

Universität  
Rostock



Tradio et Innovatio

# Perfluorierte Ionische Flüssigkeiten und hexanukleare Niobcluster

## Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

*Doktor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)*

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Daniel Holger Weiß

Rostock, 09.04.2018

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2013 bis März 2017 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe *Anorganische Festkörperchemie* unter der Betreuung von Prof. Dr. Martin Köckerling angefertigt.

Erstgutachter : Prof. Dr. Martin Köckerling  
Zweitgutachter : PD Dr. Torsten Beweries

# Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, Daniel Holger Weiß, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe. Dazu werden keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet sowie die den genutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Zitaten als solche kenntlich gemacht.

Rostock, 09.04.2018

---

Daniel Holger Weiß

## Danksagung

Mein Dank gilt Prof. Dr. Martin Köckerling für die Aufnahme in den Arbeitskreis und das überaus interessante Thema. Die vielen Stunden mit kreativen Diskussionen über Strukturen und Ergebnisse werden mir immer in guter Erinnerung bleiben.

Meinem Arbeitskreis gilt besonderer Dank. Die stetige Unterstützung während der gesamten Zeit war Grundlage dieser Arbeit. Allen voran möchte ich Dr. Arne Pigorsch danken, der durch seine aufgeschlossene Art immer für gute Laune und ein ausgesprochen gutes Arbeitsklima gesorgt hat. Meinen anderen Kommilitonen, und natürlich gleichzeitig Freunden, Jonas König, Dr. Alexander Hinz, Dr. Katharina Sievert, Philipp Thiele sowie Dr. Anne-Kristin Rölke danke ich für die gesamte Zeit, sowohl für die Zusammenarbeit im Labor und Büro als auch für die zahlreichen geselligen Abende. Natürlich sei weiterhin Antje Siegesmund, Jonas Jablonski, Eric Sperlich, Ina Dartsch gedankt. Besonders hervorzuheben sind hierbei noch Florian Schröder und Niels-Ole Giltzau, denen ich während ihrer Bachelorarbeit zur Seite stehen durfte.

Dr. Jörg Harloff möchte ich für die gute Zusammenarbeit und die Unterstützung während der gesamten Zeit danken. Dr. Alexander Villinger sei für die Betreuung der Einkristalldiffraktometer sowie die Hilfe bei vielen kristallografischen Problemen sei ebenso gedankt.

Der gesamten analytischen Abteilung des Instituts für Chemie sei für die Durchführung der Analysen gedankt, allen voran Dr. Dirk Michalik für die Diskussionen zu NMR-spektroskopischen Daten.

Ohne meine Familie wäre eine solche Arbeit nicht möglich gewesen, allen voran natürlich meine Eltern sowie Großeltern. Natürlich möchte ich auch meinen Schwiegereltern (in spe) für ihre stete Unterstützung danken.

Zu guter Letzt bleibt mir nur noch, mich bei meiner Freundin und Lebensgefährtin Katja für den gemeinsamen Weg, die vorbehaltlose Unterstützung sowie die Rücksicht in allen Lebenslagen zu bedanken und nicht zu vergessen meinem größten Geschenk in dieser Zeit, der Geburt unserer gemeinsamen Tochter Pia zu danken.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung und Kenntnisstand</b>	<b>1</b>
<b>2. Zielsetzung und Motivation</b>	<b>7</b>
<b>3. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>8</b>
3.1. Neutrale isolierte Nb <sub>6</sub> -Cluster	8
3.1.1. [Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> <sup>i</sup> Cl <sub>2</sub> <sup>a</sup> (ON <sub>2</sub> C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>a</sup>	9
3.1.2. [Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> <sup>i</sup> Cl <sub>2</sub> <sup>a</sup> (NC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>a</sup> · 4(NCCH <sub>3</sub> )	13
3.1.3. [Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> <sup>i</sup> Cl <sub>2</sub> <sup>a</sup> ((N <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>a</sup> · 2((N <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub> )	16
3.1.4. [Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> <sup>i</sup> Cl <sub>2</sub> <sup>a</sup> (OS(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>a</sup> · 2(OS(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	18
3.1.5. [Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> <sup>i</sup> Cl <sub>2</sub> <sup>a</sup> (H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>a</sup> · 2(H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	20
3.1.6. Zusammenfassung und Diskussion	21
3.2. Ein Niob-Cluster mit intra-Cluster-Chelatliganden	25
3.2.1. [Nb <sub>6</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> <sup>i-a</sup> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>i</sup> 3 <sup>+</sup> 3[I] <sup>-</sup>	25
3.3. Trifluoracetat Salze und Nb <sub>6</sub> -Cluster	33
3.3.1. TMG(H)TFA	34
3.3.2. [TMG(H)] <sub>4</sub> [Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> <sup>i</sup> (OOCCF <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>a</sup>	36
3.3.3. [TMGTFAA(H)] <sub>4</sub> [Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> <sup>i</sup> (OOCCF <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>a</sup>	42
3.3.4. TMGTFAA(H)TFA	44
3.3.5. [TMG] <sub>2</sub> [TMGTFAA] <sub>2</sub> [Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> <sup>i</sup> (OOCCF <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>a</sup>	46
3.3.6. NPr <sub>3</sub> (H)TFA	49
3.3.7. [NPr <sub>3</sub> (H)] <sub>4</sub> [Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> <sup>i</sup> (TFA) <sub>6</sub> ] <sup>a</sup>	50
3.3.8. Py(H)TFA	53
3.3.9. MIm(H)TFA	54
3.3.10. [MIm(H)] <sub>4</sub> [Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> <sup>i</sup> (TFA) <sub>6</sub> ] <sup>a</sup>	56
3.3.11. BImTFA	58
3.3.12. [Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> <sup>i</sup> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> (TFA) <sub>2</sub> ] <sup>a</sup>	58
3.4. Pentafluorpropionat Salze und Nb <sub>6</sub> -Cluster	61
3.4.1. TMG(H)PFP	61
3.4.2. (H)NPr <sub>3</sub> PFP	63
3.4.3. [HNPr <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> [Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> <sup>i</sup> (PFP) <sub>6</sub> ] <sup>a</sup>	64
3.4.4. HPyPFP	67
3.4.5. [HPy] <sub>4</sub> [Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> <sup>i</sup> (PFP) <sub>6</sub> ] <sup>a</sup>	68
3.4.6. HImPFP	69
3.4.7. [HIm] <sub>4</sub> [Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> <sup>i</sup> (PFP) <sub>6</sub> ] <sup>a</sup>	72
3.4.8. BImPFP	73
3.4.9. [Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> <sup>i</sup> (PFP) <sub>2</sub> (MeCN) <sub>4</sub> ] <sup>a</sup>	74
3.5. Heptafluorbutyrat Salze und Nb <sub>6</sub> -Cluster	76
3.5.1. TMG(H)HFB	76

3.5.2.	HNPr <sub>3</sub> HFB . . . . .	77
3.5.3.	[HNPr <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> [Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> (HFB) <sub>6</sub> <sup>a</sup> ] . . . . .	78
3.5.4.	HPyHFB . . . . .	79
3.5.5.	[HPy] <sub>4</sub> [Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> (HFB) <sub>6</sub> <sup>a</sup> ] . . . . .	80
3.5.6.	HImHFB . . . . .	82
3.5.7.	BImHFB . . . . .	84
3.5.8.	[Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> (MeCN) <sub>4</sub> (HFB) <sub>2</sub> <sup>a</sup> ] . . . . .	84
3.5.9.	Zusammenfassung und Diskussion der Wechselwirkungen und Schmelzpunkte der ILs . . . . .	86
3.5.10.	Zusammenfassung und Diskussion der Wechselwirkungen und Schmelzpunkte der Nb <sub>6</sub> -Clusterverbindungen . . . . .	90
<b>4.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>91</b>
<b>5.</b>	<b>Ausblick</b>	<b>92</b>
<b>A.</b>	<b>Anhang</b>	<b>I</b>
A.1.	Theoretische Grundlagen der analytischen Methoden . . . . .	I
A.1.1.	Einkristalldiffraktometrie . . . . .	I
A.1.2.	Pulverröntgendiffraktometrie . . . . .	II
A.1.3.	NMR-Spektroskopie . . . . .	III
A.1.4.	IR(ATR)-Spektroskopie . . . . .	III
A.1.5.	Dynamische Differenzkalorimetrie . . . . .	III
A.1.6.	Elementaranalyse . . . . .	IV
A.2.	Experimentelle Details - Synthesen . . . . .	V
A.2.1.	Arbeitstechniken . . . . .	V
A.2.2.	Verwendete Chemikalien . . . . .	VI
A.2.3.	Synthese K <sub>4</sub> [Nb <sub>6</sub> Cl <sub>18</sub> ] . . . . .	VII
A.2.4.	Synthese [Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> <sup>a</sup> ] · 4 (H <sub>2</sub> O) . . . . .	VIII
A.2.5.	Synthese der Verbindung BImCl . . . . .	VIII
A.2.6.	Synthese der Verbindung 3.1.1 . . . . .	VIII
A.2.7.	Synthese der Verbindung 3.1.2 . . . . .	IX
A.2.8.	Synthese der Verbindung 3.1.3 . . . . .	IX
A.2.9.	Synthese der Verbindung 3.1.4 . . . . .	X
A.2.10.	Synthese der Verbindung 3.1.5 . . . . .	X
A.2.11.	Synthese der Verbindung 3.2.1 . . . . .	X
A.2.12.	Synthese der Verbindung 3.3.2 . . . . .	XI
A.2.13.	Synthese der Verbindung 3.3.3 . . . . .	XII
A.2.14.	Synthese der Verbindung 3.3.5 . . . . .	XII
A.2.15.	Synthese der Verbindung 3.3.7 . . . . .	XIII
A.2.16.	Synthese der Verbindung 3.3.10 . . . . .	XIII

A.2.17. Synthese der Verbindung 3.3.12	XIV
A.2.18. Synthese der Verbindung 3.4.3	XIV
A.2.19. Synthese der Verbindung 3.4.5	XV
A.2.20. Synthese der Verbindung 3.4.7	XV
A.2.21. Synthese der Verbindung 3.4.9	XV
A.2.22. Synthese der Verbindung 3.5.3	XV
A.2.23. Synthese der Verbindung 3.5.5	XVI
A.2.24. Synthese der Verbindung 3.5.8	XVI
A.2.25. Synthese der Verbindung 3.3.1	XVI
A.2.26. Synthese der Verbindung 3.3.4	XVII
A.2.27. Synthese der Verbindung 3.3.6	XVII
A.2.28. Synthese der Verbindung $\text{HNBu}_3\text{TFA}$	XVII
A.2.29. Synthese der Verbindung 3.3.8	XVII
A.2.30. Synthese der Verbindung 3.3.9	XVIII
A.2.31. Synthese der Verbindung 3.3.11	XVIII
A.2.32. Synthese der Verbindung 3.4.1	XVIII
A.2.33. Synthese der Verbindung 3.4.2	XVIII
A.2.34. Synthese der Verbindung $\text{HNBu}_3\text{PFP}$	XIX
A.2.35. Synthese der Verbindung 3.4.4	XIX
A.2.36. Synthese der Verbindung 3.4.6	XIX
A.2.37. Synthese der Verbindung 3.4.8	XIX
A.2.38. Synthese der Verbindung 3.5.1	XX
A.2.39. Synthese der Verbindung 3.5.2	XX
A.2.40. Synthese der Verbindung $\text{HNBu}_3\text{HFB}$	XX
A.2.41. Synthese der Verbindung 3.5.4	XX
A.2.42. Synthese der Verbindung 3.5.6	XX
A.2.43. Synthese der Verbindung 3.5.7	XXI
A.3. Kristallografische und spektroskopische Daten	XXII
A.3.1. Analytik der Verbindung 3.1.1	XXII
A.3.2. Analytik der Verbindung 3.1.2	XXV
A.3.3. Analytik der Verbindung 3.1.3	XXIX
A.3.4. Analytik der Verbindung 3.1.4	XXXI
A.3.5. Analytik der Verbindung 3.1.5	XXXIII
A.3.6. Analytik der Verbindung 3.2.1	XXXV
A.3.7. Analytik der Verbindung 3.3.2	XLI
A.3.8. Analytik der Verbindung 3.3.3	XLV
A.3.9. Analytik der Verbindung 3.3.5	L
A.3.10. Analytik der Verbindung 3.3.7	LII
A.3.11. Analytik der Verbindung 3.3.10	LVI
A.3.12. Analytik der Verbindung 3.3.12	LX

A.3.13. Analytik der Verbindung 3.4.3 . . . . .	LXIV
A.3.14. Analytik der Verbindung 3.4.5 . . . . .	LXVIII
A.3.15. Analytik der Verbindung 3.4.7 . . . . .	LXXI
A.3.16. Analytik der Verbindung 3.4.9 . . . . .	LXXIV
A.3.17. Analytik der Verbindung 3.5.3 . . . . .	LXXVII
A.3.18. Analytik der Verbindung 3.5.5 . . . . .	LXXX
A.3.19. Analytik der Verbindung 3.3.1 . . . . .	LXXXV
A.3.20. Analytik der Verbindung 3.3.4 . . . . .	LXXXIX
A.3.21. Analytik der Verbindung 3.3.6 . . . . .	XCIII
A.3.22. Analytik der Verbindung . . . . .	XCVII
A.3.23. Analytik der Verbindung 3.3.8 . . . . .	CI
A.3.24. Analytik der Verbindung 3.3.9 . . . . .	CV
A.3.25. Analytik der Verbindung 3.3.11 . . . . .	CIX
A.3.26. Analytik der Verbindung 3.4.1 . . . . .	CXII
A.3.27. Analytik der Verbindung 3.4.2 . . . . .	CXVI
A.3.28. Analytik der Verbindung . . . . .	CXXI
A.3.29. Analytik der Verbindung 3.4.4 . . . . .	CXXIII
A.3.30. Analytik der Verbindung 3.4.6 . . . . .	CXXIX
A.3.31. Analytik der Verbindung 3.4.8 . . . . .	CXXXIII
A.3.32. Analytik der Verbindung 3.5.1 . . . . .	CXXXVI
A.3.33. Analytik der Verbindung 3.5.2 . . . . .	CXL
A.3.34. Analytik der Verbindung . . . . .	CXLIV
A.3.35. Analytik der Verbindung 3.5.4 . . . . .	CXLVI
A.3.36. Analytik der Verbindung 3.5.6 . . . . .	CL
A.3.37. Analytik der Verbindung 3.5.7 . . . . .	CLIV

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>CLVII</b>
------------------------------	--------------

<b>Verzeichnis der Schemata</b>	<b>CLXIII</b>
---------------------------------	---------------

<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>CLXIII</b>
----------------------------	---------------

<b>Literatur</b>	<b>CLXVII</b>
------------------	---------------



# Abkürzungsverzeichnis

<b>ATR</b>	abgeschwächte Totalreflexion
<b>CBE</b>	Cluster-basierte-Elektronen
<b>CCD</b>	Charge-Coupled-Device
<b>d</b>	Abstand zwischen zwei Atomen
<b>DMSO</b>	Dimethylsulfoxid
<b>FIR</b>	ferner Infrarotbereich
<b>FT-IR</b>	Fourier-Transform-Infrarot
<b>Goof</b>	Goodness of Fit
<b>IR-Spektrum</b>	Infrarot-Spektrum
<b>L<sup>a</sup></b>	äußere Liganden
<b>L<sup>i</sup></b>	innere Liganden
<b>LSM</b>	Lösungsmittel
<b>M</b>	Metall
<b>max.</b>	maximal
<b>Me</b>	Methylgruppe
<b>min.</b>	minimal
<b>MIR</b>	mittlerer Infrarotbereich
<b>MS</b>	Massenspektrometrie
<b>NIR</b>	naher Infrarotbereich
<b>NMR</b>	Kernresonanzspektroskopie
<b>PSD</b>	Position-Sensitive Device
<b>R</b>	Residualwert
<b>TFA</b>	Trifluoressigsäure
<b>PFP</b>	Pentafluorpropionsäure
<b>HFB</b>	Heptafluorbuttersäure
<b>TMG</b>	Tetramethylguanidin
<b>Py</b>	Pyridin
<b>NPr<sub>3</sub></b>	Tripropylamin
<b>NBu<sub>3</sub></b>	Tributylamin
<b>BMIm</b>	Butylmethylimidazolium
<b>PPN</b>	Bis(triphenylphosphin)iminium
<b>DCC</b>	N,N'-Dicyclohexylcarbodiimids
<b>DCU</b>	N,N'-Dicyclohexylurea
<b>IL</b>	Ionische Flüssigkeiten
<b>Wbb</b>	Wasserstoffbrückenbindungen
<b>RT</b>	Raumtemperatur
<b>DSC</b>	differential scanning calorimetry
<b>ÄE</b>	Äquatorialebene

<b>DMSO</b>	Dimethylsulfoxid
<b>THF</b>	Tetrahydrofuran
<b>MOFs</b>	metall-organic framework
<b>TMEA</b>	Trimethylelessigsäureanhydrat
<b>HMIIm</b>	Methylimidazolium
<b>MIm</b>	Methylimidazol

## Einheitenverzeichnis

<b>Meter</b>	m	Längeneinheit
<b>Zentimeter</b>	cm	Längeneinheit
<b>Millimeter</b>	mm	Längeneinheit
<b>Nanometer</b>	nm	Längeneinheit
<b>Angström</b>	Å	Längeneinheit
<b>Quadratmeter</b>	m <sup>2</sup>	Flächeninhalt
<b>Kubikangström</b>	Å <sup>3</sup>	Rauminhalt
<b>Liter</b>	L	Rauminhalt
<b>Milliliter</b>	mL	Rauminhalt
<b>Grad Celsius</b>	°C	Temperatur
<b>Kelvin</b>	K	Temperatur
<b>Kilogramm</b>	kg	Masse
<b>Gramm</b>	g	Masse
<b>Milligramm</b>	mg	Masse
<b>Millibar</b>	mbar	Druck
<b>Tag</b>	d	Zeit
<b>Stunde</b>	h	Zeit
<b>Minute</b>	min	Zeit
<b>Sekunde</b>	s	Zeit
<b>Hertz</b>	Hz	Frequenz
<b>Megahertz</b>	MHz	Frequenz
<b>Milliwatt</b>	mW	Leistung
<b>Kilovolt</b>	kV	Spannung
<b>Milliampere</b>	mA	Stromstärke

# 1. Einleitung und Kenntnisstand

## Chemische Grundlagen der frühen Übergangsmetallcluster

Schon seit den Anfängen des 20. Jahrhunderts besteht ein großes Interesse an der Vielfalt, den Eigenschaften und den Strukturen von frühen Übergangsmetallen und Übergangsmetallverbindungen.<sup>[1–3]</sup>

Die Fähigkeit niedrige Oxidationsstufen einzunehmen und Komplexverbindungen auszubilden resultiert in der Ausbildung von Werner'schen Komplexen diese können durch nicht klassische Komplexverbindungen mit Metall-Metall-Bindungen erweitert werden.<sup>[4]</sup> Im Jahr 1964 prägte F. A. Cotton den Begriff Metallatom-Cluster, mit dem er diese Verbindungsklasse namensgebend beschrieb.<sup>[5–7]</sup>

Die Clusterchemie entwickelte sich schnell zu einem umfangreichen Forschungsgebiet. Aufgrund der Fokussierung auf Strukturaufklärung und physikalische Eigenschaften erweiterte sich das Verständnis für die mögliche Vielfalt dieser Verbindungsklasse.<sup>[8,9]</sup> Die Möglichkeiten der strukturellen Varianz und einzigartigen Eigenschaften führten ab den 1960er Jahren zu einem Wettrennen mehrerer Arbeitsgruppen neue Cluster-Verbindungen zu synthetisieren.<sup>[10–22]</sup> Auf dem Gebiet der übergangsmetallhaltigen Cluster-Verbindungen existiert ein großes Spektrum an Verbindungen.

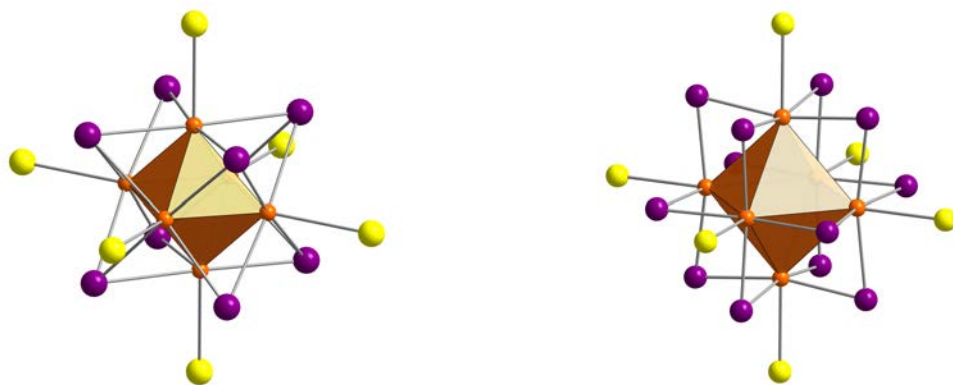
Dieser Facettenreichtum ist durch die Ausbildung hoch-symmetrischer polyedrischer, häufig in den Gruppen 5B-6B oktaedrischer Metallatomaggregate begründet.

Der exemplarische Aufbau dieser Metallatomcluster-Verbindungen ist in Abbildung 1 dargestellt. Die Grundlage bildet ein Metallatomoktaeder mit Metall-Metallbindungen. Die Ligandensphäre kann in zwei unterschiedlichen Formationen auftreten. In Abbildung 1 sind die zwei bekannten Niob-Cluster-Varianten dargestellt, Abbildung 1 a zeigt den  $M_6X_8^i$ -Typ und Abbildung 1 b den  $M_6X_{12}^i$ -Typ.

Um die Metallatomcluster herum, wurden im Jahr 1964 zwei explizite Ligandenpositionen erstmals mit einer spezifischen Nomenklatur von H. Schäfer und H. G. von Schnering bezeichnet.<sup>[6]</sup> Diese Nomenklatur ermöglicht die Unterscheidung zwischen inneren Liganden  $X^i$  (endo-Liganden, in Abbildung 1 violett dargestellt) und äußeren Liganden  $L^a$  (exo-Liganden, in Abbildung 1 gelb dargestellt).

Die inneren Liganden verbrücken mindestens zwei Metallatome eines Metallatomoktaeders. Die äußeren Liganden sind apikal gebunden. Die Abbildung 1 zeigt zwei unterschiedlich koordinierte Metallatomoktaeder. Eine dritte Variante beinhaltet im Zentrum des Metallatomoktaeders ein zentrales Teilchen, das Interstitiell genannt wird und der Stabilisierung insbesondere bei Zirkonium<sup>III/IV</sup>-Verbindungen dient. Das Interstitiell tritt bei Nb<sub>6</sub>-Cluster-Verbindungen nicht auf und wird somit in dieser Ausarbeitung vernachlässigt.<sup>[23–30]</sup>

Die linke Seite der Abbildung 1 zeigt den  $M_6X_8^i$ -Typ. Bei dieser Koordinationsumgebung des Oktaeders kommt es zu einer Orientierung der inneren-(endo)-Ligandensphäre über den Dreiecksflächen des Oktaeders. Jeder Ligand koordiniert somit zu drei Metal-



(a) Darstellung des  $M_6X_8^i$ -Typs

(b) Darstellung des  $M_6X_{12}^i$ -Typs

Abb. 1: Ball-and-Stick-Darstellung einer Clustereinheit des  $M_6X_8^i$ -Typs links mit dem  $M_6X_{12}^i$ -Typ rechts. Die innere Ligandensphäre ist mit Lila illustriert und die äußere Ligandensphäre mit Gelb.

latomen. Die apikalen äußeren-(exo)-Liganden koordinieren über den Atomen des Oktaeders und bilden die reaktive Ligandensphäre. Die wichtigsten und bekanntesten Vertreter dieses Verbindungstyps sind die Chevrel-Phasen, die der Systematik  $A_n[\text{Mo}_6X_8^i]$  mit  $A = \text{Pb}, \text{Sn}, \text{Ba}, \text{Au}, \text{Cu}, \text{Li}, n = 1, 2, X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$  folgen.<sup>[31,32]</sup> Einige dieser außergewöhnlichen Verbindungen weisen besondere elektronische und magnetische Eigenschaften auf. Der bekannteste Vertreter ist  $\text{Pb}[\text{Mo}_6\text{S}_8]$ , der unterhalb von 15 K supraleitend ist und eine besonders hohe kritische Feldstärke besitzt.<sup>[33]</sup>

Bei den Niobclusterverbindungen sind sehr wenige Vertreter des  $M_6X_8^i$ -Typs bekannt. Die Niobclusteriodide sind sowohl die Niobclusterverbindungen mit den niedrigsten Oxidationszahlen als auch die einzigen bekannten Vertreter des  $M_6X_8^i$ -Typs, z. B.  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$ ,  $\text{Cs}[\text{Nb}_6\text{I}_{11}]$ ,  $\text{Cs}[\text{Nb}_6\text{I}_{11}\text{H}]$ ,  $[\text{Nb}_6\text{I}_9\text{S}]$  und  $[\text{HNb}_6\text{I}_9\text{S}]$ .<sup>[34-37]</sup>

Alle weiteren bisher bekannten Niob-Clusterhalogenid-Verbindungen treten ausschließlich im  $M_6X_{12}^i$ -Typ auf. Die innere Liganden-Sphäre dieses Koordinations-Typs ordnet sich über den Kanten des Oktaeders an, welches zu den typischen 12 inneren Liganden führt, die jeweils zwei Metallatome koordinativ verbrücken. Die äußere Liganden-Sphäre unterscheidet sich, bezogen auf den strukturellen Aufbau, nicht von der des  $M_6X_8^i$ -Typs.

Die separierten Clustereinheiten können über die Ligandensphäre miteinander verbrückt werden. Die einfachsten Verbrückungsmodi sind die außen-außen-  $X^{a-a}$ , die außen-innen-  $X^{a-i}$  und innen-innen-Verknüpfung  $X^{i-i}$ .<sup>[16,38,39]</sup> Eine weitere Möglichkeit kann in besonderen Fällen auch eine dreifach Verknüpfung wie z. B. die außen-außen-außen-Verknüpfung  $X^{a-a-a}$  darstellen.<sup>[13]</sup> Dieser große Variantenreichtum an Verknüpfungsmöglichkeiten bildet die Basis für die große Strukturvielfalt dieser Verbindungsklasse. Es können Cluster-Ketten, -Schichten und dreidimensionale -Netzwerke generiert werden.<sup>[40-54]</sup> Jedoch sind nicht alle Clusterverbindungen verbrückt,

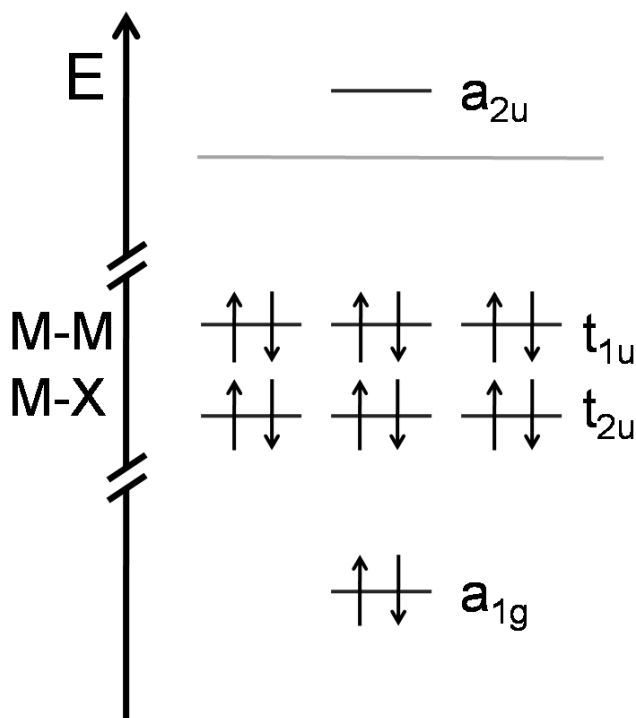
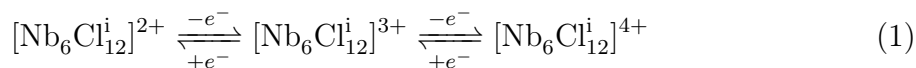


Abb. 2: Orbitalschema einer  $[M_6X_{12}L_6]^2-$ -Einheit mit 14-CBE.

die Mehrheit der bekannten Strukturen zeigt isolierte Clustereinheiten.<sup>[55,56]</sup> Ein Großteil der frühen Ergebnisse konnte durch Hochtemperatur-Festkörpersynthesen erhalten werden. Gleichzeitig entwickelte sich auch die lösungsmittelbasierte Clusterchemie.<sup>[57]</sup> Diese Chemie bietet die Möglichkeit Metathesereaktionen sowie Ligandenaustauschreaktionen zu nutzen, um neue Clusterverbindungen zu synthetisieren. Ein weiterer, die Vielfalt erhöhender Faktor ist die Fähigkeit des  $Nb_6Cl_{12}$ -Grundgerüsts in drei stabilen Oxidationsstufen vorliegen zu können. Die Reversibilität dieses Prozesses von 14-Cluster-basierte-Elektronen (CBE) zu 15-CBE und zu 16-CBE zeigt die Gleichung (1).<sup>[58,59]</sup>

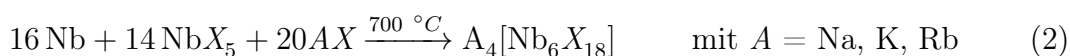


Die Existenz dreier stabiler Oxidationsstufen kann gut durch das in Abbildung 2 gezeigte MO-Schema veranschaulicht werden. Der  $Nb_6$ -Oktaeder bildet mit der Ligandensphäre zusammen eine Vielzahl von Molekülorbitalen. Die zur Reaktivität entscheidenden vier energetisch am höchsten liegenden Molekülorbitale, sind das  $a_{2u}$ ,  $t_{1u}$ ,  $t_{2g}$  und das  $a_{1g}$  Orbital.<sup>[58,60-64]</sup>

Das  $t_{1u}$  und  $t_{2g}$  Orbital sind jeweils dreifach entartet. Bei vollständiger Besetzung all dieser Orbitale ergibt sich eine Anzahl von 16 Elektronen. Das  $a_{2u}$ -Orbital besitzt

antibindenden  $M-L^a$ -Charakter und bindenden M-M-Charakter. Dieses Molekülorbital kann mit einem oder zwei Elektronen hin zum 15- oder 16-CBE-Cluster besetzt werden. Diese 16 Elektronen sind dementsprechend bezeichnend für den 16-CBE-Cluster. Aufgrund dieser unterschiedlichen Oxidationszustände ergeben sich verschiedene Eigenschaften beispielsweise sind die 16- und 14-CBE-Clusterverbindungen diamagnetisch und die 15-CBE-Clusterverbindungen paramagnetisch.<sup>[25,30,40,40,44,65–74]</sup> Eine weitere entscheidende Eigenschaft bildet der hohe Röntgenabsorptionskoeffizient des Niobs und die daraus resultierende Möglichkeit in unterschiedlichen Einsatzgebieten Anwendung zu finden.

Die Synthese dieser Nb<sub>6</sub>-Cluster-Verbindungen erfolgt zumeist als Hochtemperatursynthese bei circa 700 °C nach der allgemeinen Reaktionsgleichung (2).<sup>[55,75–77]</sup>



Der grundsätzliche Aufbau einer 16-CBE-Cluster-Verbindungen kann mit der Formel  $\text{A}_4[\text{Nb}_6\text{X}_{12}^i\text{L}_6^a]$  beschrieben werden. Dabei kann  $A$  sowohl ein organisches als auch ein anorganisches Kation sein.  $X$  bezeichnet die innere Ligandensphäre, die in den meisten Fällen durch Halogenide besetzt ist. Die exo-Ligand-Positionen sind mit  $L$  bezeichnet und können durch eine Vielzahl an Liganden besetzt werden.

Die Hochtemperatursynthesen führen lediglich zu anorganischen Nb<sub>6</sub>-Clustern mit Halogenidoliganden. Einen deutlich größeren Variationsreichtum an Produkten bieten in diesem Zusammenhang die organischen lösungsmittelbasierten Ligandenaustauschreaktionen. Die auf diesem Wege realisierbaren Clusterverbindungen zersetzen sich meist schon bei Temperaturen oberhalb von 200 °C und können nicht mit Hilfe von Hochtemperatursynthesen erhalten werden. Mit den passenden Precursoren, wie z. B. isolierten Clustereinheiten, kann eine große Palette an Verbindungen synthetisiert werden. Zur Umsetzung kann Lösungsmittel in Glasampullen mit dem Clusterprecursor eingeschmolzen werden. Dieses geschlossene Reaktionssysteme bietet den entscheidenden Vorteil, dass bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes der eingesetzten Lösungsmittel gearbeitet werden kann. Die Reaktivität der Precusoren kann im Bereich von Raumtemperatur (RT) bis 150 °C optimiert werden. Die exo-Liganden  $L$  können sowohl Neutralverbindungen, z. B. Wasser<sup>[76,78–81]</sup>, Alkohole<sup>[82–86]</sup>, DMSO<sup>[78,82,87]</sup>, DMF<sup>[88]</sup>, Nitrile<sup>[89,90]</sup>, Trialkylphosphine<sup>[91,92]</sup> als auch anionische Liganden wie die Pseudohalogenide, z. B. Cyanide<sup>[93]</sup>, Rhodanide<sup>[89]</sup>, Isocyanate<sup>[94]</sup>, Azide<sup>[95,96]</sup> aber auch Hydroxide<sup>[81]</sup>, Formiate<sup>[97]</sup> oder Alkoholate<sup>[94]</sup> sein, welche bereits Literatur-bekannt sind.

Der Fülle an exo-Ligandenaustauschreaktionen bei Nb<sub>6</sub>-Clusterverbindungen stehen nur sehr wenige bisher bekannte Reaktionen mit einem endo-Ligandenaustausch gegenüber. Im Arbeitskreis Köckerling konnte erstmals eine derartige Reaktion mit Alkoholaten und auch Rhodanid durchgeführt werden.<sup>[94]</sup>

Eine weitere Variationsmöglichkeit in der Nb<sub>6</sub>-Clusterchemie ist die Wahl der Gegenio-

nen. Je nach Anzahl der CBE und der eingesetzten Liganden können unterschiedlichste organische und anorganische Ionen eingesetzt werden. Es besteht außerdem die Möglichkeit, die unterschiedlichen Clustereinheiten miteinander zu verbinden um sogenannte MOF's zu synthetisieren.<sup>[40,43–47,51,98,99]</sup>

## Grundlagen der Chemie Ionische Flüssigkeiten

Bei Ionischen Flüssigkeiten (ILs) handelt es sich um Salze, die einen Schmelzpunkt unterhalb von 100 °C besitzen. Die Anfänge dieses aktuell wachsenden Forschungsgebietes wurden bereits am Ende des 19. Jahrhunderts durch die Entdeckung von Ethanolammoniumnitrat von Gabriel und Weiner gemacht.<sup>[100]</sup> Bereits 1914 gelang es Paul Walden mit Ethylammoniumnitrat die erste Raumtemperatur-ionische Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt von circa 12 °C herzustellen.<sup>[101]</sup>

Fast sechzig Jahre wurde das Interesse an dieser Verbindungsklasse fast vollständig verloren, in den siebziger Jahren des 20. Jahrhunderts flammte das Interesse an ILs wieder auf. Die Suche nach neuartigen Elektrolytmaterialien brachte in den achtziger Jahren Tetrachloridoaluminat-basierte ILs hervor. Die Jagd nach neuen ILs ist seit dieser Zeit ungebrochen.<sup>[102]</sup>

Die Entwicklung neuartiger ILs ist durch die Variationsmöglichkeiten sowohl der Kationen als auch der Anionen schier unbeschränkt möglich. Durch die Substitution unterschiedlicher Alkylketten an den eingesetzten Kationen kann sowohl die Größe als auch die Symmetrie nahezu frei angepasst werden. Die Steigerung der Größe führt bei gleichbleibender Ladung zu einer größeren Ladungsverteilung und resultiert in schwächeren Wechselwirkungen mit den Ionen. Dafür sind die Coulomb-Wechselwirkungen verantwortlich, und umgekehrt proportional zum Abstandsquadrat der Ladungen zueinander sind wie das Coulomb'sche Gesetz in Gleichung (3) zeigt. Die Ladungsdelokalisierung bewirkt ebenfalls eine Abschwächung der Coulomb-Wechselwirkungen aufgrund des direkten Zusammenhangs mit dem Kationenradius.

$$\vec{F} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1q_2}{r^2} \vec{e}_r \quad (3)$$

Infolge der geringeren Coulomb-Wechselwirkungen kommt es zu aufgeweiteten Anionen-Kationen-Abständen und zu geringeren Gitterenergien. Diese resultieren in geringeren Schmelzpunkten.<sup>[103]</sup> Für die Wahl des Anions kommen sowohl Halogenide<sup>[104,105]</sup> als auch Pseudohalogenide<sup>[106]</sup>, Acetate<sup>[107]</sup>, Sulfate<sup>[108]</sup>, Trifluormethansulfonat<sup>[109]</sup>, Triflat<sup>[110]</sup>, Tosylat<sup>[111]</sup>, verschiedene Borate<sup>[112]</sup> und Phosphate<sup>[113]</sup> in Frage. Die Kationenwahl ist ebenso fast unbegrenzt möglich. So können Imidazolium<sup>[105,106]</sup>, Pyridinium<sup>[104]</sup>, Pyrrolidinium<sup>[114]</sup>, Guanidinium<sup>[115]</sup>, aber auch Ammonium<sup>[116]</sup> und Phosphonium<sup>[111]</sup> als Basis, sowie zahlreiche Alkalimetallkationen<sup>[117]</sup> und weitere Kombinationen daraus verwendet werden.

Die essentielle Frage bezieht sich auf die Ladungsdelokalisierung und das Verhältniss

von Ladung zu Volumen. Bei geringen Wechselwirkungen kann nahezu jegliche Kombination gewählt werden, um eine IL zu generieren.<sup>[118–122]</sup> Einsatz finden diese Ionischen Flüssigkeiten aufgrund ihrer teilweise hohen Redoxstabilität als Elektrolyte z. B. in Akkumulatoren und Batterien.<sup>[123]</sup> Der Memory-Effekt kann beispielsweise bei Lithium-Ionen-Akkumulatoren durch den Einsatz Ionischer Flüssigkeiten vermieden werden. Eine weitere Einsatzmöglichkeit bieten katalytische Prozesse, bei denen Ionische Flüssigkeiten als Lewis saures Reaktionsmedium oder zur Immobilisierung eingesetzt werden können.<sup>[124–127]</sup> Auch die Dieselschwefelung kann durch die IL BMIm[FeCl<sub>4</sub>] deutlich vereinfacht werden, da es dadurch ermöglicht wird selektiv Schwefelverbindungen zu extrahieren.<sup>[128]</sup>

Der sehr geringe Dampfdruck prädestiniert die ILs weiterhin für den Einsatz als Schmiermittel. Auch außergewöhnliche Anwendungen sind bereits bekannt wie der Einsatz als Farbstoff in Solarzellen.<sup>[129,130]</sup> Weiterhin sind magnetische Eigenschaften äußerst interessant, beispielsweise stehen bei Komplexanionen ungepaarte Elektronen besonders im Fokus, Beispiele sind EMIm[FeCl<sub>4</sub>], EMIm<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>] oder Seltenerdverbindungen mit der Formel BMIm<sub>3</sub>[Ln(NCS)<sub>7</sub>(H<sub>2</sub>O)] mit Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Yb.<sup>[71,131,132]</sup> Bereits Ruck, Feldman *et al.* untersuchten Reaktionen in und mit Ionischen Flüssigkeiten. Es konnten mittels Ionothermalsynthesen bemerkenswerte neue Verbindungen dargestellt werden, darunter Polyoxometallate, mehrkernige Übergangsmetallkomplexe und einige Clusterverbindungen.<sup>[133–135]</sup>



## 2. Zielsetzung und Motivation

Ziel dieser Arbeit ist es neue Clusterverbindungen des Elementes Niob zu synthetisieren, ihre Struktur zu klären und ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften zu untersuchen. Dabei sollen zwei Bereiche der aktuellen Forschung miteinander verknüpft werden, die der Clusterchemie, und die der Ionischen Flüssigkeiten. Diese beiden augenscheinlich nicht zueinander passenden Themen ergeben Schnittstellen, die genutzt werden sollen, um neuartige Verbindungen mit unerwartetem Potenzial herzustellen.

Die Idee Clusterverbindungen mit und in Ionischen Flüssigkeiten herzustellen, ist ebenso neuartig wie ihre Produkte. Die zu verwendenden ILs entsprechen der Formel  $[A]^+[L]^-$ , wobei die Anionen perfluorierte-Alkylketten beinhalten sollen. Die Clusterbasis soll der grundlegenden Formel  $[A]_4^+ [Nb_6Cl_{12}L_6^a]^{4-}$  folgen.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit befasst sich mit der Suche nach  $Nb_6$ -Clusterverbindungen mit erhöhter Stabilität gegenüber Redoxreaktionen, bei guter Löslichkeit. Man benötigt eine unreaktive äußere Ligandensphäre, welche den  $Nb_6$ -Oktaeder vor Um- und Abbaureaktionen schützt. In dieser Arbeit soll dafür folgendes Konzept verfolgt werden: Der Schutz des  $Nb_6$ -Oktaeders soll dabei einerseits mittels perfluorierten Liganden sowie andererseits durch die Nutzung des Chelateffekts, zur Stabilisierung des  $Nb_6$ -Oktaeders erfolgen. Die Grundidee für diese Herangehensweise stellt eine Art „Teflonclusters“ als Zielverbindung dar.

Weitere essentielle Eigenschaften, die die Verwendung von  $Nb$ -Clusterverbindungen erschweren sind unter anderem die Wasserlöslichkeit und die Reaktionsbedingungen dieser Komponenten. Daher sollen in dieser Arbeit neue Clusterverbindungen der Gruppe 5B Elemente, speziell Niob, nahe Raumtemperatur generiert werden. Grundlage dieser Synthesen ist es notwendig neue Edukte zu validieren, sowie kationische, anionische und neutrale isolierte Cluster zu synthetisieren und charakterisieren.

## 3. Ergebnisse und Diskussion

### 3.1. Neutrale isolierte Nb<sub>6</sub>-Cluster

Im ersten Abschnitt des Ergebnisteils dieser Arbeit werden Reaktionen gezeigt, mit denen hauptsächlich das Ziel verfolgt wird, strukturell interessante Verbindungen nahe Raumtemperatur zu synthetisieren. Die in diesem Abschnitt vorgestellten Verbindungen besitzen eine gemeinsame Strukturgrundlage aufgrund des allgemeinen Aufbaus mit der Einheit  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i\text{Cl}_2^a\text{X}_4^a]$ .

Ein Problem der Untersuchungen, ergibt sich aufgrund schlechter Löslichkeit der Clusterverbindungen. Ein weiteres damit gekoppeltes Problem bezieht sich auf die äußerst geringen Reaktionsgeschwindigkeiten. Die geringe Löslichkeit der Clusterverbindungen ergibt sich durch ein hohes Maß an Verknüpfungen der Clusteruntereinheiten im Festkörper, so z.B. bei der Verbindung  $[\text{Nb}_6\text{I}_{11}]$ . Es resultiert eine hohe Gitterenergie im Festkörper und eine dementsprechend geringe Löslichkeit.<sup>[55]</sup>

Das Hauptedukt vieler in dieser Arbeit vorgestellten Verbindung ist das  $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i\text{Cl}_6^a]$ , welches schon seit dem Ende der sechziger Jahren bekannt ist.<sup>[55]</sup> Aus diesem Cluster wird das  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i\text{Cl}_2^a(\text{H}_2\text{O})_4^a] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dargestellt, welches im Folgenden hauptsächlich als wasserhaltiger Niobcluster bezeichnet wird. Diese Verbindung ist schon seit der Vorschrift von Harned et al. aus dem Jahr 1960 in der Literatur bekannt, wobei die zugrundeliegende Syntheseroute stetig weiter optimiert wurde.<sup>[75]</sup> Dieser wasserhaltige Niobcluster kann als Neutralcluster bezeichnet werden, da die 16-CBE Untereinheit  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i\text{C}_2^a]$  ladungsneutral im Festkörper vorliegt, wobei vier der sechs äußeren Ligandpositionen von Wassermolekülen koordiniert werden. Die vierzehn anionischen Chloridoliganden führen zu dem Ladungsausgleich, die vier neutralen Liganden können wie in den folgenden Beispielen gezeigt, nahezu beliebig variiert werden.

Die Verwendung von Clusterverbindungen mit isolierten, ladungsneutralen Cluster-Untereinheiten führt durch die erhöhte Löslichkeit in polaren organischen Lösungsmittel die dazu neigen am Clusterkern zu koordinieren zu einer gesteigerten Reaktionsfähigkeit des Edukts sowie zu einer erleichterten Reaktionsführung.

Um das optimale Startmaterial zu finden, werden fünf unterschiedliche Substanzen sowie die dazu gehörigen Syntheserouten vorgestellt. Diese Substanzen werden hinsichtlich ihrer Löslichkeit und Reaktivität untersucht und verglichen.

Das erste Produkt, dass in diesem Abschnitt vorgestellt werden soll, ist die Verbindung 3.1.1  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i\text{Cl}_2^a(\text{ON}_2\text{C}_{13}\text{H}_{24})_4^a]$ . Zur Herstellung dieser Clusterverbindung wird der wasserhaltige Niobcluster ( $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i\text{Cl}_2^a(\text{H}_2\text{O})_4^a] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) als 16-CBE-Precursor eingesetzt. Ein Vorteil dieses Precursors im Gegensatz zum  $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ , ist das Vorhandensein eines neutralen isolierten  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i\text{Cl}_2^a\text{L}^a_4]$ -Grundgerüsts. Dieses Grundgerüst baut sich aus einem Niobatomoktaeder mit charakteristischen Nb-Nb-Abständen von 2.92-2.94 Å im Falle eines 16-CBE-Clusters, über circa 2.96-2.98 Å im Falle eines

15-CBE-Clusters und über circa 3.00 Å im Falle eines 14-CBE-Clusters auf.

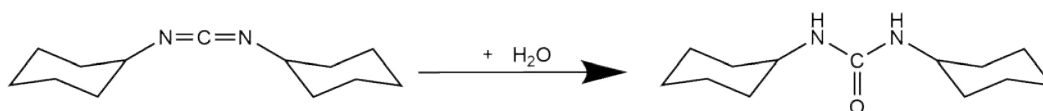
Des Weiteren besteht das Clustergrundgerüst aus der inneren Ligandensphäre. In dieser inneren Sphäre koordinieren 12 Chlorido-Liganden über den Kanten des Oktaeders, mit circa 2.45 Å Nb-Cl-Abstand. Dabei überspannt jeder Chlorido-Ligand jeweils zwei Nb-Atome. Um das Clustergrundgerüst herum koordiniert die äußere Ligandensphäre, auch als exo-Sphäre bezeichnet. Im Gegensatz zu der inneren Ligandensphäre lässt sich diese deutlich einfacher substituieren. Die äußere Sphäre besteht aus zwei Chloridoliganden, die mit einem Nb-Cl-Abstand von circa 2.5 Å deutlich von der inneren zu unterscheiden ist, sowie aus vier neutralen Liganden, die die äußere Sphäre komplettieren.

Die 16-CBE's ergeben eine positive Ladung von zwei, bezogen auf den Nb-Oktaeder mit seinen 12 inneren Liganden ( $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ ). Bei der Herstellung eines neutralen isolierten Nb-Clusters werden dementsprechend zwei anionische Liganden benötigt. Bei allen in diesem Abschnitt vorgestellten Verbindungen wird die zweifach-positive Ladung durch Chloridoliganden kompensiert.

Das Clustergrundgerüst ( $\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i\text{Cl}_2^a\text{L}_4^a$ ) ist in allen Clusterverbindungen dieses Abschnittes nahezu identisch und wird dementsprechend nicht erneut genauer betrachtet, es werden lediglich Abweichungen und Besonderheiten vorgestellt.

### 3.1.1. $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i\text{Cl}_2^a(\text{ON}_2\text{C}_{13}\text{H}_{24})_4^a]$

Das Konzept, das bei dieser Synthese verfolgt wird und im Schema 1 gezeigt wird, ist der Einsatz eines wasserlöslichen Liganden, der *in situ* während der Hydrolyse gebildet wird. Die *in situ*-Bildung des Liganden ermöglicht vielfältige Variationsmöglichkeiten, sowohl im Einsatz der Edukte als auch in der Wahl der Lösungsmittel. Dies kann es ermöglichen, einen nahezu unlöslichen Cluster-Precursor auch in Lösungsmitteln, in denen der Cluster selbst nahezu unlöslich ist, zur Reaktion anzuregen. Die Reaktionsgleichung der *in situ*-Bildung der Liganden mittels Hydrolyse ist in Schema 1 gezeigt.



Schema 1: Darstellung des Liganden durch Umsetzung des N,N'-Dicyclohexylcarbodiimids mit Wasser

Zur Hydrolyse des Eduktes N,N'-Dicyclohexylcarbodiimids (DCC) hin zum bevorzugten Clusterliganden N,N'-Dicyclohexylurea (DCU) wird das Wasser umgesetzt, das im wasserhaltigen Niobcluster ( $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i\text{Cl}_2^a(\text{H}_2\text{O})_4^a] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ) vorhanden ist. Neben den vier Cluster-gebundenen  $\text{H}_2\text{O}$  Molekülen sind vier weitere, co-kristallisiert vorhanden. Bei der vollständigen Umsetzung des Wassers werden 8 mol DCU pro mol Cluster gebildet,

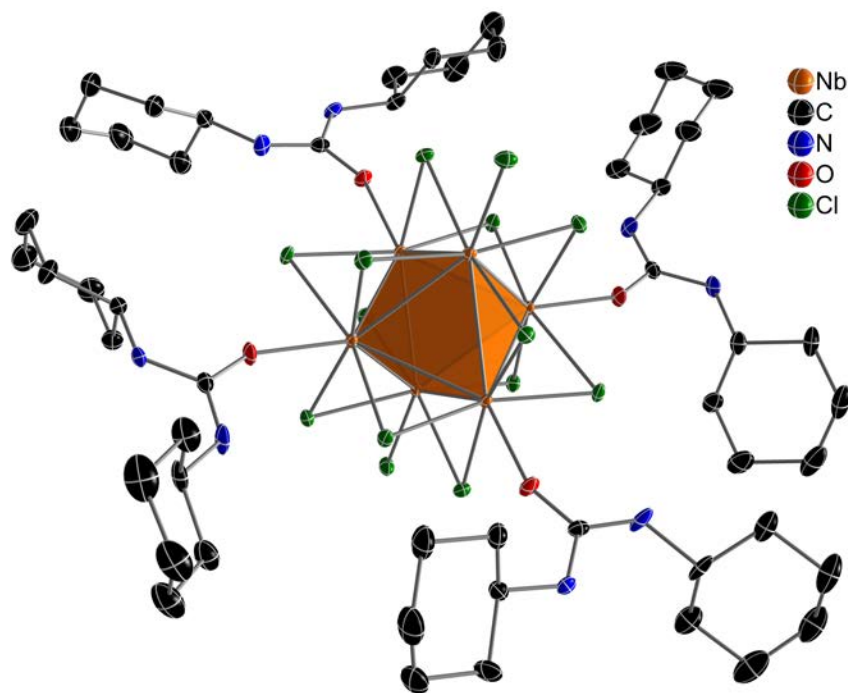
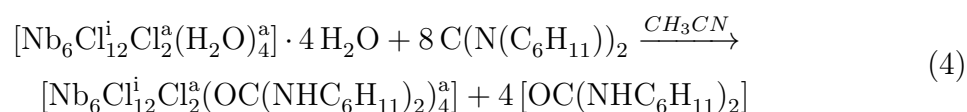


Abb. 3: Ortep-Plot der Verbindung 3.1.1. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Protonen weggelassen.

die hauptsächlich als kristallines Nebenprodukt anfallen. Dieser Überschuss an DCU verschiebt das Ligandenaustauschgleichgewicht hin zum Zielprodukt.

Um die Ausbeute zu optimieren wird das DCC darüber hinaus mit 15 prozentigem Überschuss eingesetzt. Daraus resultiert eine unverzichtbare anschließende Aufreinigung, die in zwei Schritten durchgeführt wird. Das überschüssige DCC wird durch Waschen mit Dichlormethan entfernt, während das DCU mittels Ethanol ausgewaschen wird. Die Reaktionsgleichung (4) zeigt die ablaufende Reaktion zur Bildung der Verbindung 3.1.1.



Nach circa einer Woche Reaktionszeit können gelb bräunliche, beim Verreiben grünlich wirkende Kristalle und das weiße kristalline Nebenprodukt DCU selektiert werden. Die Auswertung der erhaltenen kristallografischen Daten ergibt die tetragonale Raumgruppe  $I4_1/a$  mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellkonstanten lauten  $a = 19.5750(8) \text{ \AA}$  und  $c = 21.0089(9) \text{ \AA}$ . Das Zellvolumen liegt somit bei  $8050.2(7) \text{ \AA}^3$ . Die erhaltenen Residualwerte von  $R_1 = 3.83 \%$  und  $wR_2 = 9.04 \%$  der Strukturverfeinerung zeigen eine gute Anpassung der Kristallstrukturdaten. Die Abbildung 3 zeigt eine Darstellung des Ortep-Plots. Die diskrete Clustereinheit hat die Formel  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i\text{Cl}_2^a(\text{DCU})_4^a]$ . Die 4 DCU-Liganden jeder Clustereinheit sind an vier

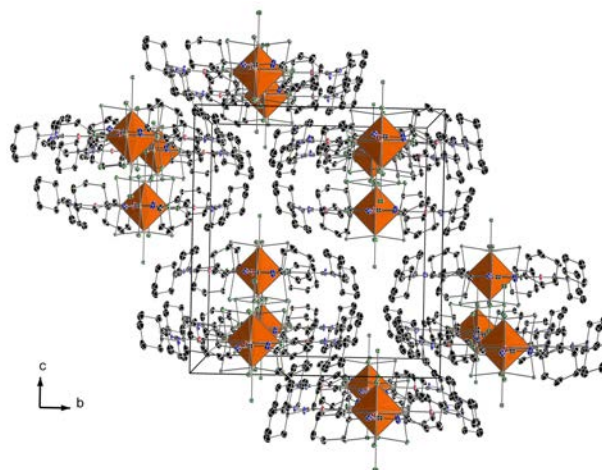


Abb. 4: Zellansicht der Verbindung 3.1.1 entlang der Kristallografischen  $a$ -Achse. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Protonen nicht dargestellt.

Nb-Atome gebunden, die in einer Ebene liegen, welche mitten durch den Metallatom-oktaeder hindurch geht (ab hier mit Äquatorialebene bzw. ÄE bezeichnet).

Diese Äquatorialebene liegt, wie in Abbildung 4 gezeigt, parallel zur kristallografischen  $a$ - $b$ -Ebene. Die Nb-Nb Abstände innerhalb der ÄE sind leicht verkürzt und liegen im Mittel bei 2.920 Å im Gegensatz zu den 2.933 Å der anderen Nb-Nb-Bindungen, die senkrecht zur ÄE angeordnet sind. Die Bindungslängen stimmen gut mit den Literatur bekannten Nb-Nb-Abständen von 16-CBE Verbindungen überein.<sup>[6,136]</sup> Die hier bestimmten Nb-O-Abstände der organischen DCU-Liganden, von im Schnitt 2.172 Å erscheinen verkürzt, bezogen auf ähnliche Verbindungen mit Sauerstoffdonoren des Typs  $[M_6X_{14}(HOR)_4]$  ( $R = -CH_3$ ) mit 2.233 Å. In  $[Nb_6Cl_{12}(OR)_2^a(HOR)_4^a]$  ( $R = \text{Methyl, Ethyl, etc.}$ ) werden dagegen kürzere Nb-O-Abstände im Mittel von circa 2.148 Å gefunden.<sup>[83,85,85,86]</sup> Die verkürzten Nb-Nb-Abstände innerhalb der Äquatorialebene resultieren unter anderem durch den Platzbedarf der geladenen Chloridoliganden, welcher größer ist, als der des ungeladenen Urederivates, aufgrund der elektrostatischen Abstoßung zwischen der inneren und äußeren Sphäre. Die sterisch recht anspruchsvollen DCU-Liganden führen trotz des eigenen hohen Platzbedarfes im Gegensatz zu den anionischen Chloridoliganden zu dieser Streckung des Nb-Oktaeders, senkrecht zur ÄE. Diese Streckung kann, wie bereits erläutert, ausschließlich durch die starke elektrostatische Abstoßung der Chlorido-Liganden erklärt werden. Alle anderen Atomabstände liegen im Erwartungsbereich für Verbindungen des Typs  $[Nb_6Cl_{14}L_4]$  und weisen keine Unregelmäßigkeiten auf.

Die Zelle der Verbindung 3.1.1 in Abbildung 5 zeigt deutlich das Vorhandensein von Hohlräumen zwischen den isolierten neutralen Cluster-Einheiten, wie in Abbildung 4 zu sehen ist. Weitere Untersuchungen dieser Hohlräume bzw. sich ausbildender Kanäle,

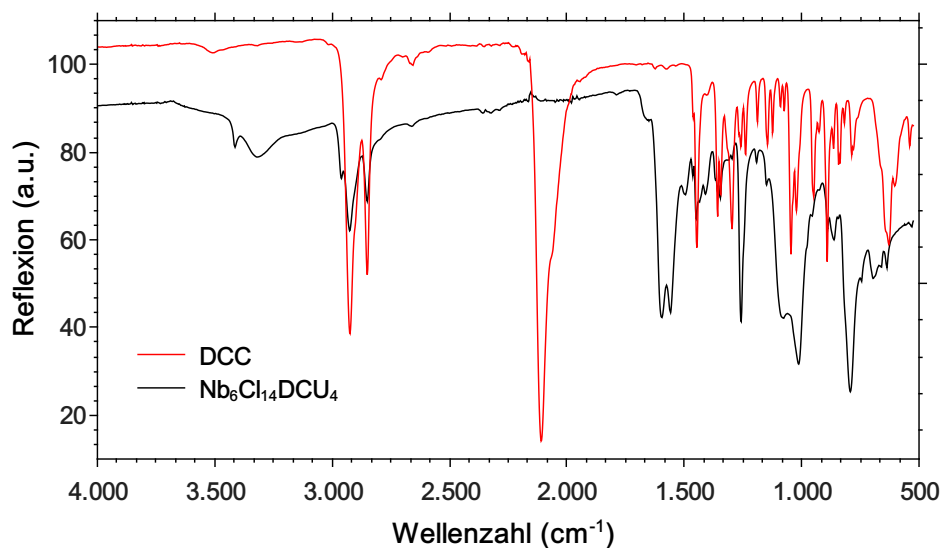


Abb. 6: IR-Vergleich der Verbindung 3.1.1 mit DCC.

wie in Abbildung 5 zu sehen, bezüglich Ionen oder elektrischer Leitfähigkeit stehen noch aus.

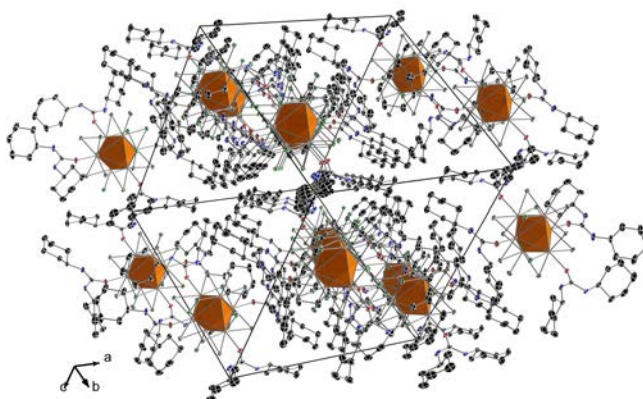
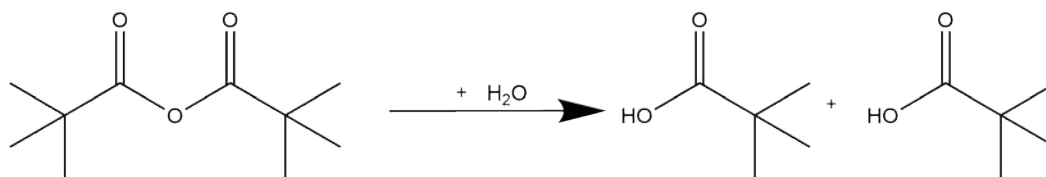


Abb. 5: Zellansicht entlang der Raumdiagonalen der Verbindung 3.1.1. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Der Vergleich der IR-Spektren in Abbildung 6 von Verbindung 3.1.1 mit dem des DCC, zeigt im Gegensatz zum Edukt das Fehlen der N=C-Schwingung bei  $2110\text{ cm}^{-1}$  und die dafür auftretende C=O-Bande bei  $1550\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ . Ebenfalls kann die C-N-C-Bande bei  $1260\text{ cm}^{-1}$  deutlich zugeordnet werden. Das erhaltene reine Produkt wurde auf Löslichkeit in unterschiedlichen Lösungsmitteln getestet, dabei stellte sich eine besonders gute Löslichkeit in Dimethylsulfoxid (DMSO) bei Raumtemperatur und in Ethanol, sowie iso-Propanol bei circa  $60^\circ\text{C}$  und auch in Tetrahydrofuran (THF) heraus.

