

Synthese von hexanuklearen Niob- und Tantal- Clusterkomplexverbindungen mit Iodido- und Alkoholato-Liganden

Kumulative Dissertation

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

vorgelegt von

Florian Schröder, geb. am 31. Oktober 1993 in Burg (bei Magdeburg)
Rostock, 2022

Die vorliegende Arbeit wurde in dem Zeitraum von Oktober 2018 bis Juni 2022 am Lehrstuhl für anorganische Festkörperchemie des Instituts für Chemie der Universität Rostock unter der Betreuung von Prof. Dr. Martin Köckerling angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. Martin Köckerling

Zweitgutachter: Prof. Dr. Mathias Wickleder

Datum der Verteidigung: 13.12.2022

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit bestätige ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel „Synthese von hexanuklearen Niob- und Tantal-Clusterkomplexverbindungen mit Iodido- und Alkoholato-Liganden“ selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Die Stellen der Arbeit, die dem Wortlaut oder dem Sinn nach anderen Werken entnommen sind, wurden unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht.

Rostock, den 14.09.2022

Florian Schröder

Danksagung

Als erstes möchte ich mich bei Prof. Dr. Martin Köckerling für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die wissenschaftlichen Freiheiten und das in mich gesetzte Vertrauen bedanken. Außerdem für die Möglichkeit dieses interessante Thema zu bearbeiten und die Mithilfe an den Publikationen, einschließlich dem endgültigen Lösen komplizierter Strukturdaten.

Prof. Dr. Mathias Wickleder danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Jessica Rockel und Dr. Niels Ole Giltzau danke ich für den angenehmen Büroalltag und die zahllosen Gespräche bei einer Tasse Kaffee. Die Zeit mit euch bleibt unvergessen.

Den anderen Mitgliedern des Arbeitskreises Dr. Eric Sperlich, Dr. Jonas Jablonski, Dr. Antje Siegesmund und Tobias Nickel danke ich für das gute fachliche und soziale Miteinander. Den Bachelorstudierenden Anna Meurer und Steffen Struck danke ich für die fleißige Arbeit im Labor.

Dr. Alexander Villinger und Isabell Schicht danke ich für die Bereitstellung der Einkristalldiffraktometer. Bei Dr. Dirk Michalik, Heike Borgwaldt, Sigrun Roßmeisl, Jana Pittner und Angela Weihs möchte ich mich herzlich für die Anfertigung zahlloser NMR-Spektren und Elementaranalysen bedanken.

Für das akkurate Anfertigen einiger Spezialapparaturen und Geräte danke ich Peter Kumm, Martin Riedel, Thomas Kröger-Badge, Roland Weihs und Patrick Quade.

Unserer Abteilungs-Sekretärin Nadja Kohlmann danke ich besonders für die Unterstützung bei der Bewältigung des Papierkram, ihre allgemeine Hilfsbereitschaft und freundliche Art. Den anderen Arbeitskreisen der Abteilung danke ich für das gute Arbeitsklima und das kurzfristige Aushelfen mit Chemikalien oder Geräten.

Bei Dr. Jörg Harloff, Regina Brosin und Celine True möchte ich mich für unterhaltsame Arbeit im AC-Grundpraktikum bedanken. Besonders hervorzuheben waren dabei die „wichtigen Besprechungen“ mit Dr. Tim Suhrbier.

Bei meinen Freunden möchte ich mich für die vielen außeruniversitären Unternehmungen und gegenseitige Unterstützung bedanken. Die gelegentlichen Barrunden, Filmabende und Urlaube waren und sind stets ein guter Ausgleich zum teilweise sehr stressigen Alltag.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, ohne die ich nicht so weit gekommen wäre. Nur durch ihre bedingungslose Unterstützung, Liebe und Rückhalt gelang diese Arbeit.

Vielen Dank!

Meiner Familie

„Nur weil es mir egal ist, heißt das nicht, dass ich es nicht verstehe.“

Homer Simpson

Zusammenfassung

In der vorliegenden kumulativen Dissertation sind die Ergebnisse der Untersuchungen zu Synthesen von hexanuklearen Niob- und Tantal-Clusterkomplexverbindungen mit Iodido- und Alkoholato-Liganden dargestellt. Ausgehend von Festkörperreaktionen werden Edukt-Clusterkomplexe hergestellt und diese in lösungsmittelbasierten Reaktionssystemen umgesetzt. Dabei kommt es zu Ligandensubstitutionen der inneren und/oder äußeren Ligandensphäre. Basierend auf der Umsetzung von Eduktcluster-Iodiden in stark basischen Reaktionsmedien werden neuartige Nb_6 - und Ta_6 -Clusteralkoholate der allgemeinen Form $[\text{M}_6\text{X}^i_{12}\text{X}^a_6]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{X}^i = \text{Cl}, \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{OC}_3\text{H}_7$; $\text{X}^a = \text{Cl}, \text{I}, \text{OCH}_3$; $n = 0, 1, 2$) synthetisiert. Besonders hervorzuheben ist dabei die Entstehung von 13-CBE-Clusterkomplexen (CBE = clusterbasierte Elektronen), die Synthese von Cluster-Isopropanolaten und einer Doppelcluster-Verbindung, welche homonuklear die beiden Strukturtypen $[\text{M}_6\text{X}_8]$ und $[\text{M}_6\text{X}_{12}]$ in einer Verbindung vereint. Weiterhin werden drei Verbindungen des für Niob sehr seltenen (M_6X_8) -Strukturtyps mit $[\text{Nb}_6\text{X}^i_8\text{X}^a_6]^{n-}$ ($\text{X}^i = \text{I}$; $\text{X}^a = \text{Py}, \text{OCH}_3$; $n = 0, 1, 2$) in verschiedenen Oxidationszuständen (durch temperaturabhängige Reaktionsführung) isoliert. Trotz der Strukturvielfalt von hexanuklearen Clusterkomplexen ist die gezielte Synthese von 15 bzw. 14 CBE-Clustern wenig erforscht. Es werden die Verbindungen $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_6]^{n-}$ ($n = 2, 3$) gezielt aus einem 16 CBE-Clusteredukt hergestellt. Entsprechend der Synthese von gut geeigneten Edukt-Cluster-Iodiden werden auch neuartige wasserhaltige Cluster der Form $[\text{M}_6\text{X}^i_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{X}^i = \text{Cl}, \text{I}$) und $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 8\text{THF}$ isoliert. Neben der Strukturbeschreibung und der vollständigen chemischen und physikalischen Charakterisierung werden Untersuchungen zum Redoxverhalten und zum Auftreten ungewöhnlicher Oxidationszustände durchgeführt. Ein entscheidender Beitrag dazu wird durch die Koordination mit O-Donor-Liganden erzielt. Es werden auch Syntheserouten und Methoden zur Steigerung der Reaktivität von Clusterkomplexen dargestellt. Dabei stellte sich die Aktivierung der Eduktverbindungen mittels Kugelmühle als besonders geeignet heraus.

Summary

In this cumulative dissertation, the results of investigations of the synthesis of hexanuclear niobium and tantalum cluster coordination compounds with iodido and alcoholato ligands are presented. Using solid-state chemical reactions, starting material cluster compounds are produced and converted to new cluster compounds in solvent-based reaction systems. This leads to ligand substitutions of the inner and/or outer ligand spheres. From reactions of cluster iodides in strongly basic reaction media novel Nb_6 an Ta_6 cluster alkoxides of the general form $[\text{M}_6\text{X}^{\text{i}}_{12}\text{X}^{\text{a}}_6]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{X}^{\text{i}} = \text{Cl}, \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{OC}_3\text{H}_7$; $\text{X}^{\text{a}} = \text{Cl}, \text{I}, \text{OCH}_3$; $n = 0, 1, 2$) are obtained. Particularly noteworthy is the formation of 13 CBE cluster complexes, the synthesis of cluster isopropanolates and a double-cluster compound, which combines both the cluster types $[\text{M}_6\text{X}_8]$ and $[\text{M}_6\text{X}_{12}]$ in the same compound. Furthermore, three compounds of the very rare niobium $[\text{M}_6\text{X}_8]$ structure type with $[\text{Nb}_6\text{X}^{\text{i}}_8\text{X}^{\text{a}}_6]^{n-}$ cluster anions ($\text{X}^{\text{i}} = \text{I}$; $\text{X}^{\text{a}} = \text{Py}, \text{OCH}_3$; $n = 0, 1, 2$) in different oxidation states are isolated. Compounds with different cluster oxidation states are obtained just by applying different reaction temperatures. Despite the large known diversity of hexanuclear Nb and Ta cluster complexes, targeted and high yield syntheses of 15 or 14 CBE clusters are hardly explored. The compounds $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_6]^{n-}$ ($n = 2, 3$) are prepared from a 16 CBE cluster starting compound. According to the synthesis of suitable starting material cluster iodides, novel aqua ligated cluster compounds of the form $[\text{M}_6\text{X}^{\text{i}}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{X}^{\text{i}} = \text{Cl}, \text{I}$) and $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 8\text{THF}$ are isolated. In addition to the description of the structures and the chemical and physical characterization, investigations of the redox behaviour and the occurrence of unusual oxidation states were carried out. A crucial contribution could be made by coordination of cluster units by O-donor ligands. Synthetic routes and methods to increase the reactivity of cluster complexes are also presented. Activation of the starting material using a ball mill turned out to be particularly useful.

Inhaltsverzeichnis

Eigenständigkeitserklärung	ii
Danksagung	iii
Zusammenfassung.....	v
Summary	vi
Inhaltsverzeichnis.....	vii
Abkürzungsverzeichnis	ix
1. Einleitung.....	1
1.1 Die Elemente Niob und Tantal	1
1.2 Clusterkomplexverbindungen	1
1.3 Derzeitiger Kenntnisstand.....	6
1.3.1 Aqua-Liganden.....	6
1.3.2 Iodido-Liganden.....	7
1.3.3 Alkoholato-Liganden	7
1.4 Synthesen, Folgereaktionen und Arbeitsweisen	8
1.5 Anwendungen von M_6 -Clusterkomplexen.....	9
2. Motivation und Zielsetzung	10
3. Ergebnisse und Diskussion.....	11
3.1 Kugelmühlen-Aktivierung	12
3.2 Publikation 1: Hexanuclear Niobium Cluster Iodides with Pyridine Ligands – Temperature Induced Auto-Oxidation.....	12
3.3 Publikation 2: Cluster Compounds with Oxidised, Hexanuclear $[Nb_6Cl_{12}I^a_6]^{n-}$ Anions ($n = 2$ or 3)	17
3.4 Hexanukleare M_6 -Cluster-Alkoholate.....	21
3.4.1 Publikation 3: Improved access through ball milling: Octahedral Ta_6 cluster alkoxides with weakly coordinating cations and a rare example of an electron-poor Ta_6 cluster	22
3.4.2 Publikation 4: Alcoholate and Mixed Alcoholate/Iodide Supported Hexanuclear Niobium Cluster Compounds with a Mixed Face-Bridged/Edge-Bridged Cluster Pair Example	26
3.4.3 Publikation 5: Hexanuclear Niobium Cluster Alcoholates - First Representatives with Isopropanolato Ligands.....	30
3.5 Wasserhaltige M_6 -Clusterkomplexe	34
3.5.1 Publikation 6: $[Nb_6Cl_{12}(H_2O)_6]I_2$	34
3.5.2 Publikation 7: $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]I_2 \cdot 4H_2O$	36
3.5.3 Publikation 8: $[Nb_6Cl_{12}I_2(H_2O)_4] \cdot 8THF$	37

4. Ausblick	39
5. Literaturverzeichnis.....	40
6. Publikationen.....	46
6.1 Publikation 1: Hexanuclear Niobium Cluster Iodides with Pyridine Ligands – Temperature Induced Auto-Oxidation.....	48
6.2 Publikation 2: Cluster Compounds with Oxidised, Hexanuclear $[Nb_6Cl^{12}I^a_6]^{n-}$ Anions (n = 2 or 3)	56
6.3 M_6-Cluster-Alkoholate	65
6.3.1 Publikation 3: Improved access through ball milling: Octahedral Ta_6 cluster alkoxides with weakly coordinating cations and a rare example of an electron-poor Ta_6 cluster	65
6.3.2 Publikation 4: Alcoholate and Mixed Alcoholate/Iodide Supported Hexanuclear Niobium Cluster Compounds with a Mixed Face-Bridged/Edge-Bridged Cluster Pair Example	74
6.3.3 Publikation 5: Hexanuclear Niobium Cluster Alcoholates - First Representatives with Isopropanolato Ligands.....	84
6.4 Wasserhaltige M_6-Clusterkomplexe	91
6.4.1 Publikation 6: Hexaaquadodeca-μ_2-chlorido-octahedro-hexaniobium diiodide.....	91
6.4.2 Publikation 7: Hexaaquadodeca-μ_2-iodido-octahedro-hexatantalum diiodide tetrahydrate ..	91
6.4.3 Publikation 8: Tetraaquadodekakis-μ_2-chlorido-diiodido-octahedro-hexaniobium (12 Nb-Nb) tetrahydrofuran octasolvate	91
7. Anhang	102
7.1 Zusammenfassung der Strukturdaten	102
7.2 Hochtemperatur-Synthesen.....	103
7.2.1 $Na_4[Nb_6Cl_{18}]$.....	103
7.2.2 NbI_5 und TaI_5.....	103
7.2.3 $[Nb_6I_{11}]$.....	104
7.2.4 $[Ta_6I_{14}]$	104
7.3 Weitere Eduktcluster und Verbindungen	105
7.3.1 $[Nb_6Cl^{12}I^a_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$	105
7.3.2 μ-Nitrido-bis(triphenylphosphan)-iodid	106
7.4 Chemikalien	106
Abbildungsverzeichnis.....	107
Tabellenverzeichnis.....	109
Schemataverzeichnis.....	109

Abkürzungsverzeichnis

18-Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
A	Alkalimetall
A	voluminöses organisches Kation
A, B	Wichtungsparameter (Kristallographie)
a	außen
<i>a, b, c</i>	Zellkonstanten (Kristallographie)
ax	axial
ber.	berechnet
CBE	Cluster Based Electron
d	Tag
d	Dublett (NMR-Spektroskopie)
DMF	Dimethylformamid, C ₃ H ₇ NO
DMSO	Dimethylsulfoxid, C ₂ H ₆ OS
DMSO-d ₆	C ₂ D ₆ OS
EA	Elementaranalyse
eq	äquatorial
Et	Ethyl
et al.	und andere
EtOH	Ethanol, C ₂ H ₅ OH
endo	innen
exo	außen
EZ	Elementarzelle
GooF	Goodness of Fit (Kristallographie)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HOR	Alkohol
i	innen
ⁱ Bu	iso-Butyl
ⁱ Pr	iso-Propyl
IR	Infrarot
<i>L</i>	Ligand
LM	Lösungsmittel
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital

m	Multiplett (NMR-Spektroskopie)
<i>M</i>	Metall
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril, CH ₃ CN
MeCN-d ₃	CD ₃ CN
MeOH	Methanol, CH ₃ OH
MO	Molekülorbital
μ	verbrückend
μ	Absorptionskoeffizient (Kristallographie)
NIR	Nahinfrarot
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OAc	Acetat
OR	Alkoholat
Ph	Phenyl
Ph ₄ P ⁺	Tetraphenylphosphonium
PPN ⁺	μ-Nitrido-bis(triphenylphosphan)
Py	Pyridin, C ₅ H ₅ N
RT	Raumtemperatur
s	starke Bandenintensität (IR-Spektroskopie)
s	Singulett (NMR-Spektroskopie)
THF	Tetrahydrofuran (C ₄ H ₈ O)
UV	Ultraviolett
V	Zellvolumen (Kristallographie)
vs	sehr starke Bandenintensität (IR-Spektroskopie)
vw	sehr schwache Bandenintensität (IR-Spektroskopie)
w	schwache Bandenintensität (IR-Spektroskopie)
WW	Wechselwirkung
X	Halogenatom, Ligand
X ^a	Ligand der äußeren Ligandensphäre
X ⁱ	Ligand der inneren Ligandensphäre
Z	Interstitialatom
Z	Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle (Kristallographie)
α, β, γ	Winkel, Gitterparameter (Kristallographie)

1. Einleitung

1.1 Die Elemente Niob und Tantal

1801 entdeckte der englische Chemiker Ch. HATCHETT ein im Columbit-Erz vorkommendes Metall, das Columbium. Bereits ein Jahr später wurde in einem Mineral das Metall Tantal vom schwedischen Forscher A. G. EKEBERG entdeckt. Die in der Folgezeit für identisch gehaltenen Elemente konnten erst 1844 durch den deutschen Chemiker Heinrich Rose unterschieden werden. In Anlehnung an die Mythologie der Tochter des Tantalus Niobe, erfolgte die Benennung in Niobium (Nb, auch Niob genannt), ohne Kenntnis der Arbeiten von HATCHETT. Beide Elemente kommen fast ausschließlich vergesellschaftet vor. Allgemein lässt sich das Vorkommen im Mineral $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ beschreiben, wobei je nach Hauptbestandteil der Mischkristallreihe in Tantalit oder Columbit (Niobit) unterschieden wird. Umgangssprachlich wird auch oft der Begriff Coltan (Columbit-Tantalit) verwendet. Für die Darstellung der Metalle gibt es verschiedene Methoden: elektrochemische Reduktion aus den komplexen Fluoriden oder die chemische Reduktion dieser Fluoride mit Natrium bei 800 °C. Weiterhin können auch die Oxide entweder mit Kohlenstoff bei bis zu 2300 °C oder direkt aluminothermisch zu den Metallen umgesetzt werden. Als geeignete Trennmethoden der beiden Metalle kommen sowohl fraktionierende Kristallisierungs-, Extraktions- oder Destillationsverfahren zum Einsatz.^[1]

Eine vollständige Auflistung der Eigenschaften, Verwendungen und Verbindungen des Niobs und des Tantals würde den Rahmen dieser Arbeit übersteigen, darum werden jeweils nur ausgewählte Inhalte genannt. Niob ist ein hellgraues Übergangsmetall, welches in den meisten Säuren unlöslich ist. Als Legierungsbestandteil findet es unter anderem in der Herstellung von temperaturbeständigen Werkstoffen, Katalysatoren, Supraleitern oder Thermoelementen vielseitige Anwendung. Tantal ist ebenfalls ein hellgraues Übergangsmetall und gleicht in vielen Eigenschaften denen des Niobs. Es besitzt jedoch einen höheren Schmelzpunkt, weswegen es in der Vergangenheit als Glühdraht in Lampen Verwendung fand. Weiterhin dient es der Herstellung von diversen Geräten und Instrumenten (Spinndüsen, Knochennägel, Flugzeugtriebwerke, Kathodenmaterial, ...) sowie der Herstellung von Kondensatoren.^[1]

1.2 Clusterkomplexverbindungen

Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen bilden Komplexverbindungen, welche sich neben den Metall-Ligand-Bindungen ($M-L$ -Bindung) auch durch starke Metall-Metall-Bindungen ($M-M$ -Bindung) auszeichnen. 1964 prägte F. A. COTTON den Begriff *Cluster* (engl. Bündel, Haufen) für Verbindungen, in denen mindestens zwei Metallatome direkt miteinander verbunden sind.^[2] Ein dabei häufig auftretendes Strukturmotiv ist die Bildung von Atompolyedern. Diese können entweder durch Liganden stabilisiert werden oder in Spezialfällen auch ohne umgebende Liganden (sog. *nackte Cluster*) auftreten.

Beispielsweise bei den Elementen Zirkonium, Hafnium, Niob, Tantal, Molybdän, Wolfram und Rhenium werden oft Atomoktaeder als hochsymmetrische Atompolyeder gebildet, welche durch eine umgebende Ligandenhülle stabilisiert werden.^[3] Dabei kommt es häufig zur Bildung isostruktureller Verbindungen. Aufgrund der niedrigen Oxidationszustände werden die wenigen Valenzelektronen für die $M-M$ -Bindungen benötigt und die Stabilisierung des hexanuklearen M_6 -Kerns erfolgt über die Bindung elektronenreicher Liganden. Dabei kann in vier grundsätzliche

Strukturtypen unterschieden werden, welche sich durch Anzahl und Position der umgebenden Liganden oder aufgrund von Atomeinlagerungen unterscheiden lassen.

Die oktaedrische Anordnung der Metallatome konnte 1946 durch die Entwicklung der Röntgenbeugungsmethoden nachgewiesen und 1950 durch L. PAULING et al. bestätigt werden.^[3-5]

Zur besseren Beschreibung dieser Verbindungen wurde 1964 von H. SCHÄFER und H. G. v. SCHNERING die Nomenklatur der voneinander unabhängigen inneren ($i = \text{innen}$, X^i) und äußeren ($a = \text{außen}$, X^a) Liganden bzw. Ligandensphäre eingeführt.^[6] Dabei sind entweder acht oder zwölf Liganden auf den inneren Ligandenpositionen (innere Ligandensphäre) und jeweils sechs Liganden auf den äußeren Ligandenpositionen (äußere Ligandensphäre) an den M_6 -Atomoktaeder koordiniert.^[7] Diese Strukturtypen werden in der Literatur auch als „Riesenatom“ mit sechs oder zwölf gleichwertigen Bindungsstellen beschrieben.^[8]

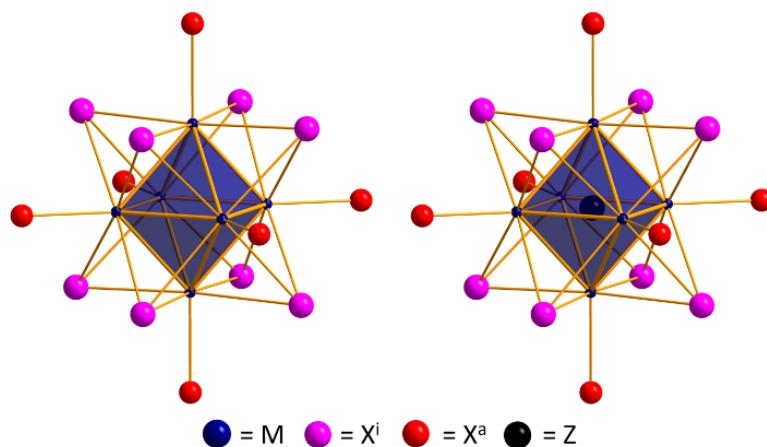


Abbildung 1: Vergleich der zwei Arten des (M_6X_8) -Strukturtyps der hexanuklearen Übergangsmetallcluster. Links ist der reguläre Aufbau (M_6X_8) und rechts mit zusätzlicher Einlagerung eines Interstitialatoms (ZM_6X_8) dargestellt. Die M_6 -Atomoktaeder werden dabei polyedrisch dargestellt.

Im (M_6X_8) -Typ wird der M_6 -Atomoktaeder von acht anionischen Liganden in der inneren Ligandensphäre umgeben. Dabei befinden sich die Atome der Liganden über den Flächen des Oktaeders und bilden somit einen Würfel um den M_6 -Kern. Die Bindung dieser Liganden erfolgt zu den jeweils drei Metallatomen, die die Dreiecksfläche bilden und stellen somit eine μ_3 -Verbrückung dar. Ergänzt wird dieser Strukturtyp von sechs Liganden der äußeren Ligandensphäre, welche jeweils über den Ecken des Atomoktaeders einfach gebunden sind. Allgemein kann die Formel $[M_6X^i_8X^a_6]^n$ aufgestellt werden. Dieser Strukturtyp ist in Abbildung 1 dargestellt. Vorrangig ist dieser Typ bei $X^i = \text{I}$ zu beobachten. Prominente Vertreter dieses Typs bilden zum Beispiel die Verbindungen $[\text{Nb}_6\text{I}_8\text{I}^a_3]$ und $[\text{Mo}_6\text{Cl}^i_8\text{Cl}^a_4(\text{H}_2\text{O})^a_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.^[3,9-11]

Den zweiten möglichen Strukturtyp der hexanuklearen Clusterkomplexe stellt der (M_6X_{12}) -Typ dar. Dabei sind die Liganden der inneren Ligandensphäre jeweils über den Kanten des M_6 -Kerns koordiniert. Die insgesamt zwölf Liganden verbrücken dabei jeweils zwei Metallatome (μ_2 -Verbrückung) und bilden insgesamt einen Kuboktaeder um den M_6 -Kern. Wie schon im (M_6X_8) -Typ sind auch hier sechs Liganden in der äußeren Ligandensphäre koordiniert. Allgemein lässt sich die Formel $[M_6X^i_{12}X^a_6]^n$ aufstellen. Wie auch im (M_6X_8) -Typ ist der Atomoktaeder für $M = \text{Nb}$ oder Ta leer, jedoch für $M = \text{Gruppe-III-Metall}$, Zr oder Hf mit einem interstitiellen Atom gefüllt.^[7] In Abbildung 2 ist dieser Strukturtyp dargestellt.

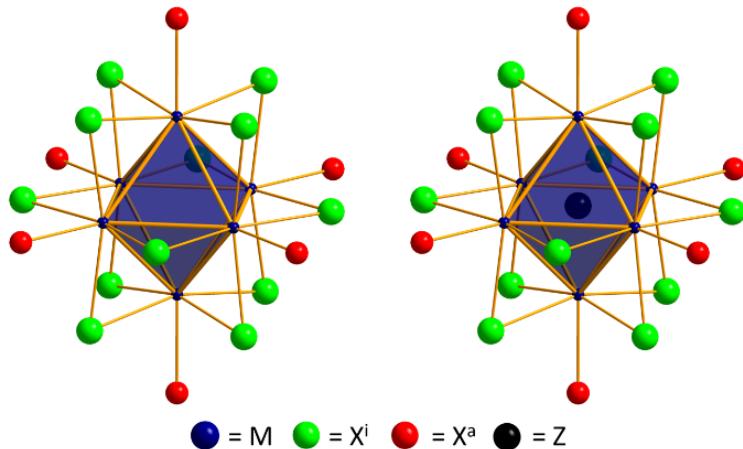


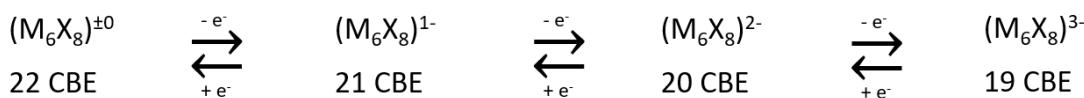
Abbildung 2: Vergleich der zwei Arten des (M_6X_{12}) -Strukturtyps der hexanuklearen Übergangsmetallcluster. Links ist der reguläre Aufbau (M_6X_{12}) und rechts mit zusätzlicher Einlagerung eines Interstitialatoms (ZM_6X_{12}) dargestellt. Die M_6 -Atomoktaeder werden dabei polyedrisch dargestellt.

Für die Hauptstrukturtypen (M_6X_8) und (M_6X_{12}) existiert jeweils eine Unterart: Durch Einlagerung mindestens eines interstitiellen Atoms Z werden die Strukturtypen (ZM_6X_8) und (ZM_6X_{12}) gebildet (siehe dazu *Abbildung 1* (rechts) und *Abbildung 2* (rechts)). Für den Typ (ZM_6X_8) sind momentan nur wenige Verbindungen mit Z = H für M = Nb bekannt. Diese Verbindungen sind $[(HNb_6)I_8I_3]$, $Cs[(HNb_6)I_8I_3]$ und $[(HNb_6)I_6SiI_3]$, welche jeweils aus der Hydrierung der Grundverbindung stammen.^[12-14] Durch das Elektronendefizit des M_6 -Kerns wird im (ZM_6X_{12}) -Typ mindestens ein Heteroatom im Zentrum des Atomoktaeders koordiniert. Im einfachsten Fall handelt es sich dabei um ein Wasserstoffatom, aber auch größere Atome wie Z = B, C, N, Al, Si, P, Cr, Mn, Fe, Co und Ge sind für zahlreiche hexanukleare Zirkoniumclusterkomplexe bekannt.^[15-17] Für den (ZM_6X_{12}) -Strukturtyp der Elemente Nb und Ta existieren noch keine Verbindungen. Im Rahmen dieser Arbeit wird nicht weiter auf diese Unterarten der Strukturtypen eingegangen.

Je nach Art und Anzahl der Liganden kann es sowohl zu isoliert vorliegenden Clustereinheiten, als auch zu miteinander verknüpften Clustereinheiten kommen. Im Zusammenhang mit den beteiligten Liganden können in X^{a-a} , X^{a-i} , X^{i-a} , X^{i-i} oder $X^{i\text{-intra-}a}$ -Brücken unterschieden werden. Dadurch ist die Bildung von Ketten-, Schicht- oder 3D-Strukturen möglich.^[18-20]

Neben der großen Strukturvielfalt sind die Clusterkomplexe auch redoxaktiv und können somit reversibel in andere Oxidationszustände überführt werden. ESPENSON et al. führten ab 1966 umfangreiche Versuche zur Oxidation und Reduktion von $[Ta_6X_{12}]^n$ -Systemen durch.^[21-25] Anfängliche Untersuchungen zeigten auch, dass bereits Luftsauerstoff einen sehr großen oxidativen Einfluss auf die Clustersysteme hat.^[7,26,27] Die Änderung des Oxidationszustands geht häufig mit einer Farbänderung der Clustersubstanz einher.

Die Oxidationszahlen der einzelnen Metallatome sind nicht ganzzahlig. Daher bietet sich stattdessen die Angabe der Cluster-basierten Elektronen (kurz CBE) an.^[28-30] Bei hexanuklearen Metallclustern der Gruppe V stehen insgesamt 30 Valenzelektronen zur Verfügung. Unter Berücksichtigung der an den M_6 -Kern koordinierten inneren Liganden sowie der Ladung des Clusterkerns sind mehrere Oxidationszustände möglich, z.B. $((C_2H_5)_4N)_n[Nb_6Cl_{18}]$ ($n = 2, 3, 4$).^[31,32] Eine Darstellung der relevantesten Redoxprozesse in den Verbindungen der jeweiligen Strukturtypen sind in *Schema 1* und *Schema 2* dargestellt.



Schema 1: Oxidationszustände in (M_6X_8) -Verbindungen und deren Überführbarkeit ineinander.

Die Metall-d-Orbitale liefern den wichtigsten Beitrag zu den Metall-Metall-Bindungen in den Molekülorbitalen. Infolge der Durch Linearkombinationen der beteiligten Metallatomorbitale werden Gruppenorbitale gebildet. In den nachfolgenden Abbildungen werden für jeden Strukturtyp die höchstbesetzten Orbitale und die entsprechenden Molekülorbitale dargestellt. Eine deutliche Lücke zu den nächsthöheren Metall-Metall- und Metall-Ligand antibindenden Energieniveaus ist jeweils nicht dargestellt.^[7,29,33]

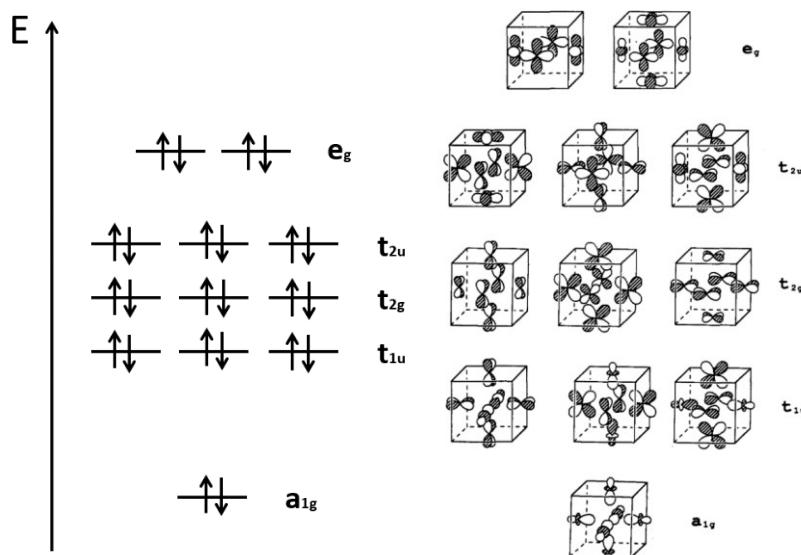
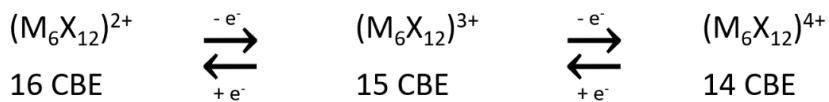


Abbildung 3: Orbitalschema (links) und Molekülorbitale (rechts) des (M_6X_8) -Strukturtyps.

Je nach Strukturtyp lassen sich die für diese Arbeit relevanten Cluster folgendermaßen einteilen: Im (M_6X_8) -Typ können maximal 24 Elektronen in den zwölf metallzentrierten Molekülorbitalen vorhanden sein. Für Nb_6 -Clusteriodide sind bislang nur Verbindungen bis maximal 22 CBE bekannt. Ta_6 -Cluster dieses Typs sind unbekannt. Diese Orbitale haben a_{1g} -, t_{1u} -, t_{2g} -, t_{2u} - und e_g -Symmetrie. In Abbildung 3 werden diese im Orbitalschema (links) und MO (rechts) auf den Flächen des den M_6 -Metallatomoktaeder umgebenden Würfels dargestellt. Der Bindungscharakter dieser MOs wird als phasengleiche Überlappung benachbarter Atomorbitale verstanden. x^2-y^2 -Orbitale haben bei diesem Strukturtyp einen großen Anteil an den bindenden MOs e_g und t_{2u} , welche für den (M_6X_{12}) -Typ nicht stabilisiert sind (vgl. weiter unten).^[7,29,34]

Der (M_6X_{12}) -Typ enthält maximal 16 Elektronen in den acht höchsten Gruppenorbitalen. In Abbildung 4 sind diese im Orbitalschema (links) und MO (rechts) dargestellt. Dabei haben die Orbitale a_{1g} , t_{2g} und t_{1u} bindenden Charakter (analog zum (M_6X_8) -Typ) und das a_{2u} -Orbital ist antibindend. Das a_{1g} -Orbital entspricht analog zum a_{1g} -Orbital im (M_6X_8) -Typ wieder einer Kombination aus dz^2 -Orbitalen mit signifikantem s- und p-Anteil. Das t_{2g} -Orbital hat einen überwiegenden (xz , yz)-Charakter und das bindende t_{1u} -Orbital ist eine Kombination aus z^2 - und (xz , yz)-Anteilen. x^2-y^2 -Orbitale sind bei diesem Strukturtyp an der Bindung der μ_2 -verbrückenden Liganden der inneren Ligandensphäre beteiligt. Das höchst-besetzte MO (HOMO) hat a_{2u} -Symmetrie und entsteht aus der Kombination der xy -Orbitale. Dieses Orbital besitzt einen antibindenden Charakter und die Entfernung eines Elektrons daraus (es entsteht der paramagnetische 15 CBE Cluster $[Nb_6Cl_{18}]^{3-}$)^[18] führt zur Schwächung der Nb-Nb-Bindungen sowie zur Stärkung der Nb-Xⁱ/X^a-Bindungen. Infolge der Stärkung bzw. Schwächung sind die Nb-Nb-Bindungen länger und die Nb-X-Bindungen kürzer als im 16 CBE-Fall. Dieser Schritt wiederholt sich bei weiterer Entfernung eines Elektrons, wodurch das HOMO zum LUMO und das t_{2g} zum neuen HOMO wird. Es kommt wieder zur Schwächung der Nb-Nb- bzw. Stärkung der Nb-Xⁱ/X^a-Bindungen. In Abbildung 4 wird aufgrund der signifikanten Lücke zwischen dem a_{2u} und

dem t_{2g} -Orbital deutlich, dass der gebildete 14 CBE Cluster nach dem Entfernen der zwei Elektronen aus dem a_{2u} oft stabiler ist, als es die 16 oder 15 CBE Cluster sind.^[7,29,32,35-37]



Schema 2: Oxidationszustände in (M_6X_{12}) -Verbindungen und deren Überführbarkeit ineinander.

Für den (M_6X_{12}) -Typ sind auch sehr seltene und schwer zugängliche 13 bzw. 17 CBE Cluster bekannt. Clusterkomplexe mit 17 CBE (also $[M_6X_{12}]^+$) sind momentan nur über cyclovoltammetrische Messungen in Lösungsmittelsystemen nachgewiesen. Es sind keine Strukturdaten oder andere analytische Daten bekannt.^[38-40] Clusterkomplexe mit 13 CBE wurden anfänglich auch nur über cyclovoltammetrische Messungen nachgewiesen.^[41] Später gelang der eindeutige Strukturbeweis solcher Cluster mit den beiden Substanzen $Cs_2Ba[Ta_6Br_{15}O_3]$ und $K[Nb_8O_{14}]$, welche ausschließlich über Hochtemperatursynthesen zugänglich sind.^[42,43] Im Rahmen der für diese Arbeit durchgeführten Untersuchungen zu Ta_6 -Clusteralkoholaten konnten erstmals mittels lösungsmittelchemischer Reaktionen 13 CBE Cluster isoliert und strukturell nachgewiesen werden (vgl. Publikation 6.3.1 und Abbildung 4).^[44] Entsprechend der CBE-Anzahl weisen die M - M -Bindungslängen auch charakteristische Werte auf. Clusterverbindungen vom selben Strukturtyp und mit einer gleichen (zumindest ähnlichen) umgebenden Ligandenart in den jeweiligen Ligandensphären gleichen sich in ihren M - M -Bindungslängen, sofern die Anzahl an CBEs identisch ist. Am Beispiel des (M_6X_{12}) -Typs liegen für 16 CBE-Cluster M - M -Bindungslängen von durchschnittlich ~2,92 Å ($K_4[Nb_6Cl_{18}]^{[45]}$, $A_4[Nb_6Cl_{12}(TFA)_6]^{[46]}$, $[BMIm]_2[Nb_6Cl_{12}(SCN)_6\{Cu(CH_3CN)\}_2]\cdot 2CH_3CN^{[47]}$, ...), für 15 CBE-Cluster ~2,95 - 2,98 Å ($A_3[Nb_6Cl_{18}]^{[48,49]}$, $[BMIm][Nb_6Cl_{12}(SCN)_6\{Cu(CH_3CN)\}_2]^{[47]}$, $[Nb_6Cl_{12}(C_2H_5CN)_6][SbCl_6]_3\cdot 2C_2H_5CN^{[50]}$, ...) und für 14 CBE-Cluster 3,00 - 3,02 Å ($A_2[Nb_6Cl_{18}]^{[48,51]}$, ...) vor. Es kommt lediglich zu Abweichungen im Cluster-Vergleich mit unterschiedlichen Ligandenarten, wie zum Beispiel im Vergleich eines $[M_6Cl_{12}]^n$ - mit einem $[M_6(OR)_{12}]^n$ -Cluster. Die Koordination von O-Donor-Liganden auf den Positionen der inneren Ligandensphäre muss schon aufgrund der unterschiedlichen Atomradien und Elektronegativität zu abweichenden M - M -Bindungslängen führen.^[52,53]

In den hier beschriebenen Beispielen und den diskutierten Verbindungen im Hauptteil treten sowohl Clusteranionen als auch Clusterkationen im jeweiligen Oxidationszustand auf. Weiterhin kann es auch zur Bildung von Neutralclustern kommen. Beispielsweise bestehen die bekannten Clusterkomplexe $[Nb_6Cl^{l_1}Cl^{a_2}L^{a_4}]$ (L = DMSO, Pyridin, 1-Methylimidazol, ...) aus jeweils ungeladenen 16 CBE-Clusterkomplexen.^[54] Ein besonderes Merkmal ist hier die Koordination von vier Neutralliganden (L^a) in einer äquatorialen Nb_4 -Ebene im Nb_6 -Clusterkern. Die restlichen zwei äußeren Ligandenpositionen des Nb_6 -Atomoktaeders (über und unter dieser Ebene) werden dabei von Chlorido-Liganden besetzt. Infolge der Verteilung der neutralen und anionischen Liganden kommt es zu einer Verzerrung des Nb_6 -Atomoktaeders, das heißt die Nb^L - Nb^L -Bindungslängen weichen von den Nb^L - Nb^Cl -Bindungslängen ab.^[54,55]

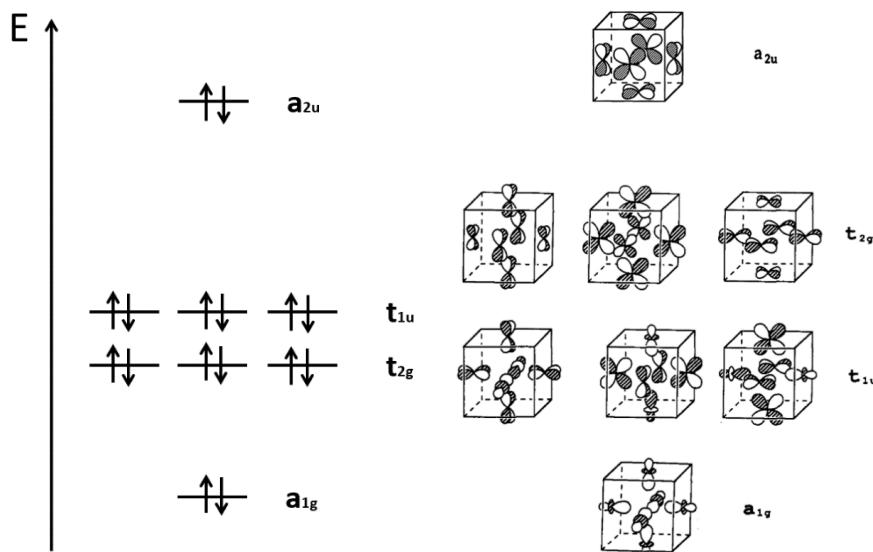


Abbildung 4: Orbitalschema (links) und Molekülorbitale (rechts) des (M_6X_{12})-Strukturtyps.

1.3 Derzeitiger Kenntnisstand

Die für diese Arbeit grundlegenden Literatur-Clusterkomplexe beinhalten Verbindungen der beiden Strukturtypen (M_6X_8) und (M_6X_{12}) mit vorrangig Aqua-, Iodido- oder Alkoholato-Liganden. Im Folgenden soll besonders auf diese Verbindungen eingegangen werden, da die Strukturvielfalt der M_6 Übergangsmetallclusterkomplexe für eine vollständige Erwähnung zu umfangreich ist. Es wird nach der hauptsächlich vorhandenen Ligandenspezies geordnet.

1.3.1 Aqua-Liganden

Erste hexanukleare Clusterkomplexe der Elemente Niob und Tantal wurden bereits 1910 als $[Ta_6X_{14}] \cdot 7H_2O$ ($X = Cl, Br$) und 1913 als $[Nb_6Cl_{14}] \cdot 7H_2O$ erwähnt.^[56,57] Erst 1950 konnte durch VAUGHAN, STURDIVANT und PAULING der (M_6X_{12})-Typ ($M = Nb, Ta$; $X = Cl, Br$) in den Verbindungen $[Ta_6Br_{14}] \cdot 7H_2O$, $[Ta_6Cl_{14}] \cdot 7H_2O$ und $[Nb_6Cl_{14}] \cdot 7H_2O$ nachgewiesen werden.^[4,58] 1965 wurden dieser Art Verbindungen durch die Bestimmung von $[M_6X_{14}] \cdot 8H_2O$ ($M = Nb, Ta$; $X = Cl, Br$) mithilfe genauerer Methoden insgesamt acht Wassermoleküle zugeordnet.^[59] In folgenden Untersuchungen konnten auch oxidierte Cluster der Form $[M_6X_{12}]^{3+}$ und $[M_6X_{12}]^{4+}$ in den untersuchten Substanzen nachgewiesen werden.^[60] Für eine einheitliche Nomenklatur in Bezug auf die oben genannten Ligandensphären wird die Formel der Verbindung $[M_6X_{14}] \cdot 8H_2O$ auf $[M_6X^{i,12}X^{a,2}(H_2O)^4] \cdot 4H_2O$ ($M = Nb, Ta$; $X = Cl, Br$) festgelegt. Es folgten Untersuchungen zur Substituierbarkeit der äußeren Ligandenpositionen X^a an diesen Verbindungen. 1972 veröffentlichten SCHÄFER et. al. einen zusammenfassenden Bericht für Verbindungen der allgemeinen Formel $[M_6X^{i,12}X^{a,2}(H_2O)_4] \cdot 8H_2O$ ($M = Nb, Ta$; $X^i = Cl, Br$; $X^a = Cl, Br, I$).^[61] Dadurch konnte jeweils der grundlegende (M_6X_{12})-Strukturtyp bewiesen und alle möglichen X^i - X^a -Kombinationen beschrieben werden. In dieser Publikation wurde erstmals die Verbindung $[Nb_6Cl^{i,12}I^{a,2}(H_2O)_4] \cdot 8H_2O$ dargestellt, welche ein wichtiges Edukt für die vorliegende Arbeit ist. Nach einer notwendigen Abwandlung der Synthesevorschrift kann die Substanz sehr rein erhalten werden, wohingegen das nach der Originalvorschrift hergestellte Produkt Verunreinigen aufweist (siehe Publikation 6.2).^[62]

1.3.2 Iodido-Liganden

Nach ersten Vorarbeiten und Untersuchungen gelang 1966 der Nachweis von $[\text{Nb}_6\text{I}_{11}]$ durch BATEMAN et al.^[11,63–65] Dieses Ergebnis wurde ein Jahr später durch SIMON et al. bestätigt und umfangreicher untersucht.^[10] Erstmals wurde dadurch der (M_6X_8) -Strukturtyp nachgewiesen. Die Synthese wurde im Rahmen dieser Arbeit verbessert, siehe Publikation 6.1.^[66] Noch im selben Jahr konnte die Struktur der Verbindung $[\text{HNb}_6\text{I}_{11}]$ als Produkt der Hydrierung von $[\text{Nb}_6\text{I}_{11}]$ nachgewiesen werden. Diese stellt die erste Interstitialverbindung dieses Strukturtyps dar.^[12] Nach der Umsetzung von $[\text{Nb}_6\text{I}_{11}]$ mit $[\text{Nb}_3\text{I}_8]$ und CsI gelang 1980 die Synthese der Verbindung $\text{Cs}[\text{Nb}_6\text{I}_{11}]$ und durch deren Hydrierung auch $\text{Cs}[\text{HNb}_6\text{I}_{11}]$.^[14] 1985 wurden erstmals lösungsmittelbasierte Umsetzungen von $[\text{Nb}_6\text{I}_{11}]$ publiziert. Die Verbindungen $[\text{Nb}_6\text{I}_8L_6]$ ($L = \text{NH}_2\text{CH}_3, \text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_7$) konnten dabei isoliert werden.^[67] Mit 22 CBE enthalten diese den bis dahin niedrigsten Oxidationszustand dieser Verbindungsklasse. Neben den dargestellten Untersuchungen wurden auch Umsetzungen mit Chalkogeniden vorgenommen. 1991 konnte daraufhin die Verbindung $[(\text{Nb}_6\text{I}_8)\text{Sl}_3]$ und deren Hydrid $[(\text{HNb}_6\text{I}_8)\text{Sl}_3]$ präsentiert werden.^[13] Neben den aufgezählten Verbindungen existieren noch Cluster, welche eine Mischbesetzung der Ligandenpositionen mit Iodido- und Chlorido- bzw. Fluorido-Liganden aufweisen.^[68–70] Analog zu den Forschungen über Nb_6 Clusterverbindungen wurde 1965 durch BAUER et al. die Verbindung $[\text{Ta}_6\text{I}_{14}]$ publiziert.^[71,72] Diese Verbindung entspricht entgegen dem Nb_6 -Synthesealogon dem (M_6X_{12}) -Strukturtyp. Erst ab 2019 wurde die Forschung an dieser Verbindung wieder aufgenommen. Bereits vorher wurde zwar von intensiv grünen wässrigen Lösungen mit dem Cluster $[\text{Ta}_6\text{I}_{14}]$ berichtet, jedoch konnte keine Verbindung isoliert werden.^[61] SHAMSHURIN et al. isolierte Verbindungen mit der allgemeinen Formel $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}L_6]^n$ ($L = \text{H}_2\text{O}, \text{DMF}, \text{CN}, \text{NCS}$) durch Umsetzung mit einem wasserhaltigen (bis dahin nur theoretisch untersuchten) Ta_6 -Cluster.^[73,74] Durch zeitgleiche Untersuchungen solcher und ähnlicher Systeme konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit dieses Edukt als $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kristallin nachgewiesen und publiziert werden (siehe Publikation 6.4.2).^[75]

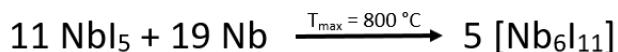
1.3.3 Alkoholato-Liganden

Nach den Entdeckungen der wasserhaltigen Clusterverbindungen (siehe oben) wurden zunehmend Folgereaktionen daran untersucht. In lösungsmittelbasierten Systemen aus vorrangig Wasser und Alkoholen gelang es 1987 das Clusterhydroxid $[\text{M}_6\text{X}_{12}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (in der Originalliteratur als $[\text{M}_6\text{X}_{12}](\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bezeichnet; $M = \text{Nb}, \text{Ta}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}$) nachzuweisen.^[76,77] Es folgten weitere Untersuchungen zu derartigen Reaktionssystemen.^[78–80] Bereits zuvor konnte die Verbindung $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[(\text{Nb}_6\text{Cl}^{\text{i}}_{12})\text{X}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) isoliert und mittels IR-Spektroskopie untersucht und beschrieben werden (keine Kristallstrukturdaten).^[81] Für oktaedrische M_6 -Cluster mit Alkohol- oder Alkoholato-Liganden lässt sich die allgemeine Formel $[\text{M}_6\text{X}^{\text{i}}_{12}L_6]^{n-}$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$; $X^{\text{i}} = \text{Cl}, \text{Br}$; $L = \text{Alkohol, Alkoholat}$; $n = -4$ bis $+4$) für alle Literatur-Beispiele formulieren. Bereits 1988 konnten BRNIĆEVIC et al. aus dem oben erwähnten wasserhaltigen Cluster $[\text{M}_6\text{X}^{\text{i}}_{12}\text{X}^{\text{a}}_2(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}$) die Verbindungen $[\text{M}_6\text{X}_{12}(\text{OCH}_3)_2] \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ und $\text{A}_2[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_6] \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}$; $A = \text{Alkalimetall}$) isolieren.^[82] Diese zeichnen sich jeweils durch Koordinierung von Methanolato-Liganden auf den äußeren Ligandenpositionen aus. 1991 kamen weitere Clusterverbindungen mit sowohl Alkoholato-Liganden, als auch mit Alkohol-Neutral-Liganden hinzu. Die dargestellten Verbindungen haben die Formeln $[\text{Na}_2(\text{HOCH}_3)_9][\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_6] \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ ^[83] und $[\text{M}_6\text{X}^{\text{i}}_{12}(\text{HOR})^{\text{a}}_6]\text{X}_2$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}$; $R = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{iPr}, \text{iBu}$)^[84]. Ein Jahr später konnte die Verbindung $[\text{Ta}_6\text{Cl}^{\text{i}}_{12}(\text{HOCH}_3)^{\text{a}}_6]\text{X}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) nachgewiesen werden.^[85] Die 1998 veröffentlichte Struktur der Verbindung $[(\text{M}_6\text{X}_{12})(\text{HOC}_2\text{H}_5)_6][(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_4\text{X}_2] \cdot n\text{EtOH} \cdot m\text{Et}_2\text{O}$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}$) ist besonders erwähnenswert, da diese aus einem sehr seltenen Doppelclustersystem

(M_6 -Clusterkation und M_6 -Clusteranion) besteht.^[86] 2006 bzw. 2019 wurden die Strukturen der Neutralclusterverbindungen $[Nb_6Cl^{12}(CH_3OH)^aCl^a_2] \cdot 6CH_3OH$ und $[Nb_6Cl_{14}(C_3H_7OH)_4] \cdot 2C_3H_7OH$ veröffentlicht.^[54,87] Ein fundamentales Forschungsergebnis zu derartigen Verbindungen wurde 2009 vom Arbeitskreis KÖCKERLING publiziert: Die Verbindungen $[K(HOCH_3)_4]_2[Nb_6(OCH_3)_{18}]$ und $[Na([18]Krone-6)(C_2H_5OH)_2]_2[Nb_6(OC_2H_5)_{12}(NCS)_6]$ zeichnen sich durch eine mit Alkoholaten substituierte innere Ligandensphäre aus, was bis zu diesem Zeitpunkt nicht bekannt war.^[53]

1.4 Synthesen, Folgereaktionen und Arbeitsweisen

Die Herstellung aller hexanuklearen Clusterkomplexverbindungen basierten auf Festkörpersynthesen bei hohen Temperaturen. Dazu werden Metallhalogenide mit den entsprechenden elementaren Metallen in einer Synproportionierungsreaktion zu den Clusterkomplexen umgesetzt. Durch stöchiometrische Mengen der Edukte und Zusätze in Form geeigneter Salze lassen sich somit Cluster der gewünschten Strukturtypen als vernetzte- bzw. isolierte Clustereinheiten mit variablen Kationen und einer gewissen Auswahl an inneren- und äußeren Liganden generieren. Am Beispiel des für diese Arbeit wichtigen Eduktclusters $[Nb_6I_{11}]$: In eine Niobmetallampulle wird unter Schutzgas ein homogenes Gemenge aus NbI_5 und Nb-Pulver gegeben und die Metallampulle anschließend im Lichtbogenofen unter Schutzgas verschweißt. Die Metallampullen wiederum werden in eine größere Quarzampulle im Hochvakuum (10^{-6} mbar) eingeschmolzen. Im Rohrofen werden die Edukte nach einem geeigneten Temperaturprogramm bis maximal $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt, siehe *Schema 3*. Nach Beendigung der Reaktion werden schwarze Einkristalle der Produktverbindung in hohen Ausbeuten isoliert und für weiterführende Reaktionen vorbereitet. Eine detaillierte Beschreibung ist den Publikationen 6.1 und 6.3.2 sowie dem Anhang 7.2.3 zu entnehmen.^[44,66] Die Verwendung von Metallampullen ist hier notwendig, weil es sonst zu starken Verunreinigungen durch Quarzangriffe kommt. Alle anderen Festkörperreaktionen können ohne Verwendung von Metallampullen durchgeführt werden.



Schema 3: Reaktionsgleichung für $[Nb_6I_{11}]$.

Aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen sind diese Reaktionen in der Auswahl der Liganden limitiert. Halogenide, Chalkogenide und Oxide sind dabei vorrangig verwendete Eduktverbindungen für die Synthese der M_6 -Clusterkomplexe. Wie bereits unter 1.3 erwähnt, hat sich schon früh die lösungsmittelbasierte Clusterchemie neben der reinen Hochtemperatursynthese entwickelt.^[19] Basierend auf einer Festkörpersynthese werden Verbindungen generiert, welche in anorganischen oder organischen Lösungsmitteln löslich sind. Dies kann bereits durch die Auswahl der Hochtemperaturcluster bedeutend beeinflusst werden: ein dreidimensional vernetzter Clusterkomplex mit kleinen Halogenido-Liganden wie zum Beispiel $[Nb_6F_{15}] = [(Nb_6F^{12})F^{a-a}_{6/2}]$ ist weniger gut löslich als der bereits isoliert vorliegende Cluster wie z.B. in $K_4[Nb_6Cl_{18}]$.^[45,88]

Ein Großteil der hier dargestellten Verbindungen ist sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich. Die seit fast hundert Jahren etablierte Arbeitsweise der Schlenktechnik, benannt nach W. SCHLENK, beruht auf dem Ausschluss von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit während der Handhabung der Substanzen mithilfe von Vakuum und Schutzgas.^[89] Alle verwendeten Chemikalien müssen sehr rein und frei von Wasser und Sauerstoff sein. Dafür kommen verschiedene Methoden zur Trocknung (Ketyltröcknung, Molekularsieb, Hochvakuum, ...) und Entgasung (Refluxieren, Ultraschall, Vakuum, ...) zum Einsatz.

Um die Löslichkeit der Hochtemperaturcluster im Lösungsmittel zu steigern, sollte die Partikelgröße so klein wie möglich sein. In vielen Fällen reicht das Mörsern per Hand dafür aus, in einigen Fällen (so auch hauptsächlich bei den Edukt-Clustern in dieser Arbeit) muss dafür eine Kugelmühle verwendet werden. Die in dieser Arbeit verwendete Kugelmühle arbeitet nach dem Zerkleinerungsprinzip der Reibungs- und Prallwirkung durch vertikale Oszillation, die die Substanz zwischen den Mahlkugeln und der Becherwand erfährt. Weitere technische Details sind den diskutierten Publikationen zu entnehmen.

Abgesehen von der Partikelgröße spielen noch zahlreiche weitere Faktoren (wie zum Beispiel Art des Lösungsmittels, Temperatur (im Bereich von RT bis 120 °C), pH-Wert, weitere Zusätze, ...) eine wichtige Rolle für die Löslichkeit der Clusterkomplexe. Es folgt die Ligandensubstitution der inneren und/oder äußeren Liganden des M_6 -Clusters, wobei der Austausch der inneren Liganden deutlich weniger literaturbekannt^[19,20,52,53] und schwerer zu erreichen ist.^[8] Je nach Art der verwendeten Liganden im Zusammenhang mit dem Oxidationszustand des M_6 -Clusterkerns entstehen so anionische, neutrale oder kationische Clusterkomplexe.

1.5 Anwendungen von M_6 -Clusterkomplexen

Eine der ersten Anwendungsgebiete der Metallclusterchemie konnte durch Entdeckung der supraleitenden Eigenschaften von sogenannten CHEVREL-Phasen realisiert werden.^[90,91] Die bedeutendste Verbindung stellt dabei $Pb[Mo_6S_8]$ mit einer Sprungtemperatur von 15 K dar.^[92] Seitdem stellen Untersuchungen zu supraleitenden Substanzen einen wichtigen Forschungszweig der Hochtemperaturchemie dar. Neben Supraleitern werden auch halbleitende Eigenschaften diskutiert.^[93] Auch in der Nanotechnologie und der Katalyse können M_6 -Clusterkomplexe verwendet werden.^[94–104] Durch die vielfältige Funktionalisierbarkeit im Hinblick auf beispielsweise magnetische oder optische Eigenschaften bilden clusterbasierte Nanomaterialien ein weitreichendes Anwendungsgebiet. Zum Beispiel sind auf Grundlage von Lumineszenz die intrazelluläre Bildgebung und Sensorik zunehmend im Fokus der Forschung.^[105,106] Durch den Einbau von M_6 -Clustern in eine Polymermatrix sind transparente NIR- und UV-Filter für intelligente Fenster und andere Bauelemente realisierbar.^[107] Auch in der makromolekularen Kristallographie (Proteinkristallographie) werden Anwendungen von metallreichen Clusterkomplexen diskutiert.^[108] Im Rahmen der Forschung zur Vernetzung von Clusterkomplexen (z.B. $[Mn(acacen)(MeCN)]_2[Mn(acacen)(H_2O)]_2[Nb_6Cl_{12}(CN)_6]$) werden besonders durch die Arbeiten von LACHGAR et al. die Verwendungen in der supramolekularen Chemie und Materialdesign als beispielsweise spezielle Molekularsiebe, chemische Sensoren, Ionentauscher und Speichermedien untersucht.^[109–112]

2. Motivation und Zielsetzung

Die bislang bekannten hexanuklearen Niob- und Tantalclusterkomplexe mit Iodido- oder Alkoholato-Liganden umfassen nur sehr wenige Beispiele. Unter 1.3 ist der derzeitige Kenntnisstand dargestellt. Im Zusammenhang mit den möglichen Oxidationszuständen und fehlende Struktur-Analoga zwischen Nb_6 - und Ta_6 -Clusterkomplexen gibt es noch zahlreiche Kenntnis-Lücken in diesem Feld der Clusterchemie. Von besonderem Interesse ist der Strukturtypenunterschied zwischen $[\text{Nb}_6\text{I}_{11}]$ mit μ_3 -verbrückten Iodido-Liganden und $[\text{Ta}_6\text{I}_{14}]$ mit μ_2 -verbrückten Iodido-Liganden. Durch den Mangel an fundamentalen Grundlagenwissen sollen chemische und strukturelle Gemeinsamkeiten oder Überführbarkeiten ineinander untersucht werden.

