Diese Werte stimmen mit Natriumformiat HCOONa ¹¹⁶ gut überein ($2,35 \text{ \AA} \leq d_{\text{Na-O}} \leq 2,50 \text{ \AA}$, $\bar{d} = 2,44 \text{ \AA}$). Im Vergleich zum Shannon-Radius ¹¹⁷ sind die O–Na-Abstände in **8** kürzer. Der Grund dafür ist vermutlich, dass manche aus den Formiato-Liganden stammenden Sauerstoffatome als μ_2 oder als μ_3 -Liganden fungieren. Jedes $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4+}$ -Ion wird mit sechs $[\text{Na}_4(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{4+}$ -Ionen verbunden. Wie rechts in Abb.3.23 gezeigt, hat jedes tetranukleare $[\text{Na}_4(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{4+}$ -Ion in seiner Umgebung sechs Tantal-Clustereinheiten mit terminalen Formiaten. Die Verknüpfung erfolgt analog zu der eines dreidimensionalen Netzwerks, welches auch in der Verbindung $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{MnNb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]$ ⁴⁸ zu finden ist. Sechs Cyanido-Liganden der anionischen Clustereinheit $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$ sind über Mn^{2+} -Kationen verknüpft, wodurch eine erweiterte Gitterstruktur des Preußisch Blau gebildet wird. Jedes Mn^{2+} wird von sechs Cyanido-Liganden koordiniert. Die Formiato-Liganden in **8** sind nicht linear sondern gewinkelt. Daher folgt die niedrige Gesamtsymmetrie, die sich durch das triklinen Kristallsystem äußert.

Die Titelverbindung **9** kristallisiert in Form kleiner, schwarzer (beim Zerreiben dunkelblauen) Einkristalle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.2) mit den Gitterparametern $a = 9,347(1)$, $b = 9,405(1)$, $c = 12,669(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 76,785(7)$, $\beta = 78,814(6)$, $\gamma = 81,268(7)^\circ$ und $V = 1056,8(1) \text{ \AA}^3$. Es befindet sich die $Z = 1$ Formeleinheit in der Zelle.

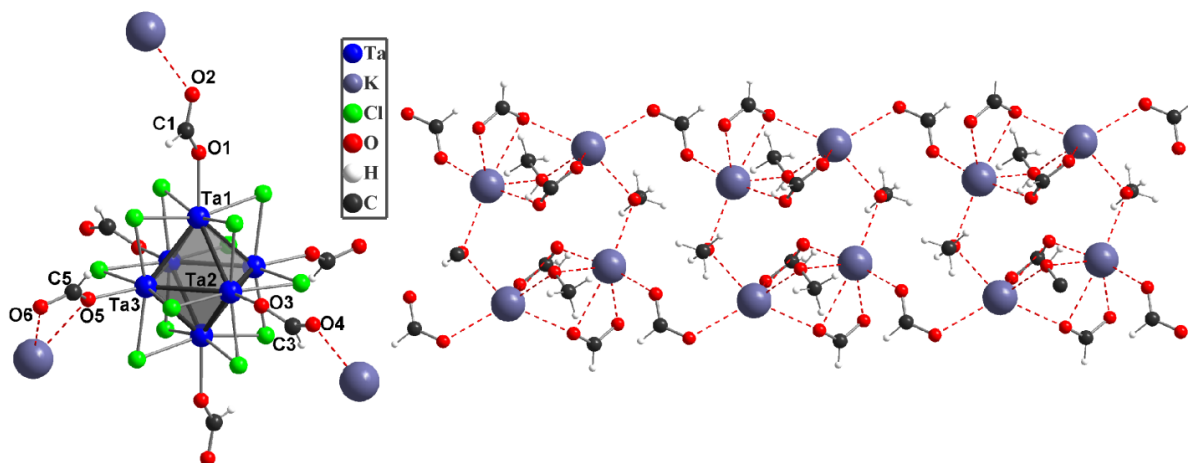


Abbildung 3.24: links: Koordinationssphäre des Clusteranions $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}$ in **9**. rechts: Verknüpfung der tetranuklearen $[\text{K}_4(\text{CH}_3\text{OH})_4]^{4+}$ -Einheiten in **9** über Formiato-Liganden.

Die Titelverbindung **9** enthält $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}$ -Clusteranionen, die ein nahezu reguläres Ta₆-Oktaeder enthalten (Abb. 3.24 links), wobei die Geometrie der des Anions in Verbindung **8** weitgehend entspricht. Die Ta-Ta-Abstände in **9** liegen im Bereich zwischen 2,8623(3) und 2,8805(4) Å. Der durchschnittliche Ta-Ta-Abstand beträgt 2,874 Å, was identisch mit den Bindungslängen in **8** ($\bar{d}_{\text{Ta-Ta}} = 2,872$ Å) ist. Im Vergleich zu anderen Tantal-Clustern mit gleicher Zahl an Cluster-basierten Elektronen in Tabelle 3.12 sind die Ta-Ta-Abstände in **9** um 0,01-0,02 Å kürzer, was vermutlich durch den „terminal ligand effect“ nach Imoto et al.⁵⁷ hervorgerufen wird. Die Ta-Cl-Abstände in **9** liegen im Bereich von 2,4546(3) bis 2,4784(3) Å, was mit anderen Tantal-Clustern der gleichen Oxidationsstufe übereinstimmt. Wie erwartet entsprechen die Ta-O^a-Abstände der Verbindung **9** ($\bar{d}_{\text{Ta-O}} = 2,176$ Å) denen in der Verbindung **8** ($\bar{d}_{\text{Ta-O}} = 2,176$ Å). Der Ta1-O1^a-Abstand und der Ta2-O3^a-Abstand betragen je 2,1873(3) und 2,1882(2) Å. Jedoch ist der Ta3-O5^a-Abstand mit 2,1537(2) Å deutlich kürzer. In Abb.3.24 ist zu erkennen, dass die an Ta1 und Ta2 gebundenen Formiato-Liganden μ_1 an Kalium koordiniert sind. Der Formiato-Ligand mit den Atombezeichnungen O5C5HO6 ist als Chelatligand an Kalium anzusehen. Dieser Fakt wird dadurch unterstützt, dass der Doppelbindungscharakter von O1=C1H-O2 und O3=C3H-O4 schwächer wird ($d_{\text{C1=O2}} = 1,22$ Å, $d_{\text{C1-O1}} = 1,24$ Å; $d_{\text{C3=O4}} = 1,24$ Å, $d_{\text{C3-O3}} = 1,25$ Å), was man an den differierenden Bindungslängen festmachen kann. Aufgrund der O5⋯K-Bindung ($d_{\text{K-O5}} = 2,76$ Å) ist der Doppelbindungscharakter der O1=C1-Bindung stärker ($d_{\text{C5=O6}} = 1,23$ Å, $d_{\text{C5-O5}} = 1,29$ Å). Die Ladung ist auf dem Formiato-Liganden stärker delokalisiert, was man an den sich annähernden Bindungslängen festmachen kann. Die Ta3-O5-Bindung ist

stärker als die Ta1–O1- und die Ta2–O3-Bindung, was sich durch die Verkürzung des Abstands um 0,03 Å zeigt. Die unterschiedlichen elektronischen Situationen, der an den Tantal-Atomen gebundenen Sauerstoffatomen, beeinflussen die Elektronendichte des Ta₆-Oktaeders. Daher weist der Ta3–Ta1-Abstand eine geringfügige Abweichung von 0,02 Å im Vergleich zu anderen Ta–Ta-Abständen in **9** auf.

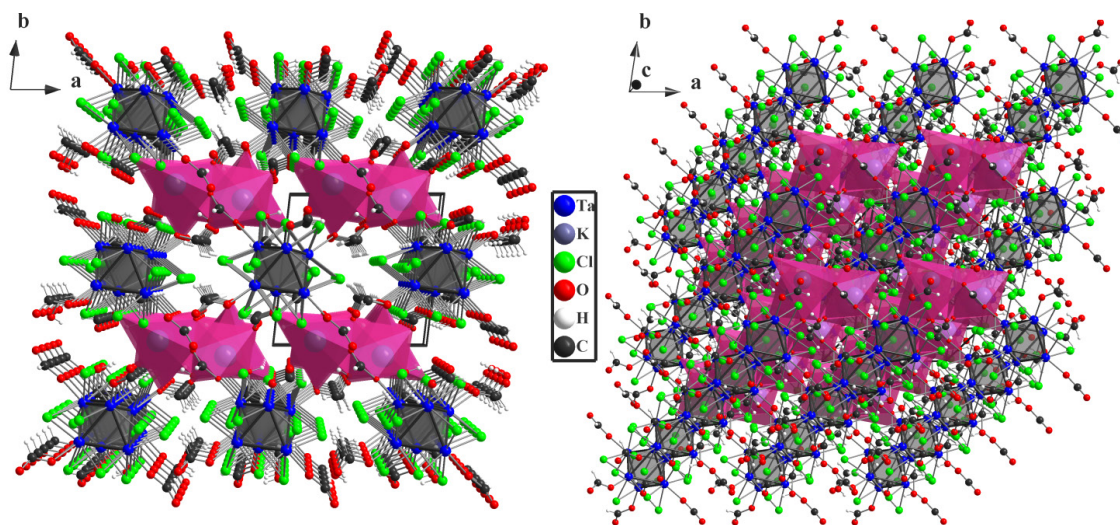


Abbildung 3.25: Packungsbild der Verbindung **9**. Blick entlang der kristallographischen *c*-Achse.

Im Gegensatz zu der Titelverbindung **8** enthält **9** durch Formiat-Anionen verknüpfte tetranukleare $[K(CH_3OH)_4]^{4+}$ -Kationen. Abb. 3.24 rechts zeigt diese Koordinationssphäre der Kalium-Kationen. Die kokristallisierten Methanol-Moleküle sind an zwei Kalium-Kationen koordiniert. Die koordinative K–OHCH₃-Bindung ist mit 2,763 Å länger als die K–O-Ionenbindung in reinem KOCH₃ ($d_{K-O} = 2,66$ Å)¹¹⁸. Das lässt den zu dem Schluss kommen, dass die Koordinationstelle am Kalium nicht durch Methanolat-Anionen sondern durch Methanol-Moleküle besetzt ist. Des Weiteren koordiniert sich das aus Formiato-Liganden stammende Sauerstoffatom an den Kalium-Kationen. Damit ist jedes K⁺-Ion von sechs O-Atomen nach Art eines verzerrten Oktaeders umgeben. Vier O-koordinierte Kalium-Kationen bilden eine Einheit. Diese kationische Einheit ist weiterhin über zwei Formiato-Liganden so verknüpft, dass sich eine eindimensionale Kette ergibt.

In Abbildung 3.25 ist ein Packungsbild von **9** in zwei unterschiedlichen Orientierungen dargestellt. Wie oben erwähnt sind die $[K_4(CH_3OH)_4]^{4+}$ -Einheiten durch Formiat-Anionen zu unendlichen 1D-Ketten verknüpft. Diese Ketten werden in Abb. 3.25 als rote Polyeder gezeigt, die in Richtung der *c*-Achse verlaufen. Mit den kationischen Polyeder-Ketten sind

nun nacheinander isolierte Clusteranionen durch Formiat-Anionen verknüpft. Entlang der *c*-Achse sind die anionischen Clustereinheiten gestapelt. Jeder kationische Koordinationspolyeder wird von vier gestapelten Clusteranionen umgeben. Zwischen diesen nacheinander isolierten kationischen Polyedern befindet sich die Cluster-Stapelung entweder in Richtung der *a*- oder der *b*-Achse.

Die interatomaren Ta–Ta-Abstände der oktaedrischen Clustereinheiten $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}$ in **10** und **11** sind im Rahmen der Messungengenauigkeit nahezu identisch. Die Titelverbindung **10** kristallisiert in Form kleiner, schwarzer (beim Zerreiben dunkelblauer) Einkristalle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.2) mit den Gitterparametern $a = 9,4084(8)$, $b = 9,9138(8)$, $c = 12,2091(9)$ Å, $\alpha = 67,990(4)$, $\beta = 71,696(4)$, $\gamma = 80,711(4)^\circ$ und $V = 1001.1(1)$ Å³. Verbindung **10** ist wie Titelverbindung **11** isostrukturell zu **9**. Die Gitterkonstanten von **10** und **11** sind ähnlich: $a = 9,4881(5)$, $b = 10,0439(7)$, $c = 12,5126(8)$ Å, $\alpha = 67,113(4)$, $\beta = 79,249(3)$, $\gamma = 80,414(3)^\circ$ und $V = 1040.9(1)$ Å³. Bei beiden Cluster-Verbindungen findet sich eine Formeleinheit, $Z = 1$, in der Einheitszelle. Aufgrund des Größenunterschieds der Alkali-Kationen Rb und Cs ist die Elementarzelle der Titelverbindung **11** um ca. 40 Å³ größer als die Zelle von **10**.

Die interatomaren Ta–Ta-Abstände der oktaedrischen Clustereinheiten $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}$ in **10** und **11** sind im Rahmen der Messungengenauigkeit nahezu identisch. Sie liegen im Bereich zwischen 2,8777(2) und 2,8953(2) Å in **10** bzw. 2,8783(2) und 2,8914(2) Å in **11**. Der durchschnittliche Abstand beträgt 2,884 Å in **10** und **11**, was um 0,01 Å länger ist als in **8** und **9**. Dies lässt sich vermutlich auf Gründe des Raumannspruchs zurückführen. Die Ta–Clⁱ-Abstände in **10** ($2,459$ Å $\leq d_{\text{Ta-Cl}^i} \leq 2,486$ Å) und **11** ($2,457$ Å $\leq d_{\text{Ta-Cl}^i} \leq 2,483$ Å) entsprechen in guter Übereinstimmung den Literaturwerten, die in Tabelle 3.12 zusammengefasst sind. Die anionischen Clustereinheiten $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}$ in **10** und **11** sind zentrosymmetrisch. Sechs Formiato-Liganden werden, analog zu den anderen vorgestellten Verbindungen, durch Sauerstoffatome an den Ta₆-Kern koordiniert. Die Ta–O^a-Abstände sind mit Mittelwerten von 2,182 Å in **10** und 2,170 Å in **11** anzugeben. Aufgrund der Anordnung der Alkali-Kationen im Kristall ergeben sich Unterschiede im Doppelbindungscharakter der am Ta₆-Kern koordinierten Formiat-Anionen, was eine unterschiedliche Elektronendichte am O^a zur Folge hat. Deshalb sind die Ta–O^a-Abstände in **8-11** unterschiedlich. Die C=O-Bindungen in **10** und **11** liegen im Bereich von 1,2290(1) bis 1,2303(1) Å und 1,2185(1) bis 1,2307(1) Å. Die C–O^a-Bindungslängen variieren von 1,2771(1) bis 1,2791(1) Å in **10** und von 1,2682(1) bis 1,2834(1) Å in **11**. Die anionische

Clustereinheit $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}$ in **10** und **11** liegt nicht isoliert vor, sondern ist über Rb–O und Cs–O-Bindungen nacheinander verknüpft. Ähnlich wie die Verbindungen **8** und **9** sind vier Rubidium- bzw. Cäsium-Kationen durch die aus kokristallisierten Methanol-Molekülen kommenden Sauerstoffatome zu tetranuklearen Einheiten $[\text{Rb}(\text{CH}_3\text{OH})]_4^{4+}$ und $[\text{Cs}(\text{CH}_3\text{OH})]_4^{4+}$ aufgebaut.

Wie die Abbildung 3.26 zeigt, werden die Alkali-Kationen durch Formiato-Liganden und kokristallisierte Methanol-Moleküle nacheinander verbunden. Die aus Methanol-Molekülen stammenden Sauerstoffatome in den Verbindungen **8** und **9** sind als μ_2 -Liganden zwischen zwei Kationen angeordnet (Abb. 3.22 und 3.24). In **10** und **11** jedoch fungieren die Sauerstoffatome (z.B. O7) als μ_3 -Liganden, was sich mit dem steigenden Radius der Alkali-Kationen begründen lässt. Auch hier bilden die Kationen eine unendliche eindimensionale Kette aus.

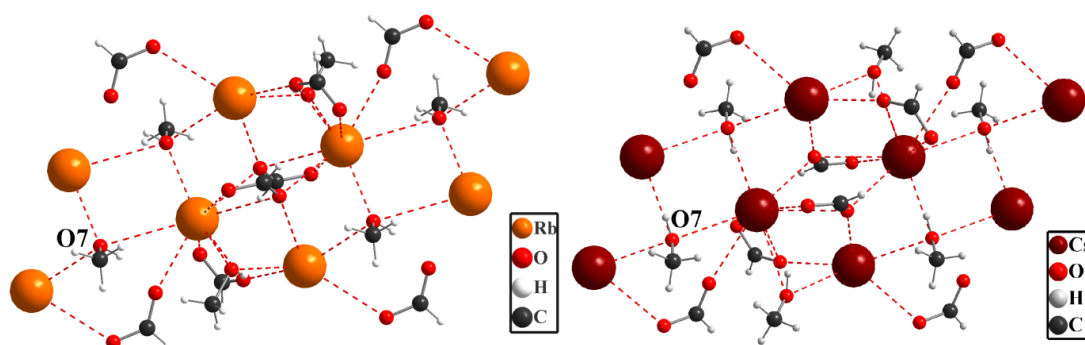


Abbildung 3.26 Verknüpfung der Alkali-Kationen über Formiato-Liganden und kokristallisierte Methanol-Moleküle in Verbindung **10** (links) und **11** (rechts).

In Abbildung 3.27 sind die Packungsbilder der Elementarzellen der Titelverbindungen **10** und **11** in Blickrichtung der kristallographischen *c*-Achse (links) und der *b*-Achse (rechts) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass in **10** die Schichten von Tantal-Cluster-Anionen und Alkali-Kationen parallel zur *ac*-Ebene bzw. *ab*-Ebene in **11** laufen.

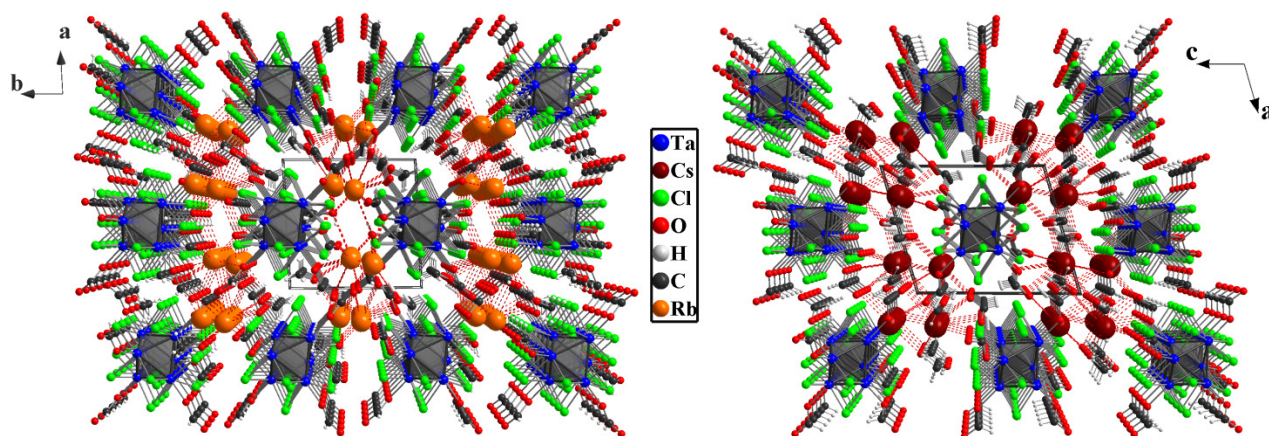


Abbildung 3.27: Packungsbilder der Verbindungen **10** (rechts) und **11** (links). Blick entlang der kristallographischen *c*-Achse (links) und *b*-Achse (rechts).

Aufgrund der unterschiedlichen Kationenradien finden sich die kokristallisierten Methanol-Moleküle in den Strukturen von **8-11** an unterschiedlichen Positionen wieder. Die $A\text{-OHCH}_3$ -Abstände ($A = \text{Na, K, Rb und Cs}$ in **8-11**) sind in Tabelle 3.16 zusammengefasst. Während die Sauerstoffatome das Natrium-Kation als $\mu 1$ -Liganden koordinieren, sind sie in **9-11** über Kanten oder Flächen der Kationen Polyedrisch angeordnet. Alle $A\text{-OHCH}_3$ -Abstände ($A = \text{Na, K, Rb und Cs}$ in **8-11**) liegen zwischen den Shannon Radien¹¹⁷ und den Van-der-Waals-Radien¹¹⁹. In der Publikation von Cabaleiro-Lago¹²⁰ werden die $A\text{-OHCH}_3$ -Abstände von $A^+[(\text{CH}_3\text{OH})]_n$ ($A = \text{K, Rb und Cs}$) *ab Initio* berechnet. Im Vergleich zu den theoretischen Bindungslängen sind die $A\text{-OHCH}_3$ -Abstände in **8-11** geringfügig verlängert. Der Grund dafür ist, dass die Kationen nicht nur durch Methanol sondern auch durch Formiato-Liganden koordiniert sind. Hierdurch ergibt sich, dass die $A\text{-OHCH}_3$ -Bindungen in **8-11** nicht so stark sind wie in reinen $A^+[(\text{CH}_3\text{OH})]_n$ -Kationen. Die Formiat-Anionen, welche als $\mu 1$ -, $\mu 2$ - und $\mu 3$ -Liganden zwischen den Alkali-Kationen angeordnet sind, bilden stärkere $A\text{-[O(HCO)]}$ -Bindungen aus. In der Struktur ist zu beobachten, dass die $A\text{-[OHCO]}$ -Bindungen deutlich kürzer als die $A\text{-OHCH}_3$ -Abstände ($A = \text{Na, K, Rb und Cs}$ in **8-11**) sind. Beispielsweise beträgt der $\text{Na-}[\mu 1\text{-OHCO}]$ -Abstand nur 2,3153 Å, was kürzer ist als die Na-O -Abstände in Tabelle 3.16.

Tabelle 3.17: Bindungslängen (Å) zwischen Alkali-Kationen und den aus Methanol stammenden Sauerstoffatomen in den Verbindungen **8**, **9**, **10** und **11**.

	Na-O	K-O	Rb-O	Cs-O
O als μ 1-Ligand	2,3253(1)	-	-	-
	2,3383(1)	-	-	-
	2,3969(1)	-	-	-
O als μ 2-Ligand	-	2,7189(3)	2,8909(2)	3,0616(1)
	-	2,7370(3)	3,0354(2)	3,2585(2)
	-	2,8005(3)	-	-
	-	2,8475(3)	-	-
O als μ 3-Ligand	-	-	2,8447(2)	3,0952(2)
	-	-	2,9433(2)	3,1322(2)
	-	-	3,5372(3)*	3,3459(2)

*Dieser Rb-O-Abstand ist größer als der berechnete Radius ($d_{\text{Rb-O}} = 2,92 \text{ \AA}$) nach Shannon et. al, jedoch kleiner als der VdW-Radius ($d_{\text{Rb-O}} = 4,55 \text{ \AA}$).¹¹⁹

Um die terminalen Formiato-Liganden in **8-11** weiter zu charakterisieren, wurden IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Laut der Datenbank von SDBS (spectral database for organic compounds) zeigt Ameisensäure (HCOOH) intensive Banden der C=O-Streckschwingung bei 1700 und 1722 cm^{-1} . Im MIR-Spektrum von **8-11** erscheinen jedoch keine Banden im Bereich von 1725 bis 1700 cm^{-1} . Dadurch lässt sich belegen, dass es sich bei den terminalen Liganden von **8-11** nicht um Ameisensäure handelt. Im Vergleich zu reinem HCOONa und HCOORb sind die O...C...O-Streckschwingung in **8-11** nahezu identisch (siehe Tabelle 3.17). Die asymmetrische Valenzschwingung des [COO]⁻-Ions liegt bei 1590 cm^{-1} und ist wie erwartet zu höheren Wellenzahlen verschoben. Der Grund dafür ist, dass die Elektronendichte des [HCOO]⁻-Ions lediglich vom Tantal-Cluster [Ta₆Cl₁₂]²⁺ beeinflusst wird. Mit steigendem A-O-Abstand (A = Na, K, Rb und Cs in **8-11**) sinkt das jeweilige elektrische Dipolmoment. Damit erhöht sich die Symmetrie der [HCOO]⁻-Ionen und die symmetrischen Valenzschwingungen in **8-11** werden schrittweise zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Bei Rhenium-Cluster-Verbindungen mit terminalen Formiato-Liganden, z.B. in K₄[Re₆S₈(HCOO)₆] und Cs₄[Re₆S₈(HCOO)₆]⁸⁰, werden ähnliche Verschiebungen beobachtet, wobei die Banden von 1275 nach 1242 cm^{-1} verschoben sind. In den MIR-Spektren von **8-11** liegen die „in plane“-Deformationsschwingungen im Bereich von 798 bis 775 cm^{-1} . Die Verschiebung lässt sich auf die Schwächung des Dipolmoments der A-O-Bindungen zurückführen. Die „out of plane“-Deformationsschwingungen sind schwach und nur bei den Verbindungen **9** (609 cm^{-1}) und **10** (612 cm^{-1}) beobachtbar. Außerdem findet sich eine schwache Doppelbande im Bereich von 2750 bis 1950 cm^{-1} in **8-**

11, die jeweils zu den C–H-Valenzschwingungen und der H–C=O-Deformation der Aldehyd-Gruppe gehören. Diese schwache Doppelbande kann allgemein zur Identifizierung von Aldehyden genutzt werden ¹²¹. Die kokristallisierten Methanol-Moleküle werden in den MIR-Spektren ebenfalls gefunden. Die C–O-Valenzschwingungen (CH₃OH) von **8-11** liegen im Bereich von 1013 bis 1097 cm⁻¹.

Tabelle 3.18: Wellenzahlen der Schwingungsbanden von Formiatokomplex in cm⁻¹.

	$\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$	$\delta(\text{COO}^-)$	$w(\text{COO}^-)$
HCOONa*	1574(vs)	1344(vs)	774(vs)	-
HCOORb*	1580(vs)	1398(s), 1341(vs)	768(m)	-
$\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{HCOO})_6]^{80}$	1616(vs)	1275(vs)	-	-
$\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{HCOO})_6]^{80}$	1614(vs)	1242(vs)	-	-
8	1593(vs)	1302(vs)	798(s)	-
9	1595(vs)	1301(vs), 1272(vs)	792(s)	609(w)
10	1589(vs)	1271(vs)	776(s)	612(w)
11	1595(vs)	1270(vs)	775(s)	-

* Zum Vergleich wurden die MIR-Spektren von reinem HCOONa und HCOORb aufgenommen.

Wie oben bereits erwähnt, ist aufgrund der räumlichen Konfiguration der C=O-Doppelbindungscharakter in einigen Formiato-Liganden schwächer ausgeprägt. Die stärkste Schwächung wird in Verbindung **9** $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})]_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ gefunden. Wie Tabelle 3.18 zeigen sind einige C–O-Bindungen in **9** extrem kurz. Dazu ist die O...C...O-Streckschwingung einiger Formiat-Gruppen in **9** zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Es ist im Spektrum (siehe Abb. 3.28) deutlich zu erkennen, dass die Bande der O...C...O-Streckschwingung (symmetrische und asymmetrische) von **9** in mehrere Banden aufgespalten ist.

Tabelle 3.19: Bindungslängen (Å) von Formiaten in Verbindungen **8**, **9**, **10** und **11**.

	Verbindung 8			Verbindung 9		
	C=O	1,2264(1)	1,2273(1)	1,2345(1)	1,2138(1)	1,2295(1)
C–O	1,2686(1)	1,2721(1)	1,2804(1)	1,2397(1)	1,2535(1)	1,2892(1)
	Verbindung 10			Verbindung 11		
	C=O	1,2291(1)	1,2295(1)	1,2303(1)	1,2185(1)	1,2343(1)
C–O	1,2777(1)	1,2778(1)	1,2791(1)	1,2793(1)	1,2682(1)	1,2834(1)

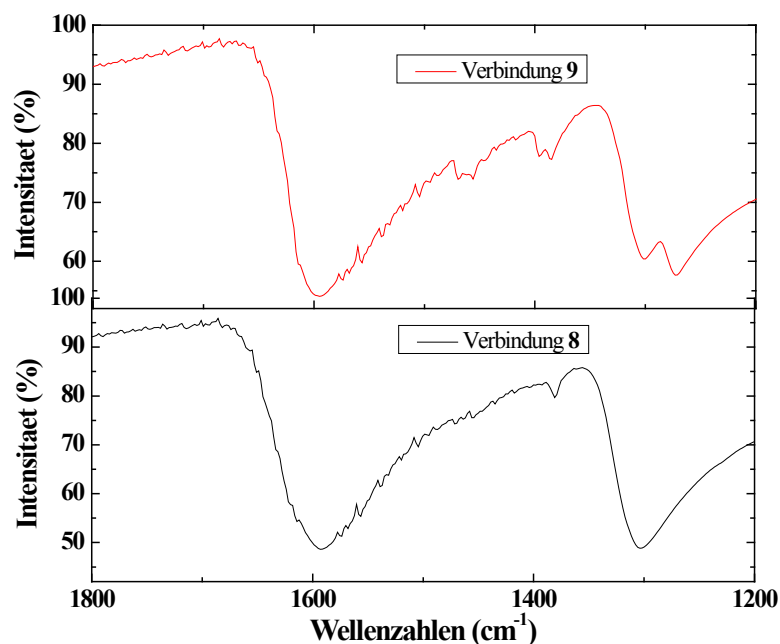


Abbildung 3.28: Darstellung des MIR-Spektrums von $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4][\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (**9**) (rote Linie) und vergleichend dazu $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_2]_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (**8**) (schwarze Linie).

Die MIR-Spektren liefern umfassende Informationen über die verschiedenen Formiato-Liganden. Jedoch sind für die vollständige Untersuchung die FIR-Spektren erforderlich. Vor Allem um die Ta-Clⁱ-Valenzschwingungen, Ta-O^a-Valenzschwingungen, Clⁱ-Ta-Clⁱ-Deformationsschwingung und die Clⁱ-Ta-O^a-Deformationsschwingung der TantalCluster-Verbindungen **8-11** zu bestimmen und vergleichen zu können. Dafür wurden die FIR-Spektren der Verbindungen **8-11** im Bereich von 600-30 cm⁻¹ aufgenommen. Wie Abb. 3.29 zeigt, sind die Banden mit den höchsten Wellenzahlen den Ta-Clⁱ-Valenzschwingungen im Bereich 320-310 cm⁻¹ zuzuordnen. Die Verbindungen **8-11** enthalten die $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ -Einheit. Im Vergleich zu den $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{3+}$ -Einheiten in den schon erwähnten Verbindungen $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_3[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}^a_6]$ ⁵³ und $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}^a_3(\text{DMSO})^a_3]$ ⁵⁴ verschieben sich die Ta-Clⁱ-Valenzschwingungen zu niedrigeren Wellenzahlen. Der Grund dafür ist von R. A. Mackay⁵³ in einer Publikation beschrieben worden. Die Erhöhung der positiven Ladung der Cluster-Einheit $[\text{M}_6\text{Cl}_{12}]^{n+}$ ($M = \text{Nb}$ und Ta) ergibt die Steigerung der Metall-Halogen-Valenzschwingungen. Die Ta-Clⁱ-Valenzschwingungen von **8-11** sind um ca. 20 cm⁻¹ niedriger als die in $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{3+}$. Die zweite Ta-Clⁱ-Valenzschwingung befindet sich im Bereich 280-290 cm⁻¹, was gut mit den in der Literatur¹⁰⁹ angegebenen Werten übereinstimmt. Die im Spektrum zu niedrigeren Wellenzahlen verschobenen Banden gehören zu der

Clⁱ-Ta-Clⁱ-Deformationsschwingung im Bereich 250-240 cm⁻¹, was nahezu identisch mit anderen Tantal-Cluster-Verbindungen ist ^{53,109}. Die Zuordnung der drei beschriebenen Banden ist in Tabelle 3.19 zusammengefasst. Im Vergleich zu den in Tabelle 3.15 angegebenen Banden der Niob-Cluster-Verbindungen **4-7** sind die drei Banden der Tantal-Cluster-Verbindungen **8-11** um ca. 20 cm⁻¹ zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Der Grund dafür wurde von R. Mattes untersucht und beschrieben ¹⁰⁹. Für zwei Übergangmetalle, die in der gleichen Gruppe stehen und in gleicher Oxidationsstufe vorliegen, verursacht das Metall mit der größeren Masse eine tiefere Metall-Halogen-Frequenz ¹⁰⁹. Deshalb sind die drei Schwingungen in [Ta₆Cl₁₂]²⁺ bei niedrigeren Wellenzahlen zu finden als die [Nb₆Cl₁₂]²⁺-Analoge.

Tabelle 3.19: Wellenzahlen der Schwingungsbanden in cm⁻¹ der Verbindungen **8, 9, 10** und **11** im Bereich 600-30 cm⁻¹.

Verbindung	Ta-Cl ⁱ	Ta-Cl ⁱ	Cl ⁱ -Ta-Cl ⁱ
[Ta ₆ Cl ⁱ ₁₂ Cl ^a ₂ (H ₂ O) ^a ₄] ¹⁰⁹	320(vs)	284(s)	248(s)
[(C ₂ H ₅) ₄ N] ₃ [Ta ₆ Cl ⁱ ₁₂ Cl ^a ₆] ⁵³	327(vs)	285(m)	244(s)
[Ta ₆ Cl ⁱ ₁₂ Cl ^a ₃ (DMSO) ^a ₃] ⁵⁴	330(vs)	262(m)	247(m)
8	314(vs)	289(s)	248(s)
9	316(vs)	285(s)	245(s)
10	315(vs)	281(s)	242(s)
11	313(vs)	284(s)	244(s)

Neben den drei behandelten Banden werden viele schwache Banden im FIR-Spektrum von **8-11** beobachtet. Wie Abb. 3.29 zeigt, sind die Banden im Bereich 500-400 cm⁻¹ vermutlich der Ta-O^a-Valenzschwingung zuzuordnen. Infolge der kleinen Kraft-Konstante von 0,3 mdyn/Å der Ta-Ta-Schwingung sollte die Ta-Ta-Valenzschwingungen im tieferen Bereich beobachtet werden ¹⁰⁹. Wie erwartet liegen einige Banden im Bereich 100-50 cm⁻¹. Die Banden zwischen 200 und 100 cm⁻¹ sind möglicherweise als Clⁱ-Ta-O^a-Deformationsschwingungen zu identifizieren, jedoch lassen sich diese nicht eindeutig zuordnen.

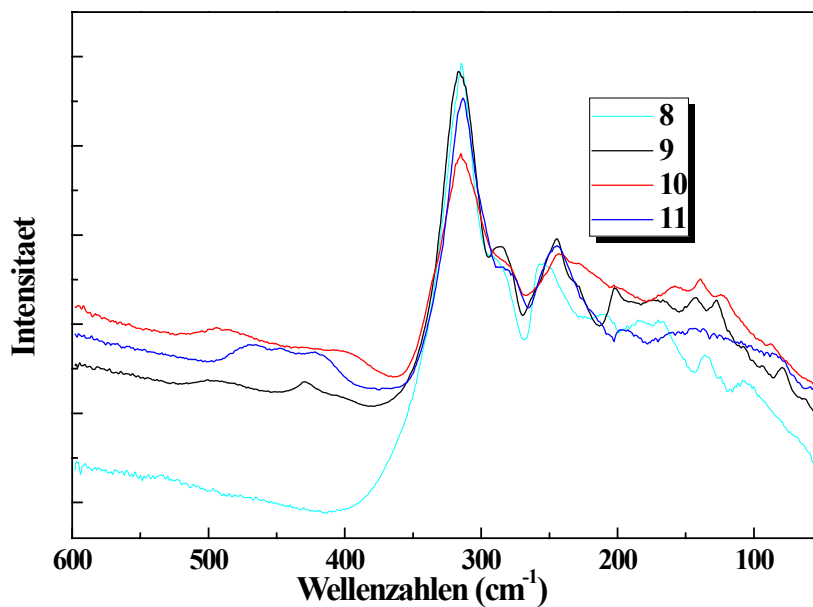


Abbildung 3.29: FIR-Spektren von $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_2]_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (**8**), $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})]_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (**9**), $[\text{Rb}(\text{CH}_3\text{OH})]_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (**10**) und $[\text{Cs}(\text{CH}_3\text{OH})]_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (**11**) im Bereich $600\text{-}50\text{ cm}^{-1}$.