### 3.1.2. $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i\text{Cl}_2^a(\text{NC}_5\text{H}_5)_4] \cdot 4(\text{NCCH}_3)$

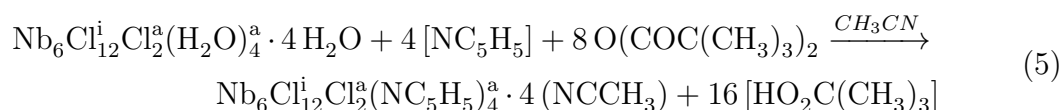


Schema 2: Darstellung der Hydrolyse des 2,2-Dimethylpropionsäureanhydrat zu 2,2-Dimethylpropionsäure (Pivalinsäure) durch Wasserzugabe.

Ein anderer Weg um das Wasser des wasserhaltigen Niobcluster umzusetzen wird im Schema 2 dargestellt. Die Nutzung der Hydrolyse eines Anhydrates zum Zweck der Entwässerung bietet keinen neuen Aspekt der Clusterchemie. Die Verwendung zur *in situ* Entwässerung mit zusätzlicher Bereitstellung eines neuen Liganden ist hingegen ein ebenso einfacher wie auch neuer Aspekt der Nb<sub>6</sub>-Clusterchemie.

Das Anhydrat hydrolysiert durch das Wasser am Clusterprecursor, wie im Schema 2 gezeigt zur Pivalinsäure. Diese bildet einen Liganden der nicht zur Besetzung der vier vakanten Ligandenpositionen, welche zuvor durch Wasserliganden besetzt waren, geeignet ist.

Zum Zweck der Untersuchungen, mit dem Pivalinsäureanhydrat und der gezielten Synthese unterschiedlicher neutraler diskreter Cluster, wurden verschiedene Kristallisationsansätze durchgeführt. Es bestehen grundsätzlich zwei unterschiedliche Möglichkeiten durch den Einsatz von basischen Lösungsmitteln wie zum Beispiel Pyridin (Py) ein ionisches Clusterprodukt der Form  $A_4\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^iL_6^a$  ( $A = \text{Pyridinium}$ ,  $L = 2,2\text{-Dimethylpropionat}$ ) zu erhalten. Dieses Produkt konnte nicht beobachtet werden. Zum Anderen ist die Substitution von Liganden hin zum neutralen isolierten Clusterprodukt möglich. Die vier Exo-Positionen die zuvor durch Wasser besetzt waren konnten durch Pyridin-Liganden ausgetauscht werden und die Verbindung 3.1.2 erhalten werden.



Die Reaktionsgleichung (5) zeigt den Ablauf dieser Substitutionsreaktion, mit dem eingesetzten Acetonitril als zusätzliches Lösungsmittel. Die Reaktion ist ohne Zwischenprodukt dargestellt, da der Nachweis dieser Zwischenstufe während der Reaktion nicht möglich war. Aufgrund der sterischen Hinderung der Hydrolyse des Pivalinsäureanhydrats, denn Pivalinsäureanhydrat gilt als langsames Entwässerungsreagenz, ist die Reaktionsgeschwindigkeit gehemmt und die Kristallisation deutlich verlangsamt. Die geringere Reaktionsgeschwindigkeit führt zu besseren Kristallinitäten.

Die Reaktion kann sowohl bei Raumtemperatur über eine Woche, als auch in 48 Stunden bei 60 °C durchgeführt werden. Die entstehenden Kristalle scheinen zunächst

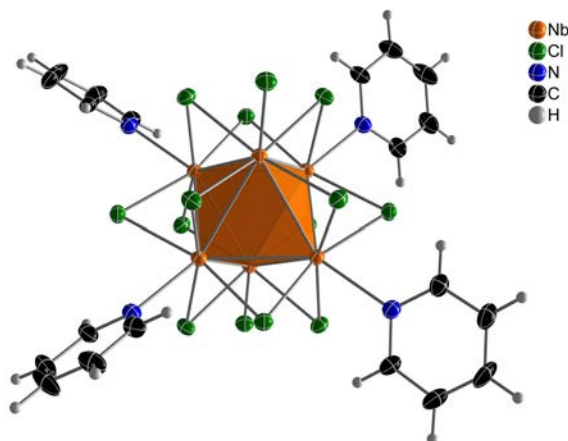


Abb. 7: Ortep-Plot der Struktur der Verbindung 3.1.2. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

schwarz, beim Zerreiben erkennt man die grüne Farbe, typisch für eine 16-CBE-Verbindung. Die quaderförmigen länglichen Kristalle an der Gefäßwand lassen sich sowohl mittels Pulverdiffraktometrie als auch mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse, wie in Abbildung 7 dargestellt, als phasenreines Produkt nachweisen. Die vollständige Charakterisierung umfasst außerdem die NMR-, IR-Spektren als auch die Elementaranalyse (siehe Verbindung A.3.2).

Diese Verbindung kristallisiert mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle in der tetragonalen Raumgruppe  $I_4/mmm$  mit  $a = 14.198(3) \text{ \AA}$  und  $b = 13.257(3) \text{ \AA}$ . Das Zellvolumen beträgt  $2672.4(1) \text{ \AA}^3$ . Bei dieser Verbindung kann ebenfalls wie in der Verbindung 3.1.1 eine ÄE festgestellt werden. Die ÄE wird durch die vier neutralen Liganden aufgespannt, in diesem Fall Pyridin. Die mittleren Nb-Nb-Abstände der ÄE liegen bei  $2.9168 \text{ \AA}$ . Der mittlere Nb-Nb-Abstand der aus der Ebene herausragenden Nb-Nb-Bindungen liegt mit  $2.9411 \text{ \AA}$  deutlich höher. Die Nb-Nb-Bindungen deuten auf einen 16-CBE-Cluster hin, die Aufweitung der Bindung liegt im erwarteten Bereich und kann durch den ionischen Charakter der Chlorido-Liganden erklärt werden.<sup>[6,136]</sup>

Ein weiterer Faktor für die Stauchung der Nb-Nb-Bindungslänge in der ÄE kann durch die räumliche Nähe im Kristallgitter erklärt werden, da sich direkt vier Pyridin Liganden von vier unterschiedlichen Clustern gegenüberstehen, wie in Abbildungen 9 und 10 zu sehen ist. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden die vier einkristallisierten Acetonitril Moleküle, welche sich auf expliziten Lagen befinden, nicht mit abgebildet.

Die vier Pyridin Liganden sind symmetrie erzeugt, es wurde lediglich ein halbes Pyridin verfeinert. Das  $N_1$  und das  $C_3$  Atom befinden sich auf einer vierzähligen Drehachse (siehe Abbildung 85) und wurden zunächst frei verfeinert bis sich ein Besetzungsfaktor von 0.25 ergab.  $C_1$  und  $C_2$  lassen sich mit einem Besetzungsfaktor von 0.5 verfeinern. Es handelt sich also um einen zweifach fehlgeordneten Pyridin-Liganden der wie in Abbildung 8 gezeigt jeweils um  $90^\circ$  verdreht ist. Die Ortep-Darstellung zeigt gut definierte



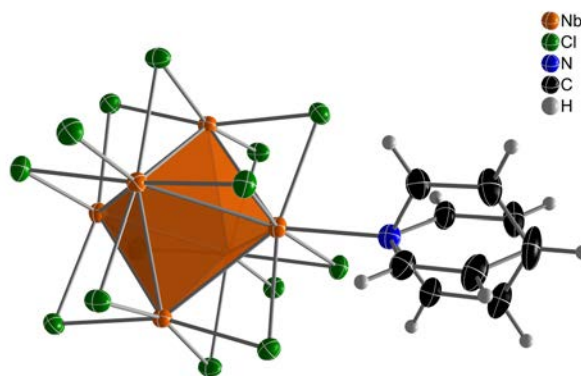


Abb. 8: Fehlordnung der Liganden der Verbindung 3.1.2. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

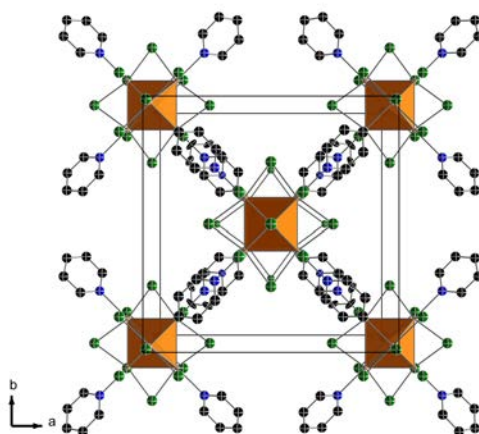


Abb. 9: Zellansicht auf die Äquatorialebenen, sowie entlang der kristallografischen *c*-Achse der Verbindung 3.1.2. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Protonen, sowie das einkristallisierte Acetonitril nicht dargestellt.

Ellipsoide, welche durch die R-Werte,  $R_1 = 3.24 \%$  und  $wR_2 = 6.96 \%$  widergespiegelt werden.

Wie in den Abbildungen 9 und 10 zu erkennen ist, bilden sich A-B-A-B-Schichtfolgen entlang der kristallografischen *c*-Achse aus, bei denen sich die trans-ständigen Chlorido-Liganden jeweils in die Hohlräume orientieren. Die somit stark geordnete Struktur weist geringe Löslichkeiten in protischen Lösungsmitteln auf. Die starke koordinative Bindung des neutralen Pyridin Liganden, führt aufgrund der hohen Nucleophilie zu einem gehemmten Ligandenaustausch. Ein Hauptaugenmerk muss dabei der Nucleophilie des Stickstoff Atoms zugeschrieben werden. Auch der Rotationsfreiheitsgrad der Nb-N-Bindung gibt zwar die Möglichkeit zu Fehlern, diese bereiten allerdings nur bei der Verfeinerung Probleme und bildet kaum fehlerhafte Stellen im Kristallgitter, die wiederum Löslichkeit fördern könnten.

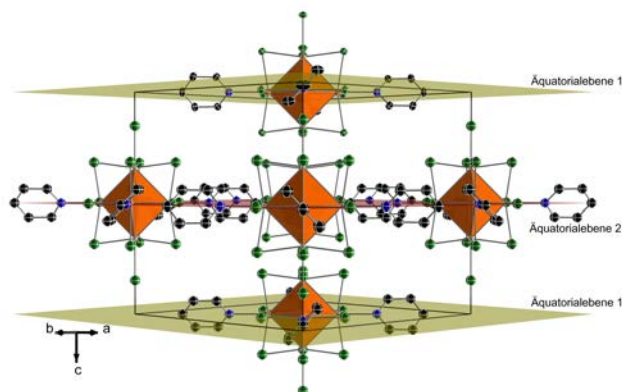
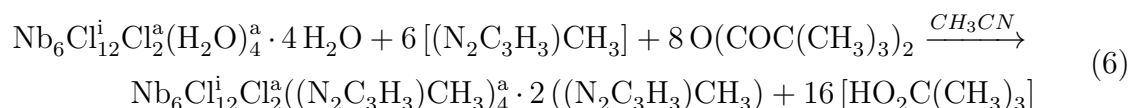


Abb. 10: Zellansicht entlang der Diagonalen der A-B-Ebene der Verbindung 3.1.2. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Protonen, sowie das einkristallisierte Acetonitril nicht dargestellt.

Die Hohlräume, die in Abbildung 9 zu sehen sind, werden zum Großteil durch das einkristallisierte Acetonitril ausgefüllt, lediglich zwischen den Chlorido-Liganden kristallisiert kein Lösungsmittel ein. Die Löslichkeit dieser Verbindung entspricht nicht dem gewünschten Ziel, allerdings konnte mit dieser Verbindung der entwässernde Effekt des Pivalinsäureanhydrats bestätigt werden. Diese Verbindung gibt außerdem Aufschluss über das Verhältnis der Ligandenstärke zwischen Pyridin und der Carbonsäure-Gruppe der Pivalinsäure.

### 3.1.3. $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{\text{i}}\text{Cl}_2^{\text{a}}((\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{CH}_3)_4]^{\text{a}} \cdot 2((\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{CH}_3)$

Die in diesem Abschnitt vorgestellte Verbindung 3.1.3 wurde ebenfalls durch Entwässerung des wasserhaltigen Nb-Clusters mittels Pivalinsäureanhydrid gewonnen. Die Reaktionsgleichung (6) zeigt das auch in diesem Fall Acetonitril, hauptsächlich als Lösungsmittel fungiert. Direkt nach dem Zusammengeben der Komponenten Methylimidazol (MIm) und Acetonitril zu dem wasserhaltigen  $\text{Nb}_6$ -Cluster und Pivalinsäureanhydrid verfärbt sich die Lösung grün und nach 24 Stunden bilden sich die ersten Kristallite.



Diese Verbindung kristallisiert ebenfalls mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle, in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/m$ , wie in Abbildung 11 als Ortep-Plot dargestellt. Zur besseren Übersicht wurden die beiden einkristallisierten Methylimidazole nicht mit dargestellt.

Die Zellkonstanten der Verbindung 3.1.3 lauten  $a = 11.607(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 17.096(7) \text{ \AA}$ ,

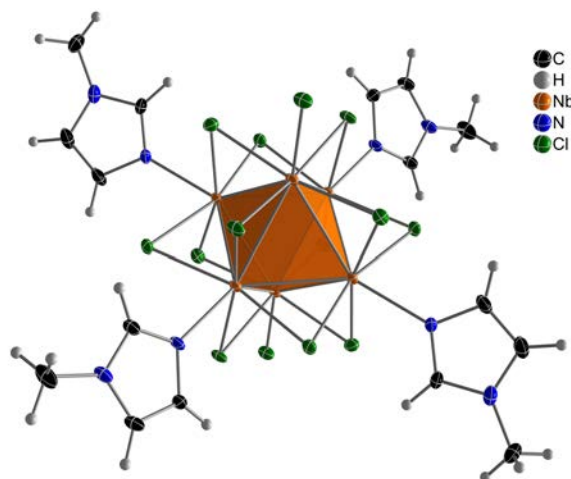


Abb. 11: Ortep-Plot der Struktur der Verbindung 3.1.3. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

$c = 12.212(5) \text{ \AA}$ . Der  $\beta$  Winkel beträgt  $104.59(2)^\circ$ , daraus ergibt sich ein Zellvolumen von  $2345.1(2) \text{ \AA}^3$ . Die Abbildung 11 zeigt die, durch die organischen Liganden, aufgespannte  $\text{\AA E}$ . Wie in Abbildung 12 deutlich zu erkennen ist, lässt sich auch hier wieder eine A-B-A-B-Schichtfolge der Cluster Einheiten entlang der kristallografischen  $b$ -Achse erkennen.

Es handelt sich bei dieser Verbindung, wie schon bei den vorherigen, um einen 16-CBE-Cluster. Die Nb-Nb-Abstände legen diese Annahme nahe. Die Differenz der Atomabstände ist beträchtlich, zwischen den Nb-Nb-Bindungen innerhalb der  $\text{\AA E}$ , mit durchschnittlich  $2.915 \text{ \AA}$ , im Gegensatz zu den Bindungen, die aus der Ebene herausragen, welche mit  $2.949 \text{ \AA}$  deutlich aufgeweitet sind.

Der Grund für die Streckung des Metallatomoktaeders entlang der trans-ständigen Chlorido-Liganden, ist hauptsächlich auf elektrostatische Wechselwirkungen zurückzuführen. Da die einzelnen Clustereinheiten in diesem Fall alternierend um jeweils  $90^\circ$  gegeneinander verdreht sind, sodass sich die organischen Liganden maximal voneinander entfernen, haben sterische Effekte kaum einen Einfluss. Die entstehenden Hohlräume werden fast vollständig von einkristallisierten Methylimidazol-Molekülen eingenommen. Das einkristallisierte Methylimidazol bildet schwache Wasserstoffbrückenbindungen mit zwei, koordinierten Methylimidazol-Molekülen aus. Durch diese Wechselwirkung wird zusätzliche Elektronendichte aus dem freien Methylimidazol in den Liganden transferiert, dieser +I-Effekt führt zu einer Stärkung der Nb-N-Bindung, welche durch die verkürzten Bindungslängen von  $2.295(3) \text{ \AA}$  im Gegensatz zu  $2.312(4) \text{ \AA}$  der unkoordinierten Methylimidazol-Liganden deutlich wird.

Ein weiteres Resultat dieses Effektes ist, dass die Summe der Bindungen im Imidazol-Liganden etwas verkürzt werden. Der Umfang des Imidazolringes verringert sich durch den +I-Effekt um  $0.015 \text{ \AA}$  durch das freie unkoordinierte Methylimidazol, das den elektronenschiebenden Effekt ausübt. Die Elektronendichte im koordinierten Me-

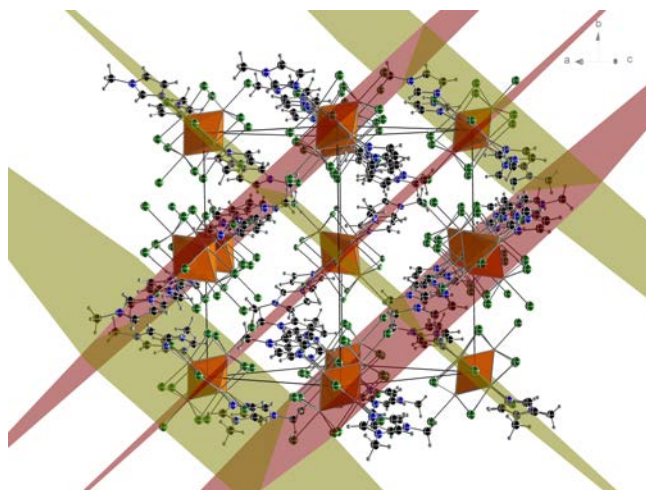


Abb. 12: Zellansicht entlang der Diagonalen der A-B-Ebene der Verbindung 3.1.3. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber wurden die einkristallisierten Methylimidazol-Moleküle nicht dargestellt.

thylimidazol verringert sich durch die Lewis-Acidität des Nb-Atoms. Dies wird durch leicht aufgeweitete Bindungslängen im koordinierten Liganden deutlich. Im Besonderen durch eine leicht erhöhte Bindungslänge in der Summe der Bindungen des Imidazolringes von 6.786 Å, im Gegensatz zum ungebundenen freien Imidazolring mit 6.754 Å. Die hohe Gitterenergie, aufgrund der sehr kompakt gepackten Zelle, verschlechtert das Löslichkeitsverhalten des Clusters. Die starke Nb-N-Bindung gekoppelt mit der hohen Gitterenergie führen dazu, dass diese Verbindung, fast unlöslich ist, lediglich DMSO kann einen geringen Teil des Feststoffes lösen.

#### 3.1.4. $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_4] \cdot 2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)$

Die Verbindung 3.1.4 wurde bereits 1967 erstmals von R. A. Field *et al.* hergestellt und charakterisiert. Die Synthese wurde zum damaligen Zeitpunkt mittels einer Fällung von teilweise gelöstem wasserhaltigem Niob-Cluster in DMSO mit Isopropanol durchgeführt. Anschließend wurde mit 2-Propanol und Diethylether gewaschen.<sup>[87]</sup> Die räumliche Anordnung der Clusterverbindung im Festkörper kann jedoch erst im Rahmen dieser Arbeit erstmal beschrieben werden.

Die Sargdeckel-ähnlichen Kristalle konnten über den gleichen Reaktionsweg, wie schon in den vorherigen Unterabschnitten gezeigt, erhalten werden. Die weitere Analytik, wie Elementaranalyse, IR- sowie NMR-Spektren, zeigen deutlich, dass es sich um das Gleiche Produkt handelt, wie es Field *et al.* herstellten. Die Reaktionsgleichung (7) zeigt den gewählten Reaktionsweg zur Synthese von der Verbindung 3.1.4. Dieser Synthese-

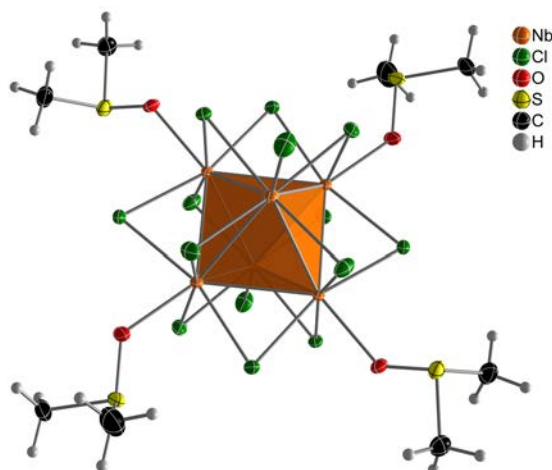
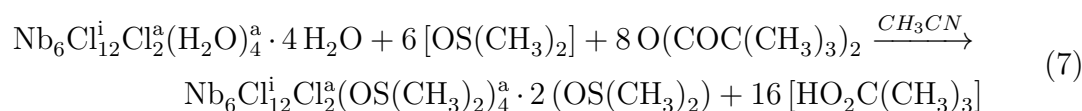


Abb. 13: Ortep-Darstellung der Struktur der Verbindung 3.1.4. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber wurden das einkristallisierte DMSO nicht dargestellt.

weg unterscheidet sich deutlich, doch das Produkt ist identisch.



Die Abbildung 13 zeigt, die auf diesem Wege erhaltene Struktur, die beiden einkristallisierten DMSO-Moleküle wurden dabei nicht mit illustriert. Die Verbindung 3.1.4 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Zellkonstanten  $a = 10.431(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.707(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.348(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 75.36(2)^\circ$ ,  $\beta = 82.424(2)^\circ$ ,  $\gamma = 63.428(1)^\circ$  und einem Zellvolumen von  $1096.47(9) \text{ \AA}^3$  mit einer Clustereinheit pro Elementarzelle. Auch diese Struktur zeigt dieselben Charakteristika wie die 3 zuvor gezeigten Strukturen, es ist wieder deutlich eine  $\text{ÄE}$  zu erkennen, welche durch die organischen Liganden aufgespannt wird. Es treten verkürzte Nb-Nb-Bindungen innerhalb der  $\text{ÄE}$  mit  $2.9081 \text{ \AA}$  auf. Die aus der  $\text{ÄE}$  herausstehenden Nb-Nb-Bindungen sind mit  $2.9346 \text{ \AA}$  dagegen deutlich aufgeweitet, auch in diesem Fall verursachen die elektrostatischen Wechselwirkungen die Verzerrung des Metallatom-Oktaeders, da sich die Liganden wie im Packungsbild zu sehen ist, genau in die vorhandenen Lücken orientieren.

Die Bindungssituation der exo-Liganden ist vergleichbar mit der der Verbindung 3.1.3. Die einkristallisierten DMSO-Moleküle schwächen hier die Bindungsstärke der Nb-O-Bindung durch einen +I-Effekt des freien DMSO's. Die Nb-O-Bindungslängen variieren von  $2.204(5) \text{ \AA}$  bis  $2.227(4) \text{ \AA}$ . Die Schichtfolge kann wieder mit A-B-A-B beschrieben werden und ist vergleichbar zu derer von Verbindung 3.1.2, wie es in Abbildung 14 auch ohne Markierungen der  $\text{ÄE}$ , deutlich zu sehen ist. Die  $\text{ÄE}$  liegen wieder parallel zueinander, es ergeben sich dadurch Freiräume in der Struktur, die durch zwei mit einkristallisierte DMSO-Moleküle nahezu vollständig ausgefüllt werden. Auf die Darstellung dieser freien DMSO-Moleküle wurde zugunsten der Übersichtlichkeit verzichtet.

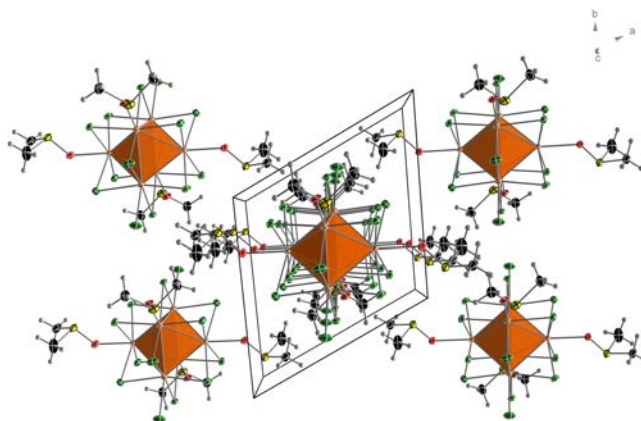
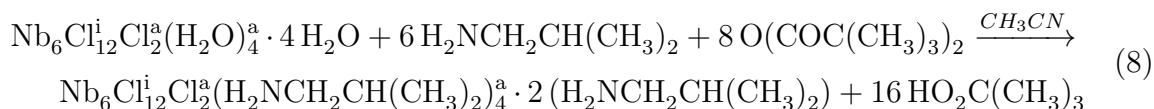


Abb. 14: Zellansicht auf die Äquatorialebenen, sowie entlang der kristallografischen  $c$ -Achse der Verbindung 3.1.4. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber wurde das einkristallisierte DMSO nicht dargestellt.

### 3.1.5. $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i\text{Cl}_2^a(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_4]^a \cdot 2(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$

Die letzte Reaktion dieses Unterabschnitts behandelt den organischen Rest Isobutylamin und gibt somit Information über einen weiteren verzweigten neutralen Liganden an einem isolierten neutralen 16-CBE-Cluster.



Die Reaktionsgleichung (8) zeigt die bereits bekannte Reaktion, wie es auch schon bei den vorherigen Verbindungen Anwendung gefunden hat. Es kristallisieren zwei organische Moleküle mit in die Gitterlücken ein und füllen so die vorhandenen Hohlräume auf. Die Verbindung 3.1.5 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit den Zellkonstanten  $a = 8.9015(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 28.424(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.0970(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 101.828(5)^\circ$  und mit einem Zellvolumen von  $2500.46 \text{ \AA}^3$ , bei zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Abbildung 15 wird deutlich, dass wie bei den vorherigen Verbindungen in diesem Abschnitt, ebenfalls eine ÄE ausgebildet wird. Die ÄE wird durch die vier Isobutylamin Liganden aufgespannt und ergibt eine Streckung des Clusters aus der Ebene heraus. Die Nb-Nb-Abstände innerhalb der Ebene liegen mit  $2.9063 \text{ \AA}$ , ebenfalls deutlich verkürzt, im Erwartungsbereich. Die Nb-Nb-Bindungen, die aus dieser Ebene herausragen liegen, sind mit  $2.9359 \text{ \AA}$  ebenfalls im erwarteten Bereich. Bei dieser Verbindung ist ein +I-Effekt der einkristallisierten Isobuthylamine sichtbar, da die Nb-N-Bindung durch die Steigerung der Nukleophilie des Liganden gestärkt wird. Die Nb-N-Bindungslänge des unbeeinflussten Liganden liegt bei  $2.351(6) \text{ \AA}$  wohingegen der +I-Effekt zu einer Nb-N-Bindungslänge von  $2.330(6) \text{ \AA}$  führt.

Die Abbildung 16 zeigt deutlich die Orientierung der organischen Liganden in die frei-

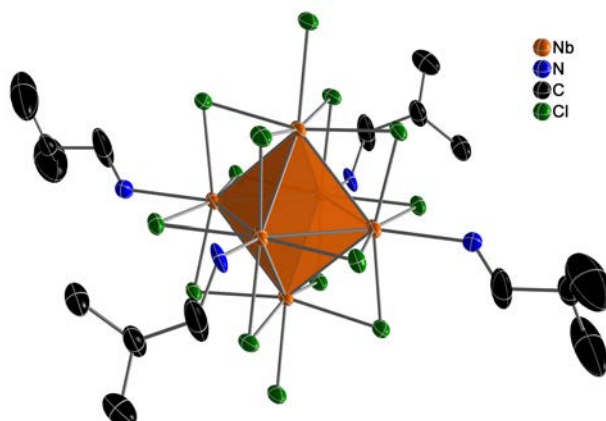


Abb. 15: Ortep-Darstellung der Struktur der Verbindung 3.1.5. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Protonen nicht dargestellt.

en Zwischenräume. Dieses beinhaltet ein 90° Ab-kippen der Oktaeder zueinander und eine Art Faltblattstruktur. Die Schichtfolge kann mit A-B-A-B entlang der kristallografischen *b*-Achse beschrieben werden. Auch bei dieser Verbindung konnte kein verbessertes Löslichkeitsverhalten des Produktes im Bezug auf den Eduktcluster festgestellt werden.

### 3.1.6. Zusammenfassung und Diskussion

Die in diesem Unterabschnitt vorgestellten Verbindungen können aufgrund ihrer Struktur vergleichend diskutiert werden. Das Strukturmotiv  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_2^i\text{L}_4^a]$  liegt allen Verbindungen zugrunde. Das  $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ -Grundgerüst unterscheidet sich kaum.

Die Festkörperstrukturen dieser Verbindungen können in zwei Gruppen unterteilt werden. In der einen Gruppe liegen alle ÄE parallel zueinander, wie es bei den Verbindungen 3.1.1, 3.1.2 und 3.1.4 der Fall ist und bei den verbleibenden Clusterverbindungen liegen die ÄE jeweils 90°, in einer Art Faltblattstruktur, zueinander vor.

Die Anordnung im Gitter beeinflusst die Möglichkeit, weitere Moleküle einkristallisieren zu lassen. Dabei bildet die Verbindung 3.1.2 eine Ausnahme, bei der Acetonitril als zusätzliches Lösungsmittel eingesetzt wurde und einkristallisiert ist. Das Fehlen solcher einkristallisierter Moleküle verändert die Clusterstruktur stark, da die elektronischen Effekte der Moleküle die Nb-*L*-Bindung beeinflussen und außerdem eine zusätzliche Verringerung der Symmetrie hervorrufen.

Das relative Zellvolumen pro Cluster kann einfach durch die Anzahl der enthaltenen Cluster pro Elementarzelle erhalten werden. Dieser Kennwert gibt bei vergleichbaren Strukturen eine direkte Kennziffer zur sterischen Hinderung der Liganden. Die Tabelle 1 zeigt die erhaltenen Werte im Vergleich. Aufgrund des einkristallisierten Acetonitrils ist das relative Zellvolumen pro Cluster beim Pyridin-haltigen Neutralcluster am

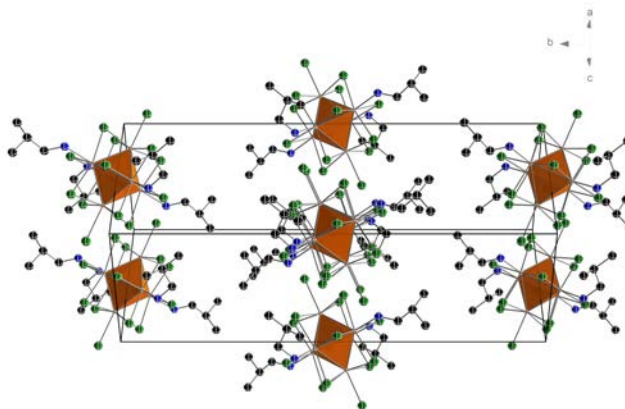


Abb. 16: Zellansicht entlang der kristallographischen  $c$ -Achse der Verbindung 3.1.5. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Protonen, sowie das einkristallisierte Isobuthylamin nicht dargestellt.

größten. Der DCU-haltige Neutralcluster weist das geringste Volumen auf. Das Isobutylaminderivat scheint im Vergleich zum Methylimidazolium-haltigen Cluster einen größeren Platzbedarf zu haben. Die daraus resultierenden Löslichkeiten der Clusterderivate scheinen unabhängig von den Volumina pro Cluster und lediglich abhängig von der Wahl des Liganden.

Tab. 1: Vergleich der Volumina pro Cluster

Verbindung	Kapitel	Volumen pro Cluster in Å <sup>3</sup>
$\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i\text{Cl}_2^a(\text{ON}_2\text{C}_{12}\text{H}_{26})_4^a$	Verbindung 3.1.1	1006.3
$\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i\text{Cl}_2^a(\text{NC}_5\text{H}_5)_4^a$	Verbindung 3.1.2	1336.2
$\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i\text{Cl}_2^a(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6)_4^a$	Verbindung 3.1.3	1172.6
$\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i\text{Cl}_2^a(\text{OSC}_2\text{H}_6)_4^a$	Verbindung 3.1.4	1096.5
$\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i\text{Cl}_2^a(\text{NC}_4\text{H}_{11})_4^a$	Verbindung 3.1.5	1250.2

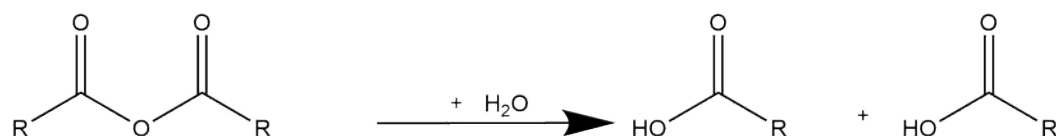
Die verringerte Symmetrie aufgrund der einkristallisierten Moleküle beeinträchtigt lediglich die Strukturverfeinerung. Die Unterscheidbarkeit der Liganden geht in Lösung verloren. Alle erhaltenen Clusterverbindungen weisen keinen erkennbaren Schmelzpunkt vor dem Zersetzungspunkt auf.

Die in diesem Unterabschnitt vorgestellten neutralen diskreten 16-CBE-Clusterverbindungen zeigen deutlich, welche Vielfalt an Verbindungen, durch eine gut gewählte Synthese-Strategie und die passenden Edukt-Cluster möglich ist. Es konnten 4 neue Verbindungen hergestellt und charakterisiert werden. Des Weiteren ist die strukturelle Aufklärung einer Verbindung gelungen, die vor 50 Jahren zum ersten Mal synthetisiert werden konnte. Das Ziel dieses Unterabschnittes war es einen Edukt-Cluster zu synthetisieren und zu charakterisieren um eine Synthese-Strategie zu entwickeln mit neuen Ansatz- und Umsetzungs-Möglichkeiten.



Wenn man die Löslichkeiten der synthetisierten Clusterverbindungen vergleichend betrachtet, kann festgestellt werden, dass die Verbindung 3.1.1 eine erhöhte Löslichkeit in polaren, aprotischen Lösungsmitteln aufweist. Die anderen Verbindungen, die auf dem „Pivalinsäureanhydrat-Weg“ synthetisiert wurden, zeigen teilweise schlechtere Löslichkeiten als das Edukt trotz großer organischer Reste am Cluster. Die Verbindung 3.1.1 zeigt zwar verbesserte Löslichkeitseigenschaften, bietet allerdings weit weniger Möglichkeiten zum Ligandenaustausch. Die negative Eigenschaft die der Edukt-Cluster  $K_4Nb_6Cl_{18}$  vorweist, zum einen schlechte Löslichkeit in den meisten gängigen Lösungsmitteln, gepaart mit der positiven Eigenschaft, der Möglichkeit organische Salze zur Chloridsalzfällung einzusetzen, um störende Liganden aus dem System zu entfernen, bietet der DCU-Ligand am Cluster nicht.

Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass das optimale Edukt, zur weiteren Syntheseplanung innerhalb dieser Arbeit, der wasserhaltige  $Nb_6$ -Cluster ist. Die Löslichkeit ist nur sehr gering, jedoch zeigt der „Pivalinsäureanhydrat-Weg“ einen adäquaten Lösungsansatz auf. Die im weiteren Verlauf vorgestellten Ergebnisse bauen auf dieser Synthesestrategie auf.



Schema 3: Darstellung der Hydrolyse von Anhydraten zu ihren Säuren durch Wasserzugabe ( $R$  organischer Rest).

Aus den vorgestellten Verbindungen ergeben sich weitere interessante Fragestellungen. Die Verbindung 3.1.1 zeigt eine Möglichkeit organische Reste in Form von Harnstoffderivaten im Zusammenhang mit  $Nb_6$ -Clustern zu verwenden. Dieser Ligand bietet neue Möglichkeiten für zukünftige Anwendungen. Aufgrund der verbesserten Löslichkeit können Reaktionen in anderen Lösungsmitteln vorangetrieben werden und eher instabile Carbodiimid-Gruppen können für weitere Clusterverbindungen genutzt werden.

Die Verbindung 3.1.3 bietet eine weitere interessante Fragestellung. A. Pigorsch beschrieb die Bildung eines Carben-Complexes bei massenspektroskopischen Untersuchungen an  $Nb_6$ -Clusterverbindungen.<sup>[137]</sup> Das koordinierte Methylimidazol kann die Möglichkeit eröffnen, direkt am  $Nb_6$ -Cluster Carbene, zu generieren. Durch Zugabe einer nicht nukleophilen starken Base wie DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) besteht die Möglichkeit das azide Proton direkt zu abstrahieren und möglicherweise direkte katalytische Umsetzungen an Cluster-Verbindungen möglich zu machen.

Bisher einzigartig ist die Verbindung 3.1.5 als aminhaltige  $Nb_6$ -Cluster-Verbindung mit Chloriden auf den inneren Positionen. Die einzige bekannte aminhaltige  $Nb_6$ -Cluster-Verbindung ist  $Nb_6I_8(NH_2CH_3)_6$  mit koordiniertem Methylamin. Diese wurde mit dem iodhaltigen  $Nb_6$ -Cluster  $Nb_6I_{11}$  umgesetzt und bereits im Jahre 1985

von A. Simon *et al.* hergestellt.<sup>[138]</sup>

Die Untersuchungen dieser Verbindung sind äußerst umfassend und beziehen sich unter anderem auf die elektrische und auch ionische Leitfähigkeiten. Mit diesem in dieser Arbeit beschriebenen neuen Vertreter könnten diese Untersuchungen weiter geführt werden. Eine zu klärende Frage wäre, inwieweit die entdeckten Effekte hauptsächlich mit der Cluster Grundstruktur des  $M_6X_8^i$ -Typs oder mit den koordinierten Amino-Liganden zusammenhängen.

## 3.2. Ein Niob-Cluster mit intra-Cluster-Chelatliganden

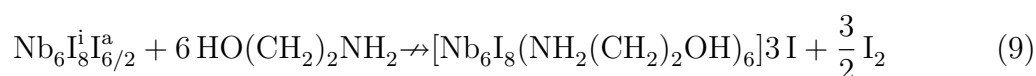
### 3.2.1. $[\text{Nb}_6(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_6]^{i-a}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_6^i]^{3+} 3 [\text{I}]^-$

In diesem Kapitel wird eine Verbindung beschrieben, die eine völlig neuartige kationische Cluster-Einheit beinhaltet. Als Edukt für die Synthese der Verbindung wird nicht der wasserhaltige Niob-Cluster verwendet, sondern das Cluster-Iodid  $[\text{Nb}_6\text{I}_{11}]$  eingesetzt. Diese Ausgangsverbindung ist im Gegensatz zu den vorher gezeigten Clustern eine Verbindung des  $[\text{M}_6\text{X}_8]$ -Typs, wie in der Einleitung bereits beschrieben. Im  $[\text{M}_6\text{X}_8]$ -Typ ist die innere Ligandensphäre über den Flächen des Nb-Oktaeders koordiniert und verbrückt somit jeweils 3 Nb-Atome.

Die Festkörperstruktur des iodhaltigen Nb-Clusters-Eduktes weist Verbrückungen der Cluster-Einheiten untereinander über die äußeren Iodide auf. Dieses Strukturmotiv führt zu einer äußerst schwerlöslichen Oxidations- und Hydrolyse-empfindlichen Substanz. F. Stollmaier und A. Simon zeigten bereits im Jahr 1985, dass speziell Amine dazu fähig sind, Ligandenaustauschreaktionen am  $[\text{Nb}_6\text{I}_{11}]$ -Grundgerüst zu ermöglichen und zeigten, dass das Reaktionsprodukt besondere Eigenschaften besitzt, aufgrund der elektronischen Situation am Cluster.<sup>[138,139]</sup>

Die Reaktion zum  $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{NH}_2\text{CH}_3)_6]^a$  wurde in einer Mischung aus getrocknetem Ethanol und Methylamin durchgeführt. Auf Grundlage dieser ersten erfolgreichen Umsetzungen folgte die Idee, den  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$ -Cluster mit Ethanolamin umzusetzen auch wenn keine Anzeichen einer Chelatisierung dieses Clusters zu erkennen gewesen ist. Das Ziel war zunächst eine analoge Verbindung zu dem  $[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{NH}_2\text{CH}_3)_6]$ -Cluster, wie es in Reaktionsgleichung (9) gezeigt ist. Ein zugängliches und einfach zu verwendendes Cluster-Produkt für Folgereaktionen sollte die Zielverbindung sein. Ein Problem bei der Umsetzung des  $[\text{Nb}_6\text{I}_{11}]$  Clusters ist die Reinheit der Ausgangssubstanzen. Das eingesetzte Ausgangsmaterial enthält außer  $[\text{Nb}_6\text{I}_{11}]$  noch Zwischenprodukte wie  $[\text{Nb}_3\text{I}_8]$  und auch Edukte aus der Herstellung des  $[\text{Nb}_6\text{I}_{11}]$  wie Nb und  $[\text{NbI}_5]$ . Die einfachste Möglichkeit ein stöchiometrisch einsetzbares Produkt zu erhalten ist eine Umsetzung des  $[\text{Nb}_6\text{I}_{11}]$ -Clusters zu einer  $[\text{Nb}_6\text{I}_8\text{X}_6]$ -Verbindung. Diese Reaktion hätte als eine Art Aufreinigungsschritt fungiert, um den iodhaltigen  $\text{Nb}_6$ -Cluster stöchiometrisch einsetzbar zu machen.

hypothetische Reaktionsgleichung:



Die erhoffte Reaktion konnte jedoch nicht beobachtet werden. Das Reaktionsgemisch zeigte eine starke orange Färbung, ohne das selbst nach mehreren Wochen kristallines Produkt beobachtet werden konnte. Das Bestreben, eine umsetzbare Verbindung aus dem Ausgangsmaterial zu gewinnen, führte zu unterschiedlichen Reaktionsansätzen, da

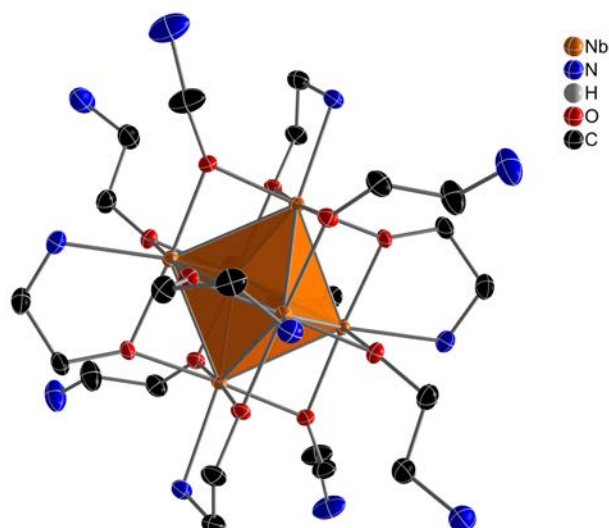
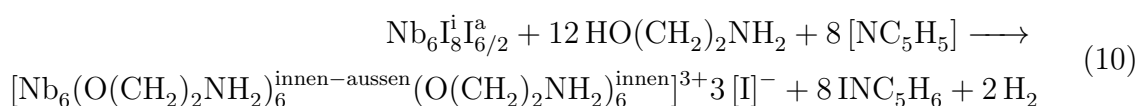


Abb. 17: Ortep-Darstellung der Struktur der Verbindung 3.2.1. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Protonen sowie die Anionen nicht dargestellt.

unter anderem in diesem Bereich äußerst wenige Vertreter mit dem  $M_6X_8$ -Grundgerüst bekannt sind und die geringe Eduktstabilität, bezogen auf Oxidation und Hydrolyse, eine gute Umsetzbarkeit vermuten lässt.

Der Bi-funktionale Ligand Ethanolamin kann sowohl über das Alkohol-Sauerstoff-Atom als auch über das Stickstoff-Atom der Aminogruppe koordinieren. Dies kann zu einem verbrückenden Liganden, über zum Beispiel zwei exo-Positionen auf dem  $Nb_6$ -Oktaeder, führen. Dieses Phänomen eines Chelatliganden auf derartigen Clustermolekülen ist bis jetzt lediglich bei einem Rh-Cluster bekannt und würde zu einer völlig neuen Gruppe von frühen-Übergangsmetall-Cluster-Verbindungen führen.<sup>[140]</sup>

Im weiteren Verlauf wurden Basen als Kationenquellen wie zum Beispiel Pyridin hinzugefügt, um einen eventuellen Ladungsausgleich zu gewährleisten. Aus derartigen Reaktionslösungen kristallisierte die Zielverbindung  $[Nb_6(O(CH_2)_2NH_2)_6^{innen-aussen}(O(CH_2)_2NH_3)_6^{innen}]^{3+} 3 [I]^-$  in Form roter, kleiner quaderförmiger Kristalle, wobei sich aus der Stöchiometrie ein 15 CBE-Cluster ergibt. Als Gesamtreaktion lässt sich formulieren:



Die Abbildung 17 zeigt die Cluster-Einheit der Verbindung 3.2.1, dessen Struktur durch Einkristallröntgenbeugung bestimmt werden konnte. Die Verbindung 3.2.1 kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $P\bar{a}3$  mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellkonstanten konnten mit  $a = 16.920(8) \text{ \AA}$  sowie einem Zellvolumen von  $V = 4843.9(7) \text{ \AA}^3$

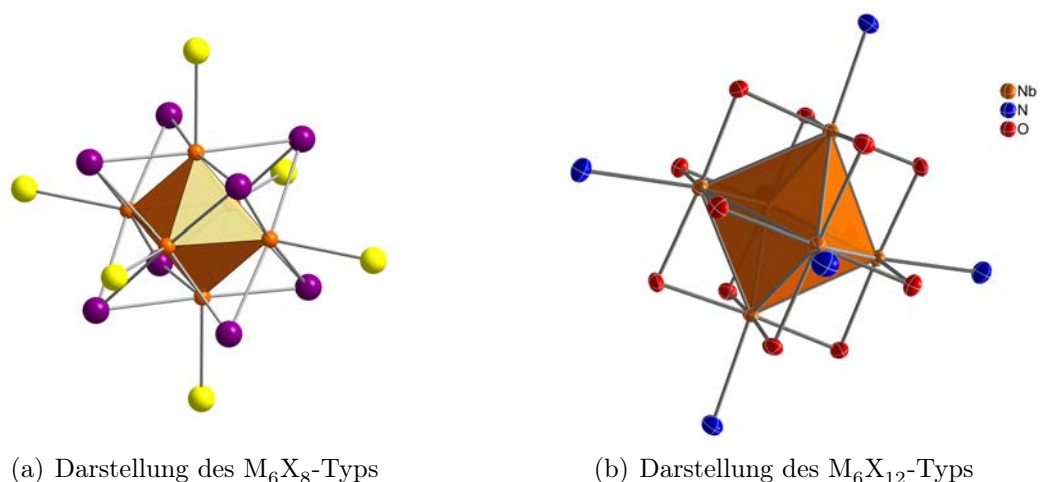


Abb. 18: Ball-and-Stick-Darstellungen des Eduktes links sowie rechts der Verbindung 3.2.1 ohne Gegenion und H-Atome.

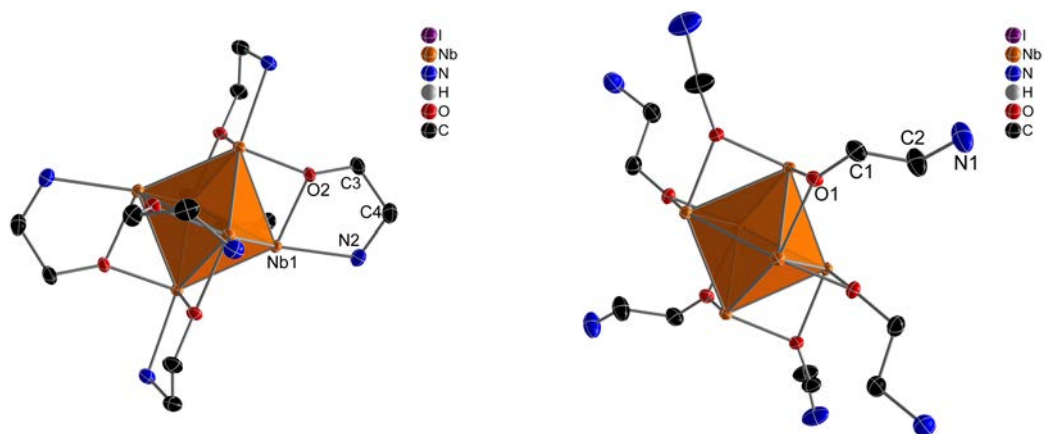
bestimmt werden. In der Elementarzelle liegt das Clusterkation auf der Wyckoff-Lagen 4b mit  $\bar{3}$ -Symmetrie.

Die Synthese der Verbindung 3.2.1 weist Besonderheiten auf. Diese Reaktion ist die erste Reaktion im Bereich der  $Nb_6$ -Cluster-Chemie, in der ein Wechsel zwischen den beiden bekannten Strukturtypen, dem  $M_6X_8$ -Typ und dem  $M_6X_{12}$ -Typ, festgestellt werden konnte. Ein solcher Wechsel der Geometrie eines zunächst flächen-zentrierten inneren Liganden hin zum kanten-zentrierten inneren Liganden konnte bis dato bei keiner anderen Reaktion im Bereich der frühen Übergangsmetall-Cluster festgestellt werden.

Die Ausrichtung der inneren Ligandensphäre im iodhaltigen  $Nb_6$ -Cluster ist dem räumlichen Anspruch des Iod-Liganden geschuldet. Jedoch zeigte F. Stollmaier bereits das ein Ligandenaustausch auf den exo-Positionen unter Beibehaltung des  $M_6X_8$ -Typs möglich ist.

Eine weitere, aus der Abbildung 18 sofort ersichtliche Besonderheit, ist der vollständige Ligandenaustausch. Durch A. Flemming wurde bereits 2009 die erste reduzierte  $Nb_6$ -Cluster-Verbindung mit vollständig ausgetauschter Ligandensphäre publiziert.<sup>[94]</sup> Doch obwohl die Möglichkeit des vollständigen Ligandenaustausches bekannt ist, gibt es kaum weitere Beispiele. Das Entfernen dieser inneren Liganden führt durch die resultierende unvollständige koordinative Sättigung der Nb-Atome meist zur Zersetzung des Clusters. Die Bedingungen eines solchen vollständigen Ligandenaustausches erfordern nach bisherigen Meinungen harsche Bedingungen, doch in diesem Beispiel kann auch bei Raumtemperatur die Reaktion beobachtet werden.

Um die beiden unterschiedlichen Liganden-Verknüpfungen deutlich zu machen, wurde in Abbildung 19, im Bild (a) nur die verbrückenden Liganden sowie in Bild (b) lediglich die einfach-koordinierenden Liganden dargestellt. Diese  $Nb_6$ -Cluster-Verbindung stellt die erste ihrer Art mit intra-molekularen verbrückenden Liganden dar.



(a) Ortep-Darstellung ohne koordinierende Liganden (b) Ortep-Darstellung ohne verbrückende Liganden

Abb. 19: Vereinfachte Ortep-Darstellung der Verbindung 3.2.1 mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K.

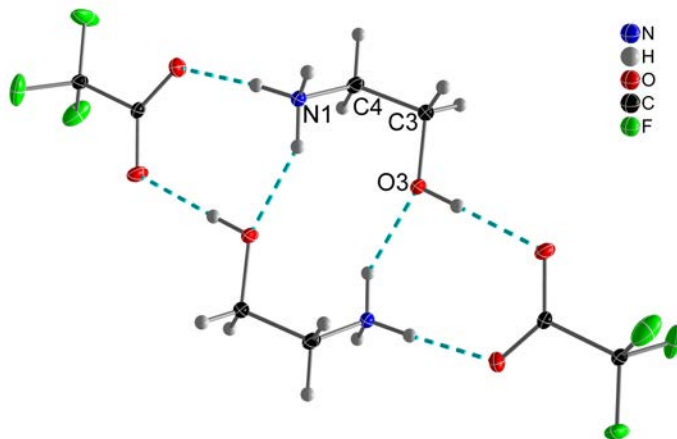


Abb. 20: Vereinfachte Ortep-Darstellung der Verbindung 3.2.1 mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K.

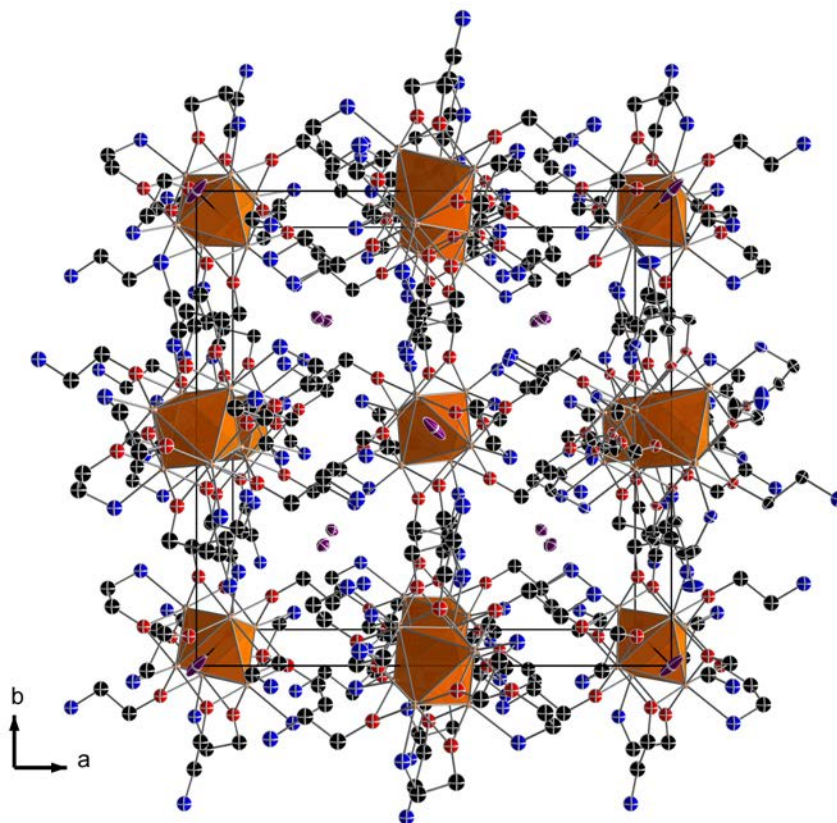


Abb. 21: Zellansicht entlang der kristallografischen  $c$ -Achse der Verbindung 3.2.1. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Protonen sowie die Anionen nicht dargestellt.

Das Bindungsmuster ist bei Weitem nicht unbekannt, mehrzählige Liganden werden in der Industrie in vielen Prozessen gewinnbringend eingesetzt, wie zum Beispiel EDTA in der Reinigungsindustrie, doch in der Gruppe 5 des Periodensystems ist die Herstellung eines solchen chelatisierten Vertreters trotz vieler bekannter Bi- oder Mehr-Funktionaler Verbindungen bisher nicht gelungen. Es gibt bekannte Vertreter der verbrückenden Diphosphan-Liganden in der Rh-Cluster-Chemie, als bisher einzig bekannte Verbindung.<sup>[141]</sup>

Zur besseren Vergleichbarkeit der Ligandengeometrie wurde eine weitere Verbindung synthetisiert  $(\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)(\text{O}_2\text{C}_2\text{F}_3)$ . Die Wahl des Anions wurde aufgrund der im weiteren Verlauf vorgestellten Verbindungen gewählt. Diese Verbindung wurde ausschließlich zum Zweck des Vergleiches eines formal einfach koordinierten Ethanolamins, kristallografisch untersucht.

Bei der Betrachtung der Bindungslängen und Winkel der Aminoethanolate dieser beiden Verbindungen, wie es in Abbildung 20 getan wird, fallen zwei Unterschiede auf. Der O-N-Abstand unterscheidet sich deutlich. Im vermeintlich unkoordinierten Aminoethanolat beträgt der O-N-Atomabstand 2.803(1) Å im Gegensatz zum Aminoethanolat der Cluster-Verbindung, dessen O-N-Abstände mit 2.686(1) Å deutlich verkürzt ist.

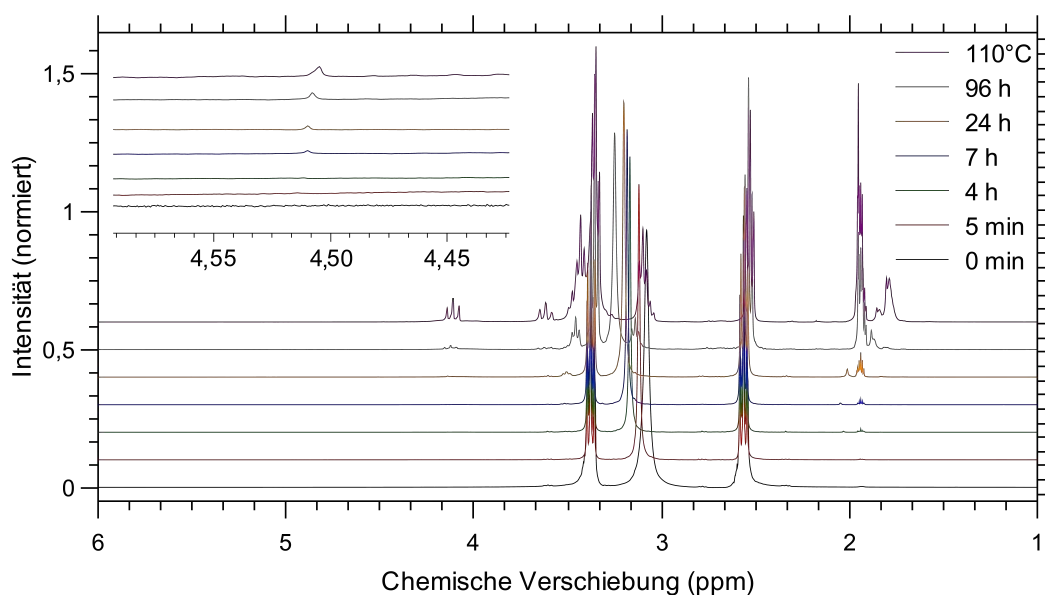


Abb. 22: Reaktionsverfolgung der Synthese der Verbindung 3.2.1. Zeitliche Verfolgung der Änderung der  $^1\text{H}$ -NMR Spektren zur Überprüfung der Wasserstoffbildung während der Reaktion in einem abgeschmolzenen NMR Rohr bei 300 MHz in deuteriertem Acetonitril.

Die Koordination sowohl auf der inneren Kante-überspannenden Position als auch auf der exo-Position bedingt diese deutliche Geometrieänderung.

Ein weiterer deutlicher Unterschied ist bei den Bindungswinkeln an  $\text{C}_4$  auszumachen, im ungebundenen Fall beträgt er  $110.4(6)^\circ$  wohingegen er durch die Anbindung an den Nb-Cluster deutlich verkleinert wird auf  $107.4(2)^\circ$ . Dies lässt sich durch die Koordination an den Cluster erklären. Die zum Vergleich herangezogene Verbindung  $(\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)(\text{O}_2\text{C}_2\text{F}_3)$  konnte direkt aus dem Aminoethanol und der Trifluoressigsäure gewonnen werden.

Der Nb-Nb-Abstand in dieser Cluster-Verbindung beträgt lediglich  $2.8427 \text{ \AA}$ , was im Vergleich zu anderen Cluster-Verbindungen, welche je nach Ladung im Bereich von circa  $2.9 \text{ \AA}$  für 16-CBE-Nb-Cluster-Verbindungen bis über  $3.0 \text{ \AA}$  bei 14-CBE-Nb-Cluster-Verbindungen, stark verkürzt ist.<sup>[23,33,137]</sup> Die stark verkürzten Nb-Nb-Bindungen bedingen natürlich direkt den Bindungszustand und die vorhandenen Bindungswinkel im Aminoethanolat. Die Aminoethanol-Liganden sind deutlich besser in der Lage Elektronendichte in den Cluster abzugeben als die Halogenide, wodurch eine Verkürzung der Nb-Nb-Bindung eintritt. Ein weiterer Effekt der zu einer zusätzlichen Verkürzung der Nb-Nb-Bindung führt ist die starke geometrische Spannung im Innen-Außen-Chelatierenden-Aminoethanolat, im Vergleich zum frei auftretenden Aminoethanolat, welches ebenfalls einen geringfügigen Beitrag zur Verkürzung der Nb-Nb-Bindungen in der Zielverbindung führen kann.

