

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Chemie

Fachgebiet: Anorganische Festkörperchemie

Betreuer: Prof. Dr. Martin Köckerling

M. Sc. Eric Sperlich

(e-mail: eric.sperlich@uni-potsdam.de)

Die Umsetzung von [Nb₆Cl₁₂]-Cluster-Komplexverbindungen mit Neutralliganden: Synthesen, Strukturen, intermolekulare Wechselwirkungen und Folgereaktionen

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Synthese und Charakterisierung von neuartigen Niobcluster-Komplexverbindungen mit neutralen Liganden L beschrieben. Es konnten 153 neue Verbindungen synthetisiert und einkristallografisch analysiert werden. Dabei handelt es sich um 91 Verbindungen mit neutraler Clustereinheit (Kap. 3.1), vier neutrale Cluster-Netzwerk-Verbindungen (Kap. 3.2), 28 Verbindungen mit Cluster-Kation (Kap. 3.3), fünf Verbindungen mit oxidierten Nitril-haltigen Clustereinheiten sowie ein Folgeprodukt (Kap. 3.4) und 24 Verbindungen mit Niobcluster-Anionen (Kap. 3.5). Ein Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Analyse der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Clustereinheiten. Neben einer Vielzahl von Wasserstoffbrücken und parallel-versetzten π - π -Wechselwirkungen wurden auch erstmalig T-förmige CH- π -, Anion- π - und Lone-Pair- π -Wechselwirkungen, Halogen-, Chalkogen- und Pnikogen-Brücken, sowie Chalkogen-Chalkogen-Wechselwirkungen in Niobcluster-Verbindungen beobachtet. Anhand der Neutralcluster-Verbindungen wurden verschiedene Einflüsse auf die Labilität der Nb-L-Bindung untersucht und unter Berücksichtigung von intermolekularen Wechselwirkungen die Anforderungen an einen besonders geeigneten Niobcluster-Präkursor diskutiert. Mit der Verbindung [Nb₆Cl₁₄(Pyz)₄] · 2 CH₂Cl₂ (7) konnte eine Ausgangsverbindung charakterisiert werden, durch die 70 neue Cluster-Verbindungen synthetisiert werden konnten. Auf Grundlage der erzielten Erkenntnisse über diese Ausgangsverbindungen konnte mit [Nb₆Cl₁₄(Pyr-4-CN)₄] · 3.6 Pyr-4-CN (8) ein noch besserer Cluster-Präkursor synthetisiert werden, mit dem es möglich war, die ersten Schwefel- und Selen-koordinierten Niobcluster-Einheiten zu synthetisieren.

In this thesis, the synthesis and characterization of novel niobium cluster complex compounds with neutral ligands L is described. A total of 153 new compounds were synthesized and analyzed by single-crystal X-ray diffraction. They are divided into 91 compounds with a neutral cluster unit (chap. 3.1), 4 neutral network compounds (chap. 3.2), 28 compounds with a cluster cation (chap. 3.3), 5 compounds with oxidized nitrile-containing cluster units and one secondary product (chap. 3.4) and 24 compounds with niobium cluster anions (chap. 3.5). One focus of this work was the analysis of the intermolecular interactions between the cluster units. In addition to a large number of hydrogen bonds and parallel-displaced π - π stacking, T-shaped CH- π , anion- π and lone-pair- π interactions, halogen, chalcogen and pnictogen bonds, as well as chalcogen-chalcogen interactions are reported for the first time, as they are observed in these cluster compounds. By analyzing the neutral cluster compounds, various influences on the lability of the Nb-L bond were investigated and, considering intermolecular interactions, the requirements for a particularly suitable niobium cluster precursor is discussed. With the compound [Nb₆Cl₁₄(Pyz)₄] · 2 CH₂Cl₂ (7), it was possible to introduce a starting compound,

which enabled the syntheses of more than 70 new cluster compounds. Based on the limits of this starting material 7, a better precursor is presented with $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{Pyr-4-CN})_4] \cdot 3.6 \text{ Pyr-4-CN}$ (8). With this compound, it was possible to synthesize the first neutral sulfur- and selenium-coordinated niobium cluster compounds.