In weiteren Untersuchungen wurden die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **8-11** aufgenommen. Die Verschiebung der Signale der H-Atome der HCOO-Gruppen wird von den Kationen der Umgebung beeinflusst. Beispielsweise sind die chemischen Verschiebungen von HCOORb und HCOONa unterschiedlich (siehe Abbildung 3.30, blaue Spektren, HCOORb und HCOONa, Resonanz bei 8,41 und 8,55 ppm). Jedoch findet man die chemischen Verschiebungen von $[\text{OCHO}]^-$ in den Titelverbindungen **8-11** bei nahezu identischen Werten (siehe Abbildung 3.30, rote Linie, Resonanz bei 8,37 ppm). Dabei ist wieder zu beachten, dass zur Aufnahme der Spektren Lösungen in DMSO- d_6 hergestellt wurden, jedoch ist davon auszugehen, dass die im Festkörper nachgewiesenen Clustereinheiten erhalten bleiben und kein Ligandenaustausch stattfindet. Somit ist die chemische Verschiebung der $[\text{OCHO}]^-$ -Liganden nur von der $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ -Einheit beeinflusst. Die Spektren von $[\text{Rb}(\text{CH}_3\text{OH})]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ und $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_2]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ zeigen Resonanzen mit deutlicher Verschiebung bei 8,32 ppm. Aufgrund der unterschiedlichen elektronenziehenden Fähigkeit der Clusterkerne $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ und $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ sind die chemischen Verschiebungen der Formiato-Liganden in $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}$ - und $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}$ -Ionen nicht gleich (Signale bei 8,37 ppm bzw. 8,32 ppm). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OCHO})_6]$ in D_2O zeigt hingegen einen Bereich verschiedener Signale von 8,58 bis 8,64 ppm⁸⁰, was auf einen Ligandenaustausch

zwischen [OCHO]-Ionen und D₂O hindeutet. Hier kommt es zur Bildung verschiedener Verbindungen mit gemischten Liganden (allgemeine Formel [Re₆S₈(OCHO)_{6-n}(D₂O)_n]⁴⁻ⁿ) und der Bildung von Ameisensäure (HCOOH). Da in den aufgenommenen Spektren der Verbindungen **8-11** keine Signale in diesem Bereich aufgetreten sind, kann man von einer starken Bindung der Formiato-Liganden am Clusterkern [Ta₆Cl₁₂]²⁺ ausgehen. Auch nach mehreren Wochen in Lösung kommt es zu keinem Austausch auf den Expositionen gegen DMSO, was für die Stabilität der Titelverbindungen spricht.

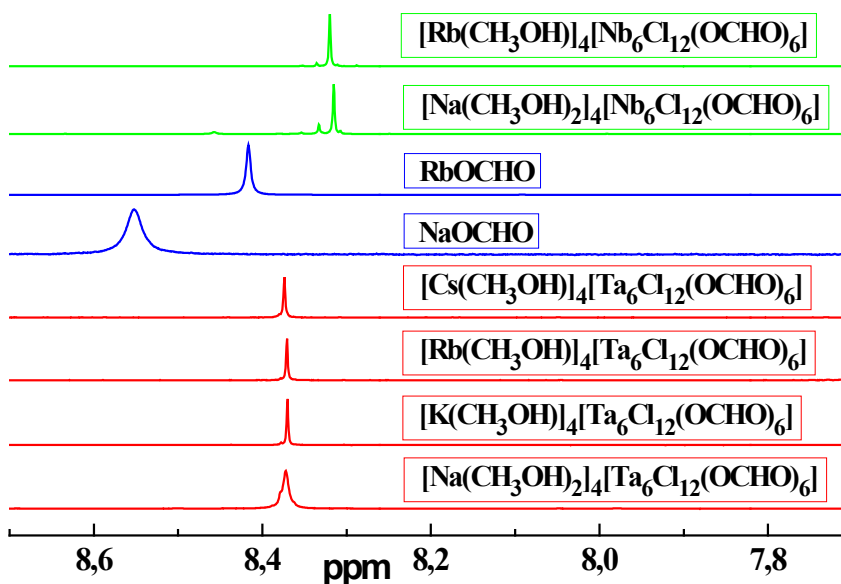


Abbildung 3.30: ¹H-NMR Spektren (300 MHz, DMSO-d₆) im Bereich von 8,6 bis 7,8 ppm der Substanzen [Rb(CH₃OH)₄][Nb₆Cl₁₂(OCHO)₆], [Na(CH₃OH)₂]₄[Nb₆Cl₁₂(OCHO)₆], HCOORb, HCOONa und der Titelverbindungen **8-11**.

Wie oben erwähnt zeigen die Titelverbindungen **8-11** eine gute Stabilität in DMSO. Daher wurden die elektrochemischen Eigenschaften der Verbindungen **8-11** in diesem Lösungsmittel untersucht. Hierzu wurde die Cyclovoltammetrie als geeignete Analytik-Methode herangezogen.

Die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Messungen der Verbindungen **8-11** sind nahezu identisch, deshalb wird die Auswertung und Interpretation beispielhaft für die Verbindung [Rb(CH₃OH)₄][Ta₆Cl₁₂(HCOO)₆] (**10**) diskutiert (siehe auch Abb. 3.31). Es kommt bei einer Erhöhung des Potentials zu zwei Oxidations-Vorgängen. Das Halbstufenpotenzial des ersten Oxidationspeaks beträgt 236,8 mV ($\varphi_p^a = 185,5$ mV, $\varphi_p^k = 288$ mV), welcher den Redoxprozess [Ta₆Cl₁₂(OCHO)₆]⁴⁺/[Ta₆Cl₁₂(OCHO)₆]³⁺ repräsentiert. In diesem Fall

entspricht der Redoxprozess also einem Elektronentransfer. Bei der zweiten Oxidation wird ein weiteres Elektron entfernt, das Halbstufenpotenzial beträgt 680 mV ($\varphi_{p^a} = 627,4$ mV, $\varphi_{p^k} = 732,4$ mV). Diese Oxidation ist dem Redoxpaar $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{3-}/[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{2-}$ zuzuordnen.

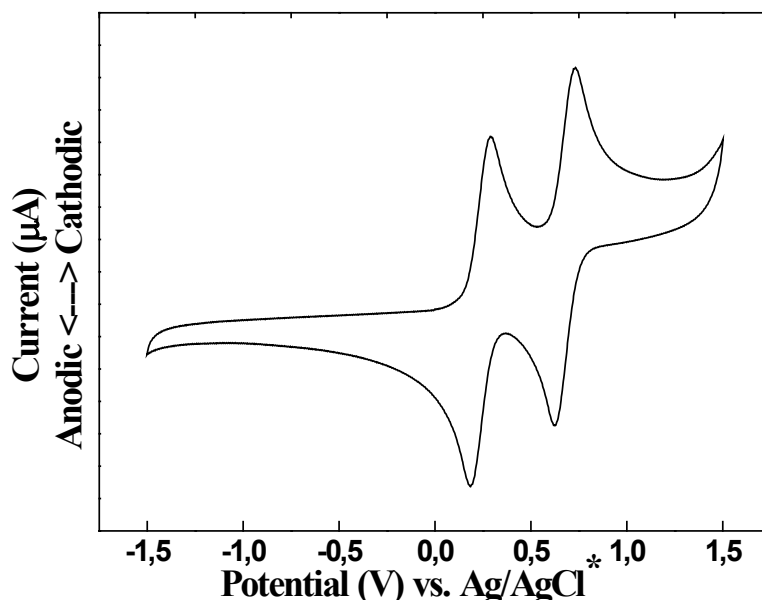


Abbildung 3.31: Cyclovoltammogramm von $[\text{Rb}(\text{CH}_3\text{OH})_4][\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ in 0,1 M Lösung von $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{BF}_4$ in DMSO (Scan-Rate 100 mV/s)

Analoge Cyclovoltammogramme der Verbindungen $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_6]$ ¹²², $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\text{Br}_6]$ ¹²² und $[\text{MeEtIm}]_2[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_6]$ ¹²³ sind in den vergangenen 30 Jahren publiziert worden. Die dazugehörigen Halbstufenpotenziale wurden in Tabelle 3.20 zusammengefasst. Im Vergleich zu anderen Tantal-Cluster-Verbindungen mit $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\text{L}_6]^{n-}$ ($L = \text{Cl}$ ¹²³, Br ¹²² und OSO_2CF_3 ¹²²) (Tabelle 3.20) sind die beiden Oxidationspotenziale der Verbindung **10** kleiner. Allgemein besetzen maximal 16 CBEs Metall–Metall-bindende Zustände der $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]$ -Einheit. Dafür finden sich acht bindende Orbitalkombinationen, die entlang der Oktaeder-Kanten und in das Oktaeder-Zentrum gerichtet sind⁸². Die bindenden Zustände für die $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]$ -Einheit werden mit steigender Energie in der Reihenfolge a_{1g} , t_{1u} , t_{2g} und a_{2u} angegeben. Die Formiato-Liganden, die an die $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]$ -Einheit gebunden sind, erhöhen die Energie des a_{2u} -Orbitals der $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]$ -Einheit. Daraus resultiert, dass die zwei Elektronen aus dem a_{2u} -Orbital der Verbindungen **8-11** leichter zu entfernen sind. Das kann man an den gesunkenen Oxidationspotentialen erkennen. Aus dem gleichen Grund ist das Oxidationspotential von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_6]$ ¹²² kleiner als von

[MeEtIm]₂[Ta₆Cl₁₂Cl^a₆]¹²³ und von [Bu₄N]₃[Ta₆Cl₁₂Br^a₆]¹²². Die Redoxprozesse der Tantal-Cluster mit Formiato-Liganden in DMSO werden nachfolgend zusammengefasst:

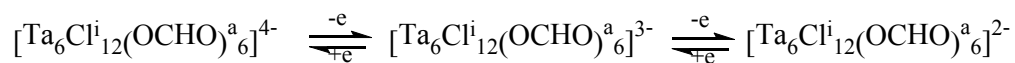


Table 3.20 E_{1/2} (mV) von Tantal-Clustern (vs. Ag/AgCl).

Verbindung	E _{1/2} ([Ta ₆ Cl ₁₂] ^{2+/3+})	E _{1/2} ([Ta ₆ Cl ₁₂] ^{3+/4+})
[Rb(CH ₃ OH)] ₄ [Ta ₆ Cl ₁₂ (OCHO) ₆](10)	237	680
[MeEtIm] ₂ [Ta ₆ Cl ₁₂ Cl ^a ₆] ¹²³	791	1158
[Bu ₄ N] ₃ [Ta ₆ Cl ₁₂ Br ^a ₆] ¹²²	360	1100
[Bu ₄ N] ₂ [Ta ₆ Cl ₁₂ (OSO ₂ CF ₃) ₆] ¹²²	290	890

3.2.3 Die Synthesen und Strukturen von $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{M}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ ($M = \text{Nb}$ (**12**), Ta (**13**))

Die zwei Titelverbindungen **12** und **13** resultieren durch die Reaktion von $[\text{M}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^{78,111} ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) mit HCOOCs in Wasser bei Raumtemperatur. Dabei wird die Expositionen des Clusters durch Austausch der sechs äußeren Liganden mit Formiato-Liganden besetzen. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Titelverbindungen in Wasser sind sie leicht zu kristallisieren.

Die Verbindung $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (**12**) kristallisiert in Form kleiner, schwarzer (beim Zerreiben dunkelgrüner) Einkristalle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.2) mit den Zellkonstanten $a = 9,454(1)$, $b = 9,519(1)$, $c = 11,876(1)$ Å, $\alpha = 109,5(1)$, $\beta = 98,11(1)$, $\gamma = 100,15(1)^\circ$ und $V = 970,9(2)$ Å³. Die Elementarzelle enthält $Z = 1$ Formeleinheit.

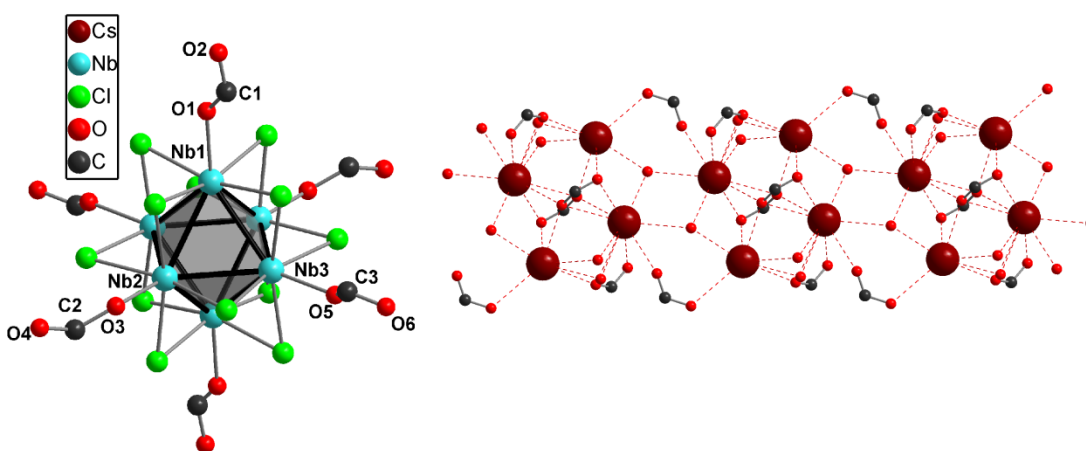


Abbildung 3.32: Links: Struktur des Clusteranions $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}$ -Ions in **12**. Rechts: Verknüpfung der tetranuklearen $[\text{Cs}_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ -Ionen in **12** über Formiato-Liganden.

Die Substitutionsreaktion wird in Kapitel 3.21 beschrieben. Genauso wie die Niob-Cluster-Verbindungen mit terminalen Formiato-Liganden **4-7** enthält die Titelverbindung **12** $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}$ -Ionen mit sechs Formiato-Liganden auf den Expositionen des $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ -Kerns. Die Nb–Nb-Bindungslängen in **12** variieren im Bereich von 2,9074(3) bis 2,9275(4) Å. Vergleicht man die Bindungslängen mit denen in anderen Niob-Cluster-Verbindungen vom $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{n+}$ -Typ ^{49,60,79,124}, liegen die Nb–Cl-Bindungslängen in den Verbindungen **5-7** mit durchschnittlich 2,459 Å. Vergleicht man die einzelnen Nb–O^a-Bindungslängen in **12** miteinander, so ist zu beobachten, dass die Nb₁–O^a-, Nb₂–O^a-, Nb₃–O^a-Abstände mit 2,1595(2), 2,1633(2) und 2,1756(3) Å geringe Unterschiede aufweisen, die jedoch deutlich über der Standardabweichung liegen. Vermutlich beruht diese Verzerrung auf den Packungseffekten. Wie in Kapitel 3.21 beschrieben, werden die

Nb–O^a-Bindungslängen von den Alkalikationen geringfügig beeinflusst. Analoge Unterschiede wurden in den Verbindungen **4-7** beobachtet. Im Vergleich zu Niob-Cluster-Verbindungen mit neutralen O-Donor-Liganden, z.B. $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{EtOH})_6]^{2+}$, $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{MeOH})_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{MeOH})_6]$ und $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ⁵⁹ sind die Nb–O^a-Abstände deutlich kürzer. Diese Verkürzung weist die terminalen Liganden nicht als Ameisensäure sondern anionische Formiate aus. Ebenfalls koordinieren Sauerstoffatome der Formiato-Liganden an die Cäsium-Kationen. In der $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}$ -Einheit in **4-7** koordinieren die terminalen Formiato-Liganden an den Niob-Clusterkern $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ nach dem Muster Nb–[O^a–CH=O]. Im Gegensatz dazu ist ein Drittel der Formiato-Liganden in **12** nach dem Muster Nb–[O^a=CH–O] gebunden. Diese Besonderheit resultiert vermutlich aus der Position der Cäsium-Kationen im Kristallgitter. Aufgrund des Lewis-Sauren Charakters der Cäsium-Kationen wird die Elektronendichte der Formiato-Liganden in Richtung der Cäsium-Kationen verschoben. In der Verbindung $[\text{Cs}(\text{CH}_3\text{OH})]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ findet sich diese Erscheinung nicht (**6**). Die C⋯O^a(-Nb)- und C⋯O-Bindungslängen sind in Tabelle 3.21 angegeben.

Tabelle 3.21: Interatomare Abstände (Å) von Formiaten in Verbindung **12**.

	Abstand		Abstand
(Nb1–)O ^a 1⋯C1	1,20	C1⋯O2	1,23
(Nb2–)O ^a 3⋯C2	1,24	C2⋯O4	1,22
(Nb3–)O ^a 5⋯C3	1,29	C3⋯O6	1,23

In der Kristallstruktur von **12** wird die Koordinationssphäre der Alkali-Kationen durch cokristallisierte Wasser-Moleküle und durch Formiat-Ionen der $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}$ -Einheiten ergänzt (Abbildung 3.32 rechts). Im Vergleich zu $[\text{Cs}_4(\text{CH}_3\text{OH})]_4^{4-}$ -Ionen in **6** wurde der durchschnittliche Cs–O-Abstand in $[\text{Cs}_4(\text{H}_2\text{O})]_4^{4-}$ -Ionen von **12** um ca. 0.05 Å verkürzt. Das Zellvolumen von **12** ist um 72 Å³ kleiner. Der Unterschied resultiert aus cokristallisierten Wasser-Molekülen. Wie Abbildung 3.32 abgebildet, werden die Cäsium-Kationen durch Wasser-Moleküle und Formiat-Ionen miteinander verbunden, wodurch sich eine unendliche Doppelkette bildet. Alle Doppelketten in **12** verlaufen entlang der *a*-Achse. Dazwischen bilden anionische Clustereinheiten ein 3D-Netzwerk.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **12** in d₆-DMSO zeigt die chemische Verschiebung der [OCHO]-Ionen bei 8,32 ppm. Die chemischen Verschiebungen der terminalen Formiato-Liganden

sind identisch, da die von DMSO solvatisierten Kationen keinen Einfluss auf die Exoliganden haben.

Versetzt man analog zur Herstellung von $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (**12**) den Ausgangsstoff $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in Wasser mit einem Überschuss von HCOOCs , kristallisiert die Tantal-Clusterverbindung $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (**13**) in Form kleiner, schwarzer (beim Zerreiben dunkelblauer) Einkristalle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.2) mit den Zellkonstanten $a = 9,472(2)$, $b = 9,589(2)$, $c = 11,898(3)$ Å, $\alpha = 109,58(1)$, $\beta = 98,30(1)$, $\gamma = 100,02(1)^\circ$ und $V = 978,4(4)$ Å³. Es liegen $Z = 1$ Formeleinheit in der Zelle vor.

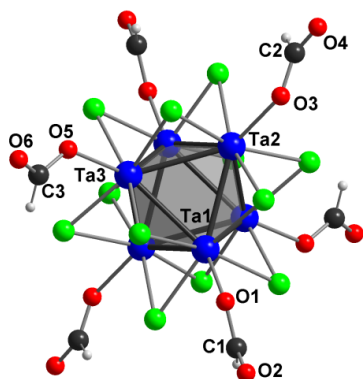


Tabelle 3.22: Ausgewählte interatomare Abstände in **13**.

Atome	Bereich (Å)	durchschnittlich(Å)
Ta–Ta	2,872(1)-2,891(1)	2,883
Ta–Cl ⁱ	2,455(1)-2,476(1)	2,468
Ta–O ^a	2,144(1)-2,188(1)	2,172
(Ta–)O ^a ⋯C	1,231(1)-1,283(1)	1,252
C⋯O	1,198(1)-1,279(1)	1,238

Abbildung 3.33: Struktur der Clustereinheit

$[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}$ in **13**.

In Abbildung 3.33 kann man erkennen, dass das zentrosymmetrische Clusteranion $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}$ aus einem annähernd oktaedrischen Tantal-Clusterkern $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ und terminalen Formiato-Liganden besteht. Die Ta–Ta-Bindungslängen variieren im Bereich von 2,872 bis 2,891 Å. Der durchschnittliche Abstand beträgt 2,883 Å. Die Ta–Ta-Bindungslänge der Titelverbindung **13** entspricht damit den anderen Tantal-Cluster-Verbindungen mit 16 CBEs wie z.B. $\text{In}_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]$ ³⁵ ($d_{\text{Ta-Ta}} = 2,889$ Å) und $\text{CsEr}[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]$ ⁸⁸ ($d_{\text{Ta-Ta}} = 2,874$ Å) und $\text{Cs}_2\text{Pb}[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]$ ⁸⁹ ($d_{\text{Ta-Ta}} = 2,888$ Å). Die Ta–Clⁱ-Bindungslänge liegt mit 2,455-2,476 Å in einem Bereich wie man ihn annähernd auch in anderen Tantal-Cluster-Verbindungen findet (Tabelle 3.12). Die Zahl der CBEs im Tantal-Cluster spielt für die Länge der Ta–Clⁱ-Bindung keine Rolle. Beim Vergleich der Ta–O^a-Bindungslängen in der Titelverbindung **13** stellt man fest, dass der Ta2–O^a3- und Ta3–O^a5-Abstand mit 2,188 Å deutlich länger ist, als der Ta1–O^a1-Abstand von 2,144 Å. Vermutlich beruht der Unterschied auf der Elektronendichte der O^a, die von der Lage der C–O-Bindung mit Doppelbindungscharakter im Formiato-Ligand abhängig ist. Liegt die C–O-Bindung mit

Doppelbindungscharakter in Richtung der (Ta–)O^a…C-Bindung vor, so ist letztere verlängert. Die andere C…O-Bindung ist entsprechend verkürzt.

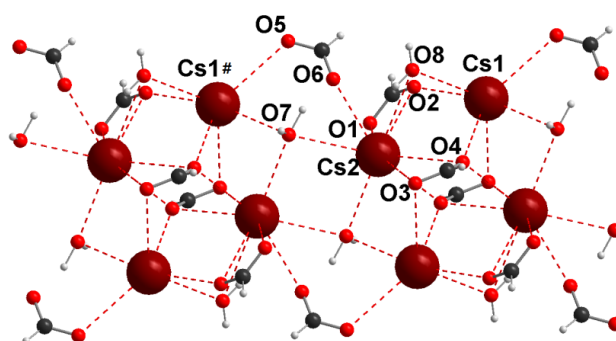


Abbildung 3.34: Ausschnitt aus einer $[\text{Cs}_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ -Kette mit anionische Formiaten.

Neben den Tantal-Clusterkationen $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}$ wird das in Abbildung 3.34 dargestellte zentrosymmetrische $[\text{Cs}_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ -Kation in der Verbindung **13** gefunden. Jeweils zwei Cäsium-Kationen sind über die Sauerstoffatome von μ_2 -verbrückenden Wasserliganden miteinander verknüpft z.B. O8 zwischen Cs1 und Cs2 oder O7 zwischen Cs2 und Cs1#. Die Sauerstoffatome der Formiat-Ionen (O1, O2, O3, O4, O5 und O6) befinden sich als μ_1 , μ_2 oder μ_3 -Liganden zwischen den Cäsium-Kationen. Die Cs–O-Abstände befinden sich im Bereich von 2,96 bis 3,53 Å und liegen damit zwischen der Summe der Kovalenzradien und Van-der-Waal-Radien von Cs–O-Bindungen. Mit den aus Wasser- und Formiato-Liganden kommenden Sauerstoffatomen bilden die Cäsium-Kationen eine unendliche *zick-zack*-förmige Doppelkette. Der Aufbau dieser Doppelketten ist ähnlich der in Kapitel 3.22 beschriebenen $[\text{Cs}(\text{CH}_3\text{OH})_4]^{4+}$ -Kette, in der die Cäsium-Kationen nur in einer Ebene entlang der *a*-Richtung vorliegen. Sie unterscheidet sich jedoch von anderen Beispielen, die ebenfalls $[\text{CsX}]^+_n$ -Ketten ($X = \text{O-Donor-Ligand}$) enthalten, z.B. $\text{Cs}[(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^{125}$. Darin existiert nur eine einzelne *zick-zack*-förmige Kette (Cs–Cs alternierend 4,225 und 4,875 Å; Cs…Cs…Cs 135,7°)¹²⁵. Im Gegensatz dazu liegt in **13** eine Doppelkette vor, bestehend aus zwei einzelnen Ketten, die durch Formiat-Ionen miteinander verbunden sind. Die kürzeste Cs1–Cs2-Bindungslänge in **13** beträgt nur 4,268 (1) Å, sie ist damit kürzer als die in Cäsium-Benzol-1,2-Di(sulfonyl)amide ($d_{\text{Cs–Cs}} = 4,288$ Å)¹²⁶. Außerdem treten schwache Wechselwirkungen zwischen den Cäsiumkationen und den aus dem Tantal-Clusterkern $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ kommenden Chlorid-Ionen auf. Die Cs–Clⁱ-Abstände liegen im Bereich 3,572 von 3,698 Å.

Abbildung 3.35 zeigt ein Packungsbild der Elementarzelle der Verbindung **13**. Wie oben erwähnt (Abbildung 3.34), bilden die Cäsium-Kationen in der Kristallpackung Doppelstränge in *a*-Richtung aus. Diese Cäsiumionenkette ist in eine Umhüllung bestehend aus den aus Wassermolekülen und Formiat-Ionen stammenden Sauerstoffatomen eingebettet. Wie Abb. 3.35 zeigt, sind die anionischen Tantal-Clustereinheiten $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}$ in *a*-Richtung angeordnet. Jede anionische Tantal-Clusterschicht ist von vier translationsgenerierten Cäsium-Ketten umgeben ^{125,126}.

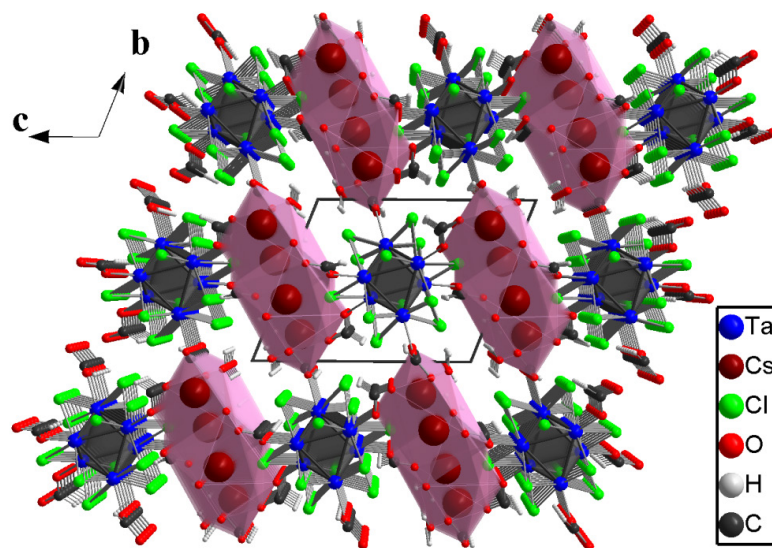


Abbildung 3.35: Packungsbild der Verbindung **13**. Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse.

Es wurden IR-spektroskopische Untersuchungen an den Verbindungen **12** und **13** durchgeführt. Das intensive Band der asymmetrischen $\text{O}\cdots\text{C}\cdots\text{O}$ -Streckschwingung liegt bei 1589 cm^{-1} in **12** und bei 1592 cm^{-1} in **13**. Im Vergleich zu $[\text{Cs}(\text{CH}_3\text{OH})]_4[\text{M}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ ($M = \text{Nb}$ (**7**), Ta (**11**)) sind sie damit wie erwartet nahezu identisch.

3.3 Neue Niob- und Tantalcluster-Halogenide mit terminalen Phenolato-Liganden

Seit langer Zeit sind Metallkomplexe mit Phenolato-Liganden bekannt¹²⁷⁻¹²⁹. Aufgrund der außergewöhnlichen Eigenschaften wurden Komplexverbindungen des Fe, Cu, usw. mit Phenolato-Liganden intensiv untersucht und publiziert. Manche Verbindungen zeigen interessante magnetische oder photochemische Eigenschaften¹³⁰⁻¹³³. In der Regel können Phenolato-Liganden mit 1 oder 2 Übergangsmetallatomen koordinieren. Nur wenige Beispiele von Cluster-Verbindungen mit Phenolato-Liganden existieren. Im Jahr 1993 wurde die erste Kristallstruktur einer hexanuklearen Clusterverbindung mit terminalen Phenolato-Liganden von A. Simon publiziert, $(C_{18}H_{36}N_2O_6Na_2)_2[Mo_6Cl_8(OC_6H_5)_6]$ ¹³⁴. Des Weiteren wurde noch eine ähnliche Clusterverbindung mit sechs terminalen Thiophenolato-Liganden $(PPh_3Me)_2[Mo_6Cl_8(SC_6H_5)_6]$ publiziert¹³⁵.

Im Vergleich zu Molybdänhalogenidcluster-Verbindungen vom $[Mo_6Cl_8]^{n+}$ -Typ weisen Niob- und Tantal-Cluster-Verbindungen vom $[M_6Cl_{12}]^{n+}$ -Typ keine Lumineszenz auf. Dies beruht vermutlich auf der unterschiedlichen Molekül-Orbital-Konfiguration. Wenn Phenolato-Liganden am Niob- oder Tantal-Clusterkern eingesetzt werden, kann man die Veränderungen der Lumineszenz-Eigenschaften beobachten. Um neue Niob- und Tantal-Cluster-Verbindungen mit terminalen Phenolato-Liganden zu synthetisieren, wurden $[M_6Cl_{12}(H_2O)_4Cl_2] \cdot nH_2O$ ($M = Nb, Ta$) als Edukte verwendet, da deren Löslichkeit in Methanol exzellent ist. In diesem Kapitel berichten wir über neue Clusterkomplexe mit terminalen Phenolato-Liganden, die aus gut in Wasser und Methanol löslichen, $[M_6Cl_{12}(H_2O)_4Cl_2] \cdot nH_2O$ ($M = Nb, Ta$), erhalten wurden.

3.3.1 Die Synthesen und Strukturen von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{K}(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})_3]_2[\text{M}_6\text{Cl}_{12}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F})_6]$ ($M = \text{Nb}$ (**14**), Ta (**15**))

Die Titelverbindungen $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{K}(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})_3]_2[\text{M}_6\text{Cl}_{12}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F})_6]$ ($M = \text{Nb}$ (**14**), Ta (**15**)) erhält man durch Zugabe stöchiometrischer Mengen $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Br}$, $\text{K}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F})$ in eine Lösung aus $[\text{M}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Nb}$, Ta) in CH_3OH . Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels werden braun (**14**) und rötlich-braun (**15**) gefärbte Einkristalle erhalten. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen zeigen, dass **14** und **15** zueinander isostrukturell kristallisieren. Die Titelverbindung **14** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.2) mit den Zellkonstanten $a = 12,3048(4)$, $b = 14,4303(5)$, $c = 15,8210(5)$ Å, $\alpha = 70,314(2)$, $\beta = 88,231(2)$, $\gamma = 78,354(2)^\circ$ und $V = 2588,5(1)$ Å³. Es liegt eine Formeleinheit ($Z = 1$) in der Zelle vor. Die Verbindung **15** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.2) mit den Zellkonstanten $a = 12,3164(3)$, $b = 14,5012(3)$, $c = 15,7866(4)$ Å, $\alpha = 70,171(1)$, $\beta = 88,008(1)$, $\gamma = 78,099(1)^\circ$ und $V = 2593,5(1)$ Å³. Die Elementarzelle enthält $Z = 1$ Formeleinheit. Die Zellkonstanten und Volumenzellen der beiden Titelverbindungen sind nahezu identisch, was aufgrund der Lanthanoidenkontraktion ($r_{\text{ion}}(\text{Nb}) \approx r_{\text{ion}}(\text{Ta})$) zu erwarten ist.

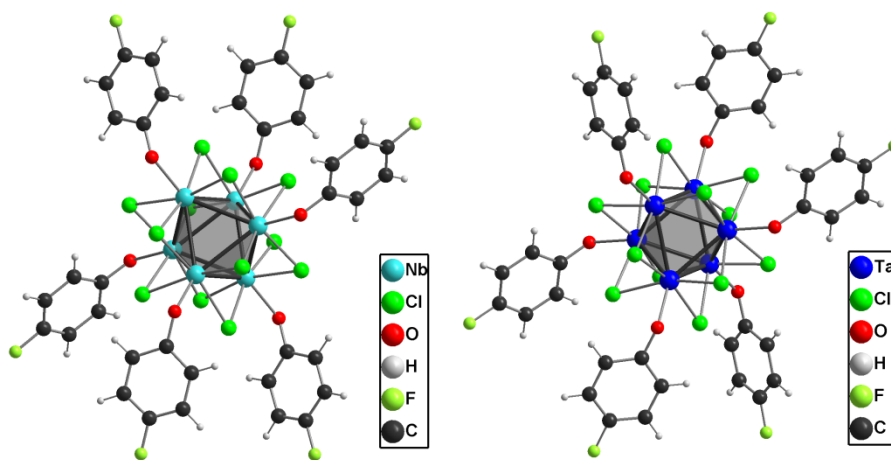


Abbildung 3.36: Strukturen der Clustereinheiten $[\text{M}_6\text{Cl}_{12}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F})_6]^{4-}$ ($M = \text{Nb}$, Ta) in **14** und **15**.

Die Darstellungen von **14** und **15** erfolgen in zwei Stufen. Die Ausgangsstoffe $[\text{M}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Nb}$, Ta) werden in Methanol gelöst. Nach der Zugabe von Kalium-p-fluorphenolat im Überschuss kann man eine Farbänderung der Clusterlösung beobachten. Daher kann man vermuten, dass ein Ligandenaustausch stattfindet. Die Phenolato-Liganden an den Expositionen der Clusterkerne verursachen eine Änderung der

elektronischen Eigenschaften der Cluster-Verbindungen, wie durch die UV-Vis-Spektroskopie nachgewiesen wurde. Ähnliches wurde an der Verbindung $(C_{18}H_{36}N_2O_6Na_2)_2[Mo_6Cl_8(OC_6H_5)_6]$ ¹³⁴ festgestellt. Die leicht zu kristallisierenden Zielverbindungen werden im zweiten Reaktionsschritt durch die Umsetzung von $K_4[M_6Cl_{12}(O-C_6H_4-F)_6]$ ($M = Nb, Ta$) und $[Ph_4P]Br$ in Methanol dargestellt.

Abbildung 3.36 zeigt, dass die Titelverbindungen **14** und **15** die anionischen Clustereinheiten $[M_6Cl_{12}(O-C_6H_4-F)_6]^{4-}$ ($M = Nb, Ta$) enthalten. In den Verbindungen **14** und **15** sind die terminalen p-Fluorphenolato-Liganden über Ihre Sauerstoffatome an die Clusterkerne $[M_6Cl_{12}]^{2+}$ ($M = Nb, Ta$) gebunden. Analog findet man die Liganden in Systemen mit $[Mo_6Cl_8(OC_6H_5)_6]^{4-}$ -Einheit gebunden vor¹³⁴. Jedoch sind **14** und **15** die ersten Niob- und Tantal-Cluster-Verbindungen mit Phenolato-Liganden.

Die Nb–Nb-Bindungslängen in **14** liegen im Bereich von 2,9310(1) bis 2,9629(1) Å. Der Durchschnitt beträgt 2,9482 Å. Im Vergleich zu den Verbindungen **4-7**, die die gleiche Clusterspezies $[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$ enthalten, sind die Nb–Nb-Abstände in **14** geringfügig (um ca. 0,02 Å) länger (Tabelle 3.14). Die Abweichung beruht auf einem Effekt, der von H. Imoto et al. als „terminal ligand effect“ bezeichnet wurde⁵⁷. Die Mittelwerte der Nb–Nb-Bindungslängen in **14** stimmen gut mit anderen Niob-Cluster-Verbindungen mit 16 CBEs überein, z.B. $A_4[Nb_6Cl_{12}(NCS)_6]$ ($A = K, Rb, Cs, NH_4$) ($d_{Nb-Nb} = 2,930$ Å)^{44,45}. Ein Einfluss der terminalen Phenolato-Liganden auf Nb–Cl-Bindungslängen war nicht zu beobachten. Sie betragen durchschnittlich 2,4731 Å und entsprechen damit denen anderer Niob-Cluster-Verbindungen^{34,36,38,44,60,124,136,137}. Im Vergleich zu Niob-Cluster-Verbindungen mit terminalen neutralen O-Donor-Liganden $[Nb_6Cl_{12}L_6]^{n+}$ (für $L = H_2O$, $d_{Nb-O^a} = 2,688$ Å⁴⁰; für $L = CH_3CH_2OH$, $d_{Nb-O^a} = 2,299$ Å¹⁰⁷) sind die Nb–O^a-Bindungslängen sehr kurz (2,1682 Å) und vergleichbar mit Abständen in anderen Niob-Cluster-Verbindungen $[Nb_6Cl_{12}L_6]^{n+}$ ($L = OSO_2CF_3$, $d_{Nb-O^a} = 2,163$ Å³⁶; $L = OCH_3$, $d_{Nb-O^a} = 2,182$ Å³⁰). Dies beweist, dass die terminalen Liganden nicht p-Fluorphenole sondern deprotonierte p-Fluorphenolate sind. Die C–O^a-Bindungslängen zum p-Fluorphenolat-Ring befinden sich im Bereich von 1,3398(1) bis 1,3491(1) Å. Der Durchschnitt beträgt 1,3447 Å. Die C–O^a-Abstände sind kürzer als die C–F-Bindungslängen ($d_{C-F} = 1,3693$ Å).

Tabelle 3.23: Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel in Verbindung **14** und **15**.