Die Abbildung 21 zeigt eine Ansicht der Verbindung 3.2.1 mit einer vollständigen Elementarzelle. Eine Reihe an Versuchen kleinere oder auch größere, symmetrische und



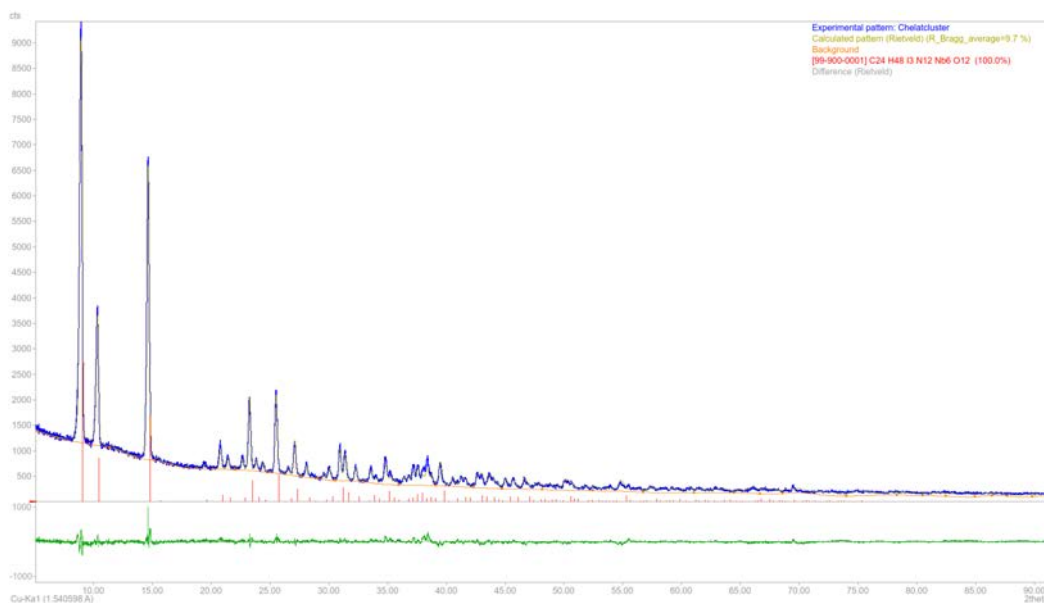


Abb. 23: Pulverdiffraktogramm zur Synthese der Verbindung 3.2.1.

auch asymmetrische Anionen zu verwenden brachte keinen Erfolg. Ein weiterer Grund für die Stabilität der Verbindung, sowie der Unlöslichkeit ist die Ausbildung von stabilen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Cluster-Einheiten. Jedes nicht verbrückende Aminoethanolat bildet N-H-N-Wasserstoffbrückenbindungen zum nächsten verbrückenden Aminoethanolat des Folge-Clusters mit 3.122(2) Å Abstand. Diese gute Vernetzung der Cluster-Einheiten untereinander führt zu einem äußerst starren Gitter. Auch die Variation des Aminoethanolates hin zu den methylierten Varianten wie Methyl-Aminoethanol und Dimethyl-Amminoethanol, um möglicherweise das Potenzial dieser Wasserstoffbrückenbindungen zu reduzieren und somit das Gitter etwas aufzuweiten, haben keine Erfolge gebracht. Die Iodide als Gegenion liegen als drei separierte Anionen pro Cluster-Einheit, mit einer negativen Ladung, auf zwei speziellen Lagen vor, wobei ein Iodid auf einer Flächenzentrierung der Elementarzelle und das zweite über einer Oktaederfläche angeordnet ist, das dritte ist Symmetrie-erzeugt. Die Abbildung 22 zeigt eine Reaktionsverfolgung über drei Tage bei 60 °C mittels  $^1\text{H}$ -NMR zur Überprüfung der Wasserstofffreisetzung während der Cluster-Synthese, mit anschließender Steigerung der Temperatur für kurze Zeit auf 110 °C. Im Laufe der Reaktionsverfolgung findet ein reger Protonenaustausch mit den Deuteronen des verwendeten Lösungsmittels, in diesem Fall Acetonitril statt, welches durch das verschwinden des Referenzsignals bei 1.94 ppm sichtbar wird. Dieser Protonenaustausch führt nach Beendigung der Reaktion dazu, dass die Probe nicht mehr vermessen wurde, da kein Locksignal mehr erhalten werden konnte.

Ebenfalls auffällig ist der Tieffeldshift sowohl der  $-\text{NH}_2$ -Gruppe als auch der OH-Gruppe, welche übereinander fallen, von 3.08 ppm hin zu 3.35 ppm nach drei Tagen Reaktionszeit. Es ist deutlich die Entstehung von zwei zusätzlichen Triplets zu erkennen, die vom gebundenen Aminoethanolat stammen. Die wichtigste Information, die aus

dieser Reaktionsverfolgung gewonnen werden kann, ist der zweifelsfreie Nachweis von frei werdendem Wasserstoff, der in der Vergrößerung bei circa 4.5 ppm zu erkennen ist. Durch eine Aufreinigung der kristallinen Reaktionsprodukte mit Ethanol sowie Toluol kann eine gute Produktreinheit, auch mittels pulverröntgenografischer Untersuchung, gewährleistet werden. Die R-Werte der im Anschluss durchgeführten Riedveltverfeinerung zeigen mit einem Bragg-R-Wert von 9.7 % gute Übereinstimmungen mit der Einkristallmessung.

### 3.3. Trifluoracetat Salze und Nb<sub>6</sub>-Cluster

Die folgenden drei Unterpunkte des Ergebnisteils 3.3, 3.4 und 3.5 befassen sich speziell mit der Darstellung von neuartigen perfluorierten Nb<sub>6</sub>-Cluster-Verbindungen und den korrespondierenden Ionischen Flüssigkeiten (IL).

Die synthetisierten ILs dienen jeweils als Edukt für die drauf folgenden Cluster-Synthesen. Die Besonderheit liegt darin, dass diese ILs nicht ausschließlich als Reaktant eingesetzt werden, sondern gleichzeitig als Lösungsmittel. Die hier vorgestellten Cluster-Verbindungen wurden chemisch und physikalisch charakterisiert. Das Hauptaugenmerk liegt auf den Cluster-Produkten, die korrespondierenden ILs werden zum Zweck der Vollständigkeit ebenfalls Charakterisiert.

Das vorherrschende Reaktionsmotiv zur Synthese, der ILs kann als Protonentransferreaktion bzw. Protolysereaktion beschrieben werden. Dabei wird das azide Proton der eingesetzten Säure (Trifluoressigsäure (TFA), Pentafluorpropionsäure (PFP), Heptafluorbuttersäure (HFB)) auf die eingesetzte Base übertragen. Die Säure-Base-Reaktion verläuft stark exotherm, wodurch die Reaktionsführung unter stetiger Kühlung erfolgen muss.<sup>[142]</sup>

Diese Gleichgewichtsreaktion kann nur dann zu stabilen ILs führen, wenn die Reaktion nahezu vollständig zum Produkt abläuft. Die Ausbeuten dieser Reaktionen können als quantitativ bezeichnet werden, da bei stöchiometrischer Zugabe der Brønsted-Säure zur Brønsted-Base keine Nebenprodukte erwartet werden. Eine Aufreinigung der erhaltenen Produkte ist somit nicht notwendig.

Einzig eine Trocknung, der ILs an einer Schlenkanlage, bzw. an einer Hochvakuumanlage, bei moderaten Temperaturen unterhalb von 100 °C ist von Vorteil. Die im Folgenden gezeigten Synthesen, der ILs laufen stets nach dem oben beschriebenen Reaktionsweg ab. Die anschließende Cluster-Synthese erfolgt stets ausgehend vom wasserhaltigen Nb<sub>6</sub>-Cluster  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_2^{\text{a}}(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  als Edukt und kann als Ligandenaustauschreaktion an den exo-Positionen des Nb<sub>6</sub>-Oktaeders bezeichnet werden.

Aufgrund der aufeinander aufbauenden Synthesen wird zu Beginn die Ionische Flüssigkeiten (IL) vorgestellt und im Anschluss die zugehörige Clusterverbindung. Die in dieser Arbeit vorgestellten ILs sowie die zugehörigen Clusterverbindungen wurden systematisch hergestellt. Die Auswahl der Kationen wurde zu Beginn auf protische Stickstoffbasierte Basen eingegrenzt. Die eingesetzten Basen sind Tetramethylguanidin, Tripropylamin, Pyridin, 1-Methylimidazol und Butylmethylimidazoliumchlorid. Die Wahl der sechs Basen erfolgte sowohl durch ihre bereits bekannte Fähigkeit zur Ausbildung niedrig schmelzender Salze sowie durch ihre interessante Sterik und die Fähigkeit Clusterverbindungen zu koordinieren. Das erste aufgeführte Beispiel jeder Verbindungsgruppe wird genauer betrachtet (3.3.2, 3.4.3, 3.5.3), bei den darauf folgenden Verbindungen wird eine kurze Zusammenfassung der Fakten gegeben. Der Vergleich und die Diskussion der jeweiligen Verbindungen untereinander wird am Ende in einer Zusammenfassung

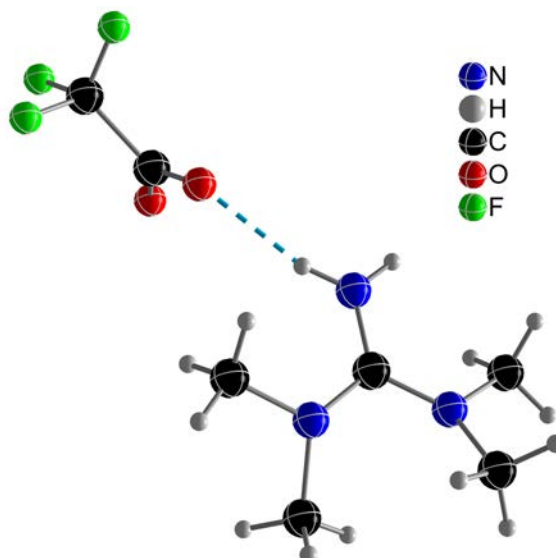


Abb. 24: Darstellung der Verbindung TMG(H)TFA. Die blau hervorgehobene Bindung zeigt die vorhandene Wasserstoffbrückenbindungen in dieser Verbindung.

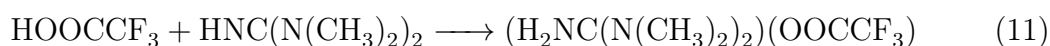
durchgeführt.

### 3.3.1. TMG(H)TFA

TMG(H)TFA ist ein Edukt für eine Nb-Cluster-Synthese. Die Synthese der IL 1,1-3,3-Tetramethylguanidinium-trifluoroacetat erfolgt durch eine Neutralisationsreaktion (siehe Reaktionsgleichung (11)) direkt aus den vorgetrockneten Edukten in äquimolarer Zusammensetzung. Die Trifluoroessigsäure wird in einem 50-ml-Schlenkkolben mit magnetischem Rührstab vorgelegt und in einem ethanolischen Kühlbad zu Beginn mit flüssigem N<sub>2</sub> auf circa -10 °C herunter gekühlt. Das Tetramethylguanidin wird langsam unter Rühren im Argon Gegenstrom zugetropft, um die exotherme Reaktion kontrolliert ablaufen zu lassen.

Das Reaktionsgemisch wird langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend, erst im Schlenkvakuum und anschließend im Hochvakuum bei erhöhten Temperaturen (60 – 100 °C) getrocknet. Man erhält das reinweiße, stark hygroskopische Pulver in nahezu quantitativer Ausbeute.

Die Kristallisation, sowie die Aufklärung der Festkörperstruktur dieses Salzes, war aufgrund mehrere Umstände nicht trivial. Der Schmelzpunkt der Verbindung 3.3.1 liegt bei circa 35 °C, und verschiebt sich an feuchter Luft aufgrund der hohen Hygroskopie zunehmend zu Werten unter 25 °C. Die Umkristallisierung der Verbindung unterhalb -70 °C führt zu verzwilligten Kristalle, wodurch die Einkristallstrukturaufklärung unterhalb -50 °C nicht möglich war.



Es konnte ein Kristall bei -50 °C separiert und vermessen werden. Das erwartete

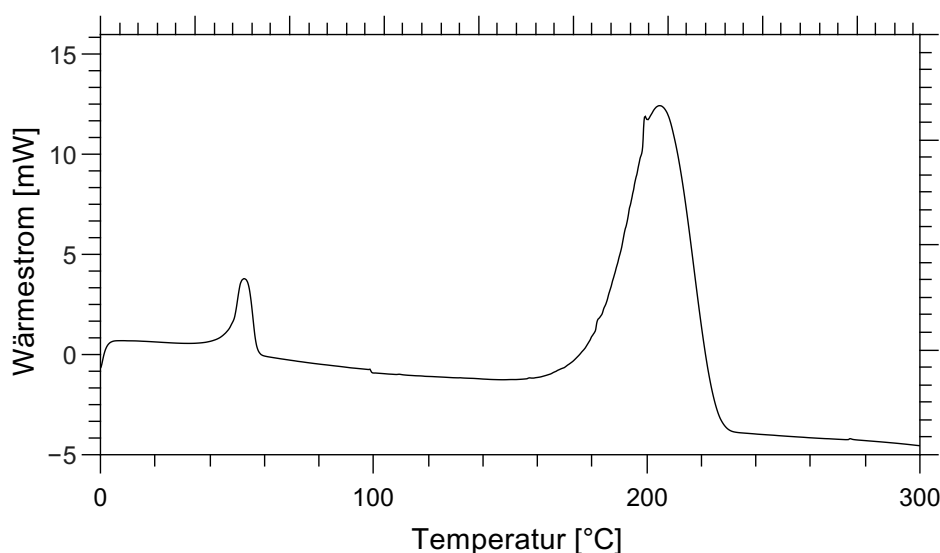


Abb. 25: DSC-Kurve der Verbindung 3.3.1 aufgetragen gegen die Referenztemperatur. Die Schmelztemperatur liegt circa bei 35.0 °C, die Kristallisationstemperatur liegt circa bei -15.2 °C und die Zersetzungstemperatur beginnt circa ab 180 °C, Messgeschwindigkeit 10 K pro min und von 0 °C - 300 °C.

Kationen-Anionen-Paar ist in Abbildung 24 zu sehen. Die Verbindung kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $I4_1/acd$ . Die Zellkonstanten dieser Verbindung sind  $a = 18.381(3)$  Å,  $c = 13.501(4)$  Å und ein daraus resultierendes Zellvolumen von  $4561.4(2)$  Å<sup>3</sup>, bei 16 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die ausführlichen Kristalldaten sind in Tabelle 65 zusammengefasst.

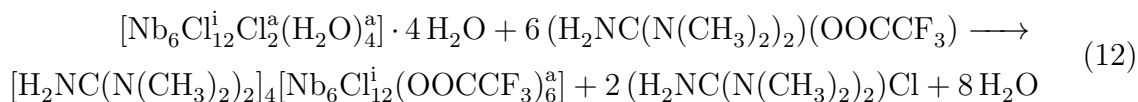
Die Ionen sind unter anderem durch moderate Wasserstoffbrückenbindungen ausgerichtet. Die mittlere C-O-Bindungslänge beträgt circa 1.152 Å mit einer daraus resultierenden Wasserstoffbrückenbindungen von 2.824 Å. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind für dieses Molekül recht lang und bilden somit einen Hauptgrund für die sehr niedrige Schmelztemperatur von circa 35 °C.<sup>[143–150]</sup> Die C-C-Bindungslängen im Trifluoracetat-Anion liegen bei 1.514(8) Å. Die C-F-Bindungslängen konnten im Bereich von 1.226(1) Å bis 1.302(9) Å bestimmt werden und sind vergleichbar mit denen bereits bekannter Trifluoracetatverbindungen.<sup>[151]</sup> Das Tetramethylguanidinium-Kation zeigt mit C-N-Einfachbindungen im Bereich von 1.448(6) Å bis 1.478(6) Å sowie C-N-Bindungen mit erhöhtem Doppelbindungscharakter bei dem Kohlenstoffatom welches die drei Stickstoffatome bindet, (1.306(7) Å bis 1.342(4) Å) ebenfalls kaum Abweichungen zu bekannten Tetramethylguanidinium-Verbindungen.<sup>[152]</sup>

Die vollständige DSC-Kurve im Anhang (Abbildung 161) zeigt einen Schmelzpunkt einmalig nur im ersten Zyklus. Im Anschluss ist kein weiterer Phasenübergang zu erkennen, da die Kristallisation unterhalb von 0 °C stattfindet. Die Zersetzung tritt ab 180 °C ein. Zusätzlich bestätigt die Elementaranalyse die Zusammensetzung der erhaltenen IL, die durch NMR-Daten weiter charakterisiert wurde.

### 3.3.2. [TMG(H)]<sub>4</sub>[Nb<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>(OOCF<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>a</sup>

Die Verbindung 3.3.2 wird durch Verwendung der IL TMG(H)TFA (3.3.1) bei moderaten Temperaturen (60 °C) erhalten, indem der Cluster-Precursor [Nb<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub><sup>a</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>a</sup> · 4(H<sub>2</sub>O) und die IL in einer Glasampulle unter Schlenkbedingungen zusammen gegeben werden. Der Cluster-Precursor ist aufgrund seiner hohen Löslichkeit in der IL sehr gut als Edukt geeignet. Wie die Reaktionsgleichung 12 zeigt, werden pro Formeleinheit des Clusters acht Wassermoleküle freigesetzt. Es kommt zur Substitution der neutralen Wasserliganden durch die ionischen Trifluoracetate. Die „freien“ Wassermoleküle werden aufgrund der starken Hygroskopie der IL abstrahiert. Die hohe H<sub>2</sub>O-Affinität der IL führt durch Verschiebung des Lösungsgleichgewichtes zu einer erhöhten Löslichkeit. In der weiteren Reaktionsführung werden die beiden äußeren Chloridoliganden ebenfalls durch Trifluoracetate substituiert, in diesem Fall bildet sich mit den beiden überschüssigen Kationen das Salz TMG(H)Cl, dass ebenfalls gut in der IL gelöst wird. Die an der Glaswandung entstehenden schwarz scheinenden kubischen Kristalle zeigen beim Zerreiben einen dunkelgrünen Farbton. Zur Aufreinigung wird mit Ethanol gewaschen, um die Reste der IL zu entfernen. Die Verbindung 3.3.2 wird in moderaten Ausbeuten, circa 65 % und guter Reinheit erhalten.

Wie in den folgenden Abschnitten gezeigt werden wird, handelt es sich hierbei um eine Zeit und Temperaturabhängige Reaktionsführung. Die drei hexanuklearen Nb-Clusterverbindungen konnten durch nahezu das gleiche Reaktionsgemisch erhalten werden. Die Reaktionsführung ist dabei entscheidend, wie in Abbildung 26 gezeigt. Die zu Beginn vorgestellte Verbindung 3.3.2 kann bereits nach kurzer Zeit isoliert werden, wohingegen die Verbindung 3.3.5 lediglich als Zwischenstufe hin zu Verbindung 3.3.1 gefunden werden kann. Die Reaktion zum Acetamid-Kation kann über die Reaktionsbedingungen, zum Beispiel Temperaturen über 60 °C oder einen Überschuss an Trifluoressigsäureanhydrat eingestellt werden.



Die Verbindung 3.3.2 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellkonstanten sind mit  $a = 13.5575(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.8309(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.2536(8) \text{ \AA}$  sowie den zugehörigen Winkeln  $\alpha = 82.585(2)^\circ$ ,  $\beta = 81.966(2)^\circ$  und  $\gamma = 82.716(2)^\circ$ . Das Zellvolumen beträgt  $3404.3(3) \text{ \AA}^3$ .

Die Abbildung 27 zeigt eine Clustereinheit der Verbindung 3.3.2 mit allen vier Kationen sowie einige Wasserstoffbrückenbindungen. Die Nb-Nb-Abstände liegen von  $2.9112(3) \text{ \AA}$  bis  $2.9312(3) \text{ \AA}$  im erwarteten Bereich von 16-CBE-Clusterverbindungen.<sup>[153]</sup> Die zuvor bei den neutralen Cluster-Verbindungen stets beschriebene Äquatorialebene ist bei diesen Verbindungen mit sechs homologen anionischen Liganden nicht vorhanden. Der

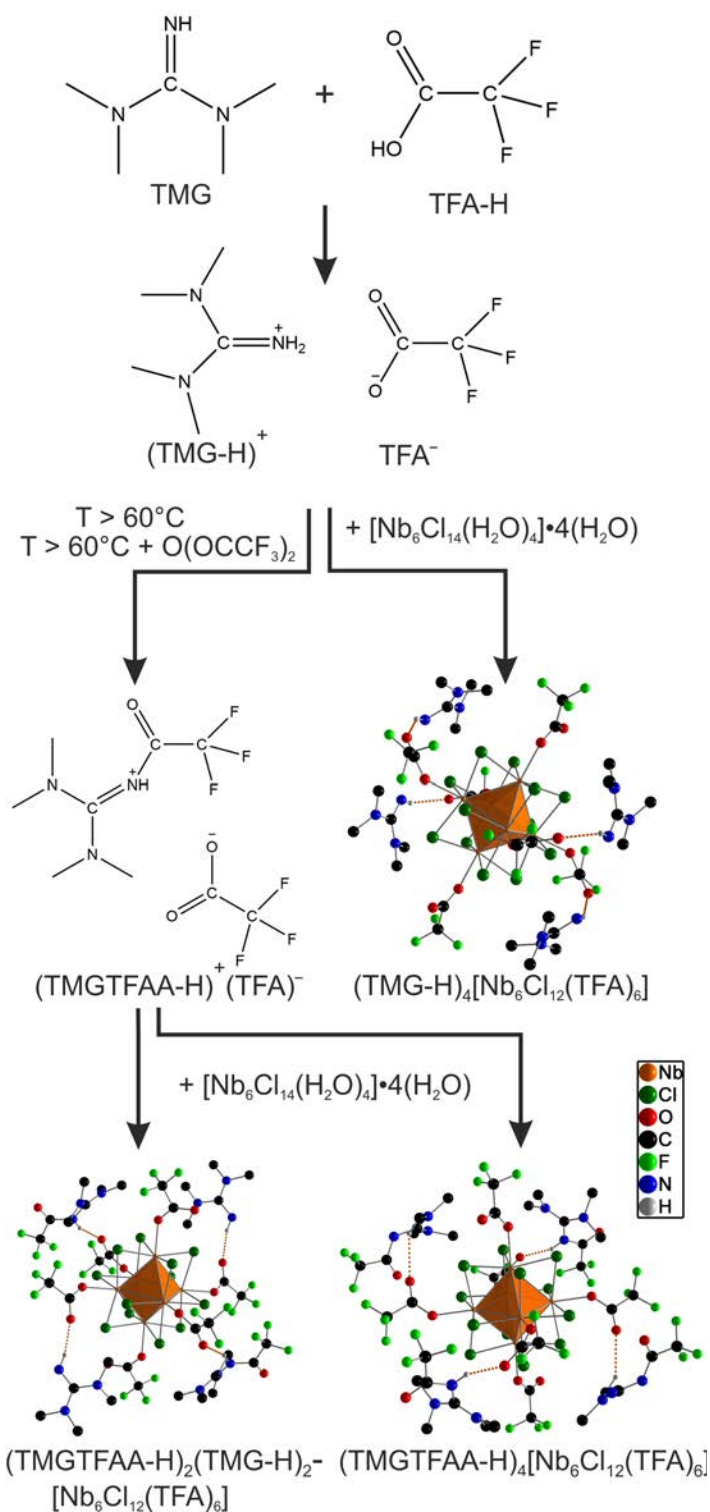


Abb. 26: Übersicht zur Darstellung der Synthese der TMG-haltigen Clusterverbindungen.

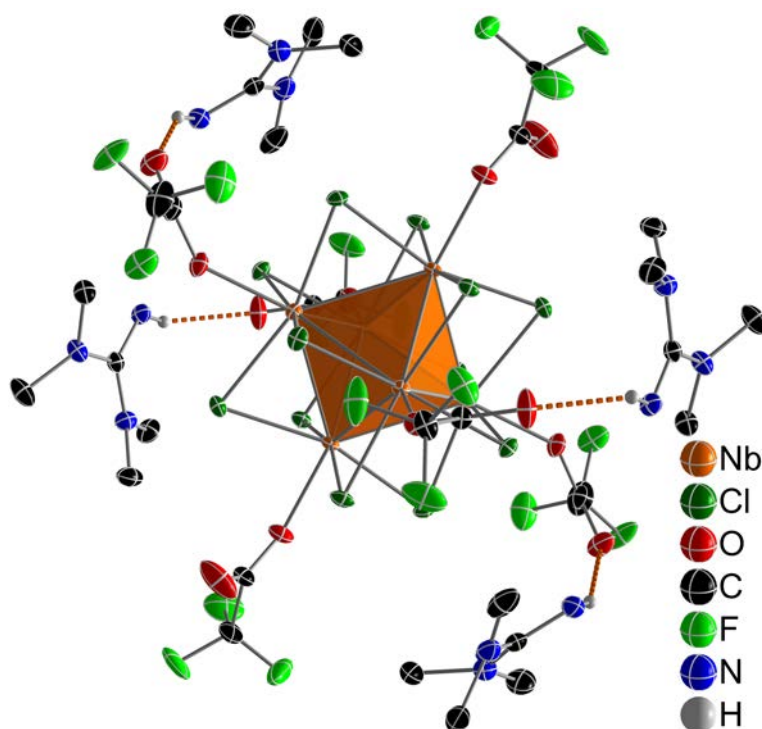


Abb. 27: Die Darstellung der symmetrieunabhängigen Clustereinheit und Kationen der Verbindung 3.3.2 als Ortep-Plot mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K, lediglich die H-Atome wurden dargestellt, die Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können.

Ladungsausgleich wird durch vier protonierte Tetramethylguanidiniumionen erreicht. Die Atomabstände der inneren Ligandensphäre passt ebenfalls zu den 16-CBE-Clustern mit Nb-Cl-Abständen im Bereich von 2.4455(5) Å bis 2.4766(5) Å.

Die in dieser Verbindung enthaltenen perfluorierten Carboxylate, die als Exoliganden mit Nb-O-Abständen von 2.1820(2) Å bis 2.2181(2) Å koordinieren, liegen damit im Vergleich der Bindungslängen oberhalb von nicht fluorierten Carboxylaten.<sup>[97]</sup> Ein Grund kann der starke -I-Effektes der CF<sub>3</sub>-Gruppe im Gegensatz zum +I-Effekt der CH<sub>3</sub>-Gruppe darstellen. Dieser Elektronen-ziehende Effekt hat auch über 2 Bindungen noch einen deutlichen Einfluss auf die Acidität der Carboxylatgruppe. Die dadurch steigende Nucleophilie der Carboxylatgruppe schwächt die NB-O Bindung. Alle weiteren Atomabstände in den Trifluoracetat-Liganden, sowie in den Kationen liegen im Bereich klassischer kovalenter Bindungen. Die CF<sub>3</sub>-Gruppen der Trifluoracetat-Liganden weisen stark ausgeprägte Rotationsfehlordnungen auf. Diese Fehlordnung ist gleich zu betrachten wie die der CH<sub>3</sub>-Gruppen. Die vollständigen Strukturdaten befinden sich in der Tabelle 29 im Anhang.

In Abbildung 28 ist eine Elementarzelle der Verbindung 3.3.2 dargestellt. Es wird die räumliche Ausrichtung der Cluster-Einheiten entlang der kristallografischen *c*-Achse gezeigt. Die Nb<sub>6</sub>-Oktaeder auf den Kanten der Elementarzelle weisen untereinander die Ausrichtung auf, lediglich der auf den Flächen dargestellte Nb<sub>6</sub>-Cluster weist eine



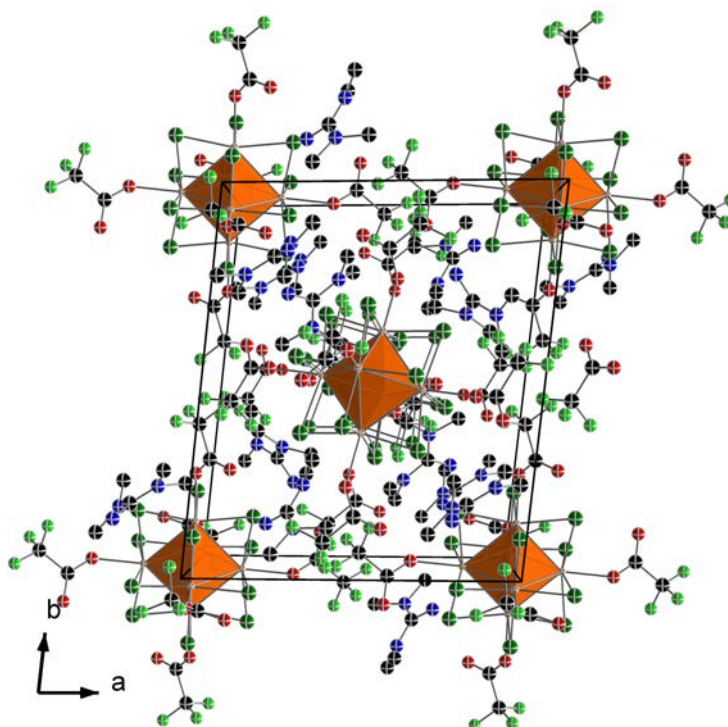


Abb. 28: Ball-and-Stick-Darstellung einer Elementarzelle der Verbindung  $[\text{TMG}(\text{H})]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{TFA})_6]^a$  mit Blickrichtung entlang der kristallografischen  $c$ -Achse.

andere Ausrichtung auf. Jeweils in den entstehenden Lücken zwischen den Cluster-Einheiten, also über den Oktaeder Flächen, sind die Kationen eingebettet. Von diesen acht möglichen Oktaederflächen sind lediglich vier Kationen zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Protonen der Imino-Funktionen und den koordinierten Liganden nahe genug angeordnet.

Mittels Pulverdiffraktometrie kann die Bulkphase auf ihre kristalline Reinheit untersucht werden. Diese Messung zeigt nach erfolgreicher Rietveldverfeinerung deutlich die hohe kristalline Reinheit der Verbindung 3.3.2. Das erhaltene Pulverdiffraktogramm in Abbildung 29 wurde mit den aus der Einkristallstrukturanalyse erhaltenen Daten verglichen. Das resultierende Diffraktogramm zeigt die geringen Abweichungen, trotz eines eher hohen Bragg-R-Wertes, der sich hauptsächlich auf die Güte des verwendeten Strukturmodells bezieht. Die starken Fehlernordnungen der Trifluoroacetat-Liganden stellen in diesem Zusammenhang die größte Fehlerquelle dar.

Diese Fehlernordnung auf allen sechs exo-Positionen führt nicht nur zu einer schlechteren Kristallinität, im Gegensatz zu Verbindungen mit nicht perfluorierten Liganden, sondern zeigt auch das typische Beugungsbild einer kristallinen Probe mit perfluorierten exo-Liganden. Je höher der Anteil an F-Atomen innerhalb der fehlgeordneten Liganden ist, desto geringer ist das Streuvermögen des Kristalls. In diesem Fall ist es gelungen einkristalline Proben bis  $80^\circ 2\theta$  zu vermessen, wobei der Großteil der Bulkphase lediglich bis maximal  $60^\circ 2\theta$  streut, wodurch die Qualität der Rietveldverfeinerung

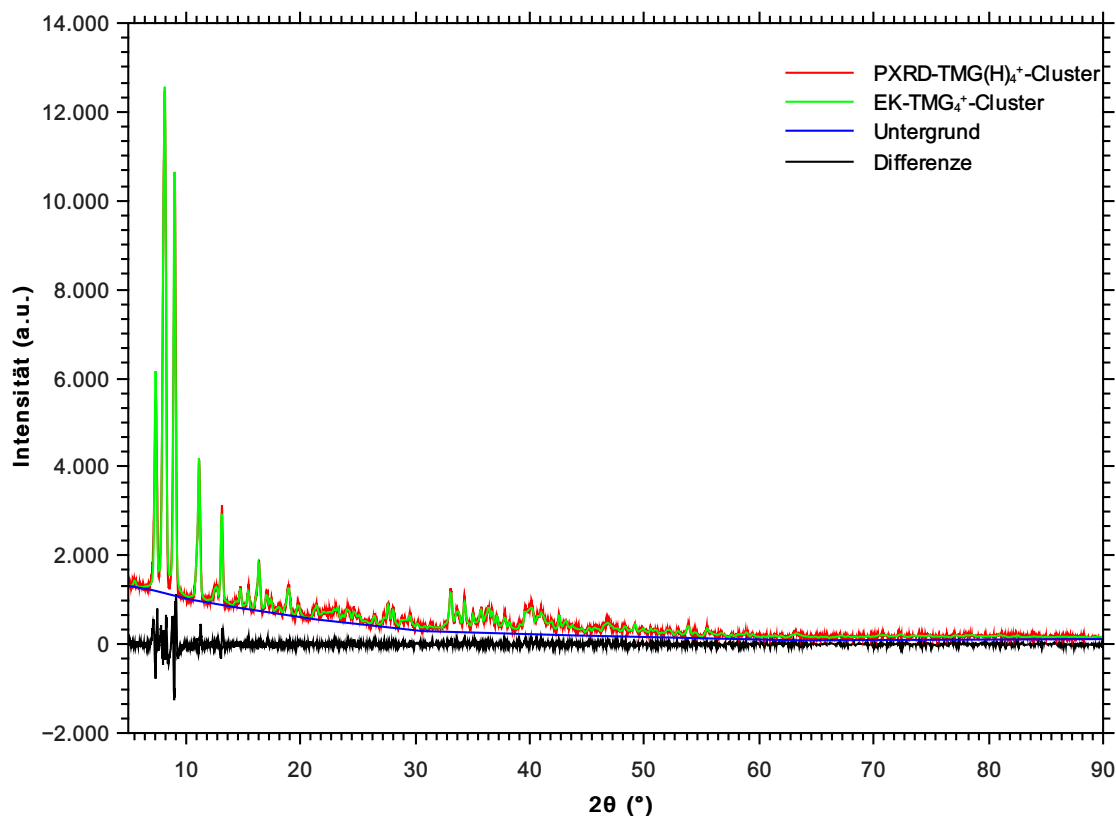


Abb. 29: Rietveld Plot der Verbindung  $[\text{TMG}(\text{H})]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{TFA})_6]^a$  bis  $2\theta$   $90^\circ$ .

eingeschränkt wird.

Um sowohl die Reinheit abseits von kristallinen Verunreinigungen sowie die Position der Protonen genauer bestimmen zu können, welche nicht mit Sicherheit mittels Einkristalldiffraktometrie lokalisiert werden können, wurden Kernresonanzspektroskopie (NMR)-Spektren der Verbindung 3.3.2 angefertigt. In dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in Abbildung 30 sind deutlich die beiden Protonen am N-Atom bei 7.67 ppm zu erkennen sowie die 12 Protonen der Methylgruppen bei 2.61 ppm. Diese Werte liegen im Vergleich zu TMG mit einer Verschiebung von 7.24 ppm und 2.83 ppm im erwarteten Bereich. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 107) sowie das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 108) weisen keine Besonderheiten auf und dienen lediglich zur Vollständigkeit und Kontrolle.

Das Infrarot-Spektrum (IR-Spektrum) in Abbildung 31 zeigt im Vergleich mit den Eduktspektren deutlich, welche Bindungssituationen im Feststoff vorliegen. Anders als beim NMR wird diese Analyse nicht nur in Lösung durchgeführt und kann somit auch Festkörperverknüpfungen deutlich machen.

Wenn man sich vergleichend das IR-Spektrum der IL  $\text{TMG}(\text{H})\text{TFA}$  und der Verbindung 3.3.2 ansieht, fällt auf, dass sich die asymmetrischen und symmetrischen  $\text{NH}_2$ -Streckschwingungen aufsplitten und deutlich besser zu erkennen sind. Die  $\text{NH}_2$ -Streckschwingungen werden allerdings von den OH-Schwingungen überlagert. Diese Überlage-

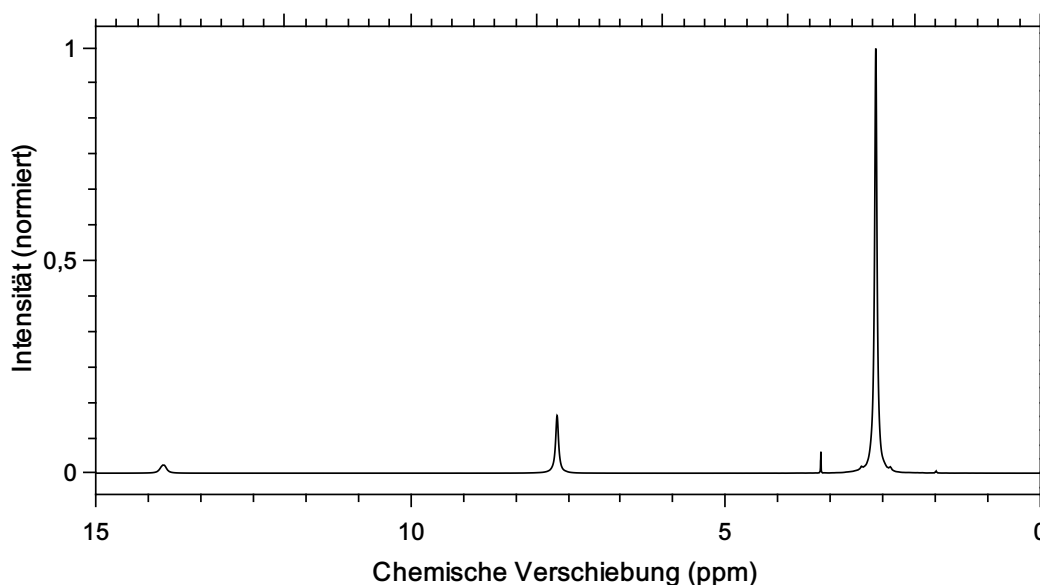


Abb. 30:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.3.2 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ , trocken. 13.92 ppm (Singulett, 0.42,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) 7.67 ppm (Singulett, 2.04  $\text{N}_1$ ), 2.61 ppm (Singulett, 12.0,  $\text{C}_{14/15/16/17}$ )

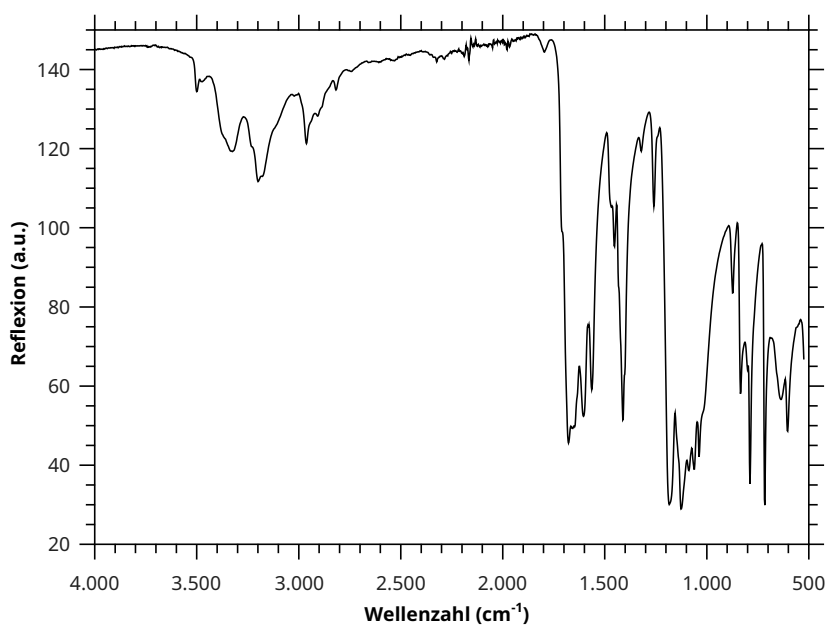
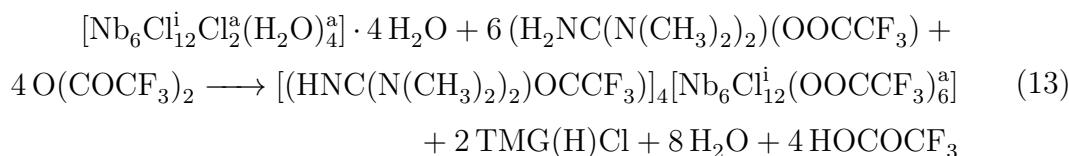


Abb. 31: IR-Spektrum der Verbindung  $[\text{TMG}(\text{H})_4][\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{TFA})_6]^a$  (ATR, RT,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 557.35 (M), 603.64 (S), 638.35 (S), 715.50 (VS), 788.78 (S), 800.35 (M), 835.07 (S), 873.64 (M), 1037.57 (S), 1062.64 (S), 1089.64 (S), 1124.35 (VS), 1178.35 (VS), 1321.06 (W), 1411.71 (S), 1452.21 (M), 1467.64 (M), 1564.06 (S), 1602.63 (S), 1660.49 (S), 1675.92 (S), 2942.99 (W), 3197.56 (M), 3330.63 (W), 3500.46 (VW)).

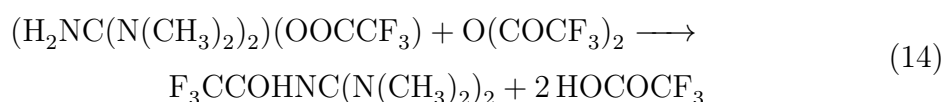
ung wird im Festkörper außer Kraft gesetzt und ermöglicht so eine bessere Zuordnung. Ein weiterer Vorteil der Feststoff-IR-Spektroskopie ist die Möglichkeit unterschiedlich koordinierte Liganden zu detektieren. Diese Cluster-Verbindung zeigt diesbezüglich leider nur wenig Potential, da es ohne Fehlordnungen einzubeziehen, sechs nahezu äquivalente Liganden gibt. Die Fehlordnung der Liganden führt lediglich zu Signalverbreiterungen. Gut zu erkennen sind die C=O-Streckschwingungen, die in dem Bereich von  $1750\text{ cm}^{-1}$  -  $1500\text{ cm}^{-1}$  zu finden sind. Unterhalb von  $1500\text{ cm}^{-1}$  folgt der Fingerprint-Bereich, in dem hauptsächlich Gruppenschwingungen zu erkennen sind. Die  $\text{CF}_3$ -Gruppe bei  $1411\text{ cm}^{-1}$  kann in diesem Bereich noch identifiziert werden.

### 3.3.3. $[\text{TMGTFAA}(\text{H})]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OOCF}_3)_6]^{\text{a}}$

Die Verbindung 3.3.3 wurde ähnlich der Verbindung 3.3.2 hergestellt. Die verwendete IL wurde mit dem Anhydrat der Trifluoressigsäure versetzt, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen. Trifluoressigsäureanhydrat dient hierbei zur Beschleunigung der Entwässerung des wasserhaltigen Nb-Clusters. Alle weiteren Reaktionsschritte unterscheiden sich nicht von den im vorigen Abschnitt beschriebenen Teilschritten. In der Reaktionsgleichung (13) zeigt sich die Auswirkung dieser deutlich „härteren“ und schnelleren Entwässerungsvariante.



Denn in diesem Fall wird die IL nicht nur als Lösungsmittel sondern auch als Reaktant verwendet. Die IL 3.3.1 partizipiert in der Reaktion als Edukt zur Synthese eines neuartigen Kations, das *in situ* gebildet wird. In der Reaktion zum Produkt 3.3.3, wird das TMGTFA der IL TMGTFAA(H)TFA umgesetzt. Diese zweite IL reagiert ähnlich der Reaktion 12 mit dem wasserhaltigen Nb-Cluster. In Reaktionsgleichung (13) sieht man diesen Unterschied. Zur Verdeutlichung wurden die Abkürzungen in die Reaktionsgleichung eingefügt. Die Umsetzung der IL TMG(H)TFA zum Tetramethylguanidiniumtrifluoressigsäureacetamid (TMGTFAA) ist in Reaktionsgleichung (14) separat dargestellt. Aufgrund der höheren Reaktionsgeschwindigkeit durch die Zugabe des Anhydrates der Trifluoressigsäure wird die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Diese schnellere Reaktionsgeschwindigkeit führt zu schlechteren Kristallqualitäten.



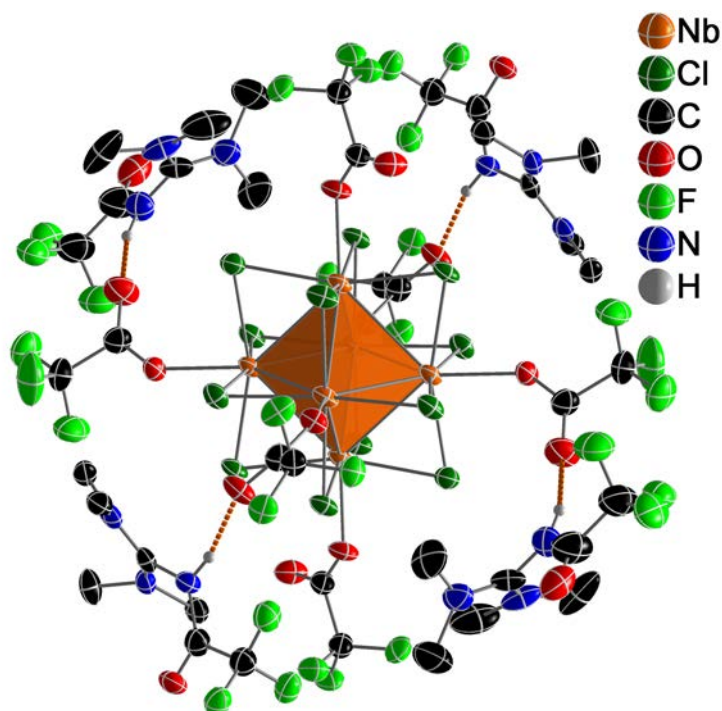


Abb. 32: Ortep-Darstellung der Verbindung 3.3.3. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Zur Vereinfachung sind lediglich die H-Atome, die an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind.

Trotz dieser deutlich schnelleren Kristallisation ist es möglich, bräunliche Einkristalle dieser Verbindung zu erhalten. Die Zellkonstanten der Raumgruppe  $P2_1/c$  konnten mit  $a = 17.4585(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 19.1861(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 25.3775(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105.882(2)^\circ$  sowie einem Zellvolumen von  $8175.9(5) \text{ \AA}^3$  bei vier Formeleinheiten pro Elementarzelle bestimmt werden.

Die Aufstellung der Zelldaten zeigt einen Unterschied zu der Verbindung 3.3.2. Es liegt ein größeres Zellvolumens von  $2044 \text{ \AA}^3$  vs.  $1702 \text{ \AA}^3$  pro Formeleinheit vor. Das erhöhte relative Volumen wird durch den größeren Platzanspruch der Kationen hervorgerufen. Es handelt sich ebenfalls um einen 16-CBE-Cluster, bei dem die vier negativen Ladungen des Clusters durch die Kationen kompensiert werden. Die Nb-Nb-Abstände bestätigen diese Einordnung mit durchschnittlich  $2.9198 \text{ \AA}$ . Durch das größere Kation in 3.3.3 liegen geringere coulombsche Wechselwirkungen als in 3.3.2 vor, was zu einem kleineren Schmelzpunkt führen sollte.

Diese Verbindung wurde ebenfalls mittels Pulverdiffraktometrie untersucht, um die Probe auf ihre kristalline Reinheit zu überprüfen. Die ermittelten Daten werden einer Rietveldverfeinerung unterzogen. Die Verfeinerung der Pulverdaten mit den Einkristalldaten zeigen gute Übereinstimmungen. Der negative Einfluss der perfluorierten Liganden auf die Streukraft der Kristalle zeigt sich auch bei dieser Verbindung. Die erhaltenen R-Werte zeigen sehr gute Übereinstimmung innerhalb des Streuwinkelbereichs

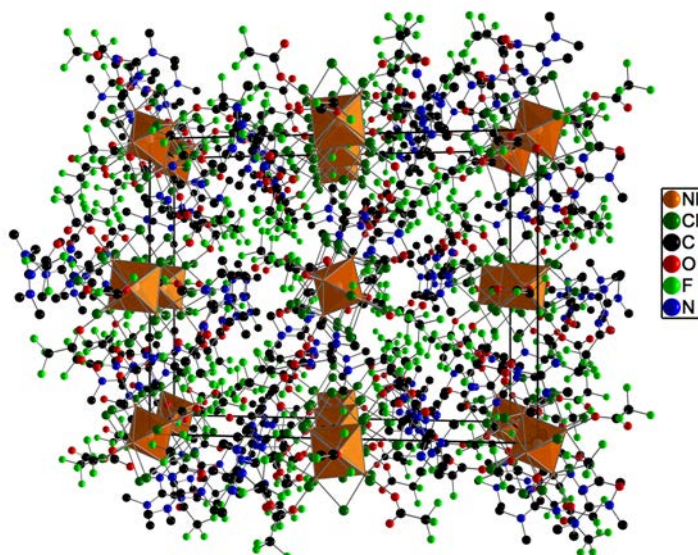


Abb. 33: Darstellung einer vervollständigten Elementarzelle der Verbindung 3.3.3. Zur besseren Übersicht wurden keine H-Atome dargestellt.

von bis  $55^\circ$ .

Die IR-Spektroskopischen Untersuchungen dieser Probe zeigen nur wenige Abweichungen zu denen der Verbindung 3.3.2. Da es sich um eine Festkörperstruktur handelt und damit die Schwingungsmöglichkeiten innerhalb des Gitters der einzelnen Gruppen eingeschränkt sind, erkennt man deutlich die Ähnlichkeit im Fingerprintbereich von  $1500\text{ cm}^{-1}$  bis  $500\text{ cm}^{-1}$ . Die Unterschiede sind sehr gering und treten im Bereich der N-H Schwingungen sowie der Wasserstoffbrückenbindungen der Kationen auf.

Mittels Kernresonanzspektroskopie, wird die Kationenstruktur der Einkristalluntersuchung bestätigt. Die in Abbildung 35 dargestellten  $^1\text{H-NMR}$ -Daten zeigen anhand der Verschiebung und des Integrals, dass es sich um die Acetamidspezies handelt. Das Signal bei  $7.82\text{--}6.81\text{ ppm}$  passt sehr gut mit einem Integral von 0.92 zum vorhandenen Proton am Kation. Das azide Proton bei  $16.25\text{ ppm}$  gehört zur Trifluoressigsäure, das aufgrund eines Ligandenaustausches mit dem deuterierten DMSO und dem darin enthaltenen Spuren von Wasser frei wird und somit im NMR erkennbar ist.

#### 3.3.4. TMGTFAA(H)TFA

Die hier vorgestellte IL TMGTFAA(H)TFA wird durch eine Protolyse aus TMGTFAA und TFA lediglich als Nebenprodukt synthetisiert. Die Synthese des Ausgangsstoffes kann Lewis-Säure vermittelt über eine Entwässerung der IL 3.3.1 durchgeführt werden. Die Bildung der hier vorgestellte Verbindung wurde erstmalig bei der Synthese von Verbindung 3.3.3 beobachtet.

Die Synthese dieses Acetamids konnte in der Synthese der Verbindung 3.3.5 nachgewiesen werden. Speziell die  $^{19}\text{F-NMR}$ -Daten zeigen deutlich die Präsenz von zwei unterschiedlichen  $\text{CF}_3$ -Gruppen die auch im  $^{13}\text{C-NMR}$  gezeigt werden kann. In den

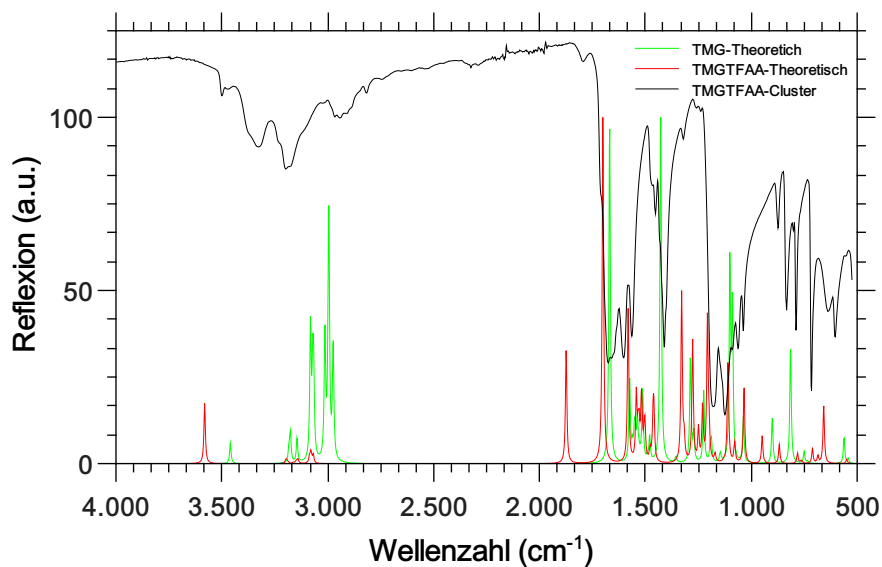


Abb. 34: IR-Vergleich der Clusterverbindung  $[\text{TMGTFAA}(\text{H})]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{TFA})_8]^{\text{a}}$  mit den theoretisch berechneten Kationen  $\text{TMG}(\text{H})^+$  und  $\text{TMGTFAA}(\text{H})^+$  mittels DFT-Rechnung. Verwendet wurde die Funktion B3Lyp/6-31g.

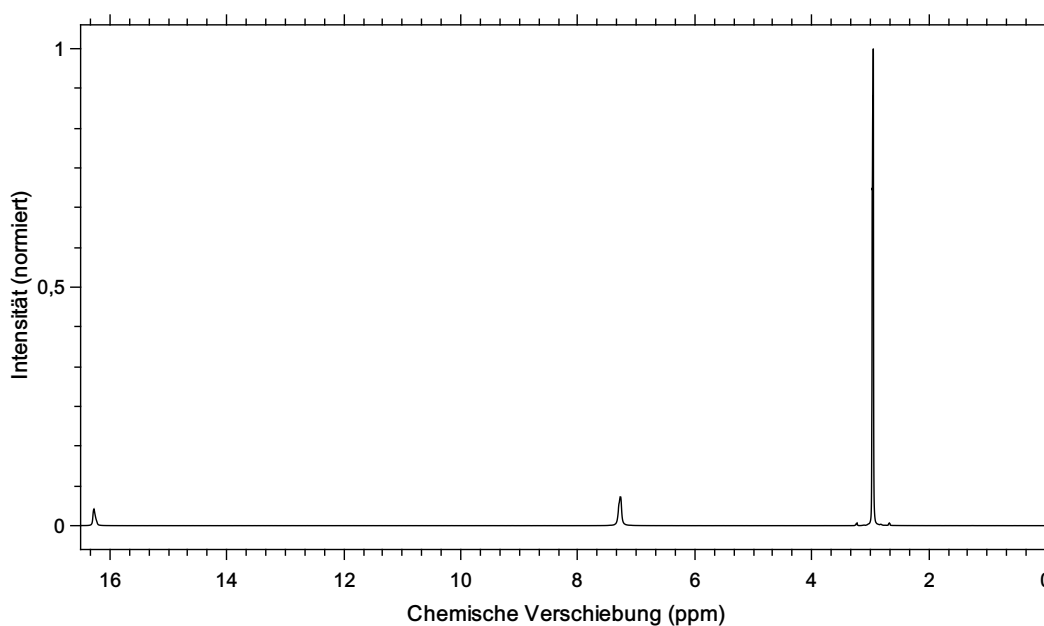


Abb. 35: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung 3.3.3 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ , trocken. 16.35 – 16.15 ·ppm (Singulett, COOH) 7.82 – 6.81 ppm (Singulett, 0.92 N<sub>1</sub>), 2.91 ppm (Singulett, 12.0, C<sub>2/3/4/5</sub>)

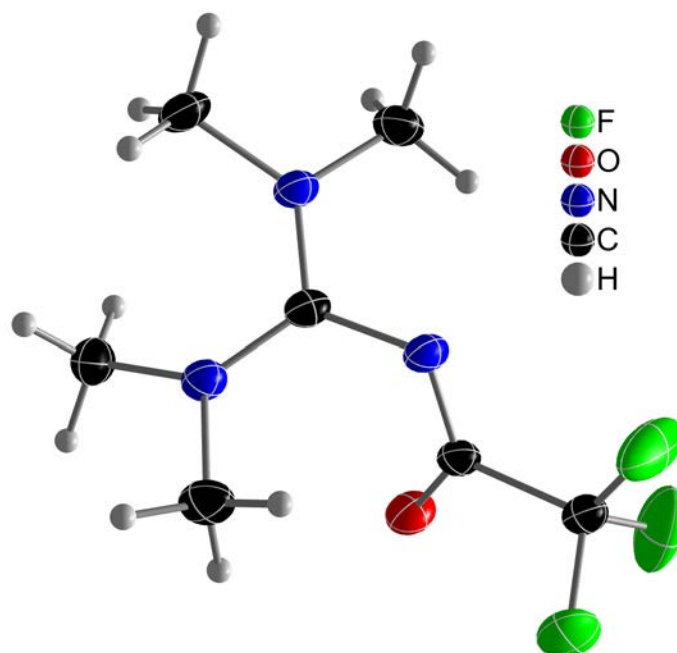


Abb. 36: Ortep-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung 3.3.4. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Abbildungen 163, 164, 165 im Anhang sind die  $\text{CF}_3$ -Gruppen dargestellt. Zusätzlich wurden IR-Spektren aufgenommen und das Tetramethylguanidiniumtrifluoracetamid einkristallografisch nachgewiesen. Die Abbildung 36 zeigt die Molekülstruktur des neutralen Tetramethylguanidiniumacetamids. Weitere Versuche zur Synthese dieser durch eine Nebenreaktion gewonnene IL wurden nicht durchgeführt.

### 3.3.5. $[\text{TMG}]_2[\text{TMGTFAA}]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OOC}\text{CF}_3)_6]$

Die Verbindung 3.3.5 wurde als Zwischenstufe der Reaktion 13 erhalten und ist ebenfalls ein 16-CBE-Cluster. Die Reaktionsführung stimmt mit der in Abschnitt 3.3.3 überein. Das in diesem Unterabschnitt vorgestellte Produkt scheint das kinetisch bevorzugte Cluster-Produkt zu sein. Diese Annahme wird dadurch begründet, dass sich die beiden thermodynamisch stabileren Clusterprodukte 3.3.2, 3.3.3 in guter Reinheit und Ausbeute generieren lassen. Die Verbindung 3.3.5 konnte nur zu Beginn der Reaktion in kleinen Mengen detektiert werden. Eine vollständige Charakterisierung dieser Verbindung konnte aufgrund der nicht phasenreinen Synthetisierbarkeit nicht durchgeführt werden.

Allerdings ist es gelungen einen Einkristall zu isolieren und zu vermessen. Mit Zelldaten von  $a = 12.1442(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 20.030(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.173(1) \text{ \AA}$  und  $\beta = 106.811(7)^\circ$  ergibt sich in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/n$  ein Zellvolumen von  $3765.9(4) \text{ \AA}^3$  bei zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Es wird sofort deutlich, dass das Zellvolumen pro Cluster damit zwischen den Bei-



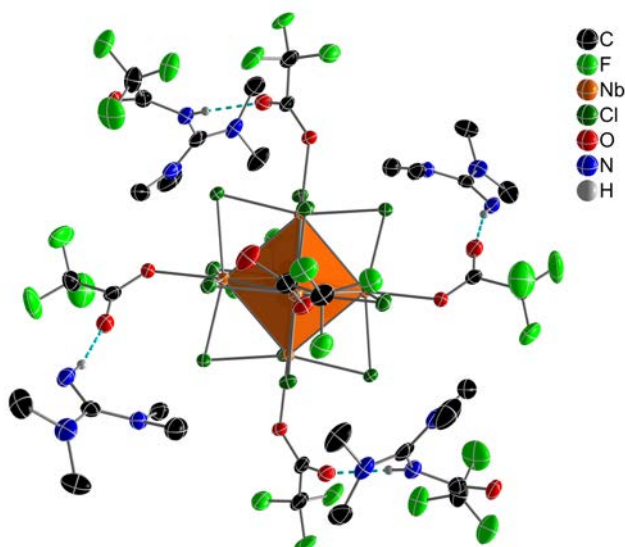


Abb. 37: Die Darstellung der symmetrieunabhängigen Clustereinheit der Verbindung 3.3.5 als Ortep-Darstellung mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ohne H-Atome außer den in Wasserstoffbrückenbindungen.

den zuvor vorgestellten Cluster-Verbindungen 3.3.2 und 3.3.3 liegt. Das Volumen ist um circa  $180 \text{ \AA}^3$  größer als das der Verbindung 3.3.2 und um  $160 \text{ \AA}^3$  kleiner als das der Verbindung 3.3.3. Daraus ergibt sich ein zusätzlicher mittlerer Platzbedarf der  $\text{F}_3\text{CCO}$ -Gruppe am Kation von circa  $85 \text{ \AA}^3$ .

Wie in der Abbildung 37 dargestellt ist, liegt die gleiche anionische Cluster-Einheit vor wie in Abbildung 27 und 32, lediglich die kationische Umgebung ist verändert. Die Zwischenstufe der Reaktion 13 konnte einkristallin isoliert werden. Das äußere Erscheinungsbild der Kristalle unterscheidet sich kaum von dem der Kristalle der Verbindungen 3.3.2 oder 3.3.3. Auf die Betrachtung des Cluster-Anions kann verzichtet werden, da das Cluster-Anion nahezu unverändert im Bezug auf die Verbindungen 3.3.2 und 3.3.3 ist.

Es ergeben sich anhand des gestiegenen Platzbedarfes der Kationen leichte Aufweitungen der Zelle, sodass eine um  $365 \text{ \AA}^3$  vergrößerte Elementarzelle erhalten wird. Die Vergrößerung der Zelle führt allerdings kaum zu vergrößerten freien Hohlräumen zwischen den  $\text{Nb}_6$ -Oktaedern, da die Erweiterung der Hälfte der vorhandenen Kationen um eine  $-\text{OCCF}_3$ -Gruppe diesen Platz einnimmt.