Auf Grundlage festkörperchemischer Reaktionen werden geeignete Hochtemperaturcluster generiert und diese dann in lösungsmittelbasierten Systemen umgesetzt. Die Iodide sind dabei für mögliche Folgereaktionen besonders interessant, da sie einfach zugänglich und leicht substituierbar sind. Neben der Wahl der Edukt-Hochtemperaturcluster sollen Methoden zur Steigerung der Löslichkeit untersucht und entwickelt werden.

Parallel dazu sollen die durch Hochtemperatursynthese zugänglichen Ausgangscluster in lösungsmittelbasierten Systemen umgesetzt und zu geeigneten Eduktverbindungen aufgearbeitet werden. Dabei steht die Einführung von Iodido-Liganden in die äußere Ligandensphäre (X^a) der M_6 -Cluster besonders im Vordergrund.

In der Clusterchemie sind vorrangig Ligandensubstitutionsreaktionen der äußeren Ligandensphäre bekannt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen neue und einfache Synthesestrategien entwickelt werden, bei denen ein vollständiger Austausch der inneren Liganden stattfindet. Die dadurch zugänglichen Verbindungen sind besonders durch die Koordination von O-Donor-Liganden im Bezug zur Bindungssituation von Interesse. Als Erweiterung sollen auch Verbindungen hergestellt werden, welche entweder vollkommen halogenidfrei sind oder in einem seltenen Oxidationszustand vorliegen. Zur Stabilisierung der anionischen Clusterkomplexe sollen vorrangig sterisch anspruchsvolle Kationen wie PPN^+ und Ph_4P^+ eingesetzt und deren Einfluss auf die Gesamtstruktur untersucht werden.

Neben der grundlegenden Isolierung und Charakterisierung der Clusterkomplexe sollen auch Untersuchungen zur Reaktivität und zum Reaktionsverhalten bei veränderten Randbedingungen (Temperatur, Konzentration, pH-Wert) durchgeführt werden.

Alle dargestellten Verbindungen werden mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse, NMR- und IR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse vollständig charakterisiert und sollen im Hinblick auf die vorliegende physikalische und chemische Situation untersucht werden. Es sollen Erkenntnisse über Reaktivität, inter- und intramolekulare Wechselwirkungen sowie zum Redoxverhalten erhalten werden.

3. Ergebnisse und Diskussion

In *Tabelle 1* werden alle hier diskutierten Verbindungen aufgelistet und zur Vereinfachung durchnummeriert. Strukturdiskussionen oder Verweise werden daraufhin entweder mit der Formel oder mit der zugewiesenen Nummer durchgeführt. Die Reihenfolge entspricht der Chronologie der Forschung zum Thema und nicht dem Veröffentlichungsdatum. Es werden erst die fünf Haupt-Publikationen beschrieben (6.1-6.3.3) und anschließend drei IUCr-Data-Publikationen (6.4.1-6.4.3).

Tabelle 1: Zusammenfassung der diskutierten Verbindungen mit Zuordnung der CBE und Publikations-Nummer.

Nummer	Verbindung	CBE	Publikation
1	[Nb ₆ I ₈ (Py) ₆]	22	6.1
2	[Nb ₆ I ₈ (Py) ₆]I ₂ ·9Py	21	
3	(PPh ₄) ₃ [Nb ₆ Cl ₁₂ I ₆]	15	6.2
4	(PPh ₄) ₂ [Nb ₆ Cl ₁₂ I ₆]·4CH ₂ Cl ₂	14	
5	(PPN) ₃ [Nb ₆ Cl ⁱ ₁₂ Cl ^a _{0.965} I ^a _{5.035}]	15	
6	(PPN) ₂ [Nb ₆ Cl ₁₂ I ₆]·2CH ₂ Cl ₂	14	
7	[Mg(HOCH ₃) ₆][Ta ₆ (OCH ₃) ₁₈]·6CH ₃ OH	14	6.3.1
8	(PPN) ₂ [Ta ₆ (OC ₂ H ₅) ₁₂ I ₆]	14	
9	(Ph ₄ P) ₂ [Ta ₆ (OC ₂ H ₅) ₁₂ I ₆]	14	
10	(Ph ₄ P)[Ta ₆ (OC ₂ H ₅) ₁₂ I ₆]·C ₂ H ₅ OH	13	
11	[Nb ₆ I ₈ (HOCH ₃) ₆][Nb ₆ (OCH ₃) ₁₈]·2CH ₃ OH	20/14	6.3.2
12	(Ph ₄ P) ₂ [Nb ₆ (OC ₂ H ₅) ₁₂ I ₆]·C ₂ H ₅ OH	14	
13	(PPN) ₂ [Nb ₆ (OC ₂ H ₅) ₁₂ I ₆]	14	
14	[Mg(HOCH ₃) ₆] ₃ [Nb ₆ Cl ₁₂ (OCH ₃) ₆] ₂ ·6CH ₃ OH	15	6.3.3
15	(Ph ₄ P) ₂ [Nb ₆ (OC ₂ H ₅) ₁₂ Cl ₆]	14	
16	(Ph ₄ P) ₂ [Nb ₆ (OC ₃ H ₇) ⁱ ₄ Cl ⁱ ₈ Cl ^a ₆]	14	
17	(NC ₅ H ₆) ₂ [Nb ₆ (OC ₃ H ₇) ₁₂ Cl ₆]	14	
18	[Nb ₆ Cl ₁₂ (H ₂ O) ₆]I ₂	16	6.4.1
19	[Ta ₆ I ₁₂ (H ₂ O) ₆]I ₂ ·4H ₂ O	16	6.4.2
20	[Nb ₆ Cl ₁₂ I ₂ (H ₂ O) ₄]·8THF	16	6.4.3

3.1 Kugelmühlen-Aktivierung

Die Edukt-Verbindungen $[Nb_6I_{11}]$ und $[Ta_6I_{14}]$ liegen nach der Festkörperreaktionen entweder vergleichsweise grobkristallin oder als gesintertes Gemenge vor. Die Partikelgröße ist dabei so groß, dass die Löslichkeiten für die untersuchten Reaktionen zu gering war oder es infolge von Passivierungsprozessen zu keinen nennenswerten Reaktionen kam. Das händische Zermahlen mit Mörser und Pistel bietet die einfachste Alternative der Partikelverkleinerung, hat aber die Löslichkeit nur wenig verbessert. Infolge der allgemeinen Empfindlichkeit und den notwendigen Schlenkbedingungen kommen nur sehr wenige mechanische Methoden der Pulverisierung infrage. Eine besonders geeignete und effektive Methode ist das Zermahlen mittels Kugelmühle. Dafür wird ein Mahlbecher (bestehend aus zwei Halbkugeln) aus gehärtetem Stahl mit einem Gesamtvolumen von 10 mL mit ungefähr 3 g des grobkristallinen Hochtemperaturclusterkomplexes und drei Stahlkugeln (19 mm Durchmesser, gleiches Material wie der Mahlbecher) unter Schutzgas befüllt und mit einer O-Ringdichtung verschlossen. Als weitere Abdichtung werden die beiden Hälften des Mahlbeckers zusätzlich mehrfach mit Parafilm umwickelt. Der verschlossene Mahlbecher wird dann in die Kugelmühle eingespannt und mit 45 - 50 Oszillationen pro Sekunde wird der Hochtemperaturcluster mindestens eine Stunde lang pulverisiert. Nach Beendigung des Mahlvorgangs wird der Mahlbecher unter Schutzgas geöffnet und das Clusterpulver entnommen. Die Partikelgröße ist derart klein, dass sich das Pulver an Luft sofort selbstentzündet. Die Reaktivität und Löslichkeit der Clusterredukte können dementsprechend um ein Vielfaches gesteigert werden. Infolge der Untersuchungen zu den gemörserten und per Kugelmühle zermahlenen Proben wird mittels Pulverdiffraktometrie eine Zunahme der Amorphizität durch höhere Untergrundintensität festgestellt.

3.2 Publikation 1: Hexanuclear Niobium Cluster Iodides with Pyridine Ligands – Temperature Induced Auto-Oxidation

Hinweis: In diesem Kapitel werden Ergebnisse und Daten aus der von mir verfassten Publikation mit dem Titel: „*Hexanuclear Niobium Cluster Iodides with Pyridine Ligands – Temperature Induced Auto-Oxidation*“ dargestellt (siehe Publikation 6.1).^[66] Es wird dabei speziell auf die Besonderheiten der diskutierten Verbindungen eingegangen. Weitere Informationen sind der Publikation zu entnehmen.

Im Rahmen der ersten Untersuchungen zu hexanuklearen Nb_6 -Clusterkomplexverbindungen mit Iodido-Liganden wurde eine Syntheseoptimierung des Hochtemperaturclusters $[Nb_6I_{11}]$ erarbeitet. Die Verbindung wird nach literaturbekannter Anleitung vorrangig in einem zweistufigen Prozess durch den thermischen Abbau von $[Nb_3I_8]$ hergestellt.^[10,11] Es sind mehrere Syntheserouten darauf basierend beschrieben. Aus wirtschaftlichen Gründen wird NbI_5 im Labormaßstab aus den Elementen hergestellt und aufgereinigt (siehe 7.2.2). Für die Synthese von $[Nb_6I_{11}]$ erscheint der Zwischenschritt zum $[Nb_3I_8]$ als nicht praktikabel. Dementsprechend wird eine „Eintopf-Synthese“ aus dem Pentahalogenid und Nb-Pulver untersucht. Als Hochtemperatur-Reaktionsgefäß wurde anfänglich nur eine Quarzglasampulle verwendet, was jedoch zu starken Quarzangriffen und dementsprechenden Verunreinigungen (Deaktivierung des Clusters für Folgereaktionen) führte. Wie auch in den literaturbekannten Synthesen, muss

die Reaktion deshalb in einer Nb-Metallampulle durchgeführt werden. Eine detaillierte Synthesbeschreibung ist dem Anhang 7.2.3 zu entnehmen. Nach der Hochtemperaturreaktion liegt das Produkt in Form von schwarzen Einkristallen vor, welche mittels Kugelmühlen-Aktivierung (siehe 3.1) pulverisiert werden.

Pyridin (Py) stellt bereits in anderen clusterbasierten Reaktionen sowohl ein besonders gut geeignetes Lösungsmittel, als auch guten N-Donor-Liganden dar. Die Clusterkomplexe mit Chlorido-Liganden $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Py}_6]\text{[AlCl}_4\text{]}_2$ und $(\text{PyH})_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sind hierfür beispielhaft genannt.^[113,114] Pyridin ist leicht zu trocknen, aufzureinigen und sehr preisgünstig.

Die Literatur zur lösungsmittelbasierten Umsetzung des $[\text{Nb}_6\text{I}_{11}]$ -Eduktclusters umfasst lediglich zwei relevante Publikationen. 1985 gelang erstmals die Umsetzung von $[\text{Nb}_6\text{I}_{11}]$ in einer lösungsmittelchemischen Reaktion mit $R\text{-NH}_2$ ($R = \text{CH}_3, \text{C}_3\text{H}_7$). Die Verbindungen $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{NH}_2\text{CH}_3)]$ und $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_7)]$ konnten dadurch isoliert werden.^[67] Für $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_7)]$ werden keine Strukturdaten angegeben. Erst 2018 konnte eine weitere Verbindung aus einem lösungsmittelbasierten Reaktionssystem von $[\text{Nb}_6\text{I}_{11}]$ mit 2-Aminoethanol und einer Kleinmenge Pyridin isoliert werden.^[20] Entgegen den erstgenannten Beispielen liegen in der Produktverbindung $[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_{12}]\text{I}_3 = [\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_6]^{\text{intra-i-a}}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_6]\text{I}_3$ neuartige intra-Cluster-Chelat-Liganden und keine μ_3 -verbrückten Iodido-Liganden mehr vor. Beide Publikationen basieren auf Reaktionen in basischen Reaktionsmedien.

Die ersten zwei Verbindungen in diesem Kapitel haben die Formeln $[\text{Nb}_6\text{I}_8\text{Py}_6]$ (**1**) und $[\text{Nb}_6\text{I}_8\text{Py}_6]\text{I}\cdot 9\text{Py}$ (**2**) und basieren auf der Umsetzung des aktivierte Eduktclusters $[\text{Nb}_6\text{I}_{11}]$ mit und in Pyridin bei unterschiedlicher Lagerungstemperatur. Die gefilterte Reaktionslösung aus $[\text{Nb}_6\text{I}_{11}]$ und Pyridin wird dabei entweder bei Raumtemperatur (**1**) oder nach Einengen der Lösung bei -20°C (**2**) gelagert. Eine detaillierte Versuchsbeschreibung ist der Publikation 6.1 zu entnehmen.

Verbindungen **1** und **2** entsprechen dem (M_6X_8) -Strukturtyp und bestehen jeweils aus einem Nb_6 -Atomoktaeder, welcher auf den acht inneren Ligandenpositionen μ_3 -verbrückende Iodido-Liganden aufweist. Somit wird infolge der Reaktion sowohl die Intercluster-Konnektivität des Eduktclusters $[\text{Nb}_6\text{I}_{11}]$ aufgebrochen, als auch die innere Ligandensphäre beibehalten. Die äußere Ligandensphäre ist in **1** und **2** jeweils mit sechs Pyridin-Liganden über das Stickstoff-Atom (N-Donor-Ligand) besetzt. Beide Verbindungen basieren auf einem Clusterkomplex der allgemeinen Formel $[\text{Nb}_6\text{I}_8\text{Py}_6]^n$ ($n = 0, +1$) und die Clustereinheiten liegen jeweils diskret vor. **1** und **2** bilden neuartige Beispiele des sehr seltenen (Nb_6I_8) -Strukturtyps, die aus lösungsmittelbasierten Reaktionen gewonnen werden, wobei erstmalig aromatische Liganden auf den Positionen der äußeren Ligandensphäre koordiniert sind.

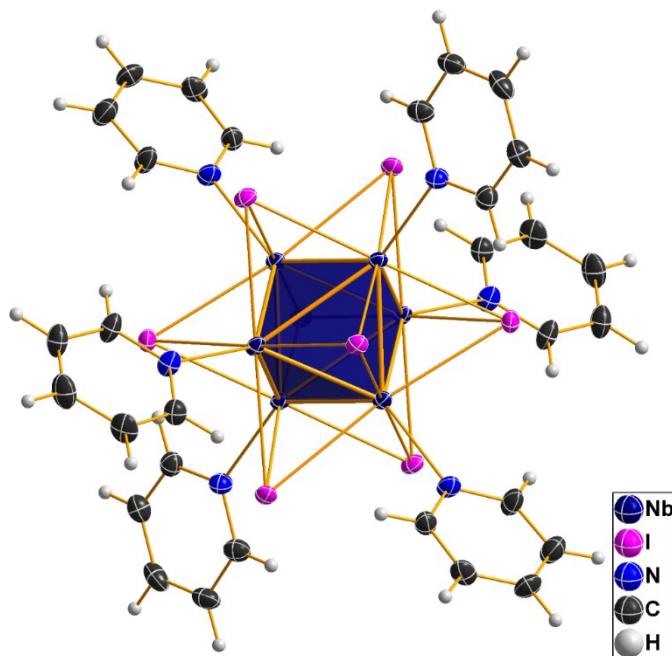


Abbildung 5: ORTEP-Darstellung der Struktur von Verbindung 1. Thermische Ellipsoide werden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Nb₆-Atomoktaeder ist als Polyeder abgebildet.

Der ungeladene und isoliert vorliegende Clusterkomplex in **1** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/n$ und zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Abbildung 5 ist die Verbindung dargestellt. Detailliertere kristallographische Daten sind in der Publikation 6.1 aufgelistet. Die gemittelten Nb-Nb-, Nb-I- und Nb-N-Bindungslängen stehen in guter Übereinstimmung zur literaturbekannten Verbindung $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{NH}_2\text{CH}_3)]$.^[67] Im Zusammenhang der M-M-Bindungslängen im Literaturvergleich und dem Liganden-Ladungsverhältnis werden 22 CBE ermittelt.^[28-30] Es liegen keine co-kristallinen Moleküle in **1** vor. Aufgrund von Packungs- und Matrixeffekten kommt es zu einer leichten Verzerrung (Stauchung) des Nb₆-Atomoktaeders. Zwischen den aromatischen Pyridin-Liganden benachbarter Clusterkomplexe werden intermolekulare, nicht-kovalente Wechselwirkungen (WW) in Form von π - π - und CH- π -WW ausgebildet.^[115-120] Für π - π -WW liegen benachbarte Pyridin-Liganden parallel übereinander und werden durch den Abstand der Aromatenzentren und dem Versatz zueinander charakterisiert. Es werden Abstände von 3,531 Å - 3,558 Å bei einem Versatz von ca. 1,3 Å ermittelt, was auf relativ starke WW hindeutet. Zusätzlich dazu werden auch relativ starke CH- π -WW (T-förmig) mit einem Abstand von 3,565 Å nachgewiesen. Die Verbindungen **1** und **2** sind beide aus dergleichen Ausgangslösung, nur bei anderer Kristallisationstemperatur, hergestellt worden. **2** kristallisiert im trigonalen Kristallsystem mit der Raumgruppe $R\bar{3}$ und drei Formeleinheiten pro EZ. **2** ist hochreakтив und durch Verlust der co-kristallinen Py-Moleküle in Luft bei RT nicht beständig, weswegen die Präparation geeigneter Einkristalle unter Schutzgas bei - 20 °C bis - 40 °C erfolgen musste. Dieses Verhalten wird auch mittels unterschiedlicher Trocknungsmethoden für die Elementaranalyse deutlich (siehe dazu den Experimentalteil der Publikation 6.1). In getrockneter Form ist die Verbindung pyrophor. Pro Formeleinheit liegen neun co-kristalline Pyridin-Moleküle auf zwei kristallographisch-unabhängigen Lagen in der Struktur vor. Die Clustereinheit in **2** besitzt die gleiche Grundstruktur, $[\text{Nb}_6\text{I}_8\text{Py}_6]^n$, wie **1**, ist jedoch einfach positiv geladen. Als Gegenion dient ein Iodid-Ion pro Clustereinheit. In diesem Zusammenhang werden 21 CBE ermittelt, was einer einfach oxidierten Variante von **1** entspricht.^[28-30]

Tabelle 2: Vergleich der gemittelten Bindungslängen in **1** und **2**.

Bindung	Durchschnitt [Å]		Differenz [Å]
	1	2	
Nb-Nb	2,797	2,799	+ 0,002
Nb-I	2,931	2,901	- 0,030
Nb-N	2,387	2,362	- 0,025

Die häufigsten Methoden zur Oxidation von Clusterkomplexen in Lösung basieren auf der Verwendung von gasförmigen Oxidationsmitteln wie Sauerstoff oder Chlor. Neueren Untersuchungen zufolge eignet sich auch die Verwendung von SOCl_2 als reaktives Lösungsmittel zur Oxidation chloridbasierter Nb_6 -Cluster.^[51] Auch die inhärente Instabilität der Clustersubstanz in Bezug auf das Lösungsmittel kann zur Bildung oxiderter Spezies führen.^[17,121] Die zufällige Anwesenheit von Wasser oder Sauerstoff als Ursache der Oxidation ist aufgrund der strengen Schlenkbedingungen und durch analoge Reproduktionsversuche ausgeschlossen. Durch die Lagerung der konzentrierten Reaktionslösung bei - 20 °C kommt es wahrscheinlich zu einer temperaturabhängigen Zersetzung bzw. Disproportionierung von **1** in **2** und metallischem Nb. Diese Art der Auto-Oxidation ist literaturbeschrieben.^[17,122,123] Die minimale Bildung von nicht-kristallinem Bodensatz deutet ebenfalls auf eine Nebenreaktion hin. Eine Untersuchung des Rückstands mittels RFA und Elektronenmikroskopie steht momentan noch aus. Das Vorhandensein einer protonierten Pyridin-Spezies als mögliches Gegenion zum Iodid ist durch IR-Untersuchungen ebenfalls ausgeschlossen.

In *Tabelle 2* sind die durchschnittlichen Bindungslängen von **1** und **2** zusammengefasst. Im direkten Vergleich ist besonders auffällig, dass sich die Nb-Nb-Bindungslängen kaum unterscheiden, wohingegen die Nb-I-Bindungslänge um 0,030 Å und die Nb-N-Bindungslänge um 0,025 Å verkürzt ist. Das eg Orbital (HOMO) des (Nb_6X_8) -Strukturtyps (vgl. *Abbildung 3*) hat Metall-Metall-bindenden und Metall-Ligand-antibindenden Charakter.^[2,28-31,33] Durch die Entfernung eines Elektrons aus diesem Orbital lässt sich diese Verkürzung erklären. Die fast unveränderte Nb-Nb-Bindungslänge hängt mit dem Matrixeffekt der Iodido-Liganden der inneren Ligandensphäre zusammen.^[29,30] Im Vergleich zu **1** kommen in **2** ausschließlich π - π -WW zwischen co-kristallinen Py-Molekülen vor. Diese sind mit einem Abstand von 3,70 Å - 3,75 Å bei einem Versatz von 0,5 Å - 1,1 Å schwach ausgeprägt.

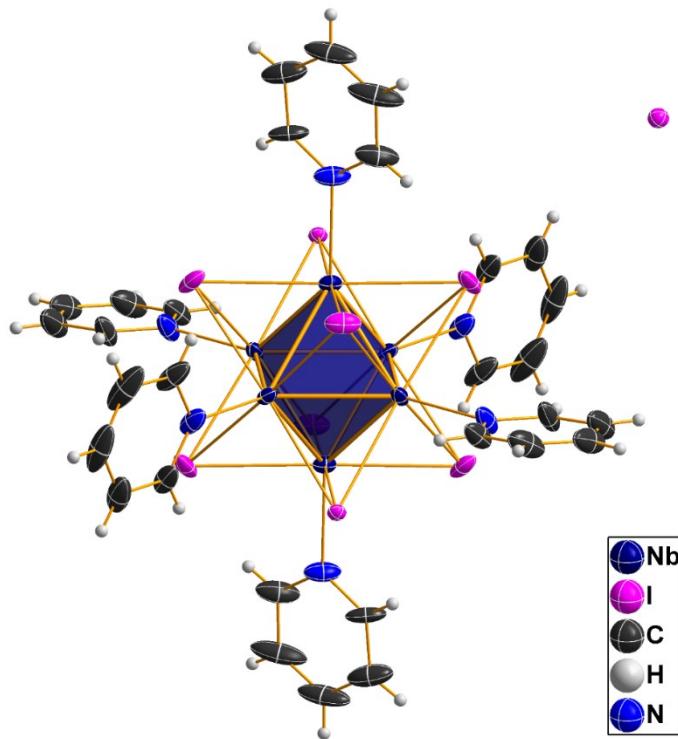


Abbildung 6: ORTEP-Darstellung der Struktur von Verbindung **2**. Thermische Ellipsoide werden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Nb₆-Atomoktaeder ist als Polyeder abgebildet und die co-kristallinen Py-Moleküle werden aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen.

Verbindung **2** stellt das erste auf lösungsmittelchemischen Weg hergestellte Nb₆-Clusteriodid mit 21 CBE dieser Art dar. Bislang ist nur die hydrierte Hochtemperaturverbindung Cs[(HNb₆)I₁₁] mit 21 CBE literaturbekannt ((ZM₆X₈)-Strukturtyp, siehe *Abbildung 1*).^[124] In Kapitel 3.4.2 wird eine weitere Verbindung der allgemeinen Art [Nb₆I₈L₆]ⁿ (L = CH₃OH, n = 2) vorgestellt. Mit 20 CBE und der lösungsmittelbasierten Synthese stellt dieses zweiwertige Clusterkation einen weiteren Sonderfall der Nb₆-Clusteriodide dar. Wie auch in den Verbindungen **1** und **2** sind hier ebenfalls sechs Neutral-Liganden (Alkohol) in der äußeren Ligandensphäre eines (Nb₆I₈)-Clustertyps koordiniert. Die Strukturbeschreibung dieser Verbindung ist in Kapitel 3.4.2 und der Publikation 6.1 beschrieben.^[66]

3.3 Publikation 2: Cluster Compounds with Oxidised, Hexanuclear $[Nb_6Cl^{i_{12}}I^{a_6}]^{n^-}$ Anions ($n = 2$ or 3)

Hinweis: In diesem Kapitel werden Ergebnisse und Daten aus der von mir verfassten Publikation mit dem Titel: „*Cluster Compounds with Oxidised, Hexanuclear $[Nb_6Cl^{i_{12}}I^{a_6}]^{n^-}$ Anions ($n = 2$ or 3)*“ dargestellt (siehe Publikation 6.2).^[62] Es wird dabei speziell auf die Besonderheiten der diskutierten Verbindung eingegangen. Weitere Informationen sind der Publikation zu entnehmen.

Im Zusammenhang mit der Synthese von $[Nb_6Cl_{12}I_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ (siehe 7.3) wurden weitere Verbindungen gesucht, welche sich durch eine gute Löslichkeit und leichte Liganden-Substituierbarkeit auszeichnen. Wasserhaltige Verbindungen sind für manche Anwendungen und Synthesen ungeeignet, da es damit zu Nebenreaktionen oder Zersetzungskomplexe (wie beispielsweise $[Nb_6I_{11}]$ oder $[Ta_6I_{14}]$) konnte im Rahmen dieser Arbeit in allen Publikationen gezeigt werden, dass die Iodido-Liganden vergleichsweise leicht substituierbar sind. Dementsprechend soll eine Syntheseroute entwickelt werden, wodurch die sechs Ligandenpositionen der äußeren Ligandensphäre einer Clusterverbindung vollständig mit Iodido-Liganden besetzt werden.

Die Verwendung der im Arbeitskreis KÖCKERLING gängigen Eduktverbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ zur Synthese von $[Nb_6Cl_{12}I_6]^{n^-}$ ist aufgrund von unerwünschten Mischbesetzungen $[Nb_6Cl^{i_{12}}Cl^{a_x}I^{a_{6-x}}]^{n^-}$ im Produkt nicht geeignet (siehe 1.3.2). Auf einer Reaktion ausgehend von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ mit einem starken Überschuss von Tetrabutylammoniumiodid ($(C_4H_9)_4N\text{I}$) in Ethanol basiert die von FLEMING et al. 1970 veröffentlichte Publikation mit dem prognostizierten Produkt $((C_4H_9)_4N)_3[Nb_6Cl_{12}I_6]$. Es wurden jedoch weder Strukturdaten noch notwendige Analysen durchgeführt.^[36] In Reproduktionsversuchen mit nachfolgenden Strukturanalysen konnte nur eine Mischbesetzung nach der oben genannten allgemeinen Formel nachgewiesen werden.

Als erster Schritt der Syntheseoptimierung wurde der Ausgangscluster $[Nb_6Cl_{12}I_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ verwendet. Dieser ist aufgrund der bereits enthaltenen Iodido-Liganden und deutlich besseren Löslichkeit vorteilhaft. Die Butyl-Liganden im Tetrabutylammoniumiodid können im Festkörper mehrere kristallographische Lagen besetzen, was die Verfeinerung der Struktur oft erschwert. Die in dieser Arbeit oft verwendeten Substanzen Ph_4PI oder PPNI sind durch die aromatischen Liganden besser geeignet. Als Lösungsmittel bietet sich die Verwendung von Entwässerungsreagenzien wie Essigsäureanhydrid oder ein Lösemittelgemisch damit an.

KOKNAT et al. erreichten 1974 mithilfe von Iod die Oxidation des 16 CBE-Clusters $(N(CH_3)_4)_4[Nb_6Cl_{18}]$ zum 15 CBE-Cluster $(N(CH_3)_4)_3[Nb_6Cl_{18}]$ aus einer HCl -sauren Ethanol-Lösung.^[49] 2016 wurde ein Syntheseweg zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel $A_2[Nb_6Cl_{18}]$ (A = voluminöse organische Kationen) gefunden. Ausgehend von $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ konnte mit ACl und Thionylchlorid eine Oxidation zum 14 CBE-Cluster mit einer vollständig chlorierten Exo-Ligandensphäre erreicht werden.

Für die Einführung von Iodido-Liganden nach dem obigen Beispiel ist die Verbindung Thionyliodid sowohl in der Herstellung, als auch in der Reaktionsführung ungünstig. Eine einfach handhabbare und oxidierend-wirkende Verbindung ist Iodtrimethylsilan ($(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$, TMSI). Im untersuchten Reaktionssystem ist diese Verbindung vorteilhaft, weil damit freie Chlorid-Ionen (aus Zersetzungspunkten des Clusters) abgefangen und Iodide freigesetzt werden. Weiterhin steigt die Lewis-Acidität der Reaktionslösung, was Oxidationen begünstigt.

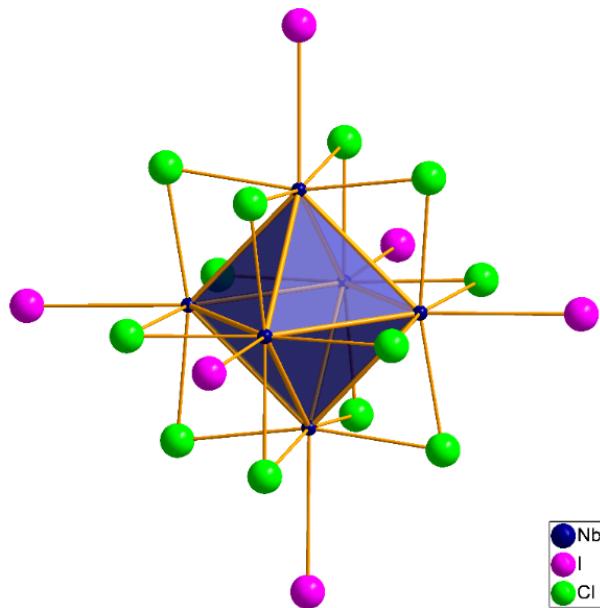
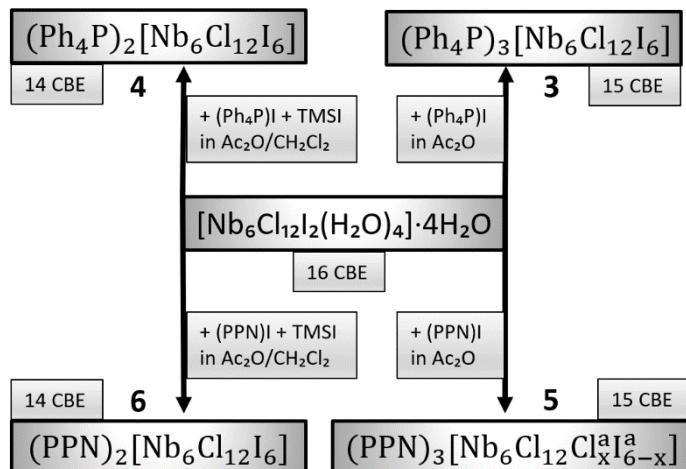


Abbildung 7: $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_6]^{n-}$ -Clustereinheit in den Verbindungen **3,4** und **6**. In Verbindung **5** kommt es zur einer Cl-I-Mischbesetzung der äußeren Ligandensphäre. Der Nb_6 -Atomoktaeder ist als Polyeder abgebildet.

Die zwei Schwerpunkte dieser Publikation liegen in der selektiven Koordination der äußeren Ligandensphäre von $(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})$ -Clustereinheiten mit Iodido-Liganden und in der gezielten Synthese von seltenen 15-CBE-Clusterkomplexen. Für alle Verbindungen liegt das Anion in der in *Abbildung 7* gezeigten Struktur vor.



Schema 4: Reaktionssysteme für Verbindung **3 - 6** (ohne co-kristallines Lösungsmittel).

Ausgehend von der Verbindung $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (siehe 7.3.1) können mittels der in *Schema 4* gezeigten Reaktionssysteme die Titelverbindungen **3-6** in guten Ausbeuten generiert werden.

Alle vier Verbindungen entsprechen dem (M_6X_{12}) -Strukturtyp mit zwölf μ_2 -verbrückten Chlorido-Liganden auf den inneren Ligandenpositionen. Die äußeren sechs Ligandenpositionen sind mit Iodido-Liganden auf den Ecken des Nb_6 -Atomoktaeders koordiniert. Das Cluster-Anion $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_6]^{n-}$ ist in *Abbildung 7* dargestellt. Verbindung **5** weist abweichend zu den anderen drei

Strukturen **3**, **4** und **6** eine Mischbesetzung dieser Liganden-Positionen mit Iodido- und Chlorido-Liganden auf.

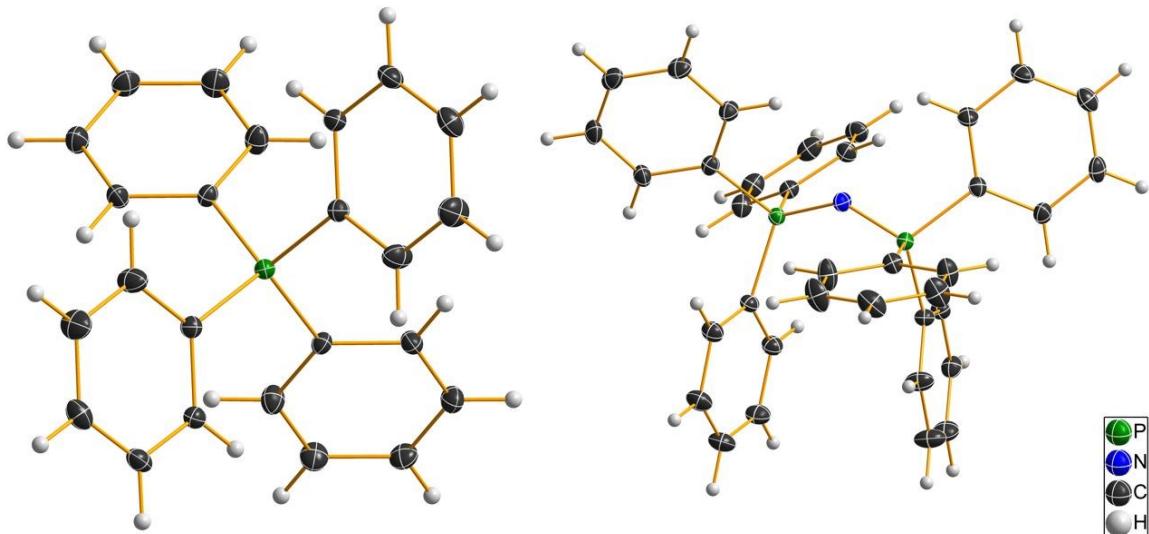


Abbildung 8: Kationen der Verbindungen **4** - **6**, Ph_4P^+ (links) und PPN^+ (rechts).

Entsprechend des Oxidationszustandes liegen jeweils zwei oder drei voluminöse organische Kationen als Gegenionen zum isoliert vorliegenden Clusteranion vor. Im Zusammenhang der $M\text{-}M$ -Bindungslänge und Anzahl der vorliegenden Kationen werden für **1** und **3** jeweils 15 CBE und für **2** und **4** jeweils 14 CBE ermittelt. Die gemittelten charakteristischen Bindungslängen in den Titelverbindungen stimmen jeweils mit Literaturwerten von Clusterkomplexen im selben Oxidationszustand überein.^[49,51] Eine Auflistung der gemittelten Bindungslängen ist in *Tabelle 6* zusammengefasst und in Publikation 6.2 sind weitere kristallographische Daten und Details zu $\pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkungen oder auftretende Wasserstoffbrückenbindungen der jeweiligen Verbindung dargestellt.^[62] In guter Übereinstimmung mit den erwähnten Literaturverbindungen im entsprechenden Oxidationszustand können die auftretenden Bindungslängen erklärt werden. Die Oxidation bewirkt die Entfernung von Elektronen aus dem HOMO des 16 CBE-Eduktclusters $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, siehe *Abbildung 4*. Es entsteht nach der Einelektronenoxidation ein paramagnetischer Clusterkomplex mit $(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})^{3+}$ und 15 CBE. Dieser besitzt noch ein einzelnes Elektron im a_{2u} -Orbital (HOMO). Dieses Orbital hat eine $M\text{-}M$ -bindenden- und $M\text{-}X^i$ -antibindenden Charakter. Demzufolge werden die Nb-Nb-Bindungslängen größer und die Nb-Clⁱ-Bindungen kürzer. Durch die weitere Entfernung eines Elektrons entsteht der paramagnetische Cluster $(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})^{4+}$ mit 14 CBE und dem t_{1u} -Orbital als neues HOMO. Die $M\text{-}M$ -Bindungen werden im Vergleich zum 15-CBE-Cluster wieder länger und die $M\text{-}X^i$ -Bindungen kürzer.^[29,30,49,51,125]

Besonders erwähnenswert sind die Verbindungen **3** und **4** mit $(\text{Ph}_4\text{P})_n[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_6]$ ($n = 2$ (**4**); 3 (**3**)), da diese als Reinsubstanz mit vergleichbarer Zusammensetzung und unterschiedlichem Oxidationszustand auftreten. Literaturbekannte Beispiele für derartige Nb_6 -Clusterkomplexe mit iodierter Exo-Ligandensphäre und chlorierter innerer Ligandensphäre existiert bislang nicht. Somit sind direkt die Matrixeffekte der Iodido-Liganden auf den Nb_6 -Clusterkern bei variablem Oxidationszustand ersichtlich. Für Verbindung **3** (15 CBE) werden folgende durchschnittliche Bindungslängen erreicht: Nb-Nb: 2,983 Å, Nb-Clⁱ: 2,435 Å und Nb-I^a: 2,923 Å. Analog für **4** (14 CBE): Nb-Nb: 3,029 Å, Nb-Clⁱ: 2,426 Å und Nb-I^a: 2,871 Å. Im Zusammenhang mit den oben erörterten Einflüssen der Elektronen-Besetzung und den daraus resultierenden Abweichungen der Bindungslängen sind die geringen Differenzen erklärbar. Zusätzlich haben auch die co-kristallinen Dichlormethan-Moleküle in Verbindung **4** einen Einfluss auf die Gesamtstruktur (Packungseffekte). Dabei werden in Verbindung **4** ungewöhnliche Halogen-Halogen-Bindungen

(I \cdots I) und zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen via co-kristallinen Dichlormethan-Molekülen zwischen den Clustereinheiten entlang der kristallographischen *c*-Achse ausgebildet. Weiterführende Literatur und Vergleichswerte sind der Publikation 6.2 zu entnehmen.

Aufgrund der sehr guten Löslichkeit von Verbindung **4** in polaren Lösungsmitteln eignet sich diese Verbindung als ideale Edukt-Verbindung für Ligandensubstitutionsreaktionen (siehe Publikation 6.3.3).^[126]

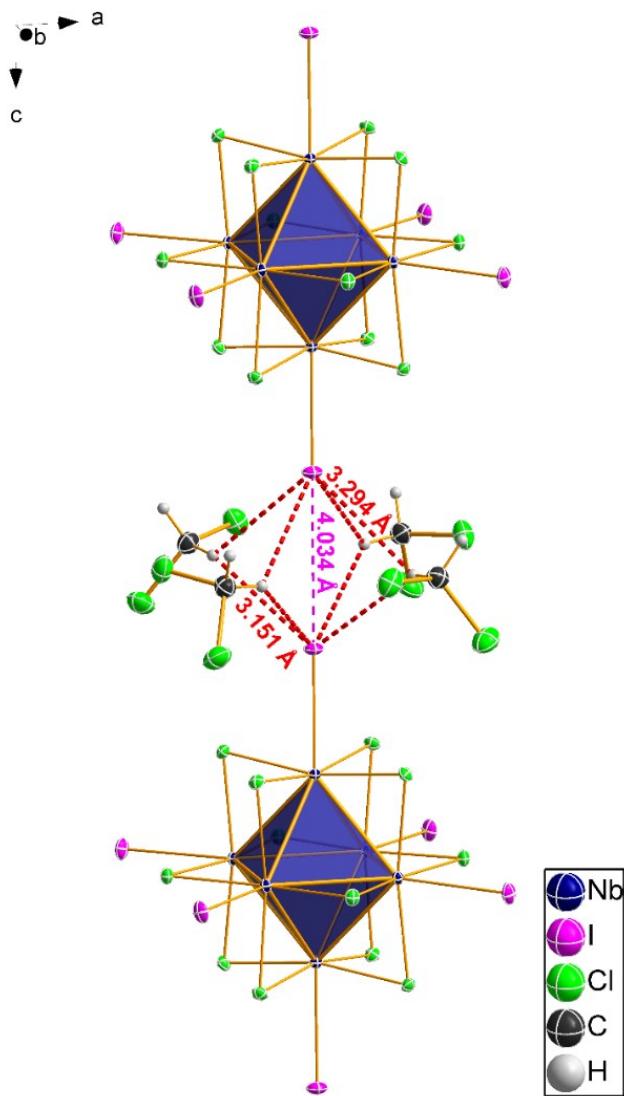


Abbildung 9: Intermolekulare Halogen-Halogen-Bindungen (violett) und Wasserstoffbrückenbindungen via Dichlormethan-Moleküle (rot) zwischen den Clustereinheiten in **4**.

3.4 Hexanukleare M_6 -Cluster-Alkoholate

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit publizierten Nb_6 - und Ta_6 -Clusterkomplexe mit Alkoholato-Liganden diskutiert. Allgemein lassen sich diese Verbindungen in die Cluster-Anionen $[M_6(OCH_3)_{18}]^{2-}$ (Methanolate), $[M_6(OC_2H_5)_{12}X_6]^{n-}$ (Ethanolate), $[Nb_6(OC_3H_7)^4Cl^4Cl^a_6]^{2-}$, $[Nb_6(OC_3H_7)_{12}Cl_6]^{2-}$ (je Isopropanolate) und ein Cluster-Kation $[M_6I_8(HOCH_3)_6]^{2+}$ einteilen ($M = Nb, Ta$; $X = Cl, I$; $n = 1, 2$). Weitere Kationen stellen die voluminösen Kationen Ph_4P^+ , PPN^+ , $[Mg(HOCH_3)_6]^{2+}$ und HPy^+ dar.

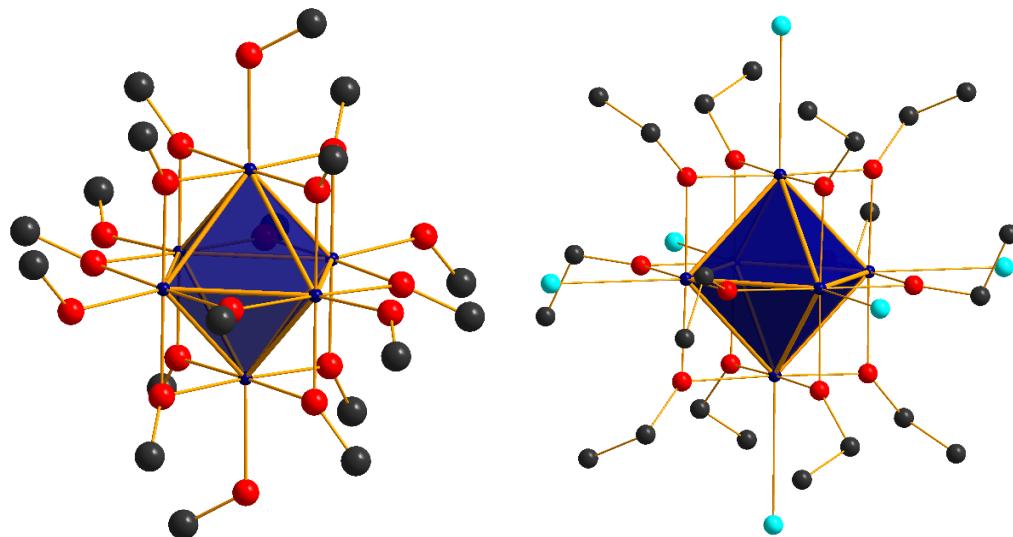


Abbildung 10: Struktur der Cluster-Methanolate $[M_6(OCH_3)_{18}]^{2-}$ (links) und -Ethanolate $[M_6(OC_2H_5)_{12}X_6]^{n-}$ (rechts) für $M = Nb, Ta$; $X = Cl, I$ (ohne Wasserstoffatom-Darstellung).

Alle nachfolgend beschriebenen Verbindungen und Reaktionen basieren auf der Umsetzung iodierter Eduktcluster-Verbindungen in stark basischen Reaktionsmedien. Dabei kommen Magnesium- und Lithiumalkoholate im entsprechenden Alkohol zum Einsatz. Die daraus entstehenden Clustereinheiten weisen die in *Abbildung 10* gezeigten Strukturen auf. Die Ladungsstabilisierung erfolgt mit voluminösen Kationen. Alle Verbindungen sind hochreakтив und im trockenen Zustand pyrophor an Luft.

Ein besonderes Augenmerk der nachfolgenden Diskussionen liegt in den Untersuchungen zum Einfluss der O-Donor-Liganden (innere Ligandensphäre) auf das Gesamt-Clustersystem. Dabei werden erhebliche Unterschiede im Vergleich zu halogenierten Analoga festgestellt.

3.4.1 Publikation 3: Improved access through ball milling: Octahedral Ta₆ cluster alkoxides with weakly coordinating cations and a rare example of an electron-poor Ta₆ cluster

Hinweis: In diesem Kapitel werden Ergebnisse und Daten aus der von mir verfassten Publikation mit dem Titel: „*Improved access through ball milling: Octahedral Ta₆ cluster alkoxides with weakly coordinating cations and a rare example of an electron-poor Ta₆ cluster*“ dargestellt (siehe Publikation 6.3.1).^[44] Es wird dabei speziell auf die Besonderheiten der diskutierten Verbindung eingegangen. Weitere Informationen sind der Publikation zu entnehmen.

Die im Kapitel 1.3.3 der Einleitung genannten Clusterkomplexe mit Alkohol- und Alkoholato-Liganden bilden die ersten Vertreter dieser Substanzklasse. Die 2009 erschienene Publikation zum Thema der Nb₆-Alkoholate $[K(HOCH_3)_4]_2[Nb_6(OCH_3)_{18}]$ und $[Na([18]Krone-6)(C_2H_5OH)_2]_2[Nb_6(OC_2H_5)_{12}(NCS)_6]$ stellt durch erstmalige Substitution der inneren Liganden gegen Alkoholato-Liganden einen Meilenstein der Clusterchemie dar.^[53] Dabei wurde durch Verwendung von Alkalimetallcyclopentadienid in Methanol *in situ* Methanolat gebildet. Aufgrund der Ähnlichkeit zwischen Niob- und Tantalverbindungen (vgl. Einleitung 1.1) muss die Synthese von hexanuklearen Ta₆-Clusterkomplexen mit Alkoholato-Liganden ähnlich der Nb₆-Verbindungen möglich sein. Erste Versuchsreihen analog der oben genannten Literatur oder durch direkte Verwendung von Alkalimethanolaten führten jedoch zu keinen Ergebnissen. Da sich der Hochtemperaturcluster [Ta₆I₁₄] bereits in anderen Synthesen als besonders vorteilhaft erwiesen hat (gute Löslichkeit und einfache Substituierbarkeit), wurde auf die Verwendung chlorhaltiger Ta₆-Cluster als Edukt verzichtet.

Die hinlänglich bekannte Reaktion zwischen Magnesium und Alkohol (Methanol, Ethanol) führt zur Bildung stark basischer Lösungen. Hierzu wird Magnesium-Pulver im entsprechenden Alkohol gelöst und unter Schutzgas refluxiert. Diese Stammlösungen werden vor der Verwendung nur filtriert und nicht destilliert. Bereits bei RT löst sich der aktivierte Cluster [Ta₆I₁₄] (Kugelmühlen-Aktivierung, siehe 3.1) in der Methanol-Stammlösung und nach wenigen Tagen entstehen große schwarze Einkristalle der Verbindung **7**. Diese kristallisiert im rhomboedrischen Kristallsystem mit der Raumgruppe $R\bar{3}$ und drei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur des isoliert vorliegende Clusteranions entspricht der in *Abbildung 10* ((M_6X_{12}) -Strukturtyp) gezeigten Darstellung. Sowohl die innere als auch die äußere Ligandensphäre des Ta₆-Atomoktaeders ist mit insgesamt 18 Methanolato-Liganden jeweils über das Sauerstoffatom koordiniert.

Die zwölf Methanolato-Liganden der inneren Ligandensphäre sind jeweils μ_2 -verbrückend über den Kanten des Ta₆-Clusterkerns angeordnet, und die sechs einfach gebundenen Methanolato-Liganden der äußeren Ligandensphäre liegen über den Ecken des Atomoktaeders. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung konnte ein vollständiger Ligandenaustausch erreicht werden. In *Abbildung 11* ist die Struktur der Verbindung **7** dargestellt. Als Gegenion dient ein aus der Lösung stammendes und zweifach-positiv geladenes Magnesiumkation, welches von sechs Methanol-Liganden koordiniert wird. Neben dem Komplexkation $[Mg(HOCH_3)_6]^{2+}$ liegen auch sechs Methanol-Moleküle co-kristallin pro Clustereinheit in der Struktur von **7** vor. Diese verbinden das Komplexkation und -anion über starke Wasserstoffbrückenbindungen (siehe *Abbildung 11*, rot-gestrichelte Linien).

Aus dem Anion-Kation-Verhältnis im Zusammenhang mit den charakteristischen Ta-Ta-Bindungslängen werden 14 CBE ermittelt. Weitere Bindungslängen und -winkel sind der Publikation zu entnehmen.^[44]

Im Fall von Verbindung **7** ist besonders die einfache Raumtemperatur-Synthese und Halogenfreiheit des Produktes erwähnenswert. Für eine mögliche Folgechemie mit dieser

Verbindung wurde eine Hochskalierung der Reaktion auf mehr als 2,0 g Produkt erfolgreich getestet.

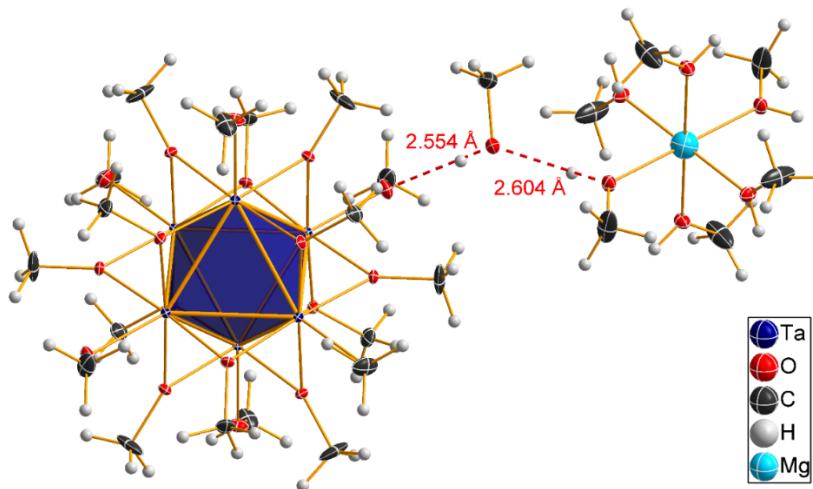


Abbildung 11: ORTEP-Darstellung der Struktur von Verbindung 7. Thermische Ellipsoide werden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Ta₆-Atomoktaeder ist als Polyeder abgebildet und Wasserstoffbrückenbindungen werden als rot-gestrichelte Linien dargestellt.

Die Umsetzung des aktivierten Eduktclusters [Ta₆I₁₄] in der Ethanolstammlösung führt nach leichtem Erwärmen zu orangegefärbten Lösungen. Eine Kristallisation konnte jedoch ohne weitere Zusätze nicht erreicht werden. Daher der Produktcluster aus dieser Umsetzung anionisch sein musste, wurden verschiedene voluminöse organische Kationen in Form ihrer Iodide zugesetzt. Nach der Zugabe von entweder Ph₄PI oder PPNI konnten nach wenigen Tagen bei 80 °C große leuchtend-orange Einkristalle generiert werden. Es konnten die Verbindungen (PPN)₂[Ta₆(OCH₂CH₃)₁₂I₆] (**8**, siehe *Abbildung 12*) und (Ph₄P)₂[Ta₆(OCH₂CH₃)₁₂I₆] (**9**, siehe *Abbildung 13*) isoliert werden. Beide Verbindungen bestehen aus einem Clusterkomplex der Form [Ta₆(OC₂H₅)₁₂I₆]²⁻ und jeweils zwei voluminösen organischen Kationen. Das Clusteranion entspricht einem (M_6X_{12})-Strukturtyp und der allgemeinen Darstellung der Cluster-Ethanolate aus *Abbildung 10* mit $X = I$. Es werden jeweils die zwölf inneren Ligandenpositionen mit Ethanolato-Liganden über das Sauerstoffatom μ_2 auf den Kanten des Ta₆-Atomoktaeders koordiniert. Über den Ecken des Ta₆-Atomoktaeders liegen einfach gebunden die Iodido-Liganden. Eine Koordination der äußeren Ligandensphäre mit Ethanolato-Liganden kann aus sterischen Gründen im Festkörper nicht stabilisiert oder isoliert werden. In den Nb₆-Analoga ist ebenfalls eine Besetzung der äußeren Ligandensphäre mit Ethanolato-Liganden nicht bekannt. Die charakteristischen Bindungslängen aus **8** und **9** stehen in guter Übereinstimmung zueinander und beide Clusterkomplexe weisen 14 CBE auf. Detaillierte Bindungslängen und -winkel sind der Publikation 6.3.1 zu entnehmen.^[44]

Das Züchten von geeigneten Einkristallen für die Strukturanalyse ist oftmals durch die Bildung von beispielsweise Neben- oder Zerfallsprodukten beeinträchtigt. Eine gängige Methode zur Aufarbeitung XRD-ungeeigneter Kristalle ist das Umkristallisieren in anderen Lösungsmitteln oder die Rekristallisation aus konzentrierten Lösungen. Hierzu wurden jeweils Kristalle der Verbindungen **8** und **9** isoliert und mit wenig Mutterlösung für einen langen Zeitraum erwärmt. In beiden Fällen konnte die Bildung von wenigen schwarzen Einkristallen beobachtet werden. Für redoxaktive Clusterkomplexe bedeutet eine Farbveränderung immer auch eine Änderung des Oxidationszustandes (siehe Einleitung).

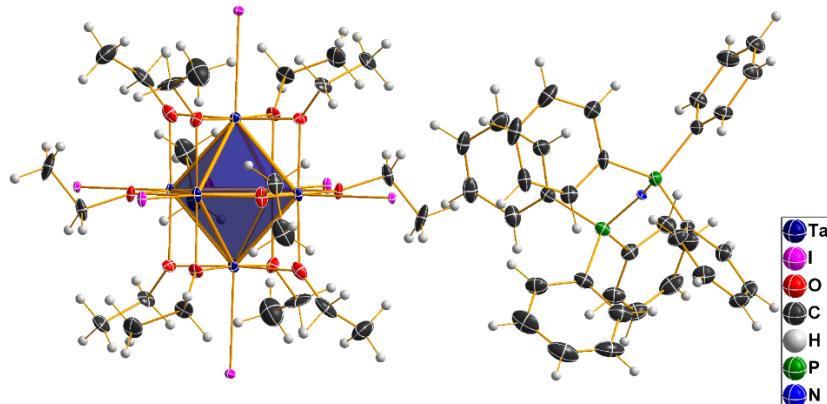


Abbildung 12: ORTEP-Darstellung der Struktur von Verbindung 8. Thermische Ellipsoide werden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Ta₆-Atomoktaeder ist als Polyeder abgebildet und auf die Darstellung des zweiten PPN⁺-Kations wird aus Übersichtlichkeitsgründen verzichtet.

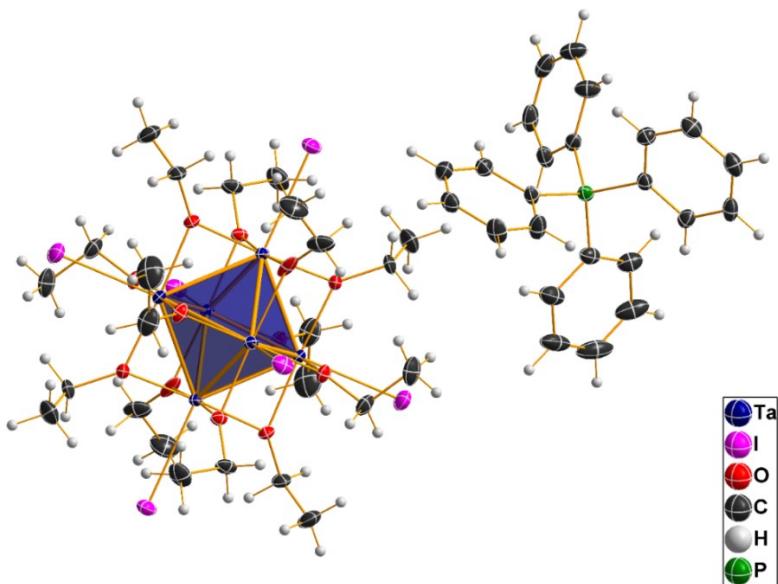


Abbildung 13: ORTEP-Darstellung der Struktur von Verbindung 9. Thermische Ellipsoide werden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Ta₆-Atomoktaeder ist als Polyeder abgebildet und auf die Darstellung des zweiten Ph₄P⁺-Kations wird aus Übersichtlichkeitsgründen verzichtet.