Atome	Verbindung 14 ($M = \text{Nb}$)		Verbindung 15 ($M = \text{Ta}$)	
	Bereich (Å)	Durchschnitt (Å)	Bereich (Å)	Durchschnitt (Å)
$M-M$	2,9310(1)-2,9629(1)	2,9482	2,8821(1)-2,9046(1)	2,8950
$M-\text{Cl}^i$	2,4519(1)-2,4958(1)	2,4731	2,4558(1)-2,4989(1)	2,4751
$M-\text{O}^a$	2,1639(1)-2,1756(1)	2,1682	2,1572(1)-2,1709(1)	2,1625
$\text{C}-\text{O}^a$	1,3398(1)-1,3491(1)	1,3447	1,3435(1)-1,3511(1)	1,3466
$\text{C}-\text{F}$	1,3644(1)-1,3777(1)	1,3693	1,3617(1)-1,3718(1)	1,3667
Atome	Bindungswinkel (°)		Bindungswinkel (°)	
$M-M-M$	59,464(2)-60,167(2)		59,671(1)-60,056(1)	
	89,363(2)-90,637(2)		89,507(1)-90,485(1)	
$M-\text{Cl}^i-M$	72,630(2)-73,656(2)		71,022(1)-72,087(1)	
$M-\text{O}^a-\text{C}$	129,369(4)-131,960(4)		130,692(2)-132,149(3)	

Die Tantal-Clusterverbindung **15** enthält einen nahezu regulären Ta_6 -Oktaeder. Die $\text{Ta}-\text{Ta}-\text{Ta}$ -Winkel befinden sich nahezu bei 60° oder 90° . Der mittlere $\text{Ta}-\text{Ta}$ -Abstand beträgt 2,8950 Å. Im Vergleich zu anderen Tantal-Cluster-Verbindungen, die in Tabelle 3.12 zusammengefasst sind, entspricht er gut denen mit 16 CBEs^{56,107}. Obwohl die Cluster-Einheiten unterschiedliche terminale Liganden haben, scheinen die Phenolato-Liganden einen geringen Einfluss auf die $\text{Ta}-\text{Ta}$ -Abstände in **15** zu haben, die nahezu identisch zu denen in **8-11** ($\text{A}_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$) sind. So wie in Verbindung **14** sind auch die p-Fluorphenolate in **15** über Sauerstoffatome an den Tantal-Clusterkern gebunden. Die $\text{Ta}-\text{O}^a$ -Bindungslängen variieren im Bereich von 2,1572 (1) bis 2,1709 (1) Å und stimmen damit gut mit denen anderer Tantal-Cluster-Verbindungen $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\text{L}_6]^{4-}$ (für $L = \text{OSO}_2\text{CF}_3$, $d_{\text{Ta}-\text{O}^a} = 2,16$ Å; für $L = \text{OCH}_3$, $d_{\text{Ta}-\text{O}^a} = 2,18$ Å)^{33,39} überein. Wie zu erwarten, sind sie deutlich kürzer als im Falle von neutralen terminalen O-Donor-Liganden, wie z.B. in Cluster-Verbindungen mit $L = \text{HOCH}_2\text{CH}_3$ ($d_{\text{Ta}-\text{O}^a} = 2,23$ Å). Aufgrund der kurzen $\text{Ta}-\text{O}^a$ -Abstände kann man darauf schließen, dass die terminalen Liganden in **15** nicht p-Fluorphenol- sondern p-Fluorphenolato-Liganden sind. Der durchschnittliche $\text{C}-\text{O}^a$ -Abstand in **15** beträgt 1,3466 Å und ist damit um 0,02 Å kürzer als im reinen p-Fluorphenol ($d_{\text{C}-\text{O}} = 1,365$ Å)

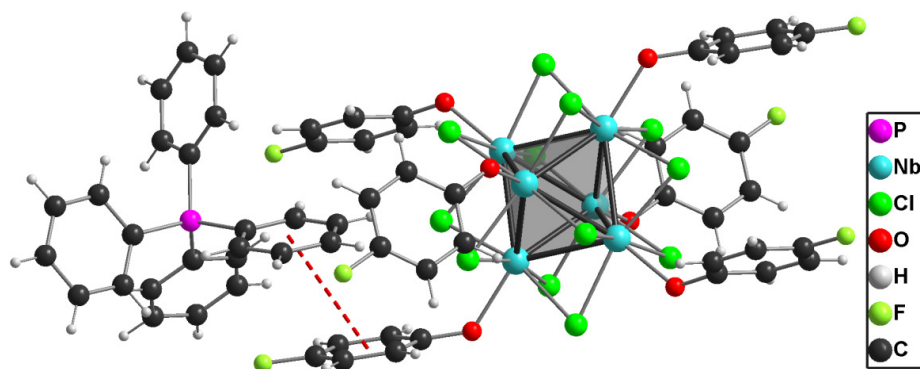


Abbildung 3.37: Schwache π -Wechselwirkungen (rot gestrichelt) zwischen p-Fluorphenolato-Ligand und einem Phenyl-Ring eines Tetraphenylphosphonium-Kations in **14**.

Abbildung 3.37 zeigt π - π -Wechselwirkungen mit kurzen Abständen zwischen den Phenyl-Ringen des Anions und denen des Kations. Der kürzeste interplanare Abstand zwischen den Ringen beträgt 3,596 Å, woraus man auf eine schwache attraktive π - π -Wechselwirkung schließen kann (struktursignifikante π - π -Stapel-Wechselwirkung: interplanare Abstände von $d = 3,4$ - $3,6$ Å^{98,100}). Der Zentrum-zu-Zentrum-Abstand beträgt 3,994 Å und der Verschiebungswinkel ist 28,5°. Ähnliche π - π -Wechselwirkungen wie hier für **14** beschrieben, findet man auch in **15**. Des Weiteren findet man in **14** und **15** senkrecht aufeinander stehende benachbarte Phenylringe. Diese Anordnung wird in der Literatur als „T-shaped“ bezeichnet¹³⁹.

Neben $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ - und $[\text{M}_6\text{Cl}_{12}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{F})_6]^{4-}$ -Ionen ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) enthalten die Titelverbindungen **14** und **15** noch Kalium-Kationen, die von kokristallisierten Methanol- und Wasser-Molekülen koordiniert sind. Zwei Wasser-Moleküle verbrücken als μ_2 -Liganden zwei Kalium-Kationen. Außerdem befinden sich drei Methanol-Moleküle an jedem Kaliumkation. Insgesamt ist jedes Kalium-Kation damit an 5 Sauerstoffatome (2 aus den Wasser-Molekülen und 3 aus den Methanol-Molekülen) gebunden. Eine ähnliche Struktur wurde in $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{2+}$ gefunden¹⁴⁰. Die K–O-Abstände liegen im Bereich von 2,6557(1) bis 3,0764(1) Å und betragen durchschnittlich 2,794 Å. Wie zu erwarten, sind die K–O-Bindungen von verbrückenden Wasser-Molekülen länger als die von terminal bindenden Methanol-Molekülen. Wie Abbildung 3.38 zeigt, koordinieren jeweils drei Chlorido-Liganden, die sich als innere Liganden im $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ -Clusterkern befinden, an je einer Kaliumkation. Die K–Cl-Abstände variieren im Bereich von 3,2443(1) bis 3,3531(1) Å. Der Durchschnitt beträgt 3,305 Å und stimmt damit gut mit dem im $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ ^{12,114} überein ($d_{\text{K-Cl}} = 3,38$ Å).

Die Koordinationssphäre des Kalium-Kations wird also durch je 5 Sauerstoffatome und 3 Chlorido-Liganden gebildet. Damit beträgt die Koordinationszahl jedes Kaliumkations 8. Je zwei Niob-Clusteranionen sind über eine $[K_2(H_2O)_2(CH_3OH)_6]^{2+}$ -Einheit verknüpft. Somit bildet sich eine Linienstruktur entlang $[100]$ (siehe Abb. 3.38).

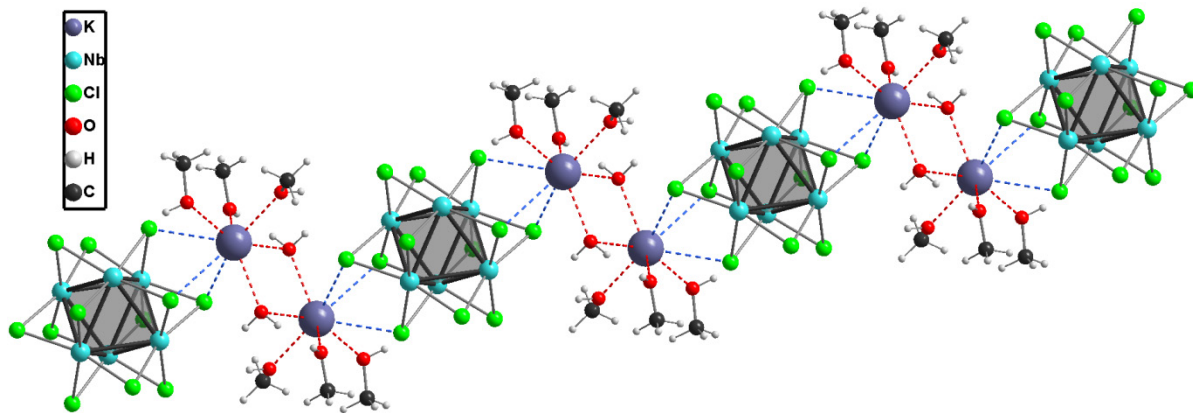


Abbildung 3.38: Verknüpfung von Clusteranionen über $[K_2(H_2O)_2(CH_3OH)_6]^{2+}$ -Einheiten in **14**. Zur besseren Übersichtlichkeit sind *p*-Fluorphenolate sowie Tetraphenylphosphonium-Kationen weggelassen.

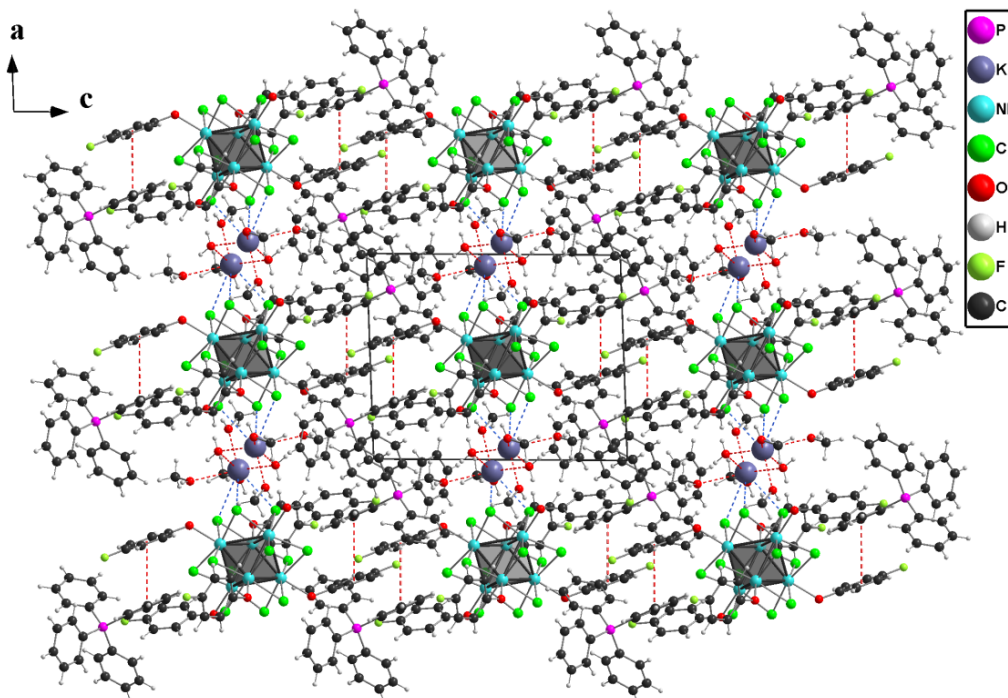


Abbildung 3.39: Packungsbild der Verbindung **14**. Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse.

Der vorliegende terminale p-Fluorphenolato-Ligand in **14** und **15** wurde mittels MIR-Spektroskopie bestätigt. Die MIR-Spektren von **14** und **15** sind nahezu identisch. Die intensiven Banden der C=C-Valenzschwingungen vom p-Fluorphenolat liegen bei 1586, 1508 cm⁻¹ in **14** und bei 1589, 1488 cm⁻¹ in **15**. Der Clusterkern [M₆Cl₁₂]²⁺ (M = Nb (**14**) und Ta (**15**)) beeinflusst die Elektronendichte der p-Fluorphenolato-Liganden, dadurch ergibt sich der geringfügige Unterschied der C=C-Valenzschwingung (1508 cm⁻¹ in **14**, 1488 cm⁻¹ in **15**). Die 2-benachbarten aromatischen C-H-Deformationsschwingungen (*out of plane*) werden bei 832 cm⁻¹ (**14**) und 834 cm⁻¹ (**15**) gefunden. Die C-F-Valenzschwingungen der terminalen p-Fluorphenolato-Liganden in **14** und **15** liegen bei 1194 cm⁻¹. Dies stimmt gut mit denen anderer p-Fluorphenolat-Salze^{138,141} überein. Des Weiteren können die [Ph₄P]⁺-Ionen in den MIR-Spektren nachgewiesen werden. Die sehr scharfen Banden, die man den P-Phenyl-Bindungen zuordnen kann, liegen bei 1436 cm⁻¹. Im Vergleich zu anderen monosubstituierten Phenylringen (z.B. Toluol) sind die 5-benachbarten C-H-Deformationsschwingungen und die Ringdeformationsschwingung der [Ph₄P]⁺-Ionen um 30 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen verschoben und liegen bei 765 und 720 cm⁻¹, was sich auf die stark elektronenziehenden Substituenten zurückführen lässt.

Um die [Ph₄P]⁺-Ionen und p-Fluorphenolato-Liganden weiter zu identifizieren, wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Wegen der kokristallisierten Wasser- und Methanol-Moleküle in Verbindungen **14** und **15** existieren viele Wasserstoffbrücken wie z.B. CH₃O-H...O, O-H...Cl. Dadurch sind die ¹H-chemischen Verschiebungen von kokristallisiertem Wasser und Methanol schwer zuzuordnen. Deshalb wurden nur die ¹H-chemischen Verschiebungen der Phenylringe ausgewertet. Wie man Abbildung 3.40 entnehmen kann, liegen die ¹H-chemischen Verschiebungen der Phenylringe im Bereich von 8,5 bis 5,0 ppm. Aufgrund des stark elektronenziehenden Phosphoratoms liegen die ¹H-chemischen Verschiebungen des [Ph₄P]⁺-Kations in einem anderen Bereich von 7,81 bis 7,18 ppm als bei den p-Fluorphenolato-Liganden. Sie stimmen mit denen anderer Tetraphenyl-phosphonium-Salze gut überein¹⁴². Die im Bereich 6,82-5,52 ppm liegenden Signale gehören zu den terminalen p-Fluorphenolato-Liganden. Integriert man die Signale in den genannten und in Abbildung 3.40 dargestellten Bereich, so ergibt sich ein Verhältnis von 40:24. Dies stimmt mit den Erwartungen, die sich aus der Zusammensetzung ergeben gut überein.

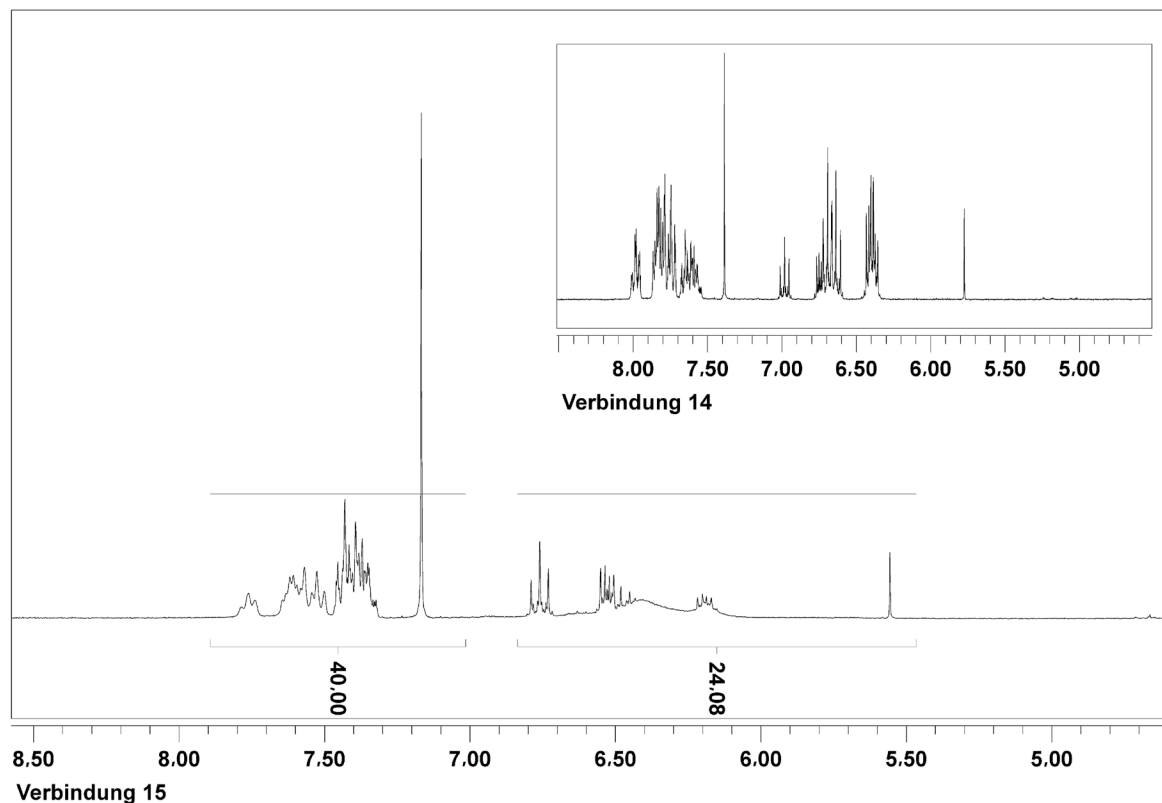


Abbildung 3.40: ¹H-NMR Spektrum (300 MHz, DMSO-d₆) im Bereich von 8,5 bis 5,0 ppm der Titelverbindungen **14** und **15**.

Bei der Substitution der terminalen Liganden des Eduktes durch p-Fluorphenolato-Liganden ändern sich die elektronischen Eigenschaften der Cluster-Verbindungen. Um dies an den Verbindungen **14** und **15** nachzuweisen, wurden sie mittels UV-Vis-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie in CH₃CN untersucht. Die UV-Vis-Spektren der Titelverbindungen und des Kalium-p-fluorphenolats zum Vergleich sind in Abbildung 3.41 dargestellt. Die Verbindung **14** zeigt drei Absorptionsbanden mit Maxima bei 268, 275 und 428 nm. Letztere Bande ist in der Titelverbindung im Vergleich zu [Ph₄P]₄[Nb₆Cl₁₂(NCS)₆]⁹³ (Maxima bei 268, 275 und 421 nm) um 7 nm zu höherer Wellenlänge verschoben, was sich vermutlich auf die starke Wechselwirkung der delokalisierten Elektronensysteme von Cluster und Liganden zurückführen lässt. Eine ähnliche Verschiebung wurde in **15** im Vergleich mit [Ta₆Cl₁₂(H₂O)₄Cl₂]₂·4H₂O¹⁴³ gefunden.

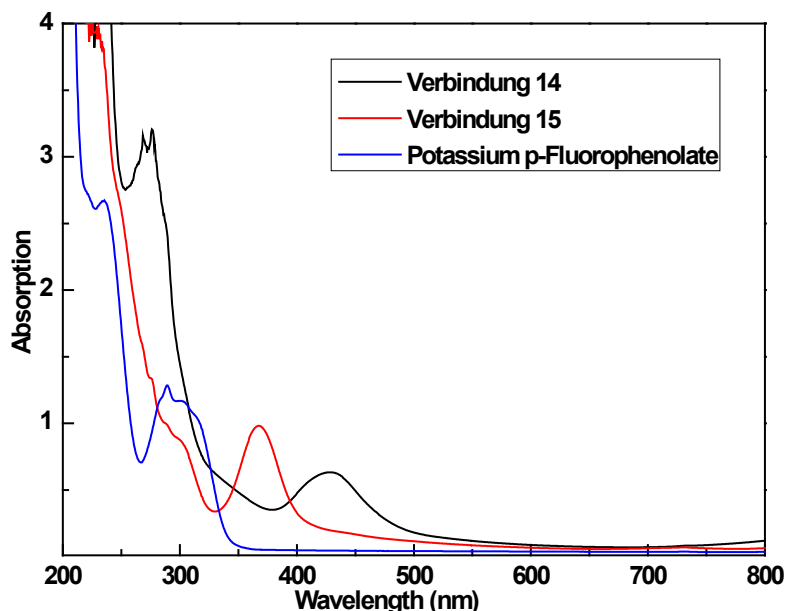
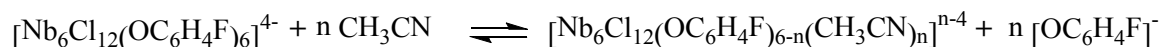


Abbildung 3.41: UV-Vis-Spektren der Verbindung **14** (schwarze Linie), **15** (rote Linie) und des Kalium-p-Fluorphenolats (blaue Linie) in CH_3CN .

Das Cyclovoltammogramm von Verbindung **14** ist in Abb. 3.42 dargestellt. Anders als beim zuvor besprochenen Cyclovoltammogramm der Verbindungen $\text{A}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (Abbildung 3.21), erscheinen in Abb. 3.42 vier Oxidationspeaks. Im Vergleich zur Verbindung $\text{A}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ finden vermehrt irreversible Elektrodenprozesse statt. Der Grund dafür ist vermutlich, dass ein Ligandenaustausch zwischen p-Fluorphenolato-Liganden und Lösungsmittelmolekülen stattfindet. Die Reaktion kann durch folgende Gleichung beschrieben werden.



Auf die Zuordnung der Halbstufenpotentiale von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{F})_6]^{4+}$ soll an dieser Stelle verzichtet werden, da sie durch die Überlagerung durch Ligandenaustauschreaktionen erschwert ist. Das Ergebnis der Cyclovoltammetrie von **15** ist ähnlich wie von **14**. Auch hier wird aufgrund irreversibler Prozesse auf eine detaillierte Auswertung verzichtet. Die elektronischen Eigenschaften der Clustereinheit $[\text{M}_6\text{Cl}_{12}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{F})_6]^{4+}$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) mittels Cyclovoltammetrie zu untersuchen ist damit bisher nicht gelungen. Ein denkbarer Lösungsansatz ist, die CV-Messung in anderen, besser geeigneten Lösungsmitteln, z.B. $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ durchzuführen, welche keinen Ligandenaustausch zulassen.

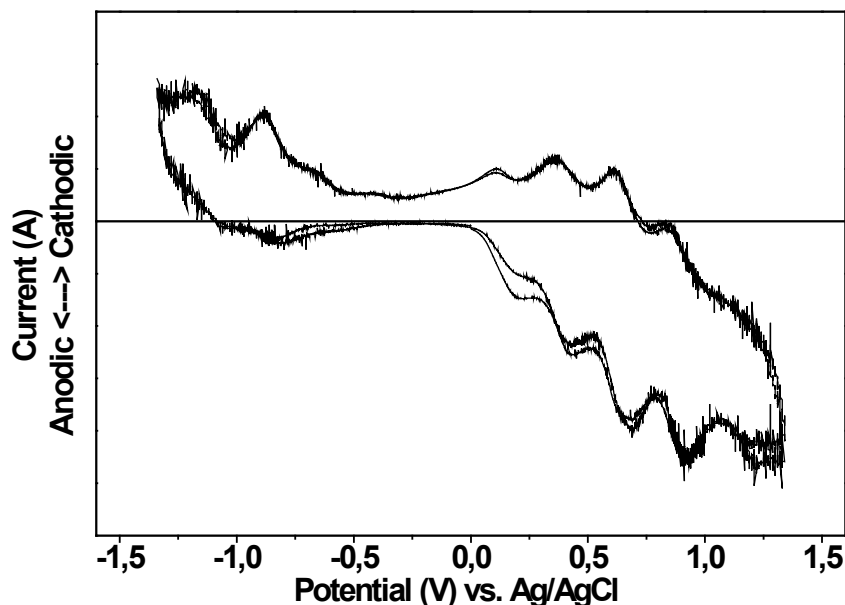


Abbildung 3.42: Cyclovoltammogramm von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{K}(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})_3]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F})_6]$ (**14**) in 0.1 M Lösung von $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{BF}_4$ in CH_3CN (Potenzialvorschubgeschwindigkeit 100 mV/s).

Wie auch $[\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6\text{Na}_2]_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{OC}_6\text{H}_5)_6]$ ¹³⁴ und $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{SC}_6\text{H}_5)_6]$ ¹³⁵ zeigen die Verbindungen **14** und **15** starke Fluoreszenz-Eigenschaften. Die Fluoreszenzspektren der beiden Verbindungen sind in Abbildung 3.43 dargestellt. Zum Vergleich ist das Spektrum von Kalium-p-Fluorphenolat mit abgebildet.

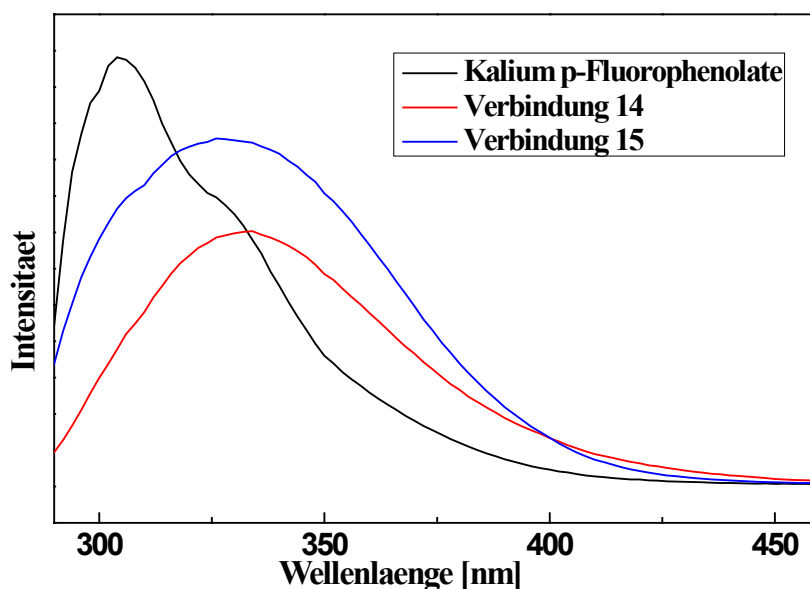


Abbildung 3.43: Fluoreszenzspektren verdünnter Lösungen von Kalium-p-Fluorphenolat, **14** und **15** in CH_3CN bei einer Anregungswellenlänge von 280 nm.

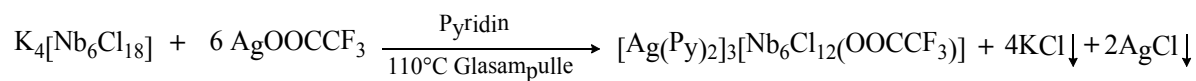
Die Verbindungen **14** und **15** sind die ersten nachweislichen Niob- und Tantal-Clusterverbindungen, die Lumineszenz aufweisen. Wie man in Abb.3.43 erkennt, zeigen **14** und **15** intensive Emissionsbanden im Bereich von 300 bis 400 nm. Aufgrund der $[M_6Cl_{12}]$ -Einheit ($M = Nb, Ta$) ändert sich die Elektronendichte in den Phenyl-Ringen, gegenüber Kalium-p-Fluorphenolat wird die maximale Wellenlänge (λ_{em}) der Verbindungen **14** und **15** von 303 nm auf 326 nm bzw. 334 nm verschoben, da es zu einer Änderung der Stokes-Verschiebung kommt. Der Vergleich der Fluoreszenzausbeuten von **14** und **15** ergibt, dass die Emissionsquantenausbeute (Φ_{em}) von **14** um zwei Drittel geringer ist, als die von Kalium-p-Fluorphenolat. Im Gegensatz dazu ist die Emissionsquantenausbeute von **15** 22.5% höher als die von Kalium-p-Fluorphenolat. Obwohl die Verbindungen **14** und **15** die gleiche Stokes-Verschiebung zeigen, weisen sie eine unterschiedliche Quantenausbeuten auf. Dies kann man mit Hilfe der UV-Vis-Spektren in Abb. 3.41 erklären. Wie M. B. Robin¹⁴⁴ berechnet hat, existiert für $[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$ eine intensive Absorptionsbande bei 283,5 nm die aus $M-M$ -Bindungen resultiert. Im $[Ta_6Cl_{12}]^{2+}$ spaltet sich diese Bande jedoch in eine bei 246 nm und eine bei 270 nm auf. Die Abb. 3.41 zeigt die intensive Absorptionsbande von **14**, die aus der Mitwirkung von $M-M$ -Bindung und Phenyl-Ring resultiert. Dadurch erfolgt eine niedrigere Quantenausbeute (Φ_{em}) von **14**. Die $[Ta_6Cl_{12}]$ -Einheit verstärkt die Lumineszenz-Eigenschaft der p-Fluorphenolato-Liganden. Eine Erklärung, über welchen Mechanismus der Clusterkern $[M_6Cl_{12}]$ ($M = Nb, Ta$) die Fluoreszenz beeinflusst, steht noch aus.

3.4 Neue Niobcluster-Halogenide mit terminalen Trifluoracetato-Liganden

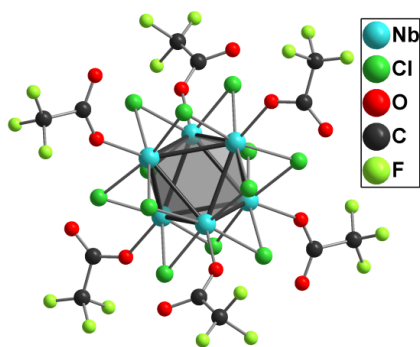
In der Literatur wurden bisher eine Vielzahl an Komplexen von bi-, tri- und tetranuklearen Cluster-Verbindungen mit Acetato-Liganden beschrieben¹⁴⁵⁻¹⁵². Es sind jedoch nur wenige hexanucleare Cluster-Verbindungen mit Carboxylato-Liganden bekannt, wie z.B. $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{OOCF}_3)_6]$ ^{153,154}, $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ ¹⁵⁵, $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{n-C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$)⁸¹, $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{W}_6\text{Cl}_8(\text{COOCH}_3)_6]$ ¹⁵⁶. Solche Cluster-Verbindungen gehören zum Typ $[\text{M}_6(\mu_3\text{-Y})_8(\text{OOCR})_6]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{Re}, \text{W}$; $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{S}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{C}_3\text{F}_7$). Cluster-Verbindungen vom Typ $[\text{M}_6(\mu_2\text{-Y})_{12}(\text{OOCR})_6]$ mit Acetato-Liganden auf den Expositionen wurden bisher wenig erforscht. Als einziges Beispiel wurde die Verbindung $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OOCCH}_3)_6]$ ¹²² von D. F. Shriver publiziert. In diesem Kapitel werden die neuen Niob-Cluster-Verbindungen mit terminalen Acetato-Liganden beschrieben. Es wird erstmalig die Röntgenstruktur von Cluster-Verbindungen des Typs $[\text{M}_6(\mu_2\text{-Y})_{12}(\text{OOCR})_6]$ geklärt. Durch die Umsetzung von $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ und AgOOCF_3 in Pyridin wurden die neuen Verbindungen $[\text{Ag}(\text{Pyridin})_2]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OOCF}_3)_6] \cdot 0.8\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**16**) und $[\text{Ag}(\text{Pyridin})_2]_2[\text{Ag}(\text{Pyridin})(\text{CH}_3\text{CN})][\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OOCF}_3)_6]$ (**17**) synthetisiert und charakterisiert.

3.4.1 Die Synthese und Struktur von $[\text{Ag}(\text{Pyridin})_2]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OOCF}_3)_6] \cdot 0.8\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**16**)

Die Verbindung $[\text{Ag}(\text{Pyridin})_2]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OOCF}_3)_6]$ wurde aus einer Reaktion von $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ und einem Überschuss AgOOCF_3 in Pyridin gemäß der unteren Reaktionsgleichung ermittelt.



Dieses Zwischenprodukt wurde wieder in CH_2Cl_2 gelöst. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhält man die Titelverbindung **16** in einkristalliner Form. Sie kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.2) mit den Zellkonstanten $a = 13.4413(5)$, $b = 16.0174(6)$, $c = 19.8538(7)$ Å, $\alpha = 80.969(2)$, $\beta = 71.180(2)$, $\gamma = 67.218(2)^\circ$ und $V = 3727.7(1)$ Å³. Die Elementarzelle enthält $Z = 2$ Formeleinheiten.

**Tabelle 3.24:** Ausgewählte interatomare Abstände in **16**.

Atome	Bereich (Å)	Durchschnitt(Å)
Nb–Nb	2,9552(1)-2,9754(1)	2,968
Nb–Cl ⁱ	2,4352(1)-2,4584(1)	2,447
Nb–O ^a	2,1567(1)-2,1703(1)	2,166

Abbildung 3.44: Struktur der Clustereinheit

$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OOCCF}_3)_6]^{3-}$ in **16**.

Verbindung **16** enthält eine anionische Clustereinheit $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OOCCF}_3)]^{3-}$ mit 15 CBEs, deren Struktur in Abb. 3.44 dargestellt ist. Sechs Niobatome bilden ein nahezu reguläres Oktaeder mit Nb–Nb–Nb-Winkeln im Bereich von 59,667(2) bis 60,222(2)° bzw. von 89,848(2) bis 90,219(2)°. Die Nb–Nb-Abstände liegen im Bereich von 2,9552(1) bis 2,9754(1) Å. Der Durchschnitt beträgt 2,968 Å. Im Vergleich zu den oben beschriebenen Niobclusterhalogeniden mit terminalen Formiato-Liganden ($[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}$) in den Verbindungen (**4-7**) sind die Nb–Nb-Abstände in **16** deutlich länger. Die Oxidationstufe des Clusterkerns $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{n+}$ hat einen direkten Einfluss auf die Länge der Nb–Nb-Bindungen. Die Expansion der Clustereinheit in **16** lässt sich gut damit erklären, dass die Gesamtladung des Clusters und der sterische Anspruch der äußeren Liganden die maßgeblichen Faktoren für die Größe des Clusters sind. Die Nb–Nb-Abstände in **16** stimmen mit denen anderer Niob-Cluster-Verbindungen mit 15 CBEs gut überein. Für die Nb–Clⁱ-Bindungslänge wurden in **16** Werte im Bereich von 2,4352(1) bis 2,4584(1) Å gemessen. Das stimmt mit Beobachtungen, die in der Literatur angegeben werden, gut überein ^{34,36,38}.

Abb. 3.34 zeigt, dass die äußeren $[\text{OOCCF}_3]$ -Liganden, in Analogie zu den Verbindungen (**4-7**), über Sauerstoffatome an den Niob-Clusterkern $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{3+}$ gebunden. Bei der Titelverbindung **16** wurden Nb–O^a-Bindungslängen im Bereich von 2,1540(1) bis 2,1766(1) Å und mit einem Durchschnittswert von 2,166 Å beobachtet. Sie sind damit im Vergleich zu den Durchschnittswerten der Nb–O^a-Bindungslängen in **4-7** ($2,1803 \text{ Å} \leq d_{\text{Nb-Oa}} \leq 2,1887 \text{ Å}$) leicht verkürzt. Diese Verkürzung ist darauf zurückzuführen, dass die CF₃-Gruppe starke elektronenziehende Eigenschaften aufweist. Sterische Hinderungen sind beim $[\text{M}_6\text{X}_{12}]$ -Typ deutlich ausgeprägter als beim $[\text{M}_6\text{X}_8]$ -Typ. Damit ist es beim $[\text{M}_6\text{X}_{12}]$ -Typ schwieriger, Acetationen oder Essigsäure als äußere Liganden zu koordinieren. Bis jetzt gibt es keine

Publikation, die über Acetato-Liganden oder Essigsäureliganden auf den Expositionen der $[\text{Nb}_6\text{X}_{12}]^{n+}$ -Einheit berichtet. Es ist daher nicht möglich, die Nb–O^a-Bindungslängen in **16** mit entsprechenden Literaturdaten zu vergleichen. Stattdessen sollen die Verbindungen $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Y}_6]^{n-}$ (Y = OMe, MeOH, EtOH, OSO_2CF_3) zum Vergleich herangezogen werden. Tabelle 3.25 ist zu entnehmen, dass die Nb–O^a-Abstände in **16** um ca. 0.1 Å kürzer sind, als die in $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{MeOH})_4\text{Cl}_2]$ ⁶¹ und $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{EtOH})_6][\text{Mo}_6\text{Cl}_{18}]$ ¹⁰⁷. Des Weiteren ist festzustellen, dass sie nahezu identisch mit denen in der Verbindung $[(\text{CryptNa})_2]\text{Na}_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OMe})_6]$ ³⁸ sind. Das deutet darauf hin, dass es sich bei den äußeren Liganden in **16** nicht um Trifluoressigsäure sondern um Trifluoracetat-Anionen handelt.