Vier Kationen um den Cluster herum bilden schwache Wasserstoffbrückenbindungen im Bereich von  $2.767 \text{ \AA}$  zwischen  $\text{TMGTFAA}(\text{H})$  und dem nicht an den  $\text{Nb}_6$ -Oktaeder gebundene Carbonylsauerstoff des TFA-Liganden und  $2.921 \text{ \AA}$  zu den TMG-Kationen aus, welche eine Art Äquatorialebene in der Clustereinheit ausbilden. In dieser Äquatorialebene treten die Kationen alternierend auf. Die beiden herausstehenden TFA-Liganden bilden keine O-H-N Wasserstoffbrückenbindungen aus, aber dafür F-H-C Wasserstoffbrückenbindungen mit circa  $2.997 \text{ \AA}$  zum TMG-Kation des nächsten Clusters. Durch diese Verknüpfung der einzelnen Clustereinheiten ergibt sich eine A-B-A-B-

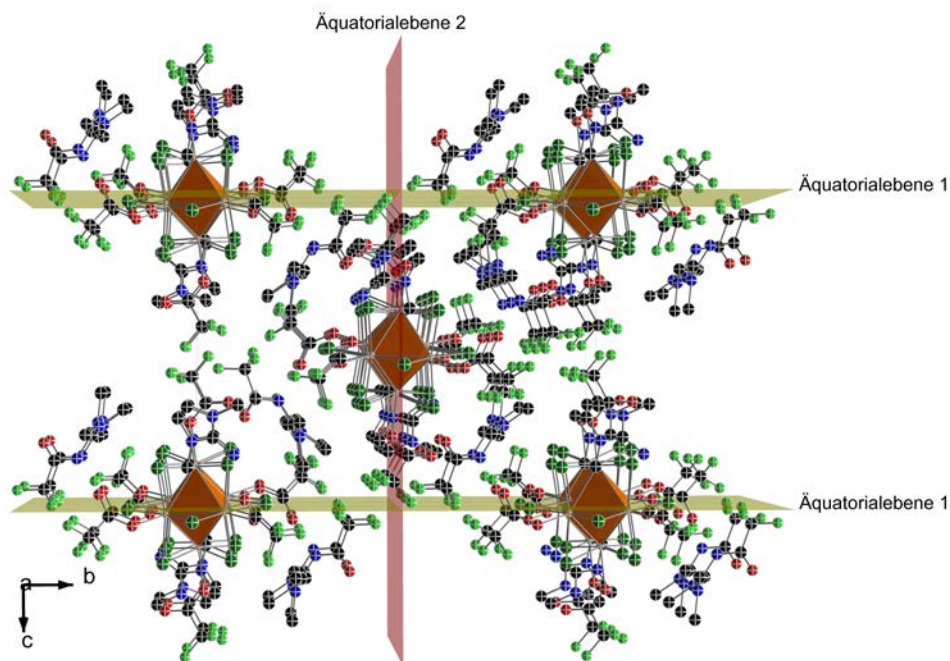


Abb. 38: Ansicht der Verbindung 3.3.5 in der Ball-and-Stick-Darstellung, entlang der kristallografischen *a*-Achse. Zur Vereinfachung werden die Protonen nicht mit dargestellt.

Schichtfolgen im Kristall entlang der kristallografischen *c*-Achse, welche in Abbildung 38 farblich gekennzeichnet ist. Der nächste Cluster ist somit um circa  $90^\circ$  gedreht zum Vorherigen, damit das in der Äquatorialebene liegende Kation gut koordiniert werden kann. Die jeweiligen TFA-Liganden innerhalb dieser Äquatorialebene unterscheiden sich geringfügig durch ihre Nb-O-Bindungslänge. Die TFA-Liganden in direkter Koordinationsumgebung zu TMG-Kationen weisen einen mit  $2.190 \text{ \AA}$  deutlich geringer Nb-O-Abstand auf, als die TFA-Liganden in direkter Koordinationsumgebung zu den TMGTFAA-Kationen mit  $2.227 \text{ \AA}$ . Die Liganden außerhalb der Äquatorialebene liegen im Mittel mit  $2.202 \text{ \AA}$  zwischen den Werten. Ein weiteres Kennzeichen der Äquatorialebene ist der verkürzte Nb-Nb-Abstand von  $2.918 \text{ \AA}$  im Vergleich zu  $2.925 \text{ \AA}$ . Eine Verzerrung des Oktaeders aufgrund der Koordinationsphäre kann nahezu bei jeder Verbindung beobachtet werden. In dieser Arbeit wird die Verzerrung mittels einer Ebene beschrieben, die wie bereits zuvor erwähnt als Äquatorialebene bezeichnet wird und die unter anderem durch die verkürzten Nb-Nb-Bindungen innerhalb des Clusters aufgespannt wird. Die Verzerrung tritt weniger stark bei homoleptischer Koordination der exo-Ligandpositionen auf. Die Abweichung der Nb-Nb-Bindungslänge ist bezogen auf die Abweichungen der zuvor vorgestellten Verbindungen mit AE deutlich geringer. Die Ausbeuten dieser Reaktion fallen sehr gering aus (8 % siehe A.2.14, aus diesem Grund wurden keine weiteren Untersuchungen an diesem Cluster-Produkt durchge-

führt.

### 3.3.6. $\text{NPr}_3(\text{H})\text{TFA}$

Die Verbindung 3.3.6 kann durch eine Protolysereaktion, wie in Reaktionsgleichung (15) dargestellt, aus den Edukten Tripropylamin ( $\text{NPr}_3$ ) und TFA generiert werden. Die resultierende IL schmilzt bei circa  $43.5\text{ }^\circ\text{C}$  und konnte vollständig charakterisiert werden.

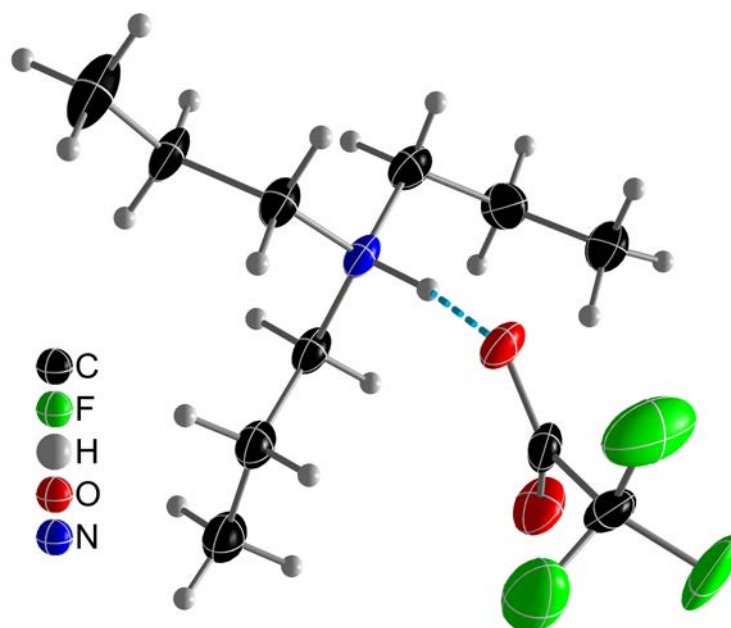
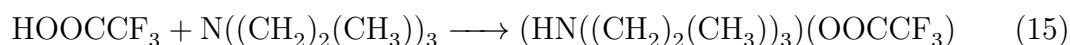


Abb. 39: Ortep-Plot der Verbindung  $\text{NPr}_3(\text{H})\text{TFA}$ . Die dargestellten thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K. Die blau hervorgehobene Bindung zeigt die vorhandene Wasserstoffbrückenbindungen in dieser Verbindung.

Die Abbildung 39 zeigt die Struktur der IL  $\text{NPr}_3(\text{H})\text{TFA}$ . Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{c}$  mit den Zellkonstanten  $a = 15.488(2)\text{ \AA}$ ,  $b = 12.066(1)\text{ \AA}$ ,  $c = 15.682(2)\text{ \AA}$ ,  $\beta = 101.609(5)^\circ$  und dem daraus resultierenden Volumen von  $2870.5(5)\text{ \AA}^3$  bei acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Wasserstoffbrückenbindungen N-H-O für diese Verbindung liegt mit  $2.718\text{ \AA}$  im moderaten Bereich.<sup>[143–146,148–150]</sup> Das Tripropylammonium-Kation weist C-N-Bindungslängen im Bereich von  $1.490(3)\text{ \AA}$  bis  $1.507(4)\text{ \AA}$  auf. Dieser Bereich stimmt gut mit C-N-Einfachbindungen anderer Alkylammoniumkationen überein.<sup>[154]</sup> Die C-C-Bindungslängen variieren im Bereich von  $1.502(4)\text{ \AA}$  bis  $1.533(3)\text{ \AA}$  welche im Bereich von C-C-Einfachbindungen liegen.<sup>[154]</sup> Der Atomabstand des Trifluoracetat-Anions liegt wie bei

Verbindung 3.3.1 im erwarteten Bereich.<sup>[151]</sup>

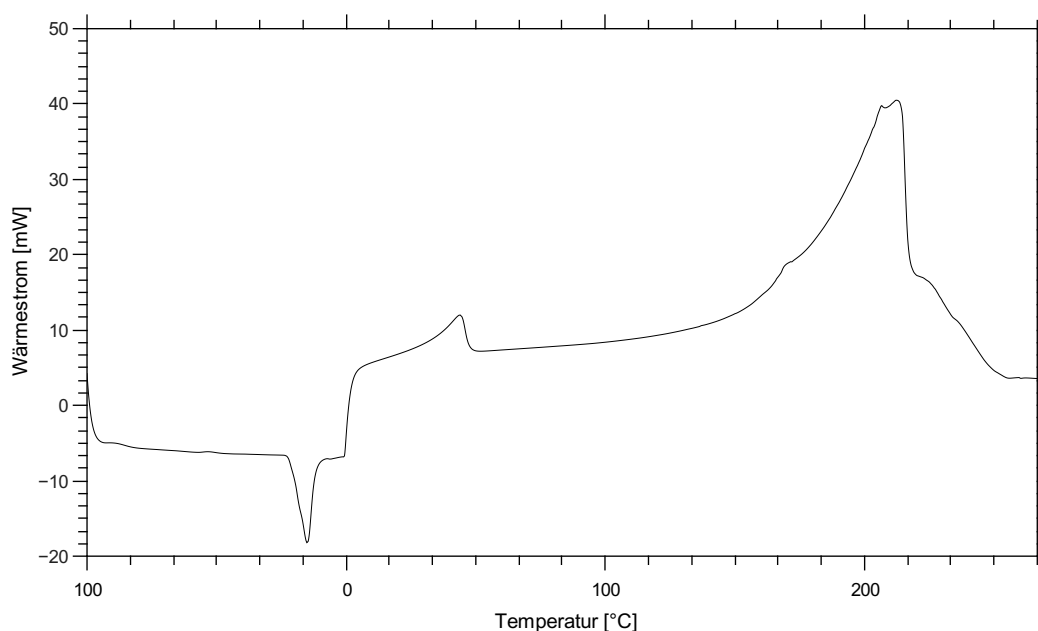
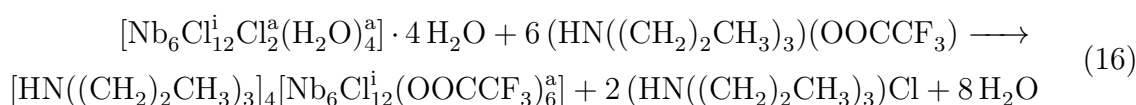


Abb. 40: DSC-Kurve der Verbindung 3.3.6 aufgetragen gegen die Referenztemperatur. Die Schmelztemperatur liegt bei circa 43.5 °C, die Kristallisationstemperatur liegt bei circa 15.5 °C und die Zersetzungstemperatur beginnt ab circa 150 °C. Dargestellt wurde der Intervall von +100 °C über 0 °C bis 300 °C.

Das stark hygroskopische Salz beginnt, wie aus der DSC-Kurve in Abbildung 40 deutlich zu erkennen ist, sehr früh aber über einen relativ großen Bereich zu schmelzen. Die Kristallisation bei circa 15.5 °C zeigt die Tendenz, unterhalb der Schmelztemperatur eine unterkühlte Schmelze zu bilden. Die thermische Stabilität dieser IL ist jedoch mit einer beginnenden Zersetzung ab 140 °C zu gering.

### 3.3.7. $[\text{NPr}_3(\text{H})]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{TFA})_6^a]$

Die Verbindung 3.3.7 kann mit Hilfe der IL 3.3.6 synthetisiert werden. Die Reaktionsgleichung (16) zeigt die Umsetzung des wasserhaltigen Nb-Cluster-Precursors mit der IL 3.3.6. Die beiden am Edukt gebundenen exo-Chloridoliganden werden als Salz des Tripropylamins gefällt. Innerhalb von wenigen Wochen kristallisieren an der Ampullenwand kleine Sargdeckelähnliche Platten, welche hinsichtlich der Struktur im Festkörper charakterisiert werden konnten.



Die Verbindung 3.3.7 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit den Zellkonstanten  $a = 22.5287(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 23.3147(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.6055(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.291(2)^\circ$  und einem Zellvolumen von  $8190.23(50) \text{ \AA}^3$  bei vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

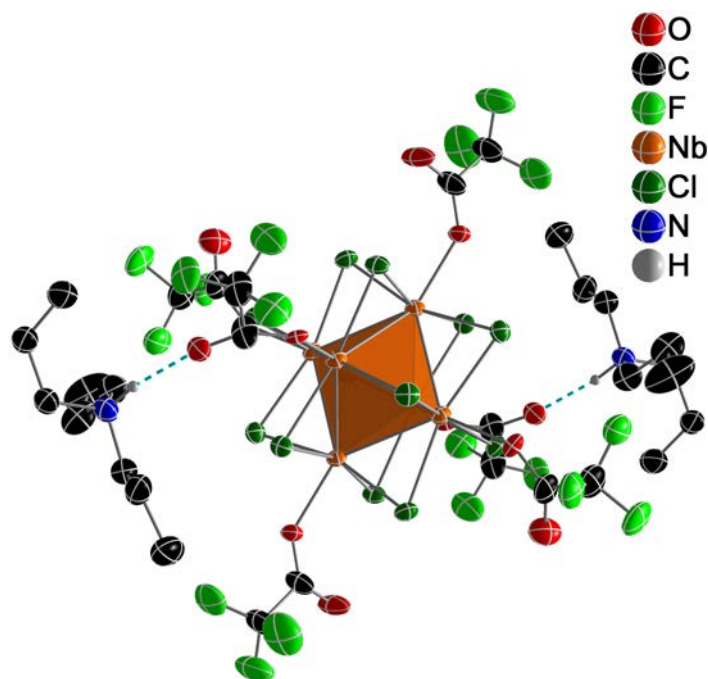


Abb. 41: Ortep-Plot der Struktur der Verbindung Verbindung 3.3.7. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Das relative Volumen pro Formeleinheit beträgt somit  $2047.5 \text{ \AA}^3$  und liegt somit in etwa im Bereich der Verbindung 3.3.3.

Die anionische Cluster-Einheit entspricht der bereits in den vorherigen Verbindungen auftretenden Grundeinheit  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{\text{i}}(\text{TFA})_6^{\text{a}}]^{4-}$ . Die relative Volumenvergrößerung pro Formeleinheit entspricht somit der Änderung des Kations. Die mittleren Nb-Nb-Abstände des Clusteranions liegen mit  $2.9169(4) \text{ \AA}$ , wie zu erwarten war, im Bereich von 16-CBE-Clustern. Die vorhandenen Nb-O-Bindungen liegen mit  $2.2095(2) \text{ \AA}$  ebenfalls im erwarteten Bereich. Alle weiteren Bindungslängen der Liganden entsprechen den Bindungslängen in der IL 3.3.6.

Die Abbildung 41 zeigt eine Cluster-Einheit mit zwei Kationen. Es wird deutlich, dass auch in dieser Verbindung die Kationen über den Oktaederflächen der  $\text{Nb}_6$ -Einheit lokalisiert sind. Sowohl die Kationen als auch die TFA Liganden weisen Fehlordnungen auf. Bei den Liganden sind zwei unterschiedliche Positionen möglich, indem der Ligand um  $180^\circ$  entlang der Nb-O-Bindung gedreht wird. Die Kationen variieren in der Orientierung hauptsächlich innerhalb der Alkylketten.

Die NMR-Daten zeigen das Vorhandensein des Protons am Tripropylammonium bei circa 9 ppm (Abbildung 117). Im IR-Spektrum in Abbildung 42 kann die C=O-Streck-schwingung der Liganden bei circa  $1674 \text{ cm}^{-1}$  sowie die  $\text{CF}_3$ -Gruppe bei circa  $1398 \text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden.

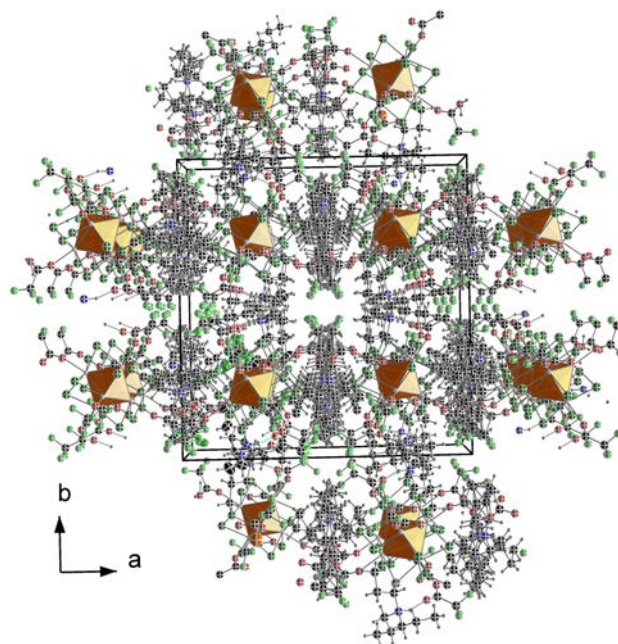


Abb. 43: Zellansicht der Struktur der Verbindung 3.3.7 entlang der kristallographischen  $c$ -Achse. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

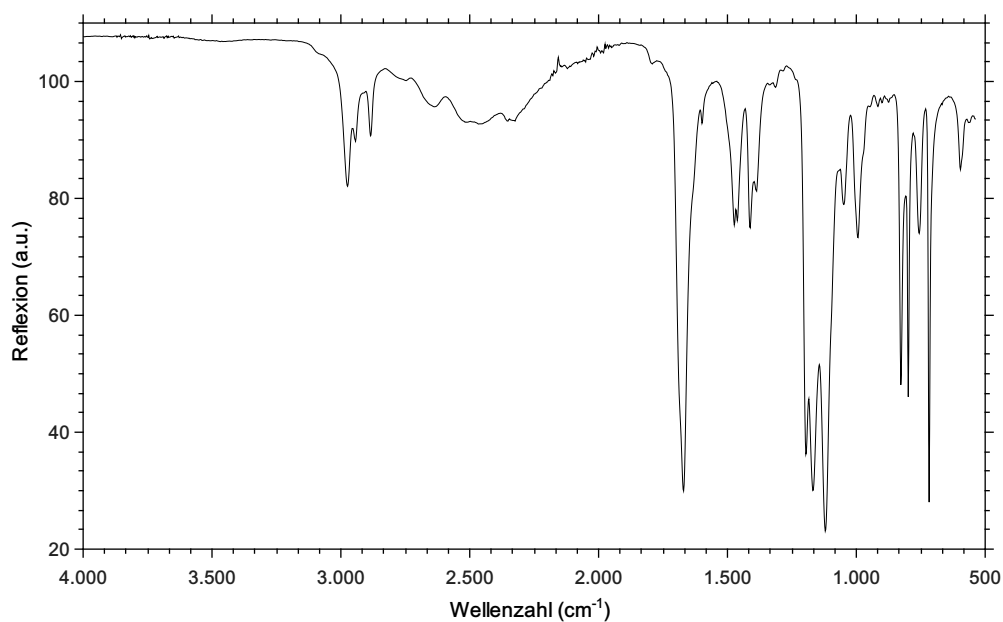


Abb. 42: IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung 3.3.6. (ATR, RT,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 717.42 (VS), 756.00 (M), 798.42 (S), 827.35 (S), 916.07 (W), 993.21 (M), 1049.14 (M), 1120.49 (VS), 1168.71 (VS), 1195.71 (S), 1388.56 (M), 1411.71 (M), 1461.85 (M), 1473.42 (M), 1598.78 (W), 1670.13 (VS), 2325.85 (W), 2453.13 (W), 2638.27 (W), 2885.13 (W), 2942.99 (W), 2973.84 (M).

Die Zellansicht in Abbildung 43 zeigt die Ausbildung von Kanälen entlang der kristallographischen  $c$ -Achse. Die Ausbildung einer A-B-A-B-Schichtfolge entlang der  $b$ -Achse

kann ebenfalls in Abbildung 43 erkannt werden. F-H-C-Wasserstoffbrückenbindungen treten bei jedem Kation hin zu den  $\text{CF}_3$ -Gruppen der Trifluoracetate der exo-Liganden des  $\text{Nb}_6$ -Clusters auf. Es kommt dadurch zumindest zu einer geringen Fixierung, die zu einer geringeren Tendenz von Rotationsfehlordnungen führen müsste. Vorzugsrichtungen der Fehlordnungen konnten trotzdem nicht festgestellt werden.

### 3.3.8. Py(H)TFA

Die Verbindung 3.3.8 wird wie in Reaktionsgleichung (17) gezeigt mittels Protolysereaktion dargestellt. Der Syntheseweg gleicht den Vorherigen wie zum Beispiel dem aus Verbindungen 3.3.1.

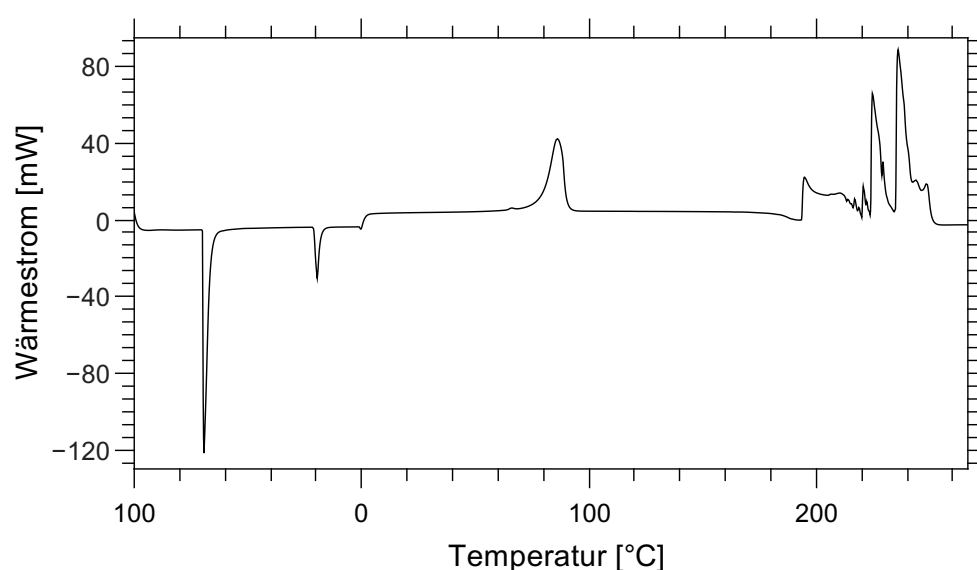


Abb. 44: DSC-Kurve der Verbindung 3.3.8. Die Schmelztemperatur liegt circa bei 78.5 °C, die Kristallisationstemperatur liegt circa bei 70.3 °C, sowie eine Umkristallisation bei 25.5 °C und die Zersetzungstemperatur beginnt circa ab 193 °C. Der gezeigte Ausschnitt beginnt bei 100 °C über 0 °C bis hin zu 300 °C bei 10 K pro min.

Die farblosen Kristalle schmelzen circa bei 78.5 °C und können direkt aus dem Produkt vermessen werden. Die DSC-Kurve in Abbildung 44 zeigt außerdem die Kristallisation, ab circa 70.3 °C sowie eine Umkristallisation bei circa 25.5 °C. Die Zersetzung dieser IL beginnt etwa ab 193.0 °C.



Die Verbindung 3.3.8 kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe  $\text{P}\bar{3}_1$  mit den Zellkonstanten  $a = 14.4426(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.1430(9) \text{ \AA}$  und einem Zellvolumen bei drei Formeleinheiten pro Elementarzelle von  $1832.3(4) \text{ \AA}^3$ .

Die Abbildung 45 zeigt die vorhandenen N-H-O-Wasserstoffbrückenbindungen, die bei dieser Verbindung circa  $2.682 \text{ \AA}$  bei einem Winkel von  $167.8^\circ$  betragen. Diese Wechsel-

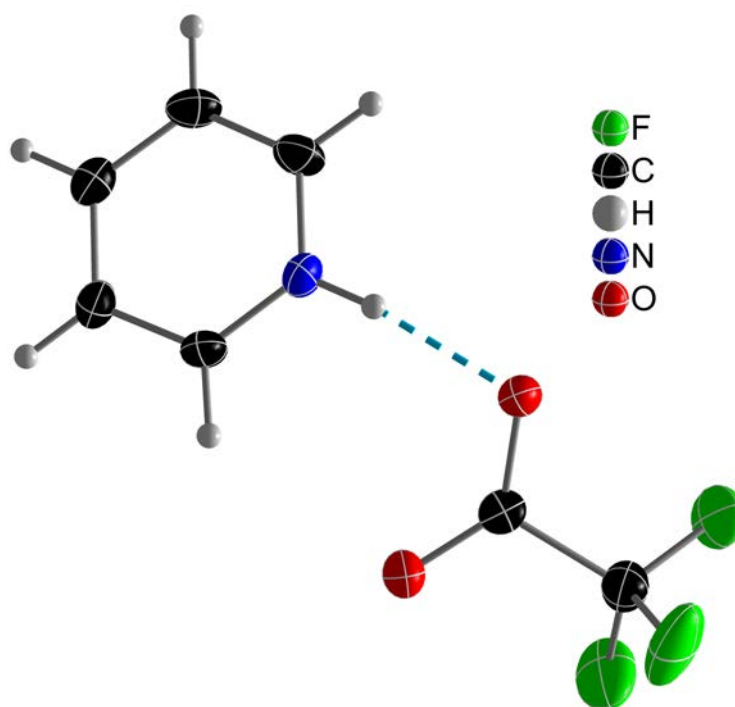


Abb. 45: Ortep-Darstellung der Verbindung 3.3.8. Die dargestellten thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K. Die blau hervorgehobene Bindung zeigt die vorhandene Wasserstoffbrückenbindungen in dieser Verbindung.

wirkung kann zu den stärkeren moderaten Wasserstoffbrückenbindungen gezählt werden.<sup>[143–150]</sup> Die C=C-Bindungslängen der Pyridinium-Kationen liegen im Bereich von 1.358(8) Å bis maximal 1.397(8) Å im Erwartungsbereich für aromatische C-C-Doppelbindungen. Diese Werte passen gut mit bereits bekannten Verbindungen mit Pyridinium-Kationen überein.<sup>[155]</sup>

### 3.3.9. MIm(H)TFA

Die in diesem Unterabschnitt vorgestellte IL konnte durch eine Protolysereaktion der Ausgangsstoffe 1-Methylimidazol (MIm) und Trifluoressigsäure gewonnen werden. Die Reaktionsgleichung (18) zeigt die stöchiometrische Umsetzung in einem Verhältnis von 1:1. Nebenreaktionen werden nicht erwartet, das Produkt kann mit HMImTFA abgekürzt werden.



Das stark hygroskopische Produkt schmilzt laut DSC, wie in Abbildung 189 zu sehen, bei circa 67.9 °C und rekristallisiert bei 31.5 °C. Die Zersetzung beginnt bei circa 195 °C. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt deutlich das Vorhandensein des Protons am Stickstoffatom mit einer Verschiebung von 14.41 ppm ins Tieffeld. (siehe Abbildung 185).



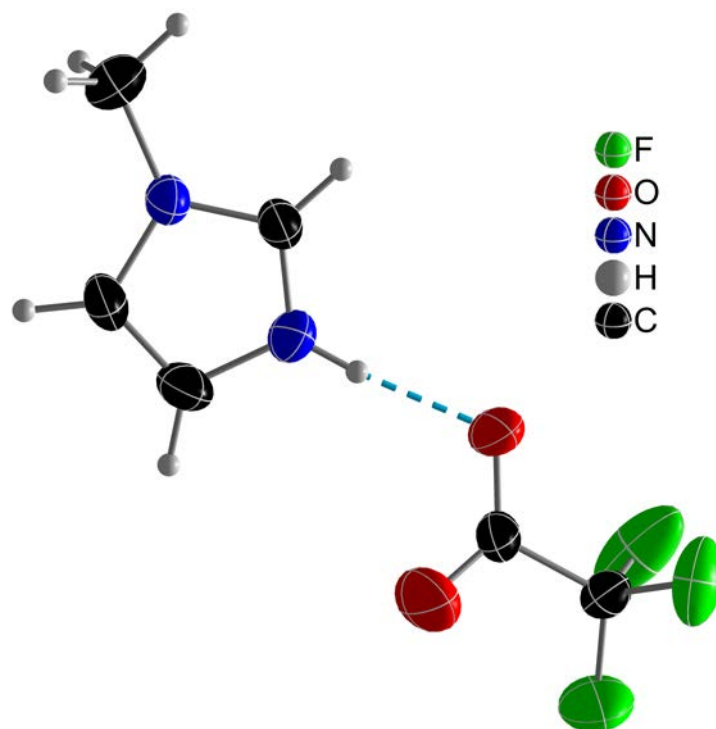


Abb. 46: Ortep-Darstellung der Verbindung 3.3.9. Die dargestellten thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K. Die blau hervorgehobene Bindung zeigt die vorhandene Wasserstoffbrückenbindungen in dieser Verbindung.

In Abbildung 46 ist ein Kation-Anion-Paar der IL HMIImTFA dargestellt. Diese kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Zellkonstanten  $a = 8.1605(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.4226(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.4436(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 86.38(1)^\circ$ ,  $\beta = 70.68(1)^\circ$ ,  $\gamma = 87.84(1)^\circ$  und einem daraus resultierenden Zellvolumen von  $836.4(2) \text{ \AA}^3$  bei vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Der N-O-Atomabstand beträgt  $2.695 \text{ \AA}$  mit einem N-H-O-Winkel von  $174^\circ$ , was einer moderaten Wasserstoffbrückenbindung entspricht.<sup>[143–150]</sup>

Die Bindungslängen innerhalb der Methylimidazolium-Kationen zeigen keine Besonderheiten auf, die mittlere C-C-Bindungslänge liegt bei circa  $1.343 \text{ \AA}$  und somit im Bereich von konjugierten C-C-Doppelbindungen. Die C-N-Bindungen innerhalb des Imidazoliumringes liegen im Bereich von  $1.316(3) \text{ \AA}$  bis  $1.372(3) \text{ \AA}$  welche ebenfalls zu den konjugierten C-N-Doppelbindungen gezählt werden können. Die Ausnahme bildet die C-N-Bindungslänge zur Methylgruppe, welche bei  $1.462(3) \text{ \AA}$  liegt. Die Werte stimmen gut mit anderen bekannten Methylimidazolium-Kationen überein.<sup>[156]</sup> Die Abstände und Winkel der Trifluoracetat-Anionen zeigen ebenfalls gute Übereinstimmung mit den bereits zuvor beschriebenen Verbindungen.<sup>[151]</sup>

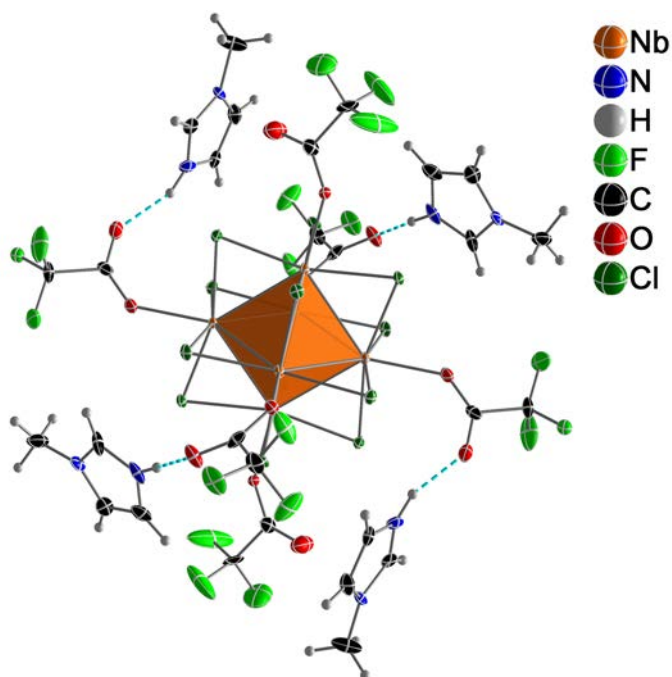
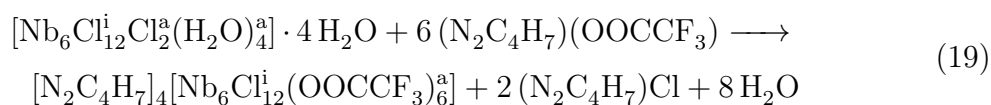


Abb. 47: Ortep-Darstellung einer Formeleinheit der Verbindung 3.3.10. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

### 3.3.10. $[\text{MIm}(\text{H})]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{TFA})_6]^a$

Die im vorangegangenen Kapitel beschriebene IL HMIImTFA kann direkt mit dem wasserhaltigen Nb-Cluster Precursor bei 65 °C umgesetzt werden. Die hygroskopische Natur der IL führt zu einer bevorzugten Abstraktion der Wasserliganden, wodurch die Koordination der Trifluoroacetatoliganden an den Clusterkern begünstigt wird. Durch diesen Ligandenaustausch wird die Gesamtladung des Clusters auf minus vier geändert, wobei diese negative Ladung durch  $\text{HMIIm}^+$ -Kationen kompensiert wird. Die Reaktionsgleichung (19) zeigt den schematischen Ablauf dieses Ligandenaustauschs. Die beiden verdrängten exo-Chlorido-Liganden des Cluster-Precursors, werden als

HMIImCl (1-Methylimidazoliumchlorid) in der IL gelöst. Die Clusterverbindung kristallisiert in Form schwarz wirkenden Quader bei 65 °C an den Ampullenwänden direkt aus der Reaktionslösung.



In den  $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren in den Abbildungen 121 bis 123 sind die erwarteten Signale des Protons am Stickstoffatom bei circa 14.15 ppm sowie alle weiteren charakteristischen Signale zu erkennen. Das IR-Spektrum zeigt erwartete Ähnlichkeiten zu der IL 3.3.9. Der Schmelzpunkt der Verbindung 3.3.10 liegt bei circa 170°.

Die Abbildung 47 zeigt eine Clustereinheit der Verbindung 3.3.10, die in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit den Zellkonstanten  $a = 13.202(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 16.860(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.304(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.81(2)^\circ$  und dem daraus resultierenden Zellvolumen von  $2946(20) \text{ \AA}^3$  kristallisiert bei zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das relative Volumen pro Formeleinheit beträgt  $1473.05 \text{ \AA}$ .

Die Nb-Nb-Abstände betragen im Schnitt  $2.922 \text{ \AA}$  was für einen 16-CBE-Cluster spricht. Die vier zugehörigen Kationen sind über den Oktaederflächen positioniert und unterscheiden sich durch ihre räumliche Nähe und die ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen von den übrigen Kationen, welche zu den benachbarten Clusteranionen gehören. Die Wasserstoffbrückenbindungen liegen mit einem F-H-N-Abstand von  $2.723(1) \text{ \AA}$  bei einem Winkel von  $173.95^\circ$  im moderaten bis starken Bereich für Wasserstoffbrückenbindungen in Clusterverbindungen.

Die äußeren Liganden sind so positioniert, dass lediglich 4 Carbonylsauerstoffatome in der Lage sind Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen. Die zwei Weiteren zeigen auf die von anderen Clustern koordinierten 1-Methylimidazolium Kationen.

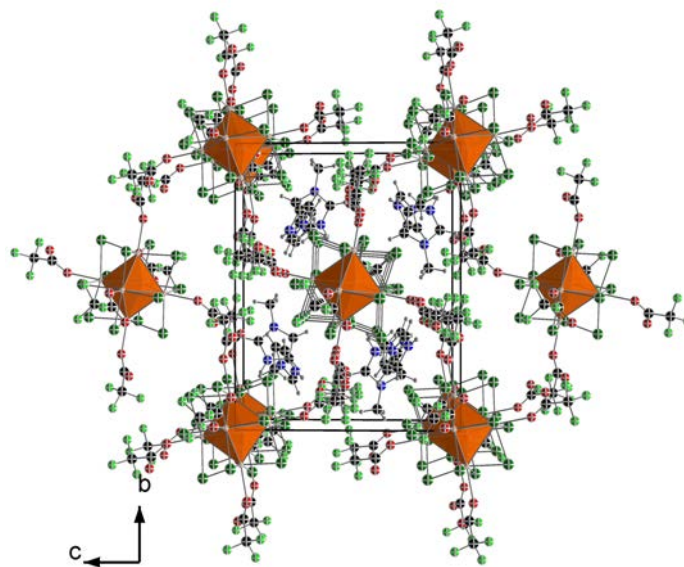


Abb. 48: Ball-and-Stick-Darstellung der Elementarzelle der Verbindung 3.3.10 entlang der kristallografischen  $a$ -Achse.

Die Abbildung 48 zeigt eine vereinfachte Zellansicht der Verbindung 3.3.10 als Ball-and-Stick-Plot. Die Darstellung erfolgt entlang der kristallografischen  $a$ -Achse. Es sind deutlich die dicht gepackten Clustereinheiten auf den Ecken der Elementarzelle sowie eine Clustereinheit in der Zellmitte zu sehen. Die Draufsicht auf eine Elementarzelle zeigt den geringen Platz zwischen den Clustereinheiten. Zu erkennen ist ebenfalls die A-B-A-B-Schichtfolge entlang der kristallografischen  $b$ -Achse.

### 3.3.11. BMImTFA

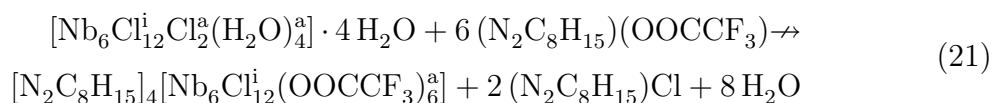
Die in diesem Abschnitt beschriebene IL BMImTFA konnte durch eine Metathesereaktion gewonnen werden. Als Edukte haben Kalium-Trifluoracetat und das Butyl-Methyl-Imidazolium-Chlorid gedient. Wie in Reaktionsgleichung (20) zu sehen ist, entsteht dabei Kaliumchlorid als Nebenprodukt, welches mit trockenem Acetonitril entfernt werden kann. Das leicht gelbliche hochviskose Produkt konnte nicht einkristallografisch charakterisiert werden.



Die weitere Charakterisierung konnte vollständig durchgeführt werden, um zweifelsfrei das entstandene Produkt nachzuweisen. In der DSC-Kurve konnte kein Kristallisationspunkt zwischen  $-100^\circ\text{C}$  und  $+100^\circ\text{C}$  detektiert werden. Die IL neigt zu glasartigem Erstarren. In den  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren lassen sich alle C-Atome als auch die vermuteten H-Atome aufzeigen. In dem IR-Spektrum sind keine unerwarteten Signale zu sehen. Die IL ist nur bedingt hygroskopisch und bei Raumtemperatur flüssig.

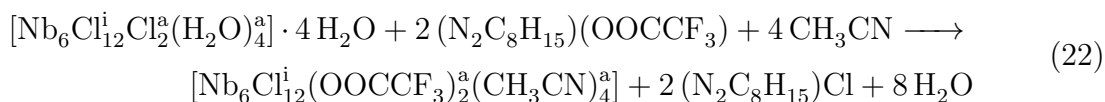
### 3.3.12. $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{\text{i}}(\text{CH}_3\text{CN})_4^{\text{a}}(\text{TFA})_2^{\text{a}}]$

Die IL 3.3.11 sollte aufgrund ihres Aggregatzustandes prädestiniert sein den wasserhaltigen Nb-Cluster Precursor umzusetzen. Allerdings konnte schon bei der Handhabung festgestellt werden, dass die Hygroskopie schwächer ausgeprägt ist als bei den vorherigen Vertretern. Die erhoffte Umsetzung hin zum BMIm Addukt gelang nicht, obwohl eine gewisse Löslichkeit des Cluster Precursors in der IL festgestellt werden konnte. Die Reaktionsgleichung (21) zeigt die geplante Reaktion.



Im Folgenden wurden unterschiedliche Versuche durchgeführt, um die Synthese des Produktes zu forcieren. Bei der Zugabe von Acetonitril zur IL und dem Nb-Cluster Precursor konnten schon nach wenigen Stunden bei  $60^\circ\text{C}$  große oktaederförmige schwarze Kristalle isoliert werden.

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab allerdings ein anderes Reaktionsprodukt, als das nach Reaktionsgleichung (21) erwartete. Die Reaktionsgleichung (22) zeigt die abgelaufene Ligandenaustauschreaktion.



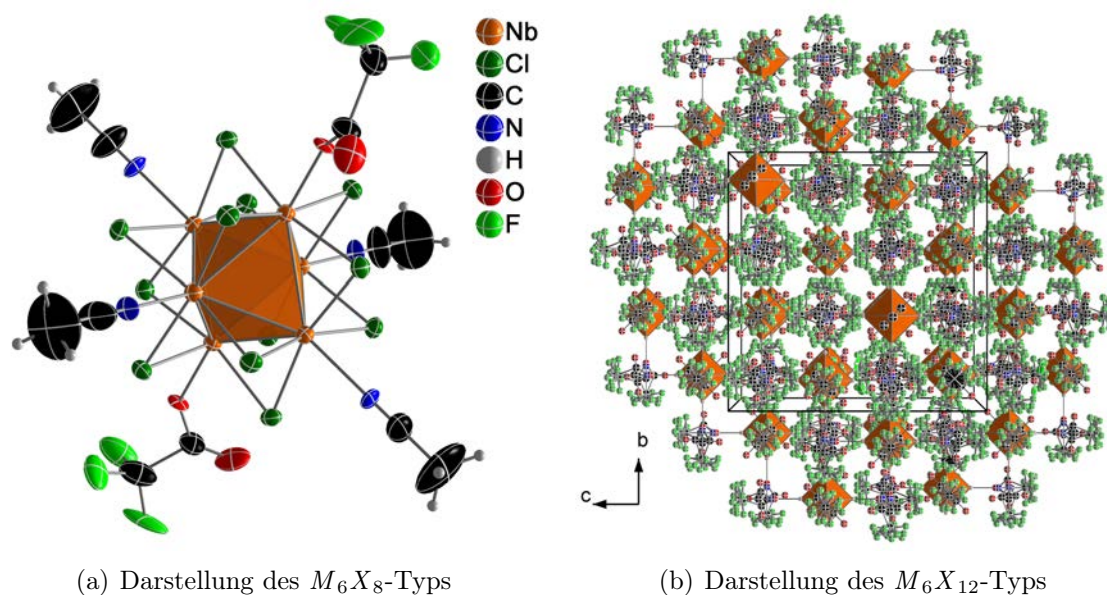


Abb. 49: Ortep-Darstellung der Struktur der Verbindung 3.3.12. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt, links. Darstellung der Elementarzelle der Verbindung 3.3.12. Die Cl-Atome werden nicht angezeigt, rechts.

Anstelle des vollständigen exo-Ligandenaustausches hin zu bereits mehrfach beschriebenen Cluster-Einheit  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{TFA})_6]^4-$  erfolgte lediglich eine Teilbesetzung der exo-Position durch  $\text{TFA}^-$ . Ein Drittel der exo-Positionen ist durch Trifluoracetat-Liganden koordiniert, zwei Drittel der exo-Positionen ist mit dem neutralen Lösungsmittel Acetonitril besetzt. Diese Reaktion läuft nahezu vollständig ab.

Die neutrale Clusterverbindung 3.3.12 kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $F\bar{d}3m$  mit den Zellkonstanten  $a = 19.697(2) \text{ \AA}$  und einem Zellvolumen von  $7641.88 \text{ \AA}^3$  bei acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das relative Volumen pro Formeleinheit beträgt  $955.24 \text{ \AA}^3$ .

Die Nb-Nb-Abstände liegen mit  $2.9351(4) \text{ \AA}$  im Bereich derer, die typisch sind für 16-C-BE-Cluster. Zu Beginn wurde die Verfeinerung der exo-Positionen frei vorgenommen, bis sich ein Besetzungsfaktor von  $1/3$  zu  $2/3$  ergab. Die Trifluoracetato-Liganden sind jeweils in sich fehl geordnet durch eine Drehung um  $180^\circ$  um die Nb-O-Bindung. Alle weiteren Bindungsabstände weisen keine Unregelmäßigkeiten auf. Die Abbildung 49 links zeigt eine Formeleinheit des Clusters, dargestellt mit einer Lage der möglichen Ligandenanordnung.

Dieses hochsymmetrische Clusterprodukt konnte sowohl mittels Pulverdiffraktometrie als auch durch IR und NMR Spektren charakterisiert werden (siehe Abbildungen 126 bis 129).

Das Packungsbild entlang der kristallografischen  $a$ -Achse, die in Abbildung 49 zu sehen ist, zeigt beide Fehlordnungen und auch die gemischt-besetzten Liganden gleichzeitig. Es wird sofort deutlich, dass die fehlende Ladung der  $\text{Nb}_6$ -Cluster und das damit nicht

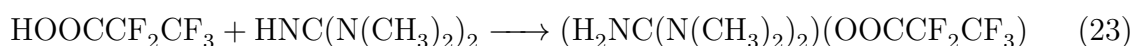
notwendige Kation zu einer sehr dichten Packung der Cluster-Einheiten führt. Das Fehlen jeglicher Hohlräume führt auch zu einer deutlich erhöhte Schmelztemperatur dieser Verbindung, die mit der Zersetzungstemperatur zusammenfällt, bzw. sogar oberhalb dieser liegt und daher nicht ermittelt werden konnte.

### 3.4. Pentafluorpropionat Salze und Nb<sub>6</sub>-Cluster

Die in den folgenden Unterabschnitten vorgestellten Verbindungen weisen dieselbe Systematik und den gleichen Aufbau wie die zuvor vorgestellten Verbindungen auf, lediglich wurde das Trifluoracetat durch das Pentafluorpropionat ersetzt. Die Verlängerung der perfluorierten Alkylkette von der CF<sub>3</sub>-Gruppe des Trifluoracetat hin zur CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>-Gruppe bei den Pentafluorpropionaten soll zur Absenkung der Schmelztemperatur führen. Aufgrund der starken Ähnlichkeit des [Nb<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>PFP<sub>6</sub><sup>a</sup>]<sup>4-</sup>-Grundgerüsts zum im vorigen Abschnitt gezeigten Cluster-Anion erfolgt die Diskussion dieses Bausteins lediglich anhand von Verbindung 3.4.3.

#### 3.4.1. TMG(H)PFP

Die Synthese der Verbindung 3.4.1, 1,1-3,3-Tetramethylguanidinium-pentafluorpropionat, erfolgt durch eine Protolysereaktion direkt aus den vorgetrockneten Edukten in äquimolarer Zusammensetzung, wie in Reaktionsgleichung (23) gezeigt. Die Pentafluorpropionsäure wird in einem 50-ml-Schlenkkolben mit magnetischem Rührstab vorgelegt und in einem ethanolischen Kühlbad zu Beginn mit flüssigem N<sub>2</sub> auf circa -10 °C abgekühlt. Das Tetramethylguanidin wird langsam unter Rühren im Argongegenstrom zutropft, um die exotherme Reaktion kontrolliert ablaufen zu lassen.



Die Reaktion wird langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend, erst im Schlenkvakuum und anschließend im Hochvakuum bei erhöhten Temperaturen (60 – 100 °C) getrocknet. Man erhält das reinweiße, stark hygroskopische Pulver in nahezu quantitativer Ausbeute.

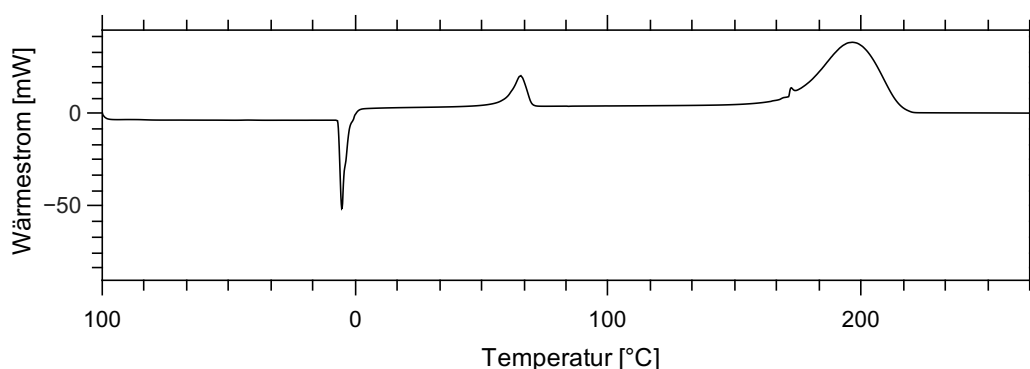


Abb. 50: DSC-Kurve der Verbindung 3.4.1 im Intervall von 100 °C über 0 °C bis 300 °C. Der Schmelzpunkt liegt bei circa 61.0 °C, die Kristallisationstemperatur liegt bei circa 1.4 °C und die Zersetzung beginnt ab circa 190 °C.

Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse, NMR, IR, DSC und Elementar-

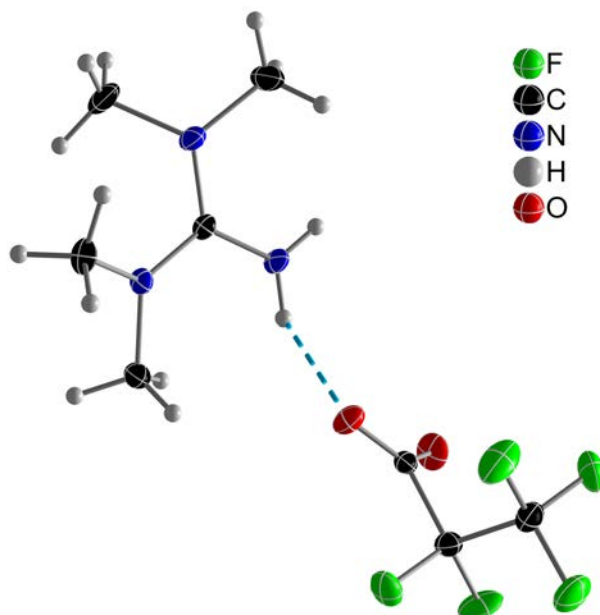


Abb. 51: Ortep-Darstellung der Verbindung 3.4.1. Die dargestellten thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K. Die blau hervorgehobene Bindung zeigt die vorhandene Wasserstoffbrückenbindungen in dieser Verbindung.

analyse vollständig charakterisiert (siehe A.3.26).

Die farblosen nadelförmigen Kristalle dieser IL beginnen circa ab circa 61 °C zu schmelzen, wie in Abbildung 50 zu sehen ist. Die Kristallisation kann ab circa 2 °C beobachtet werden. Die Zersetzung setzt ab circa 190 °C ein. Die Reaktionsgleichung (23) zeigt den Ablauf dieser Protolysereaktion.

Die IL kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit den Zellkonstanten  $a = 11.915(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.636(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.174(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 108.95(3)^\circ$  sowie einem daraus resultierenden Volumen von  $1219.57(20) \text{ \AA}^3$  bei vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Eine Kationen-Anionen-Paar der stark hygroskopischen IL 3.4.1 ist in Abbildung 51 dargestellt.

Die N-H-O-Wasserstoffbrückenbindungen dieser IL liegen mit  $2.819 \text{ \AA}$  bei einem Winkel von circa  $169.45^\circ$  im moderaten Bereich.<sup>[143–150]</sup> Die NMR- sowie die IR-Spektren weisen keine Besonderheiten auf. Das Pentafluorpropionat-Anion weist C-C-Bindungslängen von  $1.532(2) \text{ \AA}$  und  $1.565(2) \text{ \AA}$  auf. Der C-O-Abstand weist mit Werten von  $1.236(2) \text{ \AA}$  bis  $1.237(2) \text{ \AA}$  auf eine Delokalisierung der Doppelbindung hin. Die C-F-Bindungslängen befinden sich in einem Bereich von  $1.324(2) \text{ \AA}$  bis  $1.362(2) \text{ \AA}$ . Alle Atomabstände im Anion liegen somit im Bereich der bereits bekannten Pentafluorpropionatverbindungen.<sup>[157]</sup> Die Bindungslängen im Tetramethylguanidinium-Kation befinden sich im erwarteten Bereich, ähnlich derer der Trifluoracetatanalogen Verbindung 3.3.1.<sup>[152]</sup>



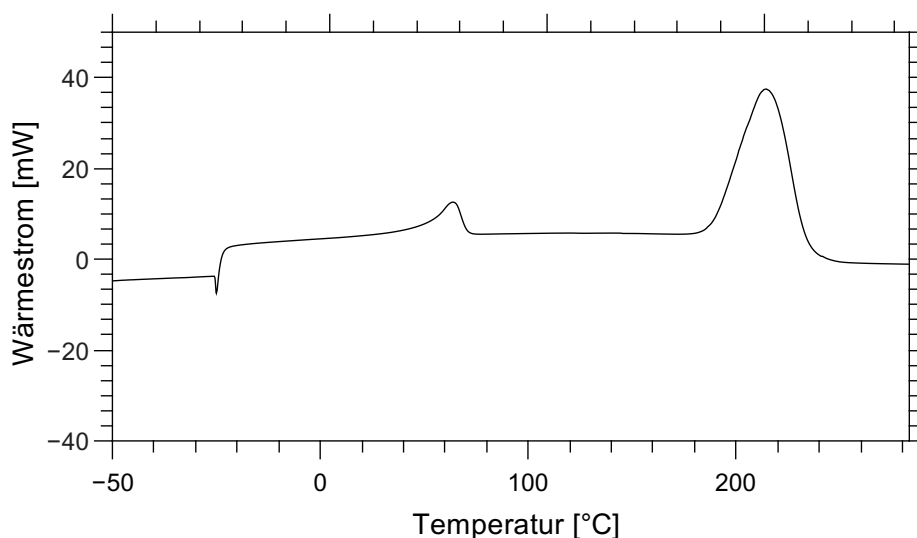
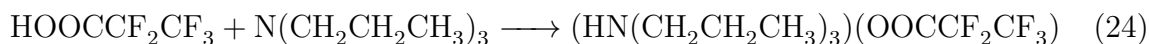


Abb. 52: DSC-Kurve der Verbindung 3.4.1 im Intervall von -50 °C - 300 °C. Der Schmelzpunkt liegt bei 64.5 °C, die Kristallisationstemperatur bei 43.5 °C und die Zersetzung beginnt ab circa 188 °C.

### 3.4.2. (H)NPr<sub>3</sub>PFP

Die Verbindung 3.4.2 kann in quantitativer Ausbeute wie in Gleichung (24) gezeigt, direkt aus den Edukten Pentafluorpropionsäure und Tripropylamin gewonnen werden. Das Vorgehen bei dieser IL und den folgenden in diesem Abschnitt ähnelt dem der Verbindung 3.4.1.



Die stark hygroskopischen farblosen Kristalle können ohne weitere Aufreinigung direkt röntgenkristallografisch vermessen werden. Die DSC-Kurve in Abbildung 52 zeigt, dass diese IL ab 65.5 °C zu schmelzen beginnt und ab 42.6 °C kristallisiert. Die Zersetzung beginnt ab 170 °C.

Die Verbindung 3.4.2 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pca2_1$  mit den Zellkonstanten  $a = 33.9917(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.7214(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.1350(6) \text{ \AA}$  und einem daraus resultierenden Zellvolumen von  $6323.1(4) \text{ \AA}^3$  bei sechzehn Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Die Abbildung 53 zeigt die Molekülstruktur der IL HNPr<sub>3</sub>PFP. Das Tripropylammonium-Kation zeigt ähnliche Atomabstände und Winkel wie Verbindung 3.3.6 und andere Literaturbekannte Verbindungen.<sup>[154]</sup> Die Werte des Pentafluorpropionat-Anions liegen ebenfalls im erwarteten Bereich.<sup>[7]</sup> Die N-H-O-Wasserstoffbrückenbindungen dieser Verbindung können mit einem Atomabstand von  $2.700 \text{ \AA}$  und einem Winkel von  $175.91^\circ$  als moderate Wasserstoffbrückenbindungen bezeichnet werden.<sup>[143–150]</sup>

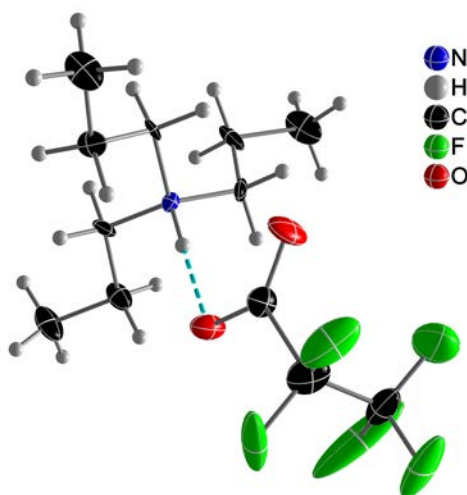


Abb. 53: Ortep-Darstellung der Verbindung 3.4.2. Die dargestellten thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K. Die blau hervorgehobene Bindung zeigt die vorhandene Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Kation und Anion.

### 3.4.3. $[\text{HNPr}_3]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{PFP})_6]^a$

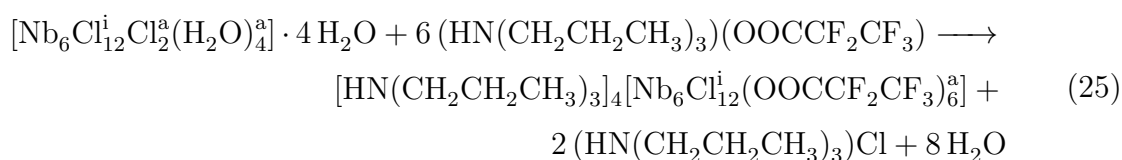
Die Verbindung 3.4.3 kann wie auch schon die vorher beschriebenen Cluster-Verbindungen, durch eine Ligandenaustauschreaktion erhalten werden.

Die Edukte, der wasserhaltige Nb-Cluster und die IL 3.4.2, werden dabei in einer Glasampulle unter Schutzgas abgefüllt, welche anschließend bei circa  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar abgeschmolzen wird. Anschließend wird die Ampulle bei 60 °C mindestens 14 Tage getempert.

Die beschriebene Reaktionsführung bewahrt die IL aufgrund ihrer Hygroskopie vor einer Exposition mit Wasser. Der starke Wasser-ziehende Effekt wird auch in diesem System genutzt, um die vier Kristallwasser des Precursormoleküls sowie die vier exo-Liganden zu abstrahieren und freie Koordinationsstellen zu generieren. Diese freien Koordinationsstellen werden umgehend durch die PFA-Liganden besetzt.

Die beiden verbliebenen exo-Chloridoliganden des Clusters können dann in einem weiteren Schritt ebenfalls durch die Anionen der IL ersetzt werden. Diese Umsetzung konnte ebenfalls bei den Trifluoracetaten ausgenutzt werden.

Diese Reaktionsführung kann durch Zugabe des Pentafluorpropionsäureanhydrats optimiert werden. Die gesteigerte Reaktionsgeschwindigkeit führt meist zu schlechteren Kristallqualitäten. Außerdem kann der pH-Wert der Lösung einen erheblichen Einfluss auf die Reaktion haben.



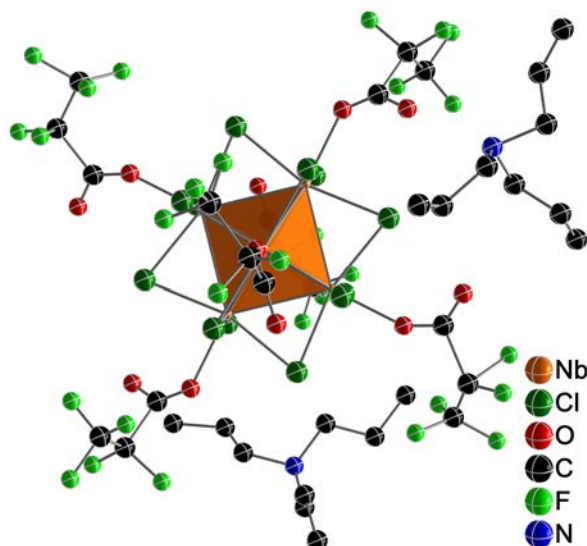


Abb. 54: Ball-and-Stick-Darstellung der Struktur der Verbindung 3.4.3.

Die Reaktionsgleichung (25) zeigt die ablaufende Reaktion ohne zusätzliches Anhydrid der Pentafluorpropionsäure. Die Umsetzung dieser Reaktion kann unterschiedlich gehandhabt werden, die einfachste Variante ist das Zusammengeben der beiden Komponenten in fester Form. Eine weitere Variante der Reaktionsführung soll beispielhaft dargestellt werden. Die *in situ*-Generierung der IL geschieht durch Zugabe der einzelnen Komponenten Clusterprecursor, Tripropylamin und nach dem Einfrieren des Gemisches, der Pentafluorpropionsäure. Allerdings bietet diese Variante deutlich höhere Risiken, da die äußerst exotherme Säure-Base-Reaktion zu Verpuffungen führen kann, die die Glasampulle zum Bersten bringen kann.

Die Einkristalle dieser Verbindung sind äußerst klein und befinden sich zum Großteil an der Innenwand der Ampulle. Diese im ersten Anblick schwarz wirkenden, beim Zerreiben grün bis gelblich scheinenden Kristalle bilden kleine quaderförmige Platten. Die Intensitäten nach der Röntgenbeugung an den Kristalle, die aufgrund starker Fehlorderungen lediglich bis  $2\theta$   $55^\circ$  beugen, führen zu mäßigen bis hin zu schlechten einkristallografischen Strukturverfeinerungen.