Verbindung **10** hat die Formel (Ph₄P)[Ta₆(OCH₂CH₃)₁₂I₆]·C₂H₅OH (vergleichbare Strukturdaten für (PPN)[Ta₆(OCH₂CH₃)₁₂I₆] sind bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht validiert). Auf eine eigene Abbildung wird aufgrund der Ähnlichkeit zu Verbindung **9** verzichtet. Aus dem Anion-Kation-Verhältnis von 1:1 werden 13 CBE ermittelt. Wie auch in Verbindung **8** und **9** besteht der Clusterkomplex aus einer [Ta₆(OCH₂CH₃)₁₂I₆]ⁿ-Einheit, hier jedoch mit $n = 1$. Die lösungsmittelbasierte Synthese von 13 CBE-Clusterkomplexen war bis zu diesem Zeitpunkt nicht bekannt. Die einzigen beiden Literaturbeispiele zu 13 CBE-Clusterkomplexen sind K[Nb₈O₁₄] und Cs₂Ba[Ta₆Br₁₅O₃].^[42,43]

Tabelle 3: Vergleich der Bindungslängen in **9** und **10**.

Bindung	(Ph ₄ P) ₂ [Ta ₆ (OC ₂ H ₅) ₁₂ I ₆] (9)		(Ph ₄ P)[Ta ₆ (OC ₂ H ₅) ₁₂ I ₆] (10)		Differenz [Å]
	Bereich [Å]	gemittelt [Å]	Bereich [Å]	gemittelt [Å]	
Ta-Ta	2,8263(3)- 2,8536(3)	2,839	2,8414(4) - 2,8941(4)	2,867	+ 0,028
Ta-O	2,057(3) - 2,127(4)	2,074	2,049(5) - 2,071(5)	2,061	- 0,013
Ta-I	2,9671(1) - 2,9772(4)	2,974	2,8877(5) - 2,9219(5)	2,909	- 0,065

Die Oxidation des 14 CBE-Clusters **9** zum 13 CBE-Cluster **10** muss auch eine Veränderung der charakteristischen Bindungslängen nach sich ziehen. In *Tabelle 3* sind die charakteristischen Bindungslängen aus **9** und **10** vergleichend aufgelistet.

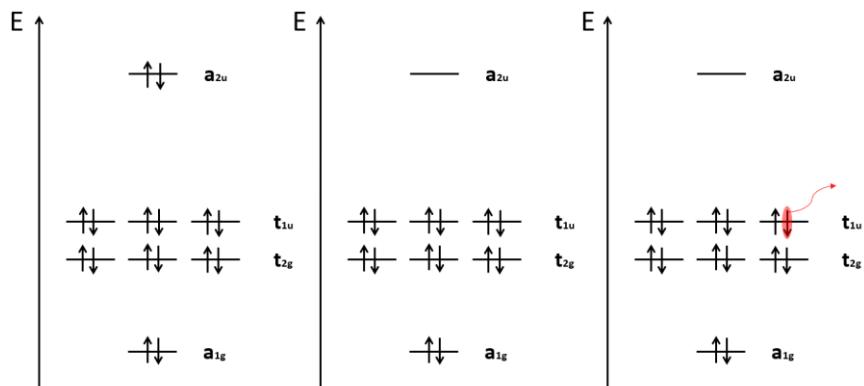


Abbildung 14: MO-Schemata für (M₆X₁₂)-Strukturtypen mit 16 CBE (links), 14 CBE (mittig) und Oxidation zum 13 CBE-Cluster (rechts).

In *Abbildung 14* ist links das MO-Schema eines 16 CBE-Clusterkomplexes dargestellt. Dabei sind die acht höchsten Molekülorbitale jeweils vollbesetzt. Aus Berechnungen geht hervor, dass das HOMO M-M bindenden- und M-Xⁱ antibindenden Charakter hat.^[29,30] Wenn X = Halogenid, dann verstärkt sich der M-M-Bindungscharakter. Durch Entfernung eines Elektrons aus dem a_{2u} wird der paramagnetische 15 CBE-Cluster (nicht dargestellt) erhalten und nach weiterer Entfernung der diamagnetische 14 CBE-Cluster (siehe *Abbildung 14* mittig). Für den diskutierten Fall Xⁱ = O steigt der M-Xⁱ-Antibindungscharakter so stark an, dass auch das a_{2u}-Orbital energetisch stark ansteigt. Dadurch kann es nicht mehr besetzt werden und es kommt für derartige Verbindungen nur zur Bildung von 14 CBE-Clustern (siehe Verbindungen **8**, **9**). Das neue HOMO (t_{1u}) hat starken M-M-Bindungscharakter und eine Elektronenentfernung ist nicht unbedingt favorisiert, aber möglich. Moderne DFT-Berechnungen (DFT = Dichtefunktionaltheorie) zu 14 CBE-Clusterkomplexen mit Xⁱ = O zeigen, dass eine Ein-Elektronen-Oxidation daran zu einer Aufweitung der M-M-Bindung (Abschwächung des M-M-Bindungscharakters) und zu einer Verkürzung der M-X^a-Bindung (Abschwächung des M-X^a-Antibindungscharakters) führen wird. Weiterhin hat diese Oxidation kaum Einfluss auf die M-Xⁱ-Bindung.^[42] Die in *Tabelle 3* dargestellten Bindungslängen entsprechen diesen Aussagen.

Eine mögliche Ursache der Oxidation ist die Diffusion von Luftsauerstoff durch den Kunststoffdeckel des Reaktionsgefäßes im Laufe der sehr langen Reaktionszeit.

Bereits hier sei auf den Ausblick dieser Arbeit hingewiesen, in dem erste gezielte Oxidationen mithilfe von Kupferverbindungen beschrieben werden.

3.4.2 Publikation 4: Alcololate and Mixed Alcololate/Iodide Supported Hexanuclear Niobium Cluster Compounds with a Mixed Face-Bridged/Edge-Bridged Cluster Pair Example

Hinweis: In diesem Kapitel werden Ergebnisse und Daten aus der von mir verfassten Publikation mit dem Titel: „Alcololate and Mixed Alcololate/Iodide Supported Hexanuclear Niobium Cluster Compounds with a Mixed Face-Bridged/Edge-Bridged Cluster Pair Example“ dargestellt (siehe Publikation 6.3.2).^[127] Es wird dabei speziell auf die Besonderheiten der diskutierten Verbindung eingegangen. Weitere Informationen sind der Publikation zu entnehmen.

Die Synthesen der in diesem Kapitel diskutierten Verbindungen basieren auf den Erkenntnissen zu den Ta₆-Clusteralkoholaten (siehe 6.3.1). Hauptaugenmerk der durchgeföhrten Untersuchungen lag auf den theoretisch möglichen Strukturtypen der Zielverbindungen. Die im [Nb₆I₁₁] auftretenden μ₃-verbrückenden Iodido-Liganden der inneren Ligandensphäre bilden eine strukturelle Besonderheit der Clusterchemie von Gruppe IV- und V-Elementen des PSE. Es sollen Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu den Ta₆-Clusteriodiden und -alkoholaten betrachtet werden.

Ausgangsverbindung ist die kugelmühlenaktivierte Clusterverbindung [Nb₆I₁₁]. Dieser wird entsprechend der Synthesevorschrift 7.2.3 hergestellt. Abweichend zu den Synthesen der Ta₆-Clusteralkoholate **7 - 9** wird der Eduktcluster ohne weitere Zusätze bei 60 - 80 °C im entsprechenden Alkohol gelöst. Nach einer Filtration wird Magnesiumpulver zur Clusterlösung hinzugegeben und weiter erhitzt. Aus den jeweils schwarzen Lösungen werden entweder dunkelrote- (Methanol-System) oder leuchtend-orange Lösungen (Ethanol-System) erhalten. Im Fall von Verbindung **11** (Methanol-System) werden keine weiteren Substanzen zugesetzt und nur erhitzt. Es entstehen rot-schwarze Einkristalle an der Wandung des Reaktionsgefäßes. Im trockenen Zustand ist die Verbindung hochgradig reaktiv und pyrophor an Luft.

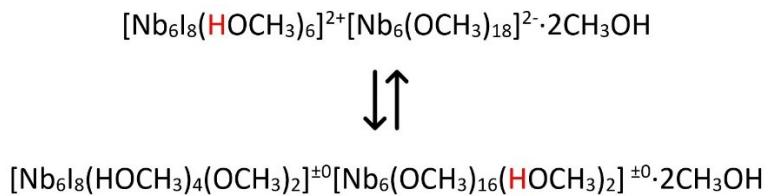
Der gefilterten Ethanol-Clusterlösung wird Magnesiumpulver zugegeben und erwärmt. Die Farbe der Lösung ändert sich von schwarz zu intensiv-orange und es bildet sich amorpher Bodensatz, welcher leicht durch Zentrifugieren und Filtrieren entfernt werden kann. Diese Lösung wird im Anschluss mit entweder Ph₄PI (für **12**) oder PPNI (für **13**) versetzt und weiter erwärmt. In guten Ausbeuten entstehen große orange Einkristalle an der Glaswand des Reaktionsgefäßes. Entsprechend der Reaktion aus Magnesium mit dem Alkohol sind die verwendeten Lösungen stark basisch (analog der Reaktionssysteme für die Ta₆-Clusteralkoholate).

Verbindung **11** kristallisiert im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe *P*ī und einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Es wird ein Doppelcluster-System mit der Formel [Nb₆I₈(HOCH₃)₆][Nb₆(OCH₃)₁₈]·2CH₃OH bestehend aus einem Clusterkation und einem Clusteranion erhalten. Detaillierte kristallographische Daten sind in der Publikation 6.3.2 aufgelistet.^[127] In *Abbildung 15* ist die Struktur der Verbindung und in *Tabelle 4* sind die charakteristischen Bindungslängen dargestellt. Die Zuordnung der Oxidationszustände für das Clusteranion und -kation muss anhand von Literatur-Verbindungen erfolgen, da sich beide Clusterkomplexe aufgrund ihrer Redoxaktivität gegenseitig beeinflussen. Für die eindeutige Zuordnung des Oxidationszustandes im Clusteranion [Nb₆(OCH₃)₁₈]ⁿ⁻ werden die Bindungslängen der literaturbekannten Verbindung [K(HOCH₃)₄]₂[Nb₆(OCH₃)₁₈] als Referenz genommen.^[53] In dieser Verbindung liegen durchschnittliche Bindungslängen von Nb-Nb: 2,873 Å, Nb-O^l: 2,081 Å und Nb-O^a: 2,148 Å vor. Diese Bindungslängen stehen in guter Übereinstimmung zu den in **11**_{Anion} gemessenen Werten. Somit kann hier der Oxidationszustand (analog des Literatur-Clusters) auf *n* = 2- (14 CBE) festgelegt werden. Für **11**_{Kation} ist dann entsprechend *n* = 2+ mit 20 CBE.

Tabelle 4: Bindungslängen in Verbindung **11**.

	$[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{2+}$		$[\text{Nb}_6(\text{CH}_3\text{O})_{18}]^{2-}$	
	Bereich [Å]	gemittelt [Å]	Bereich [Å]	gemittelt [Å]
Nb-Nb	2,7972(4) - 2,9621(4)	2,851	2,8594(4) - 2,8889(4)	2,871
Nb-O ⁱ (μ_2)	-	-	2,057(2) - 2,082(2)	2,067
Nb-O ^a (μ_1)	2,194(2) - 2,249(3)	2,213	2,118(2) - 2,201(2)	2,172
Nb-I ⁱ (μ_3)	2,8725(3) - 2,9375(4)	2,907	-	-

Unter Berücksichtigung der vorhandenen Methanolat- beziehungsweise Methanol-Liganden und co-kristallinem Methanol im Hinblick auf die rechnerische Fixierung der Protonen in der Einkristallstrukturanalyse ist ein Gleichgewichtszustand durch Protonenverschiebung gemäß *Schema 5* möglich. Die daraus resultierenden Clusterkomplexe sind jeweils ungeladen und weisen analog zur jeweils geladenen Variante dieselbe Anzahl an CBEs auf. Eine weitere Möglichkeit infolge einer Oxidation (Entfernung von H⁺) unter Beibehaltung der ursprünglichen Ladung ist nicht denkbar, da der Cluster **11_{Kation}** mit 20 CBE bereits eine minimale Anzahl an Elektronen aufweist und Literatur-Beispiele mit weniger CBE bislang unbekannt sind.



Schema 5: Gleichgewicht der Protonenverschiebung in Verbindung **11**.

Im Verlauf der Reaktion der Ausgangsverbindung [Nb₆I₁₁] im Methanol-Methanolat-System kam es einerseits zu einem vollständigen Ligandenaustausch beider Ligandensphären mit zusätzlicher Strukturtypenänderung von (M₆X₈) zu (M₆X₁₂) und andererseits unter Beibehaltung der inneren Ligandensphäre zu einer selektiven Substitution der äußeren Ligandenpositionen gegen neutrale Methanol-Liganden. Beide Cluster-Ionen liegen isoliert vor.

Die Bildung von Doppelcluster-Komplexen ist sehr selten in der Literatur zu finden. Bekannte homoatomare Vertreter sind [Ta₆Cl₁₂(NCC₃H₇)₆][Ta₆Cl₁₈]·2C₃H₇CN und [Nb₆Cl₁₂(NCR)₆][Nb₆Cl₁₈] (R = C₂H₅, ^{i/n}C₃H₇).^[128,129] Verbindung **11** ist der erste Vertreter mit organischen Liganden sowohl am Clusteranion, als auch am Clusterkation. Zusätzlich dazu treten beide Haupt-Strukturtypen (M₆X₈) und (M₆X₁₂) in einer Substanz auf.

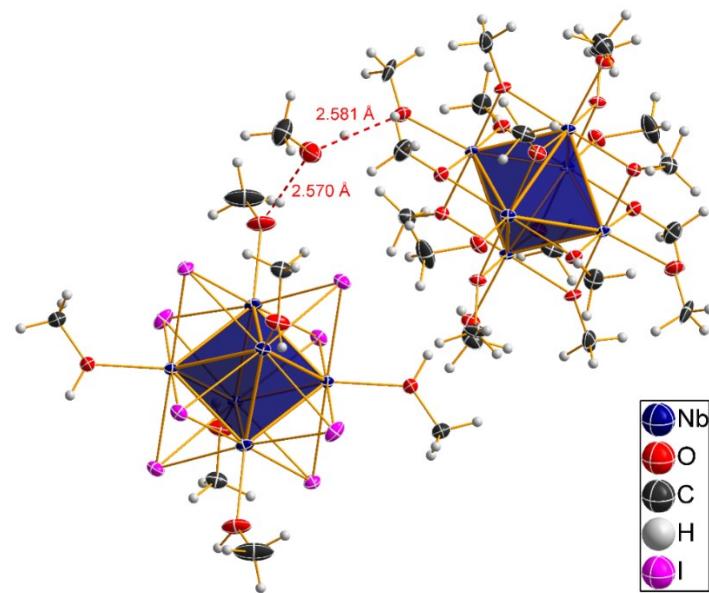


Abbildung 15: ORTEP-Darstellung der Struktur von Verbindung 11. Thermische Ellipsoide werden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Nb_6 -Atomoktaeder sind als Polyeder abgebildet und Wasserstoffbrückenbindungen sind als rot-gestrichelte Linien dargestellt.

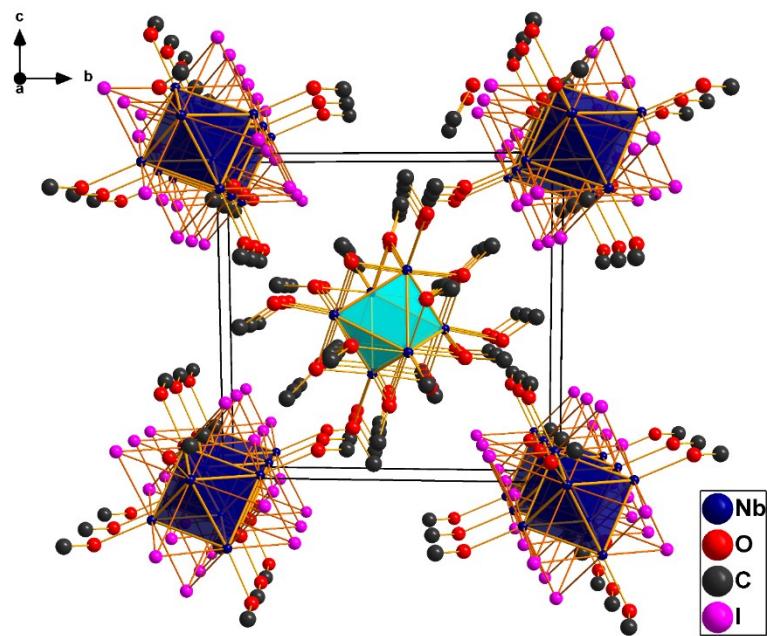


Abbildung 16: Packungsbild der Verbindung 11 entlang der kristallographischen a-Achse. Die Nb_6 -Polyeder sind als Polyeder (blau: $\text{11}_{\text{Kation}}$, türkis: 11_{Anion}) abgebildet.

11_{Anion} entspricht dem in dem Literaturbeispiel enthaltenen $[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{18}]^{2-}$. Das Clusterkation $\text{11}_{\text{Kation}}$ stellt mit der Einheit $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{HOCH}_3)_6]^{2+}$ einen der seltenen Vertreter der Niobclusteriodide mit μ_3 -Iodido-Liganden $[\text{Nb}_6\text{I}_8\text{L}_6]^n$ dar. Im Zusammenhang mit den unter 3.2 diskutierten Verbindungen dieser Art wird ein weiterer neuer Oxidationszustand nachgewiesen. Somit können die drei Zustände $[\text{Nb}_6\text{I}_8\text{L}_6]^n$ ($n = 0, +1, +2$) belegt werden. In Tabelle 5 sind die durchschnittlichen Bindungslängen dieser drei Verbindungen aufgelistet. In 1 und 2 sind N-Donor-Liganden (Py) und in $\text{11}_{\text{Kation}}$ O-Donor-Liganden (CH_3OH) an den (Nb_6I_8) -Clustertyp in Exo-Position koordiniert. Die Aufweitung der Nb-Nb-Bindungslängen bei sinkender CBE-Anzahl

entspricht den Erwartungen (siehe auch Beispiele in der Einleitung). Auch die Verkürzung der Nb-*L*-Bindungen kann durch absinkenden *M-X^a*-Antibindungscharakter sowie unterschiedliche Ligandengröße und Elektronegativitäten erklärt werden.^[2,29,30,130] Der Nb-I-Bindungsabstand wird stark von Matrix- und Packungseffekten der umgebenden Liganden und Moleküle beeinflusst.

Die Cluster-Ionen sind untereinander über starke Wasserstoffbrückenbindungen (2.47 - 2.50 Å) und mäßig-stark (2.57 - 2.58 Å) über co-kristallines Methanol miteinander verbunden.^[131] Aufgrund von Packungseffekten ist das Clusterkation leicht gestaucht, das Clusteranion ist nur geringfügig verzerrt. In Abbildung 16 wird das Packungsbild der Verbindung **11** entlang der kristallographischen *a*-Achse dargestellt. Es bilden sich Kettenstrukturen der jeweiligen Cluster-Ionen.

Tabelle 5: Vergleich der durchschnittlichen Bindungslängen von **1** $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{Py})_6]$, **2** $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{Py})_6]\text{I}\cdot 9\text{Py}$ und **11_{Kation}** $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{HOCH}_3)_6]^{2+}$.

Bindung	Durchschnittliche Bindungslängen [Å]		
	1	2	11_{Kation}
CBE	22	21	20
n	0	1	2
Nb-Nb	2,797	2,799	2,851
Nb-I	2,931	2,901	2,907
Nb-L	2,387	2,362	2,213

Die Verbindungen **12** und **13** bestehen aus einem $[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}\text{I}_6]^{2-}$ -Clusterethanolat, welches jeweils mit zwei voluminösen organischen Kationen (Ph_4P^+ und PPN^+) ladungsstabilisiert ist. Beide Verbindungen bilden die Nb₆-Analoga zu den Ta₆-Clusterethanolaten **8** und **9**. Die gemittelten Bindungslängen (siehe Tabelle 6) stehen in sehr guter Übereinstimmung zueinander und im Zusammenhang mit dem Ionenverhältnis werden 14 CBE ermittelt. In beiden Verbindungen werden keine π - π -WW nachgewiesen.

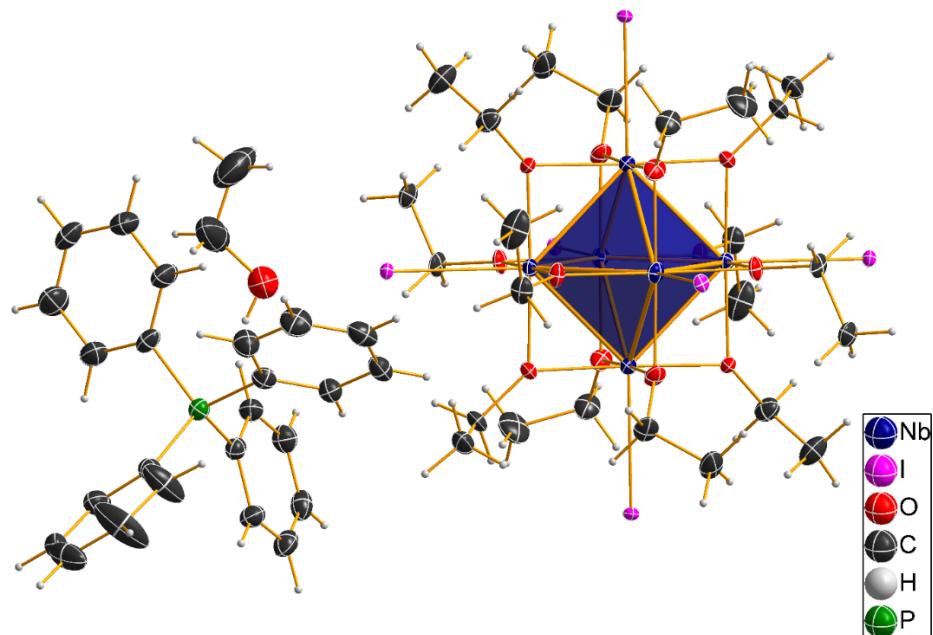


Abbildung 17: ORTEP-Darstellung der Struktur von Verbindung **12**. Thermische Ellipsoide werden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Nb₆-Atomoktaeder sind als Polyeder abgebildet und es ist nur ein Ph_4P^+ -Kation dargestellt.

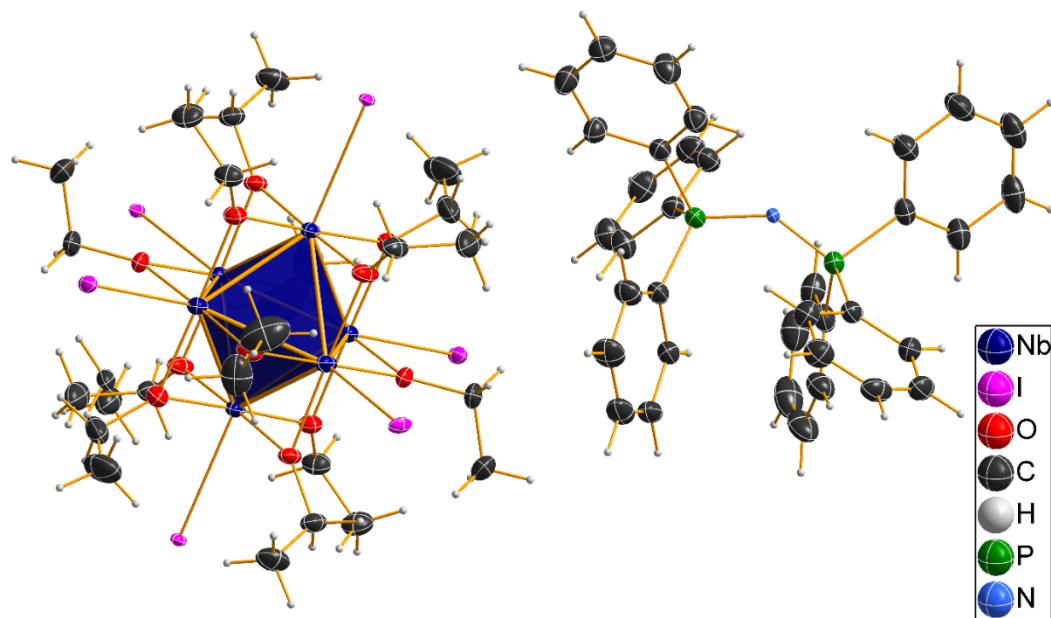


Abbildung 18: ORTEP-Darstellung der Struktur von Verbindung **13**. Thermische Ellipsoide werden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Nb₆-Atomoktaeder sind als Polyeder abgebildet und es ist nur ein PPN⁺-Kation dargestellt.

3.4.3 Publikation 5: Hexanuclear Niobium Cluster Alcoholates - First Representatives with Isopropanolato Ligands

Hinweis: In diesem Kapitel werden Ergebnisse und Daten aus der von mir verfassten Publikation mit dem Titel: „*Hexanuclear Niobium Cluster Alcoholates - First Representatives with Isopropanolato Ligands*“ dargestellt (siehe Publikation 6.3.3).^[126] Es wird dabei speziell auf die Besonderheiten der diskutierten Verbindung eingegangen. Weitere Informationen sind der Publikation zu entnehmen.

Die Synthesen der in diesem Kapitel diskutierten Verbindungen basieren auf der Umsetzung der gut löslichen und einfach zugänglichen Eduktcluster-Verbindung (Ph₄P)₂[Nb₆Cl₁₂I₆] (**4**, siehe Abschnitt 3.3 und Publikation 6.2) unter stark basischen Bedingungen.^[62] Durch die gezielte Verwendung von **4** soll die Substituierbarkeit von heteroleptischen Clustern der Form [Nb₆Cl₁₂I₆]²⁻ durch Alkoholato-Liganden untersucht werden. Es sollen Aussagen über die bevorzugte Ligandensphäre von Alkoholato- und Halogenido-Liganden getroffen werden. Hierzu werden die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Reaktionssysteme aus den Publikationen 6.3.1 und 6.3.2 angewendet.^[44,127]

Für die Synthese von **14** und **15** wird **4** mit Mg(OR)₂ (R = CH₃, C₂H₅) im entsprechenden Alkohol umgesetzt. **14** entsteht nach wenigen Tagen bei 60 °C in Form von schwarzen Einkristallen, welche im kubischen Kristallsystem die Raumgruppe *I*43d aufweisen. Weitere kristallographische Daten sind der Publikation 6.3.3 zu entnehmen.^[126]

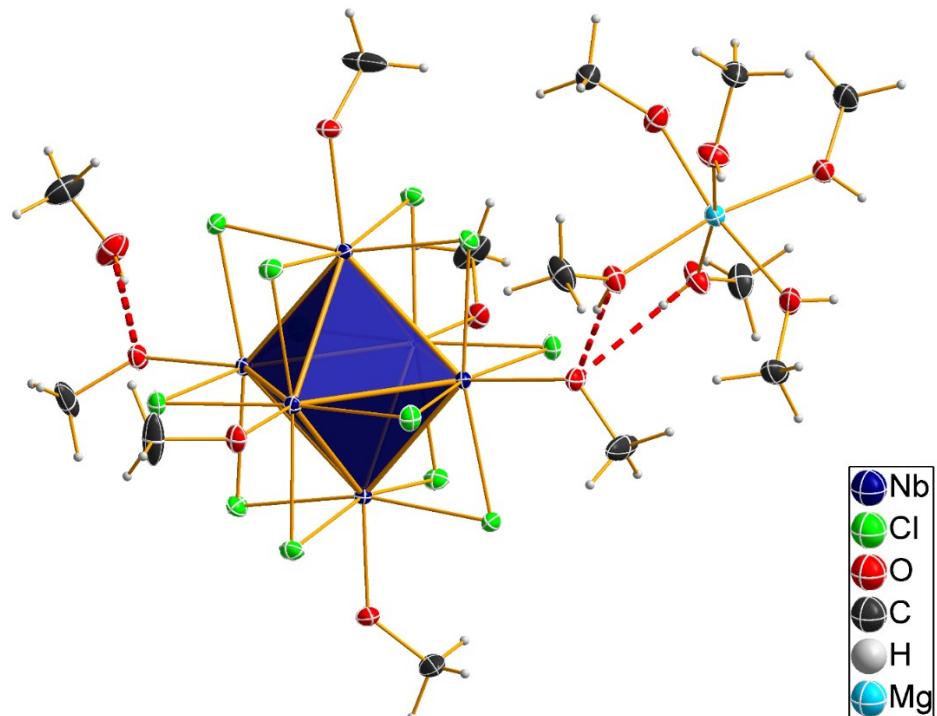


Abbildung 19: ORTEP-Darstellung der Struktur von Verbindung **14**. Thermische Ellipsoide werden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Nb₆-Atomoktaeder sind als Polyeder abgebildet und Wasserstoffbrückenbindungen sind als rot-gestrichelte Linien dargestellt.

Die Daten der Strukturanalyse zeigen eine Zusammensetzung von $[\text{Mg}(\text{HOCH}_3)_6]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_6]_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$, was nicht den Erwartungen einer vollständigen Besetzung aller Ligandenpositionen mit Methanolato-Liganden $[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{18}]^{2-}$ entspricht. Der Nb₆-Atomoktaeder bleibt im Vergleich zur Ausgangsverbindung in der inneren Ligandensphäre ($\text{Nb}_6\text{Cl}^{12-}$) unangetastet. Die sechs Iodido-Liganden der äußeren Ligandensphäre werden infolge der Reaktion durch Methanolato-Liganden substituiert. Als ladungsstabilisierendes Gegenion dient ein methanol-koordiniertes Magnesiumkation $[\text{Mg}(\text{HOCH}_3)_6]^{2+}$, welches bereits in Verbindung **7** erstmals als Cluster-Gegenion diskutiert wurde. Die ermittelten Nb-Nb-Bindungslängen von 2,9865 Å entsprechen einem 15 CBE-Clusterkomplex. Die Reduktion des Edukt-Clusters **4** (14 CBE) muss infolge von Zersetzungsprozessen von Clusterkomplexen unter Bildung von reduzierend-wirkenden Abbauprodukten erfolgt sein. Eine Clustereinheit mit $[\text{M}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_6]^{2-}$ ist bislang nur für den Ta₆-Cluster $[\text{Na}_2(\text{HOCH}_3)_9][\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_6] \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ bekannt.^[83]

Verbindung **15** entsteht in Form von leuchtend orangen Einkristallen nach wenigen Tagen bei 100 °C. Die Verbindung kristallisiert im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Struktur ist in Abbildung 20 dargestellt. Es ergibt sich die Formel $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}\text{Cl}_6]$. Im Vergleich zu **4** kommt es infolge der Reaktion zu einem vollständigen Austausch der inneren und äußeren Liganden. Das Cluster-Ethanolat $[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}\text{X}_6]^{2-}$ wurde in ähnlicher Form ($\text{X} = \text{I}$) bereits für die Verbindungen **12** und **13** diskutiert.

Eine Koordination der sechs äußeren Liganden-Positionen mit Ethanolato-Liganden ist durch den hohen sterischen Anspruch bislang nicht isolierbar. Die Koordination von Chlorido-Liganden ist aufgrund der geringeren Größe und Konzentration im Vergleich zu Iodido-Liganden erwartungsgemäß. Verbindung **15** stellt das erste publizierte Nb₆-Cluster-Ethanolat mit den kleinstmöglichen Liganden auf den äußeren Ligandenpositionen dar. In guter Übereinstimmung zu **12** und **13** stehen die ermittelten Bindungslängen (siehe Tabelle 6). Weitere kristallographische Daten sind der Publikation 6.3.3 zu entnehmen.^[126]

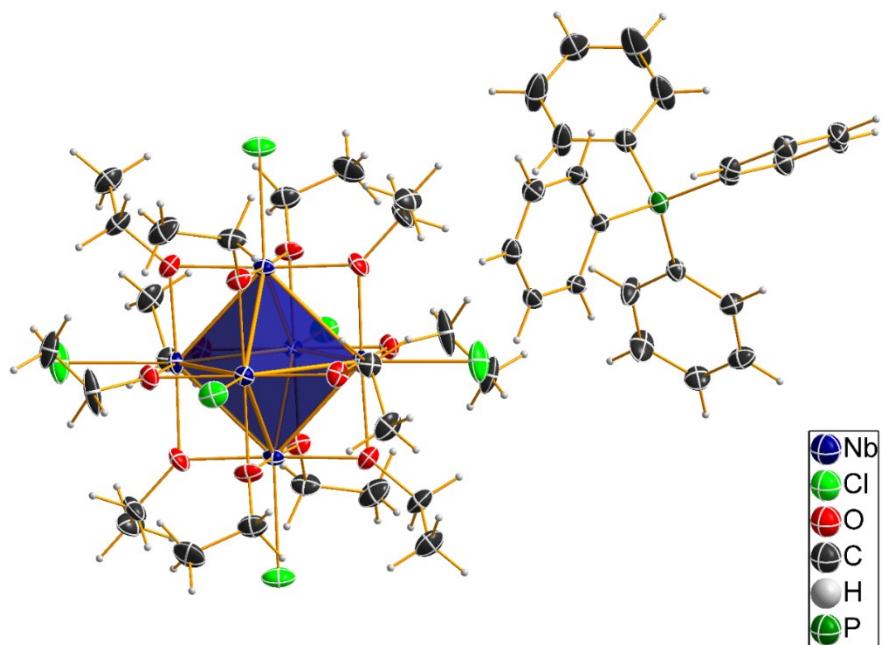


Abbildung 20: ORTEP-Darstellung der Struktur von Verbindung 15. Thermische Ellipsoide werden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Nb₆-Atomoktaeder sind als Polyeder abgebildet und Übersichtlichkeitsgründen wird nur ein Ph₄P⁺-Kation dargestellt.

Für die Synthese der Verbindungen **16** und **17** wird der bisher größtmögliche Ligand für die Koordination auf den inneren Ligandenpositionen der M₆-Cluster untersucht. Analog zu den im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Cluster-Alkoholaten aus der Reaktion von geeigneten Edukt-Clustern mit Mg(OR)₂ (R = CH₃, C₂H₅) im entsprechenden Alkohol muss die Synthese von Cluster-Isopropanolaten möglich sein. Die Synthese von Mg(OC₃H₇)₂ ist im Vergleich zu den Methanolaten und Ethanolaten unhandlich und teuer. Als gut geeignete Alternative wird die Verbindung LiOC₃H₇ als starke Base eingesetzt. Diese kann in sehr guter Ausbeute und Reinheit aus Isopropanol und ⁿBuLi hergestellt werden.

16 stellt mit der Formel (Ph₄P)₂[Nb₆(OC₃H₇)₄Cl₄Cl^a₆] eine strukturelle Besonderheit dar. Auf vier inneren Ligandenpositionen werden dabei μ_2 -verbrückte Isopropanolato-Liganden koordiniert. Diese bilden eine äquatoriale Ebene um den Nb₆-Atomoktaeder. Die restlichen acht inneren Ligandenpositionen und die komplett äußere Ligandsphäre (sechs Ligandenpositionen) sind mit Chlorido-Liganden koordiniert. Die Struktur der Verbindung **16** ist in Abbildung 21 als Packungsbild entlang der kristallographischen b-Achse dargestellt. Das Auftreten von vier in einer Ebene liegenden Liganden kommt vorrangig in Form von neutralen [Nb₆Cl₁₂Cl^a₂L^a₄]-Verbindungen vor, bei der auf vier äußeren Ligandenpositionen neutrale Liganden ebenfalls eine äquatoriale Ebene aufspannen.^[54] Die Ligandensubstitution von nur vier inneren Ligandenpositionen ist bislang nicht literaturbekannt gewesen. Im Zusammenhang mit stark schwankenden Ausbeuten bei analoger Syntheseführung und Nachweise für das Auftreten eines Clusterkomplexes mit der Zusammensetzung (Ph₄P)₂[Nb₆(OC₃H₇)₁₂Cl₆] (eigentliche Zielverbindung mit bislang nicht validierte Strukturdaten) aus diesen Systemen, muss es sich bei **16** um ein isolierbares Zwischenprodukt handeln.

Durch die in den untersuchten Reaktionssystemen auftretenden Clusterkomplexe mit der Zusammensetzung [Nb₆(OC₃H₇)₁₂Cl₆]²⁻ sind nachfolgend weitere Lösungsmittelvariationen durchgeführt worden, um eine bessere Kristallinität zu erreichen.

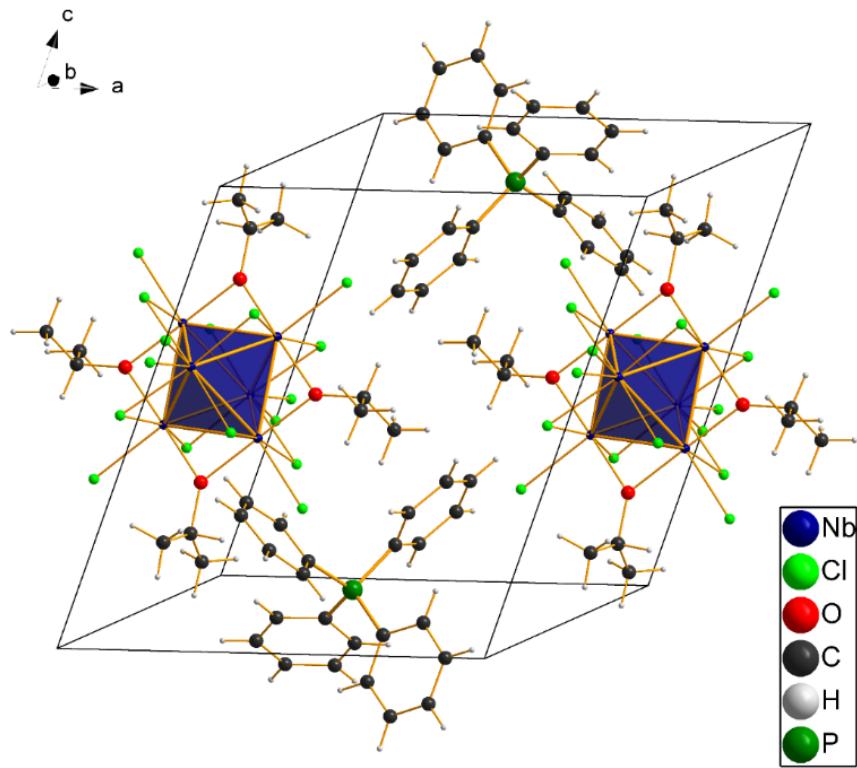


Abbildung 21: Packungsbild der Verbindung **16** entlang der kristallographischen b-Achse. Die Nb₆-Atomoktaeder sind als Polyeder abgebildet.

Durch die Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel und Isopropanol als Protonenquelle konnte die Verbindung **17** mit der Formel $(\text{NC}_5\text{H}_6)_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_3\text{H}_7)_{12}\text{Cl}_6]$ in Form von orangen Einkristallen isoliert werden. Auf das sonst besonders gut geeignete Ph_4P^+ -Kation kann verzichtet werden. Aufgrund von starken Fehlordnungen in den kristallen von **17** konnten bislang noch keine exakten Einkristallstrukturdaten generiert werden. Der strukturelle Nachweis wird durch Übereinstimmung der bis zu einem bestimmten Punkt verfeinerten Einkristallstrukturdaten mit dem analogen Pulverdiffraktogramm und passender Restanalytik (NMR, IR, EA) erbracht. Mit der Koordination von Isopropanolaten auf allen zwölf inneren Ligandenpositionen eines M_6 -Clusters stellt **17** den bislang größten Vertreter seiner Art dar. Wie in der Einleitung dargestellt, war bisher nur die Koordination von Isopropanol auf vier oder sechs Exo-Positionen eines M_6 -Clusters möglich.^[54,84]

3.5 Wasserhaltige M_6 -Clusterkomplexe

3.5.1 Publikation 6: $[Nb_6Cl_{12}(H_2O)_6]I_2$

Hinweis: In diesem Kapitel werden Ergebnisse und Daten aus der von mir verfassten Publikation mit dem Titel: „*Hexaaquadodeca- μ_2 -chlorido-octahedro-hexaniobium diiodide*“ dargestellt (siehe Publikation 6.4.1).^[132] Es wird dabei speziell auf die Besonderheiten der diskutierten Verbindung eingegangen. Weitere Informationen sind der Publikation zu entnehmen.

Seit Jahrzehnten ist die Eduktverbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ ein tragendes Element in der Lösungsmittelbasierten Liganden-Substitutionschemie an Niobclusterkomplexen.^[46,52,54] Durch einfache Dehydratisierungen (oft mithilfe von organischen Anhydriden) können die Aqualiganden aus dem System entfernt und die freigewordenen Koordinationsstellen durch meist organische Liganden wieder besetzt werden. Dabei kommt es vorrangig zur Bildung von Neutralclustern der allgemeinen Form $[Nb_6Cl_{14}L_4]$ (L = Nitrile, Amine, Imidazole, Alkohole, Phosphine, ...).^[54,87,133] Im sehr starken Überschuss an $L = 1H$ -Imidazol im Zusammenhang mit Essigsäureanhydrid gelang es 2019 aus dem Edukt $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ eine kationische Clustereinheit mit der Formel $[Nb_6Cl_{12}(HIm)_6](OAc)_2 \cdot 3MeOH$ zu generieren.^[134] Im Rahmen der Untersuchungen zu iodhaltigen Nb_6 -Clustersystemen wurde anfänglich die Synthese der seit 1972 literaturbekannten Verbindung $[Nb_6Cl_{12}I_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ näher untersucht.^[61,135] Die Synthese dieser Verbindung ist im Vergleich zu $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ bei geringerer Ausbeute teurer. Weiterhin wird in der Literatur Methanol als Lösungsmittel verwendet, welches in den hier durchgeführten Untersuchungen auch nach intensiver Trocknung im Hochvakuum bei erhöhten Temperaturen noch eindeutig via NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse nachweisbar ist. Somit muss es zur Koordination von Methanol an den Clusterkomplex gekommen sein. Im Kapitel 1.3 zum derzeitigen Kenntnisstand in der Einleitung sind zahlreiche Beispiele für die Koordination von Methanol als Ligand dargestellt. Um eine reine Verbindung zu erhalten, musste die Synthese durch geeignete Abwandlungen optimiert werden. Durch Verwendung von O_2 -freiem Reinstwasser, stark konzentrierten Lösungen aus $Na_4[Nb_6Cl_{18}]$, Nal und HI konnte in moderaten Ausbeuten die reine Verbindung $[Nb_6Cl_{12}I_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ erhalten werden. Im Anhang 7.3.1 ist die detaillierte Synthese dargestellt. Im Zusammenhang mit den in der Publikation 6.2 dargestellten Synthesen ist die Verwendung von $[Nb_6Cl_{12}I_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ aufgrund des höheren sterischen Anspruchs von Iodido-Liganden im Vergleich zu Chlorido-Liganden für Substitutionsreaktionen besonders geeignet.^[62] Bei der Herstellung von $[Nb_6Cl_{12}I_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ ist bereits die sehr gute Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln auffällig. Beispielsweise ist die Verbindung $[Nb_6Cl_{14}(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ in Wasser viel schlechter löslich als $[Nb_6Cl_{12}I_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$.

Durch die gute Löslichkeit von $[Nb_6Cl_{12}I_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ in polar-protischen Lösungsmitteln wurden anfänglich wässrige Systeme betrachtet. Dabei wurde unter anderem auch einfache Systeme bestehend aus $[Nb_6Cl_{12}I_2(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ und Al (A = Alkalimetall) im gleichen Massenverhältnis in O_2 -freiem Wasser untersucht.

Ziel dieser Reaktion sollte die Herstellung von beispielsweise $Na_{4-x}[Nb_6Cl_{12}I_6]$ als Reinsubstanz sein. Die ausschließlich durch Festkörperreaktionen (siehe Anhang 7.2.1) hergestellten Verbindungen sind durch Nebenreaktionen, thermischen Abbau oder metallisches Niob oft verunreinigt.

Die gefilterten und intensiv-dunkelgrünen Lösungen werden an Luft abgedampft. Nach wenigen Tagen konnten große schwarze Einkristalle in einer farblosen Kristallkruste aus AX (A = Alkalimetall; $X = Cl, I$) erhalten werden. Mithilfe von Aceton können die Einkristalle isoliert werden. Die Verwendung von Nal hat sich dabei als besonders geeignet erwiesen, da NaX -Reste sehr gut mit Aceton entfernt werden können.

Verbindung **18** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}1m$. Die Struktur ist in *Abbildung 22* dargestellt. Der Nb_6 -Atomoktaeder wird von zwölf Chlorido-Liganden auf den inneren Ligandenpositionen jeweils μ_2 koordiniert. Das entspricht dem (M_6X_{12}) -Strukturtyp (vergleich *Abbildung 2* in der Einleitung). Die sechs äußeren Ligandenpositionen werden mit Aqualiganden jeweils über das Sauerstoffatom koordiniert. Pro $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Clustereinheit liegen zwei Iodid-Anionen in der Kristallstruktur vor. Im Zusammenhang der charakteristischen Nb-Nb-Bindungslänge von $2,8960(4)$ Å mit dem Anion-Kation-Verhältnis werden 16 CBE ermittelt. Weitere Bindungslängen und -winkel sind in der Publikation 6.4.1 dargestellt.^[132]

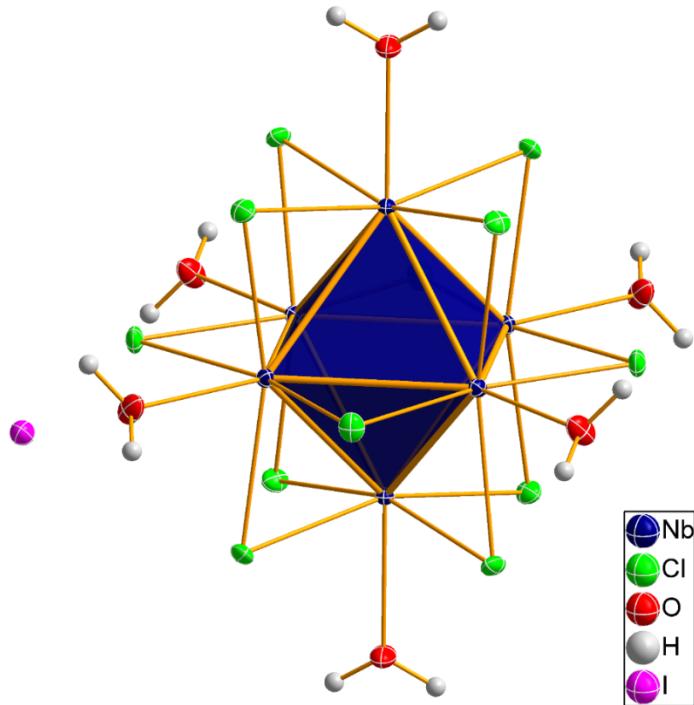


Abbildung 22: ORTEP-Darstellung der Struktur von Verbindung **18**. Thermische Ellipsoide werden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Nb_6 -Atomoktaeder ist als Polyeder abgebildet und es wird nur ein Iodid-Anion dargestellt.

Alle oben beschriebenen Reaktionen aus $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und Al ($\text{A} = \text{Alkalimetall}$) in Wasser führten zum identischen Ergebnis $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$. Im betrachteten System ist demzufolge die Ligandenstärke vom Wasser größer als von Iodid. Dieses Ergebnis entspricht sowohl dem Größenunterschied der Liganden, als auch den geometrischen Betrachtungen der Symmetrien und Energien der M_6 -Fragmentorbitale.^[29]

3.5.2 Publikation 7: $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Hinweis: In diesem Kapitel werden Ergebnisse und Daten aus der von mir verfassten Publikation mit dem Titel: „*Hexaaquadodeca-I₂-iodido-octahedro-hexa-tantalum diiodide tetrahydrate*“ dargestellt (siehe Publikation 6.4.2).^[75] Es wird dabei speziell auf die Besonderheiten der diskutierten Verbindung eingegangen. Weitere Informationen sind der Publikation zu entnehmen.

Parallel zu den Arbeiten mit dem Eduktcluster $[\text{Nb}_6\text{I}_{11}]$ wurden auch Umsetzungen von $[\text{Ta}_6\text{I}_{14}]$ in lösungsmittelbasierten Systemen untersucht. Wie in den anderen Reaktionen konnte auch hier durch die Aktivierung per Kugelmühle eine erhebliche Steigerung der Reaktivität und Löslichkeit erreicht werden. Aus einer einfachen Untersuchung der Löslichkeit des Clusters in Acetonitril konnte bereits eine Verbindung mit $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{NCCH}_3)_6]^{2+}$ und I_3^- -Anionen isoliert werden.^[136] In der Zeit dieser Untersuchungen und den nachfolgenden Reaktionen mit beispielsweise Aziden, Cyaniden und DMF erschien 2019 eine Publikation von SOKOLOV et al., welche einen Teil der Zielverbindungen enthielt.^[73] In dieser Publikation wird von einer wasserhaltigen Ausgangsverbindung mit $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ berichtet, welche jedoch nur als amorphes Pulver vorlag. Die Charakterisierung dieser Substanz wurde ausschließlich mit spektroskopischen Untersuchungen (IR, UV-Vis) und Elementaranalyse durchgeführt. Mittels Berechnungen wurde die Zusammensetzung dieser Verbindung als $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ vorhergesagt.^[73]

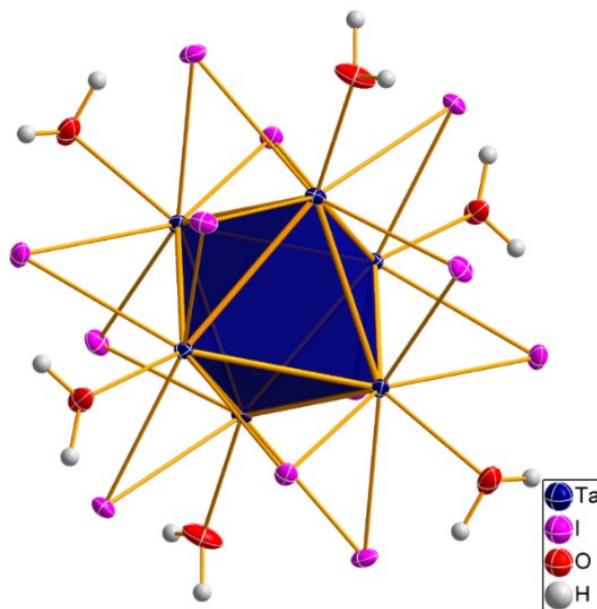


Abbildung 23: ORTEP-Darstellung der Struktur von Verbindung 19. Thermische Ellipsoide werden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Ta_6 -Atomoktaeder ist als Polyeder abgebildet. Auf die Darstellung der Iodid-Anionen und co-kristallinen Wassermoleküle wird aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Im Verlauf der Untersuchungen zu $[\text{Ta}_6\text{I}_{14}]$ -basierten Reaktionssystemen konnte, durch die oben angesprochenen Löslichkeitsuntersuchungen mit O_2 -freien Lösungsmitteln, eine deutliche Grünfärbung in Wasser schon bei Raumtemperatur erreicht werden (auch in der Publikation von SOKOLOV et al. so beschrieben). Die Löslichkeit konnte durch eine Wasser-Aceton-Mischung im Verhältnis 1:1 noch weiter gesteigert werden. Da aus der gefilterten Lösung keine Einkristalle entstanden, wurde die Lösung abgedampft. Nach wenigen Tagen entstanden schwarze Einkristalle und etwas amorpher Rückstand.

Die isoliert vorliegende Cluster-Verbindung 19 besteht aus einem Ta_6 -Atomoktaeder, welcher von Iodido-Liganden auf den zwölf Positionen der inneren Ligandensphäre ($(\text{M}_6\text{X}_{12})$ -Strukturtyp)

koordiniert wird. Dabei liegen die Iodatome μ_2 -verbrückt auf den Kanten des Metallocataeders. Die Inter-Cluster-Brücken der Ausgangsverbindung $[\text{Ta}_6\text{I}_{14}]$ werden aufgebrochen, wobei die innere Ligandensphäre der Clustereinheit bei der Reaktion unverändert bleibt. Die sechs äußeren Ligandenpositionen der Clustereinheit sind mit einfachverbrückenden Wasser-Liganden über das O-Donoratom koordiniert. Zur Ladungsstabilisierung des $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Kations liegen zwei Iodid-Anionen in der Struktur vor. Zusätzlich liegen vier Wassermoleküle pro Clustereinheit co-kristallin in der Struktur vor, welche über schwache Wasserstoffbrückenbindungen an den Clusterkomplex gebunden sind.^[131] Somit kann die Titelverbindung als die in der Literatur vorhergesagten Ausgangsverbindung angesehen werden.^[74]

Analog zu Verbindung **18** stehen die charakteristischen Ta-Ta-Bindungslängen (durchschnittlich 2,934 Å) sowie das Anion-Kation-Verhältnis im Zusammenhang mit 16 CBE.

3.5.3 Publikation 8: $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 8\text{THF}$

Hinweis: In diesem Kapitel werden Ergebnisse und Daten aus der von mir verfassten Publikation mit dem Titel: „*Tetraaquadodekakis- μ_2 -chlorido-diiodido-octahedro-hexaniobium (12 Nb-Nb) tetrahydrofuran octasolvate*“ dargestellt (siehe Publikation 6.4.3).^[137] Es wird dabei speziell auf die Besonderheiten der diskutierten Verbindung eingegangen. Weitere Informationen sind der Publikation zu entnehmen.

Wie bereits in der Einleitung und im Kapitel 3.5.1 beschrieben, bilden die Verbindungen $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) zentrale Elemente der lösungsmittelbasierten Nb₆-Clusterchemie. Einkristall-Strukturdaten der seit Jahrzehnten bekannten Reinverbindungen existieren bislang nicht. Aufgrund sehr starker Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasser-Liganden und co-kristallinen Wasser-Molekülen fallen die Reinverbindungen als mikrokristalliner Niederschlag aus der stark sauren Reaktionslösung aus (siehe Synthese von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 6.2). Dieser Niederschlag wird mittels XRPD im Zusammenhang mit NMR-, IR-Spektroskopie und EA charakterisiert.

Erste Untersuchungen zu Verbindungen der Art $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot n\text{L}$ ($\text{L} = \text{Py}, \text{THF}, \text{Tetramethylethylendiamin}, \text{Urotropin}$) wurden im Arbeitskreis KÖCKERLING im Jahr 2020 unternommen.^[138] Mithilfe dieser Verbindungen sind deutliche Strukturhinweise für die Reinverbindung $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gegeben.

Analog zu der Chlorido-Spezies sind Untersuchungen zu ähnlichen Verbindungen der Iodido-Spezies gemacht worden. Verbindung **20** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe *Pbca* und hat die Formel $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 8\text{THF}$. In *Abbildung 24* ist die Verbindung dargestellt. Der Nb₆-Atomoktaeder wird von 12 Chlorido-Liganden in der inneren Ligandensphäre μ_2 -koordiniert und entspricht somit dem (M_6X_{12})-Strukturtyp (siehe *Abbildung 2*). Auf den äußeren Ligandenpositionen sind vier Wasser- und zwei Iodido-Liganden jeweils einfach gebunden. Dabei sind die Wasser-Liganden in der äquatorialen Ebene um den Nb₆-Atomoktaeder koordiniert und die Iodido-Liganden jeweils axial dazu. Im Zusammenhang der anionischen- und neutralen Liganden werden 16 CBE ermittelt. Weiterhin liegt die Verbindung als Neutralcluster isoliert im Festkörper vor. Im Vergleich zu **18** und **19** besitzt **20** eine heteroleptische äußere Ligandensphäre und somit auch unterscheidbare Nb-Nb-Bindungslängen im Atomoktaeder. Innerhalb der äquatorialen Ebene betragen die Nb-Nb-Bindungslängen 2,896 Å und 2,938 Å zu den axialen Nb-Atomen (Nb-I). Diese Ligandenverteilung spiegelt sich auch in einer Verzerrung des Nb₆-Atomoktaeders wider. Dazu wird der Abstand gegenüberliegender Nb-Atome vermessen: 4,095 Å (durchschnittlich in der äquatorialen Ebene) und 4,215 Å der axialen Nb-Atome. Dementsprechend ist der Atomoktaeder gestreckt.

Zu jedem Wasser-Liganden liegen zwei THF-Moleküle co-kristallin in der Struktur vor. Dabei wird jedes Proton vom O-Donoratom des THF-Moleküls via Wasserstoffbrückenbindungen koordiniert. Es werden ${}^{\text{Nb}}\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}^{\text{THF}}$ -Abstände von 2,530(8)-2,68(5) Å erreicht. Durch den Zusatz von THF werden die co-kristallinen Wasser-Moleküle verdrängt und damit auch die intermolekularen Wechselwirkungen beeinflusst. Demnach wird auch die Kristallisationszeit erhöht und Einkristalle entstehen.

Durch die Strukturmessung von Verbindung **20** können analoge Strukturmerkmale im Cluster-Edukt $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot4\text{H}_2\text{O}$ angenommen werden.

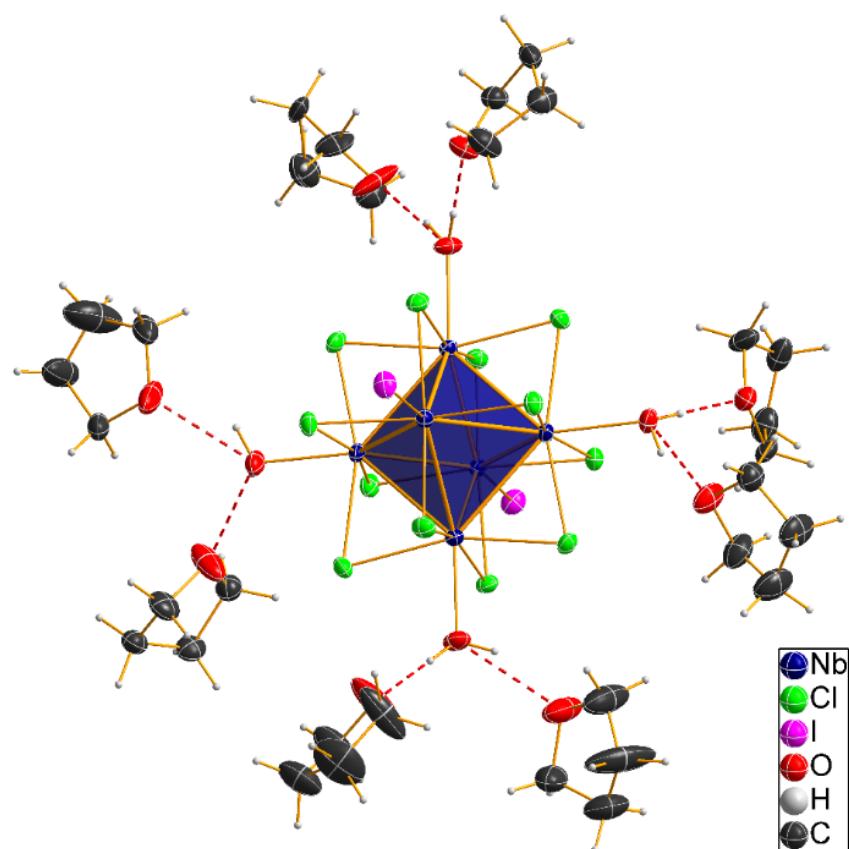


Abbildung 24: ORTEP-Darstellung der Struktur von Verbindung **20**. Thermische Ellipsoide werden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Nb₆-Atomoktaeder ist als Polyeder abgebildet. Wasserstoffbrückenbindungen werden als rot-gestrichelte Linie dargestellt.