Tabelle 3.25: Ausgewählte Nb–O^a Abstände in **16** und bekannten Niob-Cluster-Verbindungen.

Verbindung	Clustereinheit	Nb–O ^a -Bindungslänge (Å)
16	$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{3+}$	2,154-2,177
$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{MeOH})_4\text{Cl}_2]$ ⁶¹	$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$	2,235-2,269
$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{EtOH})_6][\text{Mo}_6\text{Cl}_{18}]$ ¹⁰⁷	$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$	2,224-2,239
$[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_6]$ ³⁶	$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{3+}$	2,140-2,170
$[(\text{CryptNa})_2]\text{Na}_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OMe})_6]$ ³⁸	$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$	2,095-2,207

Bezogen auf die Ausgangsverbindung $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ findet während der Reaktion eine Oxidationsstufenänderung des Niob-Clusterkerns von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{4+}$ zu $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{3+}$ statt. Welche Substanz bei dieser Reaktion als Reduktionsmittel fungiert, ist bisher nicht geklärt. Eine mögliche Erklärung ist eine Disproportionierungsreaktion des Niob-Clusters hin, zur $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{3+}$ -Spezies und NbCl_x ($3 \leq x \leq 5$). Die $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{4+}$ - und $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{3+}$ -Spezies weisen eine dunkelgrüne bzw. dunkelrote Färbung auf. Damit kann man die Redoxreaktion durch die Farbänderung der Lösung in der Glasampulle verfolgen. Das erfolgt analog zur Synthese von $\text{K}_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{18}]$ ⁶², bei der eine Redoxreaktion von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{4+}$ zu $[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}]^{2+}$ abläuft.

Des Weiteren liegt in der Titelverbindung ein interessantes Kation vor, das im Folgenden diskutiert werden soll. Wie Abb. 3.45 zeigt, koordinieren zwei Pyridin-Moleküle an das Ag^+ -Ion und es bildet sich somit das linear aufgebaute $[\text{Ag}(\text{Py})_2]^+$ -Komplekkation. Aufgrund seiner interessanten Struktur und Eigenschaften wurde das $[\text{Ag}(\text{Py})_2]^+$ -Kation seit dem letzten Jahrhundert bis heute intensiv erforscht. Als Beispiele sollen hier das $[\text{Ag}(\text{Py})_2]\text{MnO}_4$ bei dem es sich um ein effizientes Oxidationsmittel^{157,158} handelt, und das Polyoxometallate

(POM) $[\text{Ag}(\text{Py}_2)_4][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ genannt werden ¹⁵⁹. Die Titelverbindung **16** fällt dabei als erste Übergangsmetallclusterverbindung mit $[\text{Ag}(\text{Py})_2]^+$ -Kationen auf. In der Kristallstruktur von **16** existieren, wie in Abb. 3.45 dargestellt, insgesamt 4 unterschiedliche Konfigurationen der $[\text{Ag}(\text{Py})_2]^+$ -Kationen. Lediglich die Kationen $[\text{Ag}(3)(\text{Py})_2]^+$ - und $[\text{Ag}(4)(\text{Py})_2]^+$ sind zentrosymmetrisch. Die Winkel $\angle\text{N}(5)\text{Ag}(3)\text{N}(5')$ und $\angle\text{N}(6)\text{Ag}(4)\text{N}(6')$ entsprechen dem idealen Winkel von 180° . Im Gegensatz dazu weisen die Winkel $\angle\text{N}(1)\text{Ag}(1)\text{N}(2)$ und $\angle\text{N}(2)\text{Ag}(2)\text{N}(3)$ mit 174.1° bzw. 176.1° eine kleine Abweichung vom idealen Winkel auf. Die nicht exakt lineare Anordnung des $\angle\text{N-Ag-N}$ -Winkels, lässt sich auf schwache Wechselwirkung zwischen Pyridin-Ring und anionischer Clustereinheit zurückführen, z.B. durch eine Wasserstoffbrückenbindung zurückführen. Die Pyridin-Ringe in den $[\text{Ag}(3)(\text{Py})_2]^+$ - und $[\text{Ag}(4)(\text{Py})_2]^+$ -Kationen sind um die $\text{N}(2)\text{Ag}(1)\text{N}(1)$ - bzw. $\text{N}(3)\text{Ag}(2)\text{N}(4)$ -Achse gegenüber der koplanaren Anordnung verdreht. Der Grund dafür sind wahrscheinlich Packungseffekte im Kristall. Die Ag–N-Bindungslängen wurden in Tabelle 3.26 zusammengefasst.

Tabelle 3.26: Ausgewählte interatomare Abstände in **16**.

Bindung	Abstand (Å)
Ag(1)–N(1)	2,1659(1)
Ag(1)–N(2)	2,1387(1)
Ag(2)–N(3)	2,1204(1)
Ag(2)–N(4)	2,1405(1)
Ag(3)–N(5)	2,1285(1)
Ag(4)–N(6)	2,1222(1)

Die durchschnittliche Ag–N-Bindungslänge beträgt $2,136 \text{ \AA}$ und stimmt damit gut mit Literaturwerten für das $[\text{Ag}(\text{Py})_2]^+$ -Kation überein ($d_{\text{Ag-N}} = 2,131 \text{ \AA}$ in $[\text{Ag}(\text{Py})_2]\text{ClO}_4$ ¹⁶⁰ bzw. $2,129 \text{ \AA}$ in $[\text{Ag}(\text{Py})_2]\text{PF}_6$ ¹⁶⁰). Lediglich ist die Ag(1)–N(1)-Bindung im Vergleich zu anderen Bindungen extrem verlängert. Die bindende Wechselwirkung ist entsprechend schwach und der Pyridin-Ring am $\text{Ag}(1)^+$ daher leicht zu substituieren. Dazu wird die Verbindung **16** in CH_3CN durch die Bildung des $[\text{Ag}(\text{Py})\text{CH}_3\text{CN}]^+$ -Kations in Verbindung **17** überführt. Dieses Detail wird im nächsten Kapitel ausführlicher diskutiert.

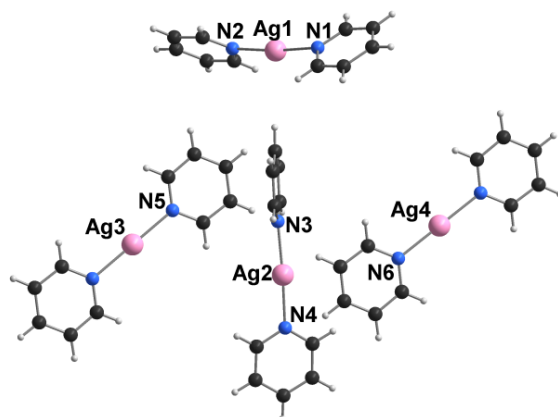


Abbildung 3.45: Struktur der $[\text{Ag}(\text{Py})_2]^+$ -Kationen in **16**.

Bei der Betrachtung der Kristallstruktur von Verbindung **16** wird deutlich, dass π - π -Wechselwirkungen zwischen den $[\text{Ag}(\text{Py})_2]^+$ -Kationen existieren. Mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse wird der intermolekulare C-C-Abstand zwischen 2 benachbarten $[\text{Ag}(\text{Py})_2]^+$ -Kationen mit 4,069 Å bestimmt. Jedoch liegt der kürzeste interplanare Abstand zwischen den Pyridin-Ring-Ebenen bei 3,7 Å. Laut Literatur liegen struktursignifikante π - π -Wechselwirkungen bei interlinearem Abstand im Bereich von 3,4 bis 3,7 Å vor^{98-100,139}. Man kann also davon ausgehen, dass in **16** schwache π - π -Wechselwirkungen auftreten. Darüber hinaus finden sich in **16** auch T-förmige (*edge to face*) Anordnungen zwischen zwei Pyridin-Ringen.

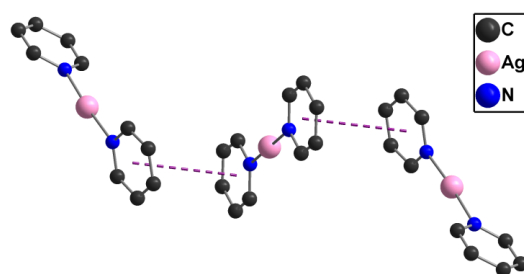


Abbildung 3.46: Schwache π -Wechselwirkungen (violett gestrichelt) zwischen zwei benachbarten $[\text{Ag}(\text{Py})_2]^+$ -Kationen in **16**, H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

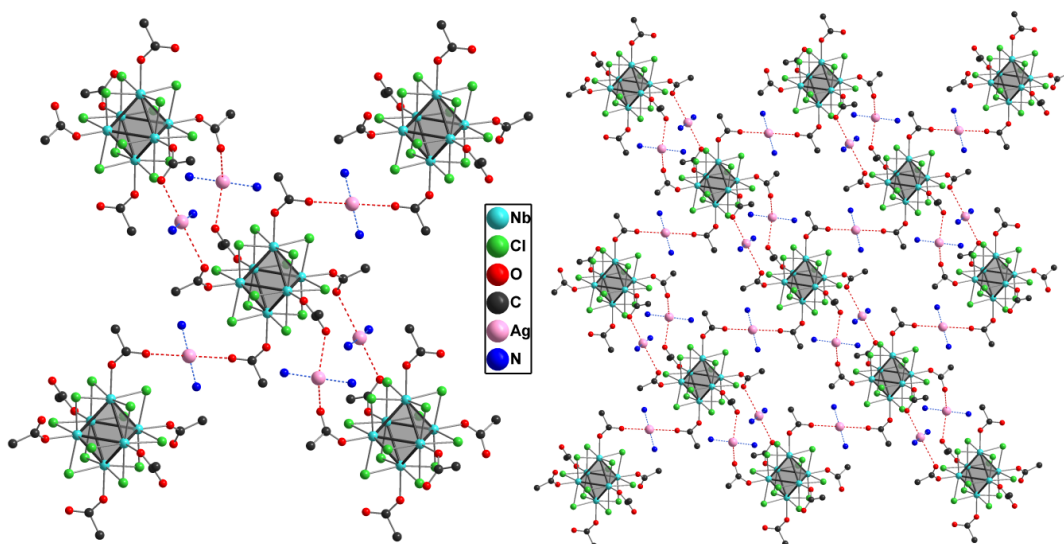


Abbildung 3.47: Verknüpfung der $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OOCCF}_3)_6]^{3-}$ -Ionen über durch zwei Pyridin komplexierte $[\text{Ag}]^+$ -Kationen in Verbindung **16**. Manche H, F, C-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Eine interessante Erscheinung in Verbindung **16**, auf die besonders hingewiesen werden soll, ist das Auftreten von 2D-Ebenen. Die äußeren Trifluoracetato-Liganden am Niob-Clusterkern treten als μ_2 -verbrückende Liganden auf. Ein Sauerstoffatom des Trifluoracetato-Liganden bindet an den Niob-Clusterkern, das andere koordiniert an eines der $[\text{Ag}(\text{Py})_2]^+$ -Kationen. Je zwei Niob-Clusterionen $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OOCCF}_3)_6]^{3-}$ wurden über ein oder zwei $[\text{Ag}(\text{Py})_2]^+$ -Kationen miteinander verbrückt, wie Abb.3.47 (links) zeigt, sodass letztendlich jede Niob-Clustereinheit mittels Ag–O-Wechselwirkungen von vier weiteren Niob-Clusterionen umhüllt wird. Hierdurch bilden sich unendliche 2D-Ebenen (Abb.3.47 rechts). Ein ähnlicher Strukturaufbau wurde lediglich in $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_4(4,4'\text{-Bipy})_2]_2[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2][\text{SbF}_6]_4$ ⁹² gefunden. Dort sind die Clustereinheiten durch 4,4'-Bipyridin und Cadmium-Kationen miteinander verknüpft. Die Ag–O-Abstände in **16** befinden sich im Bereich von 2,807 bis 3,099 Å. Sie sind damit relativ zum Van-der-Waals-Abstand zwischen Ag und O (3.20 Å) deutlich verkürzt^{159,161}. In Abb. 3.48 sind die Silber-Kationen Ag(2), Ag(3) und Ag(4) mit ihrer unmittelbaren Koordinationsumgebung dargestellt. Die Silberionen liegen jeweils mit allen gebundenen Donoratomen in einer Ebene. Grund dafür ist wahrscheinlich die Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßung.

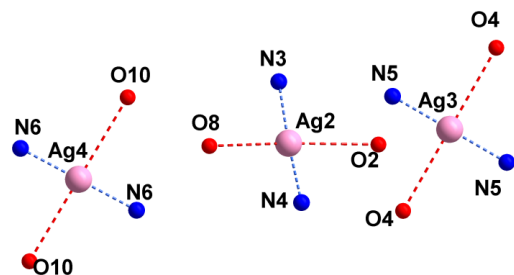


Abbildung 3.48: Koordinationsumgebung der Silber-Kationen in **16** mit je zwei Stickstoffatomen (Pyridin) und je zwei Sauerstoffatomen (Trifluoracetat).

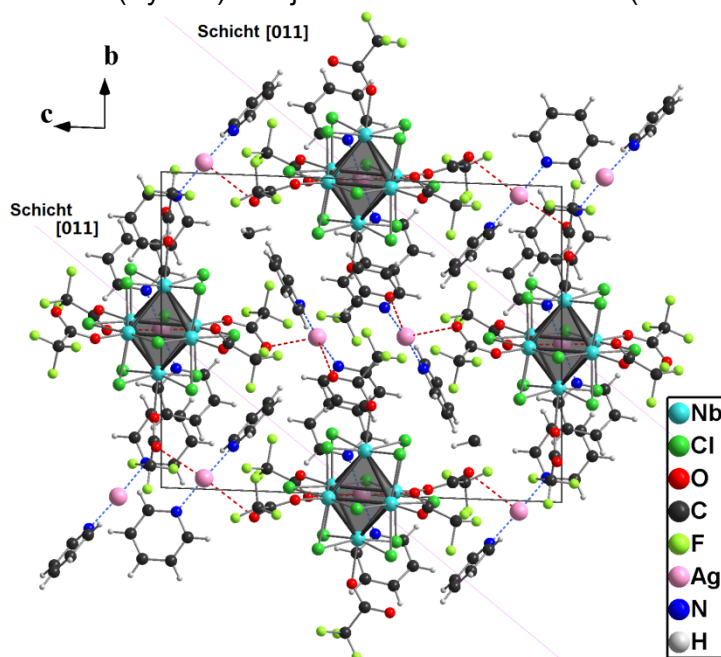


Abbildung 3.49: Packungsbild der Elementarzelle der Verbindung **16**. Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse.

Die Struktur der Verbindung **16** enthält zweidimensional verknüpfte Netzebenen, die aus $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OOCF}_3)_6]^{3-}$ -Ionen, $[\text{Ag}(\text{Py})_2]^+$ -Kationen und kokristallierten CH_2Cl_2 -Molekülen aufgebaut sind. Abbildung 3.49 zeigt das Packungsbild der Elementarzelle der Titelverbindung **16** in Blickrichtung der kristallographischen *a*-Achse. Zwischen den Schichten existieren schwache π - π -Wechselwirkungen zwischen den Pyridinringen und Wasserstoffbrückenbindungen ($d_{\text{Cl}\cdots\text{H}} = 2,17 \text{ \AA}$).

Neben den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse wird die Koordination von Trifluoracetato-Liganden an den Niob-Clusterkern in der Titelverbindung **16** zusätzlich durch IR-spektroskopische Untersuchungen belegt. In Tabelle 3.27 sind die signifikanten Valenzschwingungen der Trifluoracetationen in $\text{Cs}[\text{OOCF}_3]$ ¹⁶², $[\text{TBA}]_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{OOCF}_3)_6]$

¹⁵³ und **16** zusammengefasst. Die intensiven Banden der C=O-Streckschwingung in **16** liegen bei 1668 cm⁻¹ und sind damit im Vergleich zu [TBA]₂[Mo₆Cl₈(OOCCF₃)₆] um lediglich 37 cm⁻¹ zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Die C–O-Streckschwingungen in **16** und [TBA]₂[Mo₆Cl₈(OOCCF₃)₆] sind identisch. Darüber hinaus sind auch die C–F-Streckschwingungen in den drei Verbindungen nahezu gleich. Dadurch wird die einzahnige Bindung der Trifluoracetato-Liganden am Niob-Clusterkern bestätigt. Der Pyridin-Ring wurde hier mittels ¹H-NMR (300 MHz in DMSO-d₆) identifiziert, wobei chemische Verschiebungen im Bereich von 7,4 bis 8,6 ppm gefunden wurden.

Tabelle 3.27: Wellenzahlen der Schwingungsbanden von Trifluoracetat in bekannte Verbindungen (cm⁻¹).

Verbindung	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{C-F}}$
Cs[OOCCF ₃]	1692; 1677	1428	1207; 1128
[TBA] ₂ [Mo ₆ Cl ₈ (OOCCF ₃) ₆]	1705	1403	1181; 1149
16	1668	1403	1176; 1126

Trifluoracetat als äußerer Ligand an Clusterkernen vom [M₆X₈]-Typ wurde in den vergangenen Jahren intensiv erforscht, ein bekanntes Beispiel ist [(nBu₄)N]₂[Mo₆X₈(OOCCF₃)₆] (X = Cl, Br, I) ^{153,163,164}, wobei diese Verbindungen starke Lumineszenz-Eigenschaften aufweisen. Bislang wurde jedoch keine Niob-Clusterverbindung vom [Nb₆X₁₂]-Typ mit terminalen Carboxylato-Liganden publiziert.

Um die Lumineszenz zu untersuchen, wurde die Verbindung **16** ebenfalls mittels der Fluoreszenzmikroskopie analysiert. Das Ergebnis zeigt Abb. 3.50. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Titelverbindung **16** Lumineszenz-Eigenschaften aufweist. Die Probe absorbiert Licht mit einer Wellenlänge von 345 nm und emittiert Licht mit einer Wellenlänge von 458 nm. Zur genaueren Bestimmung wurde die Verbindung **16** in CH₂Cl₂ mittels Fluoreszenzspektroskopie untersucht, die Quantenausbeuten sind mit einem Wert unter 10% relativ klein. Durch die UV/VIS-Spektroskopie wurde die maximale Anregungswellenlänge bei 368 nm nachgewiesen, das Emissionslicht der Fluoreszenz-Spektren befindet sich im Bereich von 470 nm bis 510 nm. Durch Vergleiche mit Literaturangaben ^{165,166} erklärt sich die schwache Lumineszenz der Titelverbindung **16** durch die Anwesenheit der [Ag(Py)₂]⁺-Kationen.

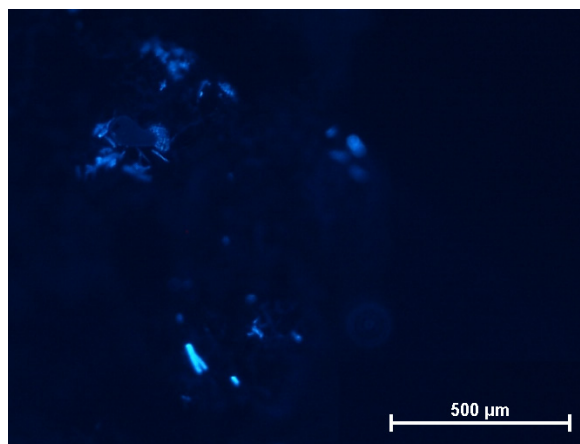


Abb. 3.50: Fluoreszenzmikroskopie der Verbindung **16**, Absorptions- und Emissions-Wellenlänge befinden sich je bei 345 nm und 458 nm.

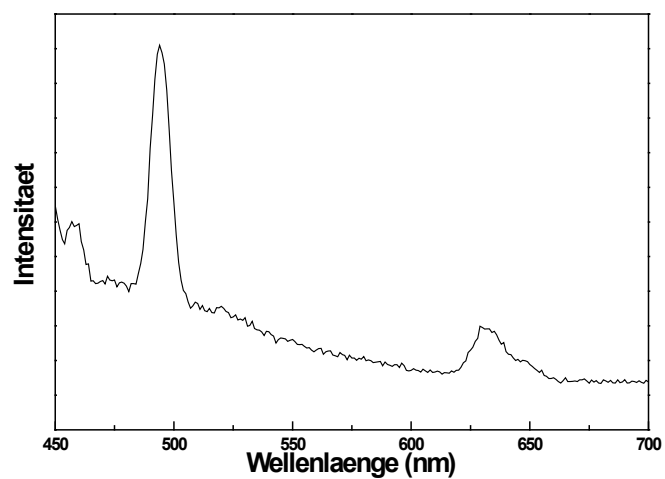


Abbildung 3.51: Fluoreszenzspektrum einer verdünnten Lösung von **16** in CH_2Cl_2 bei einer Anregungswellenlänge von 368 nm.

3.4.2 Die Synthese und Struktur von $[\text{Ag}(\text{Pyridin})_2]_2[\text{Ag}(\text{Pyridin})(\text{CH}_3\text{CN})][\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OOCF}_3)_6]$ (**17**)

$[\text{Ag}(\text{Py})_2]_2[\text{Ag}(\text{Py})(\text{CH}_3\text{CN})][\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OOCF}_3)_6]$ (**17**) wird aus einer Lösung der Verbindung **16** in CH_3CN erhalten, der Ligandenaustausch verläuft zwischen CH_3CN und Pyridin zu $[\text{Ag}(\text{Py})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ anstelle von $[\text{Ag}(\text{Py})_2]^+$. Die Titelverbindung **17** kristallisiert in Form großer schwarzer, beim Zerreiben dunkelblauer Einkristalle, in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.2) mit den Gitterparametern $a = 12,2358(4)$ Å, $b = 12,7768(4)$ Å, $c = 23,9305(8)$ Å, $\alpha = 92,344(2)^\circ$, $\beta = 102,779(2)^\circ$, $\gamma = 110,702(2)^\circ$ und $V = 3383.7(2)$ Å³. Pro Elementarzelle liegen $Z = 2$ Formeleinheiten vor.

Analog zur Verbindung **16** befinden sich Trifluoracetato-Liganden auf den sechs Exopositionen des oktaedrischen Niobatomgerüsts in der Titelverbindung **17**. Neben den $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OOCF}_3)_6]^{3-}$ -Ionen enthält die Verbindung **17** $[\text{Ag}(\text{Py})_2]^+$ -Kationen und $[\text{Ag}(\text{Py})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ -Kationen. Die Nb–Nb-Bindungslängen in der Verbindung **17** liegen zwischen $2,9470(1)$ Å und $2,9654(1)$ Å mit einem durchschnittlichen Abstand von $2,958$ Å. Er ist geringfügig kürzer als die entsprechenden Abstände in der Verbindung **16** ($d_{\text{Nb-Nb}} = 2,968$ Å). In den Verbindungen **16** und **17** sind jeweils 15 CBEs vorhanden, darüber hinaus befinden sich die gleichen äußeren Liganden am Niobatomgerüst, deshalb lässt sich die geringfügige Abweichung der Gitterparameter lediglich auf einen Packungseffekt zurückführen. Im Vergleich zu anderen Niob-Cluster-Verbindungen mit 15 CBEs liegen die Nb–Nb-Abstände im erwarteten Bereich von $2,95$ bis $2,97$ Å. Die Nb–Cl-Abstände in Verbindung **17** variieren von $2,4260(1)$ Å bis $2,4554(1)$ Å, welche nahezu identisch mit denen der Verbindung **16** sind. Auch die Nb–O^a-Abstände befinden sich im Bereich von $2,1408(1)$ Å bis $2,1672(1)$ Å mit einem durchschnittlichen Wert von $2,156$ Å. Die Parallelen zu den Verbindungen $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Y}_6]^{n-}$ ($\text{Y} = \text{OMe}, \text{MeOH}, \text{EtOH}, \text{OSO}_2\text{CF}_3$) werden in der Tabelle 3.25 zusammengefasst. Wie schon im letzten Kapitel diskutiert wurde, ermöglichen dies die kürzeren Nb–O^a-Abstände der deprotonierten Trifluoracetato-Liganden an den äußeren Positionen des Niobatomgerüsts.

Neben den $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OOCF}_3)_6]^{3-}$ -Ionen enthält die Verbindung **17** $[\text{Ag}(\text{Py})_2]^+$ -Kationen und $[\text{Ag}(\text{Py})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ -Kationen. Wie im letzten Kapitel erwähnt, zeigen die Ag–N-Abstände in den $[\text{Ag}(\text{Py})_2]^+$ -Kationen der Verbindung **16** einen deutlichen Unterschied, sie liegen bei $2,166$ Å und sind damit deutlich länger als die weiteren Ag–N-Abstände in der Tabelle 3.26, deshalb ist dieses Pyridin leichter zu abstrahieren. Die Struktur von **17** wird in Abb.3.52 gezeigt.

Pro Cluster-Ion wurden zwei $[\text{Ag}(\text{Py})_2]^+$ -Kationen und ein $[\text{Ag}(\text{Py})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ -Kation in der Verbindung **17** gefunden. Das mit Pyridin und Acetonitril koordinierte Silber-Kation ist auf zwei Positionen fehlgeordnet. Der Grund hierfür liegt in der Koordinationskraft zwischen Silber-Kation und Acetonitril, welche sehr schwach ist. Die Verfeinerung des entsprechenden Splitmodells liefert Ag–NCCH₃-Abstände von 1,9333(1) Å und 2,2620(1) Å. Die Ag–N-Abstände in anderen $[\text{Ag}(\text{Py})_2]^+$ -Kationen befinden sich im Bereich von 2,1189(1) Å bis 2,1272(1) Å, die denen in Verbindung **16** ähneln.

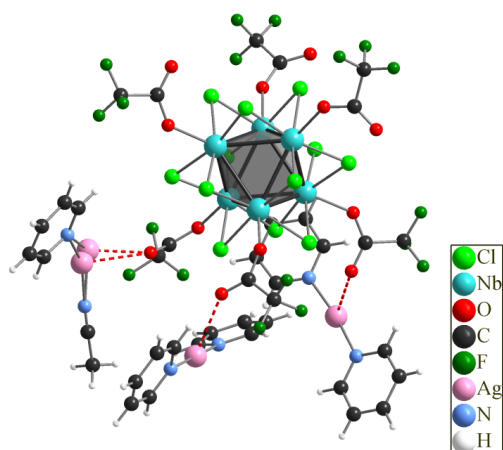


Abbildung 3.52: Struktur des $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OOCCF}_3)_6]^{3-}$ -Ions sowie zweier durch Pyridin komplexierter Silber-Kationen und ein durch Pyridin und Acetonitril komplexiertes Silber-Kation in Verbindung **17**.

Die gleichen Ag–O-Bindungen wie in Verbindung **16** wurden auch in Verbindung **17** gefunden. Die Trifluoracetate der Verbindung **17** fungieren als zweizahnige Liganden, sodass einerseits ein Sauerstoffatom direkt mit einem Niob-Clusterkern verknüpft ist und andererseits ein Silber-Kation am zweiten Sauerstoffatom koordiniert ist. Das Trifluoracetat bildet eine Brücke zwischen dem Niobatomgerüst und den Silber-Kationen. Die Ag–O-Abstände liegen im Bereich von 2,4458(1) Å bis 3,1914(1) Å und sind dementsprechend geringfügig kürzer als die Van-der-Waals Radien von Ag und O ($d_{\text{vdw}} = 3,20$ Å)^{159,167}.

In den vergangenen Jahren wurde eine Vielzahl von Metall-Cluster-Verbindungen mit terminalen Cyanido-Liganden, die auf den Expositionen koordinieren, beschrieben. Beispiele dafür sind $\text{Na}[\text{Mn}(\text{salen})]_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ ⁹² und $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]$ ⁴⁹, dabei werden die Cyanidometallate als sogenannte „Building Blocks“ bezeichnet. Analog dazu wurde $\text{Ag}(\text{OOCCF}_3)$ in der Verbindung **17** als sekundäre Baueinheit eingesetzt. Das Ag^+ -Kation verwenden die geschlossene d^{10} -Schale und zeigen unterschiedliche

Koordinationsgeometrien, wie z.B. lineare, trigonal planare und tetraedrische Koordinationsgeometrien. Aufgrund der erhöhten Funktionalität der Ag^+ -Kationen erfolgt die Strukturvielfalt von Silbercarbonylkomplexen bis hin zu ein- zwei- oder dreidimensional vernetzten Polymeren ^{166,168,169}.

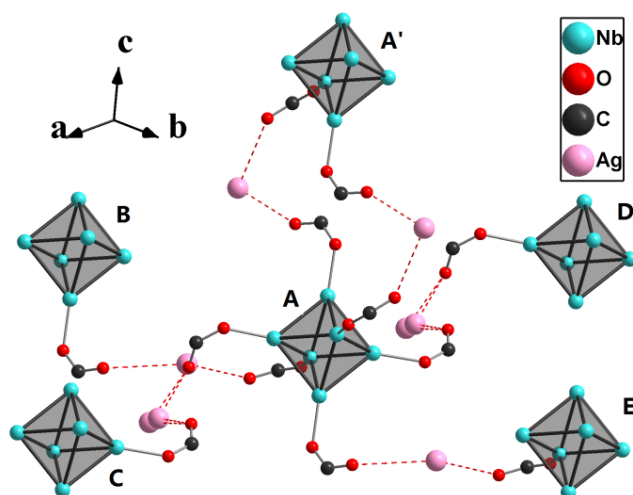


Abbildung 3.53: Verknüpfung der $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OOCCF}_3)_6]^{3-}$ -Ionen über Silber-Kationen in **17**, zur besseren Übersichtlichkeit sind alle Cl-Atome, Trifluoromethyl-, Acetonitril- und Pyridin-Gruppen weggelassen, welche keine verbrückende Wirkung haben.

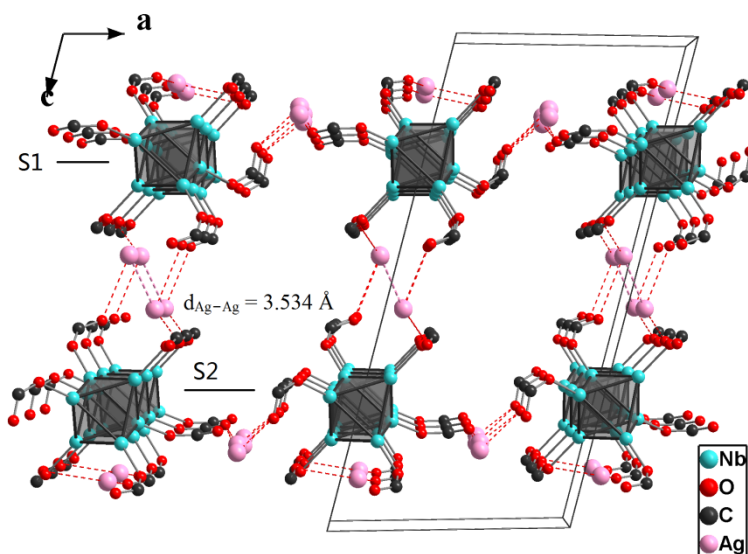


Abbildung 3.54: Packungsbild einer Elementarzelle der Verbindung **17** in Blickrichtung der kristallographischen *b*-Achse, zur besseren Übersichtlichkeit sind alle Cl-Atome, Trifluoromethyl-, Acetonitril- und Pyridin-Gruppe weggelassen, die keine verbrückende Funktion besitzen.

Die Ag^+ - und $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCCF}_3)_6]^{3-}$ -Ionen in der Verbindung **17** sind als sekundäre Baueinheit verknüpft, somit bilden sie zweidimensional vernetzte Polymere. Die Verknüpfung ist in Abbildung 3.53 beschrieben. Um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten wurden einige Cl-Atome, die Trifluoromethyl-, Acetonitril- und Pyridin-Gruppe weggelassen. Auf den sechs Expositionen des Niobatomgerüsts A befinden sich sechs terminale Trifluoracetato-Liganden. Vier dieser Trifluoracetato-Liganden wurden mittels vier $[\text{Ag}(\text{OCO})]$ -Einheiten zu den weiteren Niobatomgerüsten B, C, D und E verknüpft. Ein Beispiel der Verbindungsweise ist $\text{A}-\text{O}\cdots\text{C}\cdots\text{O}-\text{Ag}-\text{O}\cdots\text{C}\cdots\text{O}-\text{B}$. Die Niobatomgerüste A, B, C, D und E liegen in einer Netzebene, die entlang der *ab*-Ebene verläuft. Mit dieser Verbindungsweise erfolgt der Aufbau einer Schicht S1. Die anderen zwei Trifluoracetato-Liganden, die an das Niobatomgerüst A koordinieren, verbrücken auf die gleiche Weise durch zwei $[\text{Ag}(\text{OCO})]$ -Einheiten zum Niobatomgerüst A'. Übrig bleibt die Betrachtung der einzelnen Niobatomgerüste A und A'. Mit der gleichen Verbindungsweise verbrücken B und B', C und C', D und D' sowie E und E'. Die Niobatomgerüste A', B', C', D' und E' bilden die zweite Schicht S2, die auch entlang der *ab*-Ebene verläuft. Die Schichten S1 und S2 können, genauso wie in Abb.3.54 gezeigt, gefunden werden. Die Verknüpfung der Ebenen S1 und S2 liegt innerhalb der *ac*-Ebene. Wie die Abb.3.54 zeigt, verläuft die Stapelung der Schichten S1 und S2 parallel zur *ab*-Ebene entlang der *c*-Achse und wird in Blickrichtung der kristallographischen *b*-Achse betrachtet. Zwischen den Schichten S1 und S2 ist besonders die argentophile Wechselwirkung zu beachten. Typische argentophile Wechselwirkungen treten laut Literatur^{169,170} bei Ag–Ag-Abständen im Bereich von 2,4 Å bis 4,0 Å auf. In diesem Fall beträgt der Ag–Ag-Abstand 3,534 Å, somit handelt es sich um eine schwache argentophile Wechselwirkung. Jedoch spielen diese Wechselwirkungen eine wichtige Rolle zur Ausbildung der zweidimensionalen Netzebenen der Verbindung **17**, welche in dieser Verbindung zur Ausbildung einer Doppelschicht (-S1S2-S1S2-S1S2-) führen. Im Gegensatz dazu werden in der Verbindung **16** nur einzelne Schichten, siehe Abb.3.47, ausgebildet. Der Unterschied dieser beiden Verbindungen erklärt sich durch die argentophile Wechselwirkung innerhalb der Verbindung **17**. Die argentophile Wechselwirkung ist nur ein Grund für die Ausbildung der Doppelschicht. Ein weiterer Grund sind die π - π -Wechselwirkungen in der Verbindung **17**.

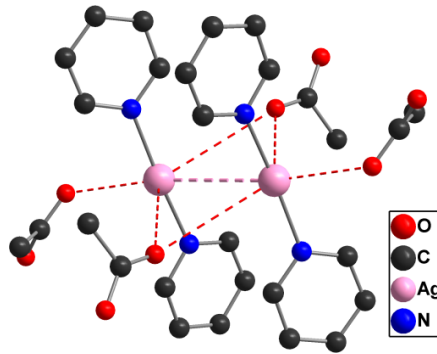


Abbildung 3.55: Verknüpfung der $[\text{Ag}(\text{Py})_2]^+$ -Kationen und Acetato-Liganden in **17**.

In Abb.3.55 wird deutlich, dass zwischen zwei $[\text{Ag}(\text{Py})_2]^+$ -Kationen nicht nur die Ag-Ag-Bindungen existieren, sondern es treten π - π -Wechselwirkungen auf. Der Abstand zwischen zwei parallelen Pyridin-Ringen beträgt 3,51 Å und der kürzeste interplanare Abstand liegt bei 3,12 Å vor. Struktursignifikante π - π -Wechselwirkungen^{98-100,139} treten bei interplanaren Abständen im Bereich von 3,3 bis 3,8 Å auf. Damit ergeben sich starke π - π -Wechselwirkungen wie in Abb.3.55 gezeigt. Aufgrund des Zusammenspiels dieser beiden Wechselwirkungen, π - π - und argentophiler Wechselwirkung, erfolgt der Aufbau dieses Doppelschichtsystems.