Die Abbildung 54 zeigt die erhaltene Struktur der Cluster-Einheit, in Ball-and-Stick-Darstellung, da aufgrund der starken Fehlorderungen die Ellipsoide das Gesamtbild stark überdecken und die Übersichtlichkeit verloren geht, werden diese nicht dargestellt.

Die Clustereinheit kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit den Zellkonstanten  $a = 16.146(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 22.061(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 25.345(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93.39(2)^\circ$  und einem daraus resultierenden Zellvolumen von  $9011.9(6) \text{ \AA}^3$  bei vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das resultierende relative Volumen pro Clustereinheit beträgt bei diesem Vertreter  $2253 \text{ \AA}^3$ . Die Nb-Nb-Abstände betragen in dieser Verbindung im Mittel  $2.912 \text{ \AA}$ , was deutlich für einen 16-CBE-Cluster spricht.

Die vier benötigten Kationen pro Cluster-Anion sind über den Oktaederflächen loka-

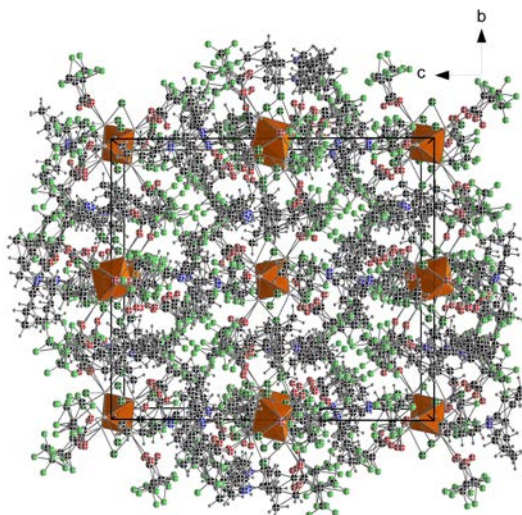


Abb. 55: Zellansicht der Struktur der Verbindung 3.4.3 entlang der kristallografischen *a*-Achse. Es sind alle Lagen der Liganden sowie Kationen dargestellt.

lisiert. Die innere Ligandensphäre ist, wie bei bisher allen in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen durch zwölf Chloridoliganden besetzt, die über den Oktaederkanten sitzen und jeweils zwei Nb-Atome verbrücken. Alle Bindungslängen liegen im Erwartungsbereich.

Die Abbildung 55 zeigt die Anordnung der Teilchen entlang der kristallografischen *a*-Achse der Elementarzelle der Verbindung 3.4.3. Es fällt auf, dass kaum Hohlräume zwischen den Cluster-Anionen zu erkennen sind. Diese vorhandenen Freiräume werden fast vollständig von den Kationen ausgefüllt, da pro Cluster vier Kationen zur Ladungsneutralität benötigt werden. So ergibt sich eine A-B-A-B-Schichtfolge entlang der kristallografischen *b*-Achse. Wie schon bei den zuvor vorgestellten Cluster-Verbindungen, bevorzugen die Kationen auch in diesem Fall die Positionen über den Oktaederflächen. Somit ergibt sich automatisch eine Besetzung von vier von acht Oktaederflächen.

Die Abstände der ausgebildeten N-H-O-Wasserstoffbrückenbindungen befinden sich in einem Bereich von 2.726 Å bis 2.792 Å. Weitere Wasserstoffbrückenbindungen ergeben sich durch C-H-F-Wechselwirkungen welche weit häufiger vorhanden sind. Diese Wasserstoffbrückenbindungen fixieren unter anderem die Kationen direkt über den Oktaederflächen. Alle Pentafluorpropionatoliganden sind mindestens zweifach fehlgeordnet. Die zahlreichen Rotationsfreiheitsgrade, die durch die Einfachbindungen sowohl der C-C- als auch C-O-Bindungen generiert werden, ermöglichen jedoch eine deutlich höhere Zahl an möglichen Orientierungen der exo-Liganden, welches die einkristallografische Untersuchung der Verbindungen deutlich erschwert.

Die weitere Analytik, wie NMR-Spektroskopie zeigt keine Besonderheiten und ähnelt derer der IL stark. Die Elementaranalyse, wie in Tabelle 2 gezeigt, untermauert das Verhältnis der Elemente deutlich und gekoppelt mit dem IR-Spektrum verifiziert es die Existenz der Verbindung 3.4.3.

Tab. 2: Elementaranalyse der Verbindung 3.4.3

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	25.55	26.21
N	2.21	2.43
H	3.49	3.87
F	22.46	

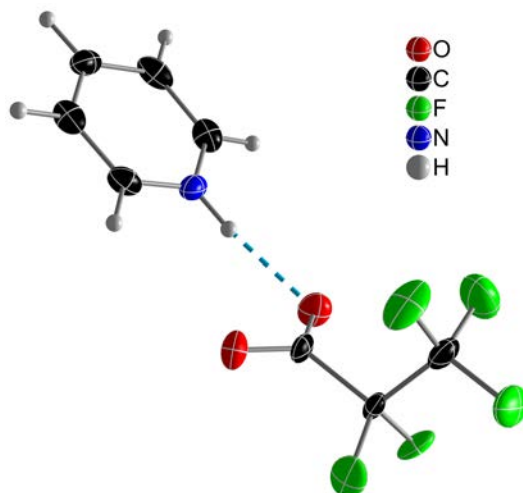


Abb. 56: Ortep-Darstellung der Verbindung 3.4.4. Die dargestellten thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K. Die blau hervorgehobene Bindung zeigt die vorhandene Wasserstoffbrückenbindungen in dieser Verbindung.

#### 3.4.4. HPyPFP

Die Verbindung 3.4.4 kann durch eine Protolysereaktion der Edukte Pyridin und Pentafluorpropionsäure erhalten werden. Die DSC-Kurve des Reaktionsgemisches ergibt einen Schmelzpunkt bei 101.41 °C und einen Kristallisationspunkt bei 74.81 °C, weshalb dieses Salz bei genauer Auslegung nicht zu den ILs gezählt werden kann. Die Reaktionsgleichung (26) zeigt den Ablauf dieser Reaktion ohne Nebenprodukte. Ein Aufreinigungsschritt erwies sich bei stöchiometrischem Einsatz der Edukte als nicht notwendig.



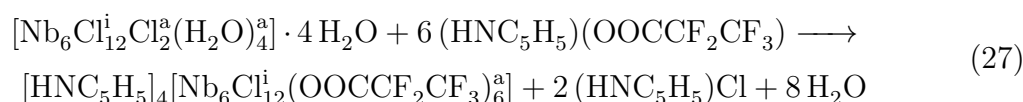
Die Verbindung 3.4.4 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  mit den Zellkonstanten  $a = 13.7431(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.8647(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.7400(9) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.643(3) \text{ \AA}$  und einem daraus resultierenden Zellvolumen von  $1862.64(20) \text{ \AA}^3$  bei acht Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Die NMR-Spektren bietet auch für diese Substanz keine Überraschungen, das Proton am Stickstoff hat eine Verschiebung von 6.27 ppm und ist damit deutlich in den Tieffeldbereich verschoben.

Die Abbildung 56 zeigt ein Kationen- Anionen-Paar dieses Salzes. Die N-H-O-Wasserstoffbrückenbindungen dieser Verbindung liegen mit 2.655 Å und einem Winkel von 171.71° im Bereich starker Wasserstoffbrückenbindungen, was sich auch im Schmelzpunkt widerspiegelt.<sup>[143–150]</sup> Das Pyridinium-Kation zeigt im Bezug auf Bindungslängen und Winkel gute Übereinstimmungen mit den bereits vorgestellten sowie den Literatur bekannten Verbindungen.<sup>[155]</sup> Die Bindungslängen im Pentafluorpropionat-Anion liegen im erwarteten Bereich.<sup>[?] ]</sup>

### 3.4.5. [HPy]<sub>4</sub>[Nb<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub><sup>i</sup>(PFP)<sub>6</sub><sup>a</sup>]

Die Verbindung 3.4.5 kann wie zuvor gezeigt durch eine Ligandenaustauschreaktion generiert werden. Der Ablauf entspricht der Synthese der Verbindung 3.4.3. Da das äußerst hygroskopische Salz 3.4.4 erst ab circa 100 °C zu schmelzen beginnt, findet die Reaktion bei 115 °C statt. Die Reaktionsgleichung (27) zeigt die Reaktionsführung bei 115 °C.



Da diese Reaktion bei erhöhten Temperaturen nur zu sehr kleinen Kristallen in geringer Ausbeute führt, wird eine weitere Reaktionsvariante verwendet, bei der zusätzlich Acetonitril als Lösungsmittel verwendet wird.

Diese Reaktion kann bei Raumtemperatur oder bei 60 °C durchgeführt werden. Zur Beschleunigung der Reaktion kann auch in diesem Fall Pentafluorpropionsäureanhydrid zugegeben werden, um das frei werdende Wasser vollständig umzusetzen. Das zusätzliche Anhydrid führt allerdings zu geringeren Ausbeuten.

Eine weitere Variante ist eine direkte Umsetzung des Anhydrats mit dem Salz 3.4.4. Der stöchiometrische Einsatz des Anhydrats kann sowohl die Reaktion fördern, als auch die Ausbeute minimal verbessern.

Die Verbindung 3.4.5 kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}c$  mit den Zellkonstanten  $a = 22.7367(6)$  Å,  $c = 26.1724(7)$  Å und einem resultierenden Zellvolumen von  $11717.3(7)$  Å<sup>3</sup> bei sechs Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das ergibt ein relatives Volumen pro Cluster von  $1952.9$  Å<sup>3</sup>.

Der Nb-Nb-Abstand liegt in Mittel bei 2.919 Å und damit im Erwartungsbereich für einen 16-CBE-Cluster. Die Abbildung 57 zeigt die Clustereinheit mit einem Kation, vereinfacht als Ball-and-Stick-Darstellung, ohne Wasserstoffatome. Die sich ausbildenden Wasserstoffbrückenbindungen reichen von 2.604 Å bis 2.724 Å und können somit als moderat bis stark bezeichnet werden.

Die vorhandenen Pyridinium-Kationen konnten, wie zu erwarten zur Hälfte über den Oktaederflächen lokalisiert werden, die zweite Hälfte befindet sich über einer Okta-

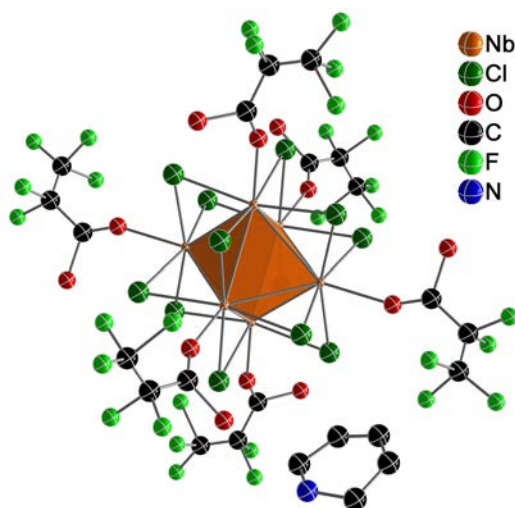


Abb. 57: Ball-and-Stick-Darstellung eines Cluster-Anions mit einem Kation der Verbindung 3.4.5.

ederkante. Die Kationen weisen eine Fehlordnung auf, die sich kristallografisch durch eine Verfeinerung dreier Lagen beschreiben lässt. Die Abbildung 58 a zeigt diese Fehlordnung ohne Wasserstoffatome. Die Kationen sind so angeordnet, dass sich Ketten ergeben, wie in Abbildung 58 b zu sehen ist. Noch deutlicher zeigt die Abbildung 58 die rechtsdrehenden Spiralen entlang der kristallografischen *c*-Achse. Die Pentafluorpropionatliganden, die apikal an den Nb-Oktaedern koordiniert sind, weisen ebenfalls eine starke Fehlordnung auf. Sie werden auf zwei Lagen verfeinert. Die zuvor bereits erwähnten mangelnden Streueigenschaften von perfluorierten Verbindungen erweist sich auch bei dieser Verbindung als großes Problem für die Strukturaufklärung. Eine Verfeinerung unter einen  $R_1$  von 10 %/ ist bisher nicht möglich gewesen.

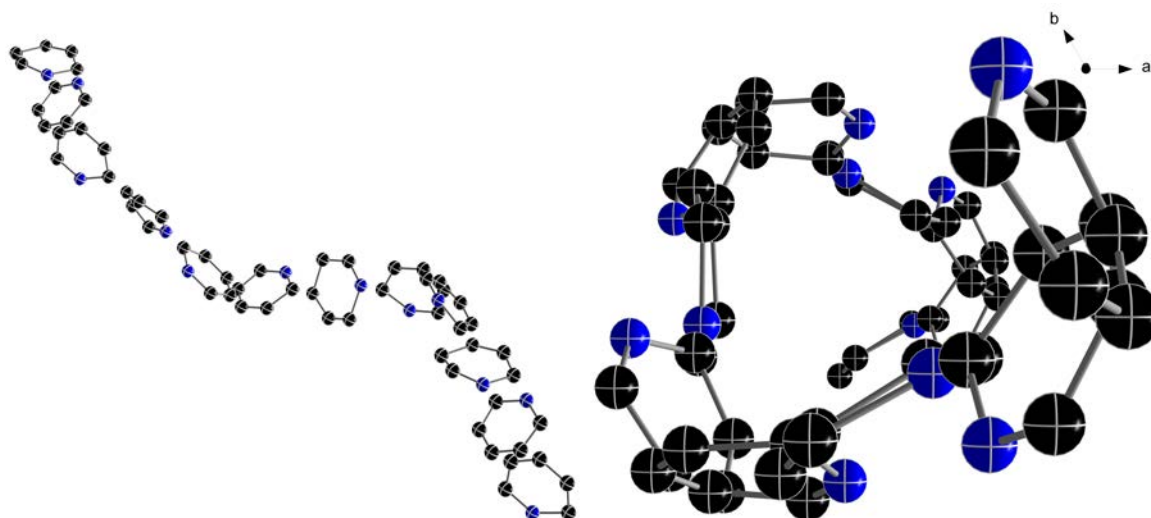
Die Anordnung der Verbindung 3.4.5 ist in einer erweiterten Zellansicht in Abbildung 59 entlang der kristallografischen *c*-Achse dargestellt. Die einzelnen Clustereinheiten sind etwas weiter voneinander entfernt, als die der vorherigen Verbindungen. Die hier vorliegende Schichtfolge kann als A-B-C-A-B-C-Schicht entlang der kristallografischen *b*-Achse bezeichnet werden.

Die Elementaranalyse zeigt deutlich, dass keine weiteren Pyridinmoleküle einkristallisiert sind. Die NMR-Spektren und auch die IR-Spektren passen gut zu den erwarteten Spektren der Verbindung 3.4.5. Alle weiteren Atomabstände liegen in den entsprechenden Erwartungsbereichen.

### 3.4.6. HMIImPFP

Die Verbindung 3.4.6 kann wie zuvor durch eine Protolysereaktion synthetisiert werden. Die Reaktionsgleichung (28) zeigt die ablaufende Reaktion.

Die hier dargestellte IL 3.4.6 schmilzt, wie in der Abbildung 60 zu sehen zwischen 55 °C und 65 °C und rekristallisiert bei 31 °C. Die Zersetzung beginnt ab 188 °C. Die farblose



(a) Ball-and-Stick-Darstellung der Fehlgeordneten Kationen der Verbindung 3.4.5.

(b) Ball-and-Stick-Darstellung der Fehlgeordneten Kationen der Verbindung 3.4.5 zur Verdeutlichung der Spiralform.

Abb. 58: Ball-and-Stick-Darstellung der Fehlordnung der Verbindung 3.4.5.

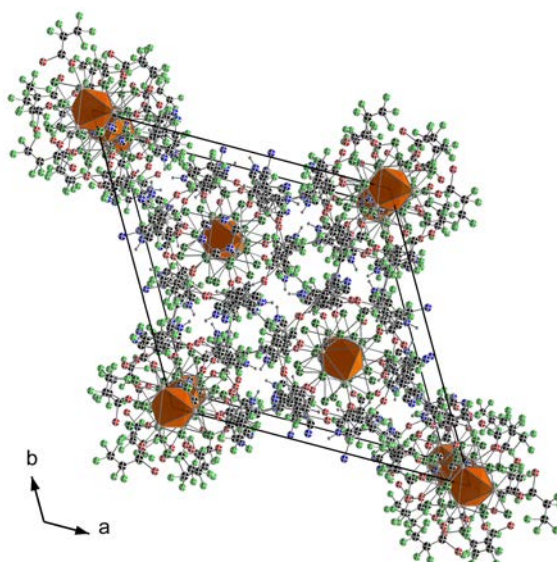


Abb. 59: Zellansicht der Verbindung 3.4.5 entlang der kristallografischen c-Achse. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.



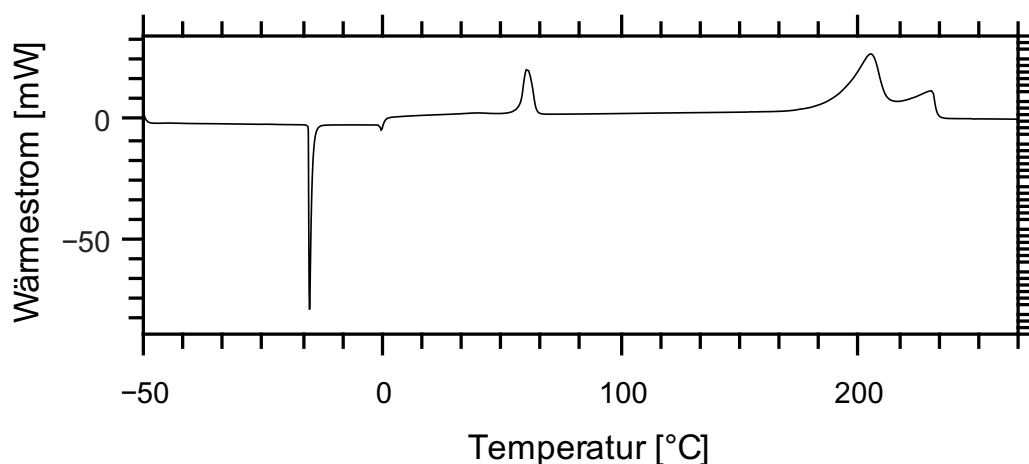


Abb. 60: DSC-Kurve der Verbindung 3.4.6. Im Intervall von  $-50\text{ °C}$  -  $300\text{ °C}$ , mit einer Schmelztemperatur von  $57.43\text{ °C}$ , Kristallisationstemperatur von  $30.92\text{ °C}$ , die Zersetzung beginnt ab  $188\text{ °C}$ .

Verbindung ist äußerst hygroskopisch und kristallisiert in Form von langen Platten.



Die IL 3.4.6 kristallisiert in einer monoklinen Zelle der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Zellkonstanten liegen bei  $a = 9.332(4)\text{ Å}$ ,  $b = 10.550(5)\text{ Å}$ ,  $c = 10.735(4)\text{ Å}$ ,  $\beta = 110.15(1)\text{ °}$  und einem resultierenden Zellvolumen von  $992.2(7)\text{ Å}^3$  bei vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Sowohl die NMR-Spektren als auch die IR-Spektren bestätigen die Bildung dieser Verbindung. Das azide Proton am Stickstoffatom konnte bei  $14.5\text{ ppm}$  mit einem deutlichen Tieffeldshift detektiert werden.

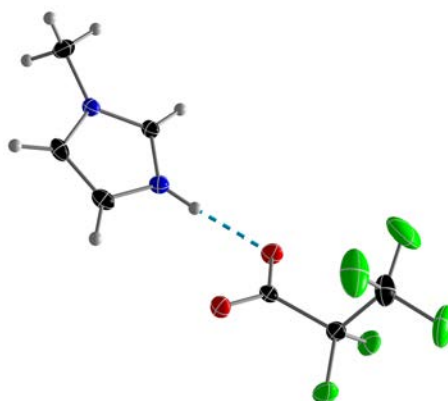


Abb. 61: Ortep-Darstellung der Verbindung 3.4.6. Die dargestellten thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei  $123\text{ K}$ . Die blau hervorgehobene Bindung zeigt die vorhandene Wasserstoffbrückenbindungen.

Die Struktur eines Anionen-Kationen-Paares ist in Abbildung 61 dargestellt. Die N-H-O-Wasserstoffbrückenbindungen liegen mit  $2.714\text{ Å}$  und  $175.35\text{ °}$  im moderaten Bereich.<sup>[143–150]</sup>

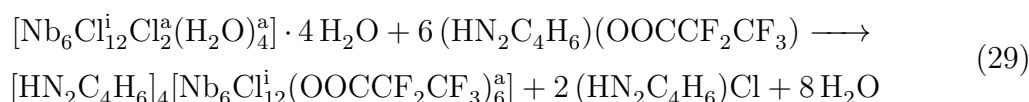
Tab. 3: Elementaranalyse der Verbindung 3.4.6

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	34.16	34.46
N	11.38	11.74
H	2.87	3.12
F	38.59	

Die Bindungslängen des Kations stimmen sehr gut mit denen der Verbindung 3.3.9 überein.<sup>[156]</sup> Die weiteren Atomabstände des Pentafluorpropionates liegen im Erwartungsbereich und weisen keine Besonderheiten auf.<sup>[157]</sup> Die Elementaranalyse in Tabelle 3 bestätigt die Zusammensetzung.

### 3.4.7. $[\text{HMIIm}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{PFP})_6]$

Die Verbindung 3.4.7 kann durch eine Ligandenaustauschreaktion gewonnen werden. Die Darstellung dieser Verbindung ist, wie die der Verbindung 3.4.5, über mehrere Varianten realisierbar. Die Reaktionsgleichung (29) zeigt dabei den einfachsten Herstellungsweg, ohne Verwendung zusätzliche Lösungsmittel. Allerdings kann auch hier die Ausbeute, sowie die Kristallinität durch Zugabe von Pentafluorpropionsäureanhydrid und Acetonitril optimiert werden. Das Verfahren wird ebenfalls in einer abgeschmolzenen Glasampulle bei circa 60 °C durchgeführt, wie zuvor beschrieben.



Die Kristallbildung dieser Verbindung wird wieder an der Innenwand der Ampulle beobachtet. Die erhaltenen Kristalle konnten direkt vermessen werden. Die schwarz wirkenden und beim Zerreiben grünlich bis gelblichen Kristalle erinnern äußerlich an kleine Quader. Die Verbindung 3.4.7 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit den Zellkonstanten  $a = 11.469(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 16.491(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 18.594(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 107.523(4)^\circ$  und einem daraus resultierenden Zellvolumen von  $3353.65(6) \text{ \AA}^3$  bei zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das relative Volumen pro Formeleinheit liegt somit bei  $1676.8 \text{ \AA}^3$ .

Die Nb-Nb-Abstände sind  $2.925 \text{ \AA}$  lang und deuten auf eine Cluster-Verbindung mit 16 CBE hin. Die damit notwendigen vier Kationen ergeben sich sowohl aus der Elementaranalyse als auch direkt aus der Verfeinerung der Kristalldaten. Die Kationen sitzen wie bei Verbindung 3.4.5 zur Hälfte über den  $\text{Nb}_6$ -Oktaederflächen und auch etwas herausgerückt über den Kanten des  $\text{Nb}_6$ -Oktaeders. In Abbildung 62 sind die vier diesen Cluster umgebenden Kationen zusammen mit dem Clusteranion dargestellt. Wasserstoffatome mit Ausnahme der zu Wasserstoffbrücken gehörenden am Stickstoff-

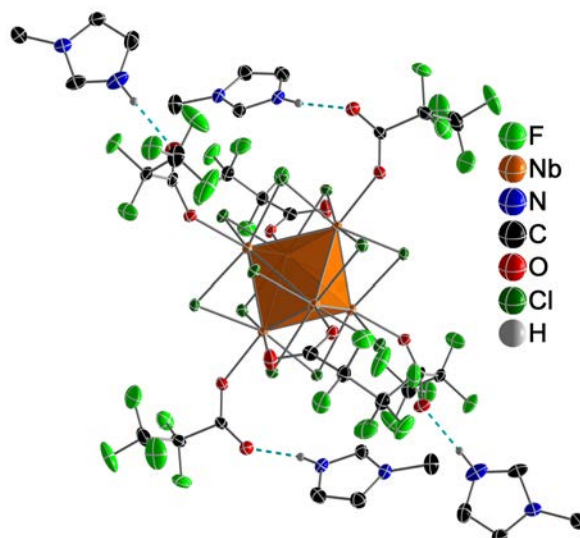


Abb. 62: Ortep-Darstellung der Struktur der Verbindung 3.4.7. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

fatom sind nicht dargestellt. Die ausgebildeten N-H-O-Wasserstoffbrückenbindungen weisen Abstände von 2.679 Å bis 2.825 Å auf, was moderaten Wasserstoffbrückenbindungen entspricht. Auffällig ist die leichte Aufweitung von zwei Nb-O-Bindungen um 0.018 Å diese Verkürzung ist unabhängig von der Koordinationsumgebung. Sowohl ein durch ein HMI<sup>+</sup>-Kation koordinierter Pentaffluorpropionato-Ligand als auch ein unkoordinierter weisen diese verkürzte Nb-O-Bindung auf. Die vier Methylimidazolium-Kationen sind hingegen nicht unterscheidbar anhand ihrer Hetero-Atomabstände innerhalb des Imidazoliumringes. Die Bindungslängen innerhalb der Kationen sowie der Pentaffluorpropionat-Liganden sind nahezu identisch mit den Atomabständen in der Verbindung 3.4.6 sowie den anderen Methylimidazolium-ILs. Zwei trans-ständige Liganden weisen längere Nb-O-Bindungslängen auf als die anderen vier. Es konnte jedoch kein Einfluss auf die Nb-Nb-Bindungslängen festgestellt werden.

Die Abbildung 63 zeigt die Packung der Kationen und Clusteranionen in der Elementarzelle. Die Schichtfolge entlang der kristallografischen *b*-Achse und *c*-Achse kann mit A-B-A-B beschrieben werden. Die auf den Ecken der Elementarzelle sitzenden Nb<sub>6</sub>-Oktaeder stellen dabei jeweils die Schicht A dar, wohingegen der bezogen auf die Elementarzelle innenzentriert positionierte Nb<sub>6</sub>-Oktaeder aufgrund einer Drehung um circa 40° die B-Schicht darstellt.

### 3.4.8. BMImPFP

Die Verbindung 3.4.8 konnte durch eine Salzmetathesereaktion aus den Edukten Butyl-Methyl-Imidazolium-Chlorid (BMImCl) und Kalium-Pentaffluorpropionat (KFPF) gewonnen werden, wie in Reaktionsgleichung (30) dargestellt. Die blass gelbe, hochviskose Flüssigkeit, muss in einem Aufreinigungsschritt von dem Nebenprodukt Kali-

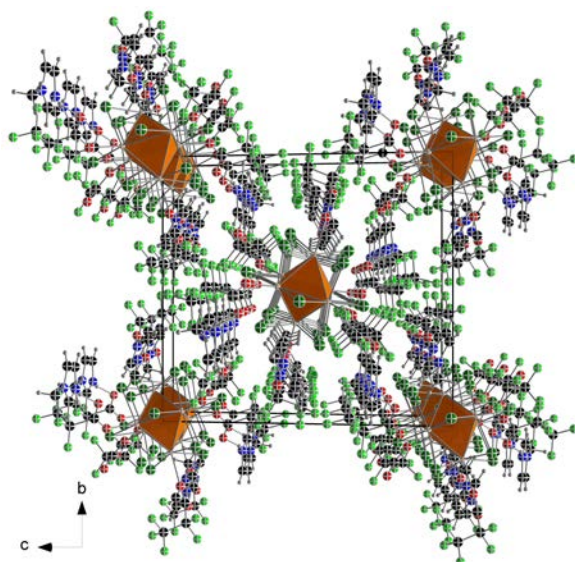
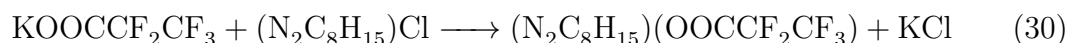


Abb. 63: Zellansicht der Struktur der Verbindung 3.4.7 entlang der kristallografischen *a*-Achse. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

umchlorid, mittels trockenem Acetonitril, befreit werden.

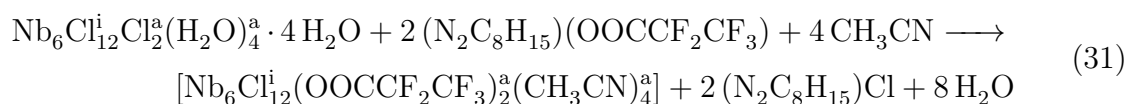


Das NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt alle erwarteten Signale sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -Spektrum. Die Elementaranalyse (Tabelle 99) bestätigt die Zusammensetzung. Die IR-Spektroskopie (Abbildung 223) zeigt alle erwarteten Banden. Die DSC-Kurve gibt keinen Aufschluss auf den Schmelz-, bzw. den Kristallisationspunkt, da anscheinend ein glasartiger Zustand eingenommen wird, allerdings konnte experimentell bis  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  ohne Erstarrung gearbeitet werden, womit es sich um eine Raumtemperatur ionische Flüssigkeit handelt.

### 3.4.9. $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{\text{i}}(\text{PFP})_2^{\text{a}}(\text{MeCN})_4^{\text{a}}]$

Bei der Umsetzung des wasserhaltigen Cluster Precursors mit der IL 3.4.8 wurde nicht die erwartete Clusterverbindung mit 6 PFP-Liganden auf den *exo*-Positionen des Metallatomoktaeders erhalten, sondern die neutrale Clusterverbindung  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{\text{i}}(\text{PFP})_2^{\text{a}}(\text{MeCN})_4^{\text{a}}]$

Die Reaktionsgleichung (31) zeigt den schematischen Reaktionsablauf. Das erhaltene Produkt  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{\text{i}}(\text{PFP})_2^{\text{a}}(\text{MeCN})_4^{\text{a}}]$  zeigt denselben Aufbau wie die Verbindung 3.3.12, einziger Unterschied ist die zusätzliche  $\text{CF}_2$ -Gruppe.



Die Verbindung 3.4.9 kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $F\bar{d}3m$  mit der Zellkonstanten  $a = 20.067(2) \text{ \AA}$ , und einem Zellvolumen von  $8080.43 \text{ \AA}^3$  bei acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Volumen pro Formeleinheit beträgt  $1010.05 \text{ \AA}^3$ . Die Verbindung 3.4.9 kristallisiert isostrukturell zu der Verbindung 3.3.12.

Bei der Strukturverfeinerung zeigten sich starke Fehlordnungen der Pentafluorpropionato-Liganden. Die Lösung der Struktur wurde zusätzlich zu den starken Fehlordnungen, durch die geringe Streukraft der Kristalle erschwert.

Die Pentafluorpropionato-Liganden befinden sich identisch zu den Trifluoracetato-Liganden der Verbindung 3.3.12 in einer Gemischtbesetzung mit einem Verhältnis von 2 Pentafluorpropionaten zu 4 Acetonitril gleichmäßig auf den exo-Positionen verteilt. Die Fehlordnungen der Pentafluorpropionate ergeben sich aus einer Drehung um  $180^\circ$  um die Nb-O-Achse. Aufgrund der zusätzlichen Freiheitsgerade entlang der C-C-Bindungen können allerdings zusätzliche Lagen von Molekülteilen durch Drehung um die C-C-Bindung auftreten.

Der Nachweis, dass es sich um eine Isostrukturelle Verbindung handelt konnte sowohl über die Einkristalldaten, als auch über die pulverdiffraktometrische Untersuchung erhalten werden. Die Abbildung 64 zeigt die beiden Pulverdiffraktogramme übereinander gelegt. Die leichte Verschiebung zu kleineren Beugungswinkeln geht mit der Aufweitung der Elementarzelle einher.

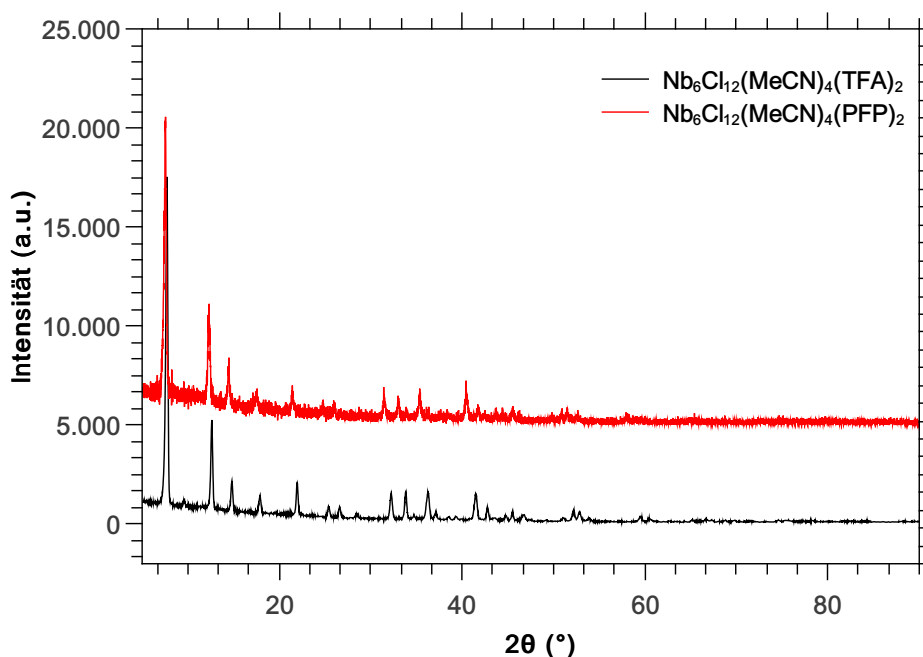


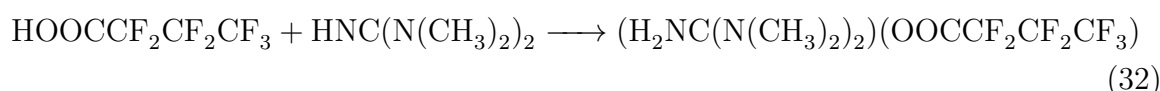
Abb. 64: Pulverdiffraktogramm der Verbindungen 3.3.12 und 3.4.9.

Die weiteren analytischen Daten, wie NMR- und IR-Spektren sowie die Elementaranalyse bestätigen die Zusammensetzung der Verbindung 3.4.9.

## 3.5. Heptafluorbutyrat Salze und Nb<sub>6</sub>-Cluster

### 3.5.1. TMG(H)HFB

Die Verbindung 3.5.1 kann durch eine Protolysereaktion direkt aus den Edukten Tetramethylguanidin (TMG) und Heptafluorbuttersäure (HFB) gewonnen werden. Die Reaktionsgleichung (32) zeigt die ablaufende Reaktion. Das leicht gelbliche und leicht hygroskopische Produkt schmilzt laut DSC, wie in Abbildung 65 zu sehen, bei 85.9 °C und rekristallisiert bei 47.5 °C. Eine Zersetzung tritt ab 165 °C ein.



Die Verbindung 3.5.1 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Zellkonstanten  $a = 6.710(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.559(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.617(9) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 113.21(2)^\circ$ ,  $\beta = 97.47(2)^\circ$ ,  $\gamma = 96.97(3)^\circ$  und dem daraus resultierenden Zellvolumen von  $1365.1(1) \text{ \AA}^3$  bei vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Abbildung 66 zeigt die Struktur eines Kationen-Anionen-Paares dieser IL. Die Bindungslängen der kationischen Komponente liegen im Erwartungsbereich der bereits charakterisierten ILs dieser Arbeit.<sup>[152]</sup> Die C-O-Bindungslängen des Heptafluorbutyrat-Anions liegen in einem Bereich von  $1.235(2) \text{ \AA}$  bis  $1.239(3) \text{ \AA}$  und die C-C-Bindungslängen von  $1.527(3) \text{ \AA}$  bis  $1.547(2) \text{ \AA}$  was in dem selben Bereich liegt, wie auch schon die der Trifluoracetat- und die der Pentafluorpropionat-Anionen der zuvor beschriebenen ILs.<sup>[158]</sup> Die N-H-O-Abstände der Wasserstoffbrückenbindungen befinden sich bei  $2.815 \text{ \AA}$  und einem Winkel von  $167.5^\circ$ . Diese Wasserstoffbrückenbindungen kann man als schwach bezeichnen.<sup>[143-150]</sup> Die NMR- und IR-Spektren, bestätigt die Zusammensetzung der Verbindung. Die beiden aziden nicht unterscheidbaren Protonen befinden sich bei 7.74 ppm im <sup>1</sup>H-NMR im erwarteten Bereich, im Vergleich zu den bereits zuvor vorgestellten Verbindungen 3.3.1 und 3.4.1. Die anvisierte Cluster-Verbindung konnte

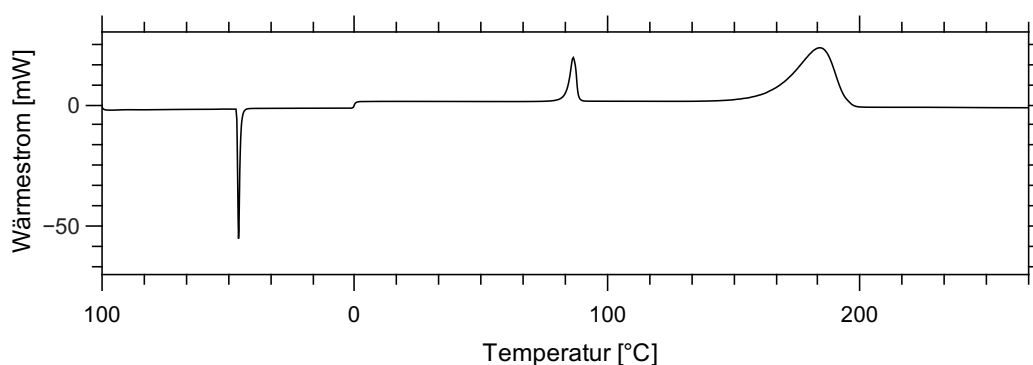


Abb. 65: DSC-Kurve der Verbindung 3.5.1 im Intervall 100 °C über 0 °C bis hin zu 300 °C mit einer Schmelztemperatur von 85.9 °C, einer Rekristallisationstemperatur von 47.5 °C und einer Zersetzungstemperatur ab circa 160 °C.

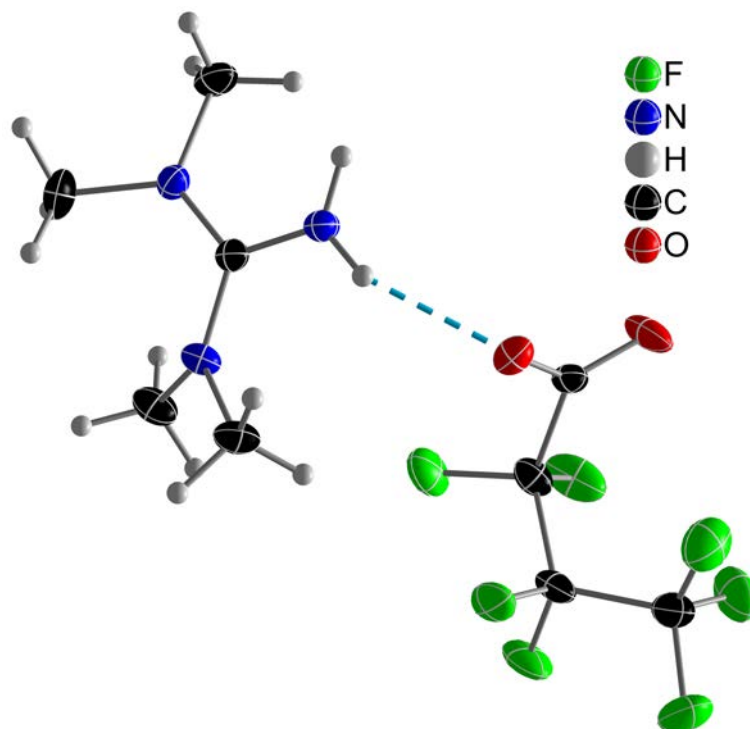
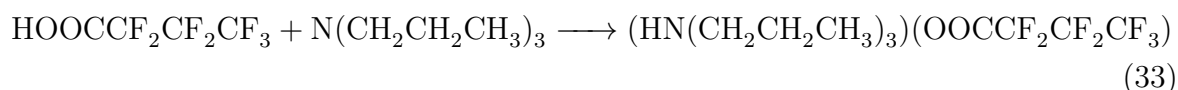


Abb. 66: Ortep-Darstellung eines Kationen-Anionen-Paares der Verbindung 3.5.1. Die dargestellten thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K. Die blau hervorgehobene Bindung zeigt die Wasserstoffbrückenbindungen.

auf diesem Weg bisher nicht dargestellt werden.

### 3.5.2. HNPr<sub>3</sub>HFB

Die Verbindung 3.5.2 kann durch eine Protolysereaktion der Edukte Tripropylamin und Heptafluorbuttersäure gewonnen werden. Die deutlich gelb gefärbte IL wird ohne Nebenprodukte erhalten. Die IL schmilzt bei 59.7 °C und rekristallisiert wieder ab 30.0 °C. Die Zersetzung beginnt bei dieser IL schon ab circa 170.0 °C, allerdings kann auch schon bei längerem Tempern bei 100 °C eine deutliche Verfärbung der Lösung festgestellt werden. Die Reaktionsgleichung (33) zeigt die ablaufende Reaktion zur Synthese dieser IL.



Die IL kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit den Zellkonstanten  $a = 8.4654(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.8405(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 20.8251(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.523(2)^\circ$  und einem resultierenden Zellvolumen von  $1705.6(1) \text{ \AA}^3$  bei vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die IL weist N-H-O-Wasserstoffbrückenbindungen mit einem N-H-O-Abstand von  $2.715 \text{ \AA}$  bei einem Winkel von  $168.6^\circ$  auf.<sup>[143–150]</sup> Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in Abbildung 68 zeigt

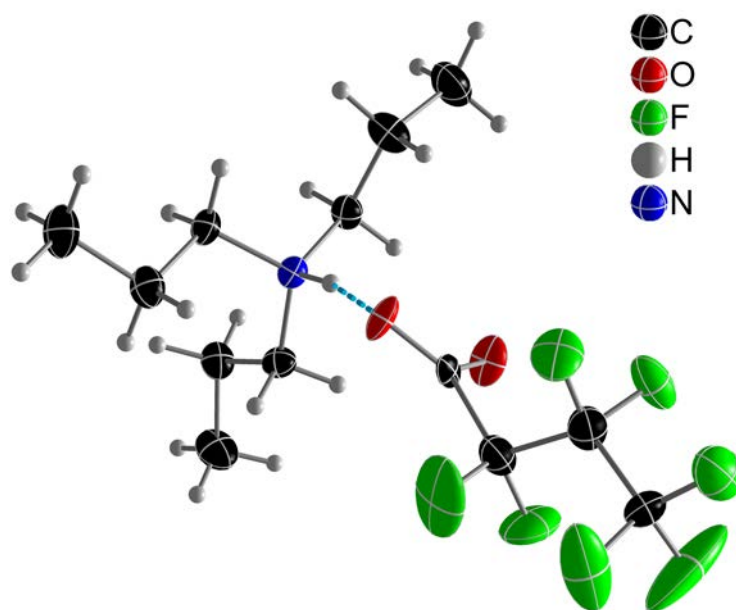
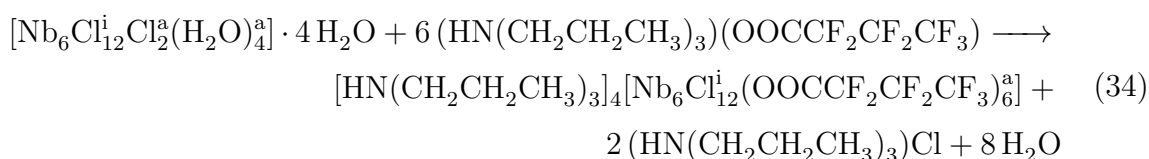


Abb. 67: Ortep-Darstellung des Kationen-Anionen-Paares der Verbindung 3.5.2. Die dargestellten thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K. Die blau hervorgehobene Bindung zeigt die vorhandene Wasserstoffbrückenbindungen in dieser Verbindung.

das Proton bei 9.28 ppm. Die Atomabstände des Tripropylammonium Kations befinden sich im Erwartungsbereich.<sup>[154]</sup> Die Bindungslängen des Heptafluorbutyrats liegt ebenfalls in dem bereits vorgestellten erwarteten Bereich.<sup>[158]</sup>

### 3.5.3. $[\text{HNPr}_3]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{HFB})_6]^a$

Die Verbindung 3.5.3 kann aus der IL 3.5.2 und dem wasserhaltigen  $\text{Nb}_6$ -Cluster wie schon in den vorherigen Abschnitten für die jeweiligen Verbindungen Abschnitte 3.3 und 3.4 beschrieben gewonnen werden. Die Reaktionsgleichung (34) stellt die ablaufende Reaktion dar. Die Fähigkeit, der IL den neutralen Wasserliganden zu abstrahieren, scheint als Triebkraft ausreichend zu sein, um sowohl die Cluster-Verbindung zu lösen, als auch um einen Ligandenaustausch zu initiieren.



Die Kristalle der Verbindung 3.5.3 schimmern grün und werden bis zu 3mm lang und kristallisieren in der kubischen Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  mit der Zellkonstante  $a = 24.668(2) \text{ \AA}$  und einem resultierenden Zellvolumen von  $15011(2) \text{ \AA}^3$  bei vier For-



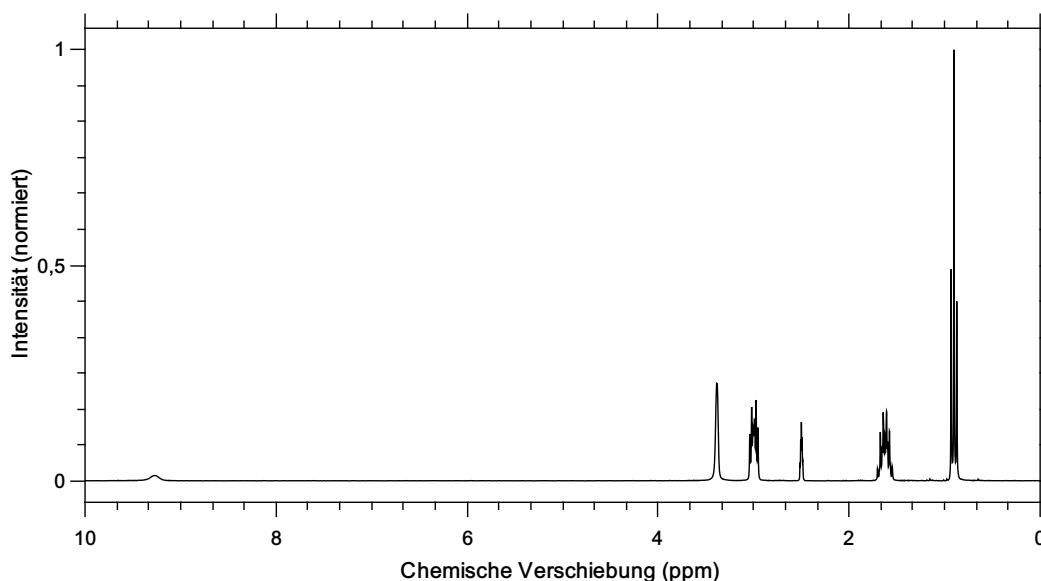


Abb. 68:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.5.2 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 9.28 ppm (Singulett, 0.96, am  $\text{N}_1$ ), 3.04 – 2.96 ppm (Sextett, 5.94, am  $\text{C}_{5/8/11}$ ), 1.70 – 1.55 ppm (Sextett, 5.94, am  $\text{C}_{6/9/12}$ ), 0.93 – 0.87 ppm (Triplett, 9.00, am  $\text{C}_{7/10/13}$ ), siehe Verbindung A.3.17.

meleinheiten pro Elementarzelle. Das resultierende relative Volumen pro Formeleinheit liegt damit bei  $3752 \text{ \AA}^3$ .

Die Strukturverfeinerung litt unter Fehlordnungen der Alkylketten der Kationen und der HFB-Liganden. Die Abbildung 148 zeigt beispielhaft die Anordnung der Clusternationen und der fehlgeordneten Kationen.

Die IR- und vor allem die NMR-Spektren lassen keinen Zweifel an der Zusammensetzung dieser Verbindung. Die Elementaranalyse betätigt auch das Verhältnis von Anion zu Kationen. Die Nb-Nb-Abstände von  $2.931(3) \text{ \AA}$  bestätigen den 16-CBE-Cluster.

#### 3.5.4. HPyHFB

Die Verbindung 3.5.4 kann durch eine Protolysereaktion ausgehend von den Edukten Pyridin und Heptafluorbuttersäure direkt und ohne Nebenprodukte synthetisiert werden. Die IL schmilzt wie in Abbildung 243 zu sehen ist ab  $55.0 \text{ }^\circ\text{C}$  und rekristallisiert ab  $30.0 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die leicht gelbliche IL ist stark hygroskopisch.



Die Verbindung 3.5.4 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/c$  mit den Zellkonstanten  $a = 6.0731(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.0737(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.979(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.504(4)^\circ$  und einem daraus resultierenden Zellvolumen von  $1100.57 \text{ \AA}^3$  bei vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

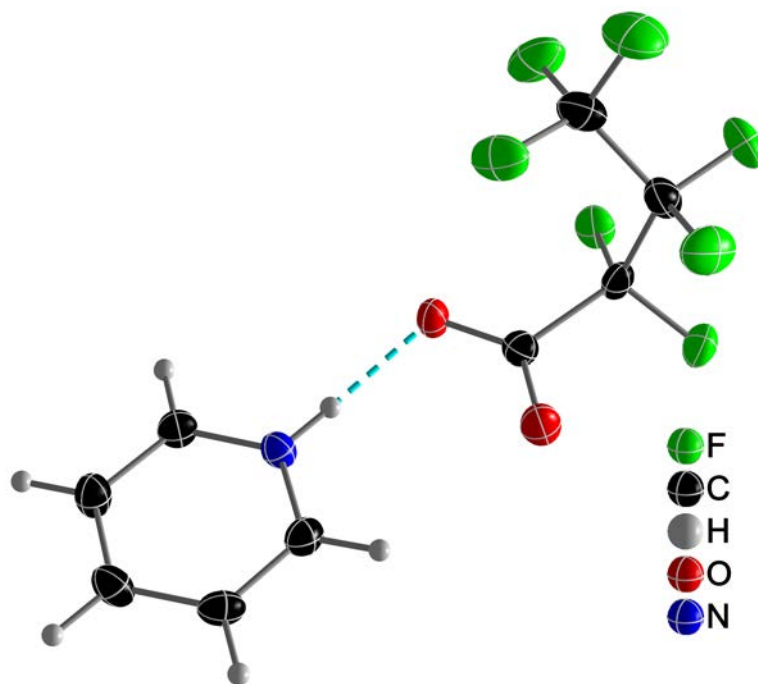
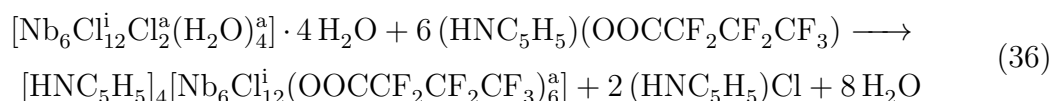


Abb. 69: Ortep-Darstellung eines Kationen-Anionen-Paares der Verbindung 3.5.4. Die dargestellten thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K. Die blau hervorgehobene Bindung zeigt die vorhandene Wasserstoffbrückenbindungen.

Die Abbildung 69 zeigt ein Kationen-Anionen-Paar dieser IL mit der darin vorliegenden N-H-O-Wasserstoffbrückenbindungen von 2.658 Å bei einem Winkel von 176.4°. Diese Wasserstoffbrückenbindungen kann als moderat bis stark angesehen werden.<sup>[143–150]</sup> Die weiteren Atomabstände entsprechen den bereits ermittelten, sowohl im Kation als auch im Anion.<sup>[155,158]</sup>

### 3.5.5. [HPy]<sub>4</sub>[Nb<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>(HFB)<sub>6</sub><sup>a</sup>]

Die Verbindung 3.5.5 kann direkt aus der IL 3.5.4 und dem wasserhaltigen Nb<sub>6</sub>-Cluster gewonnen werden. Die Reaktionsgleichung (36) stellt die ablaufende Reaktion dar. Die Nebenprodukte wie Pyridiniumchlorid und Wasser werden in der IL gelöst. Das Zielprodukt kann in guter Reinheit als Feststoff im unteren Teil des Reaktionsgefäßes isoliert werden. Die Verunreinigungen wie der Edukt-Cluster, sind lediglich in geringem Maße vorhanden. Die Unterscheidung kann sowohl visuell durch die Kristallgröße als auch farblich, anhand der grünen Färbung unternommen werden. Die Reaktion läuft innerhalb mehreren Wochen bei 60 °C oder in mehreren Monaten bei Raumtemperatur unter Zugabe eines weiteren Lösungsmittels, wie Acetonitril ab.



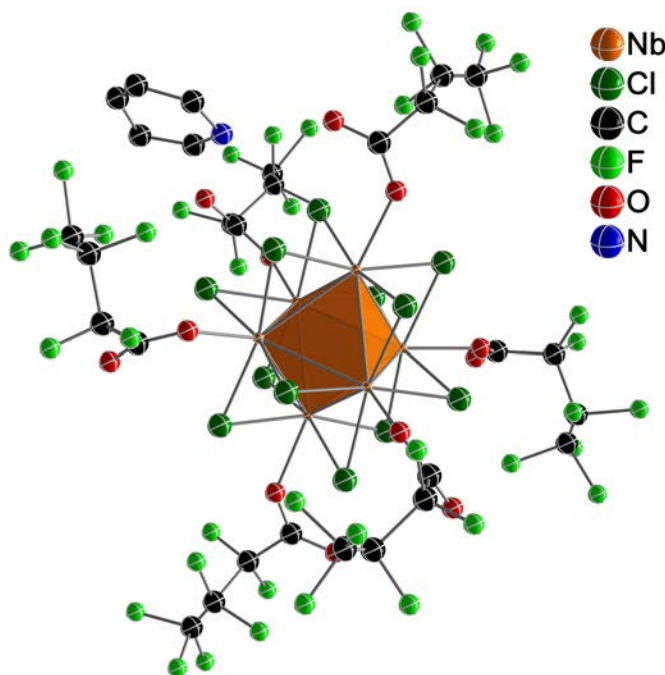


Abb. 70: Ball and Stick-Darstellung der Struktur der Verbindung 3.5.5.

Die Verbindung 3.5.5 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pccn$  mit den Zellkonstanten  $a = 26.9492(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 26.9513(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 21.0426(5) \text{ \AA}$  und einem resultierenden Zellvolumen von  $15283.6(6) \text{ \AA}^3$  bei acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Volumen pro Formeleinheit liegt bei  $1910.45 \text{ \AA}^3$ .

Die Struktur von 3.5.5 enthält zwei symmetrieunabhängige Clusteranionen und ein Pyridinium Kation. Eine Fehlordnung der  $\text{HFB}^-$ -Liganden ließ sich durch eine Verfeinerung der Atome auf zwei Lagen anpassen. Auch das Pyridinium Kation wurde auf zwei Lagen verfeinert. Weiterhin wurde das Stickstoffatom des Pyridin-Ringes partiell auf allen 6 Ringpositionen verfeinert.

Die Elementarzelle enthält aufgrund der Symmetrie der Raumgruppe 32 Kationen und acht Cluster-Anionen. Die mittleren Nb-Nb-Bindungslängen von  $2.926 \text{ \AA}$  passen zu der Annahme, dass es sich um einen 16-CBE-Cluster handelt. Das ermittelte Kationen-Anionen-Verhältnis unterstützt ebenfalls diese Annahme.

Die Ergebnisse der weiteren Analysen unterstützten die Kristallstrukturlösung und bestätigt sowohl das Verhältnis der Kationen zu den Clustern durch die Elementaranalyse als auch durch die durch  $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren erhaltenen Signale für die einzelnen charakteristischen Gruppen, wie es in Abbildung 72, exemplarisch dargestellt wurde. Alle Bindungslängen innerhalb der Liganden liegen im selben Bereich wie die der zugehörigen IL. Der C-O-Bindungsabstand liegt im Mittel bei  $1.235 \text{ \AA}$  was zwischen Einfach- und Doppelbindung liegt. Die Nb-O-Bindungen liegen im Mittel bei  $2.21 \text{ \AA}$ . Dieser Abstand weist auf einen anionischen Liganden hin. Die C-C-Bindungslängen liegen mit  $1.470(6) \text{ \AA}$  im Bereich von C-C-Einfachbindungen, wohingegen innerhalb der Pyridinium Kationen die C-C-Bindungslänge mit  $1.270(7) \text{ \AA}$  eher auf ein aromatisches System

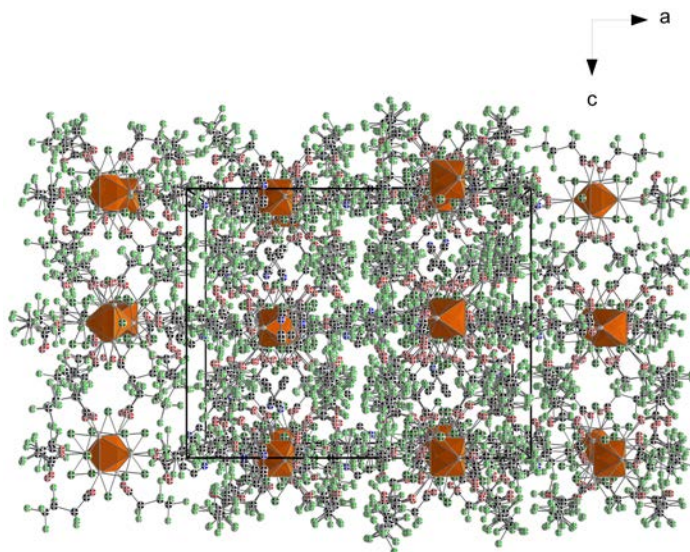


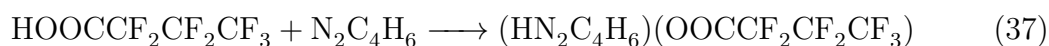
Abb. 71: Zellansicht der Struktur der Verbindung 3.5.5 entlang der kristallographischen *b*-Achse. Es sind alle Fehlordnungen angezeigt. Es werden keine Wasserstoffatome dargestellt.

hindeutet. Die C-N-Bindungslängen mit 1.338 Å im Mittel, bestätigen den aromatischen Charakter. Die weiteren relevanten Bindungslängen, wie Nb-Cl-Abstand weisen mit 3.454(5) Å keine Besonderheiten für einen 16-CBE-Cluster auf.

Die Abbildung 71 zeigt eine Ansicht der Elementarzelle entlang der kristallographischen *b*-Achse. In dieser Darstellung sind alle Fehlordnungen mit einbezogen, lediglich die Protonen wurden nicht mit dargestellt. Es besteht eine A-B-A-B-Schichtfolge entlang der Diagonalen der *a*-*b*-Ebene.

### 3.5.6. HMIImHFB

Die Verbindung 3.5.6 konnte durch eine Protolysereaktion der Edukte 1-Methyl-Imidazol und Heptafluorbuttersäure gewonnen werden. Die Reaktionsgleichung (37) zeigt die ablaufende Reaktion bei stöchiometrischem Edukteinsatz. Die IL schmilzt bei 77.8 °C und rekristallisiert wieder bei 41.2 °C. Die Zersetzung beginnt ab circa 180.0 °C.