4. Ausblick

Durch die im Rahmen dieser Arbeit etablierte Methode der Kugelmühlen-Aktivierung kann die Reaktivität schlecht löslicher Edukt-Cluster erheblich gesteigert werden. Auf dieser Grundlage sollten auch andere Cluster-Edukte aus der Hochtemperatursynthese für Folgechemie aufgearbeitet werden. Besonders durch die Verwendung von Cluster-Iodiden konnten bislang unbekannte und schwer zugängliche Verbindungen synthetisiert werden. Darauf aufbauend müssen iodierte Cluster-Verbindungen noch weiter untersucht werden.

Die in dieser Arbeit gezeigten Verbindungen eröffnen ein weites Feld an neuen Verbindungen. Entsprechend der Lagerungstemperatur von konzentrierten Lösungen sind analog zu den Verbindungen **1** und **2** noch ähnliche Verbindungen in variablen Oxidationszuständen isolierbar. Die Koordination von O-Donor-Liganden hat einen erheblichen Einfluss auf die elektronische Struktur von Clusterkomplexen. Dadurch konnte Verbindung **10** mit 13 CBE aus einer Lösungsmittelbasierten Reaktion synthetisiert werden. Aufbauend darauf muss dieser bisher selten gefundene Oxidationszustand näher untersucht und charakterisiert werden. Eine gezielte Oxidation zu derartigen Verbindungen kann mithilfe geeigneter Oxidationsmittel erreicht werden. Auch müssen die in diesem Zusammenhang zitierten Hochtemperatur-Cluster als mögliche Edukt-Cluster in Betracht gezogen werden oder ähnliche Verbindungen generiert werden.

In abschließenden Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit konnte durch die Reaktion von **7** (14 CBE) mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ und Ph_4PI in CH_2Cl_2 erstmals gezielt die Verbindung $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Ta}_6(\text{OCH}_3)_{12}\text{Cl}_6]$ als 13 CBE-Cluster hergestellt werden. Die Kupfer-Verbindung dient als mildes Oxidationsmittel und wird dabei selber zu elementarem Kupfer reduziert, welches leicht abgetrennt werden kann.

Neben den gezeigten und zitierten Oxidationsprozessen ist die gezielte Reduktion geeigneter Clusterkomplexe noch eine große Herausforderung. Im Zusammenhang mit den Untersuchungen zum Redox-Verhalten von Clustern können somit gegebenenfalls auch ungewöhnliche Oxidationszustände erzeugt werden.

Aufbauend auf den gezeigten Cluster-Alkoholaten sind Folgereaktionen mit beispielsweise protonierten Verbindungen und der damit hervorgerufenen Bildung von Alkohol als Abgangsgruppe denkbar. Auch sollte die Folgechemie halogenfreier Clusterkomplexe wie Verbindung **7** weiter verfolgt werden. Anwendungen in der organischen Synthese oder Katalyse als clusterbasierte Superbasen sind hiermit durchaus denkbar.

$[\text{Nb}_6\text{I}_{11}]$ bildet mit den μ_3 -verbrückten Iodido-Liganden einen strukturellen Sonderfall zwischen Nb_6 - und Ta_6 -Clusterkomplexen. In diesem Zusammenhang stellt sich sowohl die Frage nach der Existenz von $[\text{Nb}_6(\text{OR})^3\text{X}_6^3]^\eta$ als auch Verbindungen der allgemeinen Form $[\text{Ta}_6\text{X}^1\text{X}^3]^\eta$. Strukturanaloge Verbindungen des $(\text{M}_6\text{X}_{12})$ -Typs sind durch die in dieser Arbeit gezeigten Verbindungen hinlänglich bewiesen.

Interstitial-Atome sind nur in Form von Wasserstoffatomen der Nb_6 -Clusteriodide bekannt. Für Ta_6 -Cluster existieren bislang noch keine derartigen Verbindungen. In Reaktionen ähnlich der Zr_6 -Cluster-Chemie sind eventuell auch (ZM_6X_8) - oder $(\text{ZM}_6\text{X}_{12})$ -Strukturtypen für Niob und Tantal möglich.

5. Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Holleman, N. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [2] F. A. Cotton, T. E. Haas, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 10–17.
- [3] C. Brosset, *Ark. KEMI Mineral. OCH Geol.* **1946**, *22*, 1–10.
- [4] P. A. Vaughan, J. H. Sturdivant, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5477–5486.
- [5] P. A. Vaughan, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1950**, *36*, 461–464.
- [6] H. Schäfer, H.-G. v. Schnering, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **1964**, *76*, 833–849.
- [7] N. Prokopuk, D. F. Shriver, *Adv. Inorg. Chem.* **1998**, *46*, 1–49.
- [8] P. Lessmeister, Schäfer. H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *417*, 171–196.
- [9] J. C. Sheldon, *Nature* **1959**, *184*, 1210–1213.
- [10] A. Simon, H.-G. v. Schnering, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *355*, 295–310.
- [11] L. R. Bateman, J. F. Blount, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1082–1084.
- [12] A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *355*, 311–322.
- [13] H. J. Meyer, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 963–967.
- [14] H. Imoto, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1241–1245.
- [15] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1989**, *80*, 56–67.
- [16] J. D. Corbett, E. Garcia, Y. U. Kwon, A. Guloy, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 103–112.
- [17] J. B. Willems, H. W. Rohm, C. Geers, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6197–6203.
- [18] C. Perrin, *J. Alloys Compd.* **1997**, *262–263*, 10–21.
- [19] C. E. Runyan, T. Hughbanks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7909–7910.
- [20] D. H. Weiß, M. Köckerling, *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24*, 18613–18617.
- [21] J. H. Espenson, R. E. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1963–1964.
- [22] J. H. Espenson, D. J. Boone, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 636–640.
- [23] J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 631–635.
- [24] J. H. Espenson, R. J. Kinney, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 376–378.
- [25] J. H. Espenson, T. R. Webb, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1909–1912.
- [26] J. E. Land, H. H. Musgrove, J. E. Teggins, *J. Less Common Met.* **1971**, *23*, 307–312.

- [27] B. Spreckelmeyer, H. Schäfer, *J. Less Common Met.* **1967**, *13*, 122–126.
- [28] J.-F. Halet, *Ligated Transition Metal Clusters in Solid-State Chemistry: The Legacy of Marcel Sergent.*, Springer Nature, **2019**.
- [29] T. Hughbanks, *Prog. Solid State Chem.* **1989**, *19*, 329–372.
- [30] F. Ogliaro, S. Cordier, J. F. Halet, C. Perrin, J. Y. Saillard, M. Sergent, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6199–6207.
- [31] R. A. Mackay, R. F. Schneider, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 549–552.
- [32] R. F. Schneider, R. A. Mackay, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 843.
- [33] Z. Lin, I. D. Williams, *Polyhedron* **1996**, *15*, 3277–3287.
- [34] W. Bronger, J. Fleischhauer, H. Marzi, G. Raabe, W. Schleker, T. Schuster, *J. Solid State Chem.* **1987**, *70*, 29–35.
- [35] M. B. Robin, N. A. Kuebler, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 978–985.
- [36] P. B. Fleming, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1347–1354.
- [37] J. Wirsich, *Theor. Chem. Acc.* **1974**, *34*, 67–72.
- [38] C. L. Hussey, R. Quigley, K. R. Seddon, K. R. Seddon, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1255–1261.
- [39] D. D. Klendworth, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1151–1155.
- [40] T. Xie, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 285–291.
- [41] A. Pénicaud, P. Batail, C. Coulon, E. Canadell, C. Perrin, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 123–132.
- [42] A. Demont, C. Prestipino, O. Hernandez, E. Elkaïm, S. Paofai, N. Naumov, B. Fontaine, R. Gautier, S. Cordier, *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19*, 12711–12719.
- [43] J. Köhler, R. Tischtau, A. Simon, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1991**, 829–832.
- [44] F. Schröder, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, *647*, 1625–1632.
- [45] A. Simon, H.-G. von Schnering, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *361*, 235–248.
- [46] D. H. Weiß, F. Schröder, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 345–351.
- [47] A. Pigorsch, M. Köckerling, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 4240–4246.
- [48] J. König, I. Dartsch, E. Sperlich, E. Guillamón, R. Llasar, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 1531–1538.
- [49] F. W. Koknat, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 295–300.
- [50] A. Flemming, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2309–2315.
- [51] J. König, I. Dartsch, A. Topp, E. Guillamón, R. Llasar, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, *642*, 572–578.
- [52] J. König, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 1212–1217.
- [53] A. Flemming, M. Köckerling, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48*, 2605–2608.

- [54] E. Sperlich, J. König, D. H. Weiß, F. Schröder, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, *645*, 233–241.
- [55] R. A. Field, K. D. L., *J. Less-Common Met.* **1967**, *13*, 378–384.
- [56] W. Chapin, *J. Am. Chem. Soc.* **1910**, *32*, 323–330.
- [57] H. S. Harned, *J. Am. Chem. Soc.* **1913**, *35*, 1078–1086.
- [58] R. D. Burbank, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1491–1498.
- [59] H. Schäfer, D. Bauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *340*, 62–67.
- [60] B. Spreckelmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *358*, 147–162.
- [61] H. Schäfer, B. Plautz, H. Plautz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *392*, 10–22.
- [62] F. Schröder, M. Köckerling, *ChemistryOpen* **2022**, *11*, e202200063.
- [63] F. Korösy, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 838–843.
- [64] P. W. Seabaugh, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 176–181.
- [65] A. Simon, H.-G. v. Schnering, *J. Less Common Met.* **1966**, *11*, 31–46.
- [66] F. Schröder, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, *648*, e202100295.
- [67] F. Stollmaier, A. Simon, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 168–171.
- [68] M. Sägebarth, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *587*, 119–128.
- [69] S. Cordier, C. Perrin, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 1017–1022.
- [70] N. G. Naumov, S. Cordier, C. Perrin, *Chem. Commun.* **2004**, *6*, 1126–1127.
- [71] D. Bauer, H.-G. von Schnering, H. Schäfer, *J. Less-Common Met.* **1965**, *8*, 388–401.
- [72] P. J. Kuhn, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1482–1486.
- [73] M. V. Shamshurin, M. A. Mikhaylov, T. Sukhikh, E. Benassi, A. R. Tarkova, A. A. Prokhorikhin, E. I. Kretov, M. A. Shestopalov, P. A. Abramov, M. N. Sokolov, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 9028–9035.
- [74] M. V. Shamshurin, T. S. Sukhikh, M. A. Mikhaylov, D. G. Sheven, M. N. Sokolov, *J. Struct. Chem.* **2020**, *61*, 727–733.
- [75] F. Schröder, M. Köckerling, *IUCrData* **2021**, *6*, x210304.
- [76] N. Brničević, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *441*, 230–236.
- [77] N. Brničević, B. Kojić-Prodić, D. Plavšić, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *472*, 200–204.
- [78] N. Brničević, B. Kojić-Prodić, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *489*, 235–239.
- [79] N. Brničević, P. Planinić, I. Basic, R. E. McCarley, V. Rutar, X. Xie, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3786–3788.
- [80] N. Brničević, P. Planinić, R. E. McCarley, S. Antolić, M. Luić, B. Kojić-Prodić, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1995**, *12*, 1441–1446.

- [81] R. A. Mackay, R. F. Schneider, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 455–459.
- [82] N. Brničević, F. Muštović, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4532–4535.
- [83] N. Brničević, R. E. McCarley, S. Hilsenbeck, B. Kojić-Prodić, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1991**, *47*, 315–318.
- [84] A. Kashta, N. Brničević, R. E. McCarley, *Polyhedron* **1991**, *10*, 2031–2036.
- [85] N. Brničević, D. Nöthig-Hus, B. Kojić-Prodić, Z. Ružić-Toroš, Danilović, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3924–3928.
- [86] I. Bašić, N. Brničević, U. Beck, A. Simon, R. E. McCarley, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 725–732.
- [87] L. F. Piedra-Garza, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8829–8831.
- [88] Schäfer. H., H.-G. v. Schnering, K.-J. Niehues, H. G. Nieder-Vahrenholz, *J. Less Common Met.* **1965**, *9*, 95–104.
- [89] T. T. Tidwell, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2001**, *40*, 331–337.
- [90] R. Chevrel, M. Sergent, J. Prigent, *J. Solid State Chem.* **1971**, *3*, 515–519.
- [91] B. T. Matthias, M. Marezio, E. Corenzwit, A. S. Cooper, H. E. Barz, *Science.* **1972**, *175*, 1465–1466.
- [92] M. Cyrot, D. Pavuna, *Introduction to Superconductivity and High-T_c Materials*, World Scientific Publishing Company, **1992**.
- [93] M. Vojnović, N. Brničević, I. Bašić, R. Trojko, M. Miljak, I. D. Desnica-Franković, *Mater. Res. Bull.* **2001**, *36*, 211–225.
- [94] K. V. Woan, R. H. Scheffler, N. S. Bell, W. M. Sigmund, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8537–8539.
- [95] N. Prokopuk, D. F. Shriver, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1230–1236.
- [96] E. S. Bosch, M. Köckerling, *Comments Inorg. Chem.* **2009**, *30*, 119–129.
- [97] S. Kamiguchi, M. Noda, Y. Miyagishi, S. Nishida, M. Kodomari, T. Chihara, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, *195*, 159–171.
- [98] T. Chihara, S. Kamiguchi, *Chem. Lett.* **2002**, *2*, 70–71.
- [99] S. Kamiguchi, S. Iketani, M. Kodomari, T. Chihara, *J. Clust. Sci.* **2004**, *15*, 19–31.
- [100] S. Kamiguchi, T. Mori, M. Watanabe, A. Suzuki, M. Kodomari, M. Nomura, Y. Iwasawa, T. Chihara, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, *253*, 176–186.
- [101] S. Kamiguchi, I. Takahashi, H. Kurokawa, H. Miura, T. Chihara, *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *309*, 70–75.
- [102] S. Nagashima, S. Kamiguchi, S. Ohguchi, T. Chihara, *J. Clust. Sci.* **2011**, *22*, 647–660.
- [103] S. Nagashima, K. Kudo, H. Yamazaki, S. Kamiguchi, T. Chihara, *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, *450*, 50–56.

- [104] S. Nagashima, H. Yamazaki, K. Kudo, S. Kamiguchi, T. Chihara, *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, 464–465, 332–338.
- [105] S. Cordier, F. Dorson, F. Grasset, Y. Molard, B. Fabre, H. Haneda, T. Sasaki, M. Mortier, S. Ababou-Girard, C. Perrin, *J. Clust. Sci.* **2009**, 20, 9–21.
- [106] A. Khazieva, K. Kholin, I. Nizameev, K. Brylev, I. Kashnik, A. Voloshina, A. Lyubina, A. Gubaiddullin, A. Daminova, K. Petrov, et al., *J. Colloid Interface Sci.* **2021**, 594, 759–769.
- [107] A. Renaud, M. Wilmet, T. G. Truong, M. Seze, P. Lemoine, N. Dumait, W. Chen, N. Saito, T. Ohsawa, T. Uchikoshi, et al., *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 8160–8168.
- [108] Z. Dauter, *Comptes Rendus Chim.* **2005**, 8, 1808–1814.
- [109] H. Zhou, A. Lachgar, *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6, 2384–2391.
- [110] J. J. Zhang, H. J. Zhou, A. Lachgar, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, 46, 4995–4998.
- [111] J. J. Zhang, J. Glaser, S. A. Gamboa, A. Lachgar, *J. Chem. Crystallogr.* **2009**, 39, 1–8.
- [112] J. J. Zhang, A. Lachgar, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 1082–1090.
- [113] A. Flemming, A. Hoppe, M. Köckerling, *J. Solid State Chem.* **2008**, 181, 2660–2665.
- [114] A. Flemming, J. König, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 2527–2531.
- [115] S. Grimme, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3478–3483.
- [116] P. Hobza, *PCCP. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10.
- [117] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5525–5534.
- [118] A. L. Ringer, M. O. Sinnokrot, R. P. Lively, C. D. Sherrill, *Chem. - A Eur. J.* **2006**, 12, 3821–3828.
- [119] D. Escudero, C. Estarellas, A. Frontera, D. Quiñonero, P. M. Deyà, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 468, 280–285.
- [120] S. Tsuzuki, A. Fujii, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 2584–2594.
- [121] J. B. Willems, M. Köckerling, *Chem. Commun.* **2001**, 222, 1380–1381.
- [122] N. G. Naumov, K. A. Brylev, Y. V. Mironov, S. Cordier, V. E. Fedorov, *J. Struct. Chem.* **2014**, 55, 1371–1389.
- [123] T. G. Gray, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 243, 213–235.
- [124] H. Imoto, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1241–1245.
- [125] F. A. Cotton, T. E. Haas, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 10–17.
- [126] F. Schöder, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2022**, e202200241.
- [127] F. Schröder, M. Köckerling, *J. Clust. Sci.* **2022**, DOI 10.1007/s10876-022-02300-y.
- [128] N. Brničević, S. Širac, I. Bašić, Z. Zhang, R. E. McCarley, G. Ilia A., *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4159–4162.
- [129] E. Sperlich, M. Köckerling, *Z. Naturforsch. B* **2020**, 75, 173–181.

- [130] F. W. Koknat, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 295–300.
- [131] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50–80.
- [132] F. Schröder, M. Köckerling, *IUCrData* **2021**, *6*, x210696.
- [133] H. Imoto, T. Saito, S. Hayakawa, N. Morita, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2007–2014.
- [134] E. Sperlich, M. Köckerling, *Z. Naturforsch. B* **2019**, *74*, 751–755.
- [135] N. Brnicevic, B. Kojic, D. Plavsic, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *472*, 200–204.
- [136] F. Schröder, M. Köckerling, *unveröffentlichte Ergebnisse* **2022**.
- [137] F. Schröder, M. Köckerling, *IUCrData* **2022**, *7*, x220618.
- [138] E. Sperlich, Die Umsetzung von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]$ -Cluster-Komplexverbindungen Mit Neutralliganden: Synthesen, Strukturen, Intermolekulare Wechselwirkungen Und Folgereaktionen, Universität Rostock, **2020**.
- [139] A. Broll, D. Juza, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *382*, 69–79.
- [140] H. S. Harned, *J. Am. Chem. Soc.* **1913**, *35*, 1078–1086.
- [141] H. S. Harned, C. Pauling, R. B. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4815–4817.
- [142] P. B. Fleming, L. A. Mueller, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1–4.
- [143] A. Martinsen, J. Songstad, *Acta Chem. Scand.* **1977**, *31a*, 645–650.

6. Publikationen

Als Basis der im Kapitel 3 vorgestellten Verbindungen werden nachfolgende Original-Publikationen verwendet. Der eigene Anteil wird jeweils gesondert hervorgehoben. In allen acht Publikationen bin ich Erstautor.

Die im Kapitel 3.2 zusammengefassten Ergebnisse basieren auf der Publikation „*Hexanuclear Niobium Cluster Iodides with Pyridine Ligands - Temperature Induced Auto-Oxidation*“.^[66]
F. Schröder, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2022**, 648, e202100295.

(Publikation online: 15.02.2022)

Link: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/zaac.202100295> (Stand: 12.09.2022)

Die experimentellen Arbeiten zu dieser Publikation wurden von mir durchgeführt und alle publizierten Kristallstrukturen habe ich selbstständig vermessen und gelöst. Beim Verfassen des Manuskripts habe ich maßgeblich mitgewirkt und anteilig die Hintergrundinformationen verfasst.

Der eigene Beitrag liegt bei ca. 72 %.

Die im Kapitel 3.3 zusammengefassten Ergebnisse basieren auf der Publikation „*Cluster Compounds with Oxidised, Hexanuclear $[Nb_6Cl_{12}I_6]^{n-}$ Anions (n = 2 or 3)*“.^[62]

F. Schröder, M. Köckerling, *ChemistryOpen* **2022**, 11, e202200063.

(Publikation online: 15.06.2022)

Link: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/open.202200063>

(Stand: 12.09.2022)

Die experimentellen Arbeiten zu dieser Publikation wurden von mir durchgeführt und alle publizierten Kristallstrukturen habe ich selbstständig vermessen und gelöst. Beim Verfassen des Manuskripts habe ich maßgeblich mitgewirkt und anteilig die Hintergrundinformationen verfasst.

Der eigene Beitrag liegt bei ca. 85 %.

Kapitel 3.4 enthält drei Publikationen zum Thema der Hexanuklearen M_6 -Cluster-Alkoholate.^[44,126,127] Die experimentellen Arbeiten zu diesen Publikationen wurden von mir durchgeführt und alle publizierten Kristallstrukturen habe ich selbstständig vermessen und gelöst. Beim Verfassen der Manuskripte habe ich maßgeblich mitgewirkt und anteilig die Hintergrundinformationen verfasst.

Die im Kapitel 3.4.1 zusammengefassten Ergebnisse basieren auf der Publikation “*Improved access through ball milling: Octahedral Ta_6 cluster alkoxides with weakly coordinating cations and a rare example of an electron-poor Ta_6 cluster*“.^[44]

F. Schröder, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, 647, 1625–1632.

Link: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/zaac.202100177> (Stand: 12.09.2022)

Der eigene Beitrag liegt bei ca. 80 %.

Die im Kapitel 3.4.2 zusammengefassten Ergebnisse basieren auf der Publikation “*Alcoholate and Mixed Alcoholate/Iodide Supported Hexanuclear Niobium Cluster Compounds with a Mixed Face-Bridged/Edge-Bridged Cluster Pair Example*“.^[127]

F. Schröder, M. Köckerling, *J. Clust. Sci.* **2022**, DOI 10.1007/s10876-022-02300-y.

(Publikation online: 12.07.2022)

Link: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10876-022-02300-y#article-info> (Stand: 12.09.2022)

Der eigene Beitrag liegt bei ca. 85 %.

Die im Kapitel 3.4.3 zusammengefassten Ergebnisse basieren auf der Publikation „*Hexanuclear Niobium Cluster Alcoholates - First Representatives with Isopropanolato Ligands*“.^[126]

F. Schöder, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2022**, e202200241.

(Publikation online: 31.08.2022)

Link: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/zaac.202200241> (Stand: 12.09.2022)

Der eigene Beitrag liegt bei ca. 70 %.

Kapitel 3.5 enthält drei Verbindungen zum Thema der wasserhaltigen M₆-Clusterkomplexe mit den Formeln [Nb₆Cl₁₂(H₂O)₆]I₂, [Ta₆I₁₂(H₂O)₄]I₂·4H₂O und [Nb₆Cl₁₂I₂(H₂O)₄]·8THF. Diese wurden jeweils in Form von IUCr-Data Reports publiziert.^[75,132,137] Die experimentellen Arbeiten zu diesen Publikationen wurden von mir durchgeführt und alle publizierten Kristallstrukturen habe ich selbstständig vermessen und gelöst. Beim Verfassen der Manuskripte habe ich maßgeblich mitgewirkt und die Hintergrundinformationen verfasst.

Der eigene Beitrag liegt jeweils bei ca. 90 %.

6.1 Publikation 1: Hexanuclear Niobium Cluster Iodides with Pyridine Ligands – Temperature Induced Auto-Oxidation

F. Schröder, M. Köckerling

Z. Anorg. Allg. Chem. **2022**, 648, e202100295.

DOI: 10.1002/zaac.202100295

DOI: 10.1002/zaac.202100295

Hexanuclear Niobium Cluster Iodides with Pyridine Ligands – Temperature Induced Auto-Oxidation

Florian Schröder^[a] and Martin Köckerling^{*[a, b]}

The cluster compounds $[Nb_6I_8Py_6]$ and $[Nb_6I_8Py_6]I \cdot 9Py$, both with octahedral Nb_6 metal atom cores, were obtained from the reaction of $[Nb_6I_{11}]$ with pyridine (Py). Both compounds are rare examples of iodide supported hexanuclear cluster compounds, which are obtained through solvent-based chemical reactions. The Nb_6 cluster core is surrounded by μ_3 -bridging iodido and apical-bonded pyridine ligands. $[Nb_6I_8Py_6]$ contains 22 cluster-

based electrons (CBE's), whereas $[Nb_6I_8Py_6]I \cdot 9Py$ is the oxidized version with 21 CBE's. The oxidation happens just by lowering the temperature from room temperature to $-20^{\circ}C$ of the same starting materials as used for $[Nb_6I_8Py_6]$. The structures of the two cluster compounds were determined by single-crystal X-ray diffraction.

Introduction

Reduced transition metal halides form complex compounds with strong metal-metal bonds. F. A. COTTON introduced the term "cluster" for these compounds in 1964.^[1] Often, octahedral M_6 cluster cores are formed, which are stabilized by a ligand sphere.^[2] The nomenclature of *inner* (i) and *outer* (a) ligand spheres was introduced for the exact description and differentiation of the respective ligand positions.^[2a] In the case of octahedral M_6 cluster complexes, a distinction is made between two different types of bonding of the *inner* ligands: In the $[M_6X_{12}]$ cluster type the 12 octahedron edges are coordinated with μ_2 -bridged ligands ($X = Cl, Br, \dots$), whereas in the $[M_6X_8]$ type μ_3 bridging ligands are located above the triangles of the M_6 octahedra. For group VB metal cluster compounds this type is only found for $X = I$. Furthermore, interstitial atoms can be incorporated inside of the cluster units, e.g. in $[Nb_6H]_{11}$, $Cs[(Nb_6H)I_{11}]$.^[2c,3] Discrete or linked cluster units can occur.^[2a]

Due to the large number of possible ligands and oxidation states, these cluster complexes form an enormous variety of different compounds.^[2m,4] In the first studies only solid-state syntheses were carried out, which are limited with respect to the variability of suitable ligands (e.g. halides,^[5] oxides).^[6] In the last few decades, intensive studies have been carried out on

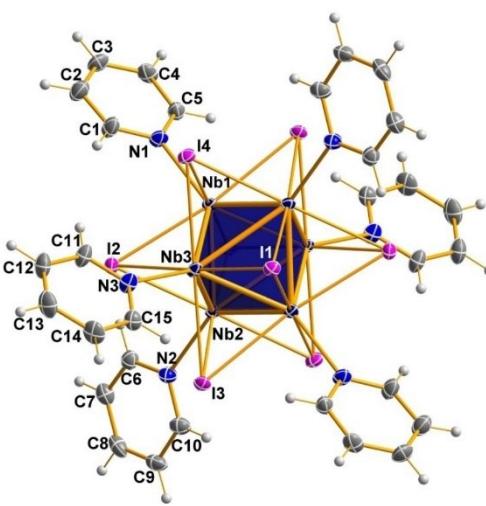


Figure 1. Structure of neutral cluster complex in crystals of 1 with atom labelling scheme. Thermal displacement ellipsoids are drawn at the 50 % probability level. The Nb_6 octahedron is shown in a polyhedral representation.

[a] M.Sc. F. Schröder, Prof. Dr. M. Köckerling

Universität Rostock

Institut für Chemie

Anorganische Festkörperchemie, Albert-Einstein-Str. 3a, 18059 Rostock, Germany

E-mail: Martin.Koeckerling@uni-rostock.de

[b] Prof. Dr. M. Köckerling

Universität Rostock, Department Life, Light and Matter, 18051 Rostock, Germany

© 2021 The Authors. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.

solvent-based reaction systems,^[7] which allow for ligand exchange reactions of different neutral or anionic ligands.^[3,8] So far, only a few examples of the Nb_6 cluster compounds with $X = I$ are known. They all belong to the $[M_6I_8]$ type. These are $[Nb_6I_{11}]$,^[9] $Cs[Nb_6I_{11}]$,^[10] and $[Nb_6I_8S]$.^[11] The respective compounds with interstitially centred metal atom octahedra are $[Nb_6I_{11}H]$, $Cs[Nb_6I_{11}H]$, and $[Nb_6I_8SH]$, which are accessible by hydrogenation reactions.^[2r,10–11] Out of the group of niobium iodide cluster compounds with *outer* ligands other than halide or oxide, which are accessible through solvent chemical methods, so far only the two compounds $[Nb_6I_8(NH_3CH_3)_6]$ and $[Nb_6I_8(NH_2C_3H_7)_6]$ are known.^[12]

Table 1. Crystallographic data of compounds $[\text{Nb}_6\text{I}_8\text{Py}_6]$ (1) and $[\text{Nb}_6\text{I}_8\text{Py}_6]\text{I}\cdot 9\text{Py}$ (2)

	1	2
Empirical formula	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{I}_8\text{N}_6\text{Nb}_6$	$\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{I}_9\text{N}_{12}\text{Nb}_6$
Fw/g mol^{-1}	2047.26	2648.76
Crystal System	monoclinic	trigonal
Space group	$P2_1/n$	$R\bar{3}$
$a/\text{\AA}$	10.3315(3)	12.8655(9)
$b/\text{\AA}$	17.9513(7)	12.8655(9)
$c/\text{\AA}$	12.3905(4)	43.619(5)
$\alpha, \beta, \gamma/^\circ$	90, 109.968(1), 90	90, 90, 120
$V/\text{\AA}^3$	2159.8(1)	6252(1)
Z	2	3
T/K	123(2)	123(2)
μ/mm^{-1} (MoK α)	7.196	4.117
$2\theta_{\text{max}}/^\circ$	60.538	50.072
No. indep. Refl., R_{int}	6463, 6.09	2466, 5.00
No. of parameters	226	132
GOOF on F^2	0.996	1.097
$R1$ [$F > 2\sigma(F)$] ^{a)}	0.0347	0.0496
$wR2$ [$F > 2\sigma(F)$] ^{a,b)}	0.0635	0.0979
$R1$ (all data) ^{a)}	0.0606	0.0628
$wR2$ (all data) ^{a,b)}	0.0701	0.1042
$A, B^b)$	0.0263, 12.4914	0.0090, 331.8442

a) $R1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$; b) $wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$; $w = \frac{1}{\sigma^2(F_c^2) + (AP)^2 + BP}$; $P = \frac{F_o^2 + 2F_c^2}{3}$

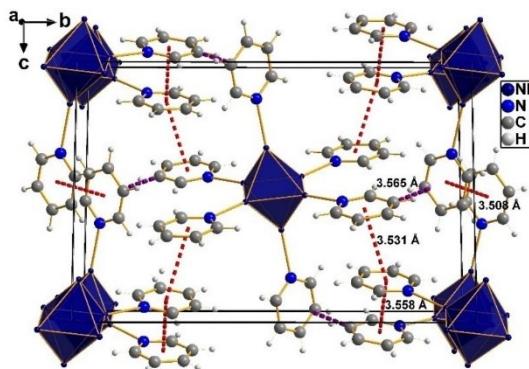
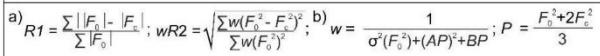


Figure 2. View of the arrangement of cluster units in the unit cell of 1. Intermolecular π - π -interactions are shown as red dashed lines and C–H– π -interactions as purple dashed lines. The Nb_6 metal atom octahedra are shown in polyhedral representations. Inner iodide atoms are omitted for clarity.

Table 2. Selected interatomic distances of the compounds $[\text{Nb}_6\text{I}_8\text{Py}_6]$ (1) and $[\text{Nb}_6\text{I}_8\text{Py}_6]\text{I}\cdot 9\text{Py}$ (2) compared to the literature known compound $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{NH}_2\text{CH}_3)_6]$.^[12]

	1 Range (Å)	1 Average (Å)	2 Range (Å)	2 Average (Å)	$[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{NH}_2\text{CH}_3)_6]$ Range (Å)	$[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{NH}_2\text{CH}_3)_6]$ Average (Å)
Nb–Nb	2.7445(6)–2.9295(6)	2.797	2.773(1)–2.825(1)	2.799	2.695(5)–2.870(4)	2.755
Nb–I	2.8915(5)–2.9479(6)	2.931	2.900(1)–2.901(1)	2.901	2.911(4)–2.973(4)	2.940
Nb–N	2.375(4)–2.404(4)	2.387	2.362(9)	2.362	2.39(3)–2.49(5)	2.43

Table 3. Selected interatomic angles of the compounds $[\text{Nb}_6\text{I}_8\text{Py}_6]$ (1) and $[\text{Nb}_6\text{I}_8\text{Py}_6]\text{I}\cdot 9\text{Py}$ (2) compared to the literature known compound $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{NH}_2\text{CH}_3)_6]$.^[12]

	1 Range (Å)	Average (Å)	2 Range (Å)	Average (Å)	$[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{NH}_2\text{CH}_3)_6]$ Range (Å)	Average (Å)
Nb–Nb–Nb	57.38(2)–64.30(2)	60.00	58.81(4)–60.60(2)	60.00	56.9(1)–63.2(1)	60.00
	86.23(2)–93.77(2)	90.00	90.00	90.00	88.1(1)–91.9(1)	90.00
Nb–I–Nb	55.56(1)–60.27(1)	56.81	57.11(3)–58.29(3)	57.70	54.3(1)–58.3(1)	55.9

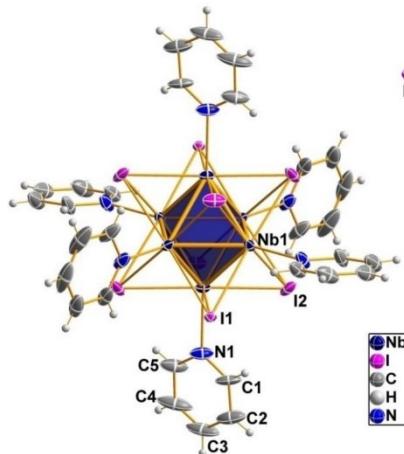


Figure 3. Structure of $[\text{Nb}_6\text{I}_8\text{Py}_6]$ unit in crystals of 2 with atom labelling scheme. Thermal displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. The Nb_6 octahedron is shown in a polyhedral representation.

In this paper we describe the syntheses and single-crystal X-ray structures of two face-bridged, $[\text{M}_6\text{X}_8]$ type niobium cluster compounds with pyridine molecules occupying the X^a sites, i.e. $[\text{Nb}_6\text{I}_8\text{Py}_6]$ (1) and $[\text{Nb}_6\text{I}_8\text{Py}_6]\text{I}\cdot 9\text{Py}$ (2) (Py = pyridine).

Results and Discussion

Synthesis

The hexanuclear niobium cluster title compounds with aromatic amine ligands are obtained in moderate yields from the reaction of ball-mill activated $[\text{Nb}_6\text{I}_11]$ with pyridine. The compounds have the formulas $[\text{Nb}_6\text{I}_8\text{Py}_6]$ (1) and $[\text{Nb}_6\text{I}_8\text{Py}_6]\text{I}\cdot 9\text{Py}$ (2) (Py: pyridine). The two different cluster compounds form by keeping the reaction at different temperatures in carefully closed Schlenk tubes. In both reactions the inner ligand sphere of the cluster unit of the starting material, eight μ_3 -bridging iodido ligands, are retained, but the six terminal iodido ligands of the outer ligand sphere are substituted by pyridine molecules. For both compounds, the cluster core can be described with the general formula $[\text{Nb}_6\text{I}_8\text{Py}_6]^n$ ($n=0, +1$). To

date, only two related iodide supported niobium cluster compounds, $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{NH}_2\text{CH}_3)_6]$ and $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_7)_6]$, isolated using solvent-chemical methods, have been described.^[12] For all preparative steps, strict Schlenk conditions and thoroughly dried substances are necessary. Compound 1 crystallizes after allowing the reaction solution, which was heated at 80 °C for some time, to cool down to room temperature in form of black single crystals. For compound 2, the same starting solution as used for 1 is concentrated to one third of the volume and stored at –20 °C for a few days. Many dark crystals are obtained, which decompose quickly at room temperature in humid air. The compound is stable under inert conditions.

The method of ball mill activation of the starting cluster compound has proven to be particularly advantageous. Due to the increased reactivity (larger surface), much better solubility and higher conversion is achieved compared to a starting compound ground by hand. This method was described for the first time for the synthesis of hexanuclear Ta_6 alcoholates.^[13]

As established by the structure determination and supported by the other analytical techniques 2 contains a one-electron oxidized cluster unit. The established electron counting rules predict 22 cluster-based electrons (CBE's) for 1 and 21 for 2.^[2,14] The question which compound is the oxidant for the starting cluster is not easy to answer because no compound with oxidative properties has been added to the reaction mixture. An accidentally introduced amount of e.g. dioxygen is unlikely, because repeated preparations always give the same result. More likely is an auto-oxidation possible through a temperature-dependent decomposition of some parts of the cluster units forming finally the oxidized cluster species in 2 and elemental niobium as has been frequently discussed in the literature.^[2,9,15] The moderate yield and the existence of non-crystalline precipitate indicates that other reactions happen besides the formation of the respective title cluster compound. Pyridine containing hexanuclear Nb_6 cluster complexes are known so far only for chloride supported cluster systems, i.e. the compounds $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Py}_6]\text{AlCl}_4$, $(\text{PyH})_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ and $(\text{PyH})_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]\cdot \text{EtOH}$.^[16]

Compound 2 is very reactive to humid air at room temperature and the dried powder is pyrophoric. It quickly loses the co-crystalline pyridine molecules. The handling of single crystals must therefore take place in a cold stream of nitrogen (–20 °C–40 °C). The loss of pyridine can be traced by means of elemental analysis. Even a very short period of time under protective gas at room temperature causes a measurable loss of pyridine. In the course of these measurements, various methods

for preparing samples for elemental analysis were tested (see the experimental section).

Structures

Single-crystal X-ray structures were determined of the compounds $[\text{Nb}_6\text{I}_8\text{Py}_6]$ (1) and $[\text{Nb}_6\text{I}_8\text{Py}_6]\cdot9\text{Py}$ (2). Selected crystal and structure determination parameters are compiled in Table 1.

The structure of the cluster unit of $[\text{Nb}_6\text{I}_8\text{Py}_6]$ is shown in Figure 1.

Selected interatomic distances and angles for both compounds are given in the Tables 2 and 3 together with the values of $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{NH}_2\text{CH}_3)_6]$ for comparison.^[12]

Compound 1 crystallizes with two formula units per unit cell in the monoclinic space group $P2_1/n$. The octahedral Nb_6 core is surrounded by eight iodido ligands, which are arranged on the corners of a cube in which the Nb_6 octahedron is placed, such that the Nb atoms are located underneath the six faces of the cube, what corresponds to the face-bridged $[\text{M}_6\text{X}_6]$ structure. Each iodine atom is connected to three niobium atoms of the octahedron (μ_3 -bridging). The six apical positions of the outer coordination sphere of the metal atom octahedron are occupied by N-bonded pyridine ligands. The cluster unit is discrete and uncharged.

Each, the Nb-Nb, Nb-I, and Nb-N bond distances span some range, indicating that the metal atom octahedron is distorted from O_h symmetry. Values are given in Table 2 and 3. The Nb_6 octahedron is slightly compressed with distances between opposite niobium atoms (across the Nb_6 octahedron) of 3.786 Å (Nb1–Nb1'), 4.043 Å (Nb2–Nb2'), and 3.985 Å (Nb3–Nb3') (primed atoms are symmetry equivalents at 1–x, 1–y, 1–z). The values compare with those from

$[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{NH}_2\text{CH}_3)_6]$, which is one of the very few other known iodide-supported niobium cluster compound with 22 CBE's.^[12]

Looking more closely at the cluster arrangement within the crystal it turns out that π - π - and C–H– π - interactions exist between the aromatic pyridine rings of neighbouring cluster units, see Figure 2.

There are two types of non-covalent intermolecular interactions present in crystals of 1. As shown in Figure 2 by the dashed red lines there are parallel-displaced interactions, which lead to triple-decker pyridine ring arrangements. The ring-centre–ring-centre distances are 3.531 Å and 3.558 Å, which are considered as relatively strong π - π -interactions.^[17] The aromatic rings are displaced to each other by approx. 1.3 Å (offset) in the direction of the ring centres, what is assumed to increase the dipole part of the interaction. The second type of non-covalent interactions present in the structure of 1 is the so-called CH– π or T-shape interactions. It is marked with purple dashed lines in Figure 2. The centre–centre distances measure 3.565 Å, at which also a relatively strong non-covalent interaction is discussed.^[17b,d,18]

Compound 2 crystallizes in the trigonal crystal system with space group $R\bar{3}$ with three formula units per unit cell. It contains a very similar cluster structural motif as in 1, $[\text{Nb}_6\text{I}_8\text{Py}_6]$ but carries a +1 charge. The structure of this cluster cation, which has $\bar{3}$ symmetry, and the iodide counter anion are shown in Figure 3.

In addition, the compound contains nine co-crystalline pyridine molecules, distributed on two different crystallographic sites, and one iodide ion per formula unit. Due to severe disorder of the co-crystalline pyridine molecules on one of these sites, their contributions to the electron density was removed using the *squeeze* option of Platon.^[19] Selected interatomic distances and angles are given in Tables 2 and 3. The average Nb–Nb distance of 2.799 Å is within standard deviation the same value as in 1. The pyridine ligands are N

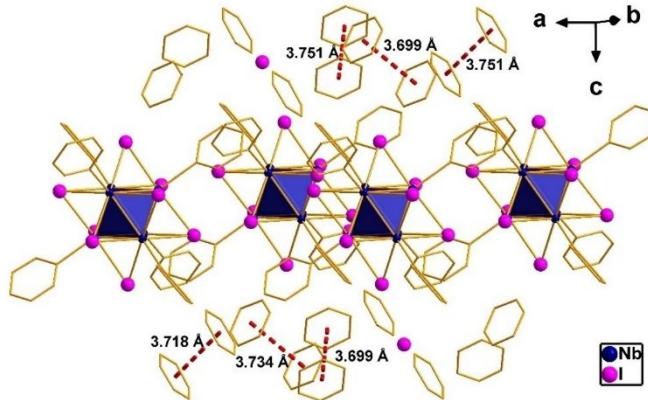


Figure 4. View of the arrangement of co-crystallized pyridine molecules and cluster units in crystals of 2. The π - π -interactions between co-crystallized pyridine molecules are shown as red dashed lines.

bonded to the Nb_6 cluster core with an average distance of 2.362 Å and the μ_3 -bridging iodine atoms with 2.901 Å. These bonds are shorter compared to those of the neutral cluster unit in 1. The Nb–N bond is shorter by 0.030 Å and the Nb–I bond by 0.025 Å. This shortening is expected because the HOMO, out of which one electron is removed, has metal–metal bonding and metal–ligand antibonding character.^[1,2,c,1m,4,14a,c] The fact, that the 22 CBE cluster in 1 and the 21 CBE cluster in 2 have the same average Nb–Nb distance, can be explained by the rigid matrix effect of the iodine ligand sphere.^[14a,c] Contrary to 1 the cluster bonded ligands do not have any π -type intermolecular bonding. The co-crystalline pyridine molecule is arranged in the crystal, such that displaced pairs of π - π bonded aromatic rings with centre–centre distances of 3.70 to 3.75 Å and offset of 0.5 to 1.1 Å exist, see Figure 4.

Conclusions

In this paper the synthesis and crystal structures of the compounds $[\text{Nb}_6\text{I}_6\text{Py}_6]$ (1) and $[\text{Nb}_6\text{I}_6\text{Py}_6]\cdot 9\text{Py}$ (2) are described. Both compounds consist of discrete units. The neutral cluster unit of 1 has 22 CBE, whereas compound 2 has 21 CBE and the Nb_6 cluster complex is +1 charged. Due to the different reaction temperatures, two different species of the cluster unit $[\text{Nb}_6\text{I}_6\text{Py}_6]^x$ ($x=0, +1$) are generated. In both compounds π - π and CH- π interactions between the aromatic pyridine rings are present. The presented results contribute to the knowledge of the so far very few known iodide-supported hexanuclear niobium cluster complexes with discrete cluster units.

Experimental Section

All synthetic steps are carried out under argon and Schlenk conditions. The pyridine is dried by stirring over KOH for several days, distillation under Schlenk conditions and degassing in an ultrasonic bath under vacuum. The reactants are mixed under argon in a glove box. Compounds 1 and 2 are pyrophoric in air.

Synthesis of $[\text{Nb}_6\text{I}_6]$

The synthesis is carried out according to a slightly modified literature protocol.^[9e] NbI_5 (synthesized from the elements in a solid-state chemical reaction in a silica ampoule; sublimated) is mixed with a slight excess of niobium powder and homogenized. Smaller portions are weighed in niobium ampoules which are welded shot under protective gas. The closed metal ampoules are placed in a large quartz ampoule, which is then evacuated ($\sim 10^{-6}$ mbar) and heated with a burner. Afterwards, the ampoule is placed in a furnace. The temperature is raised up to 800 °C over a period of 48 hours. This temperature is kept for further 48 hours. Afterwards it cooled down to room temperature over the course of 24 hours. A black crystalline powder is obtained. The product purity is checked using XRPD. For the subsequent reactions the product is finely ground in a ball mill under protective gas. The obtained powder is pyrophoric in air.

Single-Crystal X-ray Structures: Diffraction data of single-crystals were measured with a Bruker-Nonius Apex Kappa II CCD diffractometer with a microfocus sealed tube, monochromator, Oxford-

Cryosystem Cooler and a CCD detector.^[20] Mo–K α radiation, $\lambda=0.71073$ Å was used. Structure solutions and refinements were done with the aid of the Shelx14 program package. In the final structure refinements the hydrogen atoms were placed on positions assuming idealized geometry and refined using riding models. The handling of the programs was done with ShelXL.^[21] Pictures of the refined structure models were prepared with the program DIAMOND, Version 4.6.3.^[22]

The asymmetric unit of 2, which crystallizes in the rhombohedral space group $R\bar{3}$, consists of 1/6 of the cluster unit, 1/6 of I3 and one complete co-crystallized pyridine molecule. Further pyridine molecules are present in the structure located on a site, which add up to three molecules. They turned out to be severely disordered. Their structure factor contributions were removed from the data set using the SQUEEZE option of Platon.^[19] Therefore, the structure refinement gives the formula $[\text{Nb}_6\text{I}_6\text{Py}_6]\cdot 6\text{Py}$, whereas the real crystals contain 3 pyridine molecules more, i.e. $[\text{Nb}_6\text{I}_6\text{Py}_6]\cdot 9\text{Py}$.

NMR Spectroscopy: NMR data were collected with a Bruker AVANCE 250 and a Bruker AVANCE 300 device.

IR Spectroscopy: IR measurements were carried out as ATR experiments on a Bruker Alpha II spectrometer at RT under inert atmosphere.

Elemental analyses were performed on a Flash EA 112 Series device.

Synthesis of $[\text{Nb}_6\text{I}_6\text{Py}_6]$ (1)

$[\text{Nb}_6\text{I}_{11}]$ (100 mg, 0.05 mmol) are placed in a sample flask and pyridine (8 mL, 99.3 mmol) is added. The reaction flask is heated to 80 °C in a sand bath for at least 72 h. After cooling to room temperature undissolved residues are filtered off the deep black solution. For crystal growth the solution is either stored for several weeks at room temperature or treated slowly with methanol vapour by gas diffusion. Black single crystals are obtained by either method. For analyses, the crystals are dried in a dynamic vacuum (10^{-3} mbar vacuum) at slightly elevated temperatures for several hours. Yield: 24%.

Elemental analysis: M $[\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{Nb}_6\text{I}_8]=2047.24$ g mol $^{-1}$; found: C = 17.87% (calcd. 17.60%), H = 1.73% (1.48%), N = 4.18% (4.11%).

^1H NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 250 MHz, 300 K, ppm): $\delta=8.73\text{--}8.79$ (m, 12H, C2-H), 8.16–8.24 (m, 6H, C4-H), 7.70–7.77 (m, 12H, C3-H).

^{13}C NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 250 MHz, 300 K, ppm): $\delta=145.86$ (s, C2), 131.22 (s, C4), 125.53 (s, C3).

IR (300 K, ATR, cm $^{-1}$): $\nu=425$ (m), 606 (m), 626 (s), 670 (vs), 692 (s), 740 (s), 800 (m), 868 (w), 991 (m), 1004 (m), 1026 (m), 1039 (m), 1051 (m), 1063 (m), 1150 (w), 1187 (w), 1214 (m), 1234 (w), 1245 (w), 1259 (w), 1325 (w), 1436 (m), 1477 (m), 1525 (m), 1597 (m), 1628 (w), 2116 (w), 2359 (w), 2914 (m), 3046 (m).

Synthesis of $[\text{Nb}_6\text{I}_6\text{Py}_6]\cdot 9\text{Py}$ (2)

The reaction is carried out in the same way as done for the synthesis of 1. After filtration of the black solution it is concentrated to about one third of the initial volume in a Schlenk flask and stored at –20 °C for two days. A coarse, crystalline, dark precipitate is formed, which quickly dissolves again when the mixture is heated at room temperature. The crystals can be stored for long times and can be handled under inert conditions. But they decompose quickly at room temperature when exposed to humid air and therefore must be handled in a cold stream of nitrogen at least at –20 °C, e.g. for crystal picking. Yield: 60%.

For further analysis, the crystalline sediment is separated from the solution and is purified using different protocols: Method 1: Evaporation of the solvent under argon at RT within 15 minutes; Method 2: 1 h dynamic vacuum at slightly elevated temperatures; Method 3: Application of high vacuum for 12 h and further 12 h of dynamic vacuum at 60 °C. Because the co-crystalline pyridine molecules are more or less volatile, the composition of the final product varies, depending on the applied method.

Elemental analysis: Theory: M ([Nb₆I₈Py₆]I·9 Py]) = 2886.08 g mol⁻¹; calcd. C = 31.21%, calcd. H = 2.62%, calcd. N = 7.28%.

Method 1: M ([Nb₆I₈Py₆]I·4 Py]) = 2490.55 g mol⁻¹; found C = 24.62% (calcd. 24.11%), H = 2.20% (2.02%), N = 5.71% (5.62%).

Method 2: M ([Nb₆I₈Py₆]I·1 Py]) = 2253.25 g mol⁻¹; found C = 18.54% (calcd. 18.66%), H = 1.85% (1.57%), N = 4.13% (4.35%).

Method 3: M ([Nb₆I₈Py₆]I·0.5 Py]) = 2213.73 g mol⁻¹; found C = 17.41% (calcd. 17.61%), H = 1.51% (1.48%), N = 4.01% (4.11%).

NMR (compound purified by method 2):

¹H NMR ([D₃]MeCN, 300 MHz, 300 K, ppm): δ = 7.28–7.44 (m, 14H, C₂-H), 7.65–7.83 (m, 7H, C₄-H), 8.43–8.70 (m, 14H, C₃-H).

¹³C{¹H} NMR ([D₃]MeCN, 250 MHz, 300 K, ppm): δ = 151.06 (s, C₂), 137.50 (s, C₄), 125.26 (s, C₃).

IR (Method 2): (300 K, ATR, cm⁻¹): ν = 404 (m), 602 (m), 625 (w), 699 (vs), 746 (s), 878 (vw), 938 (vw), 989 (m), 1029 (m), 1066 (w), 1146 (w), 1214 (w), 1354 (vw), 1437 (s), 1480 (w), 1579 (m), 1595 (w), 1632 (vw), 2999 (vw), 3024 (w), 3053 (vw), 3077 (w).

Acknowledgements

Support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) through the SPP 1708 is gratefully acknowledged (KO 1616/8). The authors thank Dr. A. Villinger (Universität Rostock) for maintaining the functionality of the X-ray facilities. Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: Niobium · Cluster · Iodide · X-ray Structure · Intermolecular Interactions

- [1] F. A. Cotton, T. E. Haas, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 10–17.
- [2] a) R. W. Berg, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *113*, 1–130; b) P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby, *Metal Clusters in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim/Germany, 1999; c) J. D. Corbett, in *Modern Perspectives in Inorganic Crystal Chemistry* (Ed.: E. Parthé), Kluwer Academic Publ., Norwell MA/USA, **1992**, pp. 27–56; d) J. D. Corbett, *Dalton Trans.* **1996**, *575–587*; e) J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5178–5191; f) S. Dehnen, *Clusters – Contemporary Insight in Structure and Bonding*, Vol. 174, Springer 2017; g) T. G. Gray, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *243*, 213–235; h) J.-F. Halet, *Ligated Transition Metal Clusters in Solid-state Chemistry* Vol. 180, Springer Nature Switzerland, **2019**; i) T. Hughbanks, *J. Alloys Compd.* **1995**, *229*, 40–53; j) S.

Kauzlarich, G. Meyer, L. Chen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *26*, 3819–3820; k) R. B. King, in *Prog. Inorg. Chem.* (Ed.: S. J. Lippard), **1972**, pp. 287–473; l) P. Lemoine, J.-F. Halet, S. Cordier, in *Ligated Transition Metal Clusters in Solid-state Chemistry: The legacy of Marcel Sergent*, vol. 180 ed. (Ed.: J.-F. Halet), Springer International Publishing, Cham, **2019**, pp. 143–190; m) Z. Lin, I. D. Williams, *Polyhedron* **1996**, *15*, 3277–3287; n) E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Brucker, W. R. Pretzer, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 91–137; o) C. Perrin, *J. Alloys Compd.* **1997**, *262–263*, 10–21; p) G. Schmid, *Clusters and Colloids: From Theory to Application*, VCH, Weinheim, Germany, 1994; q) A. Simon, *Chem. Unserer Zeit* **1976**, *10*, 1–9; r) A. Simon, *J. Solid State Chem.* **1985**, *57*, 2–16; s) A. Simon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 159–183; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 163–188; t) A. Simon, in *Clusters and Colloids* (Ed.: G. Schmid), Verlag Chemie, Weinheim/Germany, **1994**, pp. 373–458; u) A. Simon, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 311–312; v) A. Simon, *Phil. Trans. A* **2010**, *A-368*, 1285–1299; w) H. Schäfer, H.-G. v. Schnerring, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *76*, 833–849.

- [3] H. Imoto, T. Saito, S. Hayakawa, N. Morita, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2007–2014.
- [4] R. A. Mackay, R. F. Schneider, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 549–552.
- [5] A. Simon, H.-G. von Schnerring, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *361*, 235–248.
- [6] J. Köhler, G. Svensson, A. Simon, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1463–1483; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1437–1456.
- [7] a) A. Flemming, M. Köckerling, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2605–2608; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2643–2646; b) C. E. Runyan, T. Hughbanks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7909–7910.
- [8] a) E. Sperlich, M. Köckerling, *Z. Naturforsch.* **2019**, *B74*, 751–755; b) E. Sperlich, J. König, D. H. Weiß, F. Schröder, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, *645*, 233–241; c) J. J. Zhang, A. Lachgar, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1082–1090.
- [9] a) L. R. Bateman, J. F. Blount, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1082–1084; b) F. Korösy, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 838–843; c) P. W. Seabaugh, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 176–181; d) A. Simon, H.-G. v. Schnerring, *J. Less-Common Met.* **1966**, *11*, 31–46; e) A. Simon, H.-G. v. Schnerring, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *355*, 295–310.
- [10] H. Imoto, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1241–1245.
- [11] H. J. Meyer, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 963–967.
- [12] F. Stollmaier, A. Simon, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 168–171.
- [13] F. Schröder, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, *647*, 1625–1632.
- [14] a) T. Hughbanks, *Prog. Solid State Chem.* **1989**, *19*, 329–372; b) J. E. McGrady, in *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)* (Eds.: J. Reedijk, K. Poepelmeier), Elsevier, Amsterdam, **2013**, pp. 321–340; c) C. Perrin, F. Ogliaro, S. Cordier, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, M. Sergent, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6199–6207.
- [15] a) N. G. Naumov, K. A. Brylev, Y. V. Mironov, S. Cordier, V. E. Fedorov, *J. Struct. Chem.* **2014**, *55*, 1371–1389; b) J. B. Willems, H. W. Rohm, C. Geers, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6197–6203.
- [16] a) A. Flemming, A. Hoppe, M. Köckerling, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 2660–2665; b) A. Flemming, J. König, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2527–2531.
- [17] a) S. Grimmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3430–3434; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3478–3483; b) P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 2581–2583; c) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534; d) A. L. Ringer, M. O. Sinnokrot, R. P. Lively, C. D. Sherrill, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3821–3828.

- [18] a) D. Escudero, C. Estarellas, A. Frontera, D. Quiñonero, P. Deyà, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *468*, 280–285; b) S. Tsuzuki, A. Fujii, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 2584–2594.
- [19] A. Spek, *Acta Crystallogr.* **2015**, *C71*, 9–18.
- [20] Apex-2, ver. 1.6–8, Saint, ver. 6.25a, *Sadabs, Software for the CCD Detector System*, Bruker-Nonius Inc., Madison, WI, USA 2003.
- [21] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467–473; b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122; c) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, *C71*, 3–8.
- [22] K. Brandenburg, H. Putz, *Diamond, Crystal Impact GbR*, Bonn, Germany, 2019.

Manuscript received: September 28, 2021
Revised manuscript received: December 17, 2021
Accepted manuscript online: December 26, 2021

6.2 Publikation 2: Cluster Compounds with Oxidised, Hexanuclear $[Nb_6Cl^{i_{12}}I^{a_6}]^{n^-}$ Anions ($n = 2$ or 3)

F. Schröder, M. Köckerling

ChemistryOpen **2022**, *11*, e202200063.

DOI: 10.1002/open.202200063

Cluster Compounds with Oxidised, Hexanuclear $[Nb_6Cl^{i-}I^a]^{n-}$ Anions ($n=2$ or 3)

Florian Schröder^[a] and Martin Köckerling^{*[a, b]}

Four mixed-halide cluster salts with chloride-iodide-supported octahedral Nb_6 metal atoms cores were prepared and investigated. The cluster anions have the formula $[Nb_6Cl^{i-}I^a]^{n-}$ with Cl occupying the inner ligand sites and I the outer one. They are one- or two-electron-oxidized ($n=2$ or 3) with respect to the starting material cluster. $(Ph_4P)_4^+$ and $(PPN)_4^+$ function as counter cations. The X-ray structures reveal a mixed occupation of the outer sites for only one compound, $(PPN)_3[Nb_6Cl^{i-}I^a]^{5.047(9)-Cl^{a-}0.953}$. All four compounds are obtained in high yield. If in the chemical reactions a mixture of acetic anhydride, CH_2Cl_2 , and trimethylsilyl iodide is used, the resulting acidic conditions lead

to form the two-electron-oxidised species ($n=2$) with 14 cluster-based electrons (CBEs). If only acetic anhydride is used, the 15 CBE species ($n=3$) is obtained in high yield. Interesting intermolecular bonding is found in $(Ph_4P)_2[Nb_6Cl^{i-}I^a] \cdot 4CH_2Cl_2$ with I-I halogen bonding and $\pi\pi$ bonding interactions between the phenyl rings of the cations in $(PPN)_3[Nb_6Cl^{i-}I^a]^{5.047(9)-Cl^{a-}0.953}$. The solubility of $(Ph_4P)_2[Nb_6Cl^{i-}I^a] \cdot 4CH_2Cl_2$ has been determined qualitatively in a variety of solvents, and good solubility in the aprotic solvents CH_3CN , THF and CH_2Cl_2 has been found.