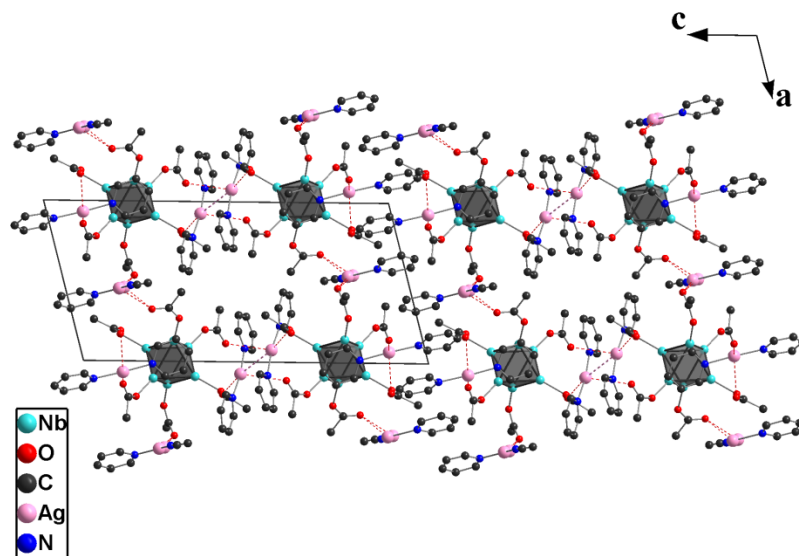


Abbildung 3.56: Packungsbild der Elementarzelle der Verbindung **17** in Blickrichtung der kristallographischen *b*-Achse, zur besseren Übersichtlichkeit sind einige Cl-Atome, Trifluoromethyl- und Acetonitril-Gruppe weggelassen.

In Abbildung 3.56 ist das Packungsbild der Verbindung **17** in Blickrichtung der kristallographischen *b*-Achse dargestellt. Einige der Cl-Atome, Trifluoromethyl- und Acetonitril-Gruppen werden zur besseren Übersicht weggelassen. Parallel zur *ab*-Ebene

stapeln sich die Schichten S1 S2 S1 S2 nacheinander. Die S1- und S2-Schichten bilden eine Doppelschicht, wie oben erwähnt. Innerhalb der Doppelschicht finden sich argentophile- und π - π -Wechselwirkungen. In diesem Packungsbild ist besonders interessant, dass zwischen zwei Doppelschichten viele Pyridin-Ringe entlang der *a*-Achse gefunden werden, welche eine π - π -Wechselwirkung eingehen. Solche Pyridin-Ringe sind parallel nacheinander aufgebaut, dazwischen befinden sich auch π - π -Wechselwirkungen, da die entsprechenden intermolekularen Abstände im Bereich von 3,20 Å bis 3,53 Å liegen und sie als schwache Stapelwechselwirkungen bezeichnet werden können.

3.5 Neue Cluster-Halogenide mit terminalen Hydroxido- und Methanolato-Liganden

3.5.1 Die Synthese und Struktur von $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OH})_6]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (**18**)

Die Titelverbindung $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OH})_6]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (**18**) resultiert aus einer Lösung von $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in Wasser, durch Zugabe von $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Sie kristallisiert in Form großer, schwarzer (beim Zerreiben dunkelroter) Einkristalle in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr.148) mit den Gitterparametern $a = 10,183(1)$ Å, $c = 36,084(2)$ Å und $V = 3240.3(3)$ Å³. Es liegen $Z = 3$ Formeleinheiten in einer Elementarzelle vor. Die Struktur der Verbindung **18** baut sich aus $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Kationen, $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OH})_6]^{2-}$ -Anionen und über Wasserstoffbrücken koordinierte Wasser-Molekülen auf. Die anionische Clustereinheit ist in Abb.3.57 dargestellt, welche ein oktaedrisches Ta_6 -Gerüst aufweist, in der die Werte für

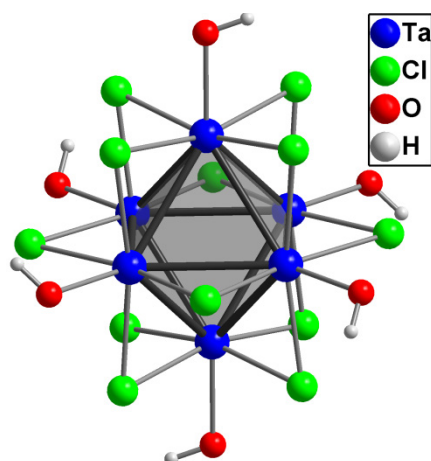


Tabelle 3.28: Ausgewählte interatomare Abstände in **18**.

Atome	Bereich (Å)	Durchschnitt(Å)
Ta–Ta	2,9648(1)-2,9758(1)	2,970
Nb–Cl ⁱ	2,4334(1)-2,4449(1)	2,439
Nb–O ^a	2,0848(1)	2,085

Abbildung 3.57: Struktur der $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OH})_6]^{2-}$ -Anion in **18**.

Ta–Ta–Ta-Bindungswinkel bei nahezu 60° und 90° liegen. Die gefundenen Ta–Ta-Bindungslängen befinden sich im Bereich von 2,9648(1) Å bis 2,9758(1) Å mit einem durchschnittlichen Abstand von 2,970 Å. Im Vergleich zu den Verbindungen, die in Tabelle 3.12 zusammengefasst sind, entsprechen die Ta–Ta-Abstände der Titelverbindung **18** gut denen der 14 CBEs-Tantal-Cluster. Im Vergleich zum Ausgangsstoff $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ werden die Ta–Ta-Abstände der Verbindung **18** deutlich ausgeweitet, da zwei Elektronen an das a_{2u} -Orbital im $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ Cluster abgegeben werden. Damit ergibt sich eine Redoxreaktion, in der $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ zum $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{4+}$ oxidiert wird. Das Oxidationsmittel ist Luftsauerstoff. Die Farbänderung der Tantal-Clusterverbindung ist deutlich beobachtbar und verläuft von dunkel-blau bis hin zu dunkel-rot. Die Ta–Clⁱ-Abstände innerhalb der Verbindung **18** sind fast identisch zu denen im $[\text{N}(\text{Me})_4]_2[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OH})_6]$ ⁴¹. Sie liegen im Bereich zwischen 2,4334(1)-2,4449(1) Å. Aufgrund

der Symmetrie sind die Nb–O^a-Abstände gleich, sie können mit 2,0848(1) Å eingesetzt werden. Im Vergleich zu anderen Tantal-Cluster-Verbindungen mit terminalen O-Donor-Liganden, z.B. [N(Me)₄]₂[Ta₆Cl₁₂(OH)₆]⁴¹ [N(Bu)₄]₂[Ta₆Cl₁₂(OSO₂CF₃)₆]¹²² oder [Na₂(CH₃OH)₉]-[Ta₆Cl₁₂(OCH₃)₆]³⁹, entsprechen die Nb–O^a-Abstände denen der Verbindung **18**, jedoch sind sie kürzer als die der Tantal-Cluster-Verbindungen mit Wasserliganden ($d_{\text{Nb-O}^a} = 2,15$ Å). Die ausgewählten Abstände werden in Tabelle 3.28 zusammengefasst.

Neben der anionischen Clustereinheit befindet sich auch das Ca²⁺-Kation in der Struktur der Verbindung **18**. Abbildung 3.58 zeigt, dass die Ca²⁺-Kationen von sechs Wassermolekülen umhüllt werden. Der Ca1–O4-Abstand beträgt 2,3923(1) Å. Außerdem befinden sich zwei benachbarte Sauerstoffatome in der Nähe von jedem durch Kationen komplexierten Sauerstoffatom. Es ist zu erkennen, dass sich eine Wasserstoffbrücke zwischen zwei Sauerstoffatomen ausgebildet hat. Beispielsweise enthält H₂O(4) zwei Sauerstoffatome, die sich entlang der Richtung von O4O1 und O4O3' befinden, damit bilden sich zwei Wasserstoffbrücken: O4–H4A···O1 und O4–H4B···O3' aus. Die Abstände von O4–H4A···O1 betragen 2,6117(1) Å und von O4–H4B···O3' 2,9330(1) Å und liegen damit im Bereich von typischen Wasserstoffbrücken^{171,172}. In der Nähe von O1 wurden 3 Sauerstoffatome gefunden, zwischen welchen ebenfalls Wasserstoffbrücken existieren. Die O1–H1···O3, O1···H2A–O2 und O1···H4A–O4-Abstände liegen im Bereich von 2,6117(1) Å bis 2,8010(1) Å.

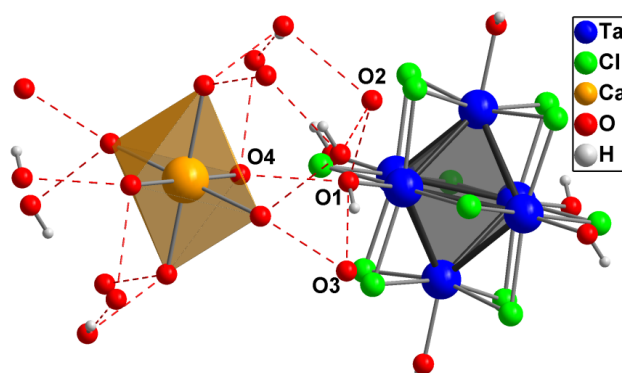


Abbildung 3.58: Struktur von [Ta₆Cl₁₂(OH)₆]²⁻-Anion, [Ca(H₂O)₆]²⁺-Kation und Wassermolekülen in **18**, zur besseren Übersichtlichkeit sind einige H-Atome vom Wasser weggelassen.

In Abbildung 3.59 ist das Packungsbild einer Elementarzelle der Verbindung **18** in Blickrichtung der kristallographischen *a*-Achse beschrieben. Entlang der *ab*-Ebene befindet

sich die $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Kationen-Schicht darauf folgend die anionische Tantal-Clustereinheit $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OH})_6]^{2-}$ in Richtung der c -Achse. Darüber hinaus sind die Tantal-Clustereinheiten über Wasserstoffbrücken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft.

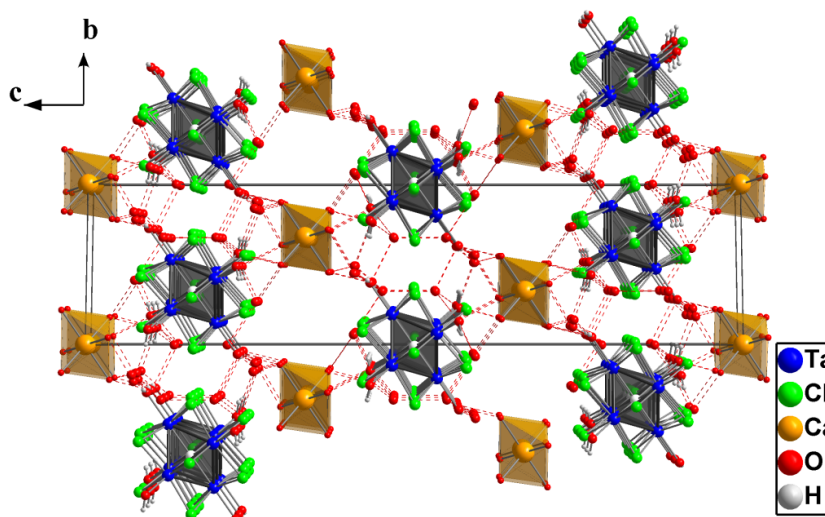


Abbildung 3.59: Packungsbild der Elementarzelle der Verbindung **18** in Blickrichtung der kristallographischen a -Achse, zur besseren Übersichtlichkeit sind einige H-Atome weggelassen.

3.5.2 Die Synthese und Struktur von $[\text{Na}_2(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_6] \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ (**19**)

Die Titelverbindung **19** entsteht durch die Reaktion von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit NaOCH_3 in Methanol bei Raumtemperatur. Die Methanolato-Liganden besetzen die Expositionen des Niob-Clustergerüsts. Durch Zugabe von NaOCH_3 im Überschuss lässt sich die Titelverbindung leicht in Methanol kristallisieren.

Die Verbindung $[\text{Na}_2(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_6] \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ (**19**) kristallisiert in Form kleiner, schwarzer, beim Zerreiben dunkelgrüner Einkristalle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.2) mit den Zellkonstanten $a = 11.5181(5)$ Å, $b = 12.0454(5)$ Å, $c = 12.0940(5)$ Å, $\alpha = 104.008(2)^\circ$, $\beta = 114.989(2)^\circ$, $\gamma = 101.647(2)^\circ$ und $V = 1384.6(1)$ Å³. Die Elementarzelle enthält eine Formeleinheit ($Z = 1$).

In der Literatur sind die Niob-Cluster-Verbindungen mit terminalen Methanolato-Liganden nur teilweise erforscht und wurde einzig $((\text{CryptNa})_2\text{Na}_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_6] \cdot 15\text{CH}_3\text{OH})$ ³⁸ publiziert. Ähnlich wie diese Verbindungen enthält die Verbindung **19** die anionische Niob-Clustereinheit $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_6]^{4-}$. Mittels röntgenographischer Untersuchung wurden die Nb–Nb–Nb-Bindungswinkel ermittelt, die idealerweise 60° , 90° Winkel beinhalten, welche

fast identische zu $[(\text{CryptNa})_2\text{Na}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_6] \cdot 15\text{CH}_3\text{OH}$ sind. In der Titelverbindung **19** sind 16 CBEs vorhanden, im Vergleich zu anderen Niob-Cluster-Verbindungen mit 16 CBEs stimmen die Nb–Nb-Bindungslängen der Verbindung **19** gut überein, siehe Tabelle 3.29. Die Nb–Nb-Bindungslängen liegen hierbei im Bereich von 2,9310(1) Å bis 2,9594(1) Å und der durchschnittliche Abstand beträgt 2,946 Å. Die Nb–Clⁱ-Abstände variieren in einem Bereich von 2,4703(1) Å bis 2,4884(1) Å, was zur Folge hat, dass die Verbindungen **1** sowie **4-7** geringfügig abweichen. Der Grund ergibt sich vermutlich aus dem „Ligand-Effekt“. Im Vergleich zu anderen Niob-Cluster-Verbindungen mit terminalen Methanolato- oder Ethanolato-Liganden, welche in Tabelle 3.29 zusammengefasst sind, liegen die Nb–O^a-Abstände der Verbindung **19** mit 2,1181(1) Å bis 2,1750(1) Å, die merklich kürzer als die in $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{MeOH})_4\text{Cl}_2]$ ⁶¹ und $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{EtOH})_6][\text{Mo}_6\text{Cl}_{18}]$ ¹⁰⁷ sind. Außerdem sind sie in der Titelverbindung ähnlich denen in $[(\text{CryptNa})_2]\text{Na}_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OMe})_6]$ ³⁸. Damit ist festzustellen, dass die Methanolato-Liganden die Expositionen besetzen.

Tabelle 3.29: Ausgewählte Nb–Nb-, Nb–Clⁱ und Nb–O^a-Abstände (Å) der Verbindung **19** und im Vergleich zu bekannten Niob-Cluster-Verbindungen mit 16 CBEs.

Verbindung	$\bar{d}_{\text{Nb-Nb}}$	$\bar{d}_{\text{Nb-Cl}}$	$\bar{d}_{\text{Nb-O}}$
19	2,945	2,479	2,154
$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{MeOH})_4\text{Cl}_2]$ ⁶¹	2,917	2,459	2,251
$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{EtOH})_6][\text{Mo}_6\text{Cl}_{18}]$ ¹⁰⁷	2,904	2,454	2,232
$[(\text{CryptNa})_2]\text{Na}_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OMe})_6]$ ³⁸	2,956	2,482	2,183

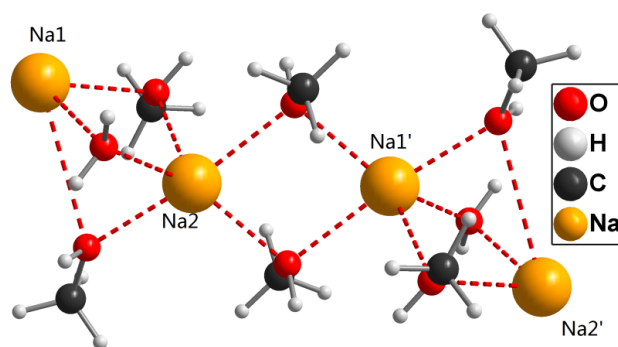


Abbildung 3.60: Verknüpfung der Natriumkationen in **19** über Methanol- und Wasser-Moleküle.

Neben der anionischen Clustereinheit $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_6]^{4-}$ befinden sich auch die durch Wasser und Methanol komplexierten Natriumkationen in der Elementarzelle. Die Verknüpfung wird in Abb. 3.60 beschrieben. Zwei Methanol-Moleküle fungieren als μ_2

Liganden zwischen Na2 und Na1', im Gegensatz dazu befinden sich zwischen Na1 und Na2 ebenfalls zwei Methanol-Moleküle als μ_2 Liganden und ein Wasser-Molekül ebenfalls als μ_2 Ligand. Durch diese Verbindungsweise wird eine Kette aus Natriumkationen, cokrystallisiertem Wasser und Methanol-Molekülen gebildet. Die Na–Na-Abstände liegen im Bereich von 3,305 Å bis 3,597 Å.

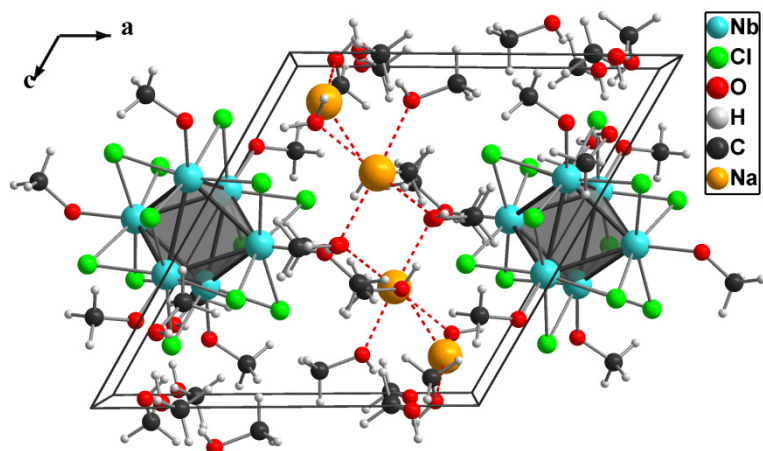


Abbildung 3.61: Packungsbild der Elementarzelle der Verbindung **19** in Blickrichtung der kristallographischen *b*-Achse.

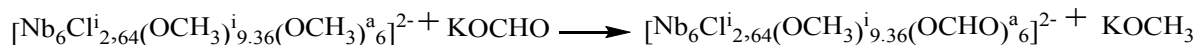
In Abbildung 3.61 ist das Packungsbild der Titelverbindung dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Clustereinheiten separiert vorliegen. Durch die Natriumkationen und cokrystallisierten Lösungsmittel-Moleküle wird eine Trennung durchgeführt. Die terminalen Methanolato-Liganden sowie die cokrystallisierten Methanol-Moleküle werden über schwache Wasserstoffbrücken verbunden. Die auftretenden O···H–O-Winkel liegen im Bereich von 165° bis 173 °, darüber hinaus beinhalten die entsprechenden O···H–O-Abstände einen Bereich von 2,526 Å bis 2,717 Å. Die oben erwähnten Polyketten, die aus Natrium-Ionen, Methanol- und Wasser-Molekülen bestehen, verlaufen zwischen zwei separierten Niob-Clustereinheiten entlang der *ac*-Ebene. Dadurch ergeben sich Schichten aus anionischen Niob-Clustereinheiten und kationischen Polyketten, die parallel zur *bc*-Ebene angeordnet sind und als ABAB Schichten beschrieben werden können.

3.6 Neue Methanolat-Niobcluster mit terminalen Formiato-Liganden

Im oberen Kapitel wurden die neuen Niob- und Tantal-Cluster-Verbindungen mit inneren Halogenido- und äußeren O-Donor-Liganden diskutiert. Die Synthesen, die zum Austausch der äußeren Liganden führen, sind relativ einfach zu realisieren. Jedoch sind bis heute nur wenige Reaktionen mit einer Substitution der inneren Liganden der M_6 -Einheit bekannt. Im Jahr 1968 wurden die ersten Molybdäncluster mit inneren Methanolato-Liganden $\text{Na}_2[\text{Mo}_6(\text{OCH}_3)_8(\text{OCH}_3)_6]$ ¹⁷³ von Nannelli, P. *et al.* veröffentlicht. Danach wurde im Jahr 1984 die Synthese und Einkristallstruktur von $\text{Na}_2[\text{Mo}_6(\text{OCH}_3)_8(\text{OCH}_3)_6] \cdot 10\text{CH}_3\text{OH}$ ¹⁷⁴ von M. H. Chisholm *et al.* beschrieben. Das Beispiel von reduzierten Alkoholaten mit einem Oktaeder aus Niobatomen vom $[\text{M}_6\text{X}_{12}]$ -Typ ist $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{12}(\text{OCH}_3)_6]$ ⁶². Mit einer Zugabe von Alkalimethanolat im Überschuss werden die inneren Halogenido-Liganden vollständig substituiert. Somit werden neue Verbindungsklassen mit $[\text{Nb}_6(\text{OR})_{12}]$ -Einheit hergestellt. Hier wird ein neues Niobclustermethanolat mit terminalen Formiato-Liganden vorgestellt.

3.6.1 Die Synthese und Struktur von $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_2][\text{Nb}_6\text{Cl}_x(\text{OCH}_3)_{12-x}(\text{OCHO})_6]$ ($x = 2,64$) (20)

Die Titelverbindung **20** ist durch Umsetzung des Methanolat-basierten Niob-Clusters $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{18}]$ mit Kaliumformiat bei Raumtemperatur in Methanol zugänglich. Die Herstellung der Ausgangsstoffe $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{18}]$ wurde gemäß der Publikation von Anke Flemming⁶² durchgeführt. Jedoch wurden in diesem Kapitel die inneren Halogenido-Liganden des Startmaterials $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ nicht vollständig substituiert worden. Es ergab sich die Verbindung $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_x(\text{OCH}_3)_{12-x}(\text{OCH}_3)_6]$ ($1,43 \leq x \leq 3,97$), welche schon in der Dissertation⁹³ von A. Flemming diskutiert wurde. In diesem Fall wurde $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_x(\text{OCH}_3)_{12-x}(\text{OCH}_3)_6]$ ($1,43 \leq x \leq 3,97$) als Ausgangsstoff mit Kaliumformiat im Überschuss in Methanol gemischt. Innerhalb weniger Tage wurden die äußeren Methanolato-Liganden durch Formiato-Liganden substituiert. Die Synthese verlief gemäß folgender Reaktionsgleichung:



Die Titelverbindung $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{2,64}(\text{OCH}_3)_{9,36}(\text{OCHO})_6]$ (**20**) kristallisiert in Form kleiner, schwarzer, beim Zerreiben dunkelroter Einkristalle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.2) mit den Zellkonstanten $a = 9.8933(3)$ Å, $b = 9.9057(3)$ Å, $c = 11.2571(4)$ Å, $\alpha =$

$68.525(2)^\circ$, $\beta = 83.360(2)^\circ$, $\gamma = 86.126(2)^\circ$ und $V = 1019.3(1) \text{ \AA}^3$. Es liegt pro Elementarzelle eine Formeleinheit ($Z = 1$) vor.

Wie schon bei $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_x(\text{OCH}_3)_{12-x}(\text{OCH}_3)_6]$ ($0 \leq x \leq 3,97$)^{62,93} handelt es sich auch bei der Titelverbindung **20** um einen Komplex mit 14 CBEs. Die anionische Clustereinheit $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{2,64}(\text{OCH}_3)_{9,36}(\text{OCHO})_6]^{2-}$ der Verbindung **20** ist zweifach negativ geladenen. Es handelt sich bei dem Nb₆-Gerüst um ein nahezu reguläres Oktaeder. Mittels der Verfeinerung ergibt sich eine Cl/OCH₃-Mischbesetzung auf sechs der inneren Ligandenpositionen. Das Verhältnis der Cl/OCH₃-Mischbesetzung wurde durch eine Einkristallstrukturanalyse bestimmt.

Tabelle 3.29: Ausgewählte Nb–Nb-, Nb–Clⁱ und Nb–Oⁱ-Abstände (Å) in **20** und in $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_x(\text{OCH}_3)_{12-x}(\text{OCH}_3)_6]$ ($0 \leq x \leq 3,97$)^{62,93}.

Verbindung	$d / \bar{d}_{\text{Nb-Nb}}$	$d / \bar{d}_{\text{Nb-Cl}^i}$	$d / \bar{d}_{\text{Nb-O}^i}$
20 ($x = 2,64$)	2,863-2,924 / 2,889	2,441-2,536 / 2,489	2,044-2,270 / 2,083
$x = 0$	2,866-2,881 / 2,873	–	2,068-2,094 / 2,081
$x = 3,29$	2,871-2,972 / 2,911	2,409-2,488 / 2,467	2,044-2,088 / 2,070
$x = 3,97$	2,875-2,967 / 2,916	2,408-2,493 / 2,471	2,047-2,090 / 2,070

Die Nb–Nb-Abstände liegen im Bereich von 2,8626(1) Å bis 2,9243(1) Å. Die durchschnittlichen Nb–Nb-Bindungslängen betragen 2,889 Å. Der Vergleich der Abstände, in der Verbindung **20** und $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_x(\text{OCH}_3)_{12-x}(\text{OCH}_3)_6]$ ($0 \leq x \leq 3,97$)^{62,93} wird in Tabelle 3.30 dargestellt. Es ist interessant, dass für die Einheit $[\text{Nb}_6\text{Cl}_x(\text{OCH}_3)_{12-x}]^{4+}$, der Faktor x die Nb–Nb-Bindungslängen im Niobatomgerüst beeinflusst.

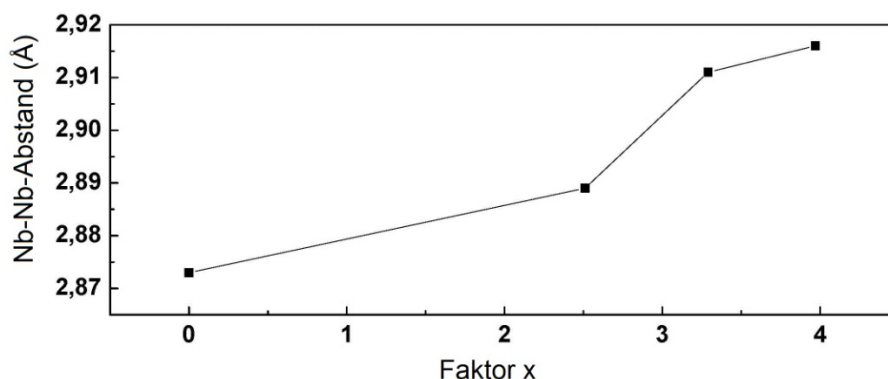


Abbildung 3.62: Die Beziehung zwischen dem Faktor x in $[\text{Nb}_6\text{Cl}_x(\text{OCH}_3)_{12-x}]^{4+}$, sowie den Nb–Nb-Abständen in **20** und $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_x(\text{OCH}_3)_{12-x}(\text{OCH}_3)_6]$ ($0 \leq x \leq 3,97$)^{62,93}.

Wie Abbildung 3.62 zeigt, nehmen die Nb–Nb-Abstände mit der Steigerung des Faktors x in der $[\text{Nb}_6\text{Cl}_x(\text{OCH}_3)_{12-x}]^{4+}$ -Einheit zu. Die Chlorido-Liganden beeinflussen die Nb–Nb-Bindungslänge. Bei höherem Chlorido-Liganden-Anteil expandiert das Niobatomgerüst. Im Vergleich zu Methanolato-Liganden besitzen die Chlorido-Liganden eine stärkere Fähigkeit Elektronen anzuziehen, wenn der Faktor x bei 12 liegt, belaufen sich die Nb–Nb-Abstände auf 3,02 Å ($d_{\text{Nb-Nb}} = 3,018$ Å in $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_6]^{175}$). Die Nb–Cl-Abstände hingegen sind unabhängig vom Faktor x . In der Tabelle 3.29 werden die Nb–Cl-Abstände der Verbindung **20** zusammengefasst, sie befinden sich in einem Bereich von 2,441 Å bis 2,536 Å. Sie entsprechen gut denen anderer Verbindungen. Darüber hinaus variieren die Nb–Oⁱ-Abstände der Verbindung **20** im Bereich von 2,044 Å bis 2,270 Å mit einem Durchschnittswert von 2,083 Å, welcher nahezu identisch mit dem in $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_x(\text{OCH}_3)_{12-x}(\text{OCH}_3)_6]^{4+}$ ($0 \leq x \leq 3,97$) ist. Die Struktur der anionischen Clustereinheit $[\text{Nb}_6\text{Cl}_x(\text{OCH}_3)_{12-x}(\text{OCHO})_6]^{2-}$ ($x = 2,64$) ist in Abb. 3.63 gezeigt.

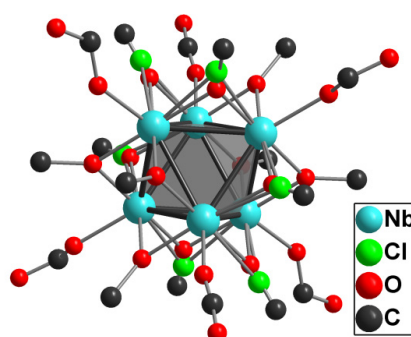


Abbildung 3.63: Struktur der anionischen Clustereinheit $[\text{Nb}_6\text{Cl}_x(\text{OCH}_3)_{12-x}(\text{OCHO})_6]^{2-}$ ($x = 2,64$) in **20**.

Neben den gemischten inneren Cl/OCH₃-Liganden befinden sich auf den sechs Expositionen ausschließlich Formiato-Liganden. Genauso wie in den anderen Niob-Cluster-Verbindungen (Verbindungen **4-7**, **12**) mit terminalen Formiato-Liganden ($[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}$), sind die Formiate über Sauerstoff am Niobatomgerüst koordiniert und fungieren als $\mu 1$ -Ligand. Die Nb–O^a-Abstände in der Verbindung **20** liegen im Bereich von 2,1554 (1) Å bis 2,1676 (1) Å. Im Vergleich zu den Verbindungen **4-7**, die schon in Tabelle 3.14 zusammengefasst sind, stimmen die Nb–O^a-Abstände der Verbindung **20** nicht gut mit denen der Verbindungen **4-7** überein. Der Grund dafür lässt sich auf die clusterbasierten Elektronen zurückführen, da in den Verbindungen **4-7** 16 CBEs vorhanden sind, in der Verbindung **20** handelt es sich hingegen um 14 CBEs. Der durchschnittliche Nb–O^a-

Abstand der Verbindung **20** beträgt 2,162 Å, die Abstände der Verbindungen **4-7** hingegen liegen in einem Bereich von 2,1803 Å bis 2,1887 Å.

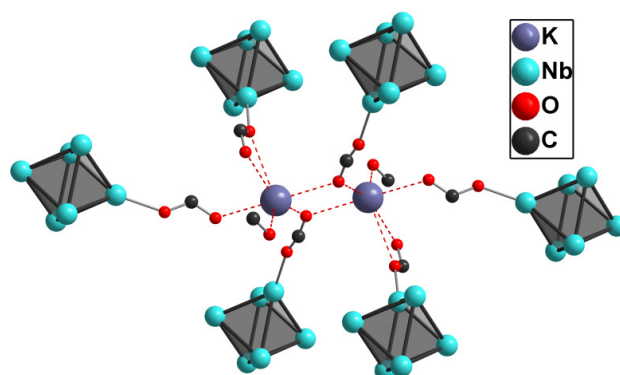


Abbildung 3.64: Koordinationssphäre der Kaliumkationen in **20**. Die inneren Liganden des Niob-Clusters und Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

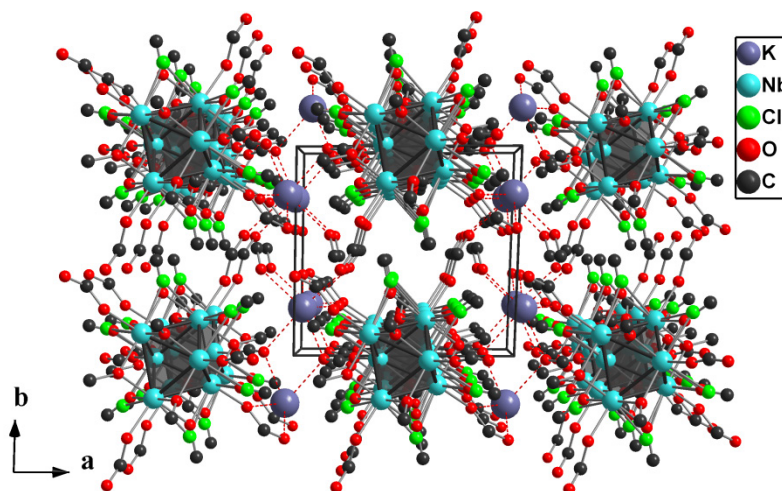


Abbildung 3.65: Packungsbild der Verbindung **20**, Blick entlang der *c*-Achse. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

In der Umgebung der anionischen Clustereinheiten $[\text{Nb}_6\text{Cl}^{i}_{2,64}(\text{OCH}_3)^{j}_{9,36}(\text{OCHO})^a_6]^{2-}$ befinden sich Kaliumkationen. Abbildung 3.64 zeigt die Koordinationssphäre der Kaliumkationen. Jedes Kaliumatom wird von sechs Sauerstoffatomen umhüllt, wodurch eine Koordinationszahl des Kaliumkations von sechs erreicht wird. Die K–O-Abstände in der Verbindung **20** variieren zwischen 2,6853(1) Å und 3,1668(1) Å, diese sind wesentlich länger als die Shannon-Radiensumme von K und O ($d_{\text{K-O}} = 2,73$ ¹¹⁷). Die aus den $[\text{Nb}_6\text{Cl}^{i}_{2,64}(\text{OCH}_3)^{j}_{9,36}(\text{OCHO})^a_6]^{2-}$ -Ionen kommenden Formiato-Liganden fungieren als μ 1- und μ 2-Liganden an den Kaliumkationen. In $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}^i_x(\text{OCH}_3)^j_{12-x}(\text{OCH}_3)_6]$ ($0 \leq x \leq 3,97$) ^{62,93} koordinieren die Sauerstoffatome, die von den inneren Methanolato-

Liganden stammen, an den Kaliumionen, in der Verbindung **20** hingegen koordinieren lediglich die Sauerstoffatome aus den Formiato-Liganden und aus den cokrystallisierten Methanol-Molekülen an den Kaliumionen. In Abb. 3.64 wird deutlich, dass die Clustereinheit $[\text{Nb}_6\text{Cl}^{i}_{2,64}(\text{OCH}_3)^{j}_{9,36}]^{4+}$ über Formiato-Liganden mit den Kaliumionen verbunden ist. Somit bildet sich ein dreidimensionales Netzwerk, welches den Verbindungen **4-7** ähnelt.

In Abbildung 3.65 ist das Packungsbild der Elementarzelle der Verbindung **20** in Blickrichtung der kristallographischen *c*-Achse dargestellt. Wie oben erwähnt sind die $[\text{Nb}_6\text{Cl}^{i}_{2,64}(\text{OCH}_3)^{j}_{9,36}(\text{OCHO})^a_6]^{2-}$ sowie die Kaliumionen so angeordnet, dass sie parallel zur *bc*-Ebene verlaufen, somit entlang der *a*-Achse mit der Schichtfolge ABAB.

4 Zusammenfassung

Vielfach wurden neue Cluster-Verbindungen durch Ligandenaustausch hergestellt, dazu wurden z.B. polare Lösungsmittel, wie H₂O oder CH₃OH, genutzt. Jedoch wurden bisher in der Literatur keine ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel zur Herstellung neuer Niob- und Tantal-Cluster-Verbindungen eingesetzt. Um die Lösungsmittelchemischen Methoden zu expandieren, wurden ionische Flüssigkeiten als Reaktionsmedium zur Synthese der Verbindungen **1** [(n-Bu)₄N]₃[Nb₆Cl^a₁₂Cl^a₆] und **2** [BMIm]₂[Ta₆Cl^a₁₂Cl^a₆] benutzt. Die Ausgangsstoffe K₄[M₆Cl₁₈] (M = Nb, Ta) lösen sich sehr gut in [(n-Bu)₄N]Cl und [BuMelm][BF₄] bei 100 °C. Nach dem Abkühlen kristallisierten die Verbindungen **1** und **2**, wobei ein Kationenaustausch erfolgte. Durch die organischen Kationen zeigen die Verbindungen **1** und **2** außergewöhnlich gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie z.B. CH₂Cl₂. In diesem Fall konnten die Verbindungen **1** und **2** als Ausgangsstoffe für Folgereaktion eingesetzt werden. Ein Beispiel dafür ist die Synthese zur Verbindung **3** [Na(CH₃CN)₂(4,4-Dipyridin)(H₂O)]₂[Ta₆Cl^a₁₂Cl^a₆]·4(4,4-Dipyridin), deren Struktur aus eindimensionalen Doppelketten aus Clusteranionen und Kationen besteht.