Die Verbindung 3.5.6 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit den Zellkonstanten  $a = 10.7006(9)$  Å,  $b = 10.7697(7)$  Å,  $c = 19.668(2)$  Å,  $\beta = 93.624(4)^\circ$  und einem resultierenden Zellvolumen von  $2262.1(3)$  Å<sup>3</sup> bei acht Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Die Verbindung kristallisiert als meroedrische Zwillinge in einem Verhältnis von circa 55 %:45 %. Die Abbildung 73 zeigt N-H-O-Wasserstoffbrückenbindungen von 2.702 Å,

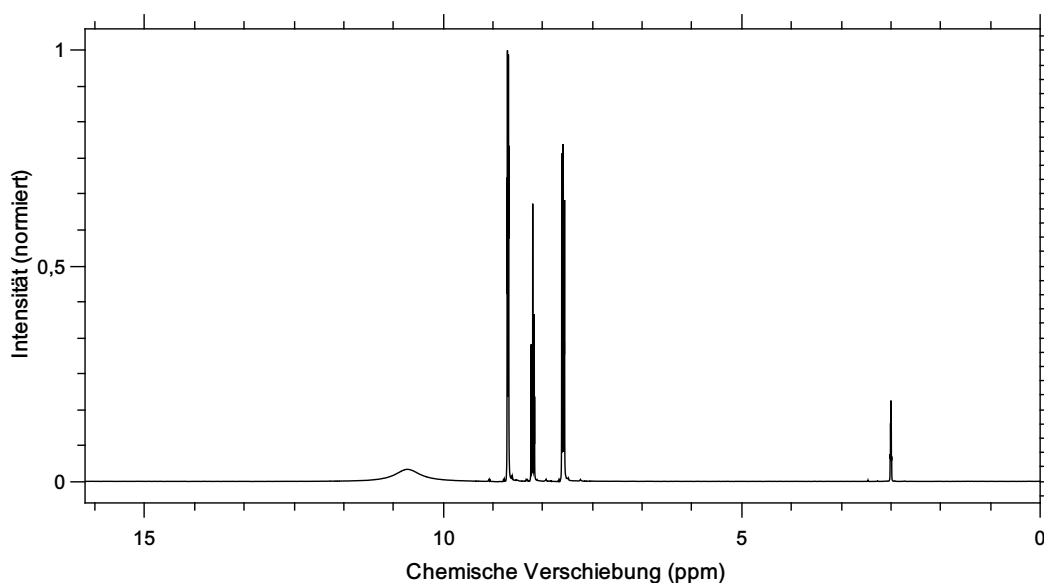


Abb. 72:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.5.5 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 10.80 ppm (Singulett, 1.16,  $\text{N}_1$ ), 8.99-8.89 ppm (Dublett aus Triplets, 2.08,  $\text{C}_{1/5}$ ), 8.57-8.47 ppm (Triplett aus Triplets, 0.96,  $\text{C}_3$ ), 8.08-7.94 ppm (Dublett Quartett Dublett, 2.00)

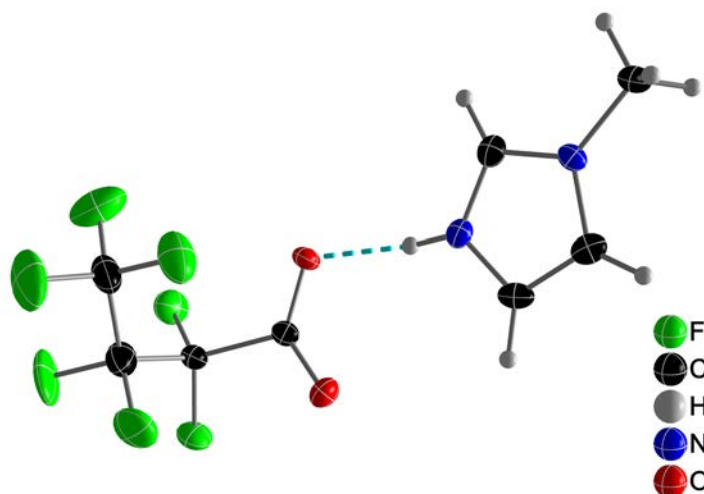


Abb. 73: Ortep-Darstellung der Verbindung 3.5.6. Die dargestellten thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K. Die blau hervorgehobene Bindung zeigt die vorhandene Wasserstoffbrückenbindungen in dieser Verbindung.

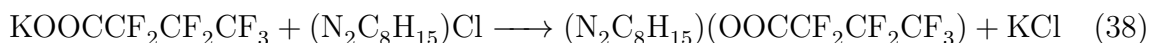
Tab. 4: Elementaranalyse der Verbindung Verbindung 3.5.7

Element	Theo. Menge in%	gemessene Menge in%
C	40.92	41.46
N	7.95	8.33
H	4.29	4.77
F	37.75	

bei einem Winkel von  $172^\circ$ .<sup>[143–150]</sup> Die weiteren strukturellen Details, wie Bindungslängen und Winkel, weisen keine Besonderheiten auf und liegen im Erwartungsbereich bezogen auf die bereits vorgestellten Methylimidazolium-ILs.<sup>[156,158?]</sup> Die Elementaranalyse sowie die NMR-Spektren untermauern ebenfalls die gefundene Struktur. Eine Cluster-Verbindung konnte trotz unterschiedlicher Herangehensweisen nicht zweifelsfrei mittels dieser IL dargestellt werden.

### 3.5.7. BMImHFB

Die Verbindung 3.5.7 konnte durch eine Salzmetathese-Reaktion aus den Edukten Butyl-Methyl-Imidazolium-Chlorid und Kalium-Heptafluorbutyrat gewonnen werden, wie Reaktionsgleichung (38) zeigt. Die blass gelbe hoch viskose Flüssigkeit muss in einem Aufreinigungsschritt von dem Nebenprodukt Kaliumchlorid befreit werden.



Die durchgeführten Analysen lassen keinen Zweifel an der Formelmäßigen Zusammensetzung zu. Die NMR-Spektren zeigen alle erwarteten Signale sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -Spektrum. Die DSC-Kurve gibt keinen Aufschluss auf den Schmelz-, bzw. den Kristallisationspunkt, allerdings konnte bis  $-15^\circ\text{C}$  ohne Erstarrung gearbeitet werden, womit es sich um eine Raumtemperatur Ionische Flüssigkeit handelt, anscheinend mit glasartiger Erstarrung.

### 3.5.8. $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{\text{i}}(\text{MeCN})_4^{\text{a}}(\text{HFB})_2^{\text{a}}]$

Die Verbindung 3.5.8 ließ sich analog zu den zuvor synthetisierten Cluster-Verbindungen mit perfluorierten Carboxylat-Liganden durch Umsetzung des wasserhaltigen  $\text{Nb}_6$ -Cluster Precursors mit der IL in Abschnitt 3.5.7 beschrieben herstellen, wobei zusätzliches Acetonitril als Lösungsmittel eingesetzt wurde.

Hierbei wurde ähnlich wie in den Unterabschnitten 3.3.12, 3.4.9 nicht eine Cluster-Verbindung erhalten die 6 perfluorierte exo-Liganden enthält, sondern eine neutrale Cluster-Verbindung mit Heptafluorbutyrat und Acetonitril in einem Verhältnis von 2:4 auf den exo-Positionen. Dieses Reaktionsmuster ist in Reaktionsgleichung (39) darge-

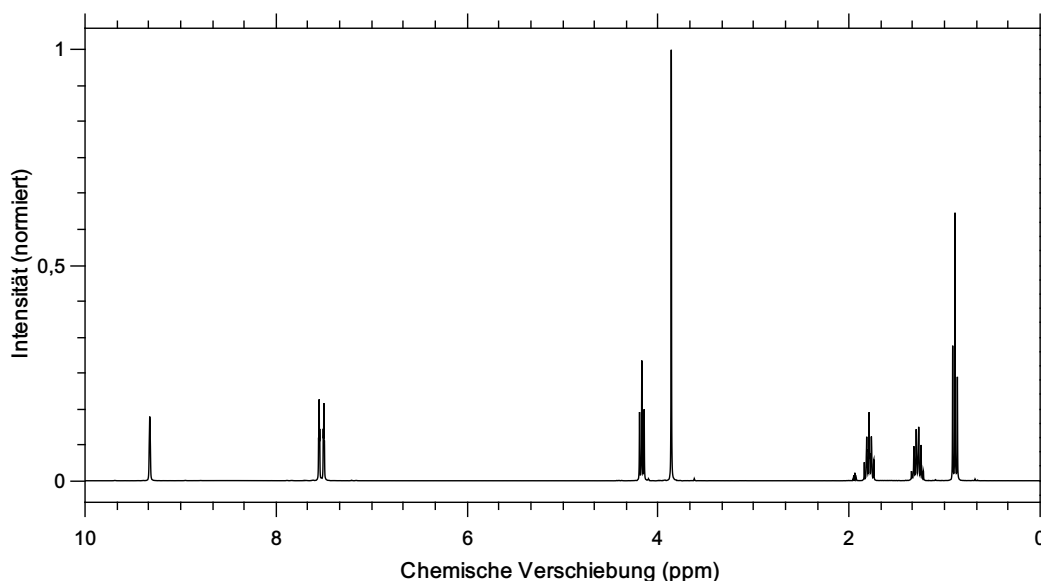
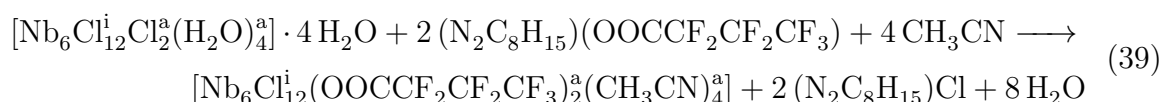


Abb. 74:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.5.7 in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . 9.32 ppm (Singulett, 0.98,  $\text{C}_1$ ), 7.55 – 7.54 ppm (Triplett, 0.97,  $\text{C}_3$ ), 7.51 – 7.49 ppm (Triplett, 0.98,  $\text{C}_2$ ), 4.19 – 4.15 ppm (Triplett, 1.99,  $\text{C}_5$ ), 3.86 ppm (Singulett, 2.96,  $\text{C}_4$ ), 1.84 – 1.74 ppm (Quintett, 1.96,  $\text{C}_6$ ), 1.35 – 1.22 ppm (Sextett, 2.05,  $\text{C}_7$ ), 0.92 – 0.87 ppm (Triplett, 3.00,  $\text{C}_8$ )

stellt.



Die Ausbeute dieser Verbindung kann als nahezu quantitativ bezeichnet werden. Die erhaltenen grünlichen Kristallite treten allerdings lediglich in mikrokristalliner Form auf. Die geringe Kristallgröße erlaubt keine vollständige Einkristall-Strukturverfeinerung, jedoch ließ sich das Kristallsystem und die Gitterkonstanten bestimmen.

Die Verbindung kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ , mit den erhaltenen Zellparametern von 20.421 Å und einem resultierenden Zellvolumen von 8515.9 Å<sup>3</sup> bei vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Diese Werte liegen im Erwartungsbereich im Vergleich zu den isostrukturellen Verbindungen die in den Unterabschnitten 3.3.12, 3.4.9 beschrieben sind.

Das Pulverdiffraktogramm sowie die Elementaranalyse und die NMR-Spektren bestätigen die Existenz der isostrukturellen Verbindung 3.5.8.

### 3.5.9. Zusammenfassung und Diskussion der Wechselwirkungen und Schmelzpunkte der ILs

Als Ausgangsverbindungen zur Synthese neuer Nb<sub>6</sub>-Cluster-Verbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit 16 neue Ionische Flüssigkeiten mit perfluorierten organischen Carboxylat-Anionen synthetisiert und physikalisch chemische Eigenschaften sowie Kristallstrukturen bestimmt

Tab. 5: Thermische Daten in °C und kleinster N-H-O-Wasserstoffbrückenbindungsabstand der ILs mit perfluorierten Carboxylat-Anionen

Verbindung	Kapitel	T <sub>Smp</sub> in °C	T <sub>Krp</sub> in °C	N-H-O-Abstand in Å
TMG(H)TFA	3.3.1	35.0	-15.2	2.824
NPr <sub>3</sub> (H)TFA	3.3.6	43.5	15.5	2.718
NBu <sub>3</sub> (H)TFA		50.0	24.4	2.732
Py(H)TFA	3.3.8	78.5	70.3	2.682
MIm(H)TFA	3.3.9	67.9	31.5	2.695
BMIImTFA	3.3.11	< 0	–	–
TMG(H)PFP	3.4.1	61.5	1.4	2.819
NPr <sub>3</sub> (H)PFP	3.4.2	64.5	43.5	2.718
Py(H)PFP	3.4.4	101.4	74.8	2.697
MIm(H)PFP	3.4.6	57.4	30.9	2.714
BMIImPFP	3.4.8	< 0	–	–
TMG(H)HFB	3.5.1	85.9	47.5	2.815
NPr <sub>3</sub> (H)HFB	3.5.2	59.7	30.0	2.715
Py(H)HFB	3.5.4	55.0	30.0	2.658
MIm(H)HFB	3.5.6	77.8	41.2	2.702
BMIImHFB	3.5.7	<0	–	–

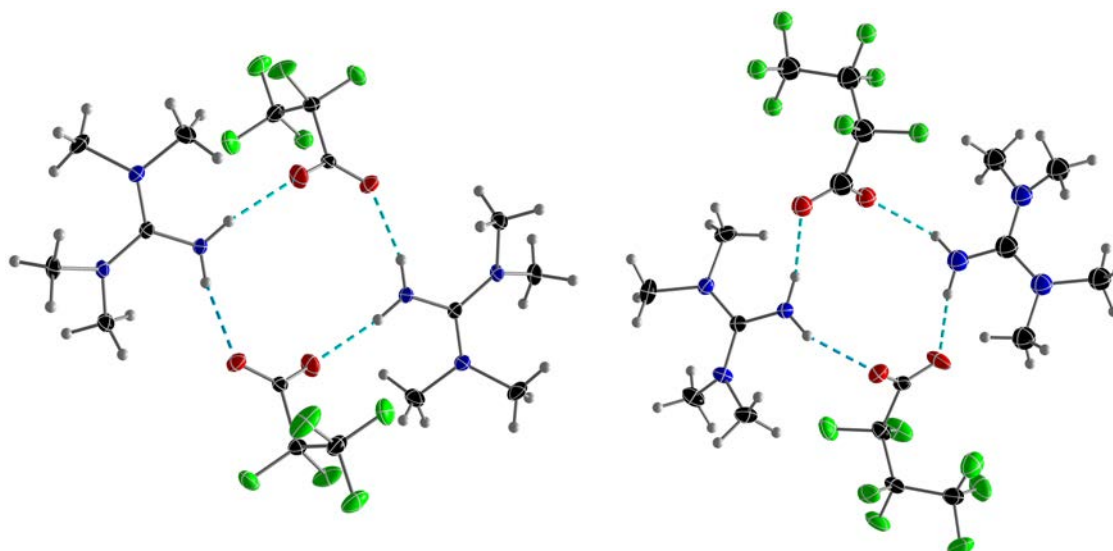
In Tabelle 5 sind die Schmelzpunkte, die Kristallisationstemperaturen und die kleinsten N-H-O-Abstände aufgetragen. Je länger der N-H-O-Atomabstand der jeweiligen IL ist, desto tiefer liegt der Schmelzpunkt. Jedoch dürfen diese Wechselwirkungen nicht als einzige Einflussgröße auf Schmelzpunkte herangezogen werden. Eine Tendenz ist jedoch deutlich zu erkennen.

Die Verbindung 3.4.1 zeigt einen Sonderfall, der durch die räumliche Struktur hervorgerufen wird. Trotz der langen Wasserstoffbrückenbindungen, im Vergleich zu den anderen untersuchten ILs, weist diese IL ein relativ hohen Schmelzpunkt von 61.5 °C vor. Ein Grund dieses vermeintlich hohen Schmelzpunktes könnte in der doppelten Ausbildung solcher Wasserstoffbrückenbindungen zu Kationen-Anionen-Dimeren liegen. Diese Dimerbildung konnte bei dem TFA-Analogon (Verbindung 3.3.1) nicht beobachtet werden.

Ein ähnlicher Effekt wird auch bei der IL 3.5.1 beobachtet. Die Dimerstruktur ist in Abbildung 75 gezeigt.

Bei den ILs Pyridinium-Heptafluorbutyrat(3.5.4) und Tripropylammonium-Heptafluorbutyrat(3.5.2) werden relativ niedrige Schmelzpunkte gemessen. Im Fall der IL 3.5.4





(a) Struktur der Dimere der Verbindung 3.4.1. (b) Struktur der Dimere der Verbindung 3.5.1.

Abb. 75: Struktur der Dimere die durch Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung 3.4.1 links und der 3.5.1 rechts auftreten. Die dargestellten thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K. Die blau hervorgehobenen Bindungen zeigen die vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen.

ist in der Struktur das Stickstoffatom des Pyridinium-Ringes statistisch auf alle sechs Ringpositionen verteilt, was eine höhere Entropie mit sich bringt, was möglicherweise zu einem niedrigeren Schmelzpunkt führt. Auf zwei der sechs Lagen bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen aus, die wiederum zu Dimeren führen. Die N-H-O-Abstände sind mit 2.760 Å und 3.266(2) Å jedoch relativ lang und die daraus resultierenden Wechselwirkungen relativ schwach.

Ein ähnlicher Effekt tritt auch bei Verbindung 3.5.2 auf. Die Abbildung 77 zeigt die mögliche Ausbildung von unterschiedlichen Wasserstoffbrückenbindungen eines Heptafluorbutyrat-Anions. Die zweite mögliche Wasserstoffbrückenbindung liegt in diesem Fall mit einem Abstand von 3.195 Å bis 3.332 Å im Bereich von sehr schwachen Wechselwirkungen. Hier kommt es nicht zur Ausbildung von Kationen-Anionen-Dimeren sondern zu Strängen. Die Abbildung 77 b zeigt diese Stränge.

Eine Bildung von Dimeren wird auch in Verbindung 3.5.1 beobachtet. Bei relativ langen N-H-O-Wasserstoffbrückenbindungen treten zusätzlich, O-F-Wechselwirkungen mit einem Abstand von 3.147Å auf. Die Struktur eines Dimers und die Wasserstoffbrückenbindungen sind in Abbildung 78 gezeigt. Diese intramolekulare Wechselwirkung kann ausschlaggebend für die Schmelzpunkterhöhung sein.

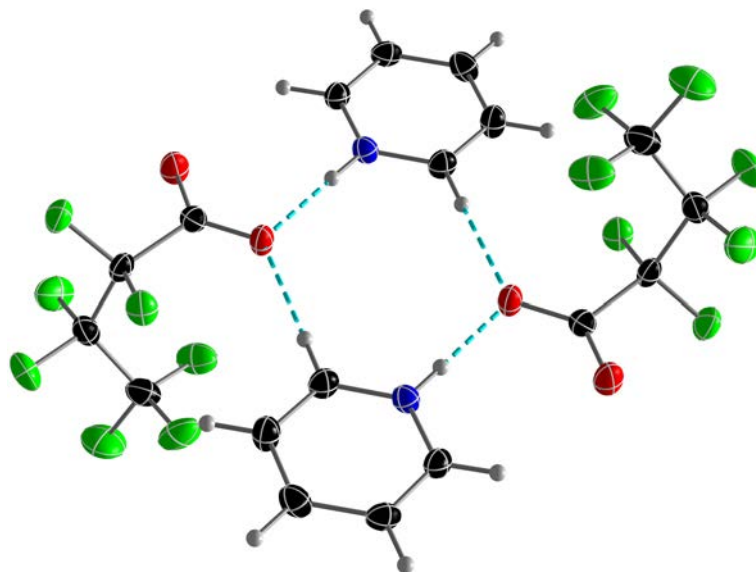
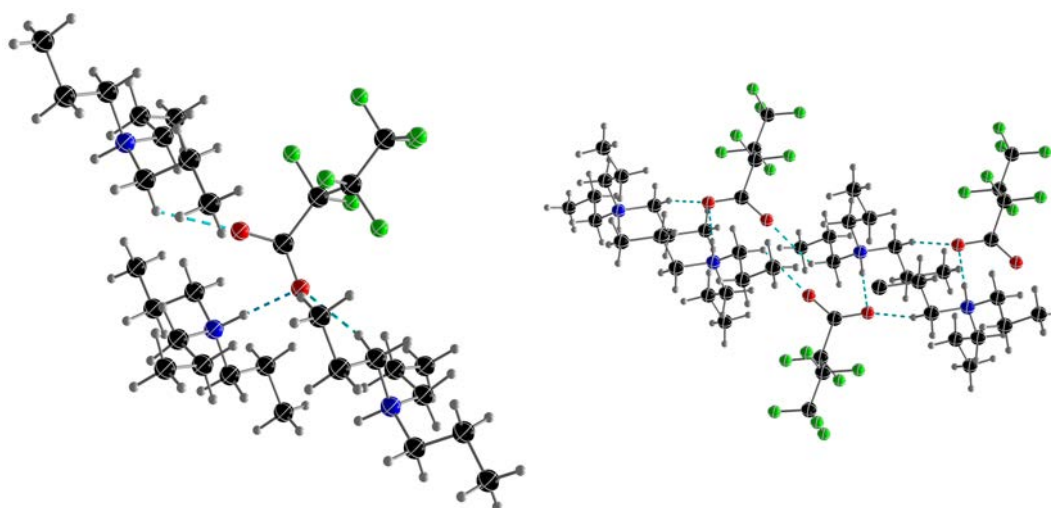


Abb. 76: Darstellung der Dimerbildung durch Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung 3.5.4. Die dargestellten thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K. Die blau hervorgehobene Bindung zeigt die vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen in dieser Verbindung.



(a) Lage der Wasserstoffbrückenbindungen in (b) Darstellung der Kationen-Anionen-Stränge in der Verbindung 3.5.2.

Abb. 77: Die dargestellten thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K. Die blau hervorgehobene Bindung zeigt die vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen in dieser Verbindung.

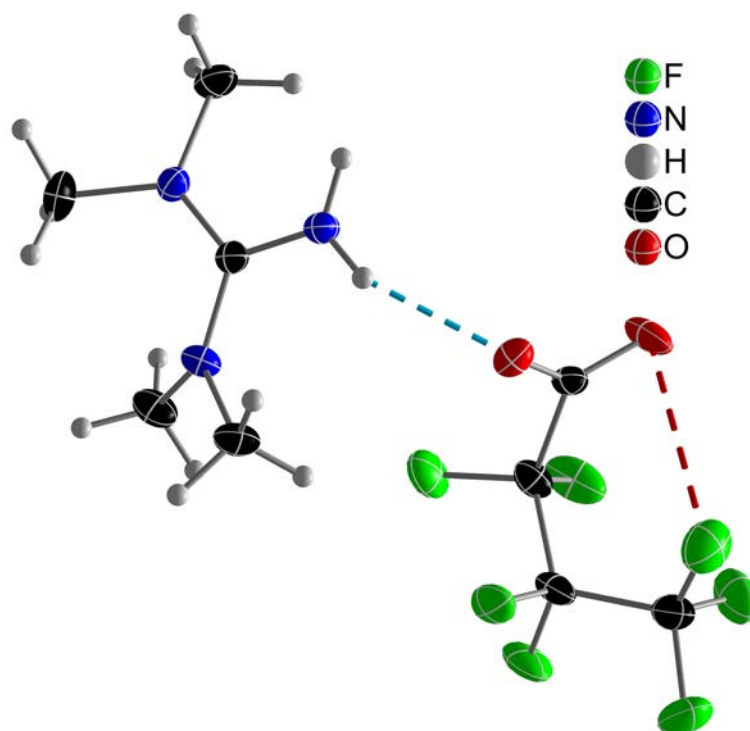


Abb. 78: Darstellung der Intramolekularen Wechselwirkungen in Verbindung 3.5.1. Die dargestellten thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K. Die rot hervorgehobene Wechselwirkung zeigt eine mögliche Wechselwirkung innerhalb den HFB-Anions.

Tab. 6: Vergleich der Acidität der N-Protonen in den IL's

Verbindung	Kapitel	N-H-Shift in ppm
TMG(H)TFA	3.3.1	7.50
NPr <sub>3</sub> (H)TFA	3.3.6	11.55
NBu <sub>3</sub> (H)TFA		11.50
Py(H)TFA	3.3.8	14.60
MIm(H)TFA	3.3.9	14.41
TMG(H)PFP	3.4.1	7.55
NPr <sub>3</sub> (H)PFP	3.4.2	9.24
Py(H)PFP	3.4.4	6.27
MIm(H)PFP	3.4.6	9.02
TMG(H)HFB	3.5.1	7.74
NPr <sub>3</sub> (H)HFB	3.5.2	9.28
Py(H)HFB	3.5.4	10.60
MIm(H)HFB	3.5.6	14.55

Im Zusammenhang mit den Wasserstoffbrückenbindungen sind auch die Tieffeldshifts der aciden Protonen im <sup>1</sup>H-NMR dieser Verbindungen zu betrachten. Die Acidität der Protonen am Stickstoff steigt mit steigender Schmelztemperatur der Verbindungen. Bei nahe liegenden Schmelztemperaturen ist ebenfalls eine ähnliche Acidität zu erkennen.

Tab. 7: Vergleich der Schmelztemperaturen der Nb<sub>6</sub>-Clusterverbindungen

Verbindung	Kapitel	Schmelztemperatur in °C
(TMG) <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> <sup>i</sup> (TFA) <sub>6</sub> <sup>a</sup>	3.3.2	145
(TMGTFAA) <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> <sup>i</sup> (TFA) <sub>6</sub> <sup>a</sup>	3.3.3	154
(TMG) <sub>2</sub> (TMGTFAA) <sub>2</sub> Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> <sup>i</sup> (TFA) <sub>6</sub> <sup>a</sup>	3.3.5	–
(HNPr <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> <sup>i</sup> (TFA) <sub>6</sub> <sup>a</sup>	3.3.7	167
(HMIm) <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> <sup>i</sup> (TFA) <sub>6</sub> <sup>a</sup>	3.3.10	> 200
Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> <sup>i</sup> (TFA) <sub>2</sub> <sup>a</sup> (MeCN) <sub>4</sub>	3.3.12	> 200
(HNPr <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> <sup>i</sup> (PFP) <sub>6</sub> <sup>a</sup>	3.4.3	189
(Py) <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> <sup>i</sup> (PFP) <sub>6</sub> <sup>a</sup>	3.4.5	195
(HMIm) <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> <sup>i</sup> (PFP) <sub>6</sub> <sup>a</sup>	3.4.7	> 200
Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> <sup>i</sup> (PFP) <sub>2</sub> <sup>a</sup> (MeCN) <sub>4</sub>	3.4.9	> 200
(HNPr <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> <sup>i</sup> (HFB) <sub>6</sub> <sup>a</sup>	3.5.3	> 200
(Py) <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> <sup>i</sup> (HFB) <sub>6</sub> <sup>a</sup>	3.5.5	> 200
Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> <sup>i</sup> (HFB) <sub>2</sub> <sup>a</sup> (MeCN) <sub>4</sub>	3.5.8	> 200

### 3.5.10. Zusammenfassung und Diskussion der Wechselwirkungen und Schmelzpunkte der Nb<sub>6</sub>-Clusterverbindungen

Alle im vorherigen Kapitel genannten ILs wurden unter Verwendung verschiedener Reaktionsprotokolle mit dem wasserhaltigen Nb<sub>6</sub>-Cluster-Precursor umgesetzt zur Synthese neuer Nb<sub>6</sub>-Cluster-Verbindungen. Je nach IL wurden entweder neue Verbindungen mit anionischer Cluster-Einheit mit perfluorierten Carboxylat-Liganden auf allen 6 exo-Positionen oder neutrale Cluster-Einheiten, die auf den 6 exo-Positionen auch andere Neutramoleküle gebunden haben, erhalten. Ziel dieser Synthesen war es Nb<sub>6</sub>-Cluster-Verbindungen mit schwachen intermolekularen Wechselwirkungen und damit niedrigem Schmelzpunkt zu erhalten. Derartige Substanzen können „Cluster-Ionische-Flüssigkeiten“ betrachtet werden.

Die Tabelle 7 führt die gemessenen Schmelzpunkte auf. Tatsächlich schmelzen 5 der untersuchten Verbindungen unterhalb von 200 °C jedoch über 100 °C. Dabei ist die Zuordnung zu klassischen Ionischen Flüssigkeiten nicht möglich. Es muss aber festgehalten werden, dass es sich hierbei um die Nb<sub>6</sub>-Cluster-Verbindungen mit den niedrigsten bisher bekannten Schmelzpunkten handelt.

## 4. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Cluster-Verbindungen des Metalls Niob mit hexanuclearen Metalleinheiten untersucht. Diese sind in drei Bereiche unterteilt, denen allen die Synthese, die Bestimmung der Einkristall-Röntgenstruktur und die physikalisch-chemische Charakterisierung neuer Cluster-Verbindungen gemeinsam ist.

Im ersten Teil gelang es vier neue neutrale Cluster-Verbindungen der allgemeinen Formel  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i\text{Cl}_2^a(\text{L})_4^a]$  mit  $\text{L} = \text{Dicyclohexylurea (DCU)}$ ,  $\text{Pyridin (Py)}$ ,  $1\text{-Methyl-Imidazol (MIm)}$ ,  $\text{Isobutylamin (IBA)}$  herzustellen, deren Kristallstrukturen aufzuklären und sie physikalisch, chemisch zu charakterisieren. Weiterhin wurde von der bereits bekannten Verbindung  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i\text{Cl}_2^a(\text{DMSO})_4^a]$  die Struktur bestimmt. In allen Strukturen liegen dicht gepackte, neutrale, diskrete Cluster-Einheiten vor.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde ein neuer Reaktionstyp und ein erster Vertreter eines neuen  $\text{Nb}_6$ -Cluster-Verbindungstyps vorgestellt. Durch Umsetzung der Verbindung  $[\text{Nb}_6\text{I}_{11}]$ , in denen die Oktaederflächen Ligand-überbrückt sind (6-8'er-Typ), wurde erstmalig mit  $\text{NH}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-OH}$  eine Verbindung mit kantenüberbrückten Metallatomoktaeder (6-12'er-Typ) hergestellt, in denen intramolekulare Chelatliganden vorliegen  $[\text{Nb}_6(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_6^{i-a}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_6^i]^{3+} 3 [\text{I}]^-$ . Innerhalb der hexanuclearen Cluster-Verbindungen der Metalle der Gruppe III-B, IV-B und V-B ist dies der erste Vertreter dieser Verbindungsklasse.

Im dritten Teil wurden Cluster-Verbindungen der Formel  $[\text{A}]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i(\text{L})_6^a]$  mit  $\text{A} = \text{Tetramethylguanidinium (3.3.2, 3.3.5, 3.3.3)}$ ,  $\text{Tripropylammonium (3.3.7, 3.4.3, 3.5.3)}$ ,  $\text{Pyridinium (3.4.5, 3.5.5)}$ ,  $1\text{-Methyl-Imidazolium (3.3.10, 3.4.7)}$  und  $\text{L} = \text{Trifluoracetat}$ ,  $\text{Pentafluorpropionat}$  und  $\text{Heptafluorbutyrat}$  synthetisiert. So wurden 10 neue Cluster-Verbindungen hergestellt und strukturell sowie spektroskopisch charakterisiert. Alle enthalten perfluorierte Carboxylate als Liganden. Es wurde das Ziel verfolgt, Cluster-Verbindungen mit schwachen intermolekularen Wechselwirkungen und damit niedrigen Schmelzpunkten, s. g. „Cluster-Ionischen-Flüssigkeiten“ herzustellen. Tatsächlich liegen die Schmelzpunkte einiger Exemplare für  $\text{Nb}_6$ -Cluster-Verbindungen sehr niedrig, jedoch alle oberhalb von  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Als Ausgangsverbindung für diese Synthesen dienten neben  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Ionische Flüssigkeiten bestehend aus den perfluorierten Carboxylat-Anionen und den jeweiligen protonierten N-basierten Kationen. Von dieser Verbindungsklasse wurden 14 neue Vertreter hergestellt, charakterisiert und deren Kristallstruktur aufgeklärt. Es wurde bei den Ionischen Flüssigkeiten aufgezeigt, dass der Schmelzpunkt abhängt von der Stärke der vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen ist. Bei der Synthese der Cluster-Verbindung  $(\text{TMG})_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i(\text{TFA})_6^a]$  zeigt sich, dass es zu einer Reaktion der Tetramethylguanidinium-Kationen mit dem Trifluoracetat-Anion kommt, bei der sich kationisches Tetramethylguanidiniumtrifluoracetamid bildet. Mit diesem Kation ließen sich zwei weitere Cluster-Verbindungen mit dem gleichen Anion charakterisieren.

## 5. Ausblick

Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse bieten zahlreiche Möglichkeiten die eingeschlagenen Forschungsrichtungen zu vertiefen. Ein grundlegender Ansatz der in dieser Arbeit untersucht wurde, die Entwässerung von Cluster-Verbindungen bietet zahlreiche weitere Möglichkeiten dieses Verfahren auch für analoge Verbindungen einzusetzen, um neuartige Cluster-Verbindungen zu synthetisieren. Sowohl Tantal-Analoga als auch einfachere Clusterverbindungen mit Wasserliganden bieten einen großen Anwendungsbereich für diese Chemie.

Die Forschung mit bivalenten Liganden könnte ebenfalls intensiviert werden, da dieser Bereich ein bisweilen wenig angetastetes Forschungsgebiet in der Gruppe der V-B-Cluster-Verbindungen darstellt. Diese Chemie, ausgehend von  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$ , erfordert erhöhte Aufmerksamkeit, da stöchiometrisch sauber einsetzbares Edukt diesen Forschungsbereich binnen kurzer Zeit stark voranbringen kann. Die Möglichkeit innere Liganden gezielt auszutauschen erlaubt es völlig neue Cluster-Verbindungen mit neuartigen Cluster-Eigenschaften zu generieren. Ein Ziel sollte die Löslichkeit und Stabilität der Cluster-Verbindungen in Wasser darstellen. Gut lösliche Edukte können zu völlig neuen Einsatzbereichen der Cluster-Verbindungen führen.

Die meist als Lösungsmittel und Reaktant eingesetzten Ionischen Flüssigkeiten bieten dabei einen riesigen Fundus an neuen Kombinationen. Dabei kann sowohl die Wahl anderer Basen beispielsweise mit Phosphor anstelle von Stickstoff als auch die Wahl des Anions viele neuartige Cluster-Verbindungen zugänglich machen.

Die Suche nach Cluster-Ionischen Flüssigkeiten und deren Weiterentwicklung bietet ebenso viel Potenzial wie der Versuch, ein „Teflonartiges“ Clustermolekül darzustellen. Die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften von derartigen Verbindungen bietet ein weites hoch interessantes Forschungsfeld.

## A. Anhang

### A.1. Theoretische Grundlagen der analytischen Methoden

#### A.1.1. Einkristalldiffraktometrie

Einkristalle wurden mithilfe eines Mikroskops der Firma Zeiss (Stemi-2000), aus dem Bulkmaterial, durch Zuhilfenahme einer Akkupunktturnadel, separiert und zum Aufsetzen in hochviskoses Fett (Apiezon) gegeben. Die Präparation der Einkristalle unterscheidet sich je nach Hygroskopie und Oxidationsempfindlichkeit sowie durch den Schmelzpunkt.

Die Untersuchung der Probe kann ebenfalls in der Glove-Box der Firma MBraun durchgeführt werden, da diese ebenfalls mit einem Mikroskop ausgestattet ist. Nach dem Positionieren des Kristalls auf dem Probenhalter mithilfe des Mikroskops kann dieser auf den Goniometerkopf gesetzt werden. Zur Verfügung standen drei Einkristalldiffraktometer, der Firma Bruker, das Bruker Nonius Apex X8, das Bruker Apex KappaII sowie ein Bruker Apex D8 Quest.

Das X8 ist mit einem Apex-Smart CCD Detektor und graphitmonochromatisierter Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) ausgestattet. Des Weiteren verfügt das X8 über ein Oxford-Cryosystem, zur Kristallkühlung (wenn nicht gesondert angegeben ist  $T = -100 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Das KappaII ist mit dem entsprechenden KappaII-CCD-Detektor ausgestattet, wobei die Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) durch eine Fein-Fokus-Anode erzeugt wird. Auch bei diesem Gerät kommt die gleiche Kristallkühlung zum Einsatz. Die Messung auf dem Nonius Apex X8 Gerät erfolgt mit einer Spannung von 50 kV bei einer Stromstärke von 30 mA, beim Apex D8 Quest hingegen wird bei einer Spannung 50 kV von und einer Stromstärke von 1 mA betrieben. Die genutzte Software ist Apex2. Das neueste Gerät, das D8 Quest, ist mit einer Mikro-Fokus-Anode ausgestattet, wodurch bereits mit 50 kV und 1 mA die Mo-K $\alpha$ -Strahlung erzeugt werden kann. Die Reflexerfassung erfolgt mit einem Metall-Oxid-basierten Photon-Flächendetektor, wobei die Messung mit dem Programm Apex3 durchgeführt wird. Die Kristallkühlung in diesem Fall auf  $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ , erfolgt ebenfalls mit einem Oxford-Cryosystem.

Die Zellbestimmung nach dem Aufsetzen des Kristalls erfolgt mit 36 Beugungsbildern aus drei Raumrichtungen des reziproken Raumes. Die Ausnahme bildet das D8 Quest, da in diesem Fall 24 Beugungsbilder aus zwei Raumrichtungen genügen. Anhand der erhaltenen Beugungsmuster kann die Orientierungsmatrix bestimmt werden sowie das zugehörige Bravais-Gitter. Nach der Bestimmung der Messstrategie und der Aufnahme eines vollständigen Satzes an Beugungsbildern erfolgt eine Absorptions-, Lorentz- sowie eine Polarisationskorrektur der Daten mit dem Programm SADABS. Die Bestimmung der Raumgruppe wurde unter Zuhilfenahme des Programms XPrep durchgeführt.

Die Strukturlösung erfolgt anschließend über direkte Methoden mittels SHELXS, während die Verfeinerung mit full-matrix least-square Methoden durch SHELXL durch-

geführt wird.<sup>[159]</sup> Als graphische Oberfläche kamen sowohl das Programmpaket WinGX<sup>[160]</sup> als auch SHELXL<sup>[161]</sup> zum Einsatz. Alle nicht-Wasserstoffatome werden, solange das nicht explizit angegeben ist, anisotrop verfeinert. Fehlernungen werden über Split-Site-Modelle verfeinert, wobei die Gesamtbesetzung immer auf 100 % festgehalten war.

Die Darstellung der Ergebnisse der Strukturverfeinerung erfolgt mittels der Verwendung des Programms Diamond 3.2<sup>[162]</sup>, wobei die Darstellung der Ellipsoide generell mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit erfolgt. Die kristallografisch relevanten Daten sind in dem Abschnitt A.3 zu finden. Die Angabe der Residualwerte basiert auf den folgenden mathematischen Zusammenhängen.

$$R1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum w|F_0|^2 - |F_c|^2|}{\sum w|F_0|^2}}$$

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_0^2) + (AP)^2}$$

$$P = \frac{F_o^2 + 2F_c^2}{3}$$

### A.1.2. Pulverröntgendiffraktometrie

Die aus den Reaktionen erhaltenen Produkte wurden hinsichtlich ihrer vollständigen Identifizierung sowie ihrer Phasenreinheit mittels Pulverröntgendiffraktometrie untersucht. Die Messungen wurden hierfür auf einem Stoe Stadi-P in horizontaler Transmissions/Debye-Scherrer Geometrie durchgeführt.

Die Germanium monochromatisierte Cu-K $\alpha$ -Strahlung, mit  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , wird dafür über einen positionssensitiven Detektor im  $2\theta$ -Bereich von  $5^\circ$  bis maximal  $100^\circ$  aufgenommen. Die erforderliche Spannung von 40 kV bei 40 mA wurde dabei von einem Hochspannungsgenerator der Firma Seifert erzeugt. Die Bedienung des Gerätes erfolgte über die Software WinXPow der Firma Stoe. Die Kalibrierung der  $2\theta$ -, sowie des  $\omega$ -Kreises wurde mithilfe des Siliziumstandardreflexes bei (111) von kristallinem Silizium ( $2\theta = 28.44^\circ$ ) durchgeführt. Die Vermessung der Proben erfolgte ausschließlich unter Verwendung von Flachpräparaten. Die gemörserte Probe wird dafür zwischen zwei Polyacetatfolien mit wenig silikonbasiertem Fett fixiert und im Flachpräparatehalter



eingespannt.

Während der Messung dreht sich die Probe, um ihren Mittelpunkt um Inhomogenitäten auszugleichen. Aufgrund der Goniometerkopfgeometrie muss der  $\omega$ -Kreis um  $1/2\ 2\theta$  während der Messung mitgedreht werden. Für oxidationsempfindliche Proben kann eine Kapillare verwendet werden. Die aus den Messungen erhaltenen Pulverdaten können anschließend mit bereits bekannten Phasen und Nebenprodukten der Reaktion verglichen werden. Die dafür notwendigen Daten können aus der ICDC-Datenbank mittels dem Programm FindIt extrahiert werden, ebenfalls kann die CCDC-Datenbank mittels Conquest durchsucht werden. Falls Einkristalldaten vorhanden waren, konnten diese mit den Pulverdaten verglichen werden. Das Programm BRASS<sup>[163]</sup> bietet unter anderem die Möglichkeit, die theoretischen und praktisch erhaltenen Daten miteinander zu vergleichen.

Für Rietveld-Verfeinerungen werden die gerätespezifischen Daten anhand einer  $\text{LaB}_6$ -

Referenz ermittelt und für die jeweilige Verfeinerung herangezogen. Für die Anpassung wurde zunächst manuell der Untergrund festgelegt. Darauf wird die theoretische Phase aus den Einkristalldaten mittels cif-Datei eingelesen. In den folgenden Schritten werden nach und nach die Parameter Untergrund, Skalierungsfaktor, Temperaturfaktor, Zellkonstanten sowie der Nullpunkt verfeinert. Die Lorentz- und Gaussanteile der werden anschließend zur Profilanpassung hinzugezogen.

### A.1.3. NMR-Spektroskopie

Für die Untersuchung NMR-aktiver Kerne standen ein Bruker AVANCE 250, 300 sowie 500 zur Verfügung. Es wurden im Verlauf der Arbeit  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$   $^{19}\text{F}$ -Spektren aufgenommen. Bei stabilen Proben wurden die deuterierten Lösungsmittel  $\text{CD}_3\text{CN}$  ( $^1\text{H}$ : 1.93 ppm ( $\text{CD}_2\text{HCN}$ ),  $^{13}\text{C}$ : 1.3 ppm, 118.3 ppm),  $\text{DMSO}-\text{D}_6$  ( $^1\text{H}$ : 2.5 ppm ( $\text{DMSO}-\text{D}_6$ ),  $^{13}\text{C}$ : 39.5 ppm),  $\text{CDCl}_3$  ( $^1\text{H}$ : 7.26 ppm ( $\text{CHCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$ : 77.0 ppm) zur Probe hinzugegeben. Getrockneter deuterierter Lösungsmittel wurden ausschließlich bei stark hygroskopischen Substanzen eingesetzt. Die Abfüllung wurde dann unter Schlenkbedingungen durchgeführt. Eine weitere Möglichkeit stellt die Nutzung einer  $\text{DMSO}-\text{D}_6$  gefüllten Kapillare dar, welche nur in Ausnahmefällen genutzt wurde.<sup>[164]</sup>

### A.1.4. IR(ATR)-Spektroskopie

Die IR(ATR)-Spektren wurden auf einem Nicolet 380 FT-IR-Spektrometer aufgenommen, das mit einer Orbit ATR-Einheit ausgestattet ist.

### A.1.5. Dynamische Differenzkalorimetrie

Für die Schmelzpunktbestimmung und zur Ermittlung von thermischen Effekten wurde ein DSC-Gerät 823e der Firma Mettler-Toledo mit einer Heizrate von 10 K pro Minute

verwendet. Die Auswertung wurde mit der Stare-Software durchgeführt.

#### **A.1.6. Elementaranalyse**

Die Elementaranalyse wurde unter Verwendung eines Flash EA 1112 Analysators der Firma Thermo Quest sowie eines C/H/N/S-Mikroanalysators TruSpec-932 der Firma Leco angefertigt.

## A.2. Experimentelle Details - Synthesen

### A.2.1. Arbeitstechniken

Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden sowohl unter Schutzgasbedingungen (Schlenk-Technik, Trocken-Box mit Argon) als auch unter Standard-Laborbedingungen durchgeführt. Die Reaktionsart sowie Empfindlichkeit gegenüber Wasser und Sauerstoff ist ausschlaggebend für die Wahl der Umgebungsvariablen.

Hygroskopie und/oder Oxidationsempfindlichkeit führen dazu, getrocknete Lösungsmittel sowie ausgeheizte und mit Argon gefüllte Glasgefäße zu verwenden. Die Trocknungsverfahren der Lösungsmittel sind gesondert in den Tabellen 8 und 9 aufgeführt. Die Glasgeräte wurden vor der Nutzung in einer Trocken-Box mehrere Stunden bei 120 °C in einem Trockenschrank getrocknet, um anhaftende Lösungsmittel wie Wasser oder Ethanol zu entfernen.

Das Einbringen der Glasgeräte in die Trocken-Box kann mittels einer Schleuse durchgeführt werden, dabei wird mindestens dreimal für circa 30 Minuten evakuiert und anschließend mit Schutzgas belüftet. Die Edukte wurden mittels Präzisionswaage (0.1 mg Ungenauigkeit) abgewogen und die Schlenkgefäße anschließend unter Argon verschlossen und an einer Schlenkline im Argongegenstrom mit den Lösungsmitteln zusammengebracht.

Die für viele Reaktionen eingesetzten Glasampullen (Borosilikat 3.3) wurden mithilfe eines Erdgas-Sauerstoff-Brenners hergestellt. Dafür wurde ein Glasrohr einseitig verschmolzen und mit einem Schliff-Kern versehen. Das Einschleusen wurde wie beschrieben durchgeführt, um dann in der Trocken-Box die Edukte einzufüllen.

Zur Handhabung unter Schutzgas wurde ein spezieller Schlenkaufsatz verwendet, wie er in Abbildung 79 zu sehen ist. Die Ampulle kann somit sowohl mit Schutzgasgegenstrom außerhalb der Trocken-Box verwendet werden, als auch sicher verschlossen werden. Zum Verschließen wurde die Ampulle nach dem Befüllen mit den Reaktanden, langsam evakuiert und entgast, anschließend wurde die Probe vollständig mit flüssigem Stickstoff eingefroren, auf  $\sim 1 \cdot 10^{-3}$  mbar evakuiert und mithilfe des Erdgas-Sauerstoff-Brenners unterhalb des Schliffes abgeschmolzen.

Die so präparierten Glasampullen wurden je nach Reaktivität bei 60°C bis 110°C getempert und anschließend entweder an Laborluft oder unter Schutzgas in der Lösungsmittel Trocken-Box geöffnet und der Inhalt untersucht.

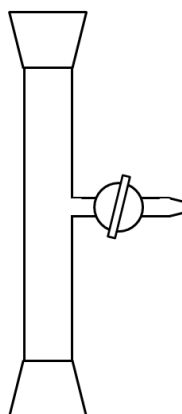


Abb. 79: Schematische Darstellung eines Schlenkaufsatzes zum Einfüllen von Lösungsmitteln in Glasampullen.

### A.2.2. Verwendete Chemikalien

Die in dieser Arbeit für die experimentellen Versuche verwendeten Lösungsmittel, deren Reinheit und Trocknungsverfahren sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Der Einsatz dieser Lösungsmittel wurde stets in gut belüfteten Räumen oder unter einem dafür vorgesehenen Abzug vorgenommen.

Die in den Experimenten verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Die benötigten Grundsubstanzen wurden über den Chemikaliengroßhandel und das institutseigene Chemikalienlager erhalten. Die getrockneten Substanzen wurden zum Schutz vor Hydrolyse und Oxidation, nach der Synthese in einer Glovebox gelagert.

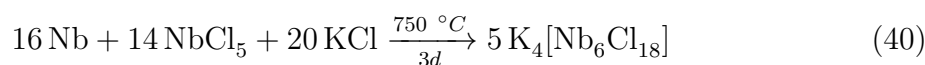
Tab. 8: Verwendete Lösungsmittel mit Angabe der Reinheit sowie ihrer Trocknung.

Lösungsmittel	Hersteller	Reinheit; Trocknung
Aceton	Laborbestand	chem. rein; destilliert über 3 Å Molsieb
Acetonitril	Chemsolute	> 99.9 %; über CaH <sub>2</sub> destilliert
Acetonitril-D3	Sigma-Aldrich	> 99 %; über CaH <sub>2</sub> destilliert
Chloroform-D1	Sigma-Aldrich	> 99 %; über CaH <sub>2</sub> destilliert
DMSO	Roth	Roti solv; 2 h bei 100 °C, 3 * 10 <sup>-3</sup> mbar
DMSO-D6	Sigma-Aldrich	> 98.5 %; über 3 Å Molsieb gelagert bei 0 °C
Pyridin	Laborbestand	z. A.; -
Toluol	Sigma-Aldrich	z. A.; über CaH <sub>2</sub> destilliert

Tab. 9: Verwendete Chemikalien mit Angabe der Reinheit sowie ihrer Trocknung

Chemikalie	Hersteller	Reinheit; Trocknung
Nb <sub>(s)</sub>	Chempur	≤65 mikron, 99.9 %; entgast, in Trocken-Box gelagert
NbCl <sub>5</sub>	Laborbestand	-; destilliert bei 240 °C
KCl	Apolda	z. A.; sublimiert bei 750 °C, 10 <sup>-6</sup> mbar
[BMIm]Cl	synthetisiert	-; 100 °C, 10 <sup>-6</sup> mbar, 3 h
N-Methylimidazol	Roth	99 %; z. S., destilliert
TMG	Sigma Aldrich	99 %; destilliert
N(Pr) <sub>3</sub>	Merck	98 % z. S.; destilliert
Pyridin	Roth	≥99 %, z. S.; über Molsieb 3 Å gelagert
TFA	Sigma Aldrich	>98 % ; über Molsieb 3 Å gelagert
PFP	Alfa Aeser	97 %; -
HFB	abcr	99 %; -
TFAA	abcr	99.5 %; -
PFPA	fluorochem	-; -
HFBA	fluorochem	-; -
Ethanolamin	Merck	99 %, z. S.; über Molsieb 3 Å gelagert
TMEA	Alfa Aeser	99 %; -

### A.2.3. Synthese K<sub>4</sub>[Nb<sub>6</sub>Cl<sub>18</sub>]



Die Synthese der Nb<sub>6</sub>-Clusterverbindung K<sub>4</sub>[Nb<sub>6</sub>Cl<sub>18</sub>] erfolgt nach Literaturangaben.<sup>[136]</sup>

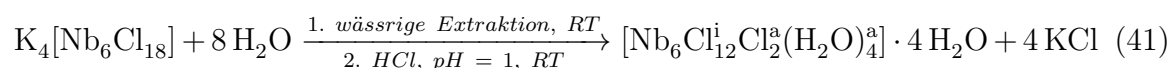
In einer Reaktion werden mehrfach sublimiertes KCl (8.5 g, 113.9 mmol), elementares Nb (9.2 g, 99 mmol, 10 %-iger Überschuss) sowie NbCl<sub>5</sub> (21.5 g, 79.6 mmol) in einer Trocken-Box eingewogen und mithilfe eines Achatmörers fein gemahlen.

Das erhaltene Gemisch wird in zwei zuvor vorbereitete Quarzampullen mit Verjüngung und Schliff (15 cm lang, 15 mm Durchmesser) gefüllt und mit einem Ansatz mit Sackhahn und Kugelschliff verschlossen. Die Quarzampulle wird nach dem Ausschleusen auf circa 1 · 10<sup>-6</sup> mbar evakuiert. Die Verjüngung kann anschließend mithilfe eines Sauerstoff-Wasserstoff-Brenners verschlossen werden.

Die Reaktion bei 750 °C über drei Tage wird in einem Rohrofen durchgeführt. Die Temperatur wird über zwei Tage langsam auf 750 °C erhöht, für einen Tag gehalten und anschließend in der Trocken-Box das schwarz scheinende Produkt (circa 35 g) isoliert.

Die darin enthaltenen 90 % Clusterprodukt sind verunreinigt durch geringe Anteile an Nioboxiden und dem zuvor eingesetzten Überschuss an elementarem Nb. Die Reinheit kann anschließend durch Pulverdiffraktometrie bestätigt sowie die Nebenprodukte identifiziert werden.

#### A.2.4. Synthese $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i\text{Cl}_2^a(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$



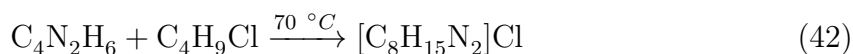
Das Produkt A.2.3 kann in einer Folgereaktion mit bi-destilliertem Wasser zu dem wasserhaltigen Nb<sub>6</sub>-Cluster weiter verarbeitet werden. Das Edukt K<sub>4</sub>[Nb<sub>6</sub>Cl<sub>18</sub>] (35 g, mit 10 %-igen Verunreinigungen) wird dabei mit bi-destilliertem Wasser in mehreren sich wiederholenden Schritten in bi-destilliertem Wasser (1 l) extrahiert, dafür wird in einem 1-l-Glasgefäß mit flachem Boden und Rührfisch das Clusteredukt mit dem Wasser 24 h stark vermischt.

Die intensiv grün gefärbte Lösung wird anschließend in einen 6-l-Rundkolben dekantiert und dieser Vorgang wird circa sechsfach wiederholt. Die abgeschlossene Extraktion kann durch die Grünfärbung der Lösung bestimmt werden.

In dem folgenden Schritt wird mit konzentrierter HCl der pH-Wert der wässrigen Lösung langsam auf circa 1 eingestellt. Beim Erreichen des pH-Wertes von 1 fällt schlagartig das Clusterprodukt  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i\text{Cl}_2^a(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$  (27 g) als feiner schwarzgrau scheinender Niederschlag aus. Das Produkt wird abfiltriert und anschließend bei circa 100 °C getrocknet.

Die Charakterisierung konnte mittels Pulverdiffraktometrie und Elementaranalyse durchgeführt werden.

#### A.2.5. Synthese der Verbindung BMImCl

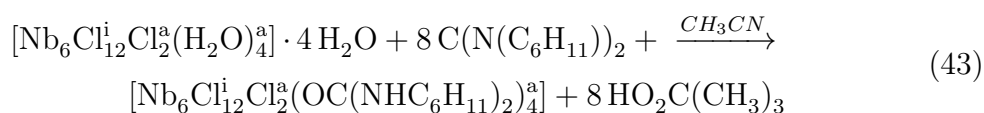


Die Synthese der Ionischen Flüssigkeit BMImCl wird ohne Lösungsmittel bei erhöhten Temperaturen durch Umsetzung von N-Methyl-Imidazol (151 g, 1.84 mol) mit 1-Chlorbutan (260 g, 2.81 mol) durchgeführt.

Die frisch destillierten Edukte werden in einem 1-l-Kolben vereint. Dann werden Rührfisch und Rückflusskühler mit CaCl<sub>2</sub>-Trockenrohr installiert. Nach 5 h rühren bei 70 °C kann das überschüssige 1-Chlorbutan abgesaugt und im Vakuum entfernt werden. Das Produkt wird bei drei Wiederholungen mit je 100 ml Ethylacetat gewaschen und wiederum bei 100 °C im Vakuum getrocknet. Das Produkt kann quantitativ im Bezug auf N-Methyl-Imidazol erhalten werden.

Der blass gelbe stark hygroskopische Feststoff kann mittels EA, NMR sowie IR charakterisiert werden.<sup>[165]</sup>

#### A.2.6. Synthese der Verbindung 3.1.1



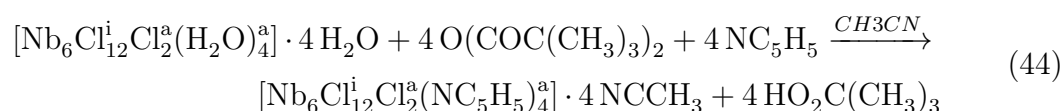
Die Synthese der Clusterverbindung Hexakis-niobium-tetradeca-chlorido-tetrakis-

(1-3-di- cyclo-hexylurea) erfolgt durch eine Ligandenaustauschreaktion direkt aus den Edukten. Die wasserhaltige Niob Cluster-Verbindung ( $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_2^{\text{a}}(\text{H}_2\text{O})_4]^{\text{a}} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (0.10 g,  $= 8.35 \cdot 10^{-5}$  mol) und das vorgetrocknete Dicyclohexylcarbodiimid (0.25 g,  $1.2 \cdot 10^{-3}$  mol) werden in einer 5 ml Glasampulle vorgelegt und an einer Schlenkline mehrfach (min. 3-Wdh.) sekuriert (evakuieren auf  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar und anschließend mit Schutzgas (Ar) belüften). Anschließend wird im Argon Gegenstrom das trockene Acetonitril (3 ml) hinzugegeben.

Um die Lösungsmittel zu entgasen und somit die Ampulle beim Erwärmen nicht zu hohen Drücken auszusetzen, wird die Ampulle langsam evakuiert. Im Anschluss dieses Prozesses wird langsam abgekühlt, bis die gesamte Probe mit flüssigem  $\text{N}_2$  auf circa  $-196$  °C heruntergekühlt ist. Die Ampulle wird bei einem Druck von circa  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar mit einem Gasbrenner abgeschmolzen und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Im Anschluss wird der Inhalt der Ampulle bei circa 60 °C eine Woche zur Reaktion gebracht.

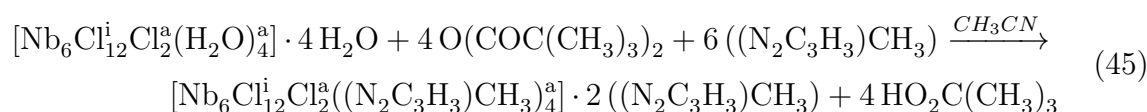
Das Produkt, ein Großteil kristallisiert an der Ampullenwand, ein weiterer Teil kann durch Einengen des stark dunkelgrünen eingefärbten Acetonitrils gewonnen werden, wird erst mit Dichlormethan gewaschen um das überschüssige DCC abzutrennen und anschließend mit Ethanol gewaschen, um das überschüssige DCU zu entfernen. Um das Produkt zu trocknen, wird dann im Schlenkvakuum und anschließend im Hochvakuum bei erhöhten Temperaturen (60 °C) getrocknet. Man erhält das dunkelgrüne kristalline Produkt  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_2^{\text{a}}(\text{OC}(\text{NHC}_6\text{H}_{11})_2)_4]^{\text{a}}$ , in guter Ausbeute (63 %, 0.102 g). Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse, NMR, IR, DSC und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.1).

#### A.2.7. Synthese der Verbindung 3.1.2



Die Synthese der Clusterverbindung Hexakis-niobium-tetradeca-chlorido-tetrakis-pyridin erfolgt analog der Verbindung A.2.6. Man erhält das dunkelgrüne kristalline Produkt  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_2^{\text{a}}(\text{NC}_5\text{H}_5)_4]^{\text{a}} \cdot 4\text{NCCH}_3$ , in guter Ausbeute (61 %, 0.078 g). Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse, NMR, IR, DSC und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.2).

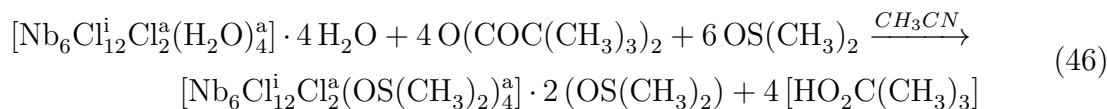
#### A.2.8. Synthese der Verbindung 3.1.3



Die Synthese der Clusterverbindung Hexakis-niobium-tetradeca-chlorido-tetrakis-1-methylimidazol erfolgt analog der Verbindung A.2.6. Man erhält das dunkelgrüne kristalli-

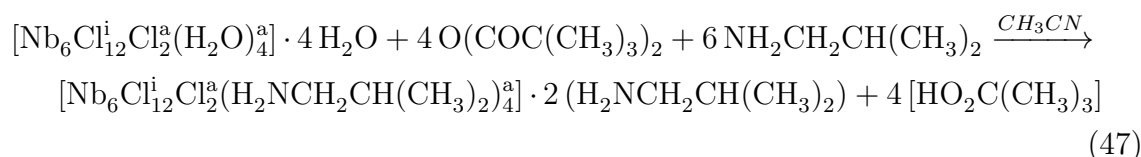
ne Produkt  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{\text{i}}\text{Cl}_2^{\text{a}}((\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{CH}_3)_4] \cdot 2((\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{CH}_3)$ , in guter Ausbeute (68 %, 0.088 g). Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse, NMR, IR, DSC und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.3).

#### A.2.9. Synthese der Verbindung 3.1.4



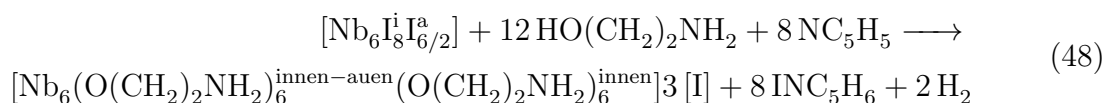
Die Synthese der Clusterverbindung Hexakis-niobium-tetradeca-chlorido-tetrakis-dimethylsulfoxid erfolgt analog der Verbindung A.2.6. Man erhält das dunkelgrüne kristalline Produkt  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{\text{i}}\text{Cl}_2^{\text{a}}(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_4] \cdot 2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)$ , in geringer Ausbeute (21 %, 0.027 g). Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse, NMR, IR und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.4).

#### A.2.10. Synthese der Verbindung 3.1.5



Die Synthese der Clusterverbindung Hexakis-niobium-tetradeca-chlorido-tetrakis-isobuthylamin erfolgt analog der Verbindung A.2.6. Man erhält das dunkelgrüne kristalline Produkt  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{\text{i}}\text{Cl}_2^{\text{a}}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_4] \cdot 2(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ , in guter Ausbeute (56 %, 0.070 g). Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.5).

#### A.2.11. Synthese der Verbindung 3.2.1



Die Synthese der Cluster-Verbindung Hexa-niobium-hexa-intra- $\mu^2$ -2-Aminoethanolato-hexa-2-Aminoethanolato-tri-Iodido erfolgt durch eine Ligandenaustauschreaktion direkt aus den Edukten. Der iodhaltige Niob Cluster ( $[\text{Nb}_6\text{I}_8\text{I}_{6/2}^{\text{a}}]$  0.050 g, =  $2.56 \cdot 10^{-5}$  mol) wird in der Trockenbox in eine 5 ml Glasampulle mit Schliff gefüllt. Anschließend wird das vorgetrocknete (Molekularsieb 3 Å) Ethanolamin (2.0 g, 0.033 mol) an einer Schlenkline nach Mehrfachem (min. 3 Wdh.) sekuriert (evakuieren auf  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar und anschließend mit Schutzgas (Ar) belüften) des Schlauches im Argon Gegenstrom hinzu gefügt. Im letzten Schritt wird ebenfalls vorgetrocknetes (Molekularsieb 4 Å) Pyridin (0.05 g,  $0.63 \cdot 10^{-3}$  mol) hinzugegeben.