Introduction

Reduced halides and oxides of electron-poor transition metals often contain polyhedral arrangements of metal atoms with strong metal-metal bonds. Such cluster complexes are an intensively investigated field of research in solid-state and solution chemistry for decades.^[1-21] The large group of cluster compounds with octahedral metal atom polyhedra of the IVB and VB group metals are particularly in focus.^[22-26] The M_6 octahedra are surrounded by a ligand sphere of either eight (for $M=Nb$ and $X=I$; $[M_6X_8]$ cluster type) or twelve “inner” ligands X' , ($X'=Cl$ or Br ; $[M_6X_{12}]$ type). In the $[M_6X_8]$ cluster type, the X' ligands bridge the faces of the M_6 octahedron and in the $[M_6X_{12}]$ type the edges.^[27-28] The cluster units of both types contain, on the octahedral exo-sites, six additional X'' ligands. The $[M_6X_8X''_6]$ and $[M_6X_{12}X''_6]$ cluster units have been shown to exist in three different oxidation states. In the $[M_6X_{12}]$ type, these go along with 16, 15, or 14 (cluster-based) electrons (CBEs) located in the highest occupied orbitals which are, to a large extent, metal-centred. The HOMO of non-oxidized cluster cores with 16 CBEs has a_{2u} symmetry and is metal-metal bonding and metal- X'

antibonding in character. The removal of electrons from this orbital results in cluster units with 15 or 14 CBEs.^[29-31]

Surveying the literature shows that, so far, the Nb_6 and Ta_6 iodides are much less investigated than the chlorides and bromides. This is despite the fact that the few known niobium cluster iodides, $[Nb_6I_{11}]$, $Cs[Nb_6I_{11}]$, $[Nb_6I_9S]$, and their hydrides as well as $[Nb_6I_6(NH_2R)]$ ($R=CH_3$, C_3H_7), $[Nb_6I_6Py_6]$ and $[Nb_6I_6Py_6] \cdot 9Py$ ($Py=pyridine$) are rare examples of $[M_6X_8]$ type group VB cluster compounds. Furthermore, some of them exhibit very interesting magnetic properties.^[32-40] In contrast to niobium, the homologous element tantalum forms iodide-supported cluster units of the $[M_6X_{12}]$ type.^[41]

In this paper, we report about oxidised mixed chloride-iodide-supported hexanuclear niobium cluster compounds with 14 or 15 CBEs. These are $(Ph_4P)_3[Nb_6Cl_{12}]$ (1), $(Ph_4P)_2[Nb_6Cl_{12}I] \cdot 4CH_2Cl_2$ (2), $(PPN)_3[Nb_6Cl^{i-}I^a]^{5.047(9)-Cl^{a-}0.953}$ (3) and $(PPN)_2[Nb_6Cl_{12}I_6] \cdot 2CH_2Cl_2$ (4), which were synthesized and characterized by X-ray diffraction analysis, IR-, NMR-, and X-ray photoelectron spectroscopy, as well as by elemental analyses.

Results and Discussion

Synthesis

The stepwise substitution of halogenido ligands in octahedral M_6 cluster complexes by other halides (mixed halide cluster systems) allows for a more or less stepwise modification of chemical properties, for example of UV-Vis absorption properties (colour), redox potentials or solubilities. Because of the presence of two distinct different coordination spheres, inner (i) and outer (a) in $[M_6X'_iX''_a]$ type cluster compounds, we started to search for preparative procedures for mixed chloride-iodide-supported cluster complexes with only one halide type on each of the two different coordination site types, that is, cluster

[a] M.Sc. F. Schröder, Prof. Dr. M. Köckerling
Universität Rostock
Institut für Chemie
Anorganische Festkörperchemie
Albert-Einstein-Str. 3a
18059 Rostock (Germany)
E-mail: Martin.Koernerling@uni-rostock.de

[b] Prof. Dr. M. Köckerling
Universität Rostock
Department Life, Light and Matter
18051 Rostock (Germany)

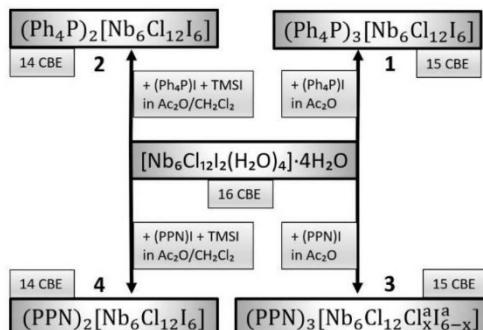
 © 2022 The Authors. Published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.

anions of the type $[\text{Nb}_6\text{Cl}^{\text{I}}_{12}\text{I}^{\text{a}}_6]$. Preliminary preparative investigations starting from $[\text{Nb}_6\text{Cl}^{\text{I}}_{12}(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_4\text{Cl}^{\text{a}}_2]\cdot4\text{H}_2\text{O}$ and a large excess of $(R_4\text{N})\text{I}$ ($R=\text{C}_2\text{H}_5$ or $n\text{C}_4\text{H}_9$) gave Nb_6 cluster complex units with mixed Cl and I occupation on both the X^{I} and X^{a} sites. Therefore, we changed the starting material to $[\text{Nb}_6\text{Cl}^{\text{I}}_{12}\text{I}^{\text{a}}_2(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_4]\cdot4\text{H}_2\text{O}$, which has already two of the outer coordination sites occupied by iodide ligands. Tetraphenyl phosphonium iodide, $(\text{Ph}_4\text{P})\text{I}$, and μ -nitrido-bis(triphenylphosphane) iodide, $(\text{PPN})\text{I}$, were used as sources for the remaining iodide anions and counter cations. The substitution of the water ligands in the starting material is accelerated by the addition of acetic anhydride. This leads to acidic reactions conditions, in which the 16 CBE-containing cluster core is oxidised by one electron, if the reaction is done using Ac_2O only. If a mixture of Ac_2O , CH_2Cl_2 , and $(\text{TMS})\text{I}$ is used, a two-electron oxidation is achieved, leading to the 14 CBE-containing $[\text{Nb}_6\text{Cl}^{\text{I}}_{12}\text{I}^{\text{a}}_6]^{2-}$ units. This successful concept of treating $[\text{Nb}_6\text{Cl}^{\text{I}}_{12}\text{X}^{\text{a}}_2(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}_4]\cdot4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Cl}$ or I) with a water scavenger acting as reactant, solvent and oxidiser, and supplying further ligands has been introduced before.^[42-50] All four investigated compounds are obtained in high yield. The experimental conditions for the synthesis of **1** to **4** are summarized in Scheme 1.

In the cases of **1**, **2**, and **4**, a complete occupation of the X^{a} site with iodide is achieved without any mixed-halide occupation. In the case of the $(\text{PPN})^+$ -based cluster compound **3**, the structure analysis shows some mixed occupation of the outer sites to a minor extent (see below).

Structures

All four new cluster compounds described in this paper consist of octahedral Nb_6 cluster cores with 12 Cl atoms μ_2 -bonded on the inner coordination sites and I atoms on the outer ones. The charges of the discrete $[\text{Nb}_6\text{Cl}^{\text{I}}_{12}\text{I}^{\text{a}}_6]^{n-}$ ($n=2$ in **2** and **4**, $n=3$ in **1** and **3**) are compensated by either $(\text{Ph}_4\text{P})^+$ (**1** and **2**) or $(\text{PPN})^+$ (μ -nitrido-bis(triphenylphosphane) **3** and **4**) cations. The ratio of



Scheme 1. Reaction scheme for the synthesis of **1**–**4**.

the number of cations to cluster anions allows for the assignment of $n=2$ for **2** and **4** and $n=3$ for **1** and **3**.

All cluster units carry only Cl atoms on the inner halide sites. Whereas in the cluster units of **1**, **2**, and **4** the outer coordination sites are only occupied by I , the crystal structure analysis reveals a mixed Cl/I occupation with the finally refined composition $(\text{PPN})_3[\text{Nb}_6\text{Cl}^{\text{I}}_{12}\text{I}^{\text{a}}_{5.047(9)}\text{Cl}^{\text{a}}_{0.953}]$ for **3**. In the crystal structure refinement, the sum of the occupational factors for each outer halide site was fixed to full occupation. The phase width for $(\text{PPN})_3[\text{Nb}_6\text{Cl}^{\text{I}}_{12}\text{I}^{\text{a}}_{6-x}\text{Cl}^{\text{a}}_x]$ is expected to be $x \leq 6$. Crystals of **2** and **4** contain further co-crystallized dichloromethane molecules.

Figures 1–4 show the cation-cluster anion pairs in the structures of the four compounds. Table 1 details the crystallographic and refinement data. Ranges and average values of selected interatomic distances are compiled in Table 2.

The conclusion of the charges of **2**, and **3**, respectively, on the cluster anions from the cation-anion ratio of the X-ray structure analysis and thereby the corresponding number of CBEs of **14** and **15** is in line with the observed $\text{Nb}-\text{Nb}$ and $\text{Nb}-\text{Cl}^{\text{I}}$ distances. Such distances have been shown to depend significantly on the number of CBEs present as well as on the size of the coordinated ligand atoms (matrix effect). Because of the metal-metal bonding and metal- X^{I} antibonding character of the a_{2u} HOMO of 16 CBE-cluster units, the $\text{M}-\text{M}$ bond lengths increase and the $\text{M}-\text{X}^{\text{I}}$ distances decrease on oxidation.^[29–30,51] The average $\text{Nb}-\text{Nb}$ distances in the 15 CBE cluster anions are determined at 2.9831 Å (**1**) and 2.9798 Å (**3**). They are found in the range of the values of other 15 CBE $[\text{Nb}_6\text{Cl}^{\text{I}}_{12}]$ cluster units. In compounds with the $[\text{Nb}_6\text{Cl}^{\text{I}}_{18}]^{3-}$ cluster anion, the range is from 3.003 Å in $[(18\text{-cr-6})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Nb}_6\text{Cl}^{\text{I}}_{18}$ to 2.956 Å in $\text{Lu}[\text{Nb}_6\text{Cl}^{\text{I}}_{18}]$.^[52–58] An even smaller value of 2.9506 Å is found in

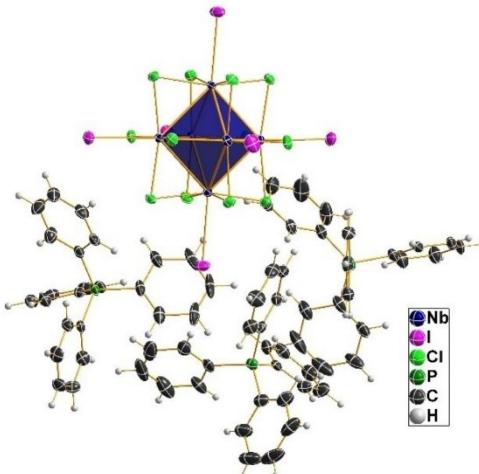


Figure 1. Structure of the cluster anion and $(\text{Ph}_4\text{P})^+$ cations in crystals of $(\text{Ph}_4\text{P})_3[\text{Nb}_6\text{Cl}^{\text{I}}_{12}]$ (**1**). Displacement ellipsoids are shown at the 50% probability level and the Nb_6 core is shown in a polyhedral representation.

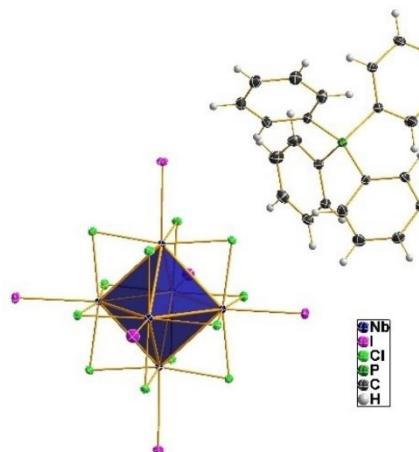


Figure 2. Structure of the cluster anion and the $(\text{Ph}_4\text{P})^-$ cation in crystals of $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (2). Displacement ellipsoids are shown at the 50% probability level. The dichloromethane molecules have been omitted for clarity.

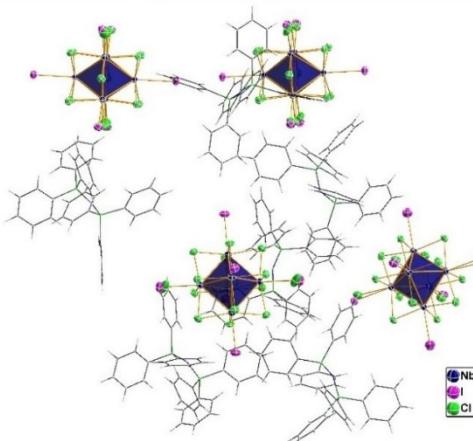


Figure 3. Structure of the four symmetry independent cluster anions and the $(\text{PPN})^+$ cations in crystals of $(\text{PPN})_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{0.505}\text{Cl}^{0.051}$ (3). Displacement ellipsoids are shown at the 50% probability level. The cations are shown in a wire-stick representation.

$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{PrCN})_6][\text{SbCl}_3]$ which can be explained by the much less pronounced matrix-effect of the *exo*-N-bonded propionitrile compared to the chloride ligands.^[22,59–60]

The average Nb–Cl^l distances in 1 and 3 with values of 2.435 Å and 2.433 Å compare well with that found for example in $\text{Lu}[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ (2.432 Å).^[53] As expected, they are shorter than those found in 16 CBE cluster units, for example in $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$

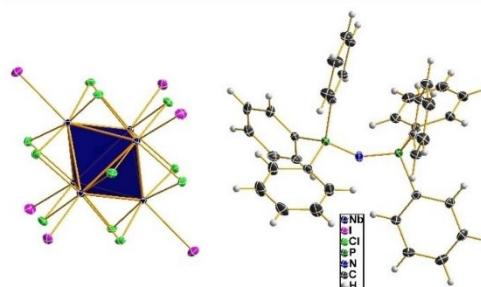


Figure 4. Structure of the cluster anion and $(\text{PPN})^+$ cation in crystals of $(\text{PPN})_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]_6 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4). Displacement ellipsoids are shown at the 50% probability level and the co-crystallised methylene chloride molecules are omitted for clarity

which has an average Nb–Cl^l distance of 2.49 Å.^[61–62] All four title compounds have I atoms bonded apically to the Nb₆ octahedron, with 3 having some admixture of Cl atoms, see above. In the 15 CBE cluster units of 1 and 3, significantly longer distances to the Nb atoms (in average 2.9239 Å and 2.932 Å) are observed compared to those of the 14 CBE units in 2 and 4 (2.8708 Å and 2.8773 Å).

further comparison of such distances with other cluster compounds is difficult, because in all the few so far known iodide supported Nb₆ cluster compounds the I atoms are involved in inter-cluster bridging. Therefore, the distances are not comparable to those of the terminal bonded I^o atoms of the title compounds. The trend of increasing Nb–Nb and decreasing Nb–Cl^l and Nb–I^o distances continues on going from the 15 CBE cluster units to the 14 CBE units in 2 and 4, see Table 2.

As in most cases of Nb₆ cluster salts, the ions are arranged in some sort of (dense) packing. Potentially, voids between the ions are filled with co-crystallized solvent molecules. Exemplarily for the title compounds, the ion packing in crystals of 3 is shown in Figure 5.

Intermolecular interactions besides van-der-Waals and coulombic forces influence the arrangement of the structural units in all structures discussed in this paper. In crystals of 1 weak C–H···I hydrogen bonds exist with the shortest D···A distance of 3.819(6) Å. In 2, shorter hydrogen bonds exist between the I^o atoms and the H atoms of the co-crystalline dichloromethane molecules with D···A distances in the range of 3.761(2) Å to 3.959(2) Å.

The cluster units in 2 are arranged in chains along the crystallographic *c* direction with intermolecular I^o···I^o distances of 4.0340(5) Å and a Nb–I^o···I^o angle of 180°. This angle and the distance being close to the van-der-Waals distance of two iodine atoms indicate some attractive halogen bonding.^[63–66] As shown in Figure 6, some I–H hydrogen bonding is present in addition to the halogen bonding.

In crystals of 3, phenyl rings of neighbouring $(\text{PPN})^+$ cations are arranged parallelly with a centre···centre distance of 4.056 Å, indicating π–π interactions, see Figure 7.^[67–68]

Table 1. Crystal data and numbers pertinent to data collection and structure refinement for the compounds 1–4.

Compound	1	2	3	4
Empirical formula	$C_{72}H_{60}Cl_{12}I_6Nb_6P_3$	$C_{52}H_{48}Cl_{20}I_6Nb_6P_3$	$C_{108}H_{90}Cl_{12.953(9)}I_{5.047}Nb_6P_6N_3$	$C_{74}H_{64}Cl_{16}I_6Nb_6P_4$
$M_w/g\cdot mol^{-1}$	2762.37	2762.70	3271.66	2991.21
Crystal System	monoclinic	tetragonal	triclinic	triclinic
Space group	P_2_1/n	$P4/n$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	14.224(1)	16.717(1)	14.692(2)	9.8807(7)
$b/\text{\AA}$	16.392(1)	16.717(1)	28.667(4)	15.463(1)
$c/\text{\AA}$	37.482(3)	14.058(2)	30.101(4)	16.110(1)
$\alpha/^\circ$	90	90	67.144(2)	106.555(2)
$\beta/^\circ$	97.410(3)	90	82.103(2)	95.434(2)
$\gamma/^\circ$	90	90	87.541(2)	95.955(2)
$V/\text{\AA}^3$	8667(1)	3928.8(8)	11571(3)	2326.5(3)
Z	4	2	4	1
T/K	123(2)	123(2)	123(2)	123(2)
μ/mm^{-1} (MoK α)	3.326	3.908	2.318	3.233
$2\theta(\text{max.})/^\circ$	53.154	70.122	53.426	70.224
No. indep. Refl., R_{int}	18046, 6.81	8688, 4.04	48516, 6.77	20575, 4.91
No. of parameters	892	199	2597	487
GOOF on F^2	1.032	1.072	1.043	1.072
$R1$ [$\ > 2\sigma(\)$] ^a	3.89	1.90	3.95	2.68
$wR2$ [$\ > 2\sigma(\)$] ^b	7.29	3.69	7.89	5.71
$R1$ (all data) ^a	6.65	3.16	6.25	3.77
$wR2$ (all data) ^b	8.25	4.11	8.94	6.32
A, B^b	0.0216, 42.4467	0.0132, 4.6029	0.0290, 33.2619	0.0175, 3.6423

$$a) R1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}; wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}; b) w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (AP)^2 + BP}; P = \frac{F_o^2 + 2F_c^2}{3}$$

Table 2. Selected atom distances (Å) of the title compounds 1–4.

	Range	average
$(Ph_3P)_3[Nb_6Cl_{12}I_6]$ (1)		
Nb–Nb	2.9771(7)–2.9897(7)	2.9831
Nb–Cl ^l	2.426(1)–2.446(1)	2.435
Nb–I ^l	2.9080(6)–2.9385(6)	2.9230
$(Ph_3P)_2[Nb_6Cl_{12}I_6] \cdot 4CH_2Cl_2$ (2)		
Nb–Nb	3.0268(3)–3.0308(3)	3.0293
Nb–Cl ^l	2.4228(4)–2.4301(4)	2.4263
Nb–I ^l	2.8652(5)–2.8762(5)	2.8708
$(PPN)_2[Nb_6Cl_{12}I_6]I^{5.047(9)}Cl^{0.953(3)}$ (3)		
Nb–Nb	2.9659(7)–2.9900(7)	2.9798
Nb–Cl ^l	2.418(1)–2.451(1)	2.433
Nb–I ^l	2.91(1)–2.978(4)	2.932
Nb–Cl ^a	2.567(4)–2.567(5)	2.567
$(PPN)_2[Nb_6Cl_{12}I_6] \cdot 2CH_2Cl_2$ (4)		
Nb–Nb	3.0087(3)–3.0308(3)	3.0211
Nb–Cl ^l	2.4082(5)–2.4242(5)	2.4168
Nb–I ^l	2.8613(3)–2.8870(3)	2.8773

$\pi\cdots\pi$ Interactions are also present between the phenyl rings of the $(PPN)^+$ cation in 4, which are arranged parallelly and offset with a centre–centre distance of 4.234 Å. Further weak hydrogen bonds of the type C–H \cdots I^a exist between the co-crystallized CH_2Cl_2 molecules and I^a atoms with a D \cdots A distance of 4.229 Å.

Solubility

The solubility of $(Ph_3P)_2[Nb_6Cl_{12}I_6] \cdot 4CH_2Cl_2$ (2) in some common solvents has been determined qualitatively. The results are shown in Table 3.

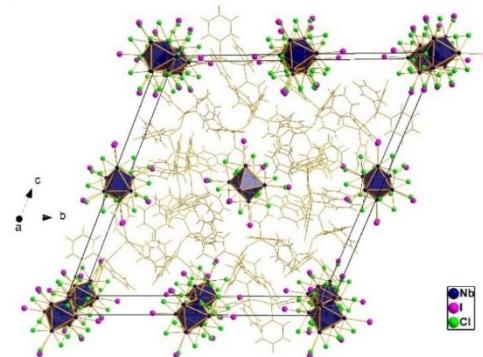


Figure 5. View of the arrangement of ions in crystals of 3 in a view of the content of the unit cell along a . The cations are shown in a wire-stick representation. The Nb_6 octahedra are shown as dark blue polyhedral.

Table 3. Qualitative solubility of 2 in common solvents.

Solvent	Solubility
pentane, toluene	insoluble
ethyl acetate, EtOH, MeOH, dioxane, $CHCl_3$	low soluble
acetone, CH_3CN , THF , CH_2Cl_2 , DMSO, DMF, pyridine	well soluble

As expected, the ionic cluster salt 2 is not soluble in non-polar and well soluble in polar solvents. It is interesting to note, that 2, in contrast to neutral cluster compounds of the type $[Nb_6Cl_{12}L_4]$ with L = organic ligand, is well soluble in the aprotic

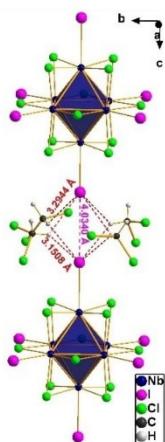


Figure 6. View of the intermolecular halogen bonding within chains of the cluster units running along the crystallographic *c* direction and hydrogen bonding between the outer iodine atoms and the H atoms of co-crystallized dichloromethane molecules in crystals of 2.

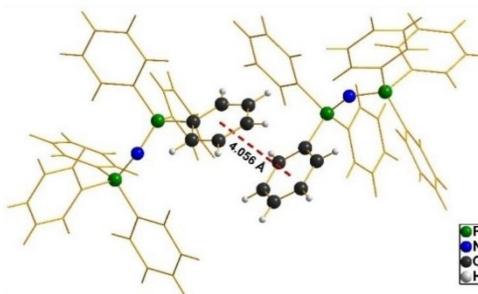


Figure 7. π - π Interactions, marked by a red dashed line, between phenyl rings of neighbouring cations in crystals of 3.

THF. This might enable the possibility to perform organometallic chemical reactions at the cluster core.

XPS Investigations

The cluster salts described in this article comprise oxidized cluster units with respect to the starting compound. To further characterize these compounds X-ray photoelectron spectroscopic measurements were done on all four compounds. Figure 8 shows the Nb 3d binding energy spectra of 1–4.

In the binding energy region of Nb 3d, three intensity maxima are visible, which can be de-convoluted into two doublets, of which one of each overlaps with one of the other, such that they together form the middle peak in the spectra. They are related to the two different bonding conditions of the inner and outer halides. Comparing the spectra of the 14 CBE

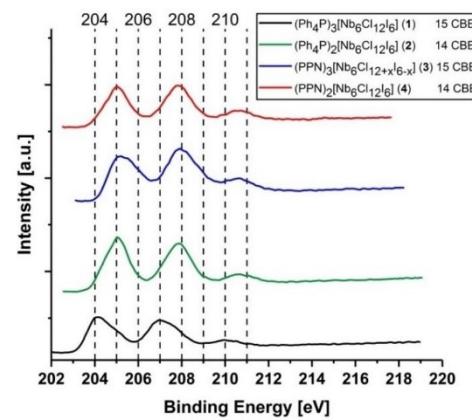


Figure 8. Nb 3d binding energy spectra of 1–4.

with those of the 15 CBE clusters no significant shift of the peak maxima is visible. Whereas the spectra of the two 14 CBE cluster units (2 and 4, green and red line in Figure 8) are almost identical, the maxima of 3 (blue line) are slightly shifted even to higher energy, whereas those of 1 (black line) are found at \approx 1 eV lower energy. This is in accordance with previous reports, which state that variations in the metal oxidation states are not reflected by any significant changes in the metal binding energy, because the charge variations are delocalized over the six metal atoms.^[69–70]

Conclusion

An efficient synthetic protocol is presented by which it is possible to prepare $[\text{Nb}_6\text{Cl}_1^{\text{I}_6}]^{1-}$ cluster compounds, which have the outer ligand positions selectively occupied by iodide ligands. In these processes the cluster core is either one- or two-electron ($n=2$ or 3) oxidized. Both structures are characterized by good solubility in various organic solvents. Especially, the good solubility of 2 in THF might allow in future experiments to modify the cluster cores through organometallic chemical reactions.

Experimental Section

General: All chemicals, which were not synthesised as described below, were purchased from commercial suppliers. Because of the moisture and air sensitivity of some compounds all handling is done in carefully dried apparatuses under Schlenk conditions or in an argon filled glove box.

NaCl and niobium powder are dried under high vacuum (10^{-6} mbar) at 600°C for several hours. (Ph₄P)I (TCl, > 98%), Ac₂O (VWR, 99%), CH₂Cl₂ (barrel stock), and (TMS)I (abcr, 97%, stored in a fridge under argon) were used as obtained without further purification.

Single-Crystal X-ray Structure Determinations: X-ray diffraction data of single crystals were measured on either a Bruker-Nonius Apex Kappa II diffractometer with fine focus tube, monochromator, Oxford-Cryosystem Cooler and a CCD detector or a Bruker D8 Quest diffractometer with micro focus X-ray tube, Bruker-Kyoflex low temperature Cooler and an Apex-Smart CCD Pixel Array Detector.^[71] Mo-K α radiation, $\lambda=0.71073$ Å, was used in both cases. Structure solutions and refinements were done with the aid of the Shelx-14 program package.^[72-75] All heavy atoms are refined anisotropically. In the final structure refinements, the hydrogen atoms were placed on positions assuming idealized geometry and refined using riding models. In the structure of **3** the outer iodine sites are not full occupied, some clusters have chlorine atoms located more closely at the niobium than the iodine atoms (mixed occupation). These were refined as split sites with the sum of the occupational factors being fixed to unity. Further mixing with hydroxide ions on these sites, accidentally introduced through impurity water molecules, could not be confirmed. Figures of the compounds were prepared with the program DIAMOND, Version 4.6.3.^[76]

Deposition Numbers 2143057 (for **1**), 2143059 (for **2**), 2143060 (for **3**), and 2143061 (for **4**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe href="http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

NMR Spectroscopy: NMR data were collected with a Bruker AVANCE 250 or a Bruker AVANCE 300 device.

Elemental Analysis: Elemental analyses (C, H, N) were done using a Thermo Quest Flash EA 1112 analyser.

Infrared Spectroscopy: Infrared spectra in the range of 4000–500 cm⁻¹ were obtained with a Bruker Alpha FTIR spectrometer. Both are equipped with ATR devices.

Powder X-ray Diffraction: Powder X-ray diffraction was carried out with a Stoe Stadi P powder diffractometer with Cu-K α radiation ($\lambda=1.5418$ Å) using a Mythen detector. Measurements were carried out in transmission setup. Data collection and handling was performed with the WinXPow program.^[77]

XPS Measurements: Measurements were done with a X-ray photo-electron spectroscope (XPS) (ESCALAB 220iXL, Thermo Fisher Scientific). The XPS is equipped with a monochromatic Al K α source (E = 1486.6 eV). Samples are prepared on a stainless-steel holder with conductive double-sided adhesive carbon tape. The electron binding energies were obtained with charge compensation using a flood electron source and referenced to the C1s core level of carbon at 284.8 eV (C–C and C–H bonds). For quantitative analysis, the peaks were deconvoluted with Gaussian-Lorentzian curves using the software Unifit 2020. The peak areas were normalized by the transmission function of the spectrometer and the element-specific sensitivity factor, published by J. H. Scofield in 1976.^[78]

Solubility of **2 in Common Solvents:** To determine a qualitative degree of solubility of the cluster compound **2**, $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$, in some common solvents, 20 mg precisely weighted amounts of **2** were mixed with 1 mL of the appropriate solvent in a sample tube. The tube was sealed and shaken for 60 min. Then, visually three different levels of qualitative solubility were obtained. The cluster compound is well soluble if it is completely dissolved. It is of low solubility, if it is not completely dissolved, but the solution has a brown colour. The compound is not dissolved if the solvent remains colourless.

Syntheses

NbCl₅ is either purchased from commercial suppliers or prepared from the elements under inert conditions and sublimed.

$\text{Na}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$

$\text{Na}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ is synthesized using a modified version of a literature-known procedure:^[61-62] 9.00 g NaCl (154.00 mmol), 11.56 g niobium powder (124.43 mmol, Chempur 99.9%, <65 micron), and 29.10 g NbCl₅ (107.71 mmol) are finely ground in a glovebox using a mortar and the homogenized reactant mixture is divided and filled in two thick-walled fused silica ampoules (length: 25 cm, outer diameter: 1 cm, wall thickness: 2 mm). The filled ampoules are evacuated under high vacuum (10^{-6} mbar) and closed shut by flame. They are heated in a tube furnace from room temperature (RT) to 800 °C within two days, hold at 800 °C for two days and then slowly cooled down to RT within further two days. The yield and purity of the black crystalline product is checked by powder X-ray diffraction.

$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[79]

Using a mortar and pestle, the $\text{Na}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ is finely ground and dissolved in 4.0 L of degassed water and stirring at room temperature over a period of two days under low-oxygen conditions. The dark green solution is filtered and concentrated to about half of the volume by a rotary evaporator. To this solution, 500 g of hydroiodic acid (57%, 2228.11 mmol HI, Alfa Aesar) and 1000 g of NaI (6671.56 mmol) are added slowly and stirred for one more day to complete precipitation. A black precipitate is obtained, which is filtered off through a G4 frit and washed several times with cold acetone. The black-green crystalline material is dried at 60 °C for several hours. An amount of 43.20 g (31.30 mmol, yield: 87%) of $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is obtained. The product is characterized by X-ray powder diffraction. A powder diffractogram of $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ which was precipitated exclusively using hydroiodic acid has served as a basis for comparison. Both diffractograms are in good agreement. The exclusive use of hydroiodic acid for precipitation is very expensive compared to synthesis using also NaI, since very large amounts are required. The synthesis as described by Schäfer et al.^[80] with methanol as solvent is not used, because, even after multiple washing and drying at elevated temperatures in high vacuum, methanol is still detectable in the NMR spectrum.

μ -Nitrido-bis(triphenylphosphan)-iodide (PPN)^[81]

6.5 g (11.32 mmol) (PPN)Cl (97%, Alfa Aesar) are placed in a 100 mL screw-top flask together with 50.0 g (301.20 mmol) KI and 80 mL (4.44 mol) H₂O and stirred at 60 °C for two days. After cooling, the slightly yellowish precipitate is washed several times with water and dried at 60 °C under high vacuum (10^{-6} mbar) for 8 h. Yield: 7.2 g (96%).

$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]$ (1)

Amounts of 200 mg (144.8 μ mol) $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 400 mg (857.8 μ mol) $(\text{Ph}_4\text{P})_2$, and 8.0 mL (84.63 mmol) Ac₂O are filled in a 8.5 mL sample tube and heated for 10 d at 60 °C in a sand bath. Large black single crystals form in the light-coloured sediment, which has separated from the dark solution. For EA, IR, and NMR analyses, the crystals are manually separated from the sediment, washed three times with Ac₂O, CH₂Cl₂, and Et₂O, ground and dried at 60 °C for at least five hours in high vacuum.

Yield: 288 mg (72%)**IR:** (300 K, ATR, cm^{-1}): 449 (m), 521 (vs), 614 (m), 684 (s), 719 (s), 748 (m), 842 (w), 880 (w), 923 (w), 993 (m), 1026 (w), 1104 (m), 1160 (w), 1185 (w), 1313 (w), 1335 (w), 1434 (m), 1480 (w), 1582 (w).**Elemental Analysis:** calcd. (%) for $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Cl}_{12}\text{I}_6\text{Nb}_6\text{P}_3$, $M = 2762.46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$: C 31.31, H 2.19; found C 31.64, H 2.30. **^1H NMR:** ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 250 MHz, 300 K, ppm): $\delta = 7.68\text{--}7.87$ (m, 48H, $\text{H}^{\text{ortho}}\text{Ph} + \text{H}^{\text{meta}}\text{Ph}$), 7.92–8.02 (m, 12H, $\text{H}^{\text{para}}\text{Ph}$). **$^{13}\text{C}^{\{1\}}\text{H}$ NMR:** ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 250 MHz, 300 K, ppm): $\delta = 117.67$ (s, $\text{C}^{\text{ipso}}\text{Ph}$), 130.43 (s, $\text{C}^{\text{meta}}\text{Ph}$), 134.52 (s, $\text{C}^{\text{ortho}}\text{Ph}$), 135.34 (s, $\text{C}^{\text{para}}\text{Ph}$). **$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_6\text{I}\cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2]$ (2)**

Weighted amounts of 1000 mg (724.4 μmol) $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and 1000 mg (2.14 mmol) (Ph_4P) are stirred for one hour in a mixture of 20.0 mL (0.31 mol) CH_2Cl_2 , 20.0 mL (0.21 mol) Ac_2O , and 5.0 mL (36.73 mmol) (TMSI) in a 50 mL sample tube. Afterwards the mixture is heated at 40 $^{\circ}\text{C}$ in a sand bath for four days. Large black single crystals have separated along with some amorphous sediment from the dark solution. For EA, IR and NMR analyses crystals are separated manually and washed four times with Et_2O , ground and dried for at least five hours at 60 $^{\circ}\text{C}$ in high vacuum (10^{-6} mbar).

Yield: 1580 mg (90%)**IR:** (300 K, ATR, cm^{-1}): 435 (m), 451 (m), 523 (vs), 616 (m), 684 (s), 719 (s), 750 (m), 840 (w), 923 (w), 995 (m), 1026 (w), 1104 (s), 1162 (w), 1183 (w), 1263 (w), 1311 (w), 1335 (w), 1434 (m), 1480 (w), 1583 (w).**Elemental Analysis:** calcd. (%) for $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Cl}_{12}\text{I}_6\text{Nb}_6\text{P}_2$, $M = 2423.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$: C 23.79, H 1.66; found C 23.73, H 1.74. **^1H NMR:** ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 250 MHz, 300 K, ppm): $\delta = 7.68\text{--}7.87$ (m, 48H, $\text{H}^{\text{ortho}}\text{Ph} + \text{H}^{\text{meta}}\text{Ph}$), 7.92–8.01 (m, 12H, $\text{H}^{\text{para}}\text{Ph}$). **$^{13}\text{C}^{\{1\}}\text{H}$ NMR:** ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 250 MHz, 300 K, ppm): $\delta = 117.67$ (s, $\text{C}^{\text{ipso}}\text{Ph}$), 130.43 (s, $\text{C}^{\text{meta}}\text{Ph}$), 134.52 (s, $\text{C}^{\text{ortho}}\text{Ph}$), 135.32 (s, $\text{C}^{\text{para}}\text{Ph}$). **$(\text{PPN})_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}^{\text{a}}_{5.047(9)}\text{Cl}^{\text{a}}_{0.953}]$ (3)**

Amounts of 200 mg (144.8 μmol) $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and 400 mg (601.07 mmol) (PPN)I are placed in 8.5 mL sample tube and 8 mL (84.63 mmol) Ac_2O are added. The tube is heated for 1 week at 60 $^{\circ}\text{C}$ in a sand bath. Large black tiles crystallize within some light-coloured sediment from the dark solution. For EA, IR, and NMR measurements, the crystals are washed three times with Ac_2O and Et_2O , ground, and dried at 60 $^{\circ}\text{C}$ for at least five hours in high vacuum (10^{-6} mbar). For the generation of single crystals, the crude product is dissolved in a small amount of CH_2Cl_2 and the solution is allowed to stand motionless at room temperature for several days.

Yield: 322 mg (68%)**IR:** (300 K, ATR, cm^{-1}): 441 (m), 499 (s), 530 (vs), 544 (m), 616 (m), 688 (s), 721 (s), 744 (m), 791 (w), 849 (w), 880 (w), 997 (w), 1024 (w), 1072 (w), 1113 (m), 1162 (w), 1183 (w), 1265 (m), 1284 (m), 1298 (m), 1393 (w), 1434 (m), 1482 (w), 1517 (w), 1587 (w), 1667 (vw).**Elemental Analysis:** calcd. (%) for $\text{C}_{108}\text{H}_{90}\text{N}_3\text{P}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{12.953}[\text{I}_{5.047(9)}]$, $M = 3272.91 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$: C 39.65, H 2.77; found C 40.22, H 2.74. **^1H NMR:** ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 300 MHz, 300 K, ppm): $\delta = 7.50\text{--}7.65$ (m, 72H, $\text{H}^{\text{ortho}}\text{Ph} + \text{H}^{\text{meta}}\text{Ph}$), 7.66–7.76 (m, 18H, $\text{H}^{\text{para}}\text{Ph}$). **$^{13}\text{C}^{\{1\}}\text{H}$ NMR:** ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 300 MHz, 300 K, ppm): $\delta = 126.78$ (d, $\text{J}_{\text{CP}} = 109 \text{ Hz}$, $\text{C}^{\text{ipso}}\text{Ph}$), 129.32–129.67 (m, $\text{C}^{\text{meta}}\text{Ph}$), 131.77–132.15 (m, $\text{C}^{\text{ortho}}\text{Ph}$), 133.64 (s, $\text{C}^{\text{para}}\text{Ph}$). **$(\text{PPN})_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_6\text{I}\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2]$ (4)**

A 50 mL sample tube is filled with 1000 mg (724.4 μmol) $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 1000 mg (1.50 mmol) (PPN)I, 20.0 mL (0.31 mol) CH_2Cl_2 , 20.0 mL (0.21 mol) Ac_2O , and 5.0 mL (36.73 mmol) (TMSI). It is heated in a sand bath at 40 $^{\circ}\text{C}$ for one week. Large black single crystals form along with small amounts of amorphous sediment from the dark coloured solution. For EA, IR and NMR measurements, the crystals are washed four times with Et_2O , ground and dried for at least five hours at 60 $^{\circ}\text{C}$ in high vacuum (10^{-6} mbar).

Yield: 2398 mg (85%)**IR:** (300 K, ATR, cm^{-1}): 429 (m), 453 (m), 499 (vs), 530 (vs), 544 (s), 616 (m), 664 (m), 686 (vs), 719 (s), 742 (m), 791 (w), 849 (w), 929 (w), 973 (m), 995 (m), 1024 (m), 1069 (m), 1111 (s), 1158 (m), 1183 (m), 1259 (s), 1294 (m), 1309 (w), 1434 (m), 1482 (w), 1574 (w), 1587 (w).**Elemental Analysis:** calcd. (%) for $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{N}_3\text{P}_2\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}$, $M = 2821.45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$: C 30.65, H 2.14; found C 30.47, H 2.20. **^1H NMR:** ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 250 MHz, 300 K, ppm): $\delta = 7.49\text{--}7.65$ (m, 48H, $\text{H}^{\text{ortho}}\text{Ph} + \text{H}^{\text{meta}}\text{Ph}$), 7.66–7.76 (m, 12H, $\text{H}^{\text{para}}\text{Ph}$). **$^{13}\text{C}^{\{1\}}\text{H}$ NMR:** ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 250 MHz, 300 K, ppm): $\delta = 126.79$ (d, $\text{J}_{\text{CP}} = 108 \text{ Hz}$, $\text{C}^{\text{ipso}}\text{Ph}$), 129.28–129.66 (m, $\text{C}^{\text{meta}}\text{Ph}$), 131.74–132.14 (m, $\text{C}^{\text{ortho}}\text{Ph}$), 133.64 (s, $\text{C}^{\text{para}}\text{Ph}$).**Acknowledgement**

This work was supported by the German Science Foundation (DFG) in the frame of the priority program SPP 1708 "Material Synthesis Near Room Temperature" (grant KO 1616/8-2 to M.K.). The authors thank Dr. A. Villinger (Universität Rostock) for maintaining the functionality of the X-ray facilities. We would also like to thank Dr. Stephan Bartling, Leibniz Institute for Catalysis, Rostock, Germany, for carrying out the XPS measurements.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The X-ray diffraction data that support the findings of this study is deposited and available from the CCDC. All other data is retrievable from the authors.

Keywords: cluster compounds · halide · niobium · redox chemistry · structure elucidation

[1] P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby (Eds.), *Metal Clusters in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim/Germany, 1999.

- [2] M. H. Chisholm (Eds.), *Early Transition Metal Clusters with π -Donor Ligands*, Wiley-VCH, Weinheim, 1995.
- [3] J. D. Corbett, *Dalton Trans.* **1996**, 575–587.
- [4] J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5178–5191.
- [5] F. A. Cotton, T. E. Haas, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 10–17.
- [6] S. Dehnen (Ed.), *Clusters – Contemporary Insight in Structure and Bonding*, Springer, Cham, 2017.
- [7] J. P. Fackler Jr. (Ed.), *Metal-Metal Bonds and Clusters in Chemistry and Catalysis*, Springer, New York, 1990.
- [8] T. Fehlner, J. F. Halet, J. Y. Saillard (Eds.), *Molecular Clusters: A Bridge to Solid-State Chemistry*, Cambridge University Press, 2007.
- [9] T. Hughbanks, *J. Alloys Compd.* **1995**, 229, 40–53.
- [10] G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann (Eds.), *Inorganic Chemistry in Focus III*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [11] D. M. P. Mingos, D. J. Wales (Eds.), *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice Hall, Englewood Cliffs NJ, 1990.
- [12] E. L. Muettterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Brucker, W. R. Pretzer, *Chem. Rev.* **1979**, 79, 91–137.
- [13] E. Parthé (Ed.), *Modern Perspectives in Inorganic Crystal Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, 1992.
- [14] H. W. Roesky (Ed.), *Rings, clusters, and polymers of main group and transition elements*, Elsevier B. V., Amsterdam, 1989.
- [15] G. Schmid (Ed.), *Clusters and Colloids: From Theory to Application*, VCH, Weinheim, Germany, 1994.
- [16] D. F. Shriver, H. D. Kaez, R. D. Adams (Eds.), *The Chemistry Of Metal Cluster Complexes*, VCH, Weinheim, Germany, 1990.
- [17] A. Simon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, 20, 1–22; *Angew. Chem.* **1981**, 93, 23–44.
- [18] A. Simon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 159–183; *Angew. Chem.* **1988**, 100, 163–188.
- [19] A. Simon, in *Clusters and Colloids* (Ed.: G. Schmid), VCH, Weinheim, Germany, 1994, pp. 373–458.
- [20] A. Simon, *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67, 311–312.
- [21] A. Simon, *Phil. Trans.* **2010**, A-368, 1285–1299.
- [22] J. D. Corbett, in *Modern Perspectives in Inorganic Crystal Chemistry* (Ed.: E. Parthé), Kluwer Academic Publ., Norwell, MA/USA, 1992, pp. 27–56.
- [23] T. G. Gray, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 243, 213–235.
- [24] J.-F. Halet (Ed.), *Ligated Transition Metal Clusters in Solid-state Chemistry*, Springer, Cham, Switzerland, 2019.
- [25] C. Perrin, *J. Alloys Compd.* **1997**, 262–263, 10–21.
- [26] N. Prokopuk, D. F. Shriver, *Adv. Inorg. Chem.* **1998**, 46, 1–49.
- [27] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, P. Kurz (Eds.), *Moderne Anorganische Chemie*, De Gruyter, 2018.
- [28] H. Schäfer, H.-G. v. Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, 76, 833–849.
- [29] T. Hughbanks, *Prog. Solid State Chem.* **1989**, 19, 329–372.
- [30] P. Lemoine, J.-F. Halet, S. Cordier, in *Ligated Transition Metal Clusters in Solid-state Chemistry: The legacy of Marcel Sergent*, vol. 180 ed. (Ed.: J.-F. Halet), Springer International Publishing, Cham, 2019, pp. 143–190.
- [31] Z. Lin, I. D. Williams, *Polyhedron* **1996**, 15, 3277–3287.
- [32] L. R. Bateman, J. F. Blount, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1082–1084.
- [33] J. D. Corbett, H. Imoto, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1241–1245.
- [34] A. N. Fitch, S. A. Barrett, B. E. F. Fender, A. Simon, *Dalton Trans.* **1984**, 501.
- [35] H. J. Meyer, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 963–967.
- [36] A. Simon, J. J. Finley, H. Nohl, E. E. Vogel, H. Imoto, R. E. Camley, V. Zevin, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1981**, 46, 1472–1475.
- [37] A. Simon, H. Imoto, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 308–319.
- [38] A. Simon, F. Stollmaier, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 168–171.
- [39] A. Simon, H.-G. von Schnering, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 355, 295–310.
- [40] F. Schröder, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2022**, 648, e202100295.
- [41] M. V. Shamshurin, M. A. Mikhaylov, T. Sukhikh, E. Benassi, A. R. Tarkova, A. A. Prokhorikhin, E. I. Kretov, M. A. Shestopalov, P. A. Abramov, M. N. Sokolov, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 9028–9035.
- [42] J. König, I. Dartsch, E. Sperlich, E. Guillamón, R. Llusras, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, 646, 1531–1538.
- [43] J. König, I. Dartsch, A. Topp, E. Guillamón, R. Llusras, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, 642, 572–578.
- [44] J. König, I. Dartsch, E. Guillamón, R. Llusras, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, 25, 13905–13910.
- [45] J. König, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, 646, 1212–1217.
- [46] E. Sperlich, M. Köckerling, *Z. Naturforsch. B* **2019**, 74, 751–755.
- [47] E. Sperlich, M. Köckerling, *Z. Naturforsch. B* **2020**, 75, 173–181.
- [48] E. Sperlich, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 2409–2420.
- [49] E. Sperlich, J. König, D. H. Weiß, F. Schröder, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, 645, 233–241.
- [50] D. H. Weiß, F. Schröder, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, 643, 345–351.
- [51] F. Ogliaro, S. Cordier, J.-F. Halet, C. Perrin, J.-Y. Saillard, M. Sergent, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6199–6207.
- [52] A. Flemming, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2309–2315.
- [53] S. Ihmaire, C. Perrin, O. Peña, M. Sergent, *J. Less-Common Met.* **1988**, 137, 323–332.
- [54] F. W. Koknat, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 295–300.
- [55] A. Penicaud, P. Batail, C. Coulon, E. Canadell, C. Perrin, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 123–132.
- [56] A. Penicaud, P. Batail, P. Davidson, A. M. Levelut, C. Coulon, C. Perrin, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 117–123.
- [57] A. Penicaud, P. Batail, C. Perrin, C. Coulon, S. S. P. Parkin, J. B. Torrance, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 330–332.
- [58] M. Ströbele, H. J. Meyer, *Z. Naturforsch.* **2001**, 56b, 1025–1034.
- [59] J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1981**, 37, 335–351.
- [60] E. Levi, D. Aurbach, O. Isnard, *Acta Crystallogr.* **2013**, B69, 426–438.
- [61] A. Simon, H.-G. von Schnering, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 361, 235–248.
- [62] A. Simon, H. G. von Schnering, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1968**, 361, 235–248.
- [63] R. Bishop, *CrystEngComm* **2015**, 17, 7448–7460.
- [64] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–451.
- [65] G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 2478–2601.
- [66] P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 120, 6206–6220.
- [67] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5525–5534.
- [68] C. Janiak, *Dalton Trans.* **2000**, 3885–3896.
- [69] S. A. Best, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 484–488.
- [70] R. A. Walton, D. D. Klendworth, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1151–1155.
- [71] Apex3, Saint, Sadabs, *Sadabs: Software for the CCD Detector System*, Bruker-Nonius Inc, Madison, WI, USA, 2017.
- [72] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467–473.
- [73] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112–122.
- [74] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, A71, 3–8.
- [75] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, C71, 3–8.
- [76] DIAMOND, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, 2019.
- [77] WinXPOW, STOE & Cie GmbH, Darmstadt/Germany, 2009.
- [78] J. H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1976**, 8, 129–137.
- [79] F. W. Koknat, J. A. Parsons, A. Vongvusharintra, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1699–1702.
- [80] H. Schäfer, B. Plautz, H. Plautz, Z. Anorg. Allg. Chem. **1972**, 392, 10–22.
- [81] A. Martinsen, J. Songstad, *Acta Chem. Scand.* **1977**, 31a, 645–650.

Manuscript received: March 22, 2022

Revised manuscript received: May 7, 2022

6.3 M_6 -Cluster-Alkoholate

Die im Kapitel 3.3 zusammengefassten Ergebnisse umfassen drei thematisch ähnliche Publikationen zum Thema der hexanuklearen Übergangsmetallclusterkomplexe mit Alkoholato-Liganden.

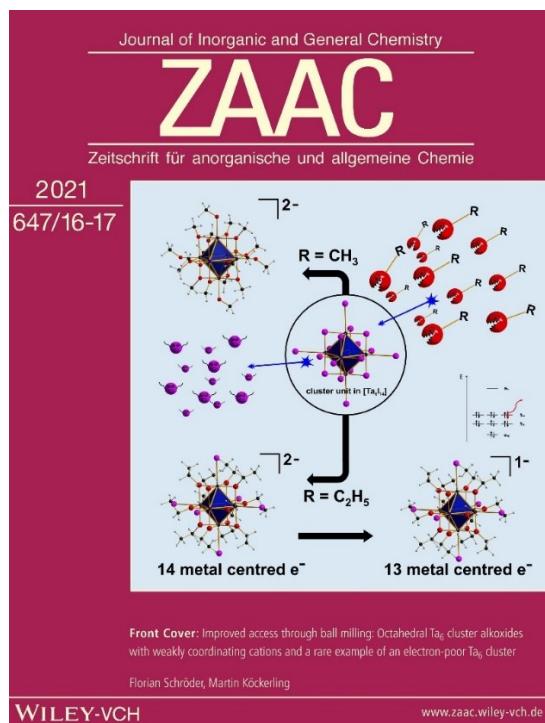
6.3.1 Publikation 3: Improved access through ball milling: Octahedral Ta_6 cluster alkoxides with weakly coordinating cations and a rare example of an electron-poor Ta_6 cluster

F. Schröder, M. Köckerling,

Z. Anorg. Allg. Chem. **2021**, 647, 1625.

DOI: 10.1002/zaac.202100177

Im Zusammenhang mit dieser Veröffentlichung wurde ein Frontcover-Bild erstellt.



The cover picture shows the $[Ta_6I_{18}]$ cluster unit as present in the precursor compound $[Ta_6I_{14}]$ from which the title cluster ions are produced by reaction with strongly basic methoxide or ethoxide solutions. Under oxidation iodido ligands are replaced at the Ta_6 core of the cluster and different new cluster ions are obtained of which $[Ta_6(OC_2H_5)_{12}I_6]^{1-}$ contains a rarely seen unit with only 13 electrons in the highest occupied metal centred orbitals. These reactions work nicely if the starting material



Improved access through ball milling: Octahedral Ta_6 cluster alkoxides with weakly coordinating cations and a rare example of an electron-poor Ta_6 cluster

Florian Schröder^[a] and Martin Köckerling^{*[a, b]}

From the reaction of activated (ball-milled) $[Ta_6I_{14}]$ with Mg-methanolate or ethanolate the first examples of compounds with hexanuclear Ta_6 units which have the octahedral edges bridged by alcoholato ligands are obtained. Either methanolato or iodido ligands are further attached to the exo sites of the Ta_6 octahedra. The $[Ta_6(OCH_3)^{12}_6(OCH_3)^a_6]^{2-}$ and $[Ta_6(OCH_3)^{12}_6]^{2-/-1-}$ units were crystallized with large cations. Single crystal X-ray diffraction studies have revealed the structures of four of these compounds. They show that the Ta-Ta atom distances are

shorter than those found in comparable Ta_6 halides, because of the much less pronounced matrix effect of the smaller O atoms compared to i.e. Cl. The cluster unit in $(PPN)[Ta_6(OC_2H_5)^{12}_6]^{1-}$ comprises a rare example of an electron-poor ensemble with 13 cluster based electrons (located in highest in energy, metal based orbitals). Differences of bond lengths between the clusters with 13 CBEs and 14 CBEs are in line with published theoretical descriptions of the bonding situation.

Introduction

Compounds with hexanuclear units of octahedral shape of electron-poor transition metal atoms (M) are characterized by strong metal-metal bonds, for which COTTON introduced the term "cluster" in 1964.^[1] Such cluster compounds are intensively studied for the metals of group IIB to VIB of the PSE.^[2] The M_6 metal atom octahedron is surrounded by *inner* ligands X^i and *apical* (*outer*, *außen*) ligands X^a which are (in most cases) halogenido or oxido ligands.^[3] Depending on the bonding of X^i two different structure types exist, the $[M_6X_{12}]$ type with X^i bridging the edges of the M_6 octahedron or the $[M_6X_8]$ type with the octahedral faces being bridged.^[4] The cluster units exist in different oxidation states, which are characterized by different M - M bond lengths in addition to different charge units.^[5] Usually, compounds with such cluster units are prepared with high-temperature solid-state chemical procedures. Many of them have cluster units which are interconnected through halide or oxide bridges. Some are soluble ("exciseable")^[6] and

can be used in solution chemical ligand exchange and/or redox reactions for further chemical transformations. This gives access to a large field of new cluster coordination compounds.^[7] Whereas compounds of the group VIB metals Zr and Hf with discrete cluster units, synthesized by solution chemical methods, are known so far only in a very small number, a much larger number exists for the group VB metals Nb and Ta. This holds especially for the chlorides and bromides. All the cluster units can be described by the formula $[M_6X_{12}^{i, a}]^{n-}$ with $M = \text{Nb}$ or Ta , $X^i = \text{Cl}$ or Br on the inner octahedral sites, $X^a = \text{monodentate ligand on the exo sites}$, and $n = -4$ to $+4$. Investigations on cluster complexes with $X^a = \text{alcohol or alkoxide ligands}$ revealed so far only examples with these ligands on the outer octahedral sites: $[Ta_6Cl_{12}^{i, a}]X_3$, $[M_6X_{12}^{i, a}(\text{HOR})^a]X_2$ ($M = \text{Nb}$ or Ta , $X = \text{Cl}$ or Br , $R = \text{CH}_3$, CH_2CH_3 , Pr or iBu), $[\text{Na}(\text{HOCH}_3)_3][Ta_6Cl_{12}^{i, a}(\text{OCH}_3)_3] \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$, $[M_6X_{12}^{i, a}(\text{OCH}_3)_2] \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ and $A_2[Ta_6Cl_{12}^{i, a}(\text{OCH}_3)_3] \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ ($M = \text{Nb}$, Ta ; $X = \text{Cl}$, Br ; $A = \text{alkali metal cation}$)^[8] and also the remarkable compounds $[(M_6X_{12}^{i, a})(\text{HOC}_2\text{H}_5)_6] \cdot [(M_6Cl_8^{i, a}X_2) \cdot n\text{EtOH} \cdot m\text{Et}_2\text{O}$ ($M = \text{Nb}$, Ta ; $X = \text{Cl}$, Br), which consist of cluster cations and cluster anions simultaneously.^[9] Structurally characterised Nb or Ta cluster iodides are so far only known for $[M_6I_{12}^{i, a}]^2$ with $X^a = \text{H}_2\text{O}$, DMF, CN, and NCS.^[7c, 10] The first cluster alcohalates, i.e. cluster units which have the inner sites occupied with alkoxide ligands were first reported in 2009 and are so far only known for $M = \text{Nb}$. These are the compounds $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)^{12}_6]$ and $[\text{Na}(18\text{crown-6})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)^{12}_6(\text{NCS})_6]$.^[11]

In this paper we report about the first Ta_6 cluster alcohalates of which three examples have iodido ligands on the outer octahedral coordination sites whereas one example has alcohalato ligands only. The compounds $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Ta}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)^{12}_6] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and $(PPN)[Ta_6(OC_2H_5)^{12}_6]$ contain rare examples of electron-poor cluster units.