Die Synthese und Struktur von [Nb₆Cl^a₁₂(CH₃OH)^a₄Cl₂^a]₆·6CH₃OH ist bereits publiziert ⁶¹. Wegen seiner guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln eignet es sich ebenfalls als Precursor für Folgereaktionen. Diese Verbindung wird als Ausgangsstoff eingesetzt, um die Verbindungen **4-7** [A(CH₃OH)_n]₄[Nb₆Cl₁₂(OCHO)₆] (n = 2, A = Na (**4**); n = 1, A = K (**5**), Rb (**6**), Cs (**7**)) herzustellen. Die Verbindungen **4-7** enthalten alle die gleiche anionische Clustereinheit [Nb₆Cl₁₂(OCHO)₆]⁴⁻. Es ist erstmals gelungen, Formiate als terminale Liganden an [Nb₆Cl₁₂]²⁺ anzubinden. Mit einem ähnlichen Syntheseweg wurden die Verbindungen **8-11** [A(CH₃OH)_n]₄[Ta₆Cl₁₂(OCHO)₆] (n = 2, A = Na (**8**); n = 1, A = K (**9**), Rb (**10**), Cs (**11**)) synthetisiert. Elektronische Eigenschaften der Clustereinheiten von [M₆Cl₁₂(OCHO)₆]⁴⁻ (M = Nb, Ta) wurden mittels Cyclovoltammetrie analysiert. Zwei Oxidationspeaks wurden gefunden, welche der Abgabe des Elektronenpaares aus dem a_{2u}-Orbital entsprechen. Mit Hilfe von ¹H-NMR konnte belegt werden, dass die chemischen Verschiebungen von [HCOO]⁻ in **4-7** bzw. **8-11** fast identisch sind. Die Alkali-Kationen (Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺) in **4-7** bzw. **8-11** haben keinen Einfluss auf die Bindungslänge der terminalen Liganden [HCOO]⁻ der Clustereinheit. Die Fluoreszenzspektren der Verbindungen **4-11** wurden gemessen und ergaben keine Lumineszenz, im Unterschied zu K₄[Re₆S₈(OCHO)₆] und Cs₄[Re₆S₈(OCHO)]₆ ^{80,155}. Vermutlich ergibt sich der Grund aus den unterschiedlichen Molekülorbitalen der Cluster.

Die Verbindungen $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{M}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ ($M = \text{Nb}$ (**12**), Ta (**13**)) wurden durch Umsetzung von $[\text{M}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^{78,111} ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) mit HCOOCs in Wasser erhalten. Sie kristallisieren nahezu identisch. Interessant sind die $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ -Kationen, die durch die Wasser-Moleküle eine unendliche *zick-zack*-förmige Doppelkette bilden.

Bei der Umsetzung von $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Br}$, $\text{K}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F})$ und $[\text{M}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) in CH_3OH ergaben sich die Verbindungen $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{K}(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})_3]_2[\text{M}_6\text{Cl}_{12}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F})_6]$ ($M = \text{Nb}$ (**14**), Ta (**15**)). Als erste Niob- und Tantal-Cluster-Verbindungen mit p-fluorphenolat in der äußeren Ligandensphäre, weisen sie Lumineszenz-Eigenschaften auf. Die Kristallstrukturen von **14** und **15** sind ähnlich, es muss berücksichtigt werden, dass π - π -Wechselwirkungen zwischen p-Fluorphenolato-Liganden und Phenyl-Ringen, der Tetraphenylphosphonium-Kationen gefunden wurden. Darüber hinaus sind je zwei Niob- oder Tantal-Clusteranionen über eine $[\text{K}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{2+}$ -Einheit verknüpft, somit bildet sich ein 1D-Strang aus Clustereinheiten und Kationen.

Aus der Reaktion von $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ und überschüssigem AgOCCF_3 in Pyridin und Dichlormethan resultierte die Verbindung $[\text{Ag}(\text{Pyridin})_2]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCCF}_3)_6] \cdot 0.8\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**16**). Während der Umsetzung findet eine Oxidation des Niob-Clusterkerns von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ zu $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{3+}$ statt. Die Verbindung **16** zeigt eine schwache Lumineszenz, jedoch gelten die Eigenschaften aus die $[\text{Ag}(\text{Py})_2]^+$ -Kation. Zuviele Trifluoracetato-Liganden besetzen die Expositionen der Niob-Clusteranionen. Außerdem fungieren sie als zweizahnige Liganden, indem das jeweils andere Sauerstoffatom des Liganden an das Silber-Kation koordiniert. Somit fungieren die Trifluoracetato-Liganden als Brücke zwischen $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{3+}$ und $[\text{Ag}(\text{Py})_2]^+$ -Kationen. Die Verbindung $[\text{Ag}(\text{Pyridin})_2]_2[\text{Ag}(\text{Pyridin})(\text{CH}_3\text{CN})][\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCCF}_3)_6]$ (**17**) resultiert aus einer Lösung der Verbindung **16** in CH_3CN , es findet lediglich ein Ligandenaustausch zwischen CH_3CN und Pyridin in $[\text{Ag}(\text{Py})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ statt. Allerdings muss ein besonderes Augenmerk auf die argentophile Wechselwirkung zwischen zwei $[\text{Ag}(\text{Py})_2]^+$ -Kationen der Verbindung **17** gelegt werden.

Durch Umsetzung von $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Wasser ergab sich $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OH})_6] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (**18**). Die Synthese von $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OH})_6] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (**18**) läuft an der Luft ab. Deshalb steht Sauerstoff als Oxidationsmittel bereit, daraus ergibt sich eine Oxidation von $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ zu $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{4+}$. Das Ca^{2+} -Kation wird von sechs Wasser-Molekülen umhüllt, es bildet sich ein oktaedrischer Polyeder.

Die Verbindung $[\text{Na}_2(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_6] \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ (**19**) wurde aus der Reaktion von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit NaOCH_3 in Methanol erhalten. In der Struktur der Verbindung **19** sind Methanolate als äußere Liganden auf den Expositionen des Niob-Clusterkerns vorhanden.

Die Verbindung $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_2][\text{Nb}_6\text{Cl}_x(\text{OCH}_3)^i_{12-x}(\text{OCHO})^a_6]$ ($x = 2,64$) (**20**) ist durch Umsetzung von Methanolat-basierten Niob-Clustern mit Kaliumformiat in Methanol zugänglich, jedoch beinhaltet sie eine Cl/OCH₃-Mischbesetzung auf den inneren Ligandenpositionen. Sechs Formiate besetzen die Expositionen. Beim Vergleich mit den literaturbekannten Verbindungen wurde eine Abhängigkeit der Nb–Nb-Bindungslänge vom Besetzungsfaktor der inneren Liganden (X) gefunden. Mit der Steigerung des Faktors x steigen die Nb–Nb-Abstände in der $[\text{Nb}_6\text{Cl}_x(\text{OCH}_3)^i_{12-x}]^{4+}$ -Einheit.

5 Ausblick

Ionische Flüssigkeiten können als Reaktionsmedien mit enormem Potential eingesetzt werden. Die Niob- und Tantal-Clusterchemie sollte in ionischen Flüssigkeiten weiter vorangetrieben werden, um neue Verbindungen mit interessanten elektronischen, magnetischen und katalytischen Eigenschaften generieren zu können.

Als ein zweizahniger Ligand können die Formiate in Cluster-Verbindungen mit $[M_6Cl_{12}(OCHO)_6]^{4-}$ -Ionen ($M = Nb, Ta$) zum Aufbau von Metall-organischen-Gerüsten genutzt werden.

Die Tantal-Cluster-Verbindungen mit $[Ta_6Cl_{12}(OCHO)_6]^{4-}$ -Ionen weisen eine starke Absorptionsfähigkeit von Röntgenstrahlung auf. Sie zeigen Potenzial als Kontrastmittel um in der pharmazeutischen Industrie Verwendung zu finden.

Trifluoracetate und p-Fluorphenolate liegen vor als terminale Liganden auf den Expositionen von Clusterkernen in Verbindungen $[Ph_4P]_2[K(H_2O)(CH_3OH)_3]_2[M_6Cl_{12}(O-C_6H_4-F)_6]$ ($M = Nb$ (**14**), Ta (**15**)), $[Ag(Pyridin)_2]_3[Nb_6Cl_{12}(OCCF_3)_6] \cdot 0.8CH_2Cl_2$ (**16**) und $[Ag(Pyridin)_2]_2[Ag(Pyridin)(CH_3CN)][Nb_6Cl_{12}(OCCF_3)_6]$ (**17**) vor. Sie zeigen Lumineszenz. Diese können in Zukunft durch gezielte Synthesen neuer Cluster-Verbindungen mit organischen Liganden, zu stark lumineszierende Substanzen, weiterentwickelt werden.

6 Literaturverzeichnis

- (1) Cotton, F. A.; Haas, T. E. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 10.
- (2) Cotton, F. A. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 334.
- (3) Schnering, H. G. v.; Wöhrle, H.; Schäfer, H. *Naturwissenschaften* **1961**, *48*, 159.
- (4) Cotton, F. A. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1217.
- (5) Cotton, F. A. *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, *20*, 389.
- (6) Schäfer, H.; Schnering, H. G. *Angew. Chem.* **1964**, *20*, 833.
- (7) Shriver, D. F.; Prokopuk, N. In *Advances in Inorg. Chem.*, Vol 46; Academic Press Inc: San Diego, 1999; Vol. 46, p 1.
- (8) Roche, C.; Chevrel, R.; Jenny, A.; Pecheur, P.; Scherrer, H.; Scherrer, S. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 16442.
- (9) Canadell, E.; LeBeuze, A.; El Khalifa, M. A.; Chevrel, R.; Whangbo, M. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3778.
- (10) Sergent, M.; Fischer, Ø.; Decroux, M.; Perrin, C.; Chevrel, R. *J. Solid State Chem.* **1977**, *22*, 87.
- (11) Chevrel, R.; Sergent, M.; Fischer, Ø. *Mat. Res. Bull.* **1975**, *10*, 1169.
- (12) Simon, A.; Schnering, H. G.; Schäfer, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *361*, 235.
- (13) Jacobson, R. A.; Thaxton, C. B. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1460.
- (14) Dill, S.; Glaser, J.; Ströbele, M.; Tragl, S.; Meyer, H. J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 987.
- (15) Zhang, J.; Ziebarth, R. P.; Corbett, J. D. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 614.
- (16) Ziebarth, R. P.; Corbett, J. D. *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 256.
- (17) Rosenthal, G.; Corbett, J. D. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 53.
- (18) Corbett, J. D.; Ziebarth, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4844.
- (19) Smith, J. D.; Corbett, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5704.
- (20) Corbett, J. D.; Struss, A. W. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1373.
- (21) Ahmed, E.; Köhler, D.; Ruck, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 297.
- (22) Cotton, F. A.; McCarley, R. E.; Hughes, B. G.; Zimmerman, R. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1491.
- (23) McCarley, R. E.; Kuhn, P. J. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1482.
- (24) McCarley, R. E.; Fleming, P. B.; Doughert, T. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 159.
- (25) Spreckelmeyer, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *368*, 18.
- (26) Schäfer, H.; Broll, A.; Juza, D. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *382*, 69.
- (27) Simon, A.; Ueno, F. *Acta Cryst.* **1985**, *C41*, 308.
- (28) Ihmaine, S.; Perrin, C.; Sergent, M. *Acta Cryst.*, **1987**, *C43*, 813.
- (29) Perrin, C.; Pernicaud, A.; Batail, P.; Coulon, C.; Parkin, S. S. P.; Torrance, J. B. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1987**, 330.
- (30) Brničević, N.; Mustovic, F.; McCarley, R. E. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4532.
- (31) Perrin, C.; Pena, O.; Ihmaine, S.; Sergent, M. *Solid State Comm.* **1990**, *74*, 285.
- (32) Perrin, C.; Ihmaine, S.; Pena, O.; Sergent, M. *Physica B* **1990**, *163*, 615.
- (33) Shriver, D. F.; Kennedy, V. O.; Stern, C. L. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5967.
- (34) Meyer, H. J.; Reckeweg, O. *Z. Naturforsch.. B: Chem. Sci.* **1995**, *50*, 1377.
- (35) Miller, G. J. *J. Alloy. Comp.* **1995**, *229*, 93.
- (36) Shriver, D. F.; Prokopuk, N.; Weinert, C. S.; Kennedy, V. O.; Siska, D. P.; Jeon, H. J.; Stern, C. L. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300*, 951.
- (37) Ströbele, M.; Meyer, H. J. *Z. Naturforsch.. B: Chem. Sci.* **2001**, *56*, 1025.
- (38) Beck, U.; Simon, A.; Brničević, N.; Širac, S. *Croat. Chem. Acta.* **1995**, 837.
- (39) Brničević, N.; McCarley, R. E.; Hilsenbeck, S.; Kosic- Prodic, B. *Acta Cryst.* **1990**, *C47*, 315.

- (40) Brničević, N.; Planinic, P.; McCarley, R. E.; Antolic, S.; Luic, M.; Kojic-Prodic, B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1441.
- (41) Beck, U.; Simon, A.; Širac, S.; Brničević, N. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 59.
- (42) Meyer, H. J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 921.
- (43) Reckeweg, O.; Meyer, H. J.; Simon, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 920.
- (44) Meyer, H. J.; Reckeweg, O. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 411.
- (45) Perrin, C.; Naumov, N. G.; Cordier, S. *Solid State Sci.* **2003**, 5, 1359.
- (46) Perrin, C.; Naumov, N. G.; Cordier, S. *Chem. Comm.* **2004**, 1126.
- (47) Flemming, A.; Bernsdorf, A.; Köckerling, M. *J. Cluster Sci.* **2009**, 20, 113.
- (48) Lachgar, A.; Yan, B. B.; Zhou, H. J. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8818.
- (49) Lachgar, A.; Yan, B. B.; Day, C. S. *Chem. Comm.* **2004**, 2390.
- (50) Lachgar, A.; Zhou, H.; Day, C. S. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4870.
- (51) Lachgar, A.; Zhang, J. J.; Zhou, H. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, 46, 4995.
- (52) Lachgar, A.; Zhou, H. J.; Strates, K. C.; Munoz, M. A.; Little, K. J.; Pajerowski, D. M.; Meisel, M. W.; Talham, D. R. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 2238.
- (53) Mackay, R. A.; Schneider, R. F. *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 455.
- (54) Fleming, P. B.; Meyer, J. L.; Grindstaff, W. K.; McCarley, R. E. *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 1769.
- (55) König, J. *Diplomarbeit* **2012**.
- (56) Walton, R. A.; Klendworth, D. D. *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1151.
- (57) Imoto, H.; Hayakawa, S.; Morita, N.; Saito, T. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2007.
- (58) Brničević, N.; Planinic, P.; Rastija, V.; Širac, S.; Vojnovic, M.; Frkanec, L.; McCarley, R. E. *J. Cluster Sci.* **2002**, 13, 215.
- (59) Brničević, N.; Planinic, P.; Basic, I.; McCarley, R. E.; Rutar, V.; Xie, X. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3786.
- (60) Brničević, N.; Širac, S.; Planinic, P.; Maric, L.; McCarley, R. E. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 271, 239.
- (61) Kockerling, M.; Piedra-Garza, L. F. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 8829.
- (62) Flemming, A.; Köckerling, M. *Angew. Chem.* **2009**, 121, 2643.
- (63) Bosch, E. S. *Dissertation* **2009**.
- (64) Miller, G. J. *J. Alloy. Comp.* **1995**, 229, 93.
- (65) Zhang, J.-J.; Day, C. S.; Lachgar, A. *CrystEngComm* **2011**, 13, 133.
- (66) Yan, Z.; Day, C. S.; Lachgar, A. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4499.
- (67) Zhou, H.; Lachgar, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007, 1053.
- (68) Braunstein, P.; Bender, R.; Kervennal, J. *Organomet.* **1982**, 1, 1236.
- (69) Berg, C.; Schindler, T.; Kantlehner, M.; Niedner-Schatteburg, G.; Bondybey, V. E. *Chem. Phys.* **2000**, 262, 143.
- (70) Kamiguchi, S.; Noda, M.; Miyagishi, Y.; Nishida, S.; Kodomari, M.; Chihara, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 195, 159.
- (71) Kamiguchi, S.; Chihara, T. *Catal. Lett.* **2003**, 85, 97.
- (72) Kamiguchi, S.; Kondo, K.; Kodomari, M.; Chihara, T. *J. Catal.* **2004**, 223, 54.
- (73) Kamiguchi, S.; Mori, T.; Watanabe, M.; Suzuki, A.; Kodomari, M.; Nomura, M.; Iwasawa, Y.; Chihara, T. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, 253, 176.
- (74) Kamiguchi, S.; Takaku, S.; Kodomari, M.; Chihara, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 260, 43.
- (75) Kamiguchi, S.; Nishida, S.; Takahashi, I.; Kurokawa, H.; Miura, H.; Chihara, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 255, 117.
- (76) Kamiguchi, S.; Takahashi, I.; Nagashima, S.; Nakamura, A.; Chihara, T. *J. Cluster Sci.* **2007**, 18, 935.
- (77) Nagashima, S.; Kamiguchi, S.; Ohguchi, S.; Chihara, T. *J. Cluster Sci.* **2011**, 22, 647.

- (78) Koknat, F. W.; Parsons, J. A.; Vongvush. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1699.
- (79) Flemming, A.; Köckerling, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2309.
- (80) Brylev, K. A.; Mironov, Y. V.; Kozlova, S. G.; Fedorov, V. E.; Kim, S.-J.; Pietzsch, H.-J. r.; Stephan, H.; Ito, A.; Ishizaka, S.; Kitamura, N. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2309.
- (81) Sokolov, M. N.; Mihailov, M. A.; Peresyphkina, E. V.; Brylev, K. A.; Kitamura, N.; Fedin, V. P. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6375.
- (82) Riedel, E. *Moderne Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter Berlin-New York, **2007**, 357.
- (83) Yan, B.; Zhou, H.; Lachgar, A. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8818.
- (84) Penicaud, A.; Batail, P.; Davidson, P.; Levelut, A. M.; Coulon, C.; Perrin, C. *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 117.
- (85) Liu, W.; Zhao, T.; Zhang, Y.; Wang, H.; Yu, M. *J. Solution Chem.* **2006**, *35*, 1337.
- (86) Tomida, D.; Kumagai, A.; Qiao, K.; Yokoyama, C. *Int. J. Thermophys.* **2006**, *27*, 39.
- (87) Salman, S. M.; Narayanaperumal, S.; Schwab, R. S.; Bender, C. R.; Rodrigues, O. E. D.; Dornelles, L. *RSC Advances* **2012**, *2*, 8478.
- (88) Perrin, C.; Ogliaro, F.; Cordier, S.; Halet, J. F.; Saillard, J. Y.; Sergent, M. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6199.
- (89) Cordier, S.; Loisel, C.; Perrin, C.; Sergent, M. *J. Solid State Chem.* **1999**, *147*, 350.
- (90) Vojnović, M.; Jozić, D.; Bašić, I.; Rončević, S.; Planinić, P. *Acta Cryst.* **2004**, *60C*, 33.
- (91) Zheng, Z.; Gray, T. G.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4888.
- (92) Selby, H. D.; Orto, P.; Zheng, Z. *Polyhedron* **2003**, *22*, 2999.
- (93) Flemming, A. *Dissertation*, Universität Rostock, **2009**.
- (94) Corbett, J. D. *J. Solid State Chem.* **1981**, *37*, 335.
- (95) Lu, X.; Liu, B.; Sarula, Wang, J.; Ye, C. *Polyhedron* **2005**, *24*, 2889.
- (96) Cabaleiro-Lago, E. M.; Ros, M. A. *Chem. Phys.* **2000**, *254*, 11.
- (97) Chekhlov, A. N. *Russ. J. Gen. Chem.* **2009**, *79*, 373.
- (98) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525.
- (99) Zheng, Y.-Q.; Sun, J.; Lin, J.-L. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 90.
- (100) Roesky, H. W.; Andruh, M. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 91.
- (101) Lu, J.; Yu, C.; Niu, T.; Paliwala, T.; Crisci, G.; Somosa, F.; Jacobson, A. J. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4637.
- (102) Bernsdorf, A. *Dissertation* **2012**.
- (103) Küppers, T.; Bernhardt, E.; Willner, H.; Rohm, H. W.; Köckerling, M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1015.
- (104) Küppers, T.; Köckerling, M.; Willner, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 280.
- (105) Bernsdorf, A.; Köckerling, M. *Euro. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 4547.
- (106) Brničević, N.; Kashta, A.; McCarley, R. E. *Polyhedron* **1991**, *10*, 2031.
- (107) Brničević, N.; Basic, I.; Beck, U.; Simon, A.; McCarley, R. E. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 725.
- (108) Reineke, T. M.; Eddaoudi, M.; Fehr, M.; Kelley, D.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1651.
- (109) Mattes, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *364*, 279.
- (110) Boorman, P. M.; Straughan, B. P. *J. Chem. Soc. A: Inorg., Phys., Theoretical* **1966**, *0*, 1514.
- (111) Harned, H. S.; Pauling, C.; Corey, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4815.
- (112) Mackay, R. A.; Schneider, R. F. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 549.
- (113) Quigley, R.; Barnard, P. A.; Hussey, C. L.; Seddon, K. R. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1255.
- (114) Simon, A.; von Schnering, H.-G.; Schäfer, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *361*, 235.
- (115) McCarley, R. E.; Hughes, B. G.; Meyer, J. L.; Fleming, P. B. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1343.
- (116) Zachariasen, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1011.

- (117) Shannon, R. D.; Prewitt, C. T. *Acta Cryst.* **1969**, *25B*, 925.
- (118) Weiss, E. *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 2051.
- (119) Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- (120) Cabaleiro-Lago, E. M.; Rodríguez-Otero, J. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 7195.
- (121) Hesse, M.; Meier, M.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* **2005**, 48.
- (122) Prokopuk, N.; Kennedy, V. O.; Stern, C. L.; Shriver, D. F. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5001.
- (123) Hussey, C. L.; Quigley, R.; Seddon, K. R. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 370.
- (124) Lachgar, A.; Meyer, H. J. *J. Solid State Chem.* **1994**, *110*, 15.
- (125) Moers, O.; Latorre, V.; Nagel, K.-H.; Blaschette, A.; Jones, P. G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 83.
- (126) Moers, O.; Blaschette, A.; Jones, P. G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1081.
- (127) Jabalpurwala, K. E.; Milburn, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3224.
- (128) Jazdzewski, B. A.; Holland, P. L.; Pink, M.; Young, V. G.; Spencer, D. J. E.; Tolman, W. B. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6097.
- (129) Wilisch, W. C. A.; Scott, M. J.; Armstrong, W. H. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4333.
- (130) Carrano, C. J.; Carrano, M. W.; Sharma, K.; Backes, G.; Sanders-Loehr, J. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1865.
- (131) Chen, Y.-X.; Fu, P.-F.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *Organomet.* **1997**, *16*, 5958.
- (132) Keyes, T. E.; Leane, D.; Forster, R. J.; Coates, C. G.; McGarvey, J. J.; Nieuwenhuyzen, M. N.; Figgemeier, E.; Vos, J. G. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5721.
- (133) Lubben, M.; Meetsma, A.; van Bolhuis, F.; Feringa, B. L.; Hage, R. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *215*, 123.
- (134) Perchenek, N.; Simon, F. A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 103.
- (135) Szczepura, L. F.; Ketcham, K. A.; Ooro, B. A.; Edwards, J. A.; Templeton, J. N.; Cedeño, D. L.; Jircitano, A. J. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7271.
- (136) Lachgar, A.; Duraisamy, T.; Qualls, J. S. *J. Solid State Chem.* **2003**, *170*, 227.
- (137) Meyer, H. J.; Bajan, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 791.
- (138) Zierkiewicz, W.; Michalska, D.; Czarnik-Matusiewicz, B.; Rospenk, M. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4547.
- (139) Sinnokrot, M. O.; Valeev, E. F.; Sherrill, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10887.
- (140) Hauptmann, R.; Lackmann, J.; Chen, C.; Henkel, G. *Acta Cryst. Section C* **1999**, *55*, 1084.
- (141) Company, A.; Palavicini, S.; Garcia-Bosch, I.; Mas-Ballesté, R.; Que, L.; Rybak-Akimova, E. V.; Casella, L.; Ribas, X.; Costas, M. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3535.
- (142) Abu-Salem, Q.; Maichle-Mößmer, C.; Niquet, E.; Kuhn, N. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2463.
- (143) Kuhn, P. J.; McCarley, R. E. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1482.
- (144) Robin, M. B.; Kuebler, N. A. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 978.
- (145) Harvey, P. D.; Drouin, M.; Zhang, T. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4998.
- (146) Toma, H. E.; Alexiou, A. D. P. *Electrochim. Acta* **1993**, *38*, 975.
- (147) Toma, H. E.; Olive, M. A. L. *Polyhedron* **1994**, *13*, 2647.
- (148) Sasaki, Y.; Tokiwa, A.; Ito, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6341.
- (149) Yamaguchi, T.; Ueno, T.; Ito, T. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4996.
- (150) Yamaguchi, T.; Nishimura, N.; Ito, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1612.
- (151) Fry, F. H.; Dougan, B. A.; McCann, N.; Ziegler, C. J.; Brasch, N. E. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5197.
- (152) Ma, Y.-S.; Yao, H.-C.; Hua, W.-J.; Li, S.-H.; Li, Y.-Z.; Zheng, L.-M. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1645.
- (153) Harder, K.; Preetz, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *612*, 97.

- (154) Johnston, D. H.; Gaswick, D. C.; Lonergan, M. C.; Stern, C. L.; Shriver, D. F. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1869.
- (155) Brylev, K. A.; Mironov, Y. V.; Fedorov, V. E.; Kim, S.-J.; Pietzsch, H.-J.; Stephan, H.; Ito, A.; Kitamura, N. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 2686.
- (156) Weinert, C. S.; Prokopuk, N.; Arendt, S. M.; Stern, C. L.; Shriver, D. F. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5162.
- (157) Firouzabadi, H.; Vessal, B.; Naderi, M. *Tetra. Lett.* **1982**, *23*, 1847.
- (158) Kótai, L.; Fodor, J.; Jakab, E.; Sajó, I.; Szabó, P.; Lónyi, F.; Valyon, J.; Gács, I.; Argay, G.; Banerji, K. *Trans. Met. Chem.* **2006**, *31*, 30.
- (159) Liu, X.; Nie, H.; Wang, L. I.; Huang, R. *J. Coordin. Chem.* **2013**, *66*, 444.
- (160) Chen, C. Y.; Zeng, J. Y.; Lee, H. M. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 21.
- (161) Wang, G.-M.; Li, J.-H.; Li, Z.-X.; Wang, P.; Li, H. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1192.
- (162) Gliemann, G. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1978**, *82*, 1263.
- (163) Kirakci, K.; Kubat, P.; Langmaier, J.; Polivka, T.; Fuciman, M.; Fejfarova, K.; Lang, K. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7224.
- (164) Kirakci, K.; Kubát, P.; Dušek, M.; Fejfarová, K.; Šícha, V.; Mosinger, J.; Lang, K. *Euro. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 3107.
- (165) Catalano, V. J.; Moore, A. L. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6558.
- (166) Zhou, Y.; Zhang, X.; Chen, W.; Qiu, H. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 205.
- (167) Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L.; Medhi, O. K. *Inorg. chem.: Principles of structure and reactivity*; Harper & Row New York, 1983.
- (168) Wang, C.-c.; Li, H.-Y.; Guo, G.-L.; Wang, P. *Transition Met Chem* **2013**, *38*, 275.
- (169) Degtyarenko, A. S.; Solntsev, P. V.; Krautscheid, H.; Rusanov, E. B.; Chernega, A. N.; Domasevitch, K. V. *New J. Chem.* **2008**, *32*, 1910.
- (170) Köchner, T.; Trapp, N.; Engesser, T. A.; Lehner, A. J.; Röhr, C.; Riedel, S.; Knapp, C.; Scherer, H.; Krossing, I. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11449.
- (171) Jeffrey, G. A.; Yeon, Y. *Acta Cryst. Section B* **1986**, *42*, 410.
- (172) Jeffrey, G. A. *An introduction to hydrogen bonding*; Oxford University Press New York, 1997; Vol. 12.
- (173) Nannelli, P.; Block, B. P. *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2423.
- (174) Chisholm, M. H.; Heppert, J. A.; Huffman, J. C. *Polyhedron* **1984**, *3*, 475.
- (175) McCarley, R. E.; Koknat, F. W. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 812.

7 Anhang

7.1 Analytik Methoden

7.1.1 Einkristallröntgenstrukturanalytik

Zur Begutachtung, Auswahl und Reinigung von Einkristallen der vorgestellten Niob- und Tantal-Cluster-Verbindungen wird ein Stereomikroskop (Firma Zeiss, Stemi 2000-C, Lichtquelle: KL 1500 LCD) verwendet. Ein geeigneter Kristall wird unter perfluoriertem Öl ausgewählt und mit Apiezon M Schliiffett auf einer Glaskapillare fixiert. Die Messungen werden mittels Stickstoff-Kühlung bei -100 °C durchgeführt. Die Datensammlung erfolgte entweder auf einem Bruker-Nonius Apex X8 oder auf einem Bruker Apex Kappa-II Diffraktometer (Firma Bruker; Mo- K_{α} -Strahlung, $\lambda = 0,71073\text{ Å}$). Die Elementarzellenbestimmung wird anhand des Reflexes von der je zwölf Matrixaufnahmen aus drei Raumrichtungen durchgeführt. Mit Hilfe des Programms Apex v2.0-2 (Apex X8) und Apex2 v2008.1-0 (Kappa Apex II) werden die Beugungsbilder aufgezeichnet. Zur Integration, Lorenz- und Polarisationskorrektur sowie zu einer semiempirischen Absorptionskorrektur werden die Programme Saint und SADABS eingesetzt. Die Strukturlösung erfolgt durch Patterson- oder Direkte Methoden mit dem Programmpaket SHELX-97. Für die anschließende Verfeinerung wird die Methode der kleinsten Fehlerquadrate an F^2 im SHELXL-97 verwendet. Die Qualität der Verfeinerung wird mit Hilfe der Parameter R_1 , wR_2 und GooF abgeschätzt. Mit Hilfe der Programme Diamond und Ortep wurden die Molekülstrukturen sowie die Packungsbilder der beschriebenen Verbindungen dargestellt.

7.1.2 $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie

Die Spektren wurden auf einem Bruker ARX 300 Spektrometeter gemessen. Die Kalibrierung erfolgt geräteintern durch Loggen auf das verwendete d6-Signal, welches bei $\delta = 2,50\text{ ppm}$ liegt.

7.1.3 MIR- und FIR-Spektroskopie

Zur Messung der MIR-Spektren ($4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) wird ein Nicolet 380 FT-IR Spektrometer mit Smart Endurance ATR Einheit verwendet. Die Messungen der FIR-Spektren ($680\text{-}30\text{ cm}^{-1}$) werden mit einem Bruker VERTEX 70 FTIR-Spektrometer durchgeführt.

7.1.4 UV-Vis-Spektroskopie

Die UV-Vis-Spektren (190-800 nm) werden mit Hilfe eines Jena Specord 50 aufgenommen. CH₂Cl₂ und CH₃CN werden hierbei als Lösungsmittel verwendet.

7.1.5 Fluorenspektroskopie

Die Aufnahme der Fluorenspektroskopie erfolgt mit FluoroMax-4 (HORIBA Scientific, Kyoto, Japan). Zur Messung werden die Verbindungen in CH₃CN gelöst.

7.1.6 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammogramme werden mit einem Gamry-Gerät (Dr. Bob's Cell für Small-Scale-Elektrochemie; PCI4/300TM Potentiostat; Platin als Arbeitselektrode) aufgenommen.

7.1.7 Elementaranalysen

Ein Thermoquest Flash EA1112 wird als C/H/N/S-Analysator für die Elementaranalysen verwendet.

7.2 Experimenteller Teil

7.2.1 Allgemeines zu den chemisch-präparativen Methoden

Einige Edukte und Produkte sind luftempfindlich und hygroskopisch, deshalb werden alle Arbeitsschritte unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Dafür stehen sowohl eine Dry-Box für Feststoffe (Hersteller MBraun) als auch eine Dry-Box für das Arbeiten mit Lösungsmitteln (Eigenbau des Arbeitskreises Köckerling). Zur Verfügung Beide Gloveboxen werden mit Argon betrieben. Darüber hinaus werden sowohl Schlenk-Kolben als auch Glasampullen (Quarzglas oder Borosilikatglas, je nach durchzuführender Synthese) für die Darstellung der Verbindungen verwendet. Gelegentlich wird auch das Anlegen von Hochvakuum ($p \leq 1 \cdot 10^{-6}$ mbar) nötig, welches durch eine Öl-Diffusionspumpe erzeugt wird.

7.2.2 Ausgangsstoffe und Lösungsmittel

Tabelle 7.1 : Eingesetzte Chemikalien

Chemikalie	Herkunft / Reinheit	Reinigung / Trocknung
KCl	Aldrich / 99,9%	Sublimation im HV bei 650°C
NbCl ₅	AlfaAesar / 99%	Sublimation im V bei 160°C
TaCl ₅	AlfaAesar / 98%	Sublimation im V bei 160°C
Nb (mesh 60)	AlfaAesar / 99,8%	-
Ta (mesh 60)	AlfaAesar / 99,8%	-
[(n-Bu) ₄ N]Cl	Merck / 99%	-
KBF ₄	Aldrich / 99%	-
4,4-Dipyridin	Fluka / 99%	Sublimation im V bei 60°C
Na[BPh ₄]	Mallincrodt / 99%	Trocknung im HV bei 150°C
HCOONa	Aldrich / 99,9%	-
HCOOK	Aldrich / 99,9%	-
HCOORb	Aldrich / 99,9%	-
HCOOCs	Aldrich / 99,9%	-
[Ph ₄ P]Br	Aldrich / 97%	-
4-F-Phenol	Merck / 99%	-
KOH	Chem Solute, p. a.	-
F-C ₅ H ₄ -OK	Laborbestand	Trocknung im HV bei 50°C
CF ₃ COOAg	Aldrich / 98%	-
Ca(OH) ₂	Laborbestand	-
NaOCH ₃	Aldrich / 99,9%	-
K-C ₅ H ₄	Laborbestand	Sublimation im V bei RT

Tabelle 7.2 : Eingesetzte Lösungsmittel

Lösungsmittel	Herkunft / Reinheit	Reinigung / Trocknung
Konz. HCl-36%	KMF optoChem	-
CH ₃ OH	Laborbestand	Trocknung über Mg
Pyridin	VWR / 99%	Trocknung über CaH ₂
1-Methylimidazol	Merck / 99%	-
1-Chlorbutan	Laborbestand	Trocknung über CaH ₂
[BMIm][BF ₄]	Laborbestand	Trocknung im HV bei 70°C
CH ₂ Cl ₂	Laborbestand	Trocknung über CaH ₂

7.2.3 Synthese eingesetzter Eduktverbindungen

7.2.3.1 Festkörperchemische Synthese von $K_4[M_6Cl_{18}]$ ($M = Nb, Ta$)

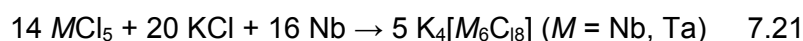
Herstellung von $K_4[Nb_6Cl_{18}]$:

Eine zuvor unter Hochvakuum ausgeheizte Quarzampulle wird mit 1 g $NbCl_5$ (3,7 mmol), 0,0394 g KCl (5,3 mmol) und 2 g (21,6 mmol) Niobpulver (entspricht einem dreifach Überschuss) befüllt. Dies geschieht wegen der hohen Hydrolyseempfindlichkeit des $NbCl_5$ in einer Glovebox (stationär, Ar-Atmosphäre). Die befüllte Ampulle wird nach Evakuieren im Hochvakuum abgeschmolzen und anschließend 1 Tag auf 550°C und weitere 2 Tage bei 800°C in einem Röhrenofen erhitzt. Das Produkt wird in der Drybox isoliert und mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie auf Umsatz und Reinheit überprüft.

Herstellung von $K_4[Ta_6Cl_{18}]$:

Die Darstellung von $K_4[Ta_6Cl_{18}]$ erfolgt analog zu $K_4[Nb_6Cl_{18}]$. 1 g $TaCl_5$ (2,8 mmol), 0,2973 g KCl (4,0 mmol) und 2g (11,2 mmol) Tantalpulver (entspricht einem dreifach Überschuss) werden in eine unter Hochvakuum ausgeheizte Quarzampulle eingewogen. Die befüllte Ampulle wird evakuiert mit Hilfe eines Wasserstoff-Gasbrenners verschlossen und anschließend 10 Stunden auf 500°C und weitere 2 Tage bei 700°C in einem Röhrenofen erhitzt. Die Qualität des sich in der Ampulle befindenden Produkts überprüft man mit Pulverdiffraktometrie.

Beide Reaktionen laufen nach der Gleichung 7.21 ab.



7.2.3.2 Synthese von $[M_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ ($M = Nb, Ta$)

Herstellung von $[M_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ ($M = Nb, Ta$):

2 g $K_4[M_6Cl_{18}]$ ($M = Nb, Ta$) werden in 5x ca. 100 ml einer Lösung bestehend aus 500 ml H_2O , 0,5 ml HCl (37%) und 0,5 g $SnCl_2$ gelöst. Man erhält eine tiefgrüne Lösung. Nach jedem Lösevorgang wird über einer Glasfritte in einen 4 L Kolben filtriert. Das gesammelte Filtrat versetzt man mit 500 ml HCl (37%), erhitzt unter Rühren und lässt ca. 2 Std. sieden. Das jeweils ausfallende Produkt $[M_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ ($M = Nb, Ta$) wird abgefiltert und an der Hochvakuumanlage getrocknet.