Um die Lösungsmittel zu entgasen und somit die Ampulle beim Erwärmen nicht zu hohen Drücken auszusetzen, wird die Ampulle langsam evakuiert. Im Anschluss dieses Prozesses wird langsam abgekühlt, bis die gesamte Probe mit flüssigem  $\text{N}_2$  auf circa

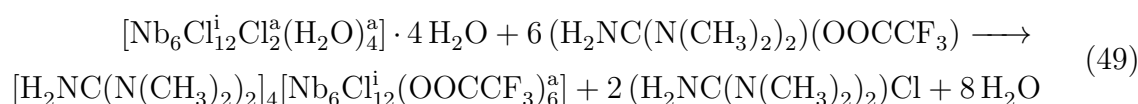


-196 °C heruntergekühlt wurde. Die Ampulle wird circa bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar mit einem Gasbrenner abgeschmolzen und langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

Im Anschluss wird die Ampulle bei circa 60 °C eine Woche zur Reaktion gebracht. Das Produkt, ein Großteil kristallisiert an der Ampullenwand, wird zur Aufreinigung mit Ethanol und anschließend mit Toluol gewaschen um das überschüssige Ethanolamin abzutrennen. Um das Produkt zu trocknen, wird dann im Schlenkvakuum getrocknet. Man erhält das rote kristalline Produkt  $[\text{Nb}_6(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)^{\text{innen-äußen}}_6(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)^{\text{innen}}_3]\text{I}$ , in moderater Ausbeute (56 %, 0.024 g).

Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse, Pulverdiffraktometrie, NMR, IR und Elementaranalyse vollständig charakterisiert (siehe A.3.6).

### A.2.12. Synthese der Verbindung 3.3.2



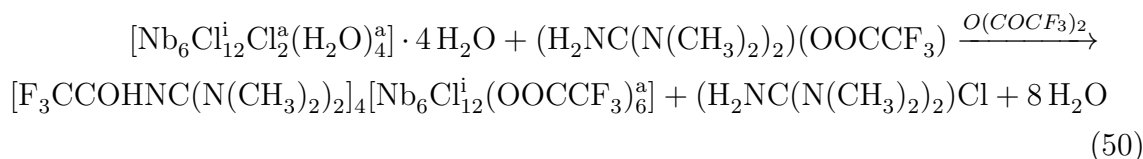
Die Synthese der Cluster-Verbindung Tetrakis-tetramethylguanidinium- $\mu^2$ -dodeca-chlorido-hexakis-trifluoracetato-hexakis-niobate(2.33) erfolgt durch eine Ligandenaustauschreaktion direkt aus den Edukten. Die wasserhaltige Niob Cluster-Verbindung  $([\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{\text{i}}\text{Cl}_2^{\text{a}}(\text{H}_2\text{O})_4^{\text{a}}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O})$  0.10 g, =  $8.35 \cdot 10^{-5}$  mol) wird in einer 5-ml-Glasampulle mit Schliff vorgelegt. Anschließend wird das vorgetrocknete (destilliert, Molekularsieb 3 Å) 1,1,3,3-Tetramethylguanidin (2.0 g, 0.017 mol) an einer Schlenkline nach Mehrfachem (min. 3 Wdh.) sekurieren (evakuieren auf  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar und anschließend mit Schutzgas (Ar) belüften) der Glasampulle, im Argon Gegenstrom hinzu gefügt. Im letzten Schritt wird ebenfalls vorgetrocknete (Molekularsieb 4 Å) Trifluoressigsäure (1.98 g, 0.017 mol) hinzugegeben.

Um die Lösungsmittel zu entgasen und somit die Ampulle beim Erwärmen nicht zu hohen Drücken auszusetzen, wird die Ampulle langsam evakuiert. Im Anschluss dieses Prozesses wird langsam abgekühlt, bis die gesamte Probe mit flüssigem  $\text{N}_2$  auf circa -196 °C heruntergekühlt ist. Die Ampulle wird circa bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar mit einem Gasbrenner abgeschmolzen und langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

Im Anschluss wird der Inhalt der Ampulle bei circa 60 °C eine Woche zur Reaktion gebracht. Das Produkt, ein Großteil kristallisiert an der Ampullenwand, wird zur Aufreinigung mit Ethanol gewaschen um die überschüssige IL abzutrennen. Um das Produkt zu trocknen, wird dann im Schlenkvakuum getrocknet. Man erhält das dunkel grüne kristalline Produkt  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{\text{i}}(\text{OOCF}_3)_6^{\text{a}}]$ , in moderaten Ausbeuten (65 %, 0.115 g).

Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse, Pulverdiffraktometrie, NMR, IR und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.7).

### A.2.13. Synthese der Verbindung 3.3.3



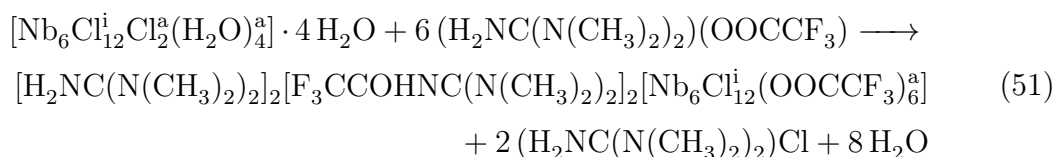
Die Synthese der Cluster-Verbindung Tetramethyl-trifluoracetamide-guanidinium- $\mu^2$ -dodeca-chlorido-hexakis-trifluoracetato-hexakis-niobate(2.33) erfolgt durch eine Ligandenaustauschreaktion direkt aus den Edukten. Die wasserhaltige Niob Cluster-Verbindung ( $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{\text{i}}\text{Cl}_2^{\text{a}}(\text{H}_2\text{O})_4^{\text{a}}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  0.10 g, =  $8.35 \cdot 10^{-5}$  mol) wird in einer 5-ml-Glasampulle mit Schliff vorgelegt. Anschließend wird das vorgetrocknete (destilliert, Molekularsieb 3 Å) 1,1,3,3-Tetramethylguanidin (2.0 g, 0.017 mol) an einer Schlenkline nach Mehrfachem (min. 3 Wdh.) sekurieren (evakuieren auf  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar und anschließend mit Schutzgas (Ar) belüften) der Glasampulle, im Argon Gegenstrom hinzu gefügt. Im letzten Schritt wird ebenfalls vorgetrocknete (Molekularsieb 4 Å) Trifluoressigsäure (1.98 g, 0.017 mol) hinzugegeben. Zusätzlich wird in diesem Fall noch Trifluoressigsäureanhydrat (0.1g,  $4.76 \cdot 10^{-4}$  mol) hinzugegeben.

Um die Lösungsmittel zu entgasen und somit die Ampulle beim Erwärmen nicht zu hohen Drücken auszusetzen, wird die Ampulle langsam evakuiert. Im Anschluss dieses Prozesses wird langsam abgekühlt, bis die gesamte Probe mit flüssigem  $\text{N}_2$  auf circa  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  heruntergekühlt ist. Die Ampulle wird circa bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar mit einem Gasbrenner abgeschmolzen und langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

Im Anschluss wird der Inhalt der Ampulle bei circa  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  eine Woche zur Reaktion gebracht. Das Produkt, ein Großteil kristallisiert an der Ampullenwand, wird zur Aufreinigung mit Ethanol gewaschen um die überschüssige IL abzutrennen. Um das Produkt zu trocknen, wird dann im Schlenkvakuum getrocknet. Man erhält das dunkel grüne kristalline Produkt  $[\text{F}_3\text{CCOHN}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{\text{i}}(\text{OOCF}_3)_6^{\text{a}}]$ , in moderaten Ausbeuten (52 %, 0.111 g).

Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse, Pulverdiffraktometrie, NMR, IR und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.8).

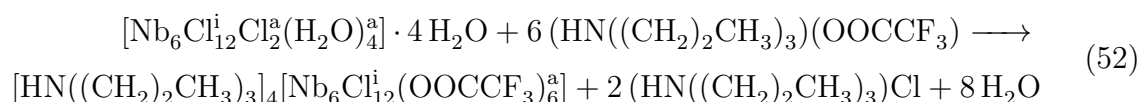
### A.2.14. Synthese der Verbindung 3.3.5



Die Synthese der Cluster-Verbindung Bis-(tetramethyl-guanidinium)-bis-(tetramethyl-trifluoracetamide-guanidinium)- $\mu^2$ -dodeca-chlorido-hexakis-trifluoracetato-hexakis-niobate (2.33) erfolgt durch eine Ligandenaustauschreaktion direkt aus den Edukten. Die wasserhaltige Niob Cluster-Verbindung ( $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{\text{i}}\text{Cl}_2^{\text{a}}(\text{H}_2\text{O})_4^{\text{a}}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  0.10 g, =  $8.35 \cdot 10^{-5}$  mol) wird in einer 5-ml-Glasampulle mit Schliff vorgelegt. Anschließend wird

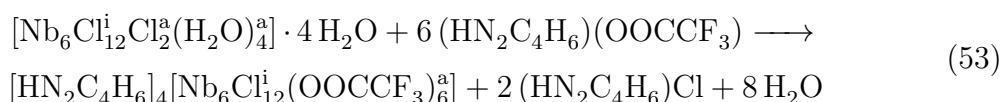
das vorgetrocknete (destilliert, Molekularsieb 3 Å) 1,1,3,3-Tetramethylguanidin (2.0 g, 0.017 mol) an einer Schlenkline nach Mehrfachem (min. 3 Wdh.) sekurieren (evakuieren auf  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar und anschließend mit Schutzgas (Ar) belüften) der Glasampulle, im Argon Gegenstrom hinzu gefügt. Im letzten Schritt wird ebenfalls vorgetrocknete (Molekularsieb 4 Å) Trifluoressigsäure (1.98 g, 0.017 mol) hinzugegeben. Zusätzlich wird in diesem Fall noch Trifluoressigsäureanhydrat (0.1g,  $4.76 \cdot 10^{-4}$  mol) hinzugegeben. Um die Lösungsmittel zu entgasen und somit die Ampulle beim Erwärmen nicht zu hohen Drücken auszusetzen, wird die Ampulle langsam evakuiert. Im Anschluss dieses Prozesses wird langsam abgekühlt, bis die gesamte Probe mit flüssigem N<sub>2</sub> auf circa -196 °C heruntergekühlt ist. Die Ampulle wird circa bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar mit einem Gasbrenner abgeschmolzen und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Im Anschluss wird der Inhalt der Ampulle bei circa 60 °C einen Tag zur Reaktion gebracht. Das Produkt, ein Großteil kristallisiert an der Ampullenwand, wird zur Aufreinigung mit Ethanol gewaschen um die überschüssige IL abzutrennen. Um das Produkt zu trocknen, wird dann im Schlenkvakuum getrocknet. Man erhält das dunkel grüne kristalline Produkt  $[\text{H}_2\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]_2[\text{F}_3\text{CCOHN}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OOCF}_3)_6]^a$ , in schlechten Ausbeuten (5 %, 0.008 g). Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse, Pulverdiffraktometrie, NMR, IR und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.9).

#### A.2.15. Synthese der Verbindung 3.3.7



Die Synthese der Cluster-Verbindung Tetrakis-tripropylammonium- $\mu^2$ -dodeca-chlorido-hexakis-trifluoracetato-hexakis-niobate(2.33) erfolgt analog der Verbindung 49. Man erhält das dunkel grüne kristalline Produkt  $[\text{HN}((\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_3]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OOCF}_3)_6]^a$ , in moderaten Ausbeuten (55 %, 0.083 g). Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse, Pulverdiffraktometrie, NMR, IR und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.10).

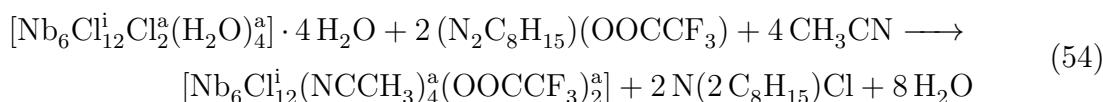
#### A.2.16. Synthese der Verbindung 3.3.10



Die Synthese der Cluster-Verbindung Tetrakis-1-methylimidazolium- $\mu^2$ -dodeca-chlorido-hexakis-trifluoracetato-hexakis-niobate(2.33) erfolgt analog der Verbindung 49. Man erhält das dunkel grüne kristalline Produkt  $[\text{HN}_2\text{C}_4\text{H}_6]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OOCF}_3)_6]^a$ , in moderaten Ausbeuten (68 %, 0.113 g). Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse, Pulverdiffraktometrie, NMR, IR

und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.11).

### A.2.17. Synthese der Verbindung 3.3.12



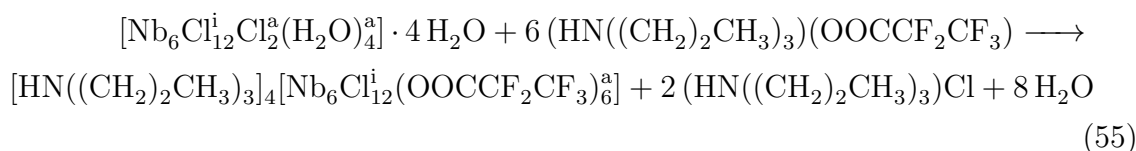
Die Synthese der Cluster-Verbindung  $\mu^2$ -dodeca-chlorido-bis-trifluoracetato-tetrakis-acetonitril-hexakis-niobate(2.33) erfolgt durch eine Ligandenaustauschreaktion direkt aus den Edukten. Die wasserhaltige Niob Cluster-Verbindung  $([\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{\text{i}}\text{Cl}_2^{\text{a}}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \text{ 0.10 g, } = 8.35 \cdot 10^{-5} \text{ mol})$  wird in einer 5-ml-Glasampulle mit Schliff vorgelegt. Anschließend wird die getrocknete ( $1 \cdot 10^{-6}$  mbar, 100 °C, 4h) Ionische Flüssigkeit  $[\text{N}_2\text{C}_8\text{H}_{15}]^+[\text{OOC}\text{CF}_3]^-$  (4.3 g, 0.017 mol) an einer Schlenkline nach Mehrfachem (min. 3 Wdh.) sekurieren (evakuieren auf  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar und anschließend mit Schutzgas (Ar) belüften) der Glasampulle, im Argon Gegenstrom hinzu gefügt.

Um die Lösungsmittel zu entgasen und somit die Ampulle beim Erwärmen nicht zu hohen Drücken auszusetzen, wird die Ampulle langsam evakuiert. Im Anschluss dieses Prozesses wird langsam abgekühlt, bis die gesamte Probe mit flüssigem  $\text{N}_2$  auf circa -196 °C heruntergekühlt ist. Die Ampulle wird circa bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar mit einem Gasbrenner abgeschmolzen und langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

Im Anschluss wird der Inhalt der Ampulle bei circa 60 °C eine Woche zur Reaktion gebracht. Das Produkt, ein Großteil kristallisiert an der Ampullenwand, wird zur Aufreinigung mit Ethanol gewaschen um die überschüssige IL abzutrennen. Um das Produkt zu trocknen, wird dann im Schlenkvakuum getrocknet. Man erhält das dunkel grüne kristalline Produkt  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{\text{i}}(\text{NCCH}_3)_4^{\text{a}}(\text{OOC}\text{CF}_3)_2^{\text{a}}]$ , in guten Ausbeuten (75 %, 0.115 g).

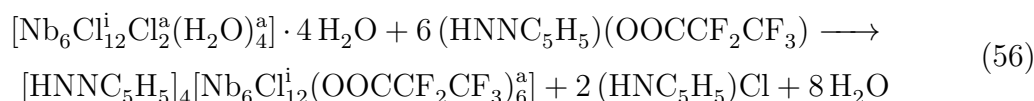
Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse, Pulverdiffraktometrie, NMR, IR und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.12).

### A.2.18. Synthese der Verbindung 3.4.3



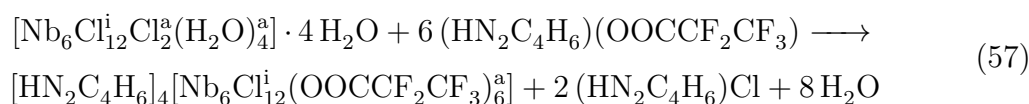
Die Synthese der Cluster-Verbindung Tetrakis-tripropylammonium- $\mu^2$ -dodeca-chlorido-hexakis-pentafluorpropionato-hexakis-niobate(2.33) erfolgt analog der Verbindung 49. Man erhält das dunkel grüne kristalline Produkt  $[\text{HN}((\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_3]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{\text{i}}(\text{OOC}\text{CF}_2\text{CF}_3)_6^{\text{a}}]$ , in geringen Ausbeuten (35 %, 0.074 g). Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse, Pulverdiffraktometrie, NMR, IR und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.13).

#### A.2.19. Synthese der Verbindung 3.4.5



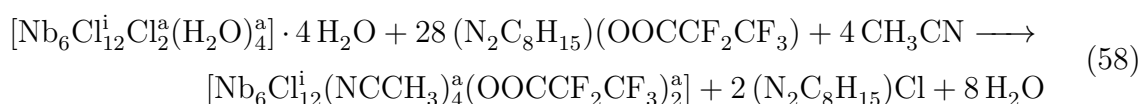
Die Synthese der Cluster-Verbindung Tetrakis-pyridinium- $\mu^2$ -dodeca-chlorido-hexakis-pentafluorpropionato-hexakis-niobate(2.33) erfolgt analog der Verbindung 49. Man erhält das dunkel grüne kristalline Produkt  $[\text{HNC}_5\text{H}_5]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i(\text{OOCF}_2\text{CF}_3)_6^a]$ , in geringen Ausbeuten (28 %, 0.053 g). Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse, Pulverdiffraktometrie, NMR, IR und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.14).

#### A.2.20. Synthese der Verbindung 3.4.7



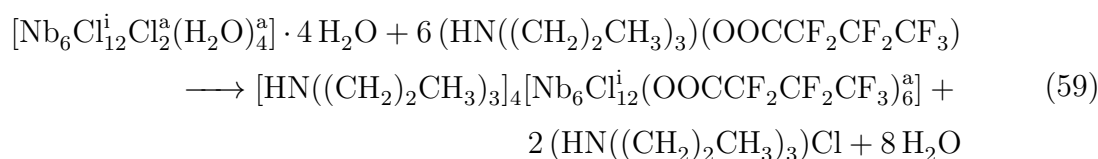
Die Synthese der Cluster-Verbindung Tetrakis-1-methylimidazolium- $\mu^2$ -dodeca-chlorido-hexakis-pentafluorpropionato-hexakis-niobate(2.33) erfolgt analog der Verbindung 49. Man erhält das dunkel grüne kristalline Produkt  $[\text{HN}_2\text{C}_4\text{H}_6]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i(\text{OOCF}_2\text{CF}_3)_6^a]$ , in moderaten Ausbeuten (61 %, 0.116 g). Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse, Pulverdiffraktometrie, NMR, IR und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.15).

#### A.2.21. Synthese der Verbindung 3.4.9



Die Synthese der Cluster-Verbindung  $\mu^2$ -dodeca-chlorido-bis-pentafluorpropionato-tetrakis-acetonitril-hexakis-niobate(2.33) erfolgt analog der Verbindung A.2.17. Man erhält das dunkel grüne kristalline Produkt  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i(\text{NCCH}_3)_4(\text{OOCF}_2\text{CF}_3)_2^a]$ , in guten Ausbeuten (62 %, 0.074 g). Das Produkt wird mittels Pulverdiffraktometrie, NMR, IR und Elementaranalyse vollständig charakterisiert (siehe A.3.16).

#### A.2.22. Synthese der Verbindung 3.5.3

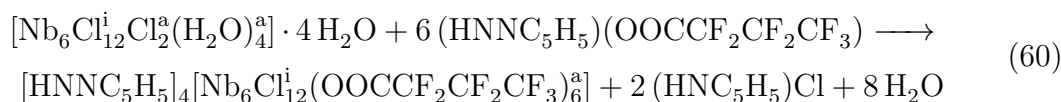


Die Synthese der Cluster-Verbindung Tetrakis-tripropylammonium- $\mu^2$ -dodeca-chlorido-hexakis-heptafluorbutyrato-hexakis-niobate(2.33) erfolgt analog der Verbindung 49. Man erhält das dunkel grüne kristalline Produkt

$[\text{HN}((\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_3]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OOC}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_6]^{\text{a}}$ , in geringen Ausbeuten (18 %, 0.047 g).

Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse, Pulverdiffraktometrie, NMR, IR und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.17).

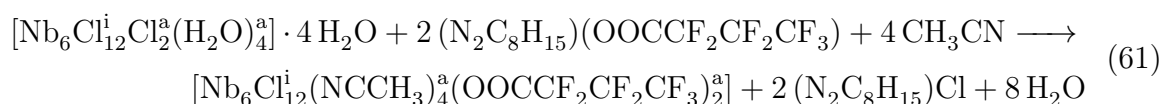
### A.2.23. Synthese der Verbindung 3.5.5



Die Synthese der Cluster-Verbindung Tetrakis-pyridinium- $\mu^2$ -dodeca-chlorido-hexakis-heptafluorbutyrato-hexakis-niobate(2.33) erfolgt analog der Verbindung 49. Man erhält das dunkel grüne kristalline Produkt  $[\text{H}\text{NC}_5\text{H}_5]_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{\text{i}}(\text{OOC}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_6]^{\text{a}}$ , in geringen Ausbeuten (23 %, 0.049 g).

Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse, Pulverdiffraktometrie, NMR, IR und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.18).

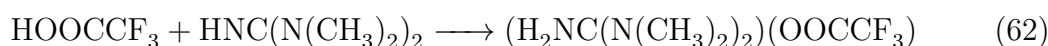
### A.2.24. Synthese der Verbindung 3.5.8



Die Synthese der Cluster-Verbindung  $\mu^2$ -dodeca-chlorido-bis-heptafluorbutyrato-tetrakis-acetonitril-hexakis-niobate(2.33) erfolgt analog der Verbindung A.2.17. Man erhält das dunkel grüne kristalline Produkt  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{\text{i}}(\text{NC}\text{CH}_3)_4(\text{OOC}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^{\text{a}}$ , in moderaten Ausbeuten (54 %, 0.071 g).

Das Produkt wird mittels Pulverdiffraktometrie, NMR, IR und Elementaranalyse charakterisiert.

### A.2.25. Synthese der Verbindung 3.3.1



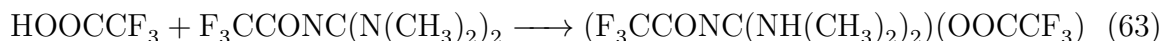
Die Synthese der IL 1,1-3,3-Tetramethylguanidinium-trifluoracetat erfolgt durch eine Neutralisationsreaktion direkt aus den vorgetrockneten Edukten in äquimolarer Zusammensetzung erhalten. Die Trifluoroessigsäure (5.00 g, 0.0438 mol) wird in einem 50-ml-Schlenkkolben mit magnetischem Rührstab vorgelegt und in einem ethanolischen Kühlbad zu beginn mit flüssigem  $\text{N}_2$  auf circa  $-10^\circ\text{C}$  herunter gekühlt. Das Tetramethylguanidin (5.05 g, 0.0438 mol) wird langsam unter Rühren im Argon Gegenstrom zu getropft, um die exotherme Reaktion kontrolliert ablaufen zu lassen.

Die Reaktion wird langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend, erst im Schlenkvakuum und anschließend im Hochvakuum bei erhöhten Tem-

peraturen (60 – 100 °C) getrocknet. Man erhält das reinweiße, stark hygroskopische Pulver im Anschluss in nahezu quantitativer Ausbeute.

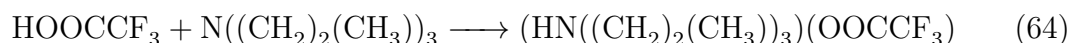
Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse, NMR, IR, DSC und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.19).

#### A.2.26. Synthese der Verbindung 3.3.4



Die Synthese der Verbindung 1,1-3,3-Tetramethylguanidinium-2-trifluoracetamid-trifluoracetat wird Lewis-Säure vermittelt durch eine Art Dehydratisierung oder Eliminierung von Wasser, aus der IL TMGTFA generiert. Die notwendige Lewis-Säure stellt der wasserhaltige Cluster-Precursor da. Die Reaktion läuft bei Raumtemperatur binnen einiger Tage ab.

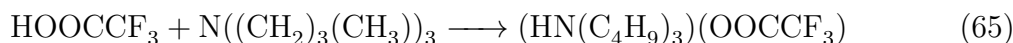
#### A.2.27. Synthese der Verbindung 3.3.6



Die IL Tripropylammonium-trifluoracetat wird durch eine Neutralisationsreaktion analog der Verbindung A.2.25 hergestellt. Man erhält das reinweiße, stark hygroskopische Pulver im Anschluss in nahezu quantitativer Ausbeute.

Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse, NMR, IR, DSC und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.21).

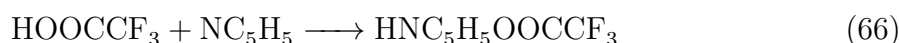
#### A.2.28. Synthese der Verbindung HNBu<sub>3</sub>TFA



Die IL Tributylammonium-trifluoracetat wird durch eine Neutralisationsreaktion analog der Verbindung A.2.25 hergestellt. Man erhält das reinweiße, stark hygroskopische Pulver im Anschluss in nahezu quantitativer Ausbeute.

Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse, NMR, IR, DSC und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.22).

#### A.2.29. Synthese der Verbindung 3.3.8



Die IL Pyridinium-trifluoracetat wird durch eine Neutralisationsreaktion analog der Verbindung A.2.25 hergestellt. Man erhält das reinweiße, stark hygroskopische Pulver im Anschluss in nahezu quantitativer Ausbeute.

Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse, NMR, IR, DSC und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.23).

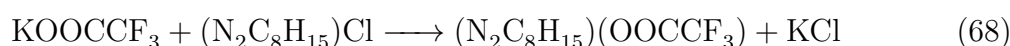
### A.2.30. Synthese der Verbindung 3.3.9



Die IL Methylimidazolium-trifluoracetat wird durch eine Neutralisationsreaktion analog der Verbindung A.2.25 hergestellt. Man erhält das reinweiße, stark hygroskopische Pulver im Anschluss in nahezu quantitativer Ausbeute.

Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse, NMR, IR, DSC und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.24).

### A.2.31. Synthese der Verbindung 3.3.11

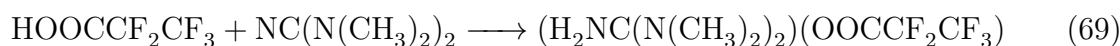


Die IL Buthylmethylimidazolium-trifluoracetat wird durch eine Substitutionsreaktion oder auch Salzmetathese direkt aus den vorgetrockneten Edukten in äquimolarer Zusammensetzung erhalten. Dabei wird das Kaliumtrifluoracetat (5.00 g, 0.0329 mol) in einem 50-ml-Schlenkkolben mit magnetischem Rührstab mit dem Butylmethylimidazoliumchlorid (5.74 g, 0.0329 mol) vermengt. Dieses Reaktionsgemisch wird anschließend circa 1 h bei 50 – 75 °C erwärmt.

Anschließend muss das entstandene Nebenprodukt Kaliumchlorid abgetrennt werden dafür wird das Produkt in trockenem Acetonitril gelöst und unter Schutzgasatmosphäre abfiltriert. Das Acetonitril wird anschließend, erst im Schlenkvakuum bei Raumtemperatur langsam entfernt und anschließend im Hochvakuum bei erhöhten Temperaturen (60 – 100°C) getrocknet. Man erhält eine farblose, hygroskopische Flüssigkeit im Anschluss in nahezu quantitativer Ausbeute.

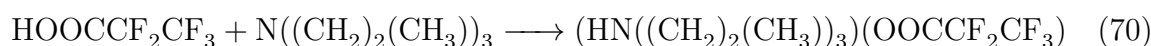
Das Produkt wird mittels NMR, IR, DSC und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.25).

### A.2.32. Synthese der Verbindung 3.4.1



Die Synthese der IL 1,1-3,3-Tetramethylguanidinium-pentafluorpropionat erfolgt durch eine Neutralisationsreaktion analog der Verbindung A.2.25 hergestellt. Man erhält das reinweiße, stark hygroskopische Pulver im Anschluss in nahezu quantitativer Ausbeute. Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse, NMR, IR, DSC und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.26).

### A.2.33. Synthese der Verbindung 3.4.2

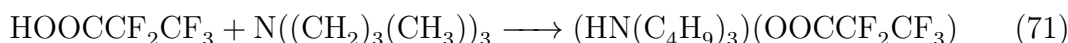




Die IL Tripropylammonium-pentafluorpropionat wird durch eine Neutralisationsreaktion analog der Verbindung A.2.25 hergestellt. Man erhält das reinweiße, stark hygroskopische Pulver im Anschluss in nahezu quantitativer Ausbeute.

Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse, NMR, IR, DSC und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.27).

#### A.2.34. Synthese der Verbindung HNBu<sub>3</sub>PFP



Die IL Tributylammonium-pentafluorpropionat wird durch eine Neutralisationsreaktion analog der Verbindung A.2.25 hergestellt. Man erhält das reinweiße, stark hygroskopische Pulver im Anschluss in nahezu quantitativer Ausbeute.

Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse, NMR, IR, DSC und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.28).

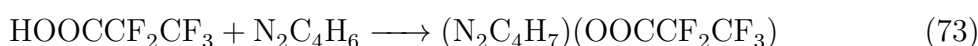
#### A.2.35. Synthese der Verbindung 3.4.4



Die IL Pyridinium-pentafluorpropionat wird durch eine Neutralisationsreaktion analog der Verbindung A.2.25 hergestellt. Man erhält das reinweiße, stark hygroskopische Pulver im Anschluss in nahezu quantitativer Ausbeute.

Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse, NMR, IR, DSC und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.29).

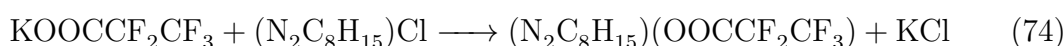
#### A.2.36. Synthese der Verbindung 3.4.6



Die IL Methylimidazolium-pentafluorpropionat wird durch eine Neutralisationsreaktion analog der Verbindung A.2.25 hergestellt. Man erhält das reinweiße, stark hygroskopische Pulver im Anschluss in nahezu quantitativer Ausbeute.

Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse, NMR, IR, DSC und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.30).

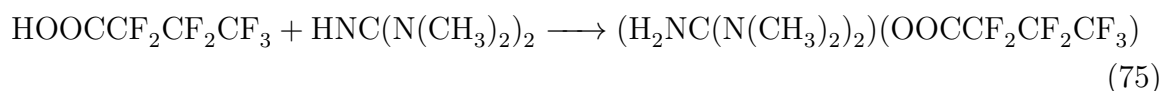
#### A.2.37. Synthese der Verbindung 3.4.8



Die IL Buthylmethylimidazolium-pentafluorpropionat wird durch eine Substitutionsreaktion analog der Verbindung A.2.31 hergestellt. Man erhält eine farblose, hygroskopische Flüssigkeit im Anschluss in nahezu quantitativer Ausbeute.

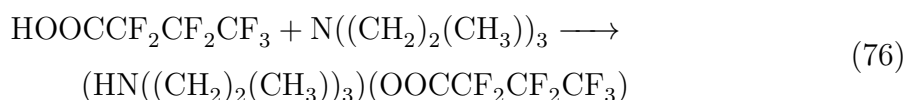
Das Produkt wird mittels NMR, IR, DSC und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.31).

#### A.2.38. Synthese der Verbindung 3.5.1



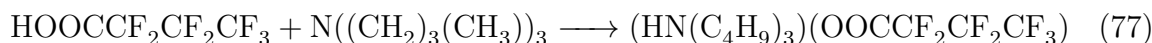
Die Synthese der IL 1,1-3,3-Tetramethylguanidinium-heptafluorobutytrat erfolgt durch eine Neutralisationsreaktion analog der Verbindung A.2.25 hergestellt. Man erhält das reinweiße, stark hygroskopische Pulver im Anschluss in nahezu quantitativer Ausbeute. Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse, NMR, IR, DSC und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.32).

#### A.2.39. Synthese der Verbindung 3.5.2



Die IL Tripropylammonium-heptafluorobutytrat wird durch eine Neutralisationsreaktion analog der Verbindung A.2.25 hergestellt. Man erhält das reinweiße, stark hygroskopische Pulver im Anschluss in nahezu quantitativer Ausbeute. Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse, NMR, IR, DSC und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.33).

#### A.2.40. Synthese der Verbindung HNBu<sub>3</sub>HFB



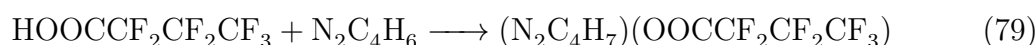
Die IL Tributylammonium-heptafluorobutytrat wird durch eine Neutralisationsreaktion analog der Verbindung A.2.25 hergestellt. Man erhält das reinweiße, stark hygroskopische Pulver im Anschluss in nahezu quantitativer Ausbeute. Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse, NMR, IR, DSC und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.34).

#### A.2.41. Synthese der Verbindung 3.5.4



Die IL Pyridinium-heptafluorobutytrat wird durch eine Neutralisationsreaktion analog der Verbindung A.2.25 hergestellt. Man erhält das reinweiße, stark hygroskopische Pulver im Anschluss in nahezu quantitativer Ausbeute. Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse, NMR, IR, DSC und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.35).

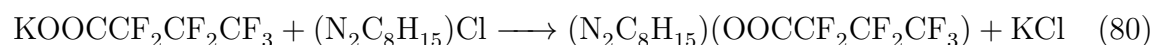
#### A.2.42. Synthese der Verbindung 3.5.6



Die IL Methylimidazolium-heptafluorobutyrate wird durch eine Neutralisationsreaktion analog der Verbindung A.2.25 hergestellt. Man erhält das reinweiße, stark hygroskopische Pulver im Anschluss in nahezu quantitativer Ausbeute.

Das Produkt wird mittels Einkristallstrukturanalyse, NMR, IR, DSC und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.36).

#### A.2.43. Synthese der Verbindung 3.5.7



Die IL Buthylmethylimidazolium-heptafluorobutyrate wird durch eine Substitutionsreaktion analog der Verbindung A.2.31 hergestellt. Man erhält eine farblose, hygroskopische Flüssigkeit im Anschluss in nahezu quantitativer Ausbeute.

Das Produkt wird mittels NMR, IR, DSC und Elementaranalyse charakterisiert (siehe A.3.37).

## A.3. Kristallografische und spektroskopische Daten

### A.3.1. Analytik der Verbindung 3.1.1

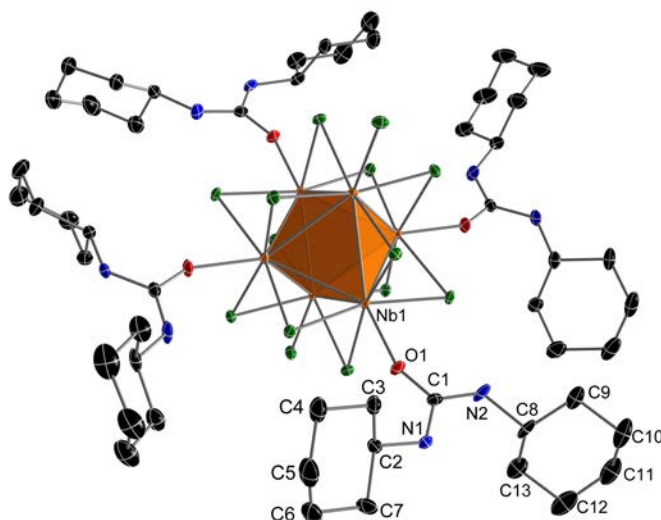


Abb. 80: Ortep-Darstellung der Struktur der Verbindung 3.1.1. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome der exo-Liganden der Äquatorialebene nicht dargestellt.

Tab. 10: Kristallografische Daten der Verbindung 3.1.1

Molmasse [g · mol <sup>-1</sup> ]	1231.18	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.463
Kristallsystem	tetragonal	Reflexe (gesamt)	44240
Raumgruppe	<i>I</i> <sub>4</sub> <sub>1</sub> / <i>a</i> (88)	Reflexe (unab.)	5662
Z	8	2 $\theta$ max [°]	59.2
a [Å]	19.575(8)	Bereich <i>hkl</i> -Indizes	± 27/ ± 27/ ± 29
b [Å]	19.575(8)	Parameter	200
c [Å]	21.009(9)	GooF auf F <sub>0</sub> <sup>2</sup>	1.043
$\alpha$ [°]	90	R1/wR2 (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> ))	0.0383/0.0770
$\beta$ [°]	90	R1/wR2 (gesamt)	0.0810/0.0914
$\gamma$ [°]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.0303/37.2738
V [Å <sup>3</sup> ]	8050.2(7)	$\rho_{calc}$ . [g · cm <sup>-3</sup> ]	2.0315
Restelektronendichte (max/min)[e · Å <sup>-3</sup> ]			1.353/-0.746

Tab. 11: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.1.1, mit den Symmetrieeoperatoren (I)  $0.75-y, -0.25+x, 0.75-z$ ; (II)  $0.25+y, 0.75-x, 0.75-z$ ; (III)  $1-x, 0.5-y, z$ .

	Abstand [Å]		Abstand [Å]
$Nb_1 - Nb_1^I$	2.9206(7)	$Nb_1 - O_1$	2.172(2)
$Nb_1 - Nb_1^{II}$	2.9207(6)	$O_1 - C_1$	1.261(4)
$Nb_1 - Nb_2^{II}$	2.9306(9)	$C_1 - N_1$	1.338(5)
$Nb_1 - Nb_2$	2.9368(9)	$C_1 - N_2$	1.345(4)
$Nb_2 - Nb_1^{II}$	2.9307(8)	$N_1 - C_2$	1.474(5)
$Nb_2 - Nb_1^I$	2.9307(8)	$N_2 - C_8$	1.467(5)
$Nb_1 - Nb_1^{III}$	2.9368(9)	$C_2 - C_3$	1.536(6)
$Nb_1 - Cl_1$	2.452(1)	$C_3 - C_4$	1.528(6)
$Nb_1 - Cl_2$	2.445(1)	$C_4 - C_5$	1.525(7)
$Nb_1 - Cl_3$	2.4665(8)	$C_5 - C_6$	1.519(8)
$Nb_1 - Cl_3^I$	2.4712(8)	$C_6 - C_7$	1.528(6)
$Nb_1^I - Cl_3$	2.471(1)	$C_2 - C_7$	1.530(5)
$Nb_2 - Cl_1^I$	2.4593(9)	$C_8 - C_9$	1.513(6)
$Nb_2 - Cl_1^{II}$	2.4593(9)	$C_9 - C_{10}$	1.534(6)
$Nb_2 - Cl_2^{III}$	2.460(1)	$C_{10} - C_{11}$	1.505(8)
$Nb_2 - Cl_2$	2.460(1)	$C_{11} - C_{12}$	1.520(8)
$Nb_2^I - Cl_1$	2.459(1)	$C_{12} - C_{13}$	1.531(6)
$Nb_2 - Cl_4$	2.582(2)	$C_8 - C_{13}$	1.530(7)

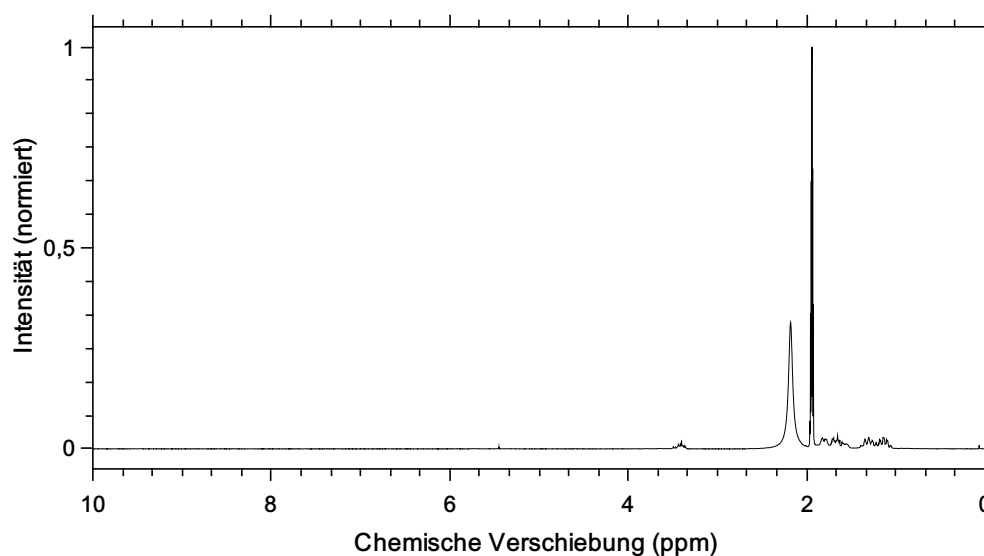


Abb. 81:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.1.1 in  $\text{CD}_3\text{CN}$ , trocken. 3.64 – 3.36 ppm (Multipllett, 2.00,  $\text{N}_{1/2}$ ) 2.18 ppm (Singulett,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.82. – 1.09 ppm (Multipllett, 22.63,  $\text{C}_{2/3/4/5/6/7/8/9/10/11/12/13}$ )

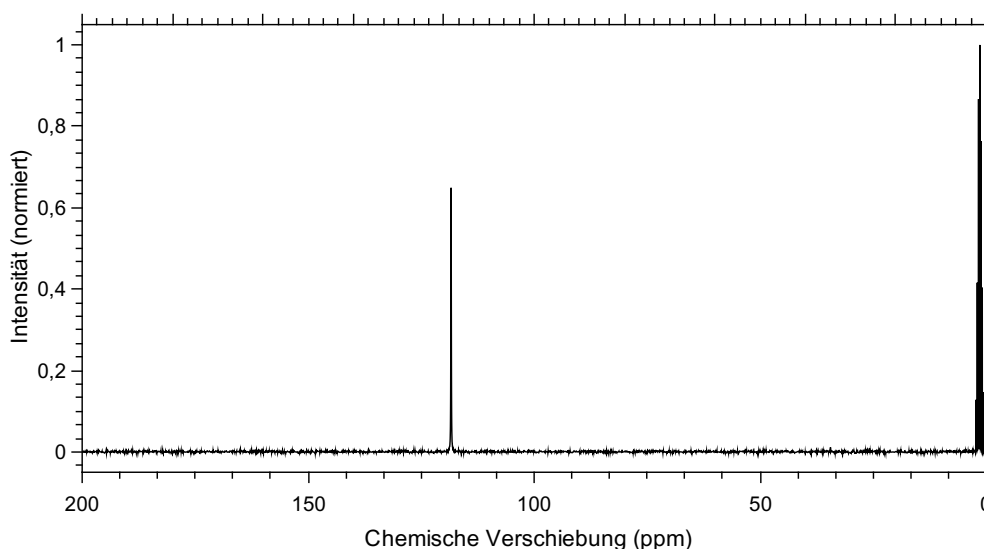


Abb. 82:  $^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.1.1 in  $\text{CD}_3\text{CN}$ , trocken. 49.74 ppm (Singulett,  $\text{C}_{2/8}$ ), 34.43 ppm (Singulett,  $\text{C}_{3/7/9/13}$ ), 26.46 ppm (Singulett,  $\text{C}_{4/5/10/12}$ ), 25.81 ppm (Singulett,  $\text{C}_{5/11}$ )

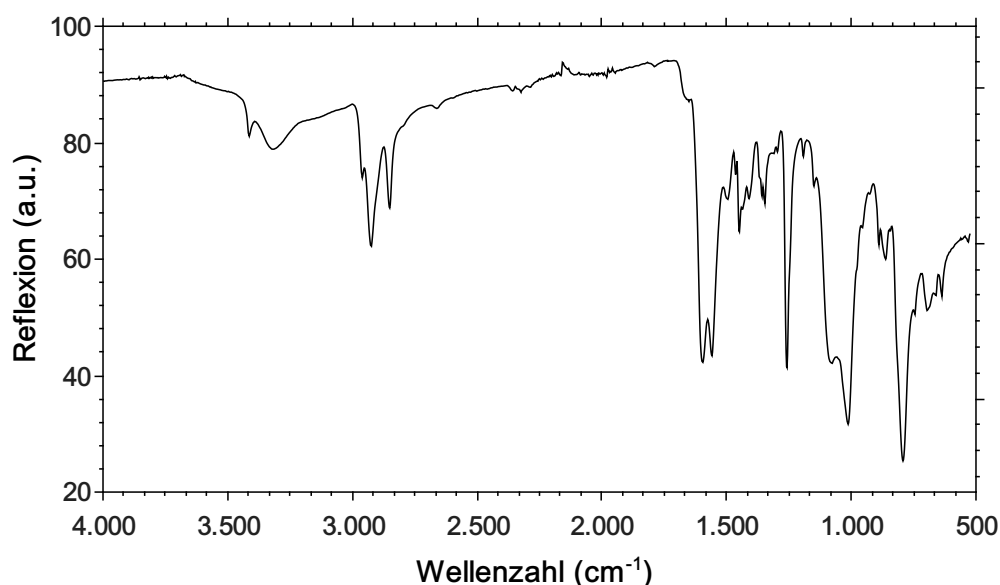


Abb. 83: IR-Spektrum der Verbindung  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i\text{Cl}_2^a(\text{ON}_2\text{C}_{13}\text{H}_{24})_4^a]$

**IR** (ATR, RT,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 532.28 (m), 559.28 (m), 638.35 (m), 661.50 (m), 696.21 (s), 744.42 (s), 792.64 (vs), 844.71 (m), 862.07 (m), 889.07 (m), 927.64 (m), 956.57 (m), 1012.49 (vs), 1078.07 (s), 1149.42 (m), 1191.85 (w), 1257.42 (s), 1295.99 (w), 1311.42 (w), 1319.14 (w), 1348.06 (m), 1357.71 (m), 1367.35 (w), 1409.78 (m), 1436.78 (m), 1448.35 (m), 1463.78 (w), 1496.56 (m), 1558.28 (s), 1596.85 (s), 2850.41 (m), 2925.63 (m), 2960.34 (w), 3320.98 (w), 3413.55 (w).

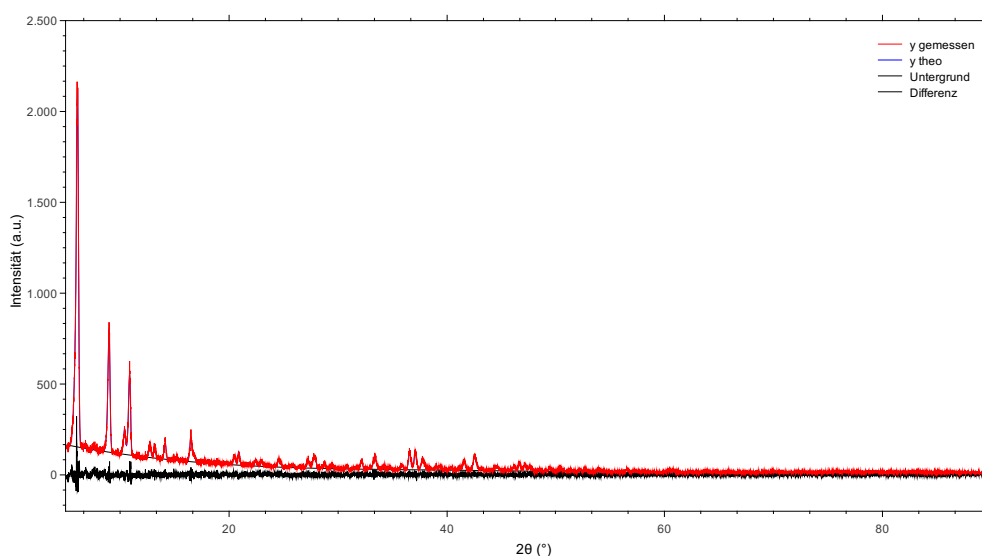


Abb. 84: Rietveldverfeinerung der Verbindung 3.1.1.

Tab. 12: Elementaranalyse der Verbindung 3.1.1

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	32.01	33.2
N	5.74	6.06
H	4.96	5.11

### A.3.2. Analytik der Verbindung 3.1.2

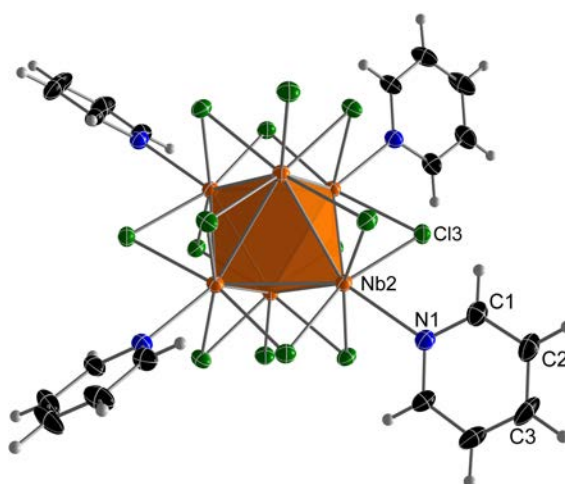


Abb. 85: Ortep-Darstellung der Struktur der Verbindung 3.1.2. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Fehlgeordneten exo-Liganden der Äquatorialebene sowie das einkristallisierte Acetonitril nicht mit dargestellt.

Tab. 13: Kristallografische Daten der Verbindung 3.1.2

Molmasse [g · mol <sup>-1</sup> ]	1553.65	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.98
Kristallsystem	tetragonal	Reflexe (gesamt)	11915
Raumgruppe	$I_4/mmm$ (139)	Reflexe (unab.)	1165
Z	2	$2\theta$ max [°]	65.03
a [Å]	14.198(3)	Bereich $hkl$ -Indizes	-19/+14/-19/+21/-20/+19
b [Å]	14.198(3)	Parameter	60
c [Å]	13.357(3)	GooF auf $F_0^2$	1.174
$\alpha$ [°]	90	R1/wR2 ( $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$ )	0.0324/0.0696
$\beta$ [°]	90	R1/wR2 (gesamt)	0.0438/0.0731
$\gamma$ [°]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.0263/11.0824
V [Å <sup>3</sup> ]	2672.4(1)	$\rho_{calc.}$ [g · cm <sup>-3</sup> ]	1.931
Restelektronendichte (max/min)[e · Å <sup>-3</sup> ]			1.13/-0.60

Tab. 14: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.1.2

	Abstand [Å]		Abstand [Å]
$N_1 - C_1$	1.3460(6)	$Nb_1 - Cl_1$	2.5071(2)
$C_1 - C_2$	1.3820(8)	$Nb_2 - Cl_2$	2.464(1)
$C_2 - C_3$	1.3680(7)	$Nb_2 - Cl_3$	2.4557(9)
$Nb_1 - Nb_2$	2.9412(7)	$Nb_1 - Cl_3$	2.461(1)
$Nb_2 - Nb_2$	2.9168(9)	$N_2 - C_4$	1.0800(4)
$Nb_2 - N_1$	2.3570(5)	$C_4 - C_5$	1.4500(4)

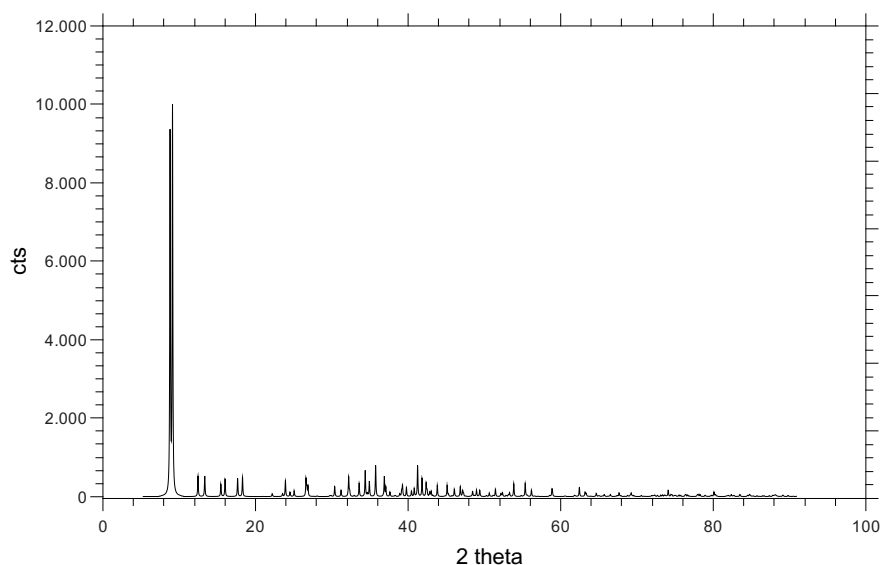


Abb. 86: Rietveldverfeinerung der Verbindung 3.1.2 mit den R-Werten  $R_F/wR/R_F^z$  5.883 %/11.858 %/17.109 %.



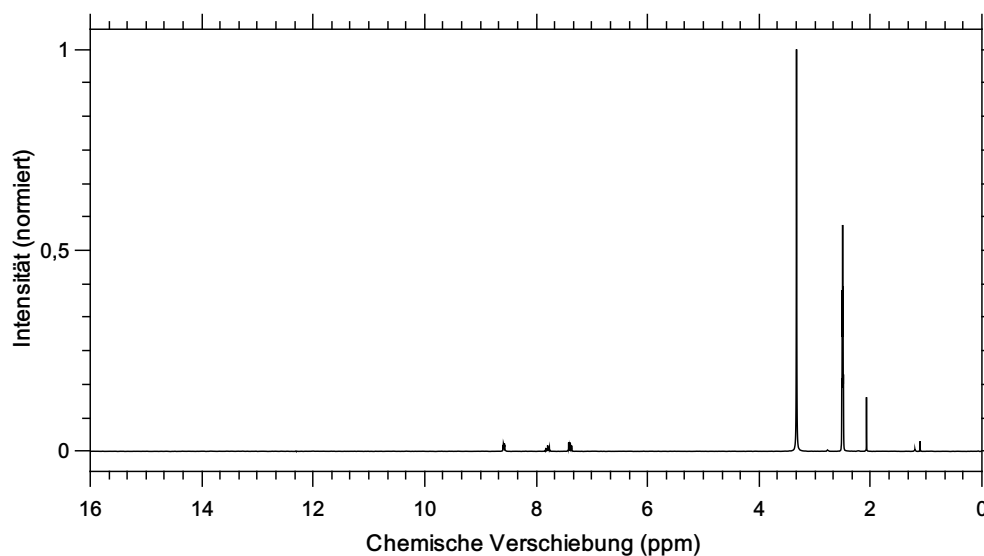


Abb. 87:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.1.2 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 8.59 – 8.56 ppm (Dublett aus Triplets, 1.98,  $\text{C}_1$ ) 7.83 – 7.75 ppm (Triplet aus Triplets, 1.03,  $\text{C}_3$ ), 7.42 – 7.36 ppm (Triplet aus Dublett Quartett Dublett, 2.00,  $\text{C}_2$ ), 3.33 ppm (Singulett,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 2.07 ppm (Singulett,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )

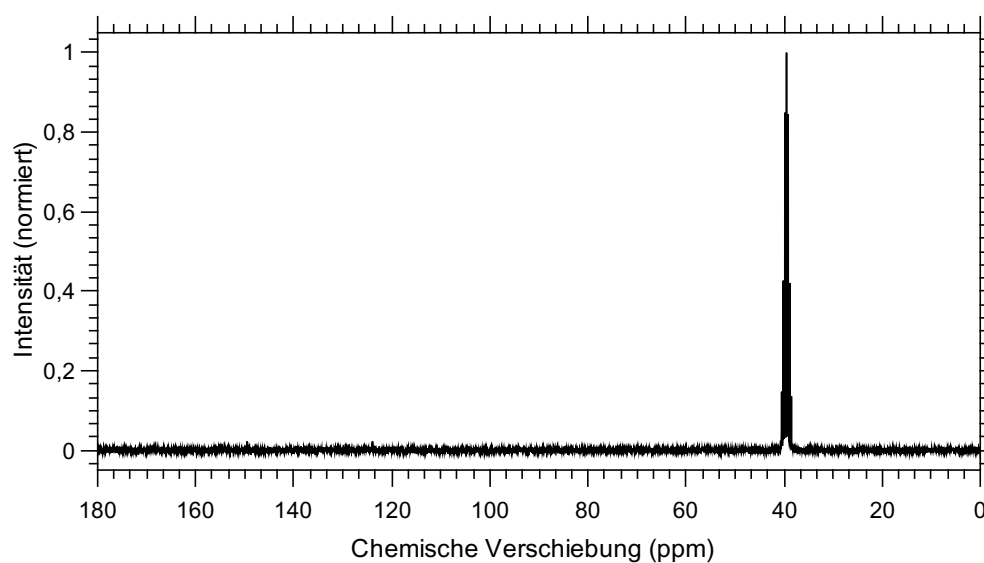


Abb. 88:  $^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.1.2 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 149.54 ppm (Singulett,  $\text{C}_1$ ), 140.78 ppm (Singulett,  $\text{C}_3$ ), 123.94 ppm (Singulett,  $\text{C}_2$ )

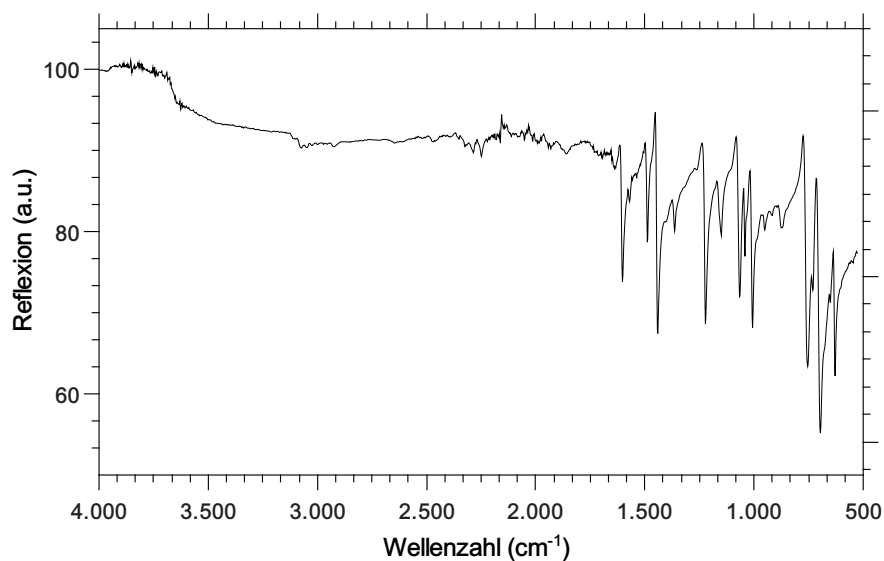


Abb. 89: IR-Spektrum der Verbindung  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_2^{\text{a}}(\text{NC}_5\text{H}_5)_4^{\text{a}}]$

**IR** (ATR, RT,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 545.78 (m), 561.21 (m), 628.71 (s), 649.93 (s), 696.21 (vs), 730.92 (s), 754.07 (s), 875.57 (m), 894.85 (m), 918.00 (m), 950.78 (m), 962.35 (m), 1006.71 (s), 1041.42 (m), 1066.49 (s), 1151.35 (m), 1222.71 (s), 1363.49 (m), 1403.99 (m), 1440.64 (s), 1488.85 (m), 1569.85 (m), 1602.63 (m), 2921.77 (w), 3023.99 (w), 3049.06 (w), 3072.20 (w).

Tab. 15: Elementaranalyse der Verbindung 3.1.2

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	21.92	22.11
N	7.30	7.37
H	2.10	2.14

### A.3.3. Analytik der Verbindung 3.1.3

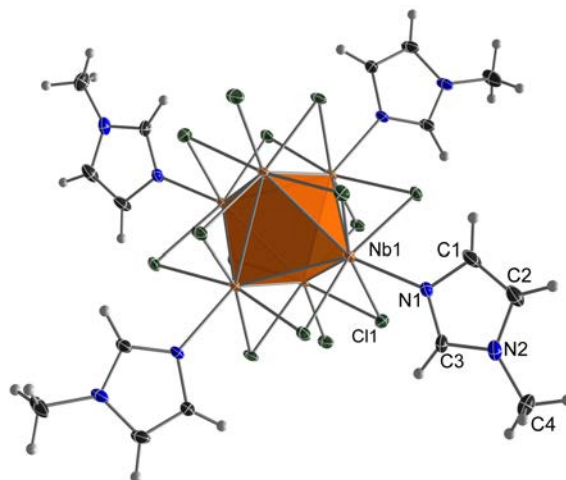


Abb. 90: Ortep-Darstellung der Struktur der Verbindung 3.1.3. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber wurden die beiden einkristallisierten Methylimidazole nicht dargestellt.

Tab. 16: Kristallografische Daten der Verbindung 3.1.3

Molmasse [g · mol <sup>-1</sup> ]	1382.19	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.237
Kristallsystem	monoclin	Reflexe (gesamt)	65892
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (14)	Reflexe (unab.)	8479
Z	2	2 $\theta$ max [°]	65.01
a [Å]	11.607(5)	Bereich <i>hkl</i> -Indizes	±17/±25/±18
b [Å]	17.096(7)	Parameter	256
c [Å]	12.212(5)	GooF auf F <sub>0</sub> <sup>2</sup>	1.220
$\alpha$ [°]	90	R1/wR2 (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> ))	0.0456/0.0904
$\beta$ [°]	104.59(2)	R1/wR2 (gesamt)	0.0567/0.0949
$\gamma$ [°]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.0000/20.4368
V [Å <sup>3</sup> ]	2345.1(2)	$\rho_{calc}$ . [g · cm <sup>-3</sup> ]	1.9573
Restelektronendichte (max/min)[e · Å <sup>-3</sup> ]			1.61/-1.08

Tab. 17: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der asymmetrischen Einheit der Verbindung 3.1.3, mit dem Symmetrieoperator (I) 1-x, 1-y, 1-z.