[a] F. Schröder, M. Köckerling
M.Sc. Florian Schröder, Prof. Dr. Martin Köckerling
Universität Rostock
Institut für Chemie
Anorganische Festkörperchemie, Albert-Einstein-Str. 3a, 18059 Rostock, Germany
E-mail: Martin.Koeckerling@uni-rostock.de

[b] M. Köckerling
Universität Rostock, Department Life, Light and Matter, 18051 Rostock, Germany

© 2021 The Authors. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

Results and discussion

Synthesis

The first hexanuclear tantalum alcoholate cluster compounds are prepared in moderate yields. They have the formulas $[\text{Mg}(\text{HOCH}_3)_6][\text{Ta}_6(\text{OCH}_3)_{18}] \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ (1), $(\text{PPN})_2[\text{Ta}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}\text{I}_6]$ (2), $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Ta}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}\text{I}_6]$ (3), $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Ta}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}\text{I}_6] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (4), and $(\text{PPN})[\text{Ta}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}\text{I}_6]$ (5) (PPN: bis(triphenylphosphine)iminium, Ph: phenyl). All inner iodido ligands of the starting cluster compound are substituted by alcoholato ligands. First attempts to prepare such cluster compounds using the same protocol as proven successful for the first niobium cluster alcoholates failed. According to this protocol $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ was treated with an excess of KOC_2H_5 in methanol or ethanol at elevated temperature above the boiling point of the alcohols ($\sim 120^\circ\text{C}$) in thick-wall glass ampoules.^[11] Therefore, in exploratory reactions access to the desired cluster compounds was searched for. The new title cluster compounds could be obtained by reacting activated $[\text{Ta}_6\text{I}_{14}]$ ^[12] powder with strongly basic solutions of magnesium methanolate (for 1) or ethanolate (for 2–5) in the respective alcohols. Anhydrous conditions are mandatory. Without the presence of any other compound 1 is obtained. Addition of the iodides of the large organic cations $(\text{PPN})^+$ or $(\text{Ph}_4\text{P})^+$ results in the formation of crystals of 2–5, of which the last two compounds are oxidised versions of 2 and 3, respectively. These oxidations are achieved by keeping the reaction vials closed with plastic caps in air. Oxygen diffuses through the plastic cap in amounts large (or small) enough to give the one-electron oxidised cluster compounds even though in small yields. Nevertheless, the syntheses of 1–3 require rigorous exclusion of moisture and air. An important step in the synthesis of these new cluster compounds is the ball-milling of $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Ta}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}\text{I}_6] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (4).

the cluster starting compound $[\text{Ta}_6\text{I}_{14}]$. Just mortaring by hand the crude crystalline $[\text{Ta}_6\text{I}_{14}]$ which is obtained from a high-temperature synthesis and introducing samples in the attempted ligand exchange reactions does not give any of the title compounds within manageable time scales. Also, the fact that the crude compound is stable in air (at least for short times), but ball-milled samples ignite in air shows the much higher reactivity of ball-milled $[\text{Ta}_6\text{I}_{14}]$, what apparently is necessary for the successful preparation of the new title cluster alcoholates. Thoroughly dried methanol or ethanol is used in the ligand exchange reactions. The strongly basic alcoholate solutions are prepared simply by adding elemental magnesium to the alcohols. This procedure is much simpler than used for the preparation of the $[\text{Nb}_6(\text{OR})_{12}]$ containing cluster compounds.^[11] Compound 1 crystallises after adding ball-milled $[\text{Ta}_6\text{I}_{14}]$ to the $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ containing solution within a few days. Further addition of (PPN)I or $(\text{Ph}_4\text{P})\text{I}$ to solutions of the cluster precursor in ethanol and heating at 80°C under argon atmosphere reveals 2 and 3. The one-electron oxidised cluster compounds 4 and 5 are obtained after storing the cap-closed vials of crystals of 2 or 3 in their mother liquor for some weeks in air. Preparative attempts to substitute inner halides by alkoxides starting from alkali metal alkoholates failed. Even preparative attempts using the weakly coordinating cations $[\text{Mg}(\text{HOCH}_3)_6]^{2+}$, $(\text{PPN})^+$ or $(\text{Ph}_4\text{P})^+$ fail, if alkaline cations are present.

Structures

Single-crystal structures of the compounds 1–4 were determined by X-ray diffraction studies. Details of the structure determinations are given in Table 1.

Table 1. Selected crystallographic data of $[\text{Mg}(\text{HOCH}_3)_6][\text{Ta}_6(\text{OCH}_3)_{18}] \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ (1), $(\text{PPN})_2[\text{Ta}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}\text{I}_6]$ (2), $(\text{PPN})[\text{Ta}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}\text{I}_6]$ (3), and $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Ta}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}\text{I}_6] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (4).

	1	2	3	4
Empirical formula	$\text{C}_{25}\text{H}_{82}\text{MgO}_{25}\text{Ta}_6$	$\text{C}_{96}\text{H}_{210}\text{I}_6\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_4\text{Ta}_6$	$\text{C}_{72}\text{H}_{100}\text{I}_6\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Ta}_6$	$\text{C}_{50}\text{H}_{86}\text{I}_6\text{O}_{13}\text{PTa}_6$
Fw/g · mol ⁻¹	1892.90	3464.91	3066.55	2727.25
Crystal System	rhombohedral	monoclinic	triclinic	triclinic
Space group	$R\bar{3}$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	16.8434(6)	14.118(1)	12.3426(9)	12.0240(7)
$b/\text{\AA}$	16.8434(6)	16.956(2)	12.8947(9)	16.9990(9)
$c/\text{\AA}$	17.822(1)	22.621(2)	13.4823(9)	19.278(1)
$\alpha; \beta; \gamma$ [°]	90, 90, 120	90, 106.679(3), 90	80.028(2), 86.562(2), 82.538(2)	67.227(2), 76.138(2), 73.291(2)
V [Å ³]	4378.7(4)	5302.9(9)	2093.9(3)	3442.9(3)
Z	3	2	1	2
T [K]	123	123	123	123
μ [mm ⁻¹] (MoK α)	11.33	7.95	10.02	12.15
2θ (max.) [°]	71.9	53.0	60.2	58.4
No. indep. Refl., R_{int}	4602, 0.037	10941, 0.059	12282, 0.051	18688, 0.047
No. of parameters	116	582	448	686
$R1, wR2$ [$I > 2\sigma(I)$] ^a	0.0176, 0.0369	0.0372, 0.0796	0.0268, 0.0576	0.0385, 0.0823
$R1, wR2$ (all data) ^a	0.0203, 0.0384	0.0476, 0.0888	0.0377, 0.0641	0.0496, 0.0902
GOOF on F^2	1.211	1.193	1.102	1.127
^{a)} $R1 = \frac{\sum F_{\text{obs}} - F_{\text{cal}} }{\sum F_{\text{obs}} }$; $wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{cal}}^2)^2}{\sum w(F_{\text{obs}}^2)}}$				

Table 2. Selected atom distances of the cluster compounds 1–4 (I^i denotes inner ligand atoms, which bridge in μ_2 mode edges of the Nb_6 octahedra, and X^a (outer, aussen, exo) ligand atoms, which are attached terminally to Nb atoms).

	1 range/Å	average/Å	2 range/Å	average/Å
Ta–Ta	2.8387(2)–2.8410(2)	2.840	2.8231(5)–2.8441(5)	2.834
Ta– O^i (μ_2)	2.071(1)–2.092(1)	2.081	2.056(5)–2.085(6)	2.074
Ta– O^a (μ_1 , exo)	2.165(2)	2.165	–	–
Ta– I^i (μ_1 , exo)	–	–	2.9364(7)–2.9818(6)	2.962
3	range/Å	average/Å	4	average/Å
Ta–Ta	2.8263(3)–2.8536(3)	2.839	2.8414(4)–2.8941(4)	2.867
Ta– O^i (μ_2)	2.057(3)–2.127(4)	2.074	2.049(5)–2.071(5)	2.061
Ta– O^a (μ_1 , exo)	–	–	–	–
Ta– I^i (μ_1 , exo)	2.9671(1)–2.9772(4)	2.974	2.8877(5)–2.9219(5)	2.909

All compounds are assembled of discrete cluster anions, the charge-compensating cations and in the case of 1 and 4 co-crystallized alcohol molecules. They crystallize with the rhombohedral space group $R\bar{3}$ (1), the monoclinic space group $P\bar{2}_1/c$ (2), or the triclinic space group $P\bar{1}$ (3 and 4). The cluster anion of 1 and the $[\text{Mg}(\text{HOCH}_3)_6]^{2+}$ cation have $\bar{3}$ symmetry. The Mg–O distance in the $[\text{Mg}(\text{HOCH}_3)_6]^{2+}$ cation is 2.067(2) Å. This complex cation is well-known and adequately studied.^[13] The cluster unit of 2 is located on the Wyckoff site 2b with $\bar{3}$ symmetry. The asymmetric unit consists of half of the cluster unit and one PPN^+ cation. The cluster anion of 3 is also located on an inversion center with again half of the cluster unit and one complete cation forming the asymmetric unit. In the unit cell of 4 none of the structural units neither the cluster anion nor the cation and the co-crystallized ethanol molecules have any symmetry (besides identity).

The cluster anions of the compounds 2–4 consist of octahedral Ta_6 cores which are well-known from cluster halides and oxides, here with all octahedral edges being bridged by the O atoms of $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})^-$ (ethanolato) and in 1 $(\text{CH}_3\text{O})^-$ methanolato ligands. Thereby, $[\text{Ta}_6(\text{OR})_6]^{12-}$ units exist in all four cluster compounds. They expand the group of electron-poor cluster alcoholates, of which so far only two members of the metal niobium have been published.^[11] The octahedral exo sites of the cluster anion of 1 are singly-bonded to methanolato ligands whereas the cluster units of 2–4 carry iodido ligands. Figures 1 to 4 show the molecular structures of one cation-anion pair of each of the four compounds.

The empirical formulas as resulting from the structure refinements reveal cluster anions with a charge of -2 in 1–3 and -1 in 4. The Ta_6 cores of all four compounds show small deviations from ideal O_h symmetry, as evident from the Ta–Ta distances, see Table 2. In 1 the Ta_6 octahedron is slightly elongated along the threefold axis with values of 2.8410(2) Å along the axis and 2.8387(2) Å perpendicular. The Ta_6 octahedra of the other three compounds are distorted more irregularly in line with the lower symmetry. The average Ta–Ta distances in the cluster units of 1, 2, and 3 have about the same values. These units have the same cluster charge and thereby the same number of cluster based electrons (CBEs). In 4, where the cluster unit is one-electron oxidized, the average Ta–Ta distance is

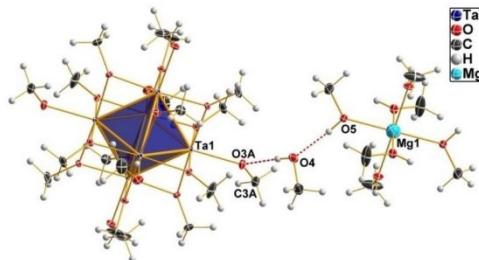


Figure 1. Structure of cluster anion and the cation interconnected by hydrogen bonds via co-crystallized methanol molecules in crystals of 1. Thermal displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. The Ta_6 octahedron is shown in a polyhedral representation and the hydrogen bonds are shown as red dashed lines.

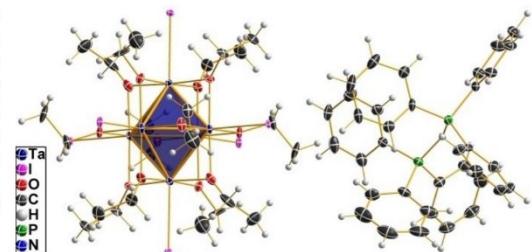


Figure 2. Structure of one cluster anion and cation pair in crystals of 2. Thermal displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. The Ta_6 octahedron is shown in a polyhedral representation.

significantly longer by 0.03 Å compared to those in 1–3. Nevertheless, all Ta–Ta distances are much shorter than those found in chloride-supported Ta_6 cluster compounds with the same number of CBEs. For example in $(\text{Na}_2(\text{HOCH}_3)_9)[\text{Ta}_6\text{Cl}^{\text{I}}_1(\text{OCH}_3)_6] \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ the average Ta–Ta dis-

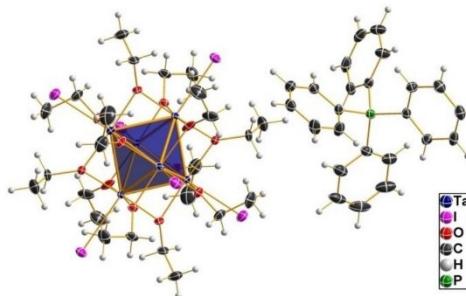


Figure 3. Structure of one cluster anion and cation pair in crystals of **3**. Thermal displacement ellipsoids are drawn at the 50 % probability level. The Ta_6 octahedron is shown in a polyhedral representation.

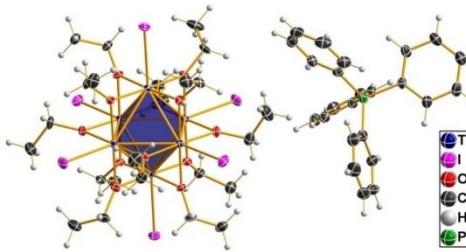


Figure 4. Structure of one cluster anion and cation pair in crystals of **4**. Thermal displacement ellipsoids are drawn at the 50 % probability level. The Ta_6 octahedron is shown in a polyhedral representation and the co-crystallized ethanol molecules omitted for clarity.

tance is 2.975 \AA , longer than $\sim 0.13 \text{ \AA}$ compared to those in **1**–**3**.^[8a] This can be rationalized by a much smaller matrix effect of the O^0 atoms^[2,14] as well as to electronic reasons, see below.

For the understanding of the structure and bonding situation in these cluster units also the $\text{Ta}-\text{X}^0$ distances ($\text{X}^0=\text{O}$ in **1**, I^0 in **2**–**4**) are reasonable to compare. Unfortunately, to the best of our knowledge, no structure information of cluster compound with 14 or 13 CBEs and I^0 atoms (on the outer cluster sites) is known so far. Known Ta_6 cluster compounds with O^0 ligands and 14 CBEs are limited to the above mentioned $(\text{Na}_2(\text{HOCH}_3)_3)[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_6] \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$.^[8a] Here, the average $\text{Ta}-\text{O}^0$ distance is given as 2.04 \AA , which is slightly shorter than that of **1** ($2.165(2) \text{ \AA}$).

Whereas the large number of structurally known hexanuclear Nb_6 and Ta_6 halide or oxide supported cluster compounds have 16, 15, or 14 CBEs (eventually also called *metallic electron count*, ME),^[15] in **4** only 13 CBEs are present. Other so far known and published Nb_6 or Ta_6 cluster compounds with 13 CBEs are limited to $\text{K}[\text{Nb}_6\text{O}_{14}]$ and $\text{Cs}_2\text{Ba}[\text{Ta}_6\text{Br}_{15}\text{O}_3]$.^[15–16]

Electronic structure calculations on octahedral $[\text{M}_6\text{X}_{12}\text{X}_6^0]^{n-}$ units show the eight highest molecular orbitals to contain significant contributions of metal character, thereby describing metal–metal bonding. The energetically highest MO (HOMO), which has a_{2u} symmetry, is $\text{M}-\text{X}^0$ antibonding in addition to the $\text{M}-\text{M}$ bonding.^[5b,c,17] For $\text{X}=\text{halide}$ this orbital is stronger $\text{M}-\text{M}$ bonding than $\text{M}-\text{X}^0$ antibonding. Therefore, its occupation gives a stabilizing effect if occupied, giving rise to stable clusters with 16 CBEs as found in many known compounds. Its stepwise depletion results in cluster units with 15 or 14 CBEs, of which also a good number is known. On substitution of halide by oxide or alkoxide the $\text{M}-\text{X}^0$ antibonding character and thereby the energy of the a_{2u} orbital rises, such that it is not any more occupied. This is in accordance with the fact that most of the M_6 cluster units with O donor ligands have 14 CBEs (or 13 as in **4** and the two mentioned cases). The two so far structurally characterized examples of Nb_6 methanolate and ethanolate cluster compounds have 14 CBEs also.^[11] In the cases of the presence of 14 CBEs the HOMO is strongly $\text{M}-\text{M}$ bonding and a removal of one electron is disfavored, but still possible. Such an electron removal weakens the $\text{M}-\text{M}$ bonding with an increase of the $\text{M}-\text{M}$ bond lengths. A more detailed DFT analysis of the bonding in such clusters shows that the HOMO for a 14 CBEs cluster unit with O donor atoms is furthermore weakly $\text{M}-\text{X}^0$ antibonding and that the X^0 atoms do not contribute significantly to this electronic state.^[18] Thus, a one-electron oxidation lengthens the $\text{M}-\text{M}$ bonds, shortens the $\text{M}-\text{X}^0$ bonds and does not affect significantly the $\text{M}-\text{X}^0$ bonds. As far as comparable data exist this proposed bonding situation is observed in the electron-poor cluster compound **4**, see above.

The cluster anions and the large, non-coordinating counter cations $[\text{Mg}(\text{HOCH}_3)_6]^{2+}$ (**1**), $(\text{PPN})^+$ (**2**), and $(\text{Ph}_3\text{P})^+$ (**3** and **4**) are packed densely in the crystals. The Figures 5 and 6 show packing plots of **1** and **4**.

In crystals of **1** and **4** co-crystallized solvent molecules occupy voids in-between cations and cluster anions. In **1** they are involved in hydrogen bonds as shown in Figure 1 by the red dashed line. The shortest donor-acceptor ($\text{O}\cdots\text{O}$) distances are $2.554(2)$ and $2.603(2) \text{ \AA}$ long. Further weak non-classical hydrogen C–H \cdots I bonds exist in all four structures with D \cdots A distances $>3.6 \text{ \AA}$. A further stabilizing effect, weak π - π interactions are present between phenyl groups in **3** and **4** with ring-centre distances $>4.45 \text{ \AA}$, as shown in Figure 6 as red dashed line.

Conclusions

In this research project cluster compounds with hexanuclear Ta_6 units of octahedral shape have been investigated, which contain edge-bridging alcoholato ligands. Of such reduced group VB metal alcoholates only two examples (of niobium) were published before. Furthermore, the title cluster compound $(\text{PPN})[\text{Ta}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_6]_6$ contains a rare example of an electron-poor cluster unit with 13 cluster based electrons. The very few members of this group contain all O ligands on inner octahedral sites. This indicates that Ta (and Nb) cluster alcoholates behave

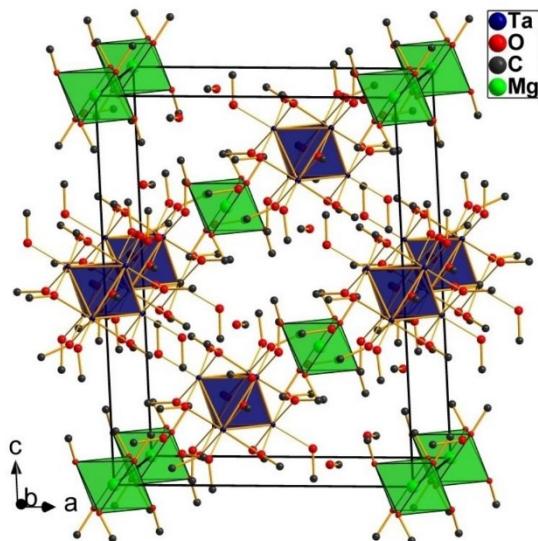


Figure 5. View of the packing of the cluster units, the counter-cations and co-crystallized methanol molecules in crystals of **1**. The cluster units and the Mg coordination are shown in polyhedral representations. H atoms are omitted for clarity.

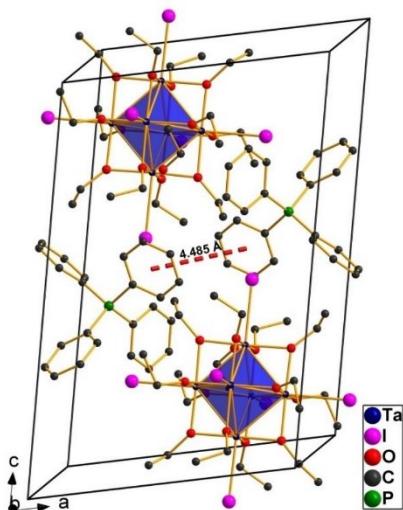


Figure 6. View of the packing of the cluster units and the $(\text{Ph}_4\text{P})^+$ cations in crystals of **4** in a view along *b*. The cluster units are shown in a polyhedral representation. H atoms and the co-crystallized ethanol molecules are omitted for clarity. One of the π - π interactions between the phenyl rings of the cation is shown as dashed red line.

electronically different from the structurally comparable metal cluster halides and deserve more thorough investigations.

Experimental Section

All syntheses and compounds handling steps were carried out under Schlenk conditions within closed baked out apparatus or in a glove box. Methanol and ethanol were dynamically dried for several days via molecular sieve and intensively degassed in an ultrasonic bath under vacuum. Afterwards the solvents were refluxed for several hours with magnesium powder.

Solutions of methoxide and ethoxide, respectively, are produced by reacting elemental magnesium with the corresponding alcohols. For solution-1 1600 mg (65.83 mmol) elemental Mg powder (purity $\geq 99.8\%$, $< 75 \mu\text{m}$) are placed in 100 mL CH_3OH . Solution-2 contains 600 mg (23.69 mmol) Mg powder in 100 mL (1.713 mol) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. After 3 hours heating the Mg is completely dissolved. The solutions are filtered before use.

$[\text{Ta}_6]_{14}$ is synthesized according to a procedure described in the literature by means of a solid-state reaction at 550°C in a silica ampoule by reducing Ta_2 (synthesized from the elements in a solid-state chemical reaction in a silica ampoule; sublimated) with Ta powder.^[18] After completion of the high-temperature synthesis, the coarse crystalline product is ground to a very fine powder. Roughly 2.0 g per batch of $[\text{Ta}_6]_{14}$ are treated for one hour in a ball mill under argon gas with 45–50 oscillations per second. A Pulverisette 23 mini mill (Fritsch GmbH, Germany), grinding beaker and balls (19 mm diameter) made from hardened steel, 10 mL volume, 3 balls used. The obtained powder is pyrophoric in air. Both powder X-ray diffraction patterns of an as prepared sample and a ball-milled sample have high background intensities. This

indicates a larger amount of X-ray amorphous material. Both patterns show also the reflection distribution of $[\text{Ta}_6\text{I}_{14}]$, but only with weak intensities, of which the reflection intensities of the ball-milled sample are even lower than that of the as-prepared sample.^[12a]

Single-Crystal X-ray Structures: Diffraction data of single-crystals were measured with the program APEX 3 and the included Bruker software on (a) a Bruker-Nonius Apex Kappa II diffractometer with fine focus tube, monochromator, Oxford-Cryosystem Cooler and a CCD detector, or (b) a Bruker D8 Quest diffractometer with micro focus X-ray tube, Bruker-Kryoflex low temperature Cooler and an Apex-Smart CCD Pixel Array Detector.^[19] Mo-K α radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, was used in both cases. Structure solutions and refinements were done with the aid of the ShelX-14 program package.^[20] In the final structure refinements the hydrogen atoms were placed on positions assuming idealized geometry and refined using riding models. The handling of the programs was done with ShelXle.^[21]

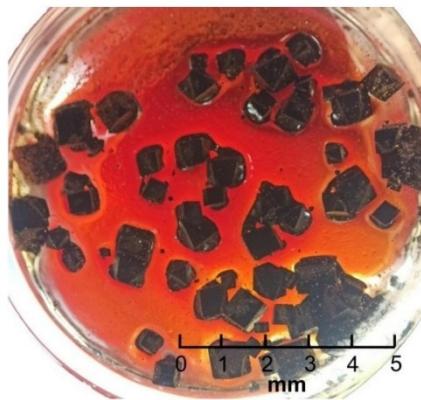


Figure 7. Microscopic view of crystals of 1 under 20-fold magnification.

Pictures of the compounds were prepared with the program DIAMOND, Version 4.6.3.^[22]

During the final refinement cycles of the structure of 1, a few strong peaks in the difference electron map indicated the existence of a disorder phenomenon, which could be modelled by a second cluster located on the same site as the $[\text{Ta}_6(\text{OCH}_3)_{18}]$ unit. They were refined with the sum of the occupational factors being fixed to the value 1.0. The occupational factor of this second component refined to 1%. Nevertheless, because of the high electron density of Tantalum, the contribution of this small amount of component has a non-negligible contribution for the structure factors. The structure of 2 contains a disordered ethanolato ligand (O1, C1, C2), which is modelled by a split position, with the sum of the occupational factors being fixed to the value of 1.0.

Crystallographic data for the structures in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK. Copies of the data can be obtained free of charge on quoting the depository numbers CCDC-2050880 (1), CCDC-2050881 (2), CCDC-2050884 (3), and CCDC-2050885 (4) (Fax: +44-1223-336-033; E-Mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk, <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Microscopic views of crystals of the title compounds are given in Figures 7–9.

NMR Spectroscopy: NMR data were collected with a Bruker AVANCE 300 and a Bruker AVANCE 500 device.

IR Spectroscopy: IR measurements were carried out as ATR experiments on a Bruker Alpha II spectrometer at RT and inert atmosphere. The data evaluation of the NMR and IR spectra was done with the program ACD/Spectrus Processor 2017.2.1 (Advanced Chemistry Development, Inc.).^[23]

Elemental analyses were performed on a Flash EA 112 Series device. Often, values of samples of cluster compounds differ to a large extend from the calculated values, what might be explained by the high air- and moisture sensitivity of these compounds.

Synthesis of $[\text{Mg}(\text{HOCH}_2)_6][\text{Ta}_6(\text{OCH}_3)_{18}] \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ (1)

$[\text{Ta}_6\text{I}_{14}]$ (80 mg, 27.95 μmol) and 4 mL solution-1 are placed in a 4.5 mL sample flask and stored at room temperature for at least



Figure 8. Microscopic view of crystals of 3 under 20-fold magnification.

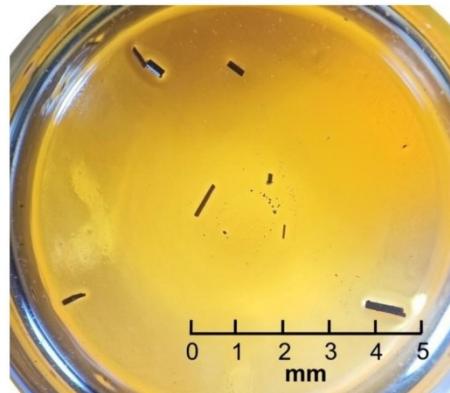


Figure 9. Microscopic view of crystals of 4 under 20-fold magnification.

3 days. The solution turns deep red after a few hours. Within a few days, large black-red single crystals grow on the inside wall of the vessel. These are used for the crystal structure analysis or washed with fresh solution-1 for subsequent analyses (NMR, IR, elemental analysis) or dried for 2 hours in high vacuum (10^{-6} mbar). This leads to a loss of the co-crystallised CH_3OH molecules.

NMR investigations of **1** proved difficult, because the highly basic cluster compound reacts with the NMR-solvents (CD_3CN or $[\text{D}_6]\text{DMSO}$). Therefore, the compound was allowed to react with the traces of water, present in the non-dried commercial solvent. Consequently, the signals of the free methanol were detected.

Yield: 31 %

Elemental analysis: $M(\text{C}_{24}\text{H}_{78}\text{MgO}_{24}\text{Ta}_6) = 1860.86 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$: found C = 15.22% (calcd. 15.49%), H = 3.99% (4.22%).

^1H NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (H_2O), 300 MHz, 300 K, ppm): $\delta = 3.16$ (s, 72H, CH_3OH), 4.08 (s, 24H, CH_3OH).

$^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (H_2O), 300 MHz, 300 K, ppm): $\delta = 48.57$ (s, CH_3OH).

IR (300 K, ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 415$ (vs), 479 (m), 1036 (vs), 1157 (w), 1362 (w), 1436 (w), 2075 (vw), 2741 (m), 2809 (m), 2914 (m).

Synthesis of $(\text{PPN})_2[\text{Ta}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}\text{I}_6]$ (2)

$[\text{Ta}_6\text{I}_{14}]$ (50 mg, 17.469 μmol) and 50 mg (75.13 μmol) $(\text{PPN})\text{I}$ are filled together with 4 mL solution-2 into a 4.5 mL sample flask and heated at 80 °C in a sand bath. After 5 days, large orange crystals have formed at the bottom of the vial.

Yield: 33 %

Elemental analysis: $M(\text{C}_{96}\text{H}_{120}\text{I}_6\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_4\text{Ta}_6) = 3465.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$: found C = 32.45% (calcd. 33.28%), H = 3.30% (3.49%), N = 0.80% (0.81%).

^1H NMR ($[\text{D}_3]\text{MeCN}$, 500 MHz, 300 K, ppm): $\delta = 1.22\text{--}1.39$ (m, 36H, OCH_2CH_3), 4.57–5.43 (m, 24H, OCH_2CH_3), 7.45–7.51 (m, 24H, H^{ortho} Ph), 7.53–7.61 (m, 24H, H^{meta} Ph), 7.63–7.69 (m, 12H, H^{para} Ph).

$^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ NMR ($[\text{D}_3]\text{MeCN}$, 500 MHz, 300 K, ppm): $\delta = 19.44$ (s, OCH_2CH_3), 76.79 (s, OCH_2CH_3), 128.31 (C^{ipso} , d, $J_{\text{CP}} = 106$ Hz), 130.33–130.54 (C^{meta} , m), 133.22–133.44 (C^{ortho} , m), 134.68 (C^{para} , s).

IR (300 K, ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 440$ (s), 450 (s), 479 (vs), 497 (vs), 530 (s), 547 (s), 688 (s), 721 (s), 746 (m), 853 (m), 896 (s), 993 (m), 1038 (vs), 1087 (m), 1108 (m), 1157 (w), 1177 (w), 1241 (s), 1276 (w), 1348 (w), 1373 (m), 1432 (m), 1453 (w), 1477 (w), 1570 (vw), 1582 (w), 2846 (w), 2869 (w), 2904 (w), 2924 (w), 2953 (w), 3045 (w).

Synthesis of $(\text{PPN})_2[\text{Ta}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}\text{I}_6]$ (3)

$[\text{Ta}_6\text{I}_{14}]$ (50 mg, 17.469 μmol) and 50 mg (107.23 μmol) $(\text{PPN})\text{I}$ are filled together with 4 mL solution-2 into a 4.5 mL sample flask and heated to 80 °C in a sand bath. After 2–4 days, large orange crystals have formed at the bottom of the sample flask, which can be removed and purified. X-ray crystallography, NMR and elemental analysis provide a composition of $(\text{PPN})_2[\text{Ta}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}\text{I}_6]$.

Yield: 53 %

Elemental analysis: $M(\text{C}_{72}\text{H}_{100}\text{I}_6\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Ta}_6) = 3066.61 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$: found C = 27.25% (calcd. 28.20%), H = 3.04% (3.29%).

^1H NMR ($[\text{D}_3]\text{MeCN}$, 500 MHz, 300 K, ppm): $\delta = 1.18\text{--}1.45$ (m, 36H, OCH_2CH_3), 4.59–5.48 (m, 24H, OCH_2CH_3), 7.65–7.77 (m, 16H, $H^{\text{ortho+meta}}$ Ph), 7.89–7.94 (m, 8H, H^{para} Ph).

$^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ NMR ($[\text{D}_3]\text{MeCN}$, 500 MHz, 300 K, ppm): $\delta = 19.60$ (s, OCH_2CH_3), 76.95 (s, OCH_2CH_3), 119.53 (s, C^{ipso} Ph), 131.56 (s, C^{meta} Ph), 135.94 (s, C^{ortho} Ph), 136.62 (s, C^{para} Ph).

IR (300 K, ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 438$ (m), 450 (s), 479 (s), 499 (s), 522 (vs), 682 (s), 717 (s), 746 (m), 760 (m), 795 (m), 843 (m), 892 (s), 990 (s), 1032 (vs), 1085 (m), 1103 (m), 1153 (w), 1182 (w), 1307 (w), 1348 (m), 1371 (m), 1432 (m), 1453 (w), 1477 (w), 1578 (w), 2846 (w), 2871 (w), 2908 (m), 2926 (m), 2955 (m), 3039 (w).

Synthesis of $(\text{PPh}_4)[\text{Ta}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}\text{I}_6] \cdot \text{EtOH}$ (4)

For the synthesis of **4** orange crystals of **3** (about 15 mg) are separated and filled with 1 mL solution-2 into a small sample flask. After a week of storing the vial which is closed with a plastic cap at 60 °C and at least another week at room temperature, very few black crystals are visible at the bottom of the sample glass.

Yield: 3%; Because of the low yield no analytical data were obtained, besides the X-ray crystal structure.

Synthesis of $(\text{PPN})[\text{Ta}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}\text{I}_6]$ (5)

The synthesis of **5** is done starting from crystals of **2**. Orange crystals of **2** are left unchanged in the mother liquor heated to 80 °C in the sand bath for two months. After this time, the size and number of crystals of **2** is significantly reduced and very few dark single crystals have formed and are found in voluminous amounts of an amorphous precipitation.

Yield: 5%; Because of the low yield no analytical data were obtained. The composition could doubtlessly be deduced from an X-ray diffraction analysis to be $(\text{PPN})[\text{Ta}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}\text{I}_6]$. Unfortunately, twinning problems did not allow for a satisfactory refinement, such that these data are not given in detail here. If we succeed in a satisfactory refinement the data will be published elsewhere.

Acknowledgements

This work has been supported by the German Science Foundation (DFG) in the frame of the priority program SPP 1708 "Material Synthesis Near Room Temperature" (grant KO 1616/8-2 to M.K.). The authors thank Dr. A. Villinger (Universität Rostock) for maintaining the functionality of the X-ray facilities. Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Keywords: Cluster compounds · Tantalum · Solid state structures · Synthetic methods · O ligands · Alcoholato ligands

- [1] a) F. A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, *20*, 389; b) F. A. Cotton, T. E. Haas, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 10–17.
- [2] a) R. W. Berg, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *113*, 1–130; b) P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby, *Metal Clusters in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim/Germany, 1999; c) J. D. Corbett, *Dalton Trans.* **1996**, 575–587; d) J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5178–5191; e) S. Dehnen, *Clusters – Contemporary Insight in Structure and Bonding*, Vol. 174, Springer 2017; f) T. G. Gray, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *243*, 213–235; g) J.-F. Halet, *Ligated*

- Transition Metal Clusters in Solid-state Chemistry* Vol. 180, Springer Nature Switzerland, 2019; h) T. Hughbanks, *J. Alloys Compd.* **1995**, 229, 40–53; i) S. Kauzlarich, G. Meyer, L. Chen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 3819–3820; j) R. B. King, in *Prog. Inorg. Chem.* (Ed.: S. J. Lippard), **1972**, pp. 287–473; k) P. Lemoine, J.-F. Halet, S. Cordier, in *Ligated Transition Metal Clusters in Solid-state Chemistry: The legacy of Marcel Sergent*, vol. 180 (Ed.: J.-F. Halet), Springer International Publishing, Cham, 2019, pp. 143–190; l) Z. Lin, I. D. Williams, *Polyhedron* **1996**, 15, 3277–3287; m) E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Brucker, W. R. Pretzer, *Chem. Rev.* **1979**, 79, 91–137; n) C. Perrin, *J. Alloys Compd.* **1997**, 262–263, 10–21; o) G. Schmid, VCH, Weinheim/Germany, 1994; p) A. Simon, *Chem. unserer Zeit* **1976**, 10, 1–9; q) A. Simon, *J. Solid State Chem.* **1985**, 57, 2–16; r) A. Simon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 159–183; s) A. Simon, in *Clusters and Colloids* (Ed.: G. Schmid), Verlag Chemie, Weinheim/Germany, 1994, pp. 373–458; t) A. Simon, *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67, 311–312; u) A. Simon, *Phil. Trans.* **2010**, A-368, 1285–1299.
- [3] A. Simon, H.-G. von Schnering, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 361.
- [4] H. Schäfer, H.-G. v. Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, 76, 833–849.
- [5] a) E. V. Anokhina, A. Lachgar, in *Inorganic Chemistry in Focus III* (Eds.: G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann), Wiley-VCH, Weinheim/Germany, 2006, pp. 79–104; b) T. Hughbanks, *Prog. Solid State Chem.* **1989**, 19, 329–372; c) F. Ogliaro, S. Cordier, J.-F. Halet, C. Perrin, J.-Y. Saillard, M. Sergent, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6199–6207.
- [6] a) J. R. Long, L. S. McCarty, R. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4603–4616; b) C. E. Runyan, T. Hughbanks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7909–7910.
- [7] a) See for example: E. Sperlich, M. Köckerling, *Z. Naturforsch. B* **2020**, 75, 173–181; b) J. König, I. Dartsch, E. Sperlich, E. Guillamón, R. Llúzar, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, 646, 1531–1538; c) F. Schröder, M. Köckerling, *IUCrData* **2021**, 6, x210304; d) E. Sperlich, M. Köckerling, *ChemistryOpen* **2021**, 10, 248–254; e) D. H. Weiß, F. Schröder, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, 643, 345–351.
- [8] a) N. Brničević, R. E. McCarley, S. Hilsenbeck, B. Kojić-Prodić, *Acta Crystallogr.* **1991**, C47, 315–318; b) N. Brničević, F. Muštović, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4532–4535; c) N. Brničević, D. Nöthig-Hus, B. Kojić-Prodić, Z. Ružić-Toroš, Danilović, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3924–3928; d) A. Kashta, N. Brničević, R. E. McCarley, *Polyhedron* **1991**, 10, 2031–2036.
- [9] I. Bašić, N. Brničević, U. Beck, A. Simon, R. E. McCarley, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 725–732.
- [10] a) M. V. Shamshurin, M. A. Mikhaylov, T. Sukhikh, E. Benassi, A. R. Tarkova, A. A. Prokhorikhin, E. I. Kretov, M. A. Shestopalov, P. A. Abramov, M. N. Sokolov, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 9028–9035; b) M. V. Shamshurin, T. S. Sukhikh, M. A. Mikhaylov, D. G. Sheven, M. N. Sokolov, *J. Struct. Chem.* **2020**, 61, 727–733.
- [11] A. Flemming, M. Köckerling, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2605–2608; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 2643–2646.
- [12] a) H. M. Artelt, G. Meyer, *Z. Kristallogr.* **1993**, 206, 306–307; b) D. Bauer, H.-G. von Schnering, H. Schäfer, *J. Less-Common Met.* **1965**, 8, 388–401.
- [13] M. C. R. Symons, V. K. Thomas, N. J. Fletcher, N. G. Pay, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1981**, 77, 1899–1911.
- [14] E. Levi, D. Aurbach, O. Isnard, *Acta Crystallogr., B* **2013**, B69, 426–438.
- [15] A. Demont, C. Prestipino, O. Hernandez, E. Elkaim, S. Paofai, N. Naumov, B. Fontaine, R. Gautier, S. Cordier, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 12711–12719.
- [16] J. Köhler, R. Tischtau, A. Simon, *Dalton Trans.* **1991**, 829–832.
- [17] a) J. E. McGrady, in *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)* (Eds.: J. Reedijk, K. Poepelmeier), Elsevier/Amsterdam, 2013, pp. 321–340; b) C. Perrin, F. Ogliaro, S. Cordier, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, M. Sergent, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6199–6207.
- [18] P. J. Kuhn, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1482–1486.
- [19] Bruker/Nonius, APEX3, SAINT and SADABS, Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, 2017.
- [20] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467–473; b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, 64, 112–122; c) G. M. Sheldrick, SHELLX-Programs for Crystal Structure Analysis (Release 2014-2), G. M. Sheldrick, University of Göttingen, Göttingen/Germany, 2014; d) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, C71, 3–8.
- [21] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, 44, 1281–1284.
- [22] G. Bergerhoff, M. Berndt, K. Brandenburg, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **1996**, 101, 221–225.
- [23] E. E. Kwan, *J. Chem. Inf. Model.* **2012**, 52, 1898–1900.

Manuscript received: May 21, 2021

Revised manuscript received: July 9, 2021

Accepted manuscript online: July 12, 2021

6.3.2 Publikation 4: Alcoholate and Mixed Alcoholate/Iodide Supported Hexanuclear Niobium Cluster Compounds with a Mixed Face-Bridged/Edge-Bridged Cluster Pair Example

F. Schröder, M. Köckerling

J. Clust. Sci. **2022**.

DOI: 10.1007/s10876-022-02300-y



Alcoholate and Mixed Alcoholate/Iodide Supported Hexanuclear Niobium Cluster Compounds with a Mixed Face-Bridged/Edge-Bridged Cluster Pair Example

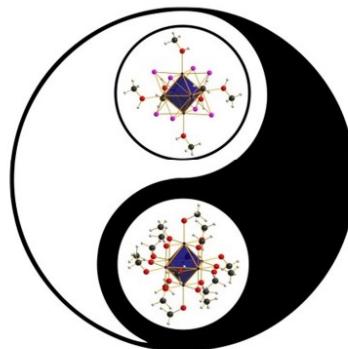
Florian Schröder¹ · Martin Köckerling¹

Received: 10 December 2021 / Accepted: 13 June 2022
© The Author(s) 2022

Abstract

Chemical reactions of ball-mill activated $[Nb_6I_{11}]$ with alcohol solutions of Mg alcoholates result in the formation of the three new hexanuclear Nb cluster compounds $[Nb_6I_8(HOCH_3)_6][Nb_6(OCH_3)_{18}] \cdot 2CH_3OH$ (**1**), $(PPh_4)_2[Nb_6(OC_2H_5)_{12}I_6] \cdot C_2H_5OH$ (**2**) and $(PPN)_2[Nb_6(OC_2H_5)_{12}I_6]$ (**3**). They contain cluster anions, which have the edges of the Nb_6 octahedra, i.e. the inner coordination sites, μ_2 -bridged by the O atoms of methanolato or ethanolato ligands. Thereby, they represent further characterized members of the so far very small group of hexanuclear cluster alcoholates. The terminal metal sites are bonded to further methanolato (**1**) or iodido ligands (**2** and **3**). Sterically demanding organic cations (PPh_4^+ , PPN^+ , **2** and **3**) or a cationic Nb_6 cluster complex with terminal methanol ligands $[Nb_6I_8(HOCH_3)_6]^{2+}$ in **1** compensate the negative charges of the cluster anions. Compound **1** is the first example of a M_6 cluster ion pair of both the text-book known edge-bridged $[M_6X_{12}]$ and face-bridged $[M_6X_8]$ cluster units. The structures of the three title compounds were determined by means of single-crystal X-ray structure analysis.

Graphical Abstract



Keywords Niobium · Cluster · Halide · Alcoholate · Synthesis · X-ray structure

Introduction

✉ Martin Köckerling
martin.koeckerling@uni-rostock.de

¹ Institute of Chemistry, Inorganic Solid State Chemistry Group, University of Rostock, Albert-Einstein-Str. 3a, 18059 Rostock, Germany

Early transition metals in low oxidation states often form coordination compounds with polyhedral aggregates of metal atoms. These so-called *clusters* are characterized

Published online: 12 July 2022

Springer

by strong metal–metal bonds [1, 2]. For the elements of the fourth and fifth transition metal group, a metal atom octahedron M_6 often is the basic structural motif [3–10]. Depending on the bonding of the surrounding ligands, two different cluster types can be distinguished. The $[M_6X_8]$ type denotes a metal atom octahedron, which has the octahedral faces coordinated by a total of eight ligands (*inner* ligand sphere). In the $[M_6X_{12}]$ type, the inner ligands bridge the edges of the metal atom octahedron. In both types, the *outer* ligand sphere is spanned by six monodentate ligands at the corners of the metal atom octahedron, $[M_6X_{12}Y^a_6]$ or $[M_6X_8Y^a_6]$ (*i*: *inner*, *a*: *outer, außen*) [9]. Interstitial atoms can be incorporated into the metal atom octahedron. Examples are known for both cluster types. In addition to the structural diversity these cluster coordination compounds are also characterized by reversible redox activity. Compounds with 14, 15, or 16 cluster-based electrons (CBE's) exist [11].

Cluster compounds are known, which consist either of isolated (discrete) units or units that are linked through bridging ligands [12, 13]. Solution-based chemical reactions allow for an exchange of ligands [14]. This enables complex compounds to be synthesized that are not accessible by means of conventional high-temperature synthesis. In most of these compounds, the six positions of the outer ligand sphere are primarily exchanged as a result of the ligand substitution. For $M = \text{Nb}$ or Ta a large number of new compounds $[M_6X_{12}L_6]$ with $L =$ nitriles [15–17], amines [13, 18, 19], alcohols [14, 17, 20, 21], water [22–26], etc. have been prepared and characterized. Due to the structural diversity and the many choices of ligands and therefore clusters with different properties, this interesting field of chemistry has been intensively researched for many years [3, 4, 7, 27–44].

The substitution of the inner ligands is challenging and has been achieved so far only for $L =$ halide and alcoholate ligands. The cluster compound $\text{Na}_2[\text{Mo}_6(\text{OCH}_3)^8(\text{OCH}_3)^a_6]\cdot 10\text{CH}_3\text{OH}$ is the first example published. [45, 46] It was not until 2009 that the first Nb_6 alcoholates, $[\text{K}(\text{HOCH}_3)_4]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{18}]$ and $[\text{Na}([18]\text{crown-6})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{NCS})_6]$ were synthesized [20], and in 2021 the Ta_6 alcoholates, $[\text{Mg}(\text{HOCH}_3)_6][\text{Ta}_6(\text{OCH}_3)_{18}]\cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ and $A_n[\text{Ta}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}\text{I}_6]$ ($A = \text{PPh}_4, \text{PPN}; n = 1, 2$) [47].

In the context of this publication, a compound is also presented, which consists of a cluster anion and a cluster cation. Such compounds are either heteroatomic such as $[M_6X_{12}(\text{HOC}_2\text{H}_5)_6]$ –

$[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_4\text{X}_2]\cdot n\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot m(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}; X = \text{Cl}, \text{Br}$) [48] or homoatomic $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{PrCN})_6][\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_6]\cdot 2\text{PrCN}$ [49] and $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{RCN})_6][\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ ($R = \text{C}_2\text{H}_5, {}^n\text{Pr}, {}^i\text{Pr}$) [50].

Experimental Section

Materials

If not otherwise stated starting materials were purchased from commercial suppliers and used as received. Methanol and ethanol (HPLC, Chemsolute, purity > 99.9%) were dried over molecular sieve (3 Å) for several days and after filtration refluxed under argon and carefully degassed.

Magnesium powder (Roth, ≥ 99.8%, particle size < 75 µm) and PPh_4I (TCI, purity > 98%) were dried in a high vacuum (10^{-6} mbar) at 60 °C for several hours.

(PPN)I was synthesized according to a literature known method [47].

All preparative steps and materials handlings were carried out strictly under Schlenk conditions within closed, baked out apparatus or in a glove box. Some of the compounds are pyrophoric in air.

Single-Crystal X-ray Diffraction

Diffraction data of single-crystals were measured using either a Bruker-Nonius Apex Kappa II diffractometer with fine focus tube, monochromator, Oxford-Cryosystem Cooler and a CCD detector, or a Bruker D8 Quest diffractometer with micro-focus X-ray tube, Bruker-Kryoflex low temperature Cooler and an Apex-Smart CCD Pixel Array Detector [51]. Mo-K α radiation, $\lambda = 0.71073$ Å, was used in both cases. Structure solutions and refinements were done with the aid of the ShelX-14 program package [52–55]. In the final structure refinements the hydrogen atoms were placed on positions assuming idealized geometry and refined using riding models. The handling of the programs was done with ShelXle [56]. Pictures of the compounds were prepared with the program DIAMOND, Version 4.6.3 [57].

In 2 some of the terminal bonded I atoms as well as one of the ethanolate ligands are disordered and refined on split positions.

NMR Spectroscopy

NMR data were collected with a Bruker AVANCE 300 and a Bruker AVANCE 500 device.

IR Spectroscopy

IR measurements were carried out as ATR experiments on a Bruker Alpha II spectrometer at RT and inert atmosphere.

Elemental Analyses

Elemental analyses (C, H, N) were performed on a Flash EA 112 Series device and handle under inert conditions.

Synthesis of the Starting Material $[\text{Nb}_6\text{I}_{11}]$

For the synthesis a slightly modified procedure of that published by A. Simon et al. in 1967 was used [58]. Inside a glove box, stoichiometric amounts of NbI_5 (prepared from the elements, sublimated) and Nb powder (Chem-pur, $\geq 99.9\%$, $< 65 \mu\text{m}$) are finely ground and filled in 3 g portions into Niobium metal ampoules. These are welded shut in an arc furnace under protective gas. 3–4 metal ampoules are then placed in a 20 cm long and 2.5 cm wide quartz glass ampoule and these are sealed in a high vacuum (10^{-6} mbar). In the tube furnace, heating is carried out using a temperature program from RT to 800°C within 2 days, holding at 800°C for 2 days and cooling from 800°C to RT within 1.5 days. After completion of the solid-state synthesis, the ampoules are opened under protective gas and a black-crystalline product is obtained. The completeness of the reaction and purity are checked using XRPD. To increase the solubility of $[\text{Nb}_6\text{I}_{11}]$, the coarsely crystalline product is finely ground in a ball mill under protective gas. The powder obtained is pyrophoric in air.

Synthesis of the Cluster Compound $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{HOCH}_3)_6 \cdot [\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{18}] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}]$ (1)

120 mg (61.43 μmol) of $[\text{Nb}_6\text{I}_{11}]$ and 8.0 mL (0.198 mol) of methanol are placed in an 8.5 mL flask and heated at 60°C for 12 h. After cooling, the black solution is filtered and 40 mg (1.646 mmol) of Mg powder are added. The reaction mixture is again heated at 60°C for at least one week. The color of the solution changes from black to dark red. Large reddish-black single crystals form on the wall of the sample flask and some dark brown, amorphous precipitate. If the formation of single crystals does not occur in the reaction solution, the crystallization of the target compound can be made possible by further addition of smaller amounts of $[\text{Nb}_6\text{I}_{11}]$. The yield of crystalline product varies between 5 and 45% when the reaction is carried out identically. The product is ground in a mortar for further investigations and dried in a high vacuum (10^{-6} mbar) with slight warming for several hours. This removes the co-crystalline methanol from the compound.

Compound **1** is highly reactive and pyrophoric in air. Elemental analysis gave unreliable results due to the high reactivity of the cluster salt. Furthermore, **1** is insoluble in all common solvents. Only water containing DMSO dissolves **1** to a small extent. Water containing deuterated DMSO was used for the NMR measurements; thereby the alcoholato ligands of

the cluster are separated from the cluster core and measured indirectly as alcohols.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (H_2O), 300 MHz, 300 K, ppm): $\delta = 3.17$ (s, 72H, CH_3OH), 4.08 (s, 24H, CH_3OH).

$^{13}\text{C}\{1\}$ NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (H_2O), 300 MHz, 300 K, ppm): $\delta = 48.56$ (s, CH_3OH).

IR (300 K, ATR, cm^{-1}): $\nu = 425$ (vs), 481 (s), 614 (m), 808 (m), 1013 (s), 1042 (s), 1434 (w), 2780 (w), 2811 (w), 2867 (w), 2914 (w).

Synthesis of the Compound $(\text{PPPh}_4)_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_{12}\text{I}_6]\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2)

1000 mg (511.94 μmol) $[\text{Nb}_6\text{I}_{11}]$ and 60 mL (1.028 mol) ethanol are heated at 60°C for 5 days under stirring (magnetic stirrer) in a 100 mL Schlenk flask. After cooling, the black solution is filtered. To a volume of 6 mL of this solution 20 mg (822.88 μmol) magnesium powder are added in a 8 mL sample flask and heated at 80°C for one day. As a result of the reaction, the solution becomes intensely red–orange and amorphous sediment forms, which can be easily removed by centrifugation and subsequent filtration.

The red–orange starting solution is mixed with 100 mg (214.46 μmol) PPh_4I and heated at 60°C for at least two days. Large orange single crystals form on the wall of the sample flask. These are taken directly from the solution for the single crystal structure analysis. For further analyses the single crystals are washed several times with ethanol, ground in a mortar and dried in a high vacuum (10^{-6} mbar) for 6 h at 60°C . This removes the co-crystalline ethanol.

Yield: 51 mg (85%).

Elemental analysis: M [$\text{C}_{72}\text{H}_{100}\text{I}_6\text{Nb}_6\text{O}_{12}\text{P}_2$] = 2538.362 g·mol $^{-1}$; found C = 33.47% (calcd. 34.07%), H = 3.92% (3.97%).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_3]\text{MeCN}$, 500 MHz, 300 K, ppm): $\delta = 1.19\text{--}1.40$ (m, 36H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 4.49–5.22 (m, 24H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 7.62–7.78 (m, 32H, $_{\text{meta+ortho}}\text{H-Ph}$), 7.87–7.96 (m, 8H, $_{\text{para}}\text{H-Ph}$).

$^{13}\text{C}\{1\}$ NMR ($[\text{D}_3]\text{MeCN}$, 500 MHz, 300 K, ppm): $\delta = 19.82$ (s, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 77.00 (s, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 119.35 (s, $_{\text{ipso}}\text{C-Ph}$), 131.73 (m, $_{\text{meta}}\text{C-Ph}$), 136.11 (m, $_{\text{ortho}}\text{C-Ph}$), 136.80 (s, $_{\text{para}}\text{C-Ph}$).

IR (300 K, ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 439$ (m), 449 (s), 476 (s), 505 (vs), 524 (vs), 686 (s), 719 (s), 748 (m), 763 (m), 798 (m), 845 (m), 899 (s), 993 (m), 1039 (vs), 1090 (m), 1107 (m), 1185 (w), 1313 (w), 1350 (w), 1372 (m), 1437 (m), 1457 (w), 1482 (w), 1583 (w), 2855 (w), 2917 (w), 2962 (w), 3046 (w).

Synthesis of the Cluster Compound $(\text{PPN})_2[\text{Nb}_6(\text{OC}\text{H}_3\text{CH}_2)_{12}\text{I}_6]$ (3)

The synthesis of **3** is carried out analogously to **2**. The red–orange starting solution is mixed with 100 mg

(150.27 μmol) (PPN)I and heated at 60 °C for several days. Large orange single crystals form on the wall and bottom of the sample flask. These are taken directly from the solution for the single crystal structure analysis. For further analysis, the single crystals are washed several times with ethanol, ground in a mortar and dried in a high vacuum (10⁻⁶ mbar) for 6 h at 60 °C.

Yield: 42 mg (70%).

Elemental analysis: M [C₉₆H₁₂₀I₆N₂Nb₆O₁₂P₄] = 2936.746 g·mol⁻¹; found C = 39.08% (calcd. 39.26%), N = 0.95% (0.95%), H = 4.26% (4.12%).

¹H-NMR ([D3]MeCN, 500 MHz, 300 K, ppm): δ = 1.19–1.37 (m, 36H, CH₃CH₂O), 4.49–5.24 (m, 24H, CH₃CH₂O), 7.42–7.52 (m, 24H, ^{ortho}H-Ph), 7.52–7.62 (m, 24H, ^{meta}H-Ph), 7.63–7.69 (m, 12H, ^{para}H-Ph).

¹³C{¹H} NMR ([D3]MeCN, 500 MHz, 300 K, ppm): δ = 19.72 (s, CH₃CH₂O), 76.43 (s, CH₃CH₂O), 128.63 (J: 109 Hz, ^{ipso}C-Ph), 130.68–133.80 (m, ^{meta}C-Ph), 133.58–133.75 (m, ^{ortho}C-Ph), 135.00 (s, ^{para}C-Ph).

IR (300 K, ATR, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 441 (m), 451 (s), 478 (s), 499 (vs), 532 (s), 548 (m), 688 (s), 721 (s), 746 (m), 796 (m), 901 (s), 996 (m), 1039 (s), 1090 (m), 1113 (m), 1060 (w), 1181 (w), 1243 (m), 1280 (w), 1352 (w), 1437 (m), 1457 (vw), 1482 (w), 1573 (vw), 1587 (w), 2855 (w), 2873 (w), 2912 (w), 2929 (w), 2962 (w), 3053 (w).

Results and Discussion

In this paper the synthesis and characterization of the three new hexanuclear niobium alcoholates with the formulas [Nb₆I₈(HOCH₃)₆][Nb₆(OCH₃)₁₈]·2CH₃OH (**1**), (PPPh₄)₂[Nb₆(OC₂H₅)₁₂I₆]·C₂H₅OH (**2**) and (PPN)₂[Nb₆(OC₂H₅)₁₂I₆] (**3**) (PPN: bis (triphenylphosphine) iminium, Ph: phenyl) are presented.

Synthesis

The first step of the formation of the three title cluster compounds is the excision of [Nb₆I₁₁] into anhydrous alcohols (for **1** methanol, for **2** and **3** ethanol). Ball milling of the precursor has been proven to be beneficial for the reactivity of the starting material [47]. In all three cases magnesium powder is added to the filtered solutions in large molar excess. This reacts quickly with the alcohol forming alcoholate anions. Under these strong basic conditions inner μ_3 bridging iodido ligands are substituted and cluster units of the type [Nb₆(OR)₁₂] with O- μ_2 bridging ligands are formed. This means that the precursor of the [M₆X₈] cluster type is transferred into the [M₆X₁₂] type. Compound **1** crystallizes out of the reaction solution without further additives in moderate yield. It is a double cluster salt consisting of the [Nb₆(OCH₃)₁₈]²⁻ anion of the [M₆X₁₂] cluster type and

[Nb₆I₈(HOCH₃)₆]²⁺ cations of the [M₆X₈] type. The cluster anion has all ligand positions occupied by methanolato ligands. Therefore, it is a metal cluster alcoholate. It contains 14 CBE's. The cluster cation presumably forms already when the solid state precursor is dissolved in methanol. On adding salts of large organic cations to the Mg treated cluster precursor solution **2** and **3** crystallize. Both contain the same cluster anion, [Nb₆(OC₂H₅)₁₂I₆]²⁻, which contains also 14 CBE's.

Structures

The single crystal structures of the title compounds are determined by means of X-ray structure analysis. Details of the structure determinations are given in Table 1.

All three compounds consist of discrete cluster anions of the general formula [Nb₆(OR)₁₂Y₆]²⁻ (R = CH₃ or C₂H₅, Y = OCH₃ or I) and the charge-compensated cations PPh₄⁺, PPN⁺ or the cluster cation [Nb₆I₈(HOCH₃)₆]²⁺. They represent further examples of electron-poor M₆ cluster alcohlates, of which two compounds for M = Nb and four for M = Ta have been published before [20, 47]. The six outer coordination sites of the metal octahedra are occupied by methanolato ligands in **1** and iodido ligands in **2** and **3**. With the exception of **3**, the title compounds further contain co-crystalline solvent molecules. Compounds **1** and **2** crystallize in the triclinic crystal system with space group *P* $\overline{1}$ and compound **3** in the monoclinic crystal system, space group *P*2₁/c. All three title compounds contain octahedral Nb₆ cluster anions, which have all inner coordination sites O-bonded to alcoholato ligands. The structure of the cluster cation/anion pair and the co-crystallized solvent molecule in **1** is shown in Fig. 1.

As mentioned above, compound **1** is unique, because it is the first example of a [M₆X₁₂] type cluster anion, which is charge compensated through a cluster unit of the face-bridged [M₆X₈] type. It has the formula [Nb₆I₈(HOCH₃)₆]²⁺ with the inner ligand sphere occupied by iodido and the outer by methanolato ligands. In the cluster anion all ligands of the starting material [Nb₆I₁₁] are substituted by methanolato ligands (with the change of the face-bridged to the edge-bridged cluster type), whereas the cluster cation has kept the inner ligand of the starting material. This indicated that in solution different cluster species exist, which are linked through chemical equilibria. Selected interatomic distances within **1** are listed in Table 2.