Herstellung von $[M_6Cl_{14}(CH_3OH)_4] \cdot 6CH_3OH$ ($M = Nb, Ta$) ($M = Nb, Ta$):

1g $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wird in 5 ml absolutem Methanol gelöst. Mit Hilfe von Molsieben (3\AA) wird das aus dem Edukt stammende Wasser entfernt. Nach Entfernen des Methanols (durch Hochvakuum) erhält man das Produkt $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{Cl}_2]\cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$. Mittels Pulverdiffraktometrie wird das Produkt überprüft. Es entspricht in guter Übereinstimmung der Literatur⁶¹. Nach der gleichen Methode wird $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{Cl}_2]\cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ synthetisiert.

7.2.4 Synthese der neuen Cluster-Verbindungen

7.2.4.1 Synthese von $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}^{\text{i}}_{12}\text{Cl}^{\text{a}}_6]$ (1)

100mg $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ (0,0740 mmol) werden zusammen mit 1,5 g $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{Cl}$ in eine Glasampulle eingewogen. Die Glasampulle wird mit Hilfe eines Gasbrenners verschlossen und im Sandbad auf 120°C erhitzt. Nach drei Tagen wird die Glasampulle mit einer Rate von $5^\circ\text{C}/\text{h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Es bilden sich an der Ampullenwand kleine, schwarze (beim Zerreiben dunkel-rote) Kristalle. Um ein sauberes Produkt zu erhalten wird die Mischung in der Glovebox in wenig CH_2Cl_2 gelöst. Die Lösung wird filtriert und der Rest wird wieder in Methanol gelöst. Durch langsames Verdampfen des erhaltenen Filtrats erhält man sehr kleine Kristalle. Diese werden anschließend mit wenig CH_2Cl_2 gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 72% (72 mg).

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $d_6\text{-DMSO}$): $\delta = 3,34$ ppm (t, $-\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 1,61 ppm (m, $-\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 1,40 ppm (m, $-\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 1,02 ppm (t, $-\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$)

7.2.4.2 Synthese von $[\text{BMIm}]_2[\text{Ta}_6\text{Cl}^{\text{i}}_{12}\text{Cl}^{\text{a}}_6]$ (2)

200mg $\text{K}_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]$ (0,106 mmol) werden mit 40 mg I_2 (0,158 mmol) in eine Glasampulle eingewogen und 1ml $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ hinzugefügt. Mit Hilfe eines Gasbrenners wird die Glasampulle unter Argon-Atmosphäre verschlossen und im Sandbad auf 100°C erhitzt. Innerhalb von 1 Tag bilden sich rote Kristalle in der Glasampulle. Nach Zentrifugieren wird die überstehende Lösung abdekantiert. Der Rest wird mit sehr wenig CH_2Cl_2 gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 93% (186 mg).

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 9,13$ ppm (s, $-\text{N}=\text{CH-N-}$); 7,78 ppm (s, $-\text{N-CH}=\text{CH-}$); 7,72 ppm (s, $-\text{N-CH}=\text{CH-}$); 4,17 ppm (t, $-\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$); 3,86 ppm (s, $-\text{N-CH}_3$); 2,10 ppm (t, $-\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 1,27 ppm (m, $-\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 0,95 ppm (t, $-\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$).

7.2.4.3 Synthese von $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{CN})_2(4,4\text{-dipyridin})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}^{\text{a}}_6] \cdot 4(4,4\text{-dipyridin})$ (3)

80 mg (0,04 mmol) der Clusterverbindung $[\text{BMIm}]_2[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}^{\text{a}}_6]$ (2) werden zusammen mit 40 mg $\text{Na}[\text{BPh}_4]$ (0,12 mmol) und 40 mg 4,4-Dipyridin (0,26 mmol) in eine Glasampulle eingewogen. 2 ml nicht getrocknetes CH_3CN werden hinzu gegeben. Die Ampulle wird anschließend mit Hilfe eines Gasbrenners verschlossen und im Sandbad auf 90°C erhitzt. Innerhalb von 48 Stunden bilden sich kleine, schwarze (beim Zerreiben dunkel-rote) Kristalle in der Glasampulle. Zum Waschen der Kristalle wird wenig CH_3CN verwendet. Die Ausbeute beträgt 21% (17 mg).

7.2.4.4 Synthese von $[\text{A}(\text{CH}_3\text{OH})_n]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ ($n = 2$, $\text{A} = \text{Na}$ (4); $n = 1$, $\text{A} = \text{K}$ (5), Rb (6), Cs (7)) und $[\text{A}(\text{CH}_3\text{OH})_n]_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ ($n = 2$, $\text{A} = \text{Na}$ (8); $n = 1$, $\text{A} = \text{K}$ (9), Rb (10), Cs (11))

Synthese von $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_2]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (4) :

100 mg (0,07 mmol) $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{OH})^{\text{a}}_4\text{Cl}^{\text{a}}_2] \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ löst man in 2 ml absolutem Methanol, danach fügt man 500 mg (7,35 mmol) HCOONa (entspricht einem Überschuss) zu. Nach kurzem Rühren sind alle Feststoffe komplett gelöst, man erhält eine dunkelbraune Lösung. Innerhalb von 72 Stunden kristallisiert die Titelverbindung vollständig aus. Im Reaktionsgefäß befinden sich schwarze Kristalle, die zur röntgenographischen Vermessung geeignet sind. Nach Filtration wird an der Hochvakuumanlage getrocknet. Die Ausbeute beträgt 97% (118 mg). Elementaranalyse (%) gefunden / berechnet: C: 9,29 / 10,5; H: 1,64 / 2,37.

MIR (ATR, 25°C , cm^{-1}): 3417 (w), 2944 (vw), 2859 (w), 1584 (vs), 1296 (vs), 1012 (s), 793 (s).

FIR (25°C , cm^{-1}): 483 (w), 339 (vs), 297 (vs), 249 (s).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $d_6\text{-DMSO}$): $\delta = 8,315$ ppm (s, $-\text{OCHO}$).

Synthese von $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (5):

Die Synthese von 5 erfolgt analog zu Verbindung 4, jedoch wird anstatt von NaOOCH KOOCH im Überschuss eingesetzt. Die Ausbeute beträgt 98%.

Elementaranalyse (%) gefunden / berechnet: C: 6,47 / 7,80; H: 1,32 / 1,43.

MIR (ATR, 25°C , cm^{-1}): 3390 (w), 2985 (vw), 2853 (w), 1590 (vs), 1272 (vs), 1014 (s), 778 (s).

FIR (25°C , cm^{-1}): 491 (w), 339 (vs), 301 (vs), 255 (s).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 8,353$ ppm (s, -OCHO).

Synthese von $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (**6**):

Die Synthese von **6** erfolgt analog zu Verbindung **4**, statt HCOONa wird HCOORb im Überschuss eingesetzt. Die Ausbeute beträgt 95%.

Elementaranalyse (%) gefunden / berechnet: C: 5,58 / 6,96; H: 1,08 / 1,28.

MIR (ATR, 25°C, cm^{-1}): 3615 (s), 3175 (w), 2872 (w), 2749 (vw), 1593 (vs), 1282 (vs), 1015 (s), 778 (s).

FIR (25°C, cm^{-1}): 487 (w), 337 (vs), 301 (vs), 257 (s).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 8,320$ ppm (s, -OCHO).

Synthese von $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (**7**):

Die Synthese von **7** erfolgt analog zu Verbindung **4**, statt HCOONa wird HCOOCs im Überschuss eingesetzt. Die Ausbeute beträgt 98%.

Elementaranalyse (%) gefunden / berechnet: C: 6,48 / 6,27; H: 1,39 / 1,15.

MIR (ATR, 25°C, cm^{-1}): 2838 (vw), 1548 (vs), 1295 (vs), 1007 (s), 778 (s).

FIR (25°C, cm^{-1}): 489 (w), 337 (vs), 294 (vs), 254 (s).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 8,331$ ppm (s, -OCHO).

Synthese von $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_2]_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (**8**):

100 mg (0,05 mmol) $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{Cl}^{\text{a}2}] \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ löst man in 2 ml absolutem Methanol, danach fügt man 500 mg (7,35 mmol) HCOONa (entspricht einem Überschuss) hinzu. Nach kurzem Rühren sind alle Feststoffe komplett gelöst, man erhält eine dunkelbraune Lösung. Innerhalb von 72 Stunden entfärbt sich die Lösung vollständig. Im Gefäß befinden sich schwarze Kristalle, die zur röntgenographischen Vermessung geeignet sind. Nach Filtration werden die Reste an der Hochvakuumanlage getrocknet. Die Ausbeute beträgt 99% (109 mg).

Elementaranalyse (%) gefunden / berechnet: C: 7,89 / 7,42; H: 1,80 / 1,95.

MIR (ATR, 25°C, cm^{-1}): 3603 (w), 2876 (vw), 2859 (w), 1596 (vs), 1304 (vs), 1018 (s), 799 (s).

FIR (25°C, cm^{-1}): 314 (vs), 289 (vs), 248 (s).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 8,385$ ppm (s, -OCHO).

Synthese von $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4][\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (**9**):

Die Synthese von **9** erfolgt analog zu Verbindung **8**, statt HCOONa wird HCOOK im Überschuss eingesetzt. Die Ausbeute beträgt 95%.

Elementaranalyse (%) gefunden / berechnet: C: 6,23 / 5,81; H: 1,41 / 1,07.

MIR (ATR, 25°C, cm^{-1}): 3394 (w), 2864 (vw), 1600 (vs), 1301 (vs), 1274 (vs), 1015 (s), 781 (s).

FIR (25°C, cm^{-1}): 316 (vs), 285 (vs), 245 (s).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 8,379$ ppm (s, $-\text{OCHO}$).

Synthese von $[\text{Rb}(\text{CH}_3\text{OH})_4][\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (**10**):

Die Synthese von **10** erfolgt analog zu Verbindung **8**, statt HCOONa wird HCOORb im Überschuss eingesetzt. Die Ausbeute beträgt 93%.

Elementaranalyse (%) gefunden / berechnet: C: 4,48 / 5,34; H: 1,21 / 0,98.

MIR (ATR, 25°C, cm^{-1}): 2836 (vw), 1588 (vs), 1269 (vs), 1098 (w), 778 (s).

FIR (25°C, cm^{-1}): 315 (vs), 281 (vs), 242 (s).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 8,383$ ppm (s, $-\text{OCHO}$).

Synthese von $[\text{Cs}(\text{CH}_3\text{OH})_4][\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (**11**):

Die Synthese von **11** erfolgt analog zu Verbindung **8**, statt HCOONa wird HCOOCs im Überschuss eingesetzt. Die Ausbeute beträgt 93%.

Elementaranalyse (%) gefunden / berechnet: C: 6,38 / 4,92; H: 1,51 / 0,91.

MIR (ATR, 25°C, cm^{-1}): 1601 (vs), 1269 (vs), 1067 (w), 776 (s).

FIR (25°C, cm^{-1}): 313 (vs), 284 (vs), 244 (s).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 8,377$ ppm (s, $-\text{OCHO}$).

7.2.4.5 Synthese von $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{M}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ ($\text{M} = \text{Nb}$ (**12**), Ta (**13**))

Synthese von $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_2]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (**12**):

Für die Darstellung von **12** werden 100 mg (0,07 mmol) $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{Cl}_2] \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ und 500 mg (2,81 mmol) HCOOCs (entspricht einem Überschuss) in Wasser gelöst. Durch langsames Einengen der Lösung wird **12** in Form von schwarzen Kristallen erhalten, die zur röntgenographischen Vermessung geeignet sind. Nach Filtration wird das Produkt an der Hochvakuumanlage getrocknet. Die Ausbeute beträgt 87% (118 mg).

Elementaranalyse (%) gefunden / berechnet: C: 2,19 / 3,88; H: 1,80 / 0,76.

MIR (ATR, 25°C, cm^{-1}): 2839 (vw), 2288 (vw), 1541 (vs), 1340 (vs), 1005 (s), 776 (s).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 8,323$ ppm (s, $-\text{OCHO}$).

Synthese von $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_2]_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (**13**):

Die Synthese von **13** erfolgt analog zu Verbindung **12**, statt $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{OH})^a_4\text{Cl}^a_2] \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ wird $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{OH})^a_4\text{Cl}^a_2] \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ verwendet. Die Ausbeute beträgt 82%.

MIR (ATR, 25°C, cm^{-1}): 1578 (vs), 1314 (vs), 1031 (w), 778 (s).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 8,390$ ppm (s, -OCHO).

7.2.4.6 Synthese von $[\text{P}(\text{Ph})_4]_2[\text{K}(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})_3]_2[\text{M}_6\text{Cl}_{12}(\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-F})_6]$ (M = Nb (**14**), Ta (**15**))

Synthese von $[\text{P}(\text{Ph})_4]_2[\text{K}(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})_3]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-F})_6]$ (**14**):

100 mg (0,07 mmol) $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{OH})^a_4\text{Cl}^a_2] \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ und 200 mg (1,33 mmol) Kalium p-Fluorphenolat werden für 10 min in 5 ml CH_3OH gerührt. Das ausgefallene KCl wird abfiltriert. Anschließend fügt man 66,08 mg (0,14 mmol) $[\text{P}(\text{Ph})_4]\text{Br}$ zu der braunen Lösung hinzu. Nach 30 min Rühren wird das ausgefallene KBr abfiltriert. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhält man dunkelgrüne Kristallplättchen. Diese werden mit sehr wenig CH_3OH gewaschen und in Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 37%.

Elementaranalyse (%) gefunden / berechnet: C: 37,43 / 41,11; H: 2,51 / 3,53.

MIR (ATR, 25°C, cm^{-1}): 3055 (vw), 3034 (vw), 1435 (vs), 1260 (s), 1193 (s), 1084 (s), 832 (s), 687 (s).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 8,02$ -7,31 ppm (Phenyl), 7,08-5,72 ppm (Phenolate).

Synthese von $[\text{P}(\text{Ph})_4]_2[\text{K}(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})_3]_2[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-F})_6]$ (**15**):

140 mg (0,07 mmol) $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{OH})^a_4\text{Cl}^a_2] \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ und 200 mg (1,33 mmol) Kalium p-Fluorphenolat werden für 10 min in 5 ml CH_3OH gerührt. Das ausgefallene KCl wird abfiltriert. Anschließend fügt man 66,08 mg (0,14 mmol) $[\text{P}(\text{Ph})_4]\text{Br}$ zu der braunen Lösung hinzu. Nach 30 min Rühren wird das ausgefallene KBr abfiltriert. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhält man dunkelgrüne Kristallplättchen. Diese werden mit sehr wenig CH_3OH gewaschen und in Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 43%.

Elementaranalyse (%) gefunden / berechnet: C: 32,43 / 34,15; H: 1,92 / 2,9.

MIR (ATR, 25°C, cm^{-1}): 3058 (vw), 3034 (vw), 1589 (vs), 1509 (vs), 1487 (s), 1436 (s), 1263 (s), 1106 (s), 831 (s), 747 (w), 687 (s).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 7,90$ -7,11 ppm (Phenyl), 6,78-5,52 ppm (Phenolate).

7.2.4.7 Synthese von $[\text{Ag}(\text{Pyridin})_2]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OOCF}_3)_6] \cdot 0,8\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**16**)

200 mg $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ (0,0148 mmol) und 600 mg AgOOCF_3 (2,716 mmol) (entspricht einem Überschuss) werden zusammen mit 4 ml Pyridin in eine Glasampulle gegeben. Diese Ampulle wird anschließend mit Hilfe eines Gasbrenners verschlossen und für 5 Tage bei 110°C in einem Sandbad aufbewahrt. Danach wird das Lösungsmittel in Vakuum entfernt. Der feste Rückstand wird wieder mit CH_2Cl_2 aufgenommen. Durch anschließende Filtration werden die unlöslichen Salze wie $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$, AgOOCF_3 , KCl und AgCl abgetrennt. Schwarze Kristalle werden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhalten. Die Ausbeute beträgt 18%.

Elementaranalyse (%) gefunden / berechnet: C: 19,4 / 20,3; H: 0,95 / 1,3.

MIR (ATR, 25°C , cm^{-1}): 3081(vw), 1675 (vs), 1605 (s), 1574 (w), 1486 (w), 1450 (s), 1403 (vs), 1179 (s), 1127 (vs), 1073 (s), 831 (s), 790 (s), 751 (s), 722 (vs), 697 (s), 609 (s).

7.2.4.8 Synthese von $[\text{Ag}(\text{Pyridin})_2]_2[\text{Ag}(\text{Pyridin})(\text{CH}_3\text{CN})][\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OOCF}_3)_6]$ (**17**)

Die Synthese von **17** erfolgt analog zu Verbindung **16**. 200 mg $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ (0,0148 mmol) und 600 mg AgOOCF_3 (2,716 mmol) (entspricht einem Überschuss) werden zusammen mit 4 ml Pyridin in eine Glasampulle gegeben. Die Ampulle wird anschließend mit Hilfe eines Gasbrenners verschlossen und für 5 Tage bei 110°C in einem Sandbad aufbewahrt. Danach wird das Lösungsmittel in Vakuum entfernt. Der feste Rückstand wird wieder mit CH_3CN aufgenommen. Durch Filtration werden die unlöslichen Salze wie $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$, AgOOCF_3 , KCl und AgCl abgetrennt. Schwarze Kristalle werden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhalten. Die Ausbeute beträgt 68%.

7.2.4.9 Synthese von $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OH})_6] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (**18**)

100 mg $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{Cl}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0526 mmol) und 200 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ werden in 20 ml H_2O gelöst. Langsames Verdampfen des Lösungsmittels führt zur Bildung großer dunkelgrüner Kristalle. Die Ausbeute beträgt 63%.

7.2.4.10 Synthese von $[\text{Na}_2(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_6] \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ (**19**)

100 mg $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und 500 mg NaOCH_3 werden in 10 ml CH_3OH gelöst. Innerhalb weniger Stunden setzt die Kristallisation des Produktes ein. Die sehr kleinen dunkelgrünen Kristalle werden mit wenig CH_3OH gewaschen und in Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 87%.

7.2.4.11 Synthese von $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_2][\text{Nb}_6\text{Cl}_x(\text{OCH}_3)^{i_{12-x}}(\text{OCHO})^a_6]$ ($x = 2,64$) (20)

200 mg $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{OH})^a_4\text{Cl}^a_2] \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ (0,14 mmol) und 200 mg NaOCH_3 (3,70 mmol) werden unter Zusatz von 3 ml CH_3OH in einer kleinen Glasampulle abgeschmolzen und für eine Woche bei 90°C in einem Sandbad aufbewahrt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rest wird mit CH_2Cl_2 aufgenommen. Die unlöslichen Salze wie KCl und KOCH_3 , die während der Reaktion entstehen, werden abfiltriert. Das Lösungsmittel wird zur Folgereaktion wieder durch 2 ml CH_3OH ersetzt, anschließend werden 250 mg HCOOK (entspricht einem Überschuss) hinzu gegeben. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhält man rotbraune Kristalle in einer isolierten Ausbeute von 34%.

MIR (ATR, 25°C , cm^{-1}): 3204(vw), 2975 (vw), 2703 (m), 2318 (w), 1587 (vs), 1220 (vs), 1113 (w), 1013 (s), 613 (s).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $d_6\text{-DMSO}$): $\delta = 8,211$ ppm (s, $-\text{OCHO}$).

7.3 Kristallographische Daten

Bei allen Strukturverfeinerungen wurden die R-Werte und Wichtungsfaktoren w nach folgender Formel berechnet.

$${}^a R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_c|}; \quad {}^b wR2 = \sqrt{\frac{\sum \{w(F_o^2 - F_c^2)^2\}}{\sum \{w(F_o^2)^2\}}}.$$

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

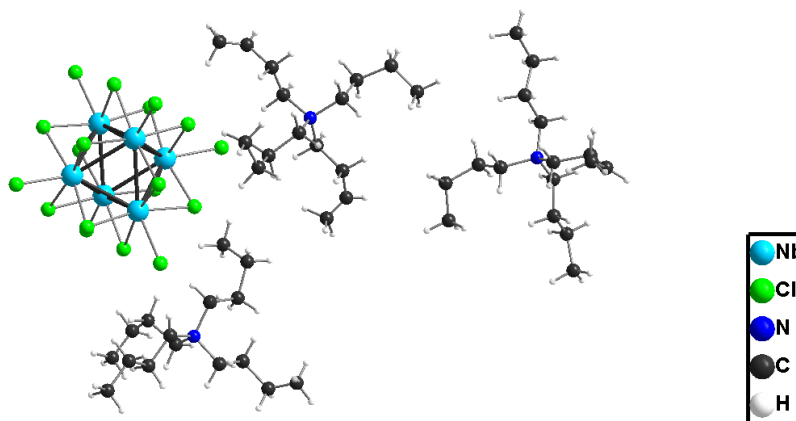
7.3.1 [(n-Bu)₄N]₃[Nb₆Cl^I₁₂Cl^A₆] (1)

Abbildung 7.31: Struktur des Clusteranion [Nb₆Cl₁₈]³⁻ und der drei [(n-Bu)₄N]⁺-Kationen in [(n-Bu)₄N]₃[Nb₆Cl^I₁₂Cl^A₆]

Tabelle 7.31: Kristallographische Daten der Verbindung **1** und Messparameter.

Summenformel	C ₄₈ H ₁₀₄ Cl ₁₈ N ₃ Nb ₆	
Molmasse	1918,90	
Kristallgröße	0,42 x 0,31 x 0,16 mm ³	
Temperatur	173(2) K	
<i>d</i> _c	1,674 g/cm ³	
kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)	
Gitterparameter	a = 13,807 (1) Å	α = 90°
	b = 22,981 (1) Å	β = 101,648 (3)°
	c = 24,492 (1) Å	γ = 90°
<i>V</i>	7611,7 (8) Å ³	
<i>Z</i>	4	
<i>μ</i> _(MoKα)	1,538 mm ⁻¹	
Messbereich	2,46° ≤ 2θ ≤ 70,10°.	
Indexbereich	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -29 ≤ <i>k</i> ≤ 37, -39 ≤ <i>l</i> ≤ 39.	
Diffraktometer	Apex X8	
Gemessene Reflexe	106772	
Symmetrieunabhängige Reflexe	33148 R(int) = 0,0601	
Goof	1,039	
R ₁ ^a /wR ₂ ^b [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0,0462, wR ₂ = 0,0712	
R ₁ ^a /wR ₂ ^b (alle Daten)	R ₁ = 0,0684, wR ₂ = 0,1410	
Restelektronendichte max.; min.	2,003 und -1,916 e ⁻ ·Å ³	
A; B	0,0533; 31,85	

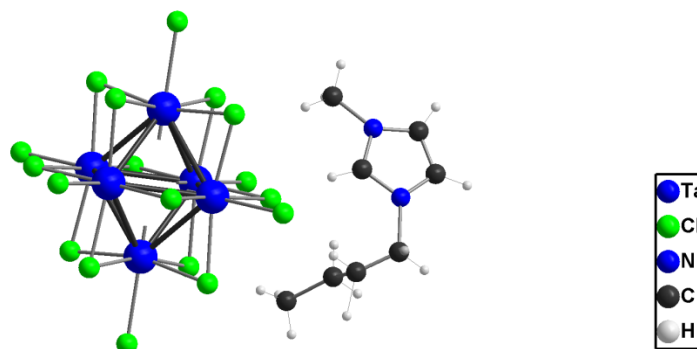
7.3.2 [BMIm]₂[Ta₆Cl^I₁₂Cl^A₆] (2)

Abbildung 7.32: Struktur des Clusteranion [Ta₆Cl₁₈]²⁻ und [BMIm]⁺-Kationen in [BMIm]₂[Ta₆Cl^I₁₂Cl^A₆].

Tabelle 7.32: Kristallographische Daten der Verbindung **2** und Messparameter.

Summenformel	C ₁₆ H ₃₀ Cl ₁₈ N ₄ Ta ₆	
Molmasse	2002,24	
Kristallgröße	0,12 x 0,11 x 0,35 mm ³	
Temperatur	173(2) K	
d_c	3,246 g/cm ³	
kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)	
Gitterparameter	a = 8,787 (1) Å	$\alpha = 108,253(2)^\circ$
	b = 11,204 (1) Å	$\beta = 101,001 (2)^\circ$
	c = 11,789(1) Å	$\gamma = 103,925(2)^\circ$
V	1024,4 (1) Å ³	
Z	1	
μ (MoK α)	17,150 mm ⁻¹	
Messbereich	3,80° ≤ 2 θ ≤ 65,40°.	
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 15, -19 ≤ k ≤ 19, -20 ≤ l ≤ 19.	
Diffraktometer	Kappa Apex II	
Gemessene Reflexe	39941	
Symmetrieunabhängige Reflexe	10828 R(int) = 0,0369	
GooF	1,132	
R ₁ ^a /wR ₂ ^b [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0,0208, wR ₂ = 0,0502	
R ₁ ^a /wR ₂ ^b (alle Daten)	R ₁ = 0,0236, wR ₂ = 0,0511	
Restelektronendichte max.; min.	1,968 und -1,699 e ⁻ ·Å ³	
A; B	0,0120; 1,24	

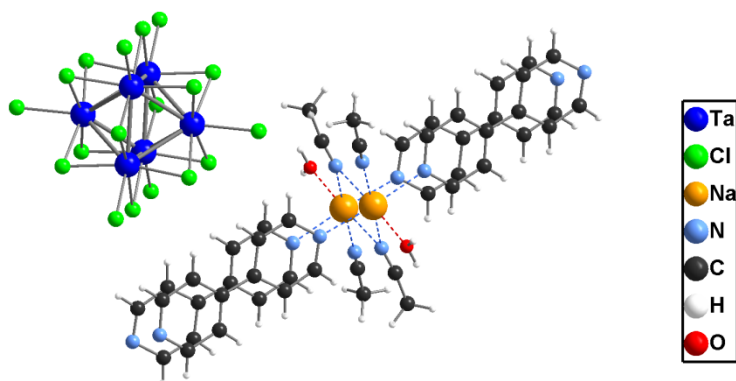
7.3.3 $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{CN})_2(4,4\text{-dipyridin})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ta}_6\text{Cl}^{12}\text{Cl}^6] \cdot 4(4,4\text{-dipyridin})$ (3)

Abbildung 7.33: Struktur des Clusteranions $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]^{2-}$ und des $[\text{Na}_2(\text{CH}_3\text{CN})_4(4,4\text{-dipyridin})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Polykation in $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{CN})_2(4,4\text{-dipyridin})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ta}_6\text{Cl}^{12}\text{Cl}^6] \cdot 4(4,4\text{-dipyridin})$

Tabelle 7.33: Kristallographische Daten der Verbindung **3** und Messparameter.

Summenformel	$\text{C}_{68}\text{H}_{64}\text{Cl}_{18}\text{N}_{16}\text{Na}_2\text{Ta}_6\text{O}_2$	
Molmasse	2907,18	
Kristallgröße	0,12 x 0,11 x 0,08 mm ³	
Temperatur	173(2) K	
d_c	1,961 g/cm ³	
kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	
Gitterparameter	$a = 14,738$ (3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11,973$ (2) Å	$\beta = 114,013$ (6)°
	$c = 15,270$ (3) Å	$\gamma = 90^\circ$
V	2461,4 (8) Å ³	
Z	1	
μ (MoK α)	7,184 mm ⁻¹	
Messbereich	$2,92^\circ \leq 2\theta \leq 41,60^\circ$.	
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 14, -11 \leq k \leq 11, -15 \leq l \leq 15$.	
Diffraktometer	Kappa Apex II	
Gemessene Reflexe	9437	
Symmetrieunabhängige Reflexe	4837 $R(\text{int}) = 0,0763$	
Goof	1,041	
R_1^a/wR_2^b [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0837, wR_2 = 0,1933$	
R_1^a/wR_2^b (alle Daten)	$R_1 = 0,1480, wR_2 = 0,2265$	
Restelektronendichte max.; min.	2,030 und -1,088 e ⁻ ·Å ³	
A; B	0,0933; 66,53	

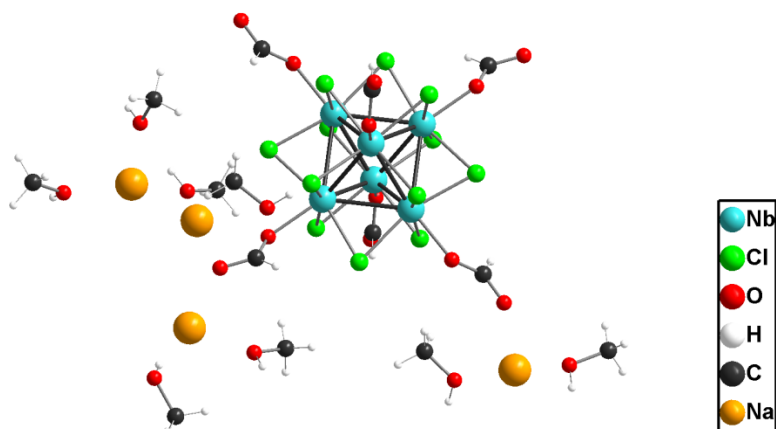
7.3.4 $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_2]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (4)

Abbildung 7.34: Struktur des Clusteranions $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}$, der vier Na^+ -Kationen und der acht Methanolmoleküle in $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_2]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$.

Tabelle 7.34: Kristallographische Daten der Verbindung **4** und Messparameter.

Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{38}\text{Cl}_{12}\text{Na}_4\text{Nb}_6\text{O}_{20}$	
Molmasse	1601,26	
Kristallgröße	0,18 x 0,15 x 0,11 mm ³	
Temperatur	173(2) K	
d_c	2,168 g/cm ³	
kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)	
Gitterparameter	$a = 11,338(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 79,558(6)^\circ$
	$b = 11,719(1) \text{ \AA}$	$\beta = 81,797(7)^\circ$
	$c = 20,695(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 65,466(6)^\circ$
V	2453,1 (6) Å ³	
Z	2	
$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}$	2,105 mm ⁻¹	
Messbereich	$2^\circ \leq 2\theta \leq 85,54^\circ$.	
Indexbereich	$-21 \leq h \leq 21, -22 \leq k \leq 16, -39 \leq l \leq 39$.	
Diffraktometer	Kappa Apex II	
Gemessene Reflexe	129321	
Symmetrieunabhängige Reflexe	35300 $R(\text{int}) = 0,0375$	
Goof	1,037	
R_1^a/wR_2^b [$ I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0305, wR_2 = 0,0649$	
R_1^a/wR_2^b (alle Daten)	$R_1 = 0,0462, wR_2 = 0,0712$	
Restelektronendichte max.; min.	1,184 und -1,013 e ⁻ ·Å ³	
A; B	0,0251; 1,20	

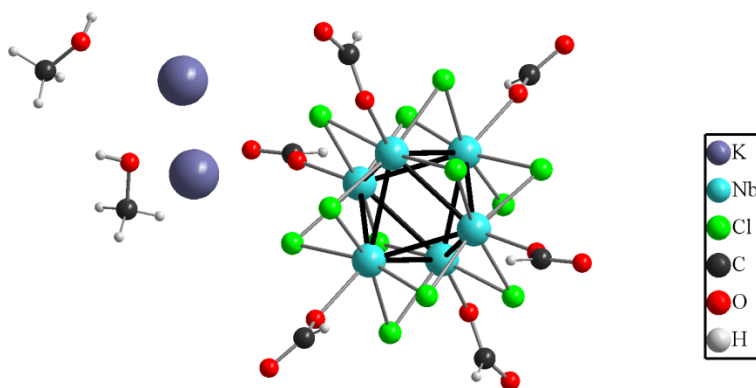
7.3.5 $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (5)

Abbildung 7.35: Struktur des Clusteranions $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}$, der zwei K^+ -Kationen und der zwei Methanolköle in $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$.

Tabelle 7.35: Kristallographische Daten der Verbindung **5** und Messparameter.

Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Cl}_{12}\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{16}$	
Molmasse	1537,54	
Kristallgröße	0,20 x 0,05 x 0,04 mm ³	
Temperatur	173(2) K	
d_c	2,421 g/cm ³	
kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)	
Gitterparameter	$a = 9,348 (1) \text{ \AA}$	$\alpha = 76,499(8)^\circ$
	$b = 9,418 (1) \text{ \AA}$	$\beta = 79,761 (7)^\circ$
	$c = 12,593(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 81,4542(8)^\circ$
V	1054,5 (3) Å ³	
Z	1	
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	2,785 mm ⁻¹	
Messbereich	$5^\circ \leq 2\theta \leq 74,5^\circ$.	
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 10, -13 \leq k \leq 14, -21 \leq l \leq 13$.	
Diffraktometer	Kappa Apex II	
Gemessene Reflexe	23585	
Symmetrieunabhängige Reflexe	8187 $R(\text{int}) = 0,0373$	
Goof	1,037	
R_1^a/wR_2^b [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0403, wR_2 = 0,0737$	
R_1^a/wR_2^b (alle Daten)	$R_1 = 0,0759, wR_2 = 0,0834$	
Restelektronendichte max.; min.	0,927 und -0,948 e ⁻ ·Å ³	
A; B	0,0316; 0,11	

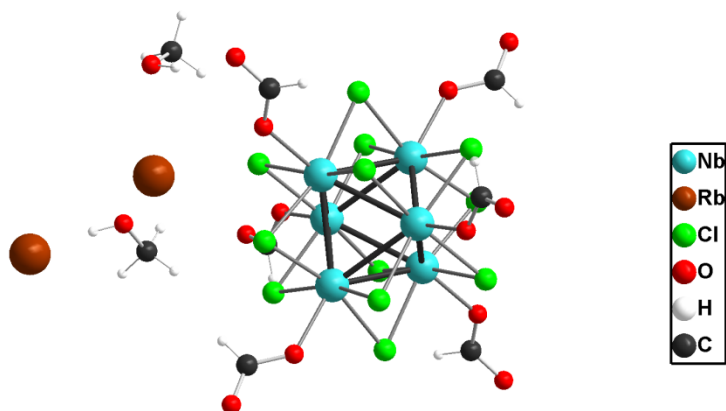
7.3.6 [Rb(CH₃OH)]₄[Nb₆Cl₁₂(OCHO)₆] (6)

Abbildung 7.36: Struktur des Clusteranions [Nb₆Cl₁₂(OCHO)₆]⁴⁻, der zwei Rb⁺-Kationen und der zwei Methanolmoleküle in [Rb(CH₃OH)]₄[Nb₆Cl₁₂(OCHO)₆].

Tabelle 7.36: Kristallographische Daten der Verbindung **6** und Messparameter.

Summenformel	C ₁₀ H ₂₂ Cl ₁₂ Rb ₄ Nb ₆ O ₁₆	
Molmasse	1723,02	
Kristallgröße	0,41 x 0,10 x 0,08 mm ³	
Temperatur	173(2) K	
d_c	2,850 g/cm ³	
kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)	
Gitterparameter	a = 9,418 (1) Å	$\alpha = 67,882(4)^\circ$
	b = 9,925 (1) Å	$\beta = 71,869 (3)^\circ$
	c = 12,212(1) Å	$\gamma = 80,744(4)^\circ$
V	1003,8 (1) Å ³	
Z	1	
$\mu_{(MoK\alpha)}$	7,329 mm ⁻¹	
Messbereich	3,74° ≤ 2θ ≤ 65,4°.	
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 14, -18 ≤ l ≤ 18.	
Diffraktometer	Kappa Apex II	
Gemessene Reflexe	24781	
Symmetrieunabhängige Reflexe	6945 R(int) = 0,0345	
GooF	1,067	
R ₁ ^a /wR ₂ ^b [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0460, wR ₂ = 0,1269	
R ₁ ^a /wR ₂ ^b (alle Daten)	R ₁ = 0,0582, wR ₂ = 0,1342	
Restelektronendichte max.; min.	3,660 und -2,791 e ⁻ ·Å ³	
A; B	0,0719; 6,80	

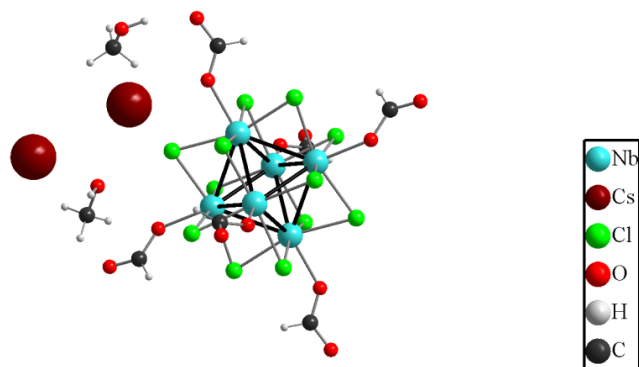
7.3.7 $[\text{Cs}(\text{CH}_3\text{OH})]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (7)

Abbildung 7.37: Struktur des Clusteranions $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}$, der zwei Cs^+ -Kationen und der zwei Methanolköle in $[\text{Cs}(\text{CH}_3\text{OH})]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$.