	Abstand [Å]		Abstand [Å]
$Nb_1 - Nb_3$	2.951(1)	$Nb_2^I - Cl_6$	2.457(1)
$Nb_1 - Nb_3^I$	2.957(1)	$Nb_3 - Cl_1$	2.458(1)
$Nb_2 - Nb_3$	2.936(1)	$Nb_3 - Cl_2$	2.456(1)
$Nb_2 - Nb_3^I$	2.955(1)	$Nb_3 - Cl_4$	2.464(1)
$Nb_1 - Nb_2$	2.9137(9)	$Nb_3 - Cl_7$	2.468(1)
$Nb_1 - Nb_2^I$	2.919(1)	$Nb_3 - Cl_3$	2.556(1)
$Nb_1 - N_1$	2.312(4)	$N_1 = C_1$	1.333(6)
$Nb_2 - N_3$	2.295(3)	$N_2 = C_1$	1.335(5)
$Nb_1 - Cl_1$	2.460(1)	$N_3 = C_5$	1.323(5)
$Nb_1 - Cl_5$	2.469(1)	$N_4 = C_5$	1.340(5)
$Nb_1 - Cl_6$	2.451(1)	$N_1 - C_2$	1.381(5)
$Nb_1 - Cl_7^I$	2.468(1)	$N_2 - C_3$	1.379(6)
$Nb_1^I - Cl_7$	2.468(1)	$N_3 - C_6$	1.375(5)
$Nb_2 - Cl_2$	2.453(1)	$N_1 - C_7$	1.376(6)
$Nb_2 - Cl_4^I$	2.465(1)	$N_2 - C_4$	1.466(6)
$Nb_2 - Cl_5$	2.474(1)	$N_4 - C_8$	1.456(6)
$Nb_2 - Cl_6^I$	2.457(1)	$C_2 = C_3$	1.358(7)
$Nb_2^I - Cl_4$	2.465(1)	$C_2 = C_3$	1.357(6)

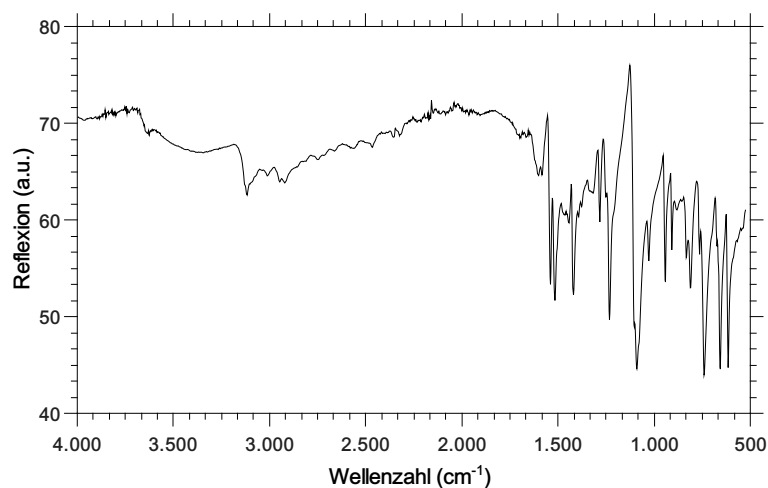


Abb. 91: IR-Spektrum der Verbindung  $[Nb_6Cl_{12}Cl_2^a(N_2C_2H_3)_4^a]$

**IR** (ATR, RT,  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]): 545.78 (m), 567.00 (m), 615.21 (vs), 655.71 (vs), 673.07 (m), 740.57 (vs), 765.64 (s), 811.92 (s), 833.14 (s), 856.28 (m), 881.35 (m), 908.35 (m), 941.14 (s), 1027.92 (s), 1089.64 (vs), 1103.14 (s), 1232.35 (s), 1251.64 (m), 1284.42 (m), 1319.14 (m), 1326.85 (m), 1338.42 (m), 1376.99 (m), 1392.42 (m), 1421.35 (s), 1444.49 (m), 1463.78 (m), 1469.56 (m), 1515.85 (s), 1538.99 (s), 1602.63 (m), 2921.77 (m), 2946.84 (m), 3012.41 (m), 3074.13 (m), 3101.13 (m), 3118.48 (m).

Tab. 18: Elementaranalyse der Verbindung 3.1.3

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	18.64	18.51
N	10.87	10.81
H	2.35	2.28

#### A.3.4. Analytik der Verbindung 3.1.4

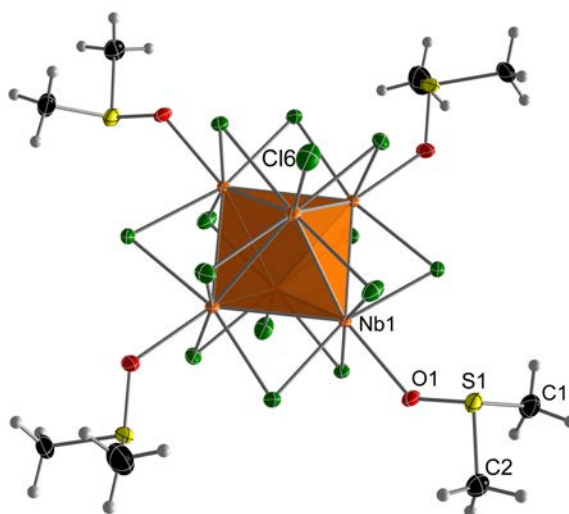


Abb. 92: Ortep-Darstellung der Struktur der Verbindung 3.1.4. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber wurde das einkristallisierte DMSO nicht dargestellt.

Tab. 19: Kristallografische Daten der Verbindung 3.1.4

Molmasse [g · mol <sup>-1</sup> ]	1380.28	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.663
Kristallsystem	triklin	Reflexe (gesamt)	6171
Raumgruppe	$P\bar{1}$	Reflexe (unab.)	4819
Z	1	$2\theta$ max [°]	59.5
a [Å]	10.431(5)	Bereich $hkl$ -Indizes	$\pm 14/\pm 14/\pm 15$
b [Å]	10.707(5)	Parameter	238
c [Å]	11.348(6)	GooF auf $F_0^2$	1.063
$\alpha$ [°]	75.36(2)	R1/wR2 ( $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$ )	0.0426/0.0869
$\beta$ [°]	82.42(2)	R1/wR2 (gesamt)	0.0671/0.0996
$\gamma$ [°]	63.42(1)	Wichtungsfaktoren A/B	0.0276/10.2989
V [Å <sup>3</sup> ]	1096.4(1)	$\rho_{calc}$ [g · cm <sup>-3</sup> ]	2.090
Restelektronendichte (max/min)[e · Å <sup>-3</sup> ]			1.59/-1.87

Tab. 20: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.1.4, mit dem Symmetrieoperator (I) 1-x, 1-y, 1-z.

	Abstand [Å]		Abstand [Å]
$Nb_1 - Nb_2$	2.904(1)	$Nb_2 - Cl_4$	2.466(2)
$Nb_1^I - Nb_2$	2.916(1)	$Nb_2 - Cl_5$	2.452(2)
$Nb_1 - Nb_2^I$	2.904(1)	$Nb_3 - Cl_1^I$	2.466(2)
$Nb_1 - Nb_3$	2.940(2)	$Nb_3^I - Cl_1$	2.466(2)
$Nb_1^I - Nb_3$	2.931(2)	$Nb_3^I - Cl_3$	2.469(2)
$Nb_2 - Nb_3$	2.934(1)	$Nb_3 - Cl_3^I$	2.469(2)
$Nb_2 - Nb_3^I$	2.935(2)	$Nb_3 - Cl_5$	2.460(2)
$Nb_1 - O_1$	2.227(4)	$Nb_3 - Cl_7$	2.459(2)
$Nb_2 - O_2$	2.204(5)	$Nb_3 - Cl_6$	2.531(2)
$Nb_1 - Cl_1$	2.463(2)	$O_1 = S_1$	1.513(5)
$Nb_1 - Cl_2$	2.467(2)	$O_2 = S_2$	1.524(5)
$Nb_1 - Cl_4^I$	2.463(2)	$S_1 - C_1$	1.778(8)
$Nb_1 - Cl_7$	2.445(2)	$S_1 - C_2$	1.783(7)
$Nb_1^I - Cl_4$	2.463(2)	$S_2 - C_3$	1.760(1)
$Nb_2 - Cl_2$	2.465(2)	$S_2 - C_4$	1.760(7)
$Nb_2 - Cl_3$	2.459(2)		

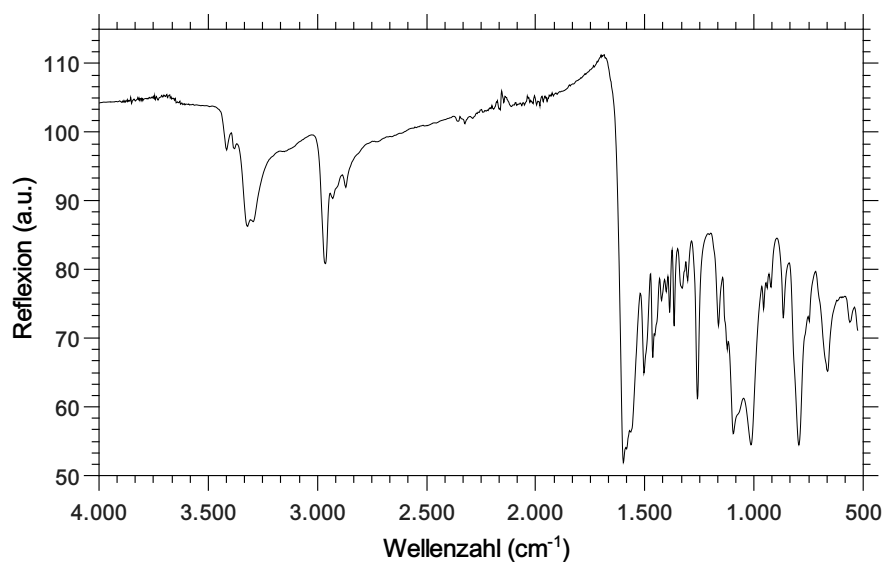


Abb. 93: IR-Spektrum der Verbindung  $[Nb_6Cl_{12}Cl_2(OS(CH_3)_2)_4]$

**IR** (ATR, RT,  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]): 563.14 (s), 590.14 (m), 597.85 (m), 617.14 (s), 663.43 (s), 748.28 (s), 794.57 (vs), 865.92 (s), 921.85 (m), 941.14 (m), 956.57 (s), 1014.42 (vs), 1095.42 (vs), 1124.35 (s), 1162.92 (s), 1205.35 (m), 1259.35 (s), 1305.64 (m), 1328.78 (m), 1365.42 (s), 1386.64 (s), 1402.06 (m), 1423.28 (s), 1454.14 (s), 1463.78 (s), 1504.28 (s), 1564.06 (vs), 1583.35 (vs), 1598.78 (vs), 2869.70 (m), 2929.49 (m), 2964.20 (m), 3293.98 (m), 3320.98 (m), 3382.70 (w), 3415.48 (w).

Tab. 21: Elementaranalyse der Verbindung 3.1.4

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	9.47	9.77
H	2.38	2.45
S	12.63	12.84

### A.3.5. Analytik der Verbindung 3.1.5

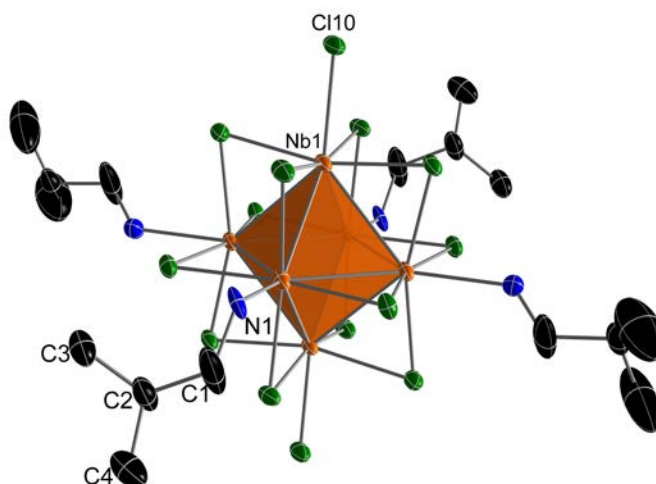


Abb. 94: Ortep-Darstellung der Struktur der Verbindung 3.1.5. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber wurden keine Wasserstoffatome sowie einkristallisierten Moleküle mit dargestellt.

Tab. 22: Kristallografische Daten der Verbindung 3.1.5

Molmasse [g · mol <sup>-1</sup> ]	1346.31	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	4.185
Kristallsystem	monoklin	Reflexe (gesamt)	27006
Raumgruppe	$P2_1/c$ (14)	Reflexe (unab.)	6914
Z	4	$2\theta$ max [°]	58.978
a [Å]	8.9015(6)	Bereich $hkl$ -Indizes	$\pm 12/-38/+39/-11/+13$
b [Å]	28.424(2)	Parameter	220
c [Å]	10.0970(6)	GooF auf $F_0^2$	1.025
$\alpha$ [°]	90	R1/wR2 ( $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$ )	0.0602/0.1179
$\beta$ [°]	101.828(5)	R1/wR2 (gesamt)	0.1218/0.1432
$\gamma$ [°]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.0509/4.0285
V [Å <sup>3</sup> ]	2500.4(3)	$\rho_{calc}$ [g · cm <sup>-3</sup> ]	3.576
Restelektronendichte (max/min)[e · Å <sup>-3</sup> ]			3.04/-2.57

Tab. 23: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.1.5, mit dem Symmetrieoperator (I) 2-x, -y, 1-z.

	Abstand [Å]		Abstand [Å]
$Nb_1 - Nb_3$	2.9235(9)	$Nb_2 - Cl_9$	2.4628(2)
$Nb_1 - Nb_2^I$	2.9341(9)	$Nb_3 - Cl_6$	2.4676(2)
$Nb_1 - Nb_3^I$	2.9377(8)	$Nb_3 - Cl_4$	2.4463(2)
$Nb_1 - Nb_2$	2.9482(9)	$Nb_3 - Cl_7$	2.4551(2)
$Nb_1^I - Nb_2$	2.9341(9)	$Nb_3 - Cl_8^I$	2.4599(2)
$Nb_1^I - Nb_3$	2.9376(8)	$Nb_3 - Cl_6^I$	2.4667(2)
$Nb_2 - Nb_3$	2.8980(9)	$Nb_2^I - Cl_5$	2.4463(2)
$Nb_2 - Nb_3^I$	2.9105(9)	$Nb_3^I - Cl_6$	2.4667(2)
$Nb_2^I - Nb_3$	2.9105(9)	$Nb_3^I - Cl_8$	2.4599(2)
$Nb_2 - N_1$	2.330(6)	$Nb_1 - Cl_{10}$	2.5601(2)
$Nb_3 - N_2$	2.351(6)	$N_1 - C_1$	1.473(1)
$Nb_1 - Cl_5$	2.448(2)	$N_2 - C_5$	1.314(1)
$Nb_1 - Cl_4$	2.451(2)	$C_1 - C_2$	1,529(1)
$Nb_1 - Cl_9$	2.465(2)	$C_2 - C_3$	1.518(1)
$Nb_1 - Cl_8$	2.469(2)	$C_2 - C_4$	1.507(1)
$Nb_2 - Cl_5^I$	2.446(2)	$C_5 - C_6$	1.505(1)
$Nb_2 - Cl_7$	2.454(2)	$C_6 - C_7$	1.460(2)

Tab. 24: Elementaranalyse der Verbindung 3.1.5

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	14.27	14.14
N	4.16	3.92
H	3.29	3.01



### A.3.6. Analytik der Verbindung 3.2.1

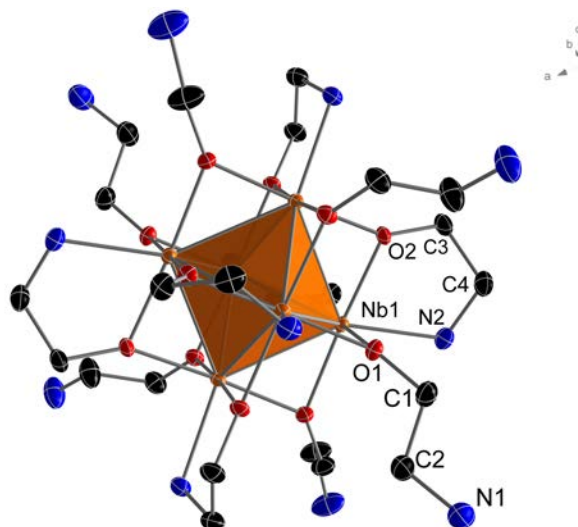


Abb. 95: ORTEP-Plot der Struktur der Verbindung 3.2.1. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Iodide und Wasserstoffatome nicht mit dargestellt.

Tab. 25: Kristallografische Daten der Verbindung 3.2.1

Molmasse [g · mol <sup>-1</sup> ]	1658.69	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	3.346
Kristallsystem	kubisch	Refelxe (gesamt)	64884
Raumgruppe	$Pa\bar{3}$	Reflexe (unab.)	5864
Z	4	$2\theta$ max [°]	84.7
a [Å]	16.920(8)	Bereich <i>hkl</i> -Indizes	-18-29/-28-32/-24-32
b [Å]	16.920(8)	Parameter	90
c [Å]	16.920(8)	GooF auf F <sub>0</sub> <sup>2</sup>	1.041
$\alpha$ [°]	90	R1/wR2 (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> ))	0.0438/0.0852
$\beta$ [°]	90	R1/wR2 (gesamt)	0.1000/0.1057
$\gamma$ [°]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.0374/13.722
V [Å <sup>3</sup> ]	4843.9(7)	$\rho_{calc.}$ [g · cm <sup>-3</sup> ]	2.275
Restelektronendichte (max/min)[e · <sup>-3</sup> ]			2.07/-1.46

Tab. 26: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.2.1, mit den Symmetrieeoperatoren (I)  $2-x, 1-y, 1-z$ ; (II)  $2-z, -0.5+x, 1.5-y$ ; (III)  $z, 1.5-x, 0.5+y$ ; (IV)  $0.5+y, 1.5-z, 2-x$ ; (V)  $1.5-y, -0.5+z, x$ .

	Abstand [Å]		Abstand [Å]
$Nb_1 - Nb_1^{II}$	2.8360(8)	$Nb_1^V - O_1$	2.083(2)
$Nb_1 - Nb_1^{III}$	2.8494(4)	$Nb_1 - N_2$	2.343(2)
$Nb_1 - Nb_1^{IV}$	2.8360(7)	$N_1 - C_2$	1.464(4)
$Nb_1 - Nb_1^V$	2.8494(4)	$N_2 - C_4$	1.490(4)
$Nb_1 - O_2$	2.059(2)	$C_2 - C_1$	1.506(5)
$Nb_1 - O_2^{II}$	2.0715(2)	$C_5 - C_4$	1.515(4)
$Nb_1^{IV} - O_2$	2.0716(2)	$C_1 - O_1$	1.424(3)
$Nb_1 - O_1$	2.0721(2)	$O_2 - C_5$	1.437(3)
$Nb_1 - O_1^{III}$	2.0831(2)		

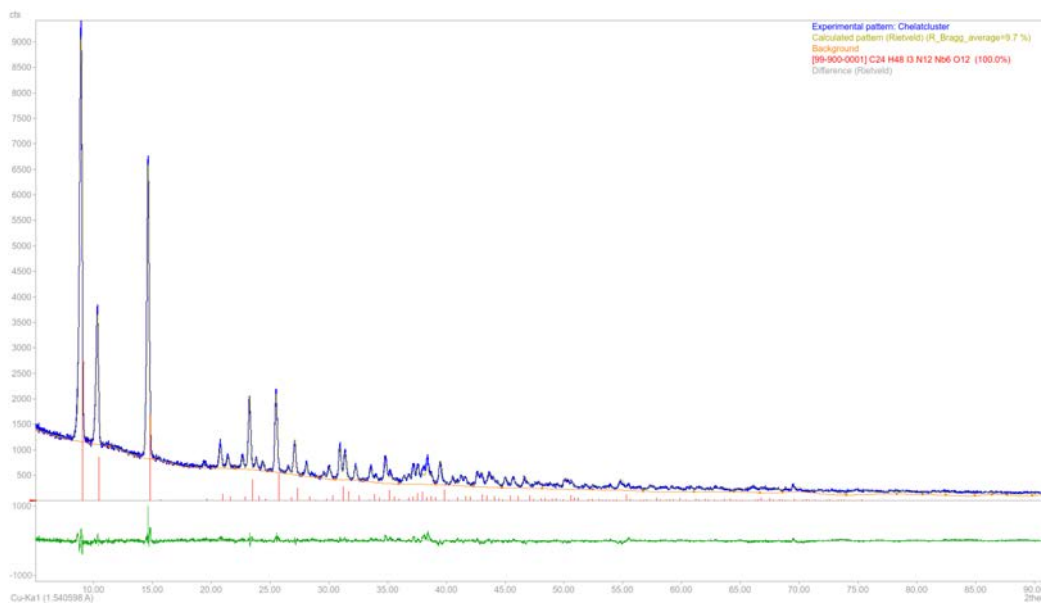


Abb. 96: Rietveldverfeinerung der Verbindung 3.2.1 mit dem Bragg-R-Wert von 9.7 %.

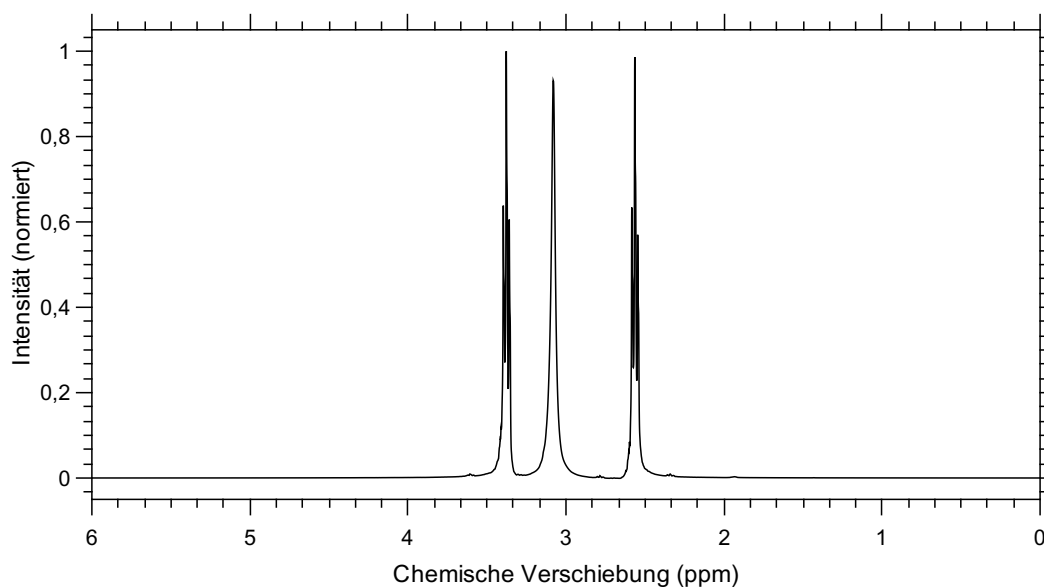


Abb. 97:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.2.1 in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . 3.40 – 3.36 ppm (Triplett, 2.06,  $\text{C}_1$ ), 3.08 ppm (Singulett, 2.78,  $\text{N}_1/\text{O}_1$ ), 2.58 – 2.55 ppm (Triplett, 2.00,  $\text{C}_2$ )

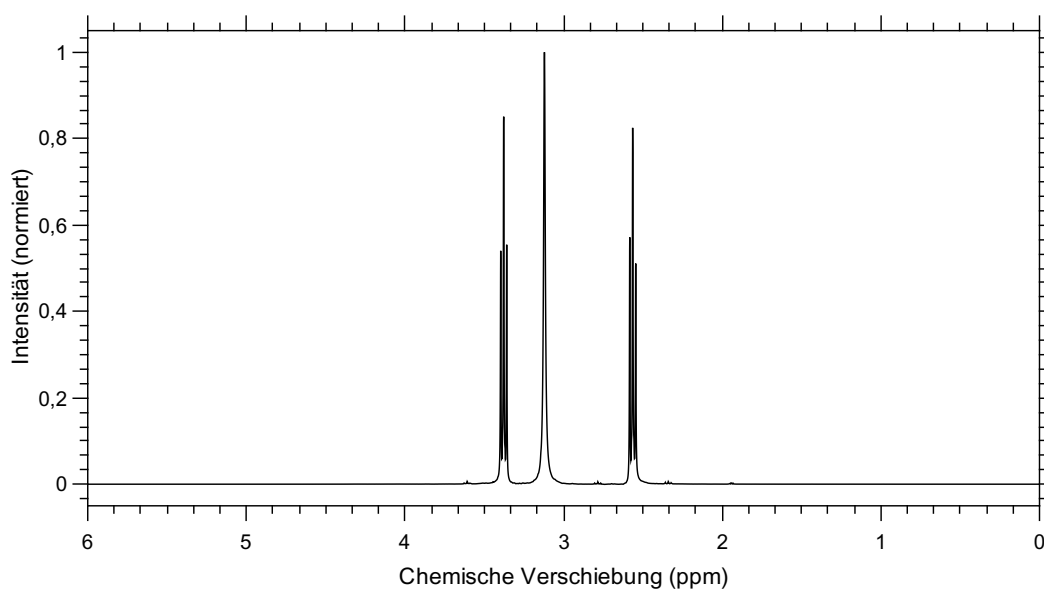


Abb. 98:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.2.1 in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . 3.40 – 3.36 ppm (Triplett, 2.02,  $\text{C}_1$ ), 3.12 ppm (Singulett, 2.77,  $\text{N}_1/\text{O}_1$ ), 2.58 – 2.55 ppm (Triplett, 2.00,  $\text{C}_2$ )

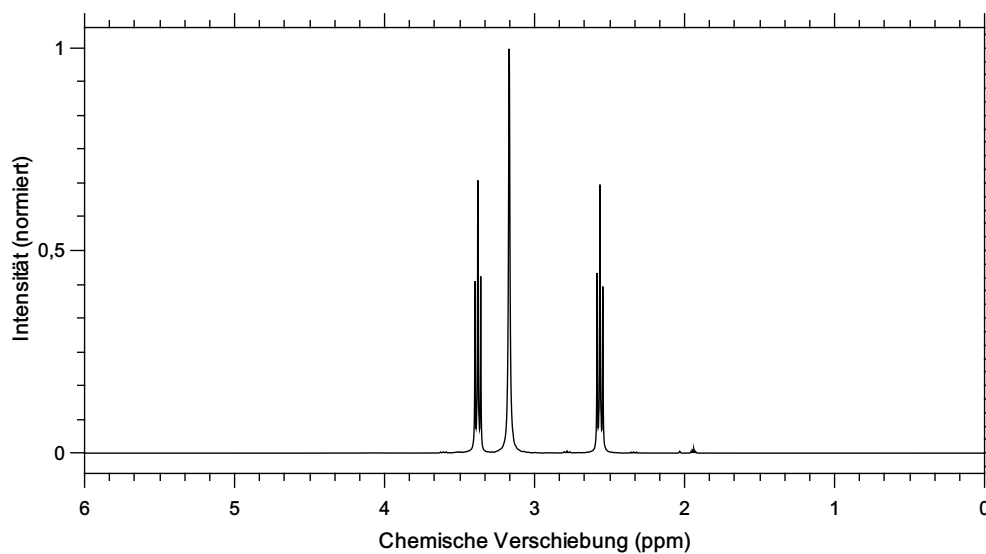


Abb. 99:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.2.1 in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . 4.51 ppm (Singulett, 0.01,  $\text{H}_2$ ), 3.40 – 3.36 ppm (Triplett, 2.02,  $\text{C}_1$ ), 3.17 ppm (Singulett, 2.77,  $\text{N}_1/\text{O}_1$ ), 2.58 – 2.55 ppm (Triplett, 2.00,  $\text{C}_2$ )

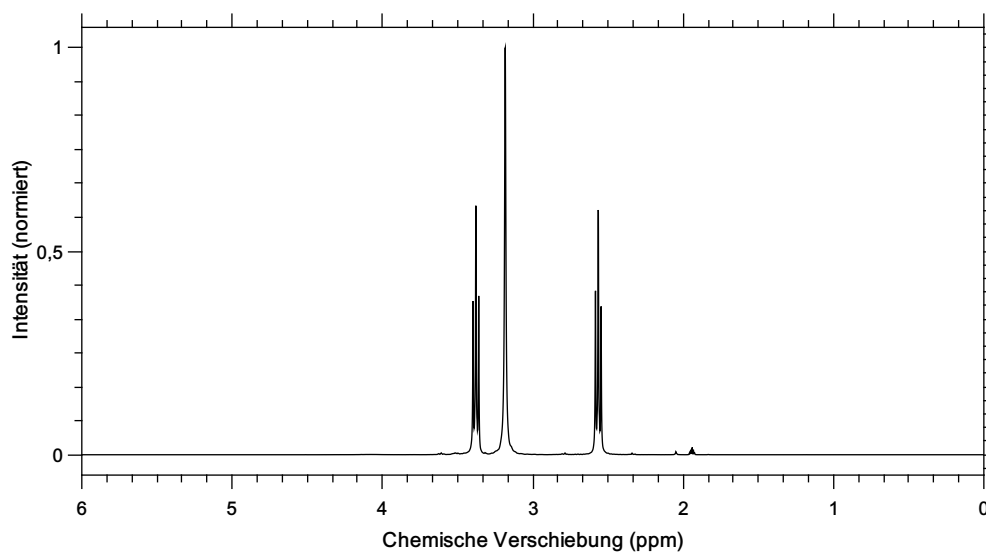


Abb. 100:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.2.1 in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . 4.51 ppm (Singulett, 0.01,  $\text{H}_2$ ), 3.40 – 3.36 ppm (Triplett, 2.02,  $\text{C}_1$ ), 3.18 ppm (Singulett, 2.77,  $\text{N}_1/\text{O}_1$ ), 2.58 – 2.55 ppm (Triplett, 2.00,  $\text{C}_2$ ), 2.05 ppm (Singulett, 0.05,  $\text{H}_2\text{O}$ )

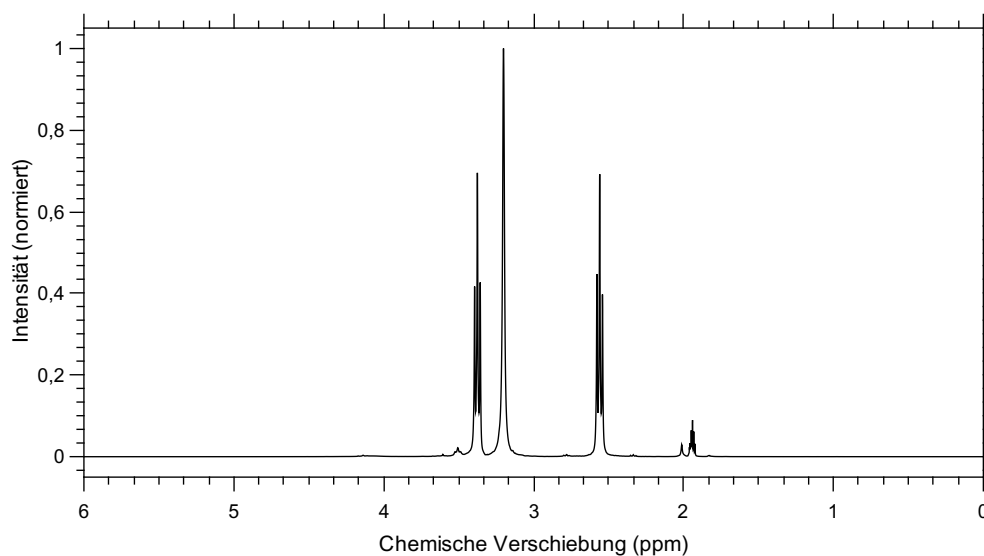


Abb. 101:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.2.1 in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . 4.51 ppm (Singulett, 0.02,  $\text{H}_2$ ), 3.39 – 3.36 ppm (Triplett, 2.02,  $\text{C}_1$ ), 3.20 ppm (Singulett, 2.98,  $\text{N}_1/\text{O}_1$ ), 2.58 – 2.54 ppm (Triplett, 2.00,  $\text{C}_2$ ), 2.01 ppm (Singulett, 0.05,  $\text{H}_2\text{O}$ )

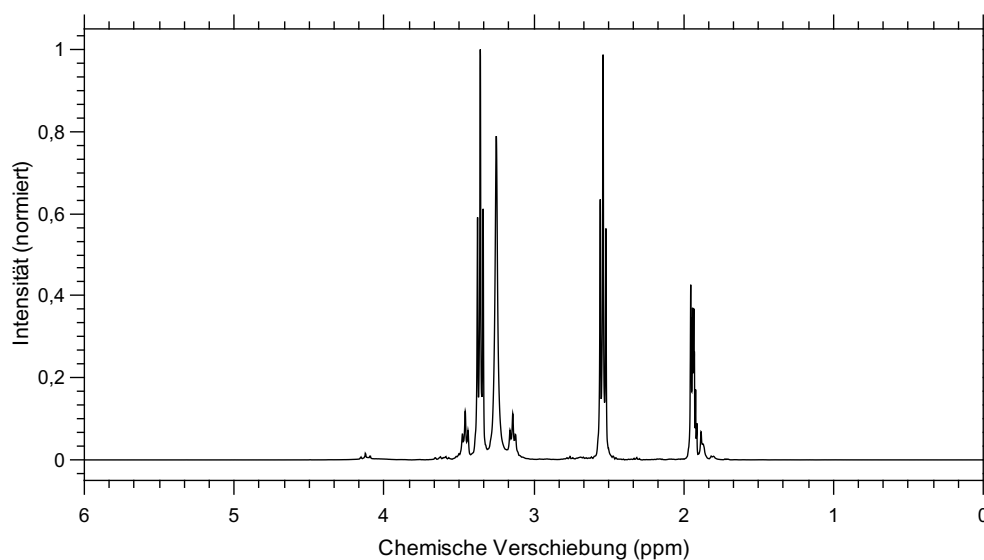


Abb. 102:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.2.1 in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . 4.49 ppm (Singulett, 0.03,  $\text{H}_2$ ), 4.18 – 4.04 ppm (Triplett, 0.07,  $\text{C}_3$ ), 3.48 – 3.44 ppm (Triplett, 0.36,  $\text{C}_4$ ), 3.38 – 3.34 ppm (Triplett, 2.00,  $\text{C}_1$ ), 3.25 ppm (Singulett, 2.10,  $\text{N}_1/\text{O}_1$ ), 2.56 – 2.52 ppm (Triplett, 2.01,  $\text{C}_2$ ), 1.95 ppm (Multipllett,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )

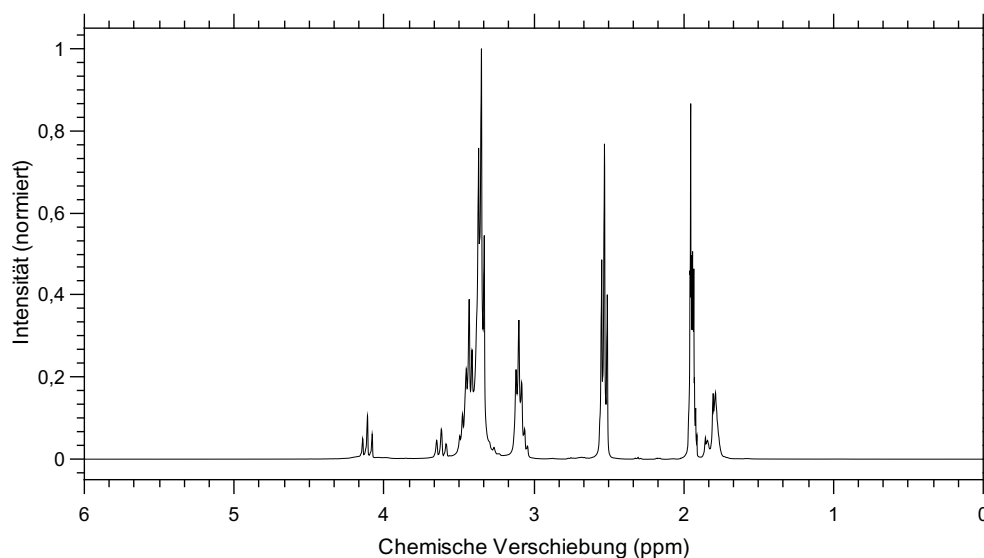


Abb. 103:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.2.1 in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . 4.48 ppm (Singulett, 0.03,  $\text{H}_2$ ), 4.14 – 4.08 ppm (Triplet, 0.24,  $\text{C}_3$ ), 3.65 – 3.58 ppm (Triplet, 0.36,  $\text{C}_4$ ), 3.37 – 3.33 ppm (Triplet, 2.00,  $\text{C}_1$ ), 3.35 ppm (Singulett, 1.60,  $\text{N}_1/\text{O}_1$ ), 2.55 – 2.51 ppm (Triplet, 2.01,  $\text{C}_2$ ), 1.95 ppm (Multiplet,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )

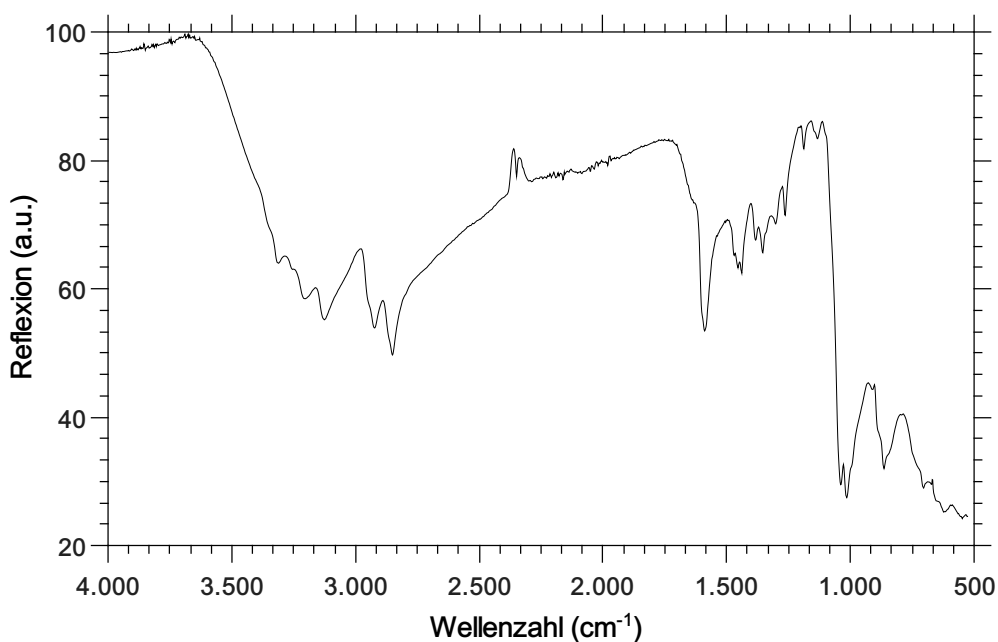


Abb. 104: IR-Spektrum der Verbindung  $\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{\text{i}}\text{Cl}_2^{\text{a}}(\text{ON}_2\text{C}_{13}\text{H}_{24})_4^{\text{a}}$   
**IR** (ATR, RT,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 528.43 (vs), 547.71 (vs), 592.07 (vs), 615.21 (vs), 622.93 (vs), 673.07 (vs), 703.92 (vs), 792.64 (s), 864.00 (s), 910.28 (s), 1016.35 (vs), 1039.49 (vs), 1132.07 (w), 1187.99 (w), 1263.21 (m), 1301.78 (m), 1353.85 (m), 1382.78 (m), 1440.64 (m), 1454.14 (m), 1469.56 (m), 1589.14 (s), 2348.99 (w), 2850.41 (s), 2923.70 (s), 3126.20 (m), 3203.34 (m), 3255.41 (m), 3313.27 (m).

Tab. 27: Elementaranalyse der Verbindung 3.2.1

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	17.38	17.86
N	10.13	10.47
H	4.37	4.65

### A.3.7. Analytik der Verbindung 3.3.2

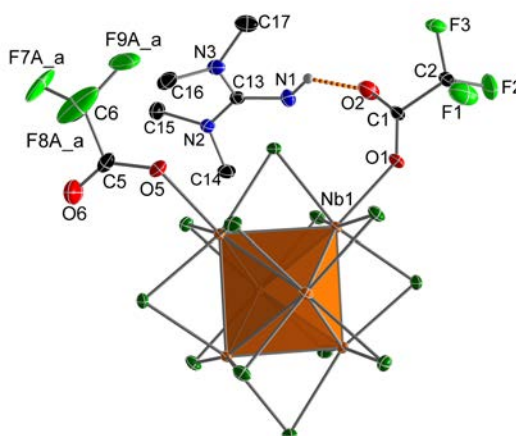


Abb. 105: Ortep-Plot der Struktur der Verbindung 3.3.2. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Zur einen besseren Übersicht wurden lediglich zwei exo-Liganden ohne H-Atome dargestellt.

Tab. 28: Kristallografische Daten der Verbindung 3.3.2

Molmasse [g · mol <sup>-1</sup> ]	2125.74	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.536
Kristallsystem	triklin	Reflexe (gesamt)	301593
Raumgruppe	$P\bar{1}$	Reflexe (unab.)	43045
Z	2	$2\theta$ max [°]	80.54
a [Å]	13.5575(7)	Bereich $hkl$ -Indizes	$\pm 24/\pm 28/\pm 29$
b [Å]	15.8309(7)	Parameter	904
c [Å]	16.2536(8)	GooF auf $F_0^2$	1.097
$\alpha$ [°]	82.585(2)	R1/wR2 ( $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$ )	0.0403/0.0841
$\beta$ [°]	81.966(2)	R1/wR2 (gesamt)	0.0612/0.0903
$\gamma$ [°]	82.716(2)	Wichtungsfaktoren A/B	0.0168/10.5510
V [Å <sup>3</sup> ]	3404.2(3)	$\rho_{calc.}$ g · cm <sup>-3</sup>	2.0737
Restelektronendichte (max/min)[e · Å <sup>-3</sup> ]			1.87/-1.15

Tab. 29: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.3.2, mit den Symmetrieeoperatoren (I) 1-x, 1-y, -z; (II) -x, 1-y, -z; (III) x, 1+y, z; (IV) 1+x, y, z; (V) 1-x, -y, 1-z; (VI) 1-x, 1-y, 1-z.

	Abstand [Å]		Abstand [Å]		Abstand [Å]
$Nb_1^I - Nb_2$	2.9245(3)	$Nb_5 - Cl_{10}^{II}$	2.4719(5)	$C_6 - F_9$	1.453(6)
$Nb_1 - Nb_2$	2.9238(3)	$Nb_5 - Cl_{12}$	2.4597(5)	$C_8 - F_{10}$	1.333(3)
$Nb_1 - Nb_2^I$	2.9245(3)	$Nb_6 - Cl_8$	2.4649(5)	$C_8 - F_{11}$	1.330(3)
$Nb_1 - Nb_3$	2.9256(3)	$Nb_6 - Cl_9$	2.4677(5)	$C_8 - F_{12}$	1.323(3)
$Nb_1 - Nb_3^I$	2.9228(3)	$Nb_6^{II} - Cl_{11}$	2.4632(5)	$C_{10} - F_{13}$	1.326(3)
$Nb_1^I - Nb_3$	2.9227(3)	$Nb_6 - Cl_{11}^{II}$	2.4632(5)	$C_{10} - F_{14}$	1.330(4)
$Nb_2 - Nb_3$	2.9162(3)	$Nb_6^{II} - Cl_{12}$	2.4581(5)	$C_{10} - F_{15}$	1.303(3)
$Nb_2^I - Nb_3$	2.9191(3)	$Nb_6 - Cl_{12}^{II}$	2.4580(5)	$C_{12} - F_{16}$	1.325(3)
$Nb_2 - Nb_3^I$	2.9191(3)	$Nb_1 - O_1$	2.218(2)	$C_{12} - F_{17}$	1.320(3)
$Nb_4 - Nb_5$	2.9148(3)	$Nb_2 - O_3$	2.182(2)	$C_{12} - F_{18}$	1.330(3)
$Nb_4^{II} - Nb_5$	2.9312(3)	$Nb_3 - O_5$	2.188(2)	$C_{13} = N_1$	1.334(3)
$Nb_4 - Nb_5^{II}$	2.9312(3)	$Nb_4 - O_7$	2.199(2)	$C_{13} = N_2$	1.344(3)
$Nb_4 - Nb_6$	2.9112(3)	$Nb_5 - O_9$	2.189(2)	$C_{13} = N_3$	1.340(3)
$Nb_4^{II} - Nb_6$	2.9182(3)	$Nb_6 - O_{11}$	2.195(2)	$C_{18} = N_4$	1.326(3)
$Nb_4 - Nb_6^{II}$	2.9182(3)	$C_1 - O_1$	1.262(3)	$C_{18} = N_5$	1.351(4)
$Nb_5 - Nb_6$	2.9269(3)	$C_1 - O_2$	1.215(5)	$C_{18} = N_6$	1.339(4)
$Nb_5^{II} - Nb_6$	2.9291(3)	$C_3 - O_3$	1.254(3)	$C_{23} = N_7$	1.334(3)
$Nb_5 - Nb_6^{II}$	2.9290(3)	$C_3 - O_4$	1.219(3)	$C_{23} = N_8$	1.338(3)
$Nb_1 - Cl_1$	2.4539(5)	$C_5 - O_5$	1.254(3)	$C_{23} = N_9$	1.337(3)
$Nb_1 - Cl_2$	2.4455(5)	$C_5 - O_6$	1.207(3)	$C_{28} = N_{10}$	1.328(3)
$Nb_1 - Cl_3$	2.4544(5)	$C_7 - O_7$	1.248(3)	$C_{28} = N_{11}$	1.327(4)
$Nb_1 - Cl_6$	2.4583(5)	$C_7 - O_8$	1.227(3)	$C_{28} = N_{12}$	1.340(4)
$Nb_2 - Cl_2^I$	2.4592(5)	$C_9 - O_9$	1.265(3)	$N_2 - C_{14}$	1.461(3)
$Nb_2^I - Cl_2$	2.4592(5)	$C_9 - O_{10}$	1.219(3)	$N_2 - C_{15}$	1.455(3)
$Nb_2 - Cl_3$	2.4664(5)	$C_{11} - O_{11}$	1.254(3)	$N_3 - C_{16}$	1.463(3)
$Nb_2 - Cl_4$	2.4567(5)	$C_{11} - O_{12}$	1.225(3)	$N_3 - C_{17}$	1.462(3)
$Nb_2 - Cl_5$	2.4561(5)	$C_1 - C_2$	1.553(3)	$N_5 - C_{19}$	1.452(5)
$Nb_3 - Cl_1$	2.4590(5)	$C_3 - C_4$	1.553(4)	$N_5 - C_{20}$	1.465(4)
$Nb_3 - Cl_4$	2.4578(5)	$C_5 - C_6$	1.540(4)	$N_6 - C_{21}$	1.454(5)
$Nb_3^I - Cl_5$	2.4753(5)	$C_7 - C_8$	1.548(3)	$N_6 - C_{22}$	1.467(4)
$Nb_3 - Cl_5^I$	2.4754(5)	$C_9 - C_{10}$	1.551(3)	$N_8 - C_{24}$	1.452(3)
$Nb_3^I - Cl_6$	2.4771(5)	$C_{11} - C_{12}$	1.544(3)	$N_8 - C_{25}$	1.454(3)
$Nb_3 - Cl_6^I$	2.4770(5)	$C_2 - F_1$	1.334(3)	$N_9 - C_{26}$	1.446(3)
$Nb_4 - Cl_7$	2.4604(5)	$C_2 - F_2$	1.336(3)	$N_9 - C_{27}$	1.461(3)
$Nb_4 - Cl_9$	2.4595(5)	$C_2 - F_3$	1.329(3)	$N_{11} - C_{29}$	1.461(4)
$Nb_4 - Cl_{10}$	2.4663(5)	$C_4 - F_4$	1.289(5)	$N_{11} - C_{30}$	1.450(4)
$Nb_4 - Cl_{11}$	2.4582(5)	$C_4 - F_5$	1.403(5)	$N_{12} - C_{31}$	1.456(5)
$Nb_5 - Cl_7$	2.4529(5)	$C_4 - F_6$	1.335(5)	$N_{12} - C_{32}$	1.467(4)
$Nb_5 - Cl_8$	2.4582(5)	$C_6 - F_7$	1.284(5)		
$Nb_5^{II} - Cl_{10}$	2.4719(5)	$C_6 - F_8$	1.306(5)		



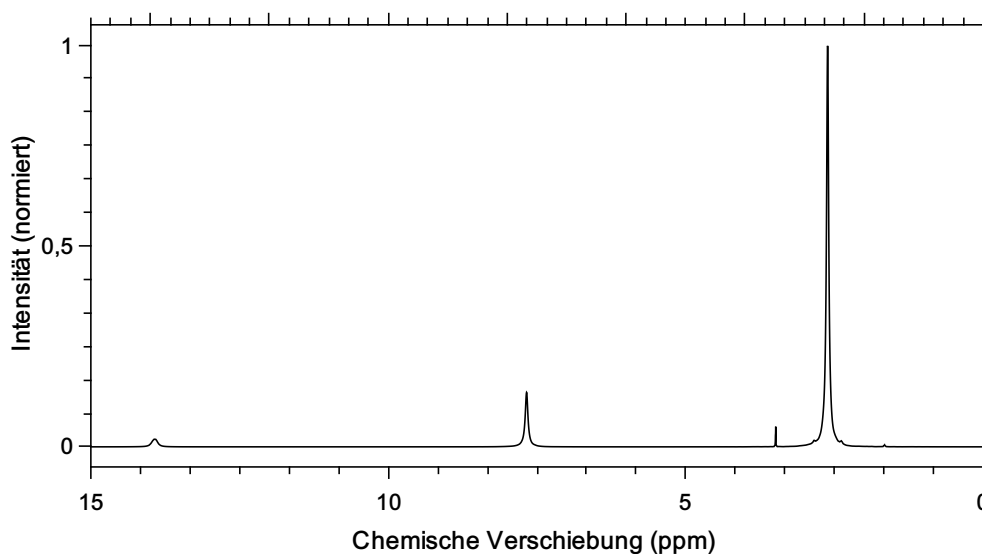


Abb. 106:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.3.2 in  $\text{DMSO-D}_6$ , trocken. 13.92 ppm (Singulett, 0.42,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) 7.67 ppm (Singulett, 2.04  $\text{N}_1$ ), 2.61 ppm (Singulett, 12.0,  $\text{C}_{14/15/16/17}$ )

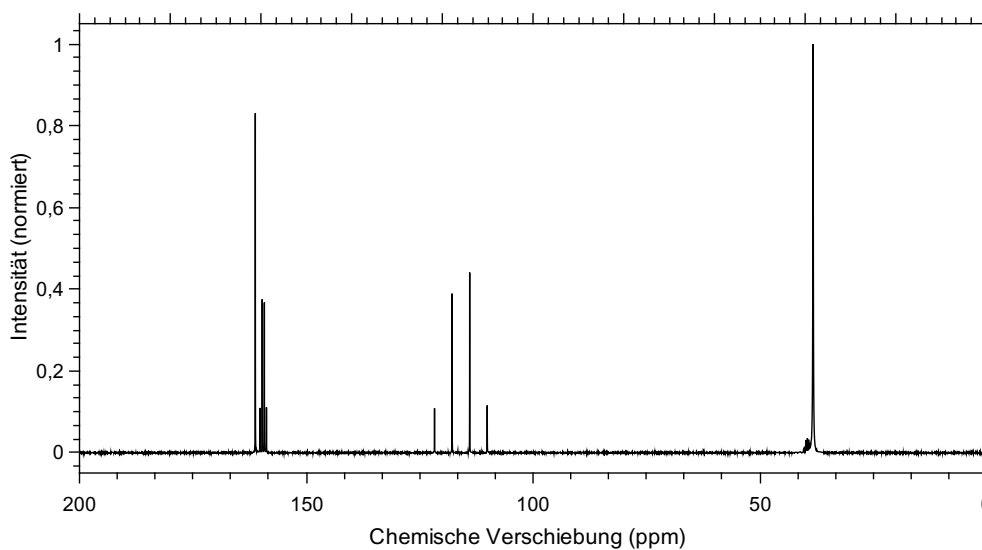


Abb. 107:  $^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.3.2 in  $\text{DMSO-D}_6$ , trocken. 161.23 ppm (Singulett,  $\text{C}_{13}$ ), 160.17 – 158.78 ppm (Quartett,  $\text{C}_{1/5}$ ), 121.72 – 110.10 ppm (Quartett,  $\text{C}_{2/6}$ ), 38.25 ppm (Singulett,  $\text{C}_{14/15/16/17}$ )

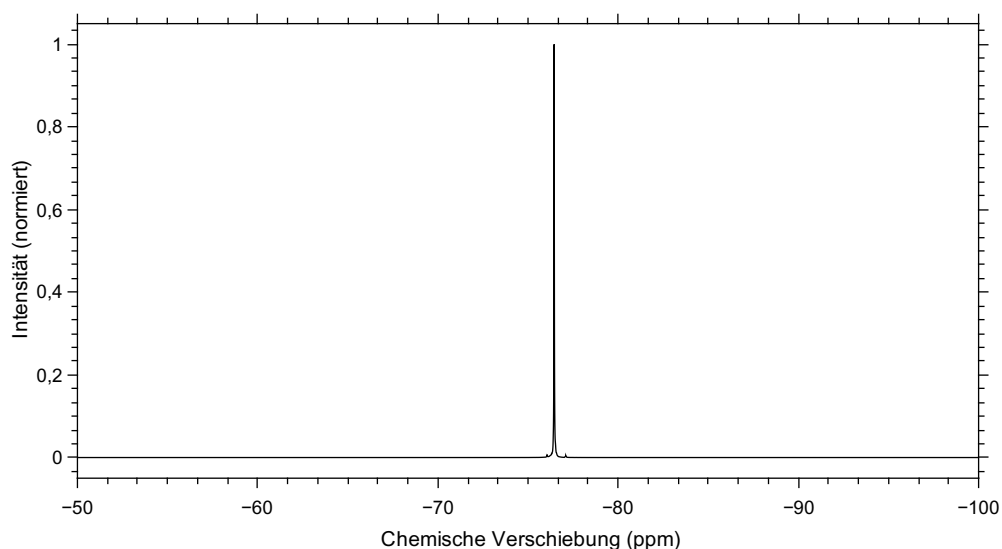


Abb. 108:  $^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.3.2 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ , trocken. -76.45 ppm (Singulett,  $F_{1/2/3}$ )

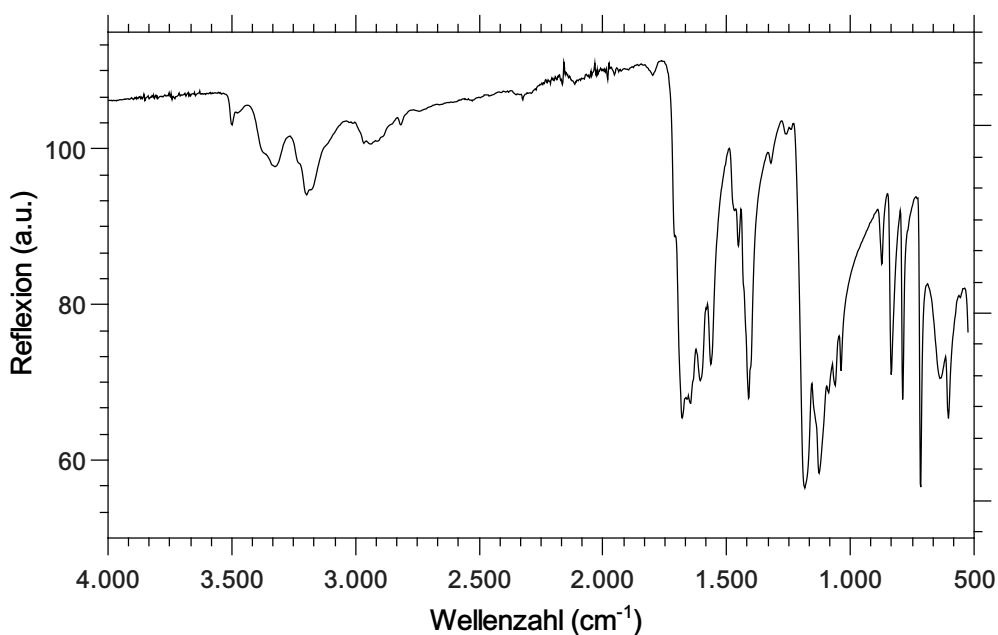


Abb. 109: IR-Spektrum der Verbindung  $[\text{TMG}(\text{H})]_4^+[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{TFA})_6]_4^{4-}$

**IR** (ATR, RT,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 557.35 (m), 603.64 (s), 638.35 (s), 715.50 (vs), 788.78 (s), 800.35 (m), 835.07 (s), 873.64 (m), 1037.57 (s), 1062.64 (s), 1089.64 (s), 1124.35 (vs), 1178.35 (vs), 1321.06 (w), 1411.71 (s), 1452.21 (m), 1467.64 (m), 1564.06 (s), 1602.63 (s), 1660.49 (s), 1675.92 (s), 2942.99(w), 3197.56 (m), 3330.63 (w), 3500.46 (vw).

Tab. 30: Elementaranalyse der Verbindung 3.3.2

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	17.99	18.08
N	7.88	7.91
H	2.78	2.66

### A.3.8. Analytik der Verbindung 3.3.3

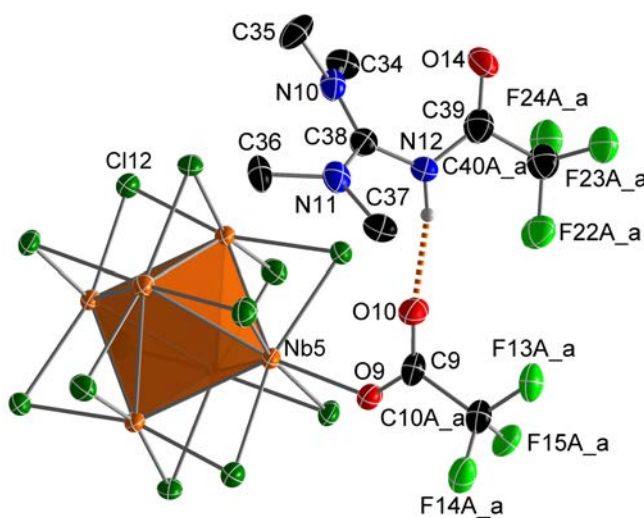


Abb. 110: Vereinfachter Ortep-Plot der Struktur der Verbindung 3.3.3. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 31: Kristallografische Daten der Verbindung 3.3.3

Molmasse [g · mol <sup>-1</sup> ]	2509.75	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.319
Kristallsystem	monoklin	Reflexe (gesamt)	93083
Raumgruppe	$P2_1/c$	Reflexe (unab.)	3929
Z	4	$2\theta$ max [°]	56.04
a [Å]	17.4585(5)	Bereich $hkl$ -Indizes	-23 - +22/±25/±33
b [Å]	19.1861(7)	Parameter	1272
c [Å]	25.3775(8)	Goof auf $F_0^2$	0.993
$\alpha$ [°]	90	R1/wR2 ( $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$ )	0.0582/0.0895
$\beta$ [°]	105.882(2)	R1/wR2 (gesamt)	0.1533/0.1147
$\gamma$ [°]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.0344/0.0
V [Å <sup>3</sup> ]	8175.9(5)	$\rho_{calc.}$ g · cm <sup>-3</sup>	2.0388
Restelektronendichte (max/min)[e · Å <sup>-3</sup> ]			1.649/-0.984

Tab. 32: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.3.3, mit den Symmetrieeoperatoren (I)  $1-x, 0.5+y, 0.5-z$ ; (II)  $x, 0.5-y, -0.5+z$ ; (III)  $-x, 1-y, 1-z$ ; (IV)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (V)  $x, 1+y, z$ ; (VI)  $-x, 0.5+y, 0.5-z$ ; (VII)  $1-x, -y, 1-z$ .

	Abstand [Å]		Abstand [Å]		Abstand [Å]
$Nb_1 - Nb_2$	2.924(8)	$Nb_5 - Nb_6$	2.922(9)	$Nb_3 - Cl_4$	2.467(2)
$Nb_1^I - Nb_2$	2.917(8)	$Nb_5^{II} - Nb_6$	2.921(8)	$Nb_3 - Cl_6$	2.473(2)
$Nb_1 - Nb_2^I$	2.917(8)	$Nb_5 - Nb_6^{II}$	2.921(8)	$Nb_4 - Cl_9$	2.473(2)
$Nb_1 - Nb_3$	2.933(8)	$Nb_1 - Cl_1$	2.460(2)	$Nb_4 - Cl_{10}$	2.462(2)
$Nb_1^I - Nb_3$	2.912(7)	$Nb_1 - Cl_2$	2.470(2)	$Nb_4 - Cl_{11}$	2.462(2)
$Nb_1 - Nb_3^I$	2.912(7)	$Nb_1 - Cl_4$	2.461(2)	$Nb_4 - Cl_{12}$	2.450(2)
$Nb_2 - Nb_3$	2.936(8)	$Nb_2 - Cl_2$	2.476(2)	$Nb_5 - Cl_