The average Nb–Nb and Nb–O distances in the cluster anion of **1** compare well to those found in [K(HOCH₃)₄]₂[Nb₆(OCH₃)₁₈] (Nb–Nb: 2.873 Å, Nb–Oⁱ: 2.081 Å, Nb–O^o: 2.148 Å) [20]. These distances are strongly correlated with the oxidation state of the Nb atoms and thereby the number of cluster based electrons, CBE's. The number of CBE's on the two cluster species in **1** depends

Table 1 Selected crystallographic data of $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{HOCH}_3)_6][\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{18}] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**1**) ($\text{PPh}_4)_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}\text{I}_6] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (**2**), and $(\text{PPN})_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}\text{I}_6]$ (**3**)

	1	2	3
Empirical formula	$\text{C}_{26}\text{H}_{86}\text{I}_8\text{Nb}_{12}\text{O}_{26}$	$\text{C}_{74}\text{H}_{106}\text{I}_6\text{Nb}_6\text{O}_{13}\text{P}_2$	$\text{C}_{96}\text{H}_{120}\text{I}_6\text{N}_2\text{Nb}_6\text{O}_{12}\text{P}_4$
$M_w / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	2945.06	2584.38	2936.67
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
$a / \text{\AA}$	11.1298(8)	14.521(1)	14.1736(7)
$b / \text{\AA}$	13.0859(9)	14.545(1)	16.9896(9)
$c / \text{\AA}$	13.350(1)	23.663(2)	22.648(1)
$\alpha / {}^\circ$	85.149(2)	95.822(2)	90.0
$\beta / {}^\circ$	66.186(2)	102.242(2)	101.916(1)
$\gamma / {}^\circ$	76.740(2)	115.194(2)	90.0
$V / \text{\AA}^3$	1731.3(2)	4314.4(5)	5336.2(5)
Z	1	2	2
T / K	123(2)	123(2)	123(2)
μ / mm^{-1} (MoK α)	5.464	2.972	2.443
$2\theta(\text{max.}) / {}^\circ$	65.152	62.096	70.13
No. indep. Refl., R_{int}	12,577, 2.29	27,556, 7.31	23,534, 5.82
No. of parameters	345	974	603
GOOD on R^2	1.086	1.181	1.093
$R1$ [$I > 2\sigma(I)$] ^a	0.0274	0.0584	0.0460
$wR2$ [$I > 2\sigma(I)$] ^b	0.0676	0.1252	0.0988
$R1$ (all data) ^a	0.0331	0.0752	0.0826
$wR2$ (all data) ^b	0.0717	0.1327	0.1206
A, B^b	0.0330, 6.4189	0.0094, 63.5974	0.0380, 20.0032

$$(a) R1 = \frac{\sum |F_0 - F_c|}{\sum F_0}; wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2}}; (b) w = \frac{1}{\sigma^2(F_0^2) + (AP)^2 + BP}; P = \frac{F_0^2 + 2F_c^2}{3}$$

Fig. 1 Structure of the cluster anion and the cluster cation, which are interconnected through hydrogen bonds via a co-crystallized methanol molecule in crystals of **1**. Thermal displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. The Nb_6 octahedra are shown in a polyhedral representation and the hydrogen bonds as red dashed lines (Color figure online)

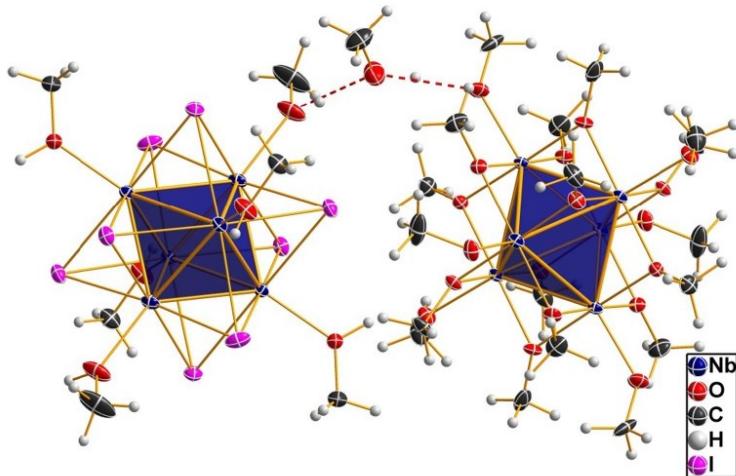
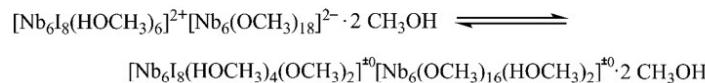


Table 2 Selected atom distances of the cluster compounds $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{HOCH}_3)_6]$ $[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{18}] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**1**)

	$[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{HOCH}_3)_6]^{2+}$		$[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{18}]^{2-}$	
	Range/Å	Average/Å	Range/Å	Average/Å
Nb–Nb	2.7972(4)–2.9621(4)	2.851	2.8594(4)–2.8889(4)	2.871
Nb–O ⁱ (μ_2)	–	–	2.057(2)–2.082(2)	2.067
Nb–O ^a (terminal)	2.194(2)–2.249(3)	2.213	2.118(2)–2.201(2)	2.172
Nb–I ⁱ (μ_3)	2.8725(3)–2.9375(4)	2.907	–	–

Scheme 1 Proton shift equilibrium of the hydrogen bonded cluster units in **1**



strongly on the question of where hydrogen atom are located. The doubtless experimental assignment of H atoms to the OCH_3 groups (neutral methanol or anionic methanolate) is difficult. As mentioned in the Experimental Sect. **1** is highly reactive towards air oxygen and water and also insoluble in most solvents. Furthermore, ^1H and ^{13}C NMR as well as IR measurements would not answer this question. Neutron diffraction would be the method of choice, but has not been applied because of the difficulties to access this method. From the structural data at hand and the comparison with the (so far very few, see above) known Nb_6 alcoholates it is reasonable to assign the charge of -2 to the edge-bridged cluster unit, which carries in this case 14 CBE's. Thereby, the face bridged unit needs to compensate the charge what means $+2$, which requires 20 CBE's. In this case the cluster anion carries only anionic methanolate and the cation only neutral methanol ligands on the exo sites. Looking more closely at the structure of this compound, see Fig. **1**, the two cluster ions are interconnected by the two co-crystalline methanol molecules through short and thereby strong hydrogen bonds. The donor–acceptor distances range from 2.471(3) to 2.581(4) Å with angles between 154° and 166°. Two of these are shown in Fig. **1** as red dashed lines. This can be interpreted as proton shift equilibrium according to Scheme **1**.

Thereby the charges vary but the number of CBE's is not changed on both units. We assume that in **1** charged units with strong ionic interactions are the dominant species, because of the low solubility. A formal oxidation, a removal of H^+ without changing the charge is unreasonable, because face bridged Nb_6 cluster units with less than 20 CBE's have never been observed.

The packing of cluster units in crystals of **1** is shown in Fig. **2**.

This picture shows, that cluster cations and anions are packed in layers stacked along both the crystallographic *b* and *c* direction.

Compound **1** is to the best of our knowledge the first cluster pair compound, which contains ions of both the

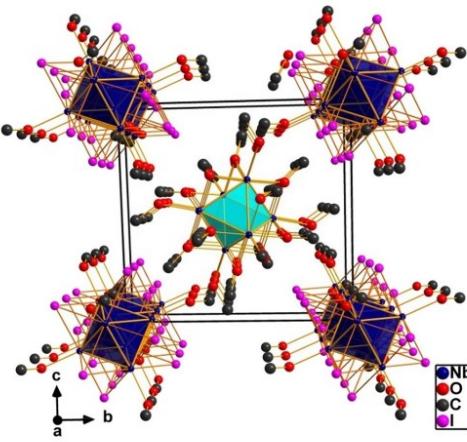


Fig. 2 View of the packing of the discrete cluster units of **1** within and around the unit cell. The Nb_6 octahedra are shown as polyhedra with those of the $[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_{18}]^{2-}$ anions in dark blue colors and those of the $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{HOCH}_3)_6]^{2+}$ cations in light blue (co-crystallized methanol molecules and H atoms are omitted for better visibility) (Color figure online)

face-bridged $[\text{M}_6\text{X}_8]$ as well as the edge-bridged $[\text{M}_6\text{X}_{12}]$ cluster type.

The structures of the cluster anion and the respective organic cation pairs of **2** and **3** are shown in the Figs. **3** and **4**.

Both compounds contain the same cluster anion, $[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}\text{I}_6]^{2-}$, which has the inner octahedral sites coordinated by ethanolate and the terminal sites by iodido ligands. With two organic cations per cluster unit, PPh_3^+ in **2** and PPN^+ in **3** the cluster charge is clearly defined as -2 . Thereby, the CBE count is 14 for both compounds. This is nicely in line with the average Nb–Nb bond distances, which are 2.8555 Å in **2** and 2.8574 Å in **3**, see Table **3**. These distances agree well with those found in the cluster unit

Fig. 3 View of the structure of the cluster anion and cation pair and the co-crystallized ethanol molecule in crystals of **2**. Thermal displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. The Nb₆ octahedron is shown in a polyhedral representation. Of the disordered I atoms and ethanolate ligand only those with the larger occupational factors are shown

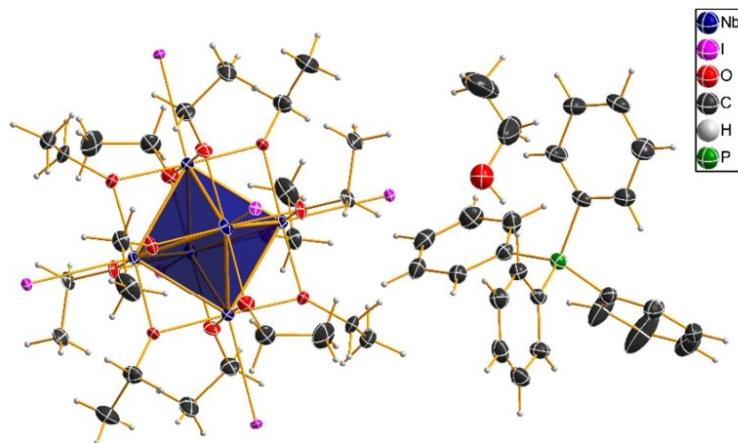


Fig. 4 Structure of cluster anion and the cation pair in crystals of **3**. Thermal displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. The Nb₆ octahedron is shown in a polyhedral representation

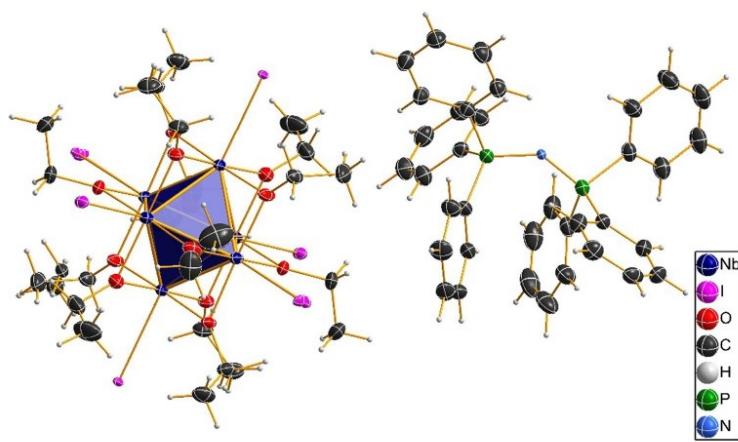


Table 3 Selected atom distances of the cluster compounds $(\text{PPh}_4)_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}\text{I}_6]\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (**2**) and $(\text{PPN})_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}\text{I}_6]$ (**3**)

	2		3	
	Range/Å	Average/Å	Range/Å	Average/Å
Nb–Nb	2.8501(7)-2.8622(7)	2.8555	2.8459(4)-2.8642(4)	2.8574
Nb–O ¹ (μ_2)	2.050(4)-2.071(5)	2.060	2.055(3)-2.071(3)	2.064
Nb–I ^a (terminal)	2.9418(7)-3.0149(7)	2.9762	2.9299(5)-2.9961(4)	2.9684

of $[\text{Na}([18]\text{crown-6})(\text{HOC}_2\text{H}_5)_2]_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}(\text{NCS})_6]$ (2.855 Å), which also contains 14 CBE's [20]. Further selected atom distances within **2** and **3** are collected in Table 3. They all are found within the expected ranges.

Very similar compounds to **2** and **3** exist in the Ta analogues, $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Ta}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}\text{I}_6]$ and

$(\text{PPN})_2[\text{Ta}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}\text{I}_6]$ [47]. The last one is in fact isostructural to **3**, whereas compound **2** differs from the Ta analogue by the existence of a co-crystallized ethanol molecule and thereby by a different lattice.

Whereas **1** contains acidic protons, which form hydrogen bonds (see structural discussion above), these are missing

in **2** and **3**. Therefore, in these cluster compounds no short hydrogen bonds are present. Also, π - π interactions are not found between aromatic rings of the counter cations.

Whereas for the group VB metals Nb and Ta octahedral M_6 clusters are so far only known with alcoholato ligands occupying terminal or μ_2 edge-bridging sites, for $M=$ Mo examples are known with methanolato ligands on the μ_3 face-bridging sites, e.g. in the $[\text{Mo}_6(\text{OCH}_3)_8(\text{OCH}_3)_6]^{2-}$ anion [46]. The question arises, if such a coordination is also possible for $M=\text{Nb}$ or Ta . Geometrical calculations show that in a hypothetical $[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_8]$ unit assuming Nb–Nb and Nb–O distances as in the title compounds, the Nb–O–Nb angle is more close to ideal tetrahedral values than the Mo–O–Mo angle in the cluster unit mentioned above. Therefore, we propose that such compounds could be stable even though they have not been synthesized so far.

Conclusions

In summary, three new cluster compounds with hexanuclear, octahedral Nb_6 anions, which are edge-bridged by alcoholato ligands were synthesized and structurally characterized. So far only two examples with such Nb_6 alcoholato units have been known. The charge of the cluster anions in two of these compounds is balanced by sterically demanding organic cations. The third new cluster compound exhibits a double cluster salt, which has the charge of the cluster anion compensated by that of a cluster cation. This comprises a Nb_6 cluster unit face-bridged by iodo ligands with terminal bonded methanol ligands ($[\text{Nb}_6\text{X}_8]$ cluster type). Such an alcohol-alcoholato double cluster complex has not been previously described.

Acknowledgements The authors thank Dr. A. Villinger (Universität Rostock) for taking care of the X-ray facilities. Financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft through the SPP 1708 is gratefully acknowledged (KO 1616/8-1 and2).

Funding Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL. Funding was provided by Deutsche Forschungsgemeinschaft (KO1616/8-1/2).

Declarations

Conflict of interest There are no conflicts of interest to declare.

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not

permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

References

1. F. A. Cotton and T. E. Haas (1964). *Inorg. Chem.* **3**, 10.
2. F. A. Cotton (1966). *Q. Rev. Chem. Soc.* **20**, 389.
3. T. Hughbanks (1989). *Prog. Solid State Chem.* **19**, 329.
4. C. Perrin (1997). *J. Alloys Compd.* **262–263**, 10.
5. N. Prokopuk and D. F. Shriver (1998). *Adv. Inorg. Chem.* **46**, 1.
6. A. Simon (1981). *Angew. Chem.* **20**, 1.
7. A. Simon (1988). *Angew. Chem.* **100**, 163.
8. H. S. Harned, C. Pauling, and R. B. Corey (1960). *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4815.
9. H. Schäfer and H. G. von Schnerring (1964). *Angew. Chem.* **76**, 833.
10. P. A. Vaughan, J. H. Sturdivant, and L. Pauling (1950). *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5477.
11. R. A. Mackay and R. F. Schneider (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 549.
12. C. Perrin and M. Sergent (1991). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **28**, 933.
13. D. H. Weiß and M. Köckerling (2018). *Chem. Eur. J.* **24**, 18613.
14. C. E. Runyan and T. Hughbanks (1994). *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 7909.
15. A. Flemming and M. Köckerling (2008). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **634**, 2309.
16. P. Planinić, V. Rastija, S. Širac, M. Vojnović, L. Frkanec, N. Brničević, and R. E. McCarley (2002). *J. Cluster Sci.* **13**, 215.
17. E. Sperlich, J. König, D. H. Weiß, F. Schröder, and M. Köckerling (2019). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **645**, 233.
18. A. Flemming, J. König, and M. Köckerling (2013). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **639**, 2527.
19. F. Stollmaier and A. Simon (1985). *Inorg. Chem.* **24**, 168.
20. A. Flemming and M. Köckerling (2009). *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 2605.
21. L. F. Piedra-Garza and M. Köckerling (2006). *Inorg. Chem.* **45**, 8829.
22. N. Brničević, B. Kojic, and D. Plavsic (1981). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **472**, 200.
23. F. Schröder, M. Köckerling (2021). *IUCrData* **6**, x210304.
24. M. V. Shamshurin, M. A. Mikhaylov, T. Sukhikh, E. Benassi, A. R. Tarkova, A. A. Prokhorikhin, E. I. Kretov, M. A. Shestopalov, P. A. Abramov, and M. N. Sokolov (2019). *Inorg. Chem.* **58**, 9028.
25. B. Spreckelmeyer (1968). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **355**, 147.
26. M. Vojnović, N. Brničević, I. Bašić, P. Planinić, and G. Giester (2007). *Crystallogr. Rep.* **52**, 239.
27. R. W. Berg (1992). *Coord. Chem. Rev.* **113**, 1.
28. P. Braunstein, L. A. Oro, and P. R. Raithby, *Metal Clusters in Chemistry* (Wiley-VCH, Weinheim/Germany, 1999).
29. J. D. Corbett, in E. Parthé (ed.), *Modern Perspectives in Inorganic Crystal Chemistry* (Kluwer Academic Publ., Norwell, MA/USA, 1992).
30. J. D. Corbett (1996). *Dalton Trans.*, 575.
31. J. D. Corbett (2000). *Inorg. Chem.* **39**, 5178.
32. S. Dehnen, in D.M.P. Mingos (ed.), *Clusters—Contemporary Insight in Structure and Bonding*. Struct. Bonding (Springer, Berlin, 2017) vol. 174.
33. T. G. Gray (2003). *Coord. Chem. Rev.* **243**, 213.
34. J.-F. Halet, *Ligated Transition Metal Clusters in Solid-state Chemistry*. Struct. Bonding (Springer, Berlin, 2019) vol. 180.

35. S. Kauzlarich, G. Meyer, and L. Chen (2011). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3819.
36. R.B. King, in S.J. Lippard (ed.), *Progress in Inorganic Chemistry* (1972).
37. P. Lemoine, J.-F. Halet, and S. Cordier, in J.-F. Halet (ed.), *Ligated Transition Metal Clusters in Solid-state Chemistry: The legacy of Marcel Sergent*, (Springer, Cham, 2019).
38. Z. Lin and I. D. Williams (1996). *Polyhedron* **15**, 3277.
39. E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Brucker, and W. R. Pretzer (1979). *Chem. Rev.* **79**, 91.
40. H. Schäfer and H.-G. von Schnerring (1964). *Angew. Chem. Int. Ed.* **76**, 833.
41. G. Schmid, *Clusters and Colloids: From Theory to Application* (VCH, Weinheim, 1994).
42. A. Simon, in G. Schmid (ed.), *Clusters and Colloids* (Verlag Chemie, Weinheim, 1994).
43. A. Simon (1995). *Pure Appl. Chem.* **67**, 311.
44. A. Simon (2010). *Phil. Trans. A* **368**, 1285.
45. M. H. Chisholm, J. A. Heppert, and J. C. Huffman (1984). *Polyhedron* **3**, 475.
46. P. Nannelli and B. Block (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 2423.
47. F. Schröder and M. Köckerling (2021). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **647**, 1625.
48. I. Bašić, N. Brničević, U. Beck, A. Simon, and R. E. McCarley (1998). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **624**, 725.
49. N. Brničević, S. Sirac, I. Bašić, Z. Zhang, R. E. McCarley, and A. G. Ilia (1999). *Inorg. Chem.* **38**, 4159.
50. E. Sperlich and M. Köckerling (2020). *Z. Naturforsch. B* **75**, 173.
51. Bruker, *APEX3, SADABS and SAINT* (Bruker AXS Inc., Madison, 2017).
52. G. M. Sheldrick (1990). *Acta Crystallogr. A* **46**, 467.
53. G. M. Sheldrick (2008). *Acta Crystallogr. A* **64**, 112.
54. G. M. Sheldrick (2015). *Acta Crystallogr. C* **71**, 3.
55. G. M. Sheldrick (2015). *Acta Crystallogr. A* **71**, 3.
56. C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, and B. Dittrich (2011). *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1281.
57. K. Brandenburg, H. Putz, and DIAMOND, *Crystal Impact GbR* (Bonn, Germany, 2019).
58. A. Simon, H.-G. von Schnerring, and H. Schäfer (1967). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **355**, 295.

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

6.3.3 Publikation 5: Hexanuclear Niobium Cluster Alcoholates - First Representatives with Isopropanolato Ligands

F. Schröder, M. Köckerling

Z. Anorg. Allg. Chem. **2022**, e202200241.

DOI: 10.1002/zaac.202200241

DOI: 10.1002/zaac.202200241

Hexanuclear Niobium Cluster Alcoholates – First Representatives with Isopropanolato Ligands

Florian Schröder^[a] and Martin Köckerling^{*[a, b]}

Four new compounds were synthesized which belong to the so far very small group of hexanuclear niobium cluster alcoholates. These are $[\text{Mg}(\text{HOCH}_3)_6]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_6]_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ (1), $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_6]_2\text{Cl}_6$ (2), $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_3\text{H}_7)_6]_2\text{Cl}_6$ (3) and $(\text{NC}_5\text{H}_5)_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_3\text{H}_7)_6]_2\text{Cl}_6$ (4). The last two compounds represent the first examples with isopropanolato ligands on the inner coordination sites of the octahedral metal atom cores. The X-ray structures of 1–3 have been determined. All cluster units with alcoholato ligands on the inner sites carry 14 cluster-based electrons (CBEs), as do all other so far known cluster alcohol-

ates. The cluster unit in Compound 1, which carries chloride ligands on the inner coordination sites, is a 15 CBE unit. The cluster anion in 3 has four inner ligand sites occupied by isopropanolato anions, which are arranged trans to each other and define a common plane. Because of the smaller size of the alcoholato O donor atom compared to halogenido ligands matrix effects are not much or not at all present in the cluster anions of 2 and 3 (and 4) and thereby the Nb–Nb distances are much smaller than found in cluster units with halogenido ligands.

Introduction

Polynuclear coordination compounds of the early transition metals, which exhibit metal–metal bonds, so-called cluster compounds, are known for decades.^[1–12] Often, they contain metal atom octahedra which are surrounded by shells of *inner* (X^a) and *outer* (X^b) ligands, in most cases halide or oxide ions. The X^a ligands are bridging metal atoms, whereas the X^b ligands are exo bonded. Depending on the kind of bridging of the inner ligands, two main structure types can be distinguished. The $[M_6X_8]$ type (M = metal atom) with face-bridging (μ_3) and the $[M_6X_{12}]$ type with edge-bridging (μ_2) ligands. In both types six further monodentate ligands X^a exist at the corners of the M_6 octahedron, expressed by the formulas $[M_6X_8X^a_6]$ and $[M_6X_{12}X^a_6]$. Such cluster units can be present as discrete or as linked units in solid state structures.^[13–19] In addition to the structural motifs the cluster units can exist with different stable redox states. These contain 16, 15, or 14 electrons in the cluster core, metal centered highest occupied orbitals, called cluster-based electrons, CBE's.^[20–22] Solution chemical methods allow for the substitution of ligands and the preparation of new cluster compounds. As

expected, the one-bonded X^a ligands are more easily substituted using milder conditions than the *inner* ones.

Alcohols are of particular interest as ligands in cluster chemistry, since they can be used both as neutral $[M_6X_{12}(\text{HOR})_6]$ (R = organic residue) as well as in deprotonated form as anionic alkoxides $[M_6X_{12}(\text{OR})_6]$. For the first time in 1968 compounds were described in which alcoholato ligands are coordinated on both the *inner* and the *outer* ligand sites of M_6 cluster units in $\text{Na}_2[\text{Mo}_6(\text{OR})_8] \cdot 10\text{CH}_3\text{OH}$ ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$).^[23–24] The preparation and structures of the first group VB metal clusters with alcoholato ligands on the *inner* sites, $[\text{K}(\text{HOCH}_3)_2]_2[\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_6]$ and $[\text{Na}[[18]\text{crown-6}](\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_6(\text{NCS})_6]$ was published in 2009.^[25] In 2021 similar Ta_6 alcoholates, $[\text{Mg}(\text{HOCH}_3)_6][\text{Ta}_6(\text{OCH}_3)_6] \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{A}_2[\text{Ta}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_6]$, and $\text{A}[\text{Ta}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_6]$, A = bis(triphenylphosphine) iminium or tetraphenylphosphonium were isolated and characterized.^[26] The last one represents a rare example of a M_6 cluster unit with 13 CBE's. Further examples of Nb_6 alcoholates are $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{HOCH}_3)_6][\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ and $\text{A}_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_6\text{I}_6]$ ($\text{A} = \text{Ph}_4\text{P}, \text{PPN}$).^[27]

In this publication four new compounds are described, which carry alcoholato ligands around their Nb_6 metal atom core: They have the formulas $[\text{Mg}(\text{HOCH}_3)_6]_3[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_6]_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ (1), $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_6]_2\text{Cl}_6$ (2), $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_3\text{H}_7)_6]_2\text{Cl}_6$ (3) and $(\text{NC}_5\text{H}_5)_2[\text{Nb}_6(\text{OC}_3\text{H}_7)_6]_2\text{Cl}_6$ (4).

Results and discussion

Synthesis

The title compounds, which are mixed niobium halide-alkoxides, are accessible by ligand exchange reactions starting from $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]_6$.^[39] The substitution of halide (Cl and I) by alcoholato anions requires strong Brønsted basic conditions, which are achieved by $\text{Mg}(\text{OR})_2$ ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) for 1 and 2 or

[a] F. Schröder, Prof. Dr. M. Köckerling

Universität Rostock

Institut für Chemie

Anorganische Festkörperchemie, Albert-Einstein-Str. 3a, 18059 Rostock, Germany

E-mail: Martin.Koerckerling@uni-rostock.de

[b] Prof. Dr. M. Köckerling

Universität Rostock, Department Life, Light and Matter, 18051 Rostock, Germany

© 2022 The Authors. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

$\text{Li}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ solutions for **3** and **4**.^[26–27] Under these conditions Nb_6 cluster units are easily oxidized and decompose such that strict anaerobic conditions are required. Nevertheless, the yields do not exceed $\sim 59\%$. During the synthesis of **2**, **3**, and **4** the cluster oxidation state did not change. The cluster cores contain 14 CBE's as the starting material. Only the cluster core of **1** is reduced by one electron and 15 CBE's exist. Because no reducing agent had been added on purpose, we assume species from cluster decomposition processes to act as reductants. As mentioned above, all four title compounds are mixed halide-alkoxide cluster compounds. Whereas the cluster unit in **1** carries the alcoholato ligands on the Nb_6 exo sites, all *inner* sites of **2** and **4** are occupied by alcoholato and in **3** four of the twelve inner sites carry alcoholato, i.e. isopropanolato ligands, see structure descriptions below. An interesting question is under which conditions the substitution of the *inner* versus the *outer* sites happen. Taking also published data of other cluster compounds into account, it appears that the substitution of *inner* halides by alcoholates requires elevated temperatures (besides, of course, the presence of strong basic alcoholates). At temperatures below $\sim 60^\circ\text{C}$ the substitution of the *outer* ligands preferably happens. This holds for the cluster unit in **1** as well as for example for the structurally characterized Nb_6 cluster ions $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_6]^{4-}$, $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{F})_6]^{4-}$, or the neutral cluster unit $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{OCH}_3)_2]$.^[28–30] However, using reaction temperatures between 60°C and 120°C the preparation of Nb_6 or Ta_6 cluster compounds carrying alcoholato ligands on the *inner* sites is achieved, see compounds **2**, **3**, and **4**, or e.g. $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_2 \cdot [\text{Nb}_6(\text{OCH}_3)_6]]^{25}$. In this context, the cluster unit in **3**, $[\text{Nb}_6(\text{OC}_3\text{H}_7)_4\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-}$, can be considered as an intermediate in

the phase $[\text{Nb}_6(\text{OC}_3\text{H}_7)_x\text{Cl}_{(12-x)}\text{Cl}_6]^{2-}$, where the compound for $x=12$ is represented in **4**. All of the title compounds are accessible via the starting cluster $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]$. After the preparative reactions the iodide ligands are not any more present in any of the new cluster compounds.

Structures

The structures of the compounds **1–3** have been determined by single crystals X-ray diffraction. Details of the measurements are given in Table 1. As detailed in the Experimental Section single crystals of **4** were also subjected to X-ray diffraction experiments, but the structure refinements did not converge well enough such that structural details can be reliably discussed. All four cluster compounds consist of discrete cluster anions associated with a charge compensating cation. This is a methanol coordinated Mg^{2+} cation in **1**, tetraphenylphosphonium cations in **2** and **3**, and a pyridinium cation in **4**. In crystals of **1** additional co-crystalline solvent molecules are present. Compound **1** crystallizes in the cubic space group $\bar{I}43d$ and **2**, **3** in the triclinic space group $P\bar{1}$. Ortep-style pictures of the structures are shown in Figures 1–3. Selected atom distances are listed in Table 2.

The cluster anion of **1** consists of the well-known $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]$ core with the six exo sites of the metal atom octahedron being bonded to methanolato ligands, see Figure 1. The same ligand arrangement is found in the above mentioned cluster compound $[(\text{crypt})\text{Na}]_2[\text{Na}_2(\text{CH}_3\text{OH})_8][\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_6] \cdot 7\text{CH}_3\text{OH}$.^[28] Similar tantalum analogues are $[\text{Na}_2(\text{CH}_3\text{OH})_9][\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_6] \cdot 3\text{MeOH}$ and $[(\text{crypt})\text{Na}]_2[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_6] \cdot 7\text{MeOH}$.^[31–32] The cluster anion in **1**,

Table 1. Crystal data, data collection and structure refinement parameters for **1–3**.

	1	2	3
Empirical formula	$\text{C}_{36}\text{H}_{130}\text{Cl}_{24}\text{Mg}_3\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}$	$\text{C}_{72}\text{H}_{160}\text{Cl}_6\text{Nb}_6\text{O}_{12}\text{P}_2$	$\text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{Cl}_{14}\text{Nb}_6\text{O}_4\text{P}_2$
$\text{Fw/g} \cdot \text{mol}^{-1}$	3178.04	1989.61	1968.84
Crystal System	cubic	triclinic	triclinic
Space group	$\bar{I}43d$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	28.042(6)	12.7644(7)	11.934(1)
$b/\text{\AA}$		13.4776(7)	12.539(1)
$c/\text{\AA}$		13.5169(7)	13.697(1)
$\alpha/^\circ$		71.716(2)	72.108(3)
$\beta/^\circ$		69.816(2)	72.059(3)
$\gamma/^\circ$		69.744(2)	69.882(3)
$V/\text{\AA}^3$	22051(14)	1997.1(2)	1783.9(3)
Z	8	1	1
T/K	123(2)	173(2)	123(2)
μ/mm^{-1} (MoK α)	1.834	1.115	1.525
$2\theta(\text{max.})/^\circ$	69.006	65.040	54.278
No. indep. Refl., R_{int}	7820, 3.09	14424, 3.18	7875, 12.53
No. of parameters	189	453	399
GOOF on F^2	1.138	1.193	1.029
$R1$ [$\ F_0\ > 2\sigma(F)\ / \%$ ^a	1.86	4.66	5.59
$wR2$ [$\ F_0\ > 2\sigma(F)\ / \%$ ^b	3.88	11.62	12.19
$R1$ (all data) ^a	2.12	5.69	11.77
$wR2$ (all data) ^b	3.97	12.22	15.14
A, B^b	0.0130, 26.5989	0.0193, 10.9487	0.0569, 11.1549
^{a)} $R1 = \frac{\sum F_0 - F_c }{\sum F_0 }$; ^{b)} $wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_c^2)}}$; $w = \frac{1}{\sigma^2(F_c^2) + (AP)^2 + BP}$; $P = \frac{F_0^2 + 2F_c^2}{3}$			

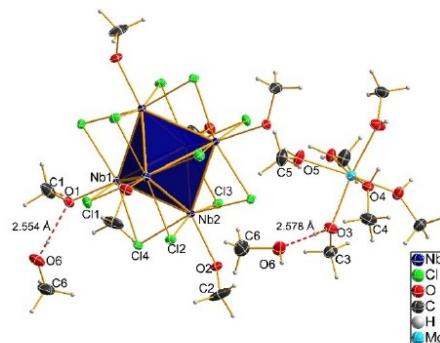


Figure 1. Structure of the cluster anion/cation pair in crystals of 1. Displacement ellipsoids are shown at the 50 % probability level. The Nb₆ octahedron is shown in a polyhedral representation and hydrogen bonds as dashed red lines.

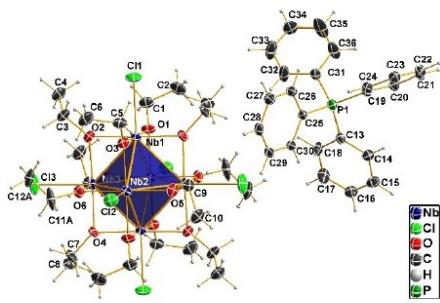


Figure 2. Structure of the cluster anion/cation pair in crystals of 2. Displacement ellipsoids are shown at the 50 % probability level. The Nb₆ octahedron is shown in a polyhedral representation.

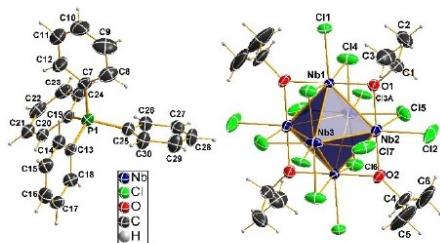


Figure 3. Structure of the cluster anion/cation pair in crystals of 3. Displacement ellipsoids are shown at the 50 % probability level. The Nb₆ octahedron is shown in a polyhedral representation.

[Mg(HOCH₃)₆]₃[Nb₆Cl₁₂(OCH₃)₆]₂·6CH₃OH, and in [(crypt)Na]₂[Na₂(CH₃OH)₈][Nb₆Cl₁₂(OCH₃)₆]₂·7MeOH differ in their cation/anion ratio and thereby in the number of CBE's, which is 15 in 1 and 16 in the other compound. It has been established for the chlorides with [Nb₆Cl₁₂Cl⁶]¹²⁻ units, that a removal of electrons from the highest occupied a_{2u} orbital, which is metal-metal bonding and to a small extend metal-X⁺ antibonding, results in an increase of the M-M distances from ~2.92 Å (16 CBE's) to ~2.98 Å (15 CBE's) and ~3.02 Å (14 CBE's). Accordingly, the M-X⁺ distances decrease.^[20,33-34]

The values found for 1 support the assignement of a 15 CBE cluster core, a conclusion already drawn from the anion/cation ratio. The average of 2.9865 Å of the Nb-Nb distances and the value of 2.4588 Å fall very well into the range of paramagnetic 15 CBE cluster compounds. The structure of the [Mg(HOCH₃)₆]¹²⁺ cation resembles closely that found e.g. in [Mg(HOCH₃)₆]¹²⁺[Ta₆(OCH₃)₁₈]¹²⁻·6CH₃OH.^[26] It has an average Mg-O distance of 2.067 Å compared to 2.075 Å in 1. Nevertheless, the Ta analogue is not isostructural to 1.^[26] As shown in Figure 1 the co-crystallized methanol molecules are connected to the cluster anion as well as to the cation through hydrogen bonds. Donor-acceptor distances are as short as 2.554(3) Å (O6-H6..O1) indicating strong hydrogen bonds. The structures of the cluster anions of 2 and 3 (and also of 4) differ significantly from that of 1, because here the inner ligand sites are occupied by alcoholato ligands (in 3 partially) and the outer sites by chlorido ligands, see Figures 2 and 3. The cluster unit of 2 has ethanolato and that of 3 (and 4) isopropanolato ligands bridging the octahedral edges. Thereby, 3 (and 4) are the first representatives of reduced niobium alcoholates with isopropanolato ligands. All compounds but 1 contain 14 CBE cluster cores, as do all the other so far known Nb₆ cluster compounds with O-donor functions on inner coordination sites.^[25-27,35] The stability of the higher oxidation state of the cluster core likely is related to the higher Pearson hardness of the O donor ligand compared to Cl, Br, or I.^[36] The cluster anion in 2 has all inner sites occupied by ethanolato ligands, as described by the formula [Nb₆(OC₂H₅)₁₂Cl⁶]¹²⁻. Comparable anions are [Nb₆(OC₂H₅)₁₂Cl⁶]¹²⁻ and the Ta analogue [Ta₆(OC₂H₅)₁₂Cl⁶]¹²⁻.^[26-27] The average M-M atom distances in these three compounds are 2.861 Å (2), 2.856 Å ([Nb₆(OC₂H₅)₁₂Cl⁶]¹²⁻), and 2.834 Å ([Ta₆(OC₂H₅)₁₂Cl⁶]¹²⁻). These values are significantly shorter than those of cluster compounds with the same number of CBE's but with Cl, Br, or I ligands on the inner sites. Because of the smaller size of the O donor atom compared to Cl, Br, or I it is assumed that the often discussed "matrix effect" has a minimal or no influence on the metal atom core of the Nb₆ or Ta₆ cluster compounds.^[20,34,37] The fact that Ta analogue has even shorter M-M bonds results from the stronger metal-metal bonding capabilities of Ta compared to Nb.^[38] The twelve inner coordination sites of the cluster anion in 3 are not all occupied by alcoholato ligands as in 2 (and 4), but only four sites. The other eight inner sites carry chlorido ligands as expressed by the formula [Nb₆(OC₃H₇)₄Cl₈Cl⁶]¹²⁻. As shown in Figure 3 the isopropanolato ligands are arranged trans to each other, such that the O atoms and Nb1, Nb2 are located within one common plane. With the much larger number of Cl ligands the average Nb-Nb distance is larger than in 2, but still significantly shorter

Table 2. Selected atom distances of the cluster anions in **1–3**.^[a]

	1 range/Å	average/Å	2 range/Å	average/Å	3 range/Å	average/Å
Nb–Nb	2.9760(7)–2.9958(7)	2.9865	2.8547(4)–2.8679(4)	2.8610	eq.: 2.9036(9)–2.9090(9) ax.: 2.974(1)–2.980(1)	2.9440
Nb–O ^j (μ_2)	–	–	2.058(3)–2.078(3)	2.067	2.055(5)–2.076(5)	2.066
Nb–Cl ^l (μ_2)	2.4497(8)–2.4684(8)	2.4588	–	–	2.415(2)–2.447(2)	2.428
Nb–O ^a (μ_1)	2.077(2)–2.164(2)	2.121	–	–	–	–
Nb–Cl ^a (μ_1)	–	–	2.573(1)–2.574(1)	2.574	eq.: 2.520(2)–2.521(2) ax.: 2.605(5)–2.643(6)	2.572

[a] ax.: axially bonded, eq.: equatorially bonded

Table 3. Comparison of Nb₆ ethanolato cluster units with different ligands on the exo sites (X^a).

	[Nb ₆ (OC ₂ H ₅) ₁₂ Cl ₆] ²⁻	[Nb ₆ (OC ₂ H ₅) ₁₂ I ₆] ²⁻ ^[27]	[Nb ₆ (OC ₂ H ₅) ₁₂ (NCS) ₆] ²⁻ ^[25]
Nb–Nb/Å	2.861	2.856	2.855
Nb–O/Å	2.067	2.060	2.068
Nb–X ^a /Å	2.574	2.960	2.227

than those found in [Nb₆Cl₁₈]²⁻ units. Table 3 compares atom distances within the three so far known Nb₆ cluster ethanolates with different ligands (Cl, I and NCS) on the octahedral exo sites. The values show that the influence of the outer ligands on the M–M distances are only marginal and also the M–O distances are not affected. Contrary to **1**, in **2** and **3** no significant hydrogen bonds are found. The packing of the ions in all three compounds follows as usual some sort of dense packing.

Conclusions

Within the scope of these investigations on hexanuclear Nb₆ cluster complexes with alcoholato ligands, four new compounds were isolated. The starting compound (Ph₄P)₂[Nb₆Cl₁₂]₆ was treated in strongly basic reaction media with alcoholates. The title cluster compounds expand the group of the so far very few Nb₆ cluster compounds with alcoholato ligands. Compounds **1** ([Mg(HOCH₂)₃]₃[Nb₆Cl₁₂(OCH₃)₆]₂·6CH₃OH) and **3** ((Ph₄P)₂·[Nb₆(OC₃H₇)₄Cl₈Cl^a₆]) each represent a special feature, since only the outer ligand sphere or only four of the twelve inner ligand positions are selectively occupied with alcoholato ligands. The compounds **3** and **4** are the first examples of octahedral Nb₆ cluster compounds with isopropanolato ligands on the inner coordination sites. Nb–Nb distances in all cluster compounds are significantly shorter than those in comparable Nb₆ cluster halides.

Experimental section

All handling and processing steps are carried out under strict anaerobic (Schlenk) conditions in baked-out apparatuses or in a glove box. The alcohols (methanol and isopropanol: bulk goods, ethanol: HPLC grade) are dried over molecular sieves (3 Å) for several days. For complete degassing of these liquids they are refluxed under argon for several hours and repeatedly evacuated (10⁻³ mbar).

Pyridine is pre-dried over KOH and then distilled. The storage is done over molecular sieves (3 Å).

(Ph₄P)I (abcr, 98 %) and Mg powder (Roth, ≥99.8 %, <75 µm) are dried at 60 °C for several hours in a high vacuum (10⁻⁶ mbar).

The Mg(OCH₃)₂ containing methanolic solution is produced by reacting elemental magnesium with methanol. 1600 mg (65.8 mmol) elemental Mg powder (purity ≥99.8 %, <75 µm) are placed in 100 mL CH₃OH and heated for several hours. After cooling, the solution is filtered.^[26]

Li(OC₃H₇): 75.0 mL (0.98 mol) of isopropanol are placed in a three-necked flask equipped with a reflux condenser, dropping funnel and stirring bar. 22.2 mL (55.0 mmol) ⁷BuLi (2.5 mol/L solution in hexane) are then slowly added dropwise in a stream of argon while stirring. An ice bath is used to prevent the reaction from overheating. As soon as all ⁷BuLi is added the ice bath is removed and the reaction mixture is refluxed for about one hour to complete the reaction. After cooling, the colorless product is first dried in a dynamic vacuum and then in a high vacuum (10⁻⁶ mbar) at 70 °C for six hours.

The starting compound (Ph₄P)₂[Nb₆Cl₁₂]₆ is prepared according to a literature known procedure and intensively dried in a high vacuum (10⁻⁶ mbar) at 60 °C.^[39]

Single-Crystal X-ray Diffraction Structure Studies: Diffraction data of single-crystals of all four cluster compounds were measured on a Bruker-Nonius Apex Kappa II diffractometer with fine focus X-ray tube, monochromator, Oxford-Cryosystem Cooler, and a CCD detector. MoK α radiation, $\lambda = 0.71073$ Å, was used. Structure solutions and refinements were done with the aid of the Shelx program package, version 2014/1.^[40–42] In the final structure refinements the hydrogen atoms were placed on positions assuming idealized geometry and refined using riding models. The handling of the programs was done with ShelXL.^[43] Pictures of the compounds were prepared with the program DIAMOND, Version 4.6.3.^[44] In crystals of **2** the C11, C12 ethyl group adopts two different orientations. This is modeled in the structure refinement by a split model with two orientations. During the refinements the total occupancy of the two corresponding C atoms was fixed at 1.0. They refined to 58(1) %, and 42(1) %, respectively. In crystals of **3** the apical Cl3 atom was refined also using a split model (Cl3A and Cl3B) with occupancies of 50(3) % each. Crystallographic data for **1–3** have been deposited with the

Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK. Copies of the data can be obtained free of charge on quoting the depository number CCDC-2176562 for 1, CCDC-2176516 for 2, and CCDC-2176518 for 3; Fax: +44-1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk, <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.

Crystals of 4 have also been investigated by single-crystal X-ray diffraction. The diffraction patterns of all investigated crystals of 4 are indexed with a monoclinic cell and the space group $P2/c$. The crystal which gave the best structure refinement had cell dimensions of $a=11.7763(6)$, $b=11.8797(7)$, $c=21.8067(1)$ Å, and $\beta=99.375(2)^\circ$. The structure could not be refined to R -values below 8.8%. Two of the isopropanolato ligands do not refine with chemically reasonable atom distances. We assume that some kind of merohedral twinning is present. The calculated powder pattern of this structure agrees well with the experimental pattern. Rietveld refinements did not proof feasible because of the large number of atoms and thereby parameters. Nevertheless, from this state of structure elucidation, the composition of crystals of 4 doubtlessly is $(NC_3H_6)_2[Nb_6(OC_3H_7)_2Cl_6]$. Because of the refinement problems, structure details have not been deposited with the CCDC and are not discussed in this paper.

Powder X-Ray Diffraction

Powder X-ray diffraction was carried out with a Stoe Stadi P powder diffractometer with Cu $K\alpha 1$ radiation ($\lambda=1.5418$ Å) using a linear PSD or a Mythen 1 detector. Measurements were carried out in transmission setup.

NMR Spectroscopy: NMR data were collected with a Bruker AVANCE 300 and a Bruker AVANCE 500 device.

IR Spectroscopy: IR measurements were carried out as ATR experiments on a Bruker Alpha II spectrometer at RT and inert atmosphere.

Elemental analyses: They were performed on a Flash EA 112 Series device. Often, values obtained from repeated measurements of the same sample differ to a large extend from the calculated values, what might be explained by the high air- and moisture sensitivity of these compounds.

Synthesis of $[Mg(HOCH_3)_6]_3[Nb_6Cl_{12}(OCH_3)_6] \cdot 6CH_3OH$ (1)

100 mg (41.27 µmol) $(Ph_4P)_2[Nb_6Cl_{12}]$ are placed in a 4.5 mL vial together with 4 mL of the $Mg(OCH_3)_2$ containing methanolic solution and heated at 60 °C in a sand bath. After two days, black single crystals form on the inside wall and bottom of the vial in a black-brown solution. Further crystals form after taking the vial out of the heating bath and cooling to room temperature. Thereby, the color of the solution brightened to yellow-brownish. After selecting a suitable single crystal for the structural analysis, the crystals are washed several times with methanol and briefly dried in vacuum. An amount of 45.0 mg of 1 is obtained.

Yield: 45 %

Elemental analysis: $M(C_{36}H_{132}Mg_3O_6Nb_{12}Cl_{24})=3180.08$ g·mol⁻¹; found C = 13.34% (calcd. 13.60%), H = 3.79% (4.18%).

¹H NMR ([D6]DMSO (H₂O), 500 MHz, 300 K, ppm): $\delta=3.17$ (d, 108H, CH₃OH), 4.08 (quart, 36H, CH₃OH).

¹³C NMR ([D6]DMSO (H₂O), 500 MHz, 300 K, ppm): $\delta=48.57$ (s, CH₃OH).

IR (300 K, ATR, cm⁻¹): $\bar{\nu}=410$ (vs), 860 (m), 1022 (vs), 1062 (s), 1136 (w), 1173 (w), 1412 (w), 1445 (w), 1455 (w), 1711 (w), 2527 (w), 2791 (m), 2906 (w), 2943 (w).

Synthese von $(Ph_4P)_2[Nb_6(OC_2H_3)_2Cl_6]$ (2)

100 mg (41.27 µmol) $(Ph_4P)_2[Nb_6Cl_{12}]$ and 20 mg (0.82 mmol) Mg powder are placed in a 4.5 mL reaction vial together with 4 mL (68.5 mmol) ethanol and heated at 100 °C in a sand bath. After a few days bright orange crystals have grown on the inner wall of the reaction vessel. The supernatant solution has an orange color. Besides the crystals a light-colored, amorphous sediment has formed. After selecting a suitable single crystal for the structural analysis, the orange crystals were washed several times with ethanol and briefly dried in vacuo. 59.3 mg of the orange product are obtained.

Yield: 59 %

Elemental analysis: $M(C_{72}H_{100}O_{12}P_2Nb_6Cl_6)=1989.66$ g·mol⁻¹; found C = 42.43% (calcd. 43.46%), H = 4.67% (5.07%).

¹H NMR ([D3]MeCN, 250 MHz, 300 K, ppm): $\delta=1.06-1.34$ (m, 36H, CH₂CH₂O), 4.54-4.75 (m, 24H, CH₂CH₂O), 7.62-7.80 (m, 16H, H^{ortho+meta}Ph), 7.87-7.96 (m, 8H, H^{para}Ph).

¹³C{¹H} NMR ([D3]MeCN, 500 MHz, 300 K, ppm): $\delta=19.65$ (s, CH₂CH₂O), 71.44 (s, CH₂CH₂O), 119.05 (s, C^{pos}Ph), 131.40 (s, C^{meta}Ph), 135.79 (s, C^{ortho}Ph), 136.46 (s, C^{para}Ph).

IR (300 K, ATR, cm⁻¹): $\bar{\nu}=507$ (s), 526 (vs), 616 (w), 682 (m), 719 (s), 748 (w), 802 (w), 903 (m), 998 (m), 1051 (vs), 1097 (s), 1158 (vv), 1187 (vv), 1375 (w), 1435 (m), 1482 (vv), 1585 (vv), 2715 (vv), 2865 (w), 2925 (w), 2962 (w), 3061 (vv).

Synthesis of $(Ph_4P)_2[Nb_6(OC_3H_7)_2Cl_6]$ (3)

200 mg (82.54 µmol) $(Ph_4P)_2[Nb_6Cl_{12}]$, 100 mg (1.51 mmol) LiOC₃H₇ and 8.0 mL (0.10 mol) HOCH₃H₇ are placed in an 8.5 mL vial and heated at 120 °C for two days. After this time, the solution is dark red and dark crystals have formed on the wall of the vessel.

Yield: 5-10 %

Besides isopropanol other solvents can be used for the synthesis of 3 as well as other reaction temperatures. The above given procedure gave X-ray quality single crystals. Due to the low yield other analytical methods than the single-crystal X-ray structure determination did not give reliable results and are therefore omitted here.

Synthesis of $(NC_3H_6)_2[Nb_6(OC_3H_7)_2Cl_6]$ (4)

100 mg (41.27 µmol) $(Ph_4P)_2[Nb_6Cl_{12}]$ and 100 mg (1.51 mmol) LiOC₃H₇ are dissolved in a solution of 3.5 mL (43.45 mmol) pyridine and 0.5 mL (6.49 mmol) HOCH₃H₇ in a 4.5 mL reaction vessel and heated at 60 °C for at least four days. Then, it is allowed to cool down to room temperature. After twelve hours the product begins to crystallize out of the light orange solution in form of bright orange crystals. For NMR and IR spectroscopy and for elementary analysis, the crystals are washed several times with pyridine and then dried under high vacuum (10⁻⁶ mbar) at 60 °C for 6 hours. 55 mg of orange crystals are obtained.

Yield: 55 %

NMR spectroscopy is difficult to carry out due to the poor solubility and sensitivity of the product compound. The NMR solvent pyridine-d₅ is suitable for the detection of the OPr⁻ ligands. The HPy⁺ cation is detected via IR spectroscopy.

Elemental analysis: $M(C_{46}H_{96}O_1N_2Nb_6Cl_6)=1639.43$ g·mol⁻¹; found C = 33.04% (calcd. 33.70%), H = 5.46% (5.90%), N = 1.12% (1.71%).

¹H NMR ([D5]Py, 300 MHz, 300 K, ppm): δ = 1.30–1.35 (d, 72H, (CH₃)₂CHO), 4.13–4.25 (m, 12H, (CH₃)₂CHO)

¹³C DEPT-135 NMR ([D5]Py, 500 MHz, 300 K, ppm): δ = 25.81 (s, (CH₃)₂CHO), 62.95 (s, (CH₃)₂CHO)

IR (300 K, ATR, cm⁻¹): ν = 437 (m), 491 (m), 528 (m), 565 (m), 579 (m), 701 (m), 744 (m), 827 (vs), 913 (vs), 1031 (vw), 1101 (vs), 1167 (w), 1332 (vw), 1377 (m), 1437 (w), 1579 (vw), 2867 (w), 2925 (w), 2974 (w).

Acknowledgement

This work was supported by the German Science Foundation (DFG) in the frame of the priority program SPP 1708 "Material Synthesis Near Room Temperature" (grant KO 1616/8-2 to M.K.). The authors thank Dr. A. Villinger (Universität Rostock) for maintaining the functionality of the X-ray facilities. Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The X-ray diffraction data that support the findings of this study is deposited and available from the CCDC. All other data is retrievable from the authors.

Keywords: Niobium · Cluster compounds · Halide · Structure Elucidation · Redox chemistry

- [1] S. Dehnen (Ed.), *Clusters – Contemporary Insight in Structure and Bonding*, 174, Springer 2017.
- [2] S. Kauzlarich, G. Meyer, L. Chen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 3819–3820.
- [3] A. Simon, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2010**, A-368, 1285–1299.
- [4] G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann, *Inorganic Chemistry in Focus II*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim/Germany 2006.
- [5] J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5178–5191.
- [6] P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby (Eds.), *Metal Clusters in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim/Germany 1999.
- [7] T. Hughbanks, *J. Alloys Compd.* **1995**, 229, 40–53.
- [8] A. Simon, *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67, 311–312.
- [9] A. Simon, *Clusters and Colloids* (Ed.: G. Schmid), Verlag Chemie, Weinheim/Germany 1994, pp. 373–458.
- [10] J. P. Fackler Jr. (Eds.), *Metal-Metal Bonds and Clusters in Chemistry and Catalysis*, Springer, New York 1990.
- [11] A. Simon, *Angew. Chem.* **1981**, 20, 1–134.
- [12] A. Simon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 159–183; *Angew. Chem.* **1988**, 100, 163–188.

[13] J. D. Corbett, *Modern Perspectives in Inorganic Crystal Chemistry* (Ed.: E. Parthé), Kluwer Academic Publ., Norwell, MA/USA 1992, pp. 27–56.

[14] T. G. Gray, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 243, 213–235.

[15] J.-F. Halet (Eds.), *Ligated Transition Metal Clusters in Solid-state Chemistry 180*, Springer Nature Switzerland 2019.

[16] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, P. Kurz (Eds.), *Moderne Anorganische Chemie*, De Gruyter 2018.

[17] C. Perrin, *J. Alloys Compd.* **1997**, 262–263, 10–21.

[18] N. Prokopuk, D. F. Shriver, *Adv. Inorg. Chem.* **1998**, 46, 1–49.

[19] H. W. Roesky, *Rings, Clusters, and Polymers of Main Group and Transition Elements*, Elsevier B. V., Amsterdam 1989.

[20] T. Hughbanks, *Prog. Solid State Chem.* **1989**, 19, 329–372.

[21] P. Lemoine, J.-F. Halet, S. Cordier, *Ligated Transition Metal Clusters in Solid-state Chemistry: The legacy of Marcel Sergent*, vol. 180 ed. (Ed.: J.-F. Halet), Springer International Publishing, Cham 2019, pp. 143–190.

[22] Z. Lin, I. D. Williams, *Polyhedron* **1996**, 15, 3277–3287.

[23] M. H. Chisholm, J. A. Heppert, J. C. Huffman, *Polyhedron* **1984**, 3, 475–478.

[24] P. Nannelli, B. Block, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 2423–2426.

[25] A. Flemming, M. Köckerling, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2605–2608; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 2643–2646.

[26] F. Schröder, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, 647, 1625–1632.

[27] F. Schröder, M. Köckerling, *J. Cluster Sci.* **2022**, accepted.

[28] U. Beck, A. Simon, N. Brnićević, S. Sirac, *Croat. Chem. Acta* **1995**, 68, 837–848.

[29] E. Sperlich, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, 647, 1759–1763.

[30] T. Xie, A. Friedrich, S. Lochbrunner, M. Köckerling, *J. Cluster Sci.* **2015**, 26, 223–232.

[31] U. Beck, H. Borrmann, A. Simon, *Acta Crystallogr.* **1994**, C50, 695–697.

[32] N. Brnićević, D. Nöthig-Hus, B. Kojić-Prodić, Z. Ružić-Toroš, Danilović, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3924–3928.

[33] E. V. Anokhina, A. Lachgar, *Inorganic Chemistry in Focus III* (Eds.: G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann), Wiley-VCH, Weinheim **2006**, pp. 79–104.

[34] F. Ogliaro, S. Cordier, J.-F. Halet, C. Perrin, J.-Y. Saillard, M. Sergent, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6199–6207.

[35] J. König, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, 646, 1212–1217.

[36] R. G. Pearson (Eds.), *The HSAB Principle*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 1997.

[37] E. Levi, D. Aurbach, O. Isnard, *Acta Crystallogr.* **2013**, B69, 426–438.

[38] H. F. Franzen, M. Köckerling, *Prog. Solid State Chem.* **1995**, 23, 265–289.

[39] F. Schröder, M. Köckerling, *ChemistryOpen* **2022**, 11, e20220063.

[40] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112–122.

[41] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, C71, 3–8.

[42] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, A71, 3–8.

[43] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, 44, 1281–1284.

[44] Diamond, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany 2019.

Manuscript received: July 14, 2022

Accepted manuscript online: August 3, 2022

6.4 Wasserhaltige M_6 -Clusterkomplexe

Die im Kapitel 3.5 diskutierten drei Verbindungen $[Nb_6Cl_{12}(H_2O)_6]I_2$, $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]I_2 \cdot 4H_2O$ und $[Nb_6Cl_{12}I_2(H_2O)_4] \cdot 8THF$ wurden in Form ihrer Kristallstrukturdaten und zusätzlicher Analytik jeweils bei IUCrData veröffentlicht.^[75,132,137]

6.4.1 Publikation 6: Hexaaquadodeca- μ_2 -chlorido-octahedrohexaniobium diiodide

Florian Schröder, Martin Köckerling

IUCrData (2021). 6, x210696

DOI: [10.1107/s2414314621006969](https://doi.org/10.1107/s2414314621006969)

6.4.2 Publikation 7: Hexaaquadodeca- μ_2 -iodido-octahedrohexatantalum diiodide tetrahydrate

Florian Schröder, Martin Köckerling

IUCrData (2021). 6, x210304

DOI: [10.1107/s2414314621003047](https://doi.org/10.1107/s2414314621003047)

6.4.3 Publikation 8: Tetraaquadodekakis- μ_2 -chlorido-diiodido-octahedro-hexaniobium (12 Nb-Nb) tetrahydrofuran octasolvate

Florian Schröder, Martin Köckerling

IUCrData (2022). 7, x220618

DOI: [10.1107/S2414314622006186](https://doi.org/10.1107/S2414314622006186)



Received 1 June 2021
Accepted 6 July 2021

Edited by M. Bolte, Goethe-Universität Frankfurt, Germany

Keywords: crystal structure; cluster; niobium; iodide.