Tabelle 7.37: Kristallographische Daten der Verbindung **7** und Messparameter.

Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Cl}_{12}\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{16}$	
Molmasse	1912,78	
Kristallgröße	0,21 x 0,15 x 0,11 mm ³	
Temperatur	173(2) K	
d_c	3,048 g/cm ³	
kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)	
Gitterparameter	$a = 9,500 (1) \text{ \AA}$	$\alpha = 65,905(3)^\circ$
	$b = 10,036 (1) \text{ \AA}$	$\beta = 71,589 (3)^\circ$
	$c = 12,631(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 80,479(3)^\circ$
V	1042,1 (1) Å ³	
Z	1	
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	5,862 mm ⁻¹	
Messbereich	$4,46^\circ \leq 2\theta \leq 63,0^\circ$.	
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13, -14 \leq k \leq 14, -18 \leq l \leq 18$.	
Diffraktometer	Kappa Apex II	
Gemessene Reflexe	23914	
Symmetrieunabhängige Reflexe	6769 $R(\text{int}) = 0,0431$	
GooF	1,059	
$R_1^a/wR_2^b [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0,0473, wR_2 = 0,1274$	
R_1^a/wR_2^b (alle Daten)	$R_1 = 0,0650, wR_2 = 0,1379$	
Restelektronendichte max.; min.	3,303 und -2,531 e ⁻ ·Å ³	
A; B	0,0779; 1,56	

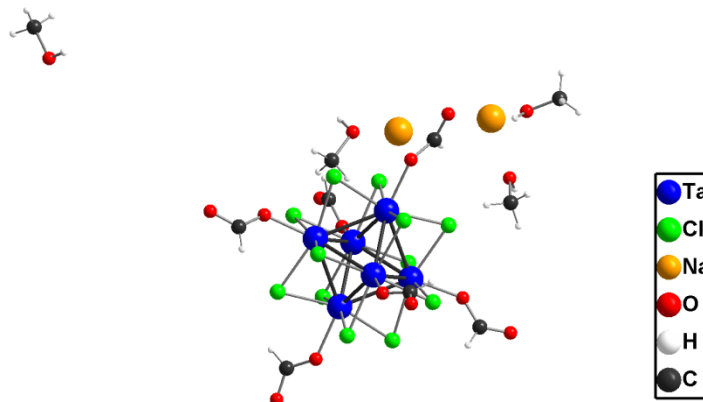
7.3.8 $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_2]_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (**8**)

Abbildung 7.38: Struktur des Clusteranions $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}$, der zwei Na^+ -Kationen und der vier Methanolmoleküle in $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_2]_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$.

Tabelle 7.38: Kristallographische Daten der Verbindung **8** und Messparameter.

Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{38}\text{Cl}_{12}\text{Na}_4\text{Ta}_6\text{O}_{20}$	
Molmasse	2129,50	
Kristallgröße	0,31 x 0,21 x 0,18 mm ³	
Temperatur	173(2) K	
d_c	2,807 g/cm ³	
kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c (Nr.15)	
Gitterparameter	$a = 22,995 (1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12,180 (1) \text{ \AA}$	$\beta = 117,393 (4)^\circ$
	$c = 20,266(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
V	5039,5 (4) Å ³	
Z	4	
$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}$	13,702 mm ⁻¹	
Messbereich	$3,90^\circ \leq 2\theta \leq 75,2^\circ$.	
Indexbereich	$-39 \leq h \leq 39, -20 \leq k \leq 20, -34 \leq l \leq 34$.	
Diffraktometer	Kappa Apex II	
Gemessene Reflexe	92510	
Symmetrieunabhängige Reflexe	13329 $R(\text{int}) = 0,0608$	
GooF	1,071	
$R_1^a/wR_2^b [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0,0381, wR_2 = 0,0951$	
R_1^a/wR_2^b (alle Daten)	$R_1 = 0,0590, wR_2 = 0,1076$	
Restelektronendichte max.; min.	5,887 und -3,454 e ⁻ ·Å ³	
A; B	0,0481; 53,97	

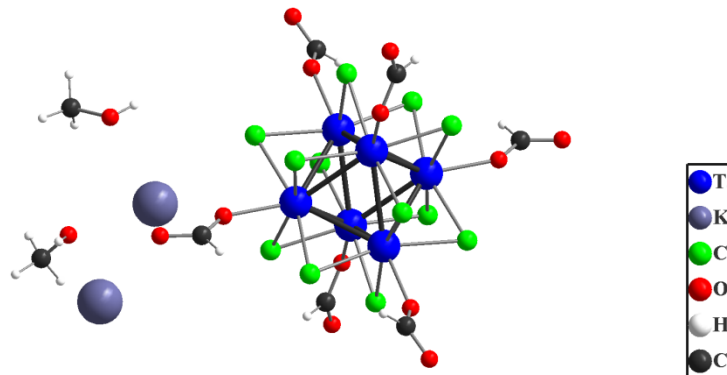
7.3.9 $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})]_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (9)

Abbildung 7.39: Struktur des Clusteranions $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}$, der zwei K^+ -Kationen und der zwei Methanolkole in $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})]_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$.

Tabelle 7.39: Kristallographische Daten der Verbindung **9** und Messparameter.

Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Cl}_{12}\text{K}_4\text{Ta}_6\text{O}_{16}$	
Molmasse	2065,78	
Kristallgröße	0,17 x 0,14 x 0,09 mm ³	
Temperatur	173(2) K	
d_c	3,246 g/cm ³	
kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)	
Gitterparameter	$a = 9,347(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 76,785(7)^\circ$
	$b = 9,405(1) \text{ \AA}$	$\beta = 78,814(6)^\circ$
	$c = 12,669(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 81,269(7)^\circ$
V	1056,8 (2) Å ³	
Z	1	
$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}$	16,672 mm ⁻¹	
Messbereich	$5,96^\circ \leq 2\theta \leq 70,76^\circ$.	
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 15, -15 \leq k \leq 14, -18 \leq l \leq 20$.	
Diffraktometer	Kappa Apex II	
Gemessene Reflexe	25785	
Symmetrieunabhängige Reflexe	8886 $R(\text{int}) = 0,0542$	
Goof	1,046	
R_1^a/wR_2^b [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0540, wR_2 = 0,1237$	
R_1^a/wR_2^b (alle Daten)	$R_1 = 0,0815, wR_2 = 0,1350$	
Restelektronendichte max.; min.	6,676 und -4,171 e ⁻ ·Å ³	
A; B	0,0527; 13,30	

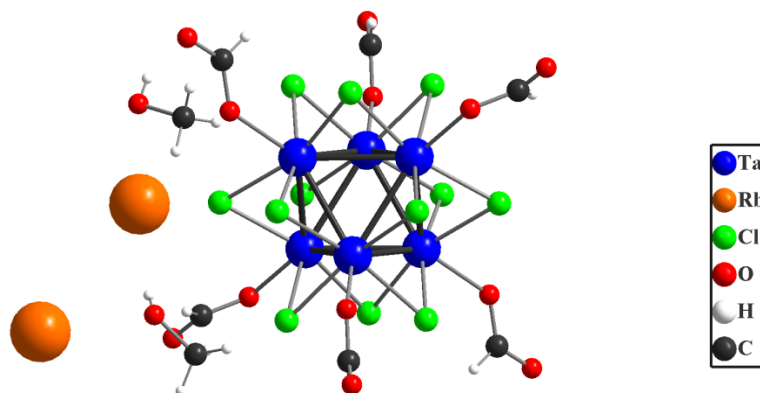
7.3.10 $[\text{Rb}(\text{CH}_3\text{OH})]_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (10)

Abbildung 7.310: Struktur des Clusteranions $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}$, der zwei Rb^+ -Kationen und der zwei Methanolkole in $[\text{Rb}(\text{CH}_3\text{OH})]_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$.

Tabelle 7.310: Kristallographische Daten der Verbindung **10** und Messparameter.

Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Cl}_{12}\text{Rb}_4\text{Ta}_6\text{O}_{16}$	
Molmasse	2251,26	
Kristallgröße	0,30 x 0,06 x 0,04 mm ³	
Temperatur	173(2) K	
d_c	3,734 g/cm ³	
kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)	
Gitterparameter	$a = 9,408(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 67,990(4)^\circ$
	$b = 9,914(1) \text{ \AA}$	$\beta = 71,696(4)^\circ$
	$c = 12,209(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 80,711(4)^\circ$
V	1001,1 (1) Å ³	
Z	1	
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	22,014 mm ⁻¹	
Messbereich	$3,74^\circ \leq 2\theta \leq 70,22^\circ$	
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 15, -16 \leq k \leq 16, -19 \leq l \leq 19$	
Diffraktometer	Kappa Apex II	
Gemessene Reflexe	30354	
Symmetrieunabhängige Reflexe	8588 $R(\text{int}) = 0,0379$	
GooF	1,065	
R_1^a/wR_2^b [$ I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0386, wR_2 = 0,1056$	
R_1^a/wR_2^b (alle Daten)	$R_1 = 0,0496, wR_2 = 0,1138$	
Restelektronendichte max.; min.	7,125 und -3,271 e ⁻ ·Å ³	
A; B	0,0595; 15,09	

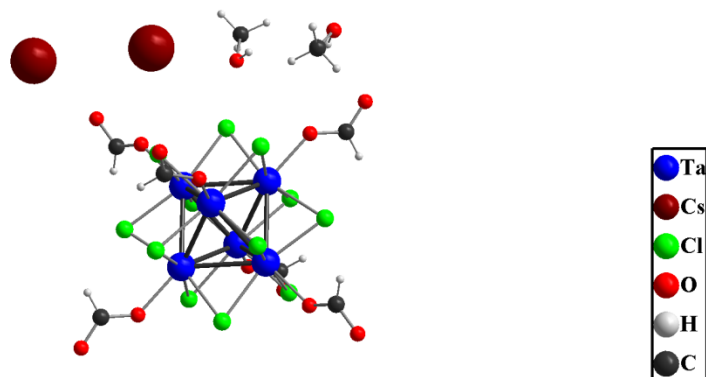
7.3.11 $[\text{Cs}(\text{CH}_3\text{OH})]_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (11)

Abbildung 7.311: Struktur des Clusteranions $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}$, der zwei Cs^+ -Kationen und der zwei Methanolmoleküle in $[\text{Cs}(\text{CH}_3\text{OH})]_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$.

Tabelle 7.311: Kristallographische Daten der Verbindung **11** und Messparameter.

Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Cl}_{12}\text{Cs}_4\text{Ta}_6\text{O}_{16}$	
Molmasse	2441,02	
Kristallgröße	0,21 x 0,13 x 0,11 mm ³	
Temperatur	173(2) K	
d_c	3,894 g/cm ³	
kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)	
Gitterparameter	$a = 9,488 (1) \text{ \AA}$	$\alpha = 112,887(4)^\circ$
	$b = 10,045 (1) \text{ \AA}$	$\beta = 100,751 (3)^\circ$
	$c = 12,513(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 99,586(3)^\circ$
V	1040,9 (1) Å ³	
Z	1	
$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}$	19,973 mm ⁻¹	
Messbereich	$4,98^\circ \leq 2\theta \leq 75,42^\circ$.	
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 16, -15 \leq k \leq 15, -21 \leq l \leq 16$.	
Diffraktometer	Kappa Apex II	
Gemessene Reflexe	22494	
Symmetrieunabhängige Reflexe	8370 $R(\text{int}) = 0,0479$	
Goof	0,978	
R_1^a/wR_2^b [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0425, wR_2 = 0,0862$	
R_1^a/wR_2^b (alle Daten)	$R_1 = 0,0734, wR_2 = 0,0972$	
Restelektronendichte max.; min.	2,963 und -2,457 e ⁻ ·Å ³	
A; B	0,0425; 0	

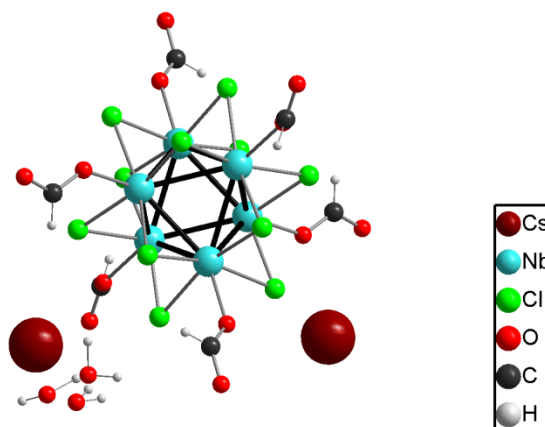
7.3.12 [Cs(H₂O)]₄[Nb₆Cl₁₂(OCHO)₆] (12)

Abbildung 7.312: Struktur des Clusteranions [Nb₆Cl₁₂(OCHO)₆]⁴⁻, der zwei Cs⁺-Kationen und der zwei fehlgeordnete Wassermoleküle in [Cs(H₂O)]₄[Nb₆Cl₁₂(OCHO)₆].

Tabelle 7.312: Kristallographische Daten der Verbindung **12** und Messparameter.

Summenformel	C ₆ H ₁₄ Cl ₁₂ Cs ₄ Nb ₆ O ₁₆	
Molmasse	1856,67	
Kristallgröße	0,22 x 0,20 x 0,05 mm ³	
Temperatur	173(2) K	
d_c	3,176 g/cm ³	
kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)	
Gitterparameter	a = 9,454 (1) Å	$\alpha = 109,150(6)^\circ$
	b = 9,512 (1) Å	$\beta = 98,105 (6)^\circ$
	c = 11,876(1) Å	$\gamma = 100,147(7)^\circ$
V	970,9 (2) Å ³	
Z	1	
$\mu_{(MoK\alpha)}$	6,286 mm ⁻¹	
Messbereich	4,80° ≤ 2θ ≤ 50,74°.	
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 11, -8 ≤ k ≤ 10, -11 ≤ l ≤ 13.	
Diffraktometer	Kappa Apex II	
Gemessene Reflexe	6674	
Symmetrieunabhängige Reflexe	2572 R(int) = 0,0497	
Goof	0,966	
R ₁ ^a /wR ₂ ^b [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0456, wR ₂ = 0,0929	
R ₁ ^a /wR ₂ ^b (alle Daten)	R ₁ = 0,0844, wR ₂ = 0,1075	
Restelektronendichte max.; min.	0,958 und -1,301 e ⁻ ·Å ³	
A; B	0,0539; 0	

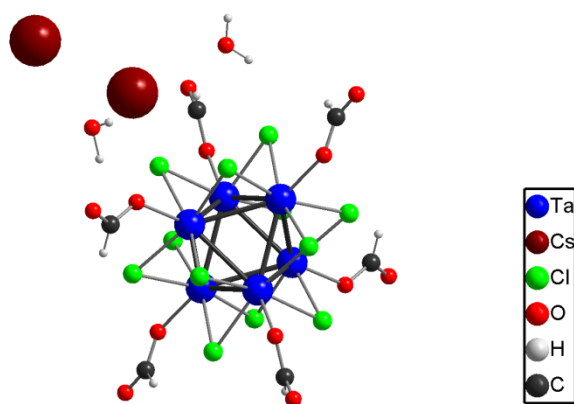
7.3.13 $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})]_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$ (13)

Abbildung 7.313: Struktur des Clusteranions $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]^{4-}$, der zwei Cs^+ -Kationen und der zwei Wassermoleküle in $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})]_4[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCHO})_6]$.

Tabelle 7.313: Kristallographische Daten der Verbindung **13** und Messparameter.

Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Cl}_{12}\text{Cs}_4\text{Ta}_6\text{O}_{16}$	
Molmasse	2384,91	
Kristallgröße	0,12 x 0,08 x 0,07 mm ³	
Temperatur	173(2) K	
d_c	4,047 g/cm ³	
kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)	
Gitterparameter	$a = 9,472(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 109,576(7)^\circ$
	$b = 9,589(2) \text{ \AA}$	$\beta = 98,299(8)^\circ$
	$c = 11,898(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 100,02(7)^\circ$
V	978,4 (4) Å ³	
Z	1	
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	30,173 mm ⁻¹	
Messbereich	$4,76^\circ \leq 2\theta \leq 58,28^\circ$.	
Indexbereich	$-5 \leq h \leq 12, -12 \leq k \leq 7, -14 \leq l \leq 9$.	
Diffraktometer	Kappa Apex II	
Gemessene Reflexe	4242	
Symmetrieunabhängige Reflexe	2589 $R(\text{int}) = 0,0248$	
Goof	1,037	
R_1^a/wR_2^b [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0334, wR_2 = 0,0738$	
R_1^a/wR_2^b (alle Daten)	$R_1 = 0,0530, wR_2 = 0,0825$	
Restelektronendichte max.; min.	1,649 und -1,258 e ⁻ ·Å ³	
A; B	0,0318; 9,88	

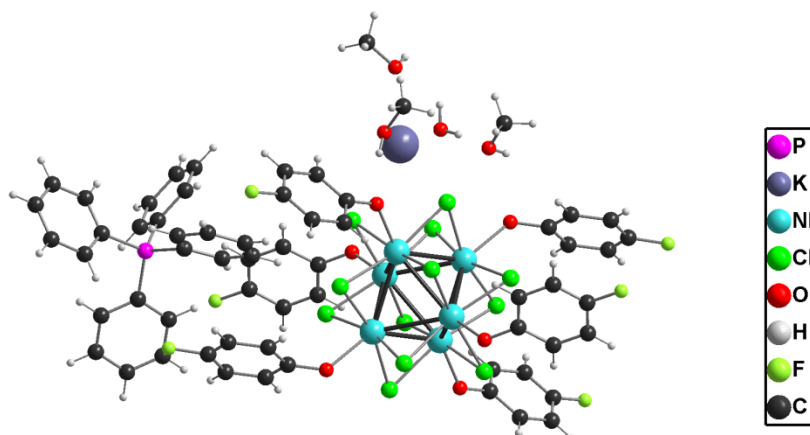
7.3.14 $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{K}(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})_3]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F})_6]$ (14)

Abbildung 7.314: Struktur des Clusteranions $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F})_6]^{4-}$, des K^+ - und $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ -Kations sowie kokristallisierter CH_3OH und H_2O Moleküle in $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{K}(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})_3]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F})_6]$.

Tabelle 7.314: Kristallographische Daten der Verbindung **14** und Messparameter.

Summenformel	$\text{C}_{90}\text{H}_{92}\text{Cl}_{12}\text{F}_6\text{K}_2\text{P}_2\text{Nb}_6\text{O}_{14}$	
Molmasse	2634,64	
Kristallgröße	0,13 x 0,11 x 0,08 mm ³	
Temperatur	173(2) K	
d_c	1,690 g/cm ³	
kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)	
Gitterparameter	$a = 12,305(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 70,314(2)^\circ$
	$b = 14,431(1) \text{ \AA}$	$\beta = 88,231(2)^\circ$
	$c = 15,821(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 78,354(2)^\circ$
V	2588,5 (1) Å ³	
Z	1	
$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}$	1,132 mm ⁻¹	
Messbereich	$4,38^\circ \leq 2\theta \leq 62,26^\circ$.	
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 14, -20 \leq k \leq 20, -23 \leq l \leq 22$.	
Diffraktometer	Kappa Apex II	
Gemessene Reflexe	56794	
Symmetrieunabhängige Reflexe	16381 $R(\text{int}) = 0,0343$	
GooF	1,112	
$R_1^a/wR_2^b [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0,0406, wR_2 = 0,0873$	
R_1^a/wR_2^b (alle Daten)	$R_1 = 0,0582, wR_2 = 0,1008$	
Restelektronendichte max.; min.	1,469 und -1,318 e ⁻ ·Å ³	
A; B	0,0314; 4,57	

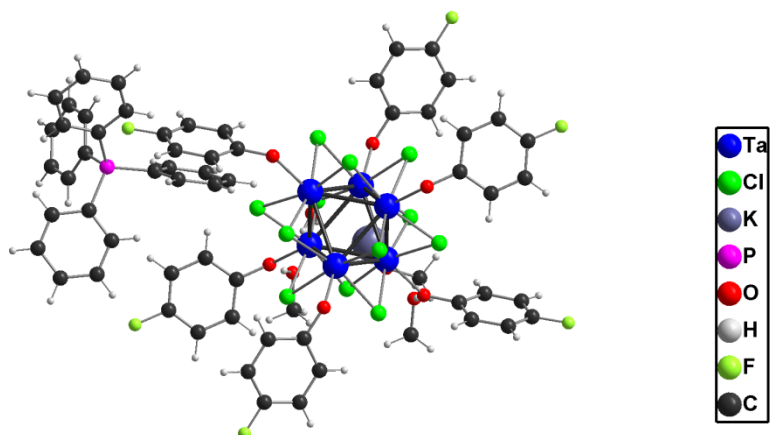
7.3.15 $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{K}(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})_3]_2[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F})_6]$ (**15**)

Abbildung 7.315: Struktur des Clusteranion $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F})_6]^{4-}$, des K^+ - und $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ -Kations sowie kokristallisierter CH_3OH und H_2O Moleküle in $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{K}(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})_3]_2[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F})_6]$.

Tabelle 7.315: Kristallographische Daten der Verbindung **15** und Messparameter.

Summenformel	$\text{C}_{90}\text{H}_{92}\text{Cl}_{12}\text{F}_6\text{K}_2\text{P}_2\text{Ta}_6\text{O}_{14}$	
Molmasse	3162,88	
Kristallgröße	0,21 x 0,11 x 0,09 mm ³	
Temperatur	173(2) K	
d_c	2,025 g/cm ³	
kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)	
Gitterparameter	$a = 12,316(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 70,171(1)^\circ$
	$b = 14,501(1) \text{ \AA}$	$\beta = 88,008(1)^\circ$
	$c = 15,787(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 78,099(1)^\circ$
V	2593,5 (1) Å ³	
Z	1	
$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}$	6,791 mm ⁻¹	
Messbereich	$3,06^\circ \leq 2\theta \leq 74,46^\circ$.	
Indexbereich	$-21 \leq h \leq 21, -25 \leq k \leq 25, -27 \leq l \leq 27$.	
Diffraktometer	Kappa Apex II	
Gemessene Reflexe	102559	
Symmetrieunabhängige Reflexe	28222 $R(\text{int}) = 0,0364$	
Goof	1,049	
R_1^a/wR_2^b [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0370, wR_2 = 0,0744$	
R_1^a/wR_2^b (alle Daten)	$R_1 = 0,0740, wR_2 = 0,0887$	
Restelektronendichte max.; min.	8,492 und -2,628 e ⁻ ·Å ³	
A; B	0,0316; 8,68	

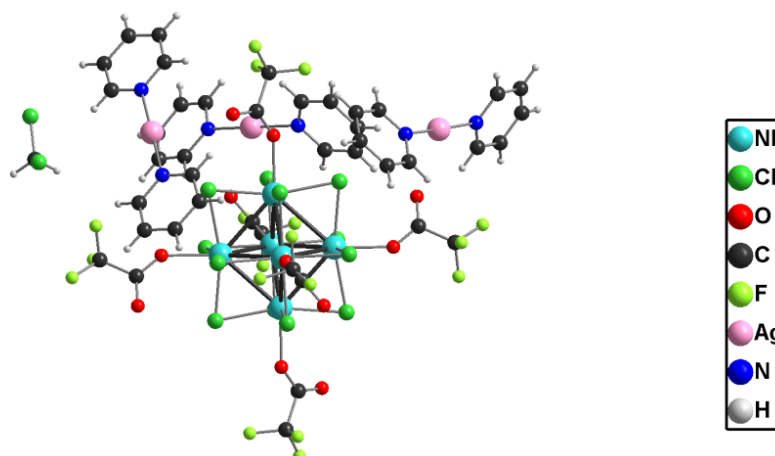
7.3.16 [Ag(Pyridin)₂]₃[Nb₆Cl₁₂(OOCF₃)₆]₃·0,8CH₂Cl₂ (16)

Abbildung 7.316: Struktur des Clusteranion [Nb₆Cl₁₂(OOCF₃)₆]³⁻, der drei [Ag(Pyridin)₂]⁺ sowie kokristallisiertes CH₂Cl₂ Molekül in [Ag(Pyridin)₂]₃[Nb₆Cl₁₂(OOCF₃)₆]₃·0,8CH₂Cl₂.

Tabelle 7.316: Kristallographische Daten der Verbindung **16** und Messparameter.

Summenformel	C _{42,8} H _{31,6} Cl _{13,61} Ag ₃ F ₁₈ N ₆ Nb ₆ O ₁₂	
Molmasse	2527,31	
Kristallgröße	0,21 x 0,20 x 0,10 mm ³	
Temperatur	173(2) K	
<i>d_c</i>	2,252 g/cm ³	
kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr.2)	
Gitterparameter	a = 13,441 (1) Å	α = 80,969(2)°
	b = 16,017 (1) Å	β = 71,180 (2)°
	c = 19,854(1) Å	γ = 67,218(2)°
V	3727,7 (2) Å ³	
Z	2	
μ (MoK α)	2,244 mm ⁻¹	
Messbereich	2,16° ≤ 2 θ ≤ 65,00°.	
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 19, -23 ≤ k ≤ 24, -29 ≤ l ≤ 30.	
Diffraktometer	Kappa Apex II	
Gemessene Reflexe	95265	
Symmetrieunabhängige Reflexe	26676 R(int) = 0,0303	
Goof	1,077	
R ₁ ^a /wR ₂ ^b [I >2 σ (I)]	R ₁ = 0,0653, wR ₂ = 0,1272	
R ₁ ^a /wR ₂ ^b (alle Daten)	R ₁ = 0,1043, wR ₂ = 0,1499	
Restelektronendichte max.; min.	2,710 und -2,167 e ⁻ Å ³	
A; B	0,0233; 41,15	

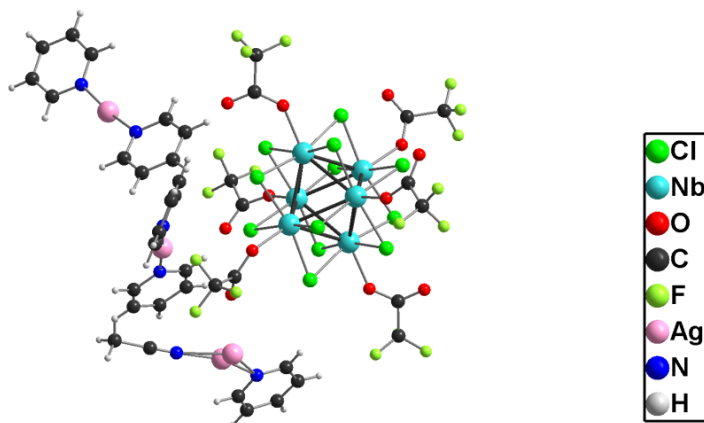
7.3.17 [Ag(Pyridin)₂]₂[Ag(Pyridin)(CH₃CN)][Nb₆Cl₁₂(OOCF₃)₆] (17)

Abbildung 7.317: Struktur des Clusteranion [Nb₆Cl₁₂(OOCF₃)₆]³⁻, der zwei [Ag(Pyridin)₂]⁺-Kationen und des [Ag(Pyridin)(CH₃CN)]⁺-Kations in [Ag(Pyridin)₂]₂[Ag(Pyridin)(CH₃CN)][Nb₆Cl₁₂(OOCF₃)₆].

Tabelle 7.317: Kristallographische Daten der Verbindung **17** und Messparameter.

Summenformel	C ₃₉ H ₂₈ Cl ₁₂ Ag ₃ F ₁₈ N ₆ Nb ₆ O ₁₂	
Molmasse	2421,14	
Kristallgröße	0,67 x 0,39 x 0,28 mm ³	
Temperatur	173(2) K	
<i>d</i> _c	2,376 g/cm ³	
kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr.2)	
Gitterparameter	a = 12,236 (1) Å	α = 92,344(2)°
	b = 12,777 (1) Å	β = 102,779 (2)°
	c = 23,951(1) Å	γ = 110,702(2)°
<i>V</i>	3383,7 (1) Å ³	
<i>Z</i>	2	
μ (MoK α)	2,405 mm ⁻¹	
Messbereich	3,66° ≤ 2 θ ≤ 65,20°.	
Indexbereich	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -36 ≤ <i>l</i> ≤ 35.	
Diffraktometer	Kappa Apex II	
Gemessene Reflexe	89003	
Symmetrieunabhängige Reflexe	24491 R(int) = 0,0294	
Goof	1,029	
R ₁ ^a /wR ₂ ^b [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0,0354, wR ₂ = 0,0762	
R ₁ ^a /wR ₂ ^b (alle Daten)	R ₁ = 0,0542, wR ₂ = 0,0850	
Restelektronendichte max.; min.	1,252 und -1,206 e ⁻ ·Å ³	
A; B	0,0272; 8,05	

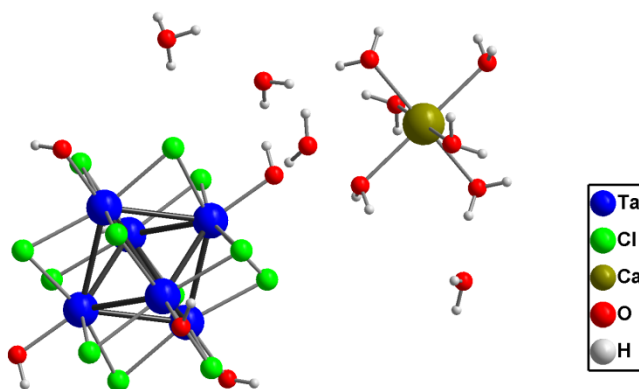
7.3.18 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OH})_6] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (18)

Abbildung 7.318: Struktur des Clusteranion $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OH})_6]^{2-}$, des $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Kations und Wasser in $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OH})_6] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 7.318: Kristallographische Daten der Verbindung **18** und Messparameter.

Summenformel	$\text{H}_{50}\text{Ca}_1\text{Cl}_{12}\text{Ta}_6\text{O}_{28}$	
Molmasse	2049,6	
Kristallgröße	0,21 x 0,11 x 0,09 mm ³	
Temperatur	173(2) K	
d_c	3,151 g/cm ³	
kristallsystem	hexagonal	
Raumgruppe	$R\bar{3}$ (Nr. 148)	
Gitterparameter	$a = 10,183(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 10,183(1) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 36,084(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 120^\circ$
V	3240,3 (1) Å ³	
Z	3	
$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}$	21,628 mm ⁻¹	
Messbereich	$4,74^\circ \leq 2\theta \leq 75,17^\circ$.	
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 12, -61 \leq l \leq 49$.	
Diffraktometer	Kappa Apex II	
Gemessene Reflexe	10394	
Symmetrieunabhängige Reflexe	2377 $R(\text{int}) = 0,0576$	
GooF	1,048	
R_1^a/wR_2^b [$ \text{I} > 2\sigma(\text{I})$]	$R_1 = 0,0541, wR_2 = 0,1444$	
R_1^a/wR_2^b (alle Daten)	$R_1 = 0,0699, wR_2 = 0,1489$	
Restelektronendichte max.; min.	4,421 und -4,097 e ⁻ ·Å ³	
A; B	0,0868; 0	

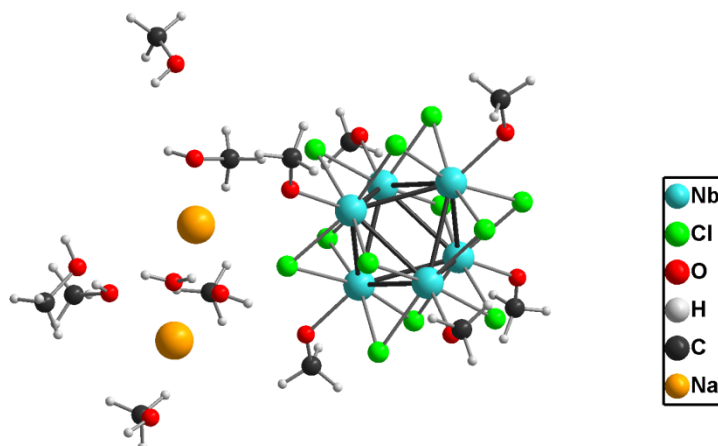
7.3.19 $[\text{Na}_2(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_6] \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ (19)

Abbildung 7.319: Struktur des Clusteranion $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_6]^{4-}$, der zwei Na^+ -Kationen und kokristallisierter CH_3OH -, H_2O -Moleküle in $[\text{Na}_2(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_6] \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$.

Tabelle 7.319: Kristallographische Daten der Verbindung **19** und Messparameter.

Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{70}\text{Na}_4\text{Cl}_{12}\text{Nb}_6\text{O}_{20}$	
Molmasse	1681,56	
Kristallgröße	0,21 x 0,21 x 0,18 mm ³	
Temperatur	173(2) K	
d_c	2,017 g/cm ³	
kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)	
Gitterparameter	$a = 11,518(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 104,008(2)^\circ$
	$b = 12,045(1) \text{ \AA}$	$\beta = 114,989(2)^\circ$
	$c = 12,094(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 101,647(2)^\circ$
V	1384,6 (1) Å ³	
Z	1	
$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}$	1,869 mm ⁻¹	
Messbereich	$3,72^\circ \leq 2\theta \leq 75,24^\circ$.	
Indexbereich	$-19 \leq h \leq 19, -20 \leq k \leq 20, -20 \leq l \leq 20$.	
Diffraktometer	Kappa Apex II	
Gemessene Reflexe	50346	
Symmetrieunabhängige Reflexe	14578 $R(\text{int}) = 0,0379$	
Goof	1,048	
R_1^a/wR_2^b [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0282, wR_2 = 0,0582$	
R_1^a/wR_2^b (alle Daten)	$R_1 = 0,0406, wR_2 = 0,0622$	
Restelektronendichte max.; min.	0,844 und -0,620 e ⁻ ·Å ³	
A; B	0,0249; 0	

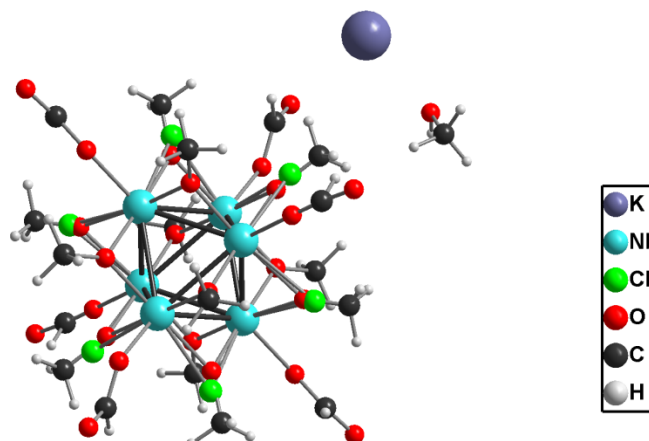
7.3.20 $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_2][\text{Nb}_6\text{Cl}^i_x(\text{OCH}_3)^{i_{12-x}}(\text{OCHO})^a_6]$ ($x = 2,64$) (20)

Abbildung 7.320: Struktur des Clusteranion $[\text{Nb}_6\text{Cl}^i_{2,51}(\text{OCH}_3)^{i_{9,49}}(\text{OCHO})^a_6]^{2-}$, des K^+ -Kations und kokristallisierter CH_3OH -Moleküle in $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_2][\text{Nb}_6\text{Cl}^i_x(\text{OCH}_3)^{i_{12-x}}(\text{OCHO})^a_6]$ ($x = 2,64$).

Tabelle 7.320: Kristallographische Daten der Verbindung **20** und Messparameter.

Summenformel	$\text{C}_{17,36}\text{H}_{42,09}\text{K}_2\text{Cl}_{2,64}\text{Nb}_6\text{O}_{24,05}$	
Molmasse	1362,24	
Kristallgröße	0,14 x 0,12 x 0,09 mm ³	
Temperatur	173(2) K	
d_c	2,150 g/cm ³	
kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)	
Gitterparameter	$a = 9,893$ (1) Å	$\alpha = 68,525$ (2)°
	$b = 9,906$ (1) Å	$\beta = 83,360$ (2)°
	$c = 11,257$ (1) Å	$\gamma = 86,126$ (2)°
V	1019,3 (1) Å ³	
Z	1	
μ (MoK α)	3,534 mm ⁻¹	
Messbereich	$4,14^\circ \leq 2\theta \leq 65,0^\circ$.	
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 14, -14 \leq k \leq 14, -17 \leq l \leq 17$.	
Diffraktometer	Kappa Apex II	
Gemessene Reflexe	36274	
Symmetrieunabhängige Reflexe	7362 $R(\text{int}) = 0,0212$	
GooF	0,987	
R_1^a/wR_2^b [$l > 2\sigma(l)$]	$R_1 = 0,0370, wR_2 = 0,0895$	
R_1^a/wR_2^b (alle Daten)	$R_1 = 0,0439, wR_2 = 0,0934$	
Restelektronendichte max.; min.	2,291 und -2,492 e ⁻ ·Å ³	
A; B	0,0386; 3,95	