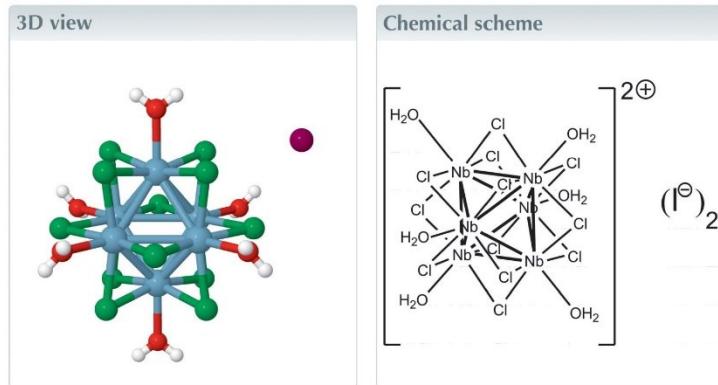
Structural data: full structural data are available from iucrdata.iucr.org

Hexaaquadodeca- μ_2 -chlorido-octahedro-hexaniobium diiodide

Florian Schröder and Martin Köckerling*

Universität Rostock, Institut für Chemie, Anorganische Festkörperchemie, Albert-Einstein-Str. 3a, D-18059 Rostock, Germany. *Correspondence e-mail: Martin.Koeckerling@uni-rostock.de

The title compound, $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$, consists of the niobium cluster cation $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ and two non-coordinating, charge-balancing iodide ions. The edges of the Nb_6 octahedron are bridged by chlorido ligands. Each Nb atom is further coordinated by a water ligand. The cluster cation has a charge of +2, which is balanced by that of two iodide anions.



Structure description

Cluster complexes of transition metals have been an interesting research area for many years (Cotton, 1964; Simon, 1988). Ligand-exchange reactions in solvents have opened up a wide field of new cluster compounds (Lemoine *et al.*, 2019), of which so far iodides have been investigated much less than chlorides.

The title compound crystallizes in the trigonal space group $P\bar{3}1m$. The asymmetric unit consists of an $[\text{NbCl}_2(\text{H}_2\text{O})]_{0.5}$ unit, which is located close to the Wyckoff site $1a$ with $3m$ symmetry, and one-sixth of an iodide ion. The Nb_6 unit is a metal atom octahedron with an Nb–Nb bond length of 2.8960 (4) Å. The twelve μ_2 bridging positions of the inner ligand sphere are occupied by chlorido ligands. An average Nb–Cl bonding length of 2.456 Å and an average Nb–Cl–Nb angle of 72.31° are present. The six positions of the outer ligand sphere are occupied by water ligands, reaching Nb–O bond lengths of 2.250 (2) Å. The structure of the cluster cation and the packing are shown in Figs. 1 and 2. The charge of the two iodide anions are counter-balanced by that of the doubly positive charged cluster cation $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Based on the ion ratio and Nb–Nb bond lengths of comparable structures, 16 cluster-based electrons (CBE) are present. Even though six water molecules are present per formula unit, hydrogen bonding is essentially not present in crystals of the title compound, because the large iodide anions separate the cluster units such that the shortest O···O distance is 4.432 (2) Å. The only weak



data reports

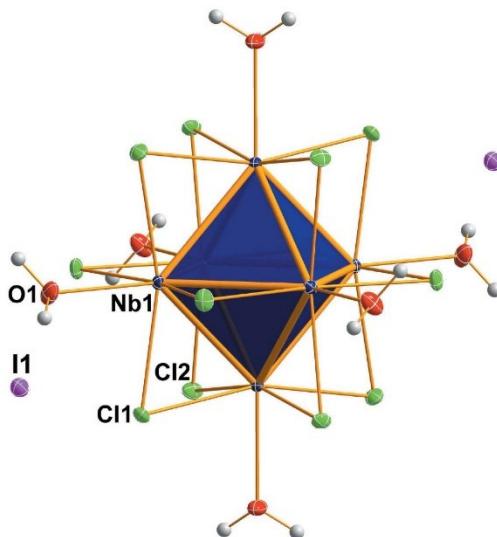


Figure 1
Perspective view of the title compound with atom labelling for the asymmetric unit. Displacement ellipsoids are shown at the 50% probability level.

hydrogen-type bonding contact exists between I1 and O1 with an O1—H1A···O1 distance of 3.501 (1) Å.

Synthesis and crystallization

Starting from the compound $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Schäfer *et al.*, 1972; Brniecevic *et al.*, 1981), the compound $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$ can be synthesized in acceptable yields.

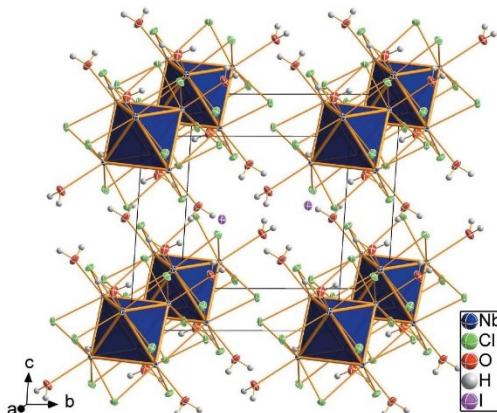


Figure 2
Packing of the cluster cations and iodide anions in the crystal of the title compound.

Table 1
Experimental details.

Crystal data	$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$
Chemical formula	$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$
M_r	1344.76
Trigonal, $P\bar{3}1m$	
a, c (Å)	123
V (Å 3)	9.3911 (8), 8.6576 (9)
Z	661.2 (1)
辐射类型	1
μ (mm $^{-1}$)	Mo $K\alpha$
晶胞尺寸 (mm)	6.08
	0.20 × 0.20 × 0.16
数据收集	
衍射仪	Bruker APEXII CCD
吸收校正	Multi-scan (SADABS; Bruker, 2017)
测量的、独立的和观察到的 [$F > 2\sigma(F)$] 反射	43489, 1059, 1058
R_{int}	0.031
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å $^{-1}$)	0.806
精炼	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.013, 0.034, 1.38
反射数	1059
参数数	27
H-原子处理	H-原子参数约束
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å $^{-3}$)	0.72, -0.81

计算机程序: APEX3 和 SAINT (Bruker, 2017), SHELXS2014 (Sheldrick, 2008), SHELXTL2014 (Sheldrick, 2015), DIAMOND (Brandenburg & Putz, 2019) 和 publicCIF (Westrip, 2010).

Amounts of 100 mg (72.42 µmol) of $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and 100 mg (667.16 µmol) of NaI were dissolved in 8 ml (444.07 mmol) of degassed water at room temperature and then filtered. The obtained dark-green solution was evaporated in a crystallizing shell for 4 d. Large black single crystals were obtained in remnants of NaI. After washing several times with acetone, 65.0 mg (48.34 µmol, yield: 65%) of $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$ were obtained. The cluster compound was further characterized as follows: Elemental analysis: M [$\text{H}_{12}\text{Cl}_{12}\text{O}_6\text{Nb}_6$] = 1344.764; found H = 1.01% (calc. 0.90%); ^1H NMR: ($\text{MeCN}-d_3$ was refluxed for several hours with CaH_2 and finally distilled under Schlenk conditions) ($\text{MeCN}-d_3$, 300 MHz, 300 K, p.p.m.): δ = 2.14 (*s*, 12H, H_2O); IR (300 K, ATR, cm $^{-1}$): ν = 406 (*s*), 600 (*s*), 692 (*s*), 1587 (*vs*), 3140 (*s*), 3256 (*s*).

Refinement

晶胞数据、数据收集和结构精炼细节见表 1。两个反射 (001 和 010) 被省略在结构精炼中，因为它们的强度受到束流停止的影响。

Acknowledgements

我们感谢通过 Dr Alexander Villinger (University of Rostock) 维护 XRD 设备。

Funding information

Funding for this research was provided by: Deutsche Forschungsgemeinschaft (grant No. KO1616-8 to MK).

References

- Brandenburg, K. & Putz, H. (2019). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Brnjević, N., Kojic, B. & Plavsic, D. (1981). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **472**, 200–204.
- Bruker (2017). *APEX3, SADABS* and *SAINT*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Cotton, F. A. (1964). *Inorg. Chem.* **3**, 1217–1220.
- Lemoine, P., Halet, J.-F. & Cordier, S. (2019). In *Ligated Transition Metal Clusters in Solid-State Chemistry: The Legacy of Marcel Sergent*, edited by J.-F. Halet, pp. 143–190. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Schäfer, H., Plautz, B. & Plautz, H. (1972). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **392**, 10–22.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst. A* **64**, 112–122.
- Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst. C* **71**, 3–8.
- Simon, A. (1988). *Angew. Chem.* **100**, 163–188.
- Westrip, S. P. (2010). *J. Appl. Cryst.* **43**, 920–925.



Received 3 February 2021
Accepted 23 March 2021

Edited by M. Weil, Vienna University of
Technology, Austria

Keywords: crystal structure; metal cluster;
tantalum; iodide.

CCDC reference: 2072508

Structural data: full structural data are available
from iucrdata.iucr.org

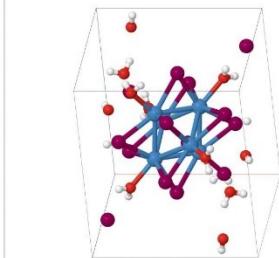
Hexaaquadodeca- μ_2 -iodido-octahedro-hexa-tantalum diiodide tetrahydrate

Florian Schröder and Martin Köckerling*

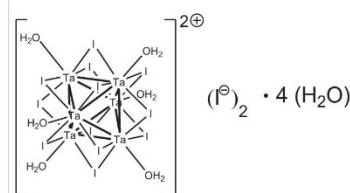
Universität Rostock, Institut für Chemie, Anorganische Festkörperchemie, Albert-Einstein-Str. 3a, D-18059 Rostock,
Germany. *Correspondence e-mail: Martin.Koeckerling@uni-rostock.de

In the crystal structure of the cluster salt, $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, the octahedral $[\text{Ta}_6]$ cluster core is μ_2 -coordinated by twelve iodido ligands (inner ligand sphere) whereas the six aqua ligands coordinate each at the six outer positions. The discrete, inversion-symmetric cluster complex is double-positively charged, and two iodide anions are present in the crystal structure as counter-ions. In addition, four water molecules are co-crystallized. Hydrogen bonds between the cluster unit, the iodide anions and co-crystallized water molecules stabilize the charge-assisted packing in the crystal structure.

3D view



Chemical scheme



Structure description

Cluster complexes with strong metal-metal bonds have been in the focus of research activities for a long time (Cotton, 1964; Simon, 1988). Starting from the well-known compound $[\text{Ta}_6\text{I}_{14}]$ (Bauer *et al.*, 1965), the title compound $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was obtained by reaction with a water-acetone mixture and subsequent evaporation of the solvent. This compound was previously mentioned by Schäfer *et al.* (1972) and Shamshurin *et al.* (2019), however, without determination of its crystal structure. $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ can be used efficiently as a precursor for new tantalum cluster compounds.

The metal atoms of the $[\text{Ta}_6]$ unit are octahedrally arranged (point group symmetry \bar{I}), with an average $\text{Ta}–\text{Ta}$ bond length of 2.934 \AA . The twelve μ_2 -bridging positions of the inner ligand sphere are occupied by iodido ligands (Fig. 1). The average $\text{Ta}–\text{I}$ bond length is 2.809 \AA and the average $\text{Ta}–\text{I}–\text{Ta}$ angle is 63.1° . The six positions of the outer ligand sphere are occupied by aqua ligands ($\text{O}1$, $\text{O}2$, and $\text{O}3$). The average $\text{Ta}–\text{O}$ bond length is 2.286 \AA . All interatomic distances and angles within the cluster complex match well with those in comparable compounds of the same charge (Shamshurin *et al.*, 2019). Based on the anion:cation ratio and the bond lengths, 16 cluster-based electrons (CBE)



data reports

Table 1
Hydrogen-bond geometry (\AA , $^\circ$).

$D-\text{H}\cdots A$	$D-\text{H}$	$\text{H}\cdots A$	$D\cdots A$	$D-\text{H}\cdots A$
O1—H1A···I1	0.85	2.71	3.196 (5)	118
O1—H1B···I5	0.85	2.66	3.226 (4)	126
O2—H2B···O5	0.85	1.85	2.618 (6)	150
O2—H2A···I7 ⁱ	0.85	2.70	3.534 (4)	169
O3—H3B···I7 ⁱⁱ	0.85	2.80	3.455 (4)	135
O3—H3A···I7 ⁱⁱⁱ	0.85	2.75	3.488 (4)	146
O4—H4A···O1	0.85	2.16	2.685 (7)	120
O4—H4B···I6 ^{iv}	0.85	2.95	3.695 (5)	148
O5—H5B···O4 ^v	0.85	2.09	2.894 (8)	157
O5—H5A···I7 ^{vi}	0.85	2.82	3.563 (5)	147

Symmetry codes: (i) $x, y, z - 1$; (ii) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; (iii) $x + 1, y + 1, z$; (iv) $x, y - 1, z - 1$; (v) $-x + 1, -y + 1, -z$; (vi) $-x, -y + 1, -z + 1$.

are present. The double-positive charge of the cluster cation is counter-balanced by two iodide ions (I7). Two water molecules (O4, O5) are co-crystallized per asymmetric unit, which are connected to the cluster complex *via* $\text{H}\cdots\text{I}$ and $\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds. Further hydrogen bonds exist between some of the ligating I atoms, the iodide counter-anions and water molecules. Numerical details of the hydrogen-bonding interactions up to $D\cdots A$ distances of 3.7 \AA are given in Table 1. A packing plot with a view along the crystallographic c direction is displayed in Fig. 2.

Synthesis and crystallization

Under Schlenk conditions the starting material, *viz.* the cluster compound $[\text{Ta}_6\text{I}_{14}]$, was produced analogously to a literature procedure (Bauer *et al.*, 1965) and subsequently finely ground under protective gas by means of a ball mill. The obtained

Table 2
Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	$[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
M_r	3042.46
Crystal system, space group	Triclinic, $P\bar{1}$
Temperature (K)	123
a, b, c (\AA)	10.009 (2), 10.118 (2), 10.498 (2)
α, β, γ ($^\circ$)	117.451 (4), 97.465 (4), 96.344 (4)
V (\AA^3)	917.7 (2)
Z	1
Radiation type	$\text{Mo K}\alpha$
μ (mm^{-1})	29.32
Crystal size (mm)	0.04 \times 0.03 \times 0.03
Data collection	
Diffractometer	Bruker APEXII CCD
Absorption correction	Multi-scan (<i>SADABS</i> ; Krause <i>et al.</i> , 2015)
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	39077, 5847, 5081
R_{int}	0.057
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (\AA^{-1})	0.724
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.025, 0.051, 1.07
No. of reflections	5847
No. of parameters	136
H-atom treatment	H-atom parameters constrained
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ ($\text{e} \text{\AA}^{-3}$)	1.93, -1.52

Computer programs: *APEX2* (Bruker, 2017), *SAINT* (Bruker, 2017), *SHELXT2014* (Sheldrick, 2015a), *SHELXL2014* (Sheldrick, 2015b), *DIAMOND* (Brandenburg & Putz, 2019).

powder was pyrophoric in air. 400 mg (139.75 μmol) of $[\text{Ta}_6\text{I}_{14}]$ were stirred under argon in an intensely degassed solution of 30 ml (1.67 mol) water and 30 ml (0.40 mol) acetone at room temperature for one day. After filtration, an intense green solution was obtained. The solvent was slowly evaporated in air at room temperature. After several days, black single

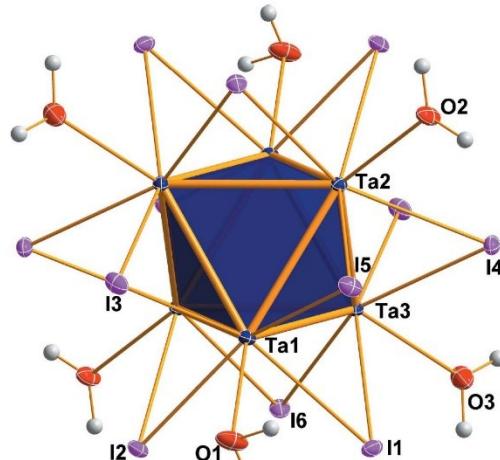


Figure 1
The centrosymmetric cluster cation $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ in the crystal structure of $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ with the atoms shown as displacement ellipsoids at the 50% probability level. Non-labelled atoms are generated by the symmetry operation $-x + 1, -y + 1, -z + 1$.

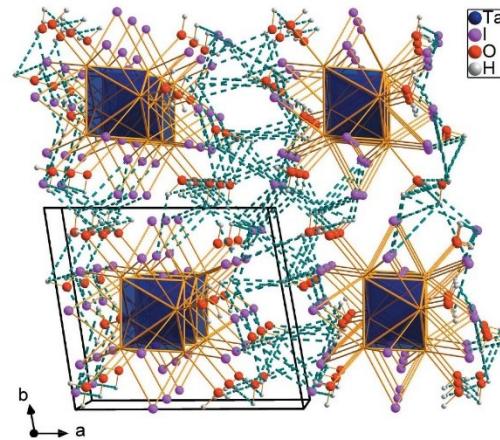


Figure 2
Packing of cluster units, iodide anions, and co-crystallized water molecules of $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in a view along the c axis with O-H...O and O-H...I hydrogen bonds shown as blue-green dashed lines.

crystals had formed, which were washed several times with water. 180 mg (59.16 µmol, yield: 45%) of $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were obtained. NMR, IR and elemental analysis confirmed the composition determined by the X-ray structural analysis. Details of the complementary analytical methods are given in the supplementary information.

Refinement

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 2. Hydrogen atoms were placed on idealized positions and refined using a riding model with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge the maintenance of the XRD equipment through Dr Alexander Villinger (University of Rostock).

Funding information

Funding for this research was provided by: Deutsche Forschungsgemeinschaft (grant No. KO1616-8-2).

References

- Bauer, D., von Schnering, H. G. & Schäfer, H. (1965). *J. Less-Common Met.* **8**, 388–401.
- Brandenburg, K. & Putz, H. (2019). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Bruker (2017). *APEX2* and *SAINT*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Cotton, F. A. (1964). *Inorg. Chem.* **3**, 1217–1220.
- Krause, L., Herbst-Irmer, R., Sheldrick, G. M. & Stalke, D. (2015). *J. Appl. Cryst.* **48**, 3–10.
- Schäfer, H., Plautz, B. & Plautz, H. (1972). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **392**, 10–22.
- Shamshurin, M. V., Mikhaylov, M. A., Sukhikh, T., Benassi, E., Tarkova, A. R., Prokhorikhin, A. A., Kretov, E. I., Shestopalov, M. A., Abramov, P. A. & Sokolov, M. N. (2019). *Inorg. Chem.* **58**, 9028–9035.
- Sheldrick, G. M. (2015a). *Acta Cryst. A* **71**, 3–8.
- Sheldrick, G. M. (2015b). *Acta Cryst. C* **71**, 3–8.
- Simon, A. (1988). *Angew. Chem.* **100**, 163–188.

IUCRData - Supporting information

[Ta₆I₁₂(H₂O)₆]I₂·4H₂O

The crystals obtained are washed several times with water and dried for six hours in high vacuum (10⁻⁶ mbar) at 60 °C. The co-crystallized water molecules are thereby removed from the cluster material.

Elemental analysis: M [H₁₂I₁₄O₆Ta₆] = 2970.379 g·mol⁻¹: found H = 0.42 % (calc. 0.41 %).

NMR: MeCN-d₃ is dried by refluxed for several hours with CaH₂ and finally distilled under Schlenk conditions.

¹H NMR (MeCN-d₃), 300 MHz, 300 K, ppm): δ = 2.13 (s, 12H, H₂O).

IR (300 K, ATR, cm⁻¹): ̄ = 577 (s), 1581 (m), 1628 (m), 2108 (w), 2353 (w), 3204 (w).



Received 26 May 2022
Accepted 13 June 2022

Edited by M. Weil, Vienna University of Technology, Austria

Keywords: crystal structure; metal atom cluster; niobium; chloride; structure determination.

CCDC reference: 2178831

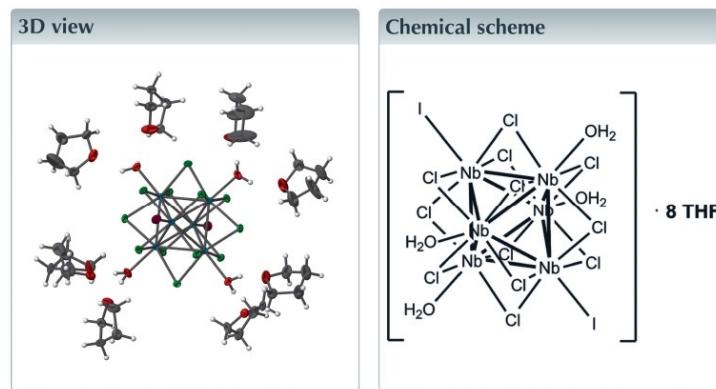
Structural data: full structural data are available from iucrdata.iucr.org

Tetraaquadodekakis- μ_2 -chlorido-diiodido-octahedro-hexaniobium(12 Nb—Nb) tetrahydrofuran octasolvate

Florian Schröder and Martin Köckerling*

Universität Rostock, Institut für Chemie, Anorganische Festkörperchemie, Albert-Einstein-Str. 3a, D-18059 Rostock, Germany. *Correspondence e-mail: Martin.Koeckerling@uni-rostock.de

The title compound, $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 8\text{THF}$ (THF is tetrahydrofuran, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), comprises an uncharged niobium cluster unit surrounded by THF solvent molecules. The edges of the $\{\text{Nb}_6\}$ octahedron are μ_2 -coordinated by twelve chlorido ligands. Four in-plane (equatorial plane) aqua ligands and two iodido ligands coordinating above and below the plane are bound at the corners of the $\{\text{Nb}_6\}$ atomic octahedron. O—H \cdots O hydrogen bonds are formed between the aqua ligands and the THF solvent molecules; one THF molecule is disordered over two positions with the major component having a site occupancy of 0.64 (2).



Structure description

Cluster complexes of the early transition metals have been the subject of intense research for decades. Hexanuclear $\{\text{Nb}_6\}$ cluster complexes represent an interesting field of research (Cotton, 1964; Simon, 1988). Such compounds are produced *via* solid-state reactions at high temperatures and then converted into more soluble species by solvent chemistry (Koknat *et al.*, 1974; Lemoine *et al.*, 2019). The title compound can be obtained by dissolving $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in THF and recrystallization.

The $\{\text{Nb}_6\}$ atomic polyhedron is an octahedron (Fig. 1) in which two different Nb—Nb bond lengths have to be considered. The niobium atoms located in the equatorial plane (coordination by aqua ligands) have an average $\text{Nb}_{\text{eq}}—\text{Nb}_{\text{eq}}$ bond length of 2.896 Å. The niobium atoms above and below this plane (Nb_{ax}), which are coordinated by iodido ligands, have $\text{Nb}_{\text{ax}}—\text{Nb}_{\text{eq}}$ bond lengths averaging at 2.938 Å. Thereby, the $\{\text{Nb}_6\}$ atomic octahedron is elongated, reflected also by the atomic distances between opposite niobium atoms. Within the equatorial plane they are 4.095 Å on average, and 4.2150 (8) Å



Published under a CC BY 4.0 licence

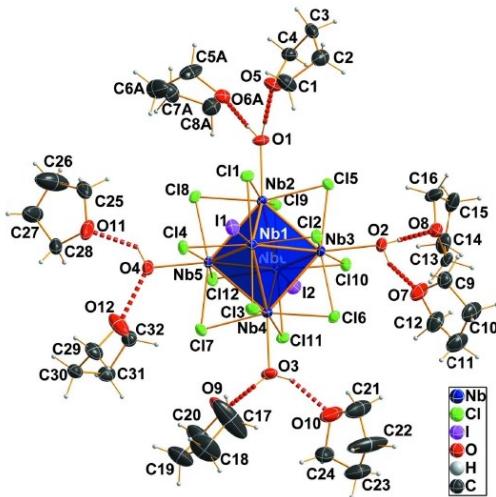


Figure 1
The discrete cluster unit of $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 8\text{THF}$ with surrounding THF solvent molecules. Atoms are drawn as displacement ellipsoids at the 50% probability level. The $[\text{Nb}_6]$ metal atom octahedron is shown in a polyhedral representation. $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ hydrogen bonds are shown as red dashed lines. Of the disordered THF molecule, only the major component (A) is shown for better visibility.

between the axial sites. The twelve chlorido ligands of the inner ligand sphere are μ_2 -bridging over the edges of the $[\text{Nb}_6]$

Table 1
Hydrogen-bond geometry (\AA , $^\circ$).

$D-\text{H} \cdots A$	$D-\text{H}$	$\text{H} \cdots A$	$D \cdots A$	$D-\text{H} \cdots A$
O1—H1A—O5	0.85	1.79	2.642 (7)	180
O1—H1B—O6A _a	0.85	1.75	2.60 (3)	178
O1—H1B—O6B _b	0.85	1.83	2.68 (5)	173
O2—H2A—O7	0.85	1.83	2.639 (7)	158
O2—H2B—O8	0.85	1.78	2.634 (7)	180
O3—H3B—O9	0.85	1.75	2.601 (8)	179
O3—H3A—O10	0.85	1.88	2.637 (8)	148
O4—H4B—O11	0.85	1.92	2.613 (8)	138
O4—H4A—O12	0.85	2.09	2.530 (8)	112

atom octahedron. The average $\text{Nb}_{\text{eq}}-\text{Cl}$ bond length is 2.469 \AA and $\text{Nb}_{\text{ax}}-\text{Cl}$ is 2.460 \AA . Of the six outer coordination sites, four aqua ligands singly bond to the Nb_{eq} atoms and two iodido ligands to the Nb_{ax} atoms with average $\text{Nb}-\text{O}$ and $\text{Nb}-\text{I}$ bond lengths of 2.223 and 2.944 \AA , respectively. These atom distances indicate a cluster unit with 16 cluster-based electrons. Thus, there is no change of the oxidation state compared to the starting material. Rather strong hydrogen bonds (Steiner, 2002) with donor- \cdots acceptor distances in the range 2.530 (8)–2.68 (5) \AA are found between the aqua ligands of the $[\text{Nb}_6]$ unit and the O atoms of the solvent THF molecules (Table 1). A view of the packing of cluster and THF solvent molecules is given in Fig. 2.

Synthesis and crystallization

Starting from the compound $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Schäfer *et al.*, 1972; Brničević *et al.*, 1981), the title compound

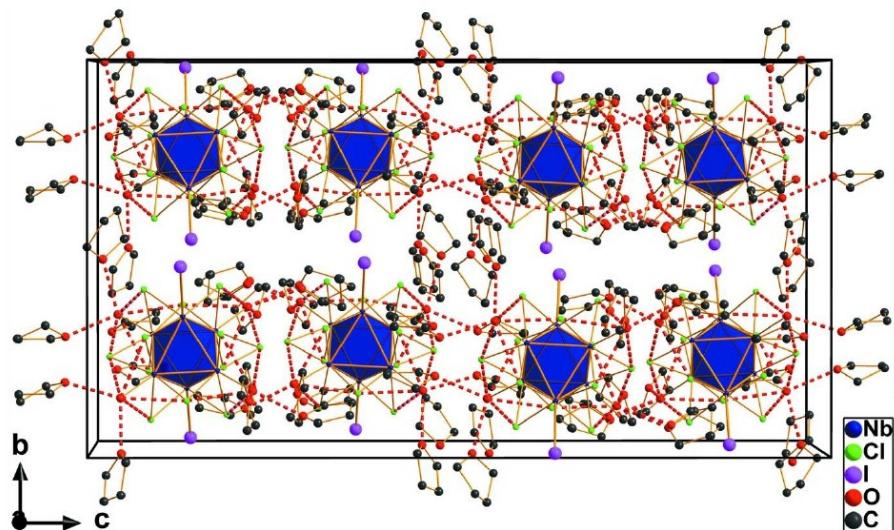


Figure 2
Arrangement of neutral cluster units and THF solvent molecules in the unit cell in a view along the a axis. The $[\text{Nb}_6]$ metal atom octahedra are shown in a polyhedral representation, and $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ hydrogen bonds are shown as dashed red lines.

$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 8\text{THF}$ can be synthesized in moderate yields. 50 mg (36.21 μmol) of $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and 3 ml (36.86 mmol) of THF were placed in a 4 ml vial and heated in a sand bath at 333 K for two days. From the dark-green solution, small black crystals formed together with a larger amount of an amorphous sediment. The crystals were washed several times with THF. 32 mg (16.97 μmol , yield 64%) of $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 8\text{THF}$ were obtained.

Refinement

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 2. One of the solvent THF molecules, O6, C5–C8, is disordered over two sets of sites [ratio 0.64 (2):0.36 (2) for parts *A*:*B*], with constraints on some U^{ij} parameters.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge the maintenance of the XRD equipment through Dr Alexander Villinger (University of Rostock).

Funding information

Funding for this research was provided by: Deutsche Forschungsgemeinschaft (grant No. KO1616-8-2 to MK).

References

- Brandenburg, K. & Putz, H. (2019). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
 Brničević, N., Kojić-Prodić, B. & Plavšić, D. (1981). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **478**, 200–204.
 Bruker (2017). *APEX3* and *SAINT*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
 Cotton, F. A. (1964). *Inorg. Chem.* **3**, 1217–1220.
 Koknat, F. W., Parson, J. A. & Vongvusharintra, A. (1974). *Inorg. Chem.* **13**, 1699–1702.
 Krause, L., Herbst-Irmer, R., Sheldrick, G. M. & Stalke, D. (2015). *J. Appl. Cryst.* **48**, 3–10.
 Lemoine, P., Halet, J.-F. & Cordier, S. (2019). In *Ligated Transition Metal Clusters in Solid-State Chemistry: The Legacy of Marcel Sergent*, edited by J.-F. Halet, pp. 143–190. Berlin, Heidelberg: Springer.
 Schäfer, H., Plautz, B. & Plautz, H. (1972). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **392**, 10–22.
 Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst. A* **64**, 112–122.
 Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst. C* **71**, 3–8.
 Simon, A. (1988). *Angew. Chem.* **100**, 163–188.
 Steiner, T. (2002). *Angew. Chem.* **114**, 50–80.
 Westrip, S. P. (2010). *J. Appl. Cryst.* **43**, 920–925.

Table 2
Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{I}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 8\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
M_r	1885.55
Crystal system, space group	Orthorhombic, <i>Pbca</i>
Temperature (K)	123
a, b, c (Å)	19.3389 (7), 18.1968 (7), 34.039 (1)
V (Å 3)	11978.6 (8)
Z	8
Radiation type	Mo $K\alpha$
μ (mm $^{-1}$)	2.72
Crystal size (mm)	0.23 \times 0.16 \times 0.14
Data collection	
Diffraction	Bruker APEXII CCD
Absorption correction	Multi-scan (<i>SADABS</i> ; Krause <i>et al.</i> , 2015)
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	94479, 15885, 11673
R_{int}	0.050
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å $^{-1}$)	0.683
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.051, 0.132, 1.06
No. of reflections	15885
No. of parameters	602
H-atom treatment	H-atom parameters constrained
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å $^{-3}$)	1.47, -1.50

Computer programs: *APEX3* and *SAINT* (Bruker, 2017), *SHELXS* (Sheldrick, 2008), *SHELXL* (Sheldrick 2015), *DIAMOND* (Brandenburg, 2019) and *publCIF* (Westrip, 2010).

7. Anhang

7.1 Zusammenfassung der Strukturdaten

Tabelle 6: Zusammenfassung der Verbindungen mit Angabe der CBE und den gemittelten Bindungslängen

Nr.	Formel	CBE	gemittelte Bindungslängen [Å]		
			M-M	M-X ⁱ	M-X ^a
1	[Nb ₆ I ₈ (Py) ₆]	22	2,797	2,931	2,387
2	[Nb ₆ I ₈ (Py) ₆]I·9Py	21	2,799	2,901	2,362
3	(PPh ₄) ₃ [Nb ₆ Cl ₁₂ I ₆]	15	2,983	2,435	2,923
4	(PPh ₄) ₂ [Nb ₆ Cl ₁₂ I ₆]·4CH ₂ Cl ₂	14	3,029	2,426	2,871
5	(PPN) ₃ [Nb ₆ Cl ⁱ ₁₂ Cl ^a _{0.965} I ^a _{5.035}]	15	2,980	2,433	2,932
6	(PPN) ₂ [Nb ₆ Cl ₁₂ I ₆]·2CH ₂ Cl ₂	14	3,021	2,417	2,877
7	[Mg(HOCH ₃) ₆][Ta ₆ (OCH ₃) ₁₈]·6CH ₃ OH	14	2,840	2,081	2,165
8	(PPN) ₂ [Ta ₆ (OC ₂ H ₅) ₁₂ I ₆]	14	2,834	2,074	2,962
9	(Ph ₄ P) ₂ [Ta ₆ (OC ₂ H ₅) ₁₂ I ₆]	14	2,839	2,074	2,974
10	(Ph ₄ P)[Ta ₆ (OC ₂ H ₅) ₁₂ I ₆]·C ₂ H ₅ OH	13	2,867	2,061	2,909
11	[Nb ₆ I ₈ (HOCH ₃) ₆][Nb ₆ (OCH ₃) ₁₈]·2CH ₃ OH	[K]: 20 [A]: 14	2,851 2,871	2,907 2,067	2,213 2,172
12	(Ph ₄ P) ₂ [Nb ₆ (OC ₂ H ₅) ₁₂ I ₆]·C ₂ H ₅ OH	14	2,856	2,060	2,960
13	(PPN) ₂ [Nb ₆ (OC ₂ H ₅) ₁₂ I ₆]	14	2,857	2,064	2,970
14	[Mg(HOCH ₃) ₆] ₃ [Nb ₆ Cl ₁₂ (OCH ₃) ₆] ₂ ·6CH ₃ OH	15	2,987	2,459	2,121
15	(Ph ₄ P) ₂ [Nb ₆ (OC ₂ H ₅) ₁₂ Cl ₆]	14	2,861	2,067	2,574
16	(Ph ₄ P) ₂ [Nb ₆ (OC ₃ H ₇) ⁱ ₄ Cl ⁱ ₈ Cl ^a ₆]	14	2,907 ^{eq} 2,982 ^{ax}	2,428 (X=Cl) 2,066 (X=O)	2,521 ^{eq} 2,624 ^{ax}
17	(NC ₅ H ₆) ₂ [Nb ₆ (OC ₃ H ₇) ₁₂ Cl ₆]	14			
18	[Nb ₆ Cl ₁₂ (H ₂ O) ₆]I ₂	16	2,896	2,456	2,250
19	[Ta ₆ I ₁₂ (H ₂ O) ₆]I ₂ ·4H ₂ O	16	2,934	2,809	2,286
20	[Nb ₆ Cl ₁₂ I ₂ (H ₂ O) ₄]·8THF	16	2,896 ^{eq} 2,938 ^{ax}	2,469 ^{eq} 2,460 ^{ax}	2,944 (X=I) 2,223 (X=O)

eq: äquatorial / ax: axial / K: Kation / A: Anion

7.2 Hochtemperatur-Synthesen

Die für die folgenden Synthesen genutzten Chemikalien werden nach gängigen Methoden aufgearbeitet oder getrocknet. Alle Produkte werden mittels Röntgenanalytik (XRD, XRPD) charakterisiert und überprüft. Hersteller und Reinheiten sind den Publikationen zu entnehmen.

7.2.1 $\text{Na}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$

Die Synthese der Verbindung $\text{Na}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ wird nach literaturbekannter Anleitung durchgeführt. Dazu werden in einer Glovebox 9,00 g (154,00 mmol) NaCl , 11,56 g (124,43 mmol, im leichten Überschuss) Niob-Pulver und 29,10 g (107,71 mmol) NbCl_5 mittels Mörser und Pistel fein gemahlen. Das homogene Gemenge wird danach auf zwei mit Schlenkansatz ausgestatteten Quarzglas-Ampullen (25 cm lang, 1 cm Außendurchmesser, 0,2 mm Wandstärke, Eigenbau, gründlich ausgeheizt) aufgeteilt (ca. 25 g, 90 % des Ampullenvolumens,). Die befüllten Ampullen werden unter Hochvakuum (10^{-6} mbar) in der Knallgasflamme zugeschmolzen. In *Abbildung 26* ist das verwendete Temperaturprogramm dargestellt. Nach der Ofenreaktion liegt das Produkt als dunkle, grobkristalline Substanz vor. Die Steigerung der Kristallinität kann durch eine längere Abkühlzeit erreicht werden. Für die Folgereaktion ist jedoch ein teilmorphes Produkt vorteilhafter.

7.2.2 NbI_5 und TaI_5

Für die Herstellung der Pentaiodide wird das jeweilige Metallpulver mit einem Überschuss an Iod unter Schutzgas homogenisiert und das Gemenge dann in eine Quarzampulle (Eigenbau, gründlich ausgeheizt) gefüllt. Nach dem Verschließen der Ampulle im Hochvakuum (10^{-6} mbar, zusätzlicher Dewar zum Auffangen des teilweise sublimierenden Iods) wird mittels des in *Abbildung 26* dargestellten Temperaturprogramms die Reaktion durchgeführt. Die lange Aufheizrate ist dabei unbedingt notwendig. Nach dem Abkühlen wird die Ampulle unter Schutzgas geöffnet und der Iod-Überschuss mittels Sublimationsapparatur entfernt. Das Produkt liegt jeweils als messingfarbener, kristalliner Feststoff vor.

7.2.3 $[\text{Nb}_6\text{I}_{11}]$

Für diese Reaktion ist die Verwendung von Nb-Metallampullen zwingend notwendig, da das Produkt sonst infolge von Quarzangriffen verunreinigt wird. Dadurch wird die Reaktivität erheblich verringert. Aus einem Niob-Rohr (Evochem, 99,9 %, 10 x 0,5 mm) werden 8 cm lange Stücke geschnitten und diese einseitig auf einer Länge von ca. 0,5 - 1,0 cm zusammengedrückt und unter Schutzgas verschweißt. Die Ampullen werden gründlich mit Königswasser ausgekocht und danach erst mit HF-Lösung ($\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) und dann mit dest. Wasser gespült. Nach der Trocknung im Trockenschrank (120°C) werden die Ampullen in die Glovebox eingeschleust.

Die literaturbekannte Verbindung $[\text{Nb}_6\text{I}_{11}]$ wird nach abgewandelter und vereinfachter Vorschrift hergestellt.^[10] Unter Schutzgas wird ein homogenes Gemisch aus NbI_5 und Nb-Pulver (im leichten Überschuss) in 3,0-g-Portionen in die halbseitig zugeschweißten Nb-Metall-Ampullen gefüllt und die Öffnung anschließend mit einer Zange auf einer Länge von ungefähr 1,0 cm zusammengedrückt und leicht gebogen. Danach werden die Metallampullen unter Schutzgas im Lichtbogenofen zugeschweißt und mehrere davon in eine große Quarzglas-Ampulle (ungefähr 20 cm lang, 2,5 cm breit, Eigenbau) überführt. Diese wird dann im Hochvakuum mithilfe eines Brenners ausgeheizt und verschlossen. Das verwendete Temperaturprogramm ist in Abbildung 26 dargestellt. Nach dem Abkühlen wird die Quarzglas-Ampulle geöffnet und die Metallampullen entnommen. Diese werden dann unter Schutzgas geöffnet. Das Produkt liegt in Form von schwarzen Einkristallen vor. Für Folgereaktionen wird das Produkt nach der unter Abschnitt 3.1 erörterten Methode der Kugelmühlen-Aktivierung zermahlen.

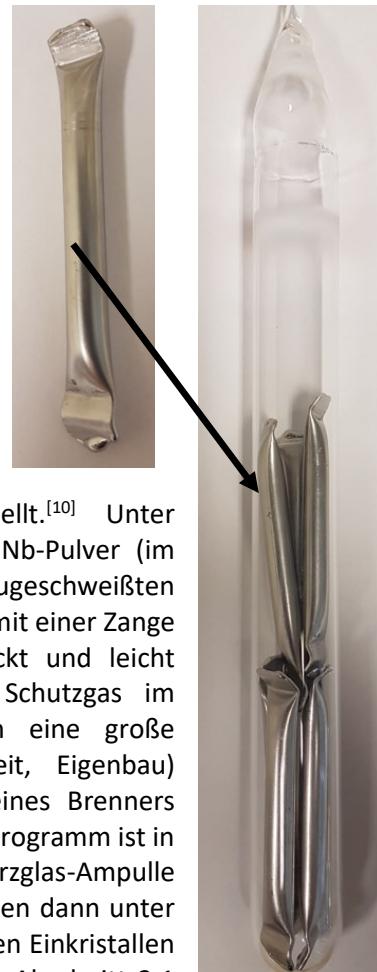


Abbildung 25: Nb-Metallampullen in einer Quarzglas-ampulle.

7.2.4 $[\text{Ta}_6\text{I}_{14}]$

Die Synthese von $[\text{Ta}_6\text{I}_{14}]$ wird mit TaI_5 und Ta-Pulver (im leichten Überschuss) analog der Arbeitsweise für $\text{Na}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ durchgeführt. Das verwendete Temperaturprogramm ist in Abbildung 26 dargestellt. Nach dem Öffnen der Ampulle unter Schutzgas wird das dunkle Produkt nach der unter Abschnitt 3.1 erörterten Methode der Kugelmühlen-Aktivierung zermahlen.

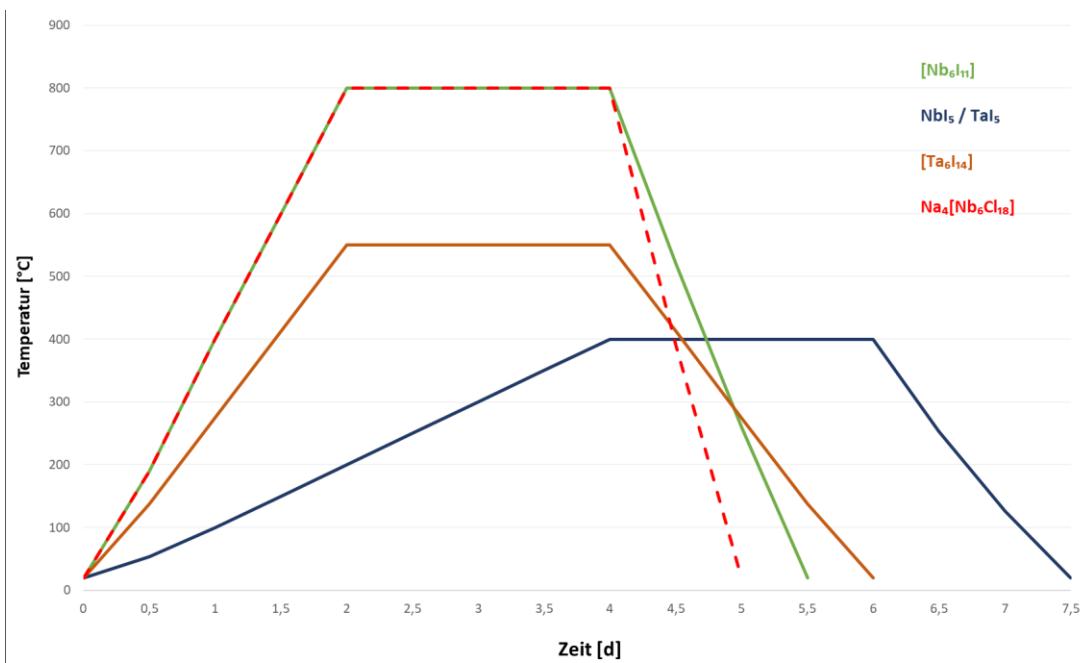


Abbildung 26: Temperaturprogramme der Festkörpersynthesen.

7.3 Weitere Eduktcluster und Verbindungen

7.3.1 [Nb₆Cl₁₂I₂(H₂O)₄]·4H₂O

Der unter 7.2.1 dargestellte Cluster Na₄[Nb₆Cl₁₈] ist in gängigen Lösungsmitteln (z.B. Alkohol, Acetonitril, THF) nur schlecht löslich. Dieser kann aber nach einer abgewandelten und verbesserten Synthesevorschrift in die deutlich besser lösliche Titelverbindung aufgearbeitet werden. Mittels Mörser und Pistel wird das dunkle Produkt aus der Festkörpersynthese fein zermahlen und in 4,0 L entgastem Wasser (für mehrere Stunden unter Argon refluxiert) im Zeitraum von zwei Tagen unter sauerstoffarmen Bedingungen bei Raumtemperatur gelöst. Die erhaltene dunkelgrüne Lösung wird filtriert und am Rotationsverdampfer auf etwa die Hälfte eingeengt. Der konzentrierten Lösung werden 500 g Iodwasserstoffsäure (57 %, 2228,11 mmol) und 1000 g NaI (6671,56 mmol) über einen Zeitraum von mehreren Stunden zugegeben und zur vollständigen Fällung noch einen weiteren Tag gerührt. Es fällt ein schwarzer Niederschlag aus, welcher über eine G4-Fritte abgesaugt und mehrfach mit kaltem Aceton gewaschen wird. Im Anschluss wird für mehrere Stunden im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet. Es werden 43,20 g (31,30 mmol, Ausbeute: 87 %) [Nb₆Cl₁₂I₂(H₂O)₄]·4H₂O als dunkles Pulver erhalten.

Das Produkt wird mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Als Vergleichsgrundlage dient ein Pulverdiffraktogramm von [Nb₆Cl₁₂I₂(H₂O)₄]·4H₂O, welches ausschließlich mit Iodwasserstoffsäure als Analogon der Literatur zu [Nb₆Cl₁₄(H₂O)₄]·4H₂O gefällt wurde.^[139–142] Beide Diffraktogramme stimmen überein. Die ausschließliche Verwendung von Iodwasserstoffsäure zur Fällung ist im Vergleich zur dargestellten Synthese sehr teuer, da sehr große Mengen notwendig sind. Von der Synthese nach SCHÄFER et al. mit Methanol als Lösungsmittel wird abgesehen, da auch nach mehrfachen Waschen und Trocknen bei erhöhten Temperaturen im Hochvakuum noch Methanol nachweisbar ist.^[61]

7.3.2 μ -Nitrido-bis(triphenylphosphan)-iodid

μ -Nitrido-bis(triphenylphosphan)-iodid (PPNI) wird nach abgewandelter Literaturvorschrift hergestellt.^[143] 6,5 g (11.32 mmol) PPNCl werden mit 50,0 g (301.20 mmol) KI und 80 mL (4,44 mol) H₂O in ein 100-mL-Schraubglas gegeben und für zwei Tage bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das leicht gelbliche Produkt mehrfach mit Wasser gewaschen und bei 60 °C im Hochvakuum (10⁻⁶ mbar) für 8 h getrocknet. Analytik (NMR, EA) entspricht der Literatur.^[143] Ausbeute: 7,2 g (96 %)

7.4 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sind den Publikationen zu entnehmen. Substanzen werden entsprechend der Angaben in den Publikationen oder nach gängigen Methoden aufgereinigt und getrocknet.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Vergleich der zwei Arten des (M_6X_8) -Strukturtyps der hexanuklearen Übergangsmetallcluster. Links ist der reguläre Aufbau (M_6X_8) und rechts mit zusätzlicher Einlagerung eines Interstitialatoms (ZM_6X_8) dargestellt. Die M_6 -Atomoktaeder werden dabei polyedrisch dargestellt.....	2
Abbildung 2: Vergleich der zwei Arten des (M_6X_{12}) -Strukturtyps der hexanuklearen Übergangsmetallcluster. Links ist der reguläre Aufbau (M_6X_{12}) und rechts mit zusätzlicher Einlagerung eines Interstitialatoms (ZM_6X_{12}) dargestellt. Die M_6 -Atomoktaeder werden dabei polyedrisch dargestellt.....	3
Abbildung 3: Orbitalschema (links) und Molekülorbitale (rechts) des (M_6X_8) -Strukturtyps.	4
Abbildung 4: Orbitalschema (links) und Molekülorbitale (rechts) des (M_6X_{12}) -Strukturtyps.	6
Abbildung 5: ORTEP-Darstellung der Struktur von Verbindung 1. Thermische Ellipsoide werden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Nb_6 -Atomoktaeder ist als Polyeder abgebildet.	14
Abbildung 6: ORTEP-Darstellung der Struktur von Verbindung 2. Thermische Ellipsoide werden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Nb_6 -Atomoktaeder ist als Polyeder abgebildet und die co-kristallinen Py-Moleküle werden aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen.	16
Abbildung 7: $[Nb_6Cl_{12}I_6]^{n-}$ -Clustereinheit in den Verbindungen 3,4 und 6. In Verbindung 5 kommt es zur einer Cl-I-Mischbesetzung der äußeren Ligandensphäre. Der Nb_6 -Atomoktaeder ist als Polyeder abgebildet.	18
Abbildung 8: Kationen der Verbindungen 4 - 6, Ph_4P^+ (links) und PPN^+ (rechts).....	19
Abbildung 9: Intermolekulare Halogen-Halogen-Bindungen (violett) und Wasserstoffbrückenbindungen via Dichlormethan-Moleküle (rot) zwischen den Clustereinheiten in 4	20
Abbildung 10: Struktur der Cluster-Methanolate $[M_6(OCH_3)_{18}]^{2-}$ (links) und -Ethanolate $[M_6(OC_2H_5)_{12}X_6]^{n-}$ (rechts) für $M = Nb, Ta$; $X = Cl, I$ (ohne Wasserstoffatom-Darstellung).....	21
Abbildung 11: ORTEP-Darstellung der Struktur von Verbindung 7. Thermische Ellipsoide werden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Ta_6 -Atomoktaeder ist als Polyeder abgebildet und Wasserstoffbrückenbindungen werden als rot-gestrichelte Linien dargestellt.....	23
Abbildung 12: ORTEP-Darstellung der Struktur von Verbindung 8. Thermische Ellipsoide werden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Ta_6 -Atomoktaeder ist als Polyeder abgebildet und auf die Darstellung des zweiten PPN^+ -Kations wird aus Übersichtlichkeitsgründen verzichtet.	24
Abbildung 13: ORTEP-Darstellung der Struktur von Verbindung 9. Thermische Ellipsoide werden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Ta_6 -Atomoktaeder ist als Polyeder abgebildet und auf die Darstellung des zweiten Ph_4P^+ -Kations wird aus Übersichtlichkeitsgründen verzichtet.	24
Abbildung 14: MO-Schemata für (M_6X_{12}) -Strukturtypen mit 16 CBE (links), 14 CBE (mittig) und Oxidation zum 13 CBE-Cluster (rechts)	25

Abbildung 15: ORTEP-Darstellung der Struktur von Verbindung 11 . Thermische Ellipsoide werden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Nb ₆ -Atomoktaeder sind als Polyeder abgebildet und Wasserstoffbrückenbindungen sind als rot-gestrichelte Linien dargestellt.	28
Abbildung 16: Packungsbild der Verbindung 11 entlang der kristallographischen a-Achse. Die Nb ₆ -Atomoktaeder sind als Polyeder (blau: 11_{Kation} , türkis: 11_{Anion}) abgebildet.	28
Abbildung 17: ORTEP-Darstellung der Struktur von Verbindung 12 . Thermische Ellipsoide werden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Nb ₆ -Atomoktaeder sind als Polyeder abgebildet und es ist nur ein Ph ₄ P ⁺ -Kation dargestellt.	29
Abbildung 18: ORTEP-Darstellung der Struktur von Verbindung 13 . Thermische Ellipsoide werden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Nb ₆ -Atomoktaeder sind als Polyeder abgebildet und es ist nur ein PPN ⁺ -Kation dargestellt.	30
Abbildung 19: ORTEP-Darstellung der Struktur von Verbindung 14 . Thermische Ellipsoide werden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Nb ₆ -Atomoktaeder sind als Polyeder abgebildet und Wasserstoffbrückenbindungen sind als rot-gestrichelte Linien dargestellt.	31
Abbildung 20: ORTEP-Darstellung der Struktur von Verbindung 15 . Thermische Ellipsoide werden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Nb ₆ -Atomoktaeder sind als Polyeder abgebildet und Übersichtlichkeitsgründen wird nur ein Ph ₄ P ⁺ -Kation dargestellt.	32
Abbildung 21: Packungsbild der Verbindung 16 entlang der kristallographischen b-Achse. Die Nb ₆ -Atomoktaeder sind als Polyeder abgebildet.	33
Abbildung 22: ORTEP-Darstellung der Struktur von Verbindung 18 . Thermische Ellipsoide werden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Nb ₆ -Atomoktaeder ist als Polyeder abgebildet und es wird nur ein Iodid-Anion dargestellt.	35
Abbildung 23: ORTEP-Darstellung der Struktur von Verbindung 19 . Thermische Ellipsoide werden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Ta ₆ -Atomoktaeder ist als Polyeder abgebildet. Auf die Darstellung der Iodid-Anionen und co-kristallinen Wassermoleküle wird aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.	36
Abbildung 24: ORTEP-Darstellung der Struktur von Verbindung 20 . Thermische Ellipsoide werden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Nb ₆ -Atomoktaeder ist als Polyeder abgebildet. Wasserstoffbrückenbindungen werden als rot-gestrichelte Linie dargestellt.	38
Abbildung 25: Nb-Metallampullen in einer Quarzglas-ampulle.	104
Abbildung 26: Temperaturprogramme der Festkörpersynthesen.	105

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammenfassung der diskutierten Verbindungen mit Zuordnung der CBE und Publikations-Nummer	11
Tabelle 2: Vergleich der gemittelten Bindungslängen in 1 und 2	15
Tabelle 3: Vergleich der Bindungslängen in 9 und 10	25
Tabelle 4: Bindungslängen in Verbindung 11	27
Tabelle 5: Vergleich der durchschnittlichen Bindungslängen von 1 [Nb ₆ I ₈ (Py) ₆], 2 [Nb ₆ I ₈ (Py) ₆]I·9Py und 11 _{Kation} [Nb ₆ I ₈ (HOCH ₃) ₆] ²⁺	29
Tabelle 6: Zusammenfassung der Verbindungen mit Angabe der CBE und den gemittelten Bindungslängen.....	102

Schemaverzeichnis

Schema 1: Oxidationszustände in (M ₆ X ₈)-Verbindungen und deren Überführbarkeit ineinander.	3
Schema 2: Oxidationszustände in (M ₆ X ₁₂)-Verbindungen und deren Überführbarkeit ineinander.....	5
Schema 3: Reaktionsgleichung für [Nb ₆ I ₁₁].	8
Schema 4: Reaktionssysteme für Verbindung 3 - 6 (ohne co-kristallines Lösungsmittel).	18
Schema 5: Gleichgewicht der Protonenverschiebung in Verbindung 11	27

Lebenslauf

Name: Florian Schröder
Geburtsdatum und -ort: 31.10.1993 in Burg (bei Magdeburg)
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: Deutsch

Ausbildung

08/2010 - 06/2013 Allgemeine Hochschulreife mit Fachrichtung Wirtschaft
Berufsbildende Schulen „Conrad Tack“, Burg (bei Magdeburg)

10/2013 - 03/2017 Bachelor of Science, Arbeitskreis Prof. Dr. Martin Köckerling,
Institut für Chemie, Universität Rostock
Titel der Bachelorarbeit: „Synthese und Charakterisierung
neuartiger Cluster-Komplexverbindungen mit voluminösen
organischen Liganden“

04/2017 - 09/2018 Master of Science, Arbeitskreis Prof. Dr. Martin Köckerling,
Institut für Chemie, Universität Rostock
Titel der Masterarbeit: „Synthese von hexanuklearen
Niobcluster-Komplexverbindungen in Ionenischen Flüssigkeiten“

10/2018 - 06/2022 Promotionsstudium, Arbeitskreis Prof. Dr. Martin Köckerling,
Institut für Chemie, Universität Rostock
Titel der Dissertation: „Synthese von hexanuklearen Niob- und
Tantal-Clusterkomplexverbindungen mit Iodido- und
Alkoholato-Liganden“

Berufstätigkeit

10/2018 - 06/2022 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis Prof. Dr. Martin
Köckerling, Institut für Chemie, Universität Rostock

seit 06/2022 Radiochemiker in der Nuklearmedizin, Klinik und Poliklinik für
Nuklearmedizin, Universitätsmedizin Rostock

Engagement

Mitarbeit im Projekt „Qualitäts-Dialog“, jährliche Seminare zur Protokollschriftung für
Studierende im ersten Semester, Mitwirken im FSR und im Mentoren-Programm der Chemie

Tagungsbeitrag

Poster: „New Niobium Alcoholate Cluster Compounds: Current State of Research“, The 17th European Conference on Solid State Chemistry, Lille, Frankreich, 01.-04.09.2019

Publikationen

1. „New Hexanuclear Niobium Cluster Compounds with Perfluorinated Ligands Made Using Ionic Liquids“ D. H. Weiß, F. Schröder, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, 643, 345-351.
2. „Discrete Neutral Niobium Cluster Units in Compounds of the Type $[Nb_6Cl_{14}L_4]$ with $L = O$ or N Donor Ligand“ E. Sperlich, J. König, D. H. Weiß, F. Schröder, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, 645, 233-241.
3. „Hexanuclear Niobium Cluster Iodides with Pyridine Ligands - Temperature Induced Auto-Oxidation“ F. Schröder, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2022**, 648, e202100295. (Publikation online: 15.02.2022)
4. „Improved access through ball milling: Octahedral Ta_6 cluster alkoxides with weakly coordinating cations and a rare example of an electron-poor Ta_6 cluster“ F. Schröder, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, 647, 1625–1632.
5. $[Nb_6Cl_{12}(H_2O)_6]I_2$, F. Schröder, M. Köckerling, *IUCrData* **2021**, 6, x210696.
6. $[Ta_6I_{12}(H_2O)_4]I_2 \cdot 4H_2O$, F. Schröder, M. Köckerling, *IUCrData* **2021**, 6, x210304.
7. „Cluster Compounds with Oxidised, Hexanuclear $[Nb_6Cl^{12}I^a_6]^{n-}$ Anions ($n = 2$ or 3)“ F. Schröder, M. Köckerling, *ChemistryOpen* **2022**, 11, e202200063. (Publikation online: 15.06.2022)
8. $[Nb_6Cl_{12}I_2(H_2O)_4] \cdot 8THF$, F. Schröder, M. Köckerling, *IUCrData* **2022**, 7, x220618.
9. „Alcoholate and Mixed Alcoholate/Iodide Supported Hexanuclear Niobium Cluster Compounds with a Mixed Face-Bridged/Edge-Bridged Cluster Pair Example“ F. Schröder, M. Köckerling, *J. Clust. Sci.* **2022**, DOI 10.1007/s10876-022-02300-y. (Publikation online: 12.07.2022)
10. „Hexanuclear Niobium Cluster Alcohulates - First Representatives with Isopropanolato Ligands“ F. Schröder, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2022**, e202200241. (Publikation online: 31.08.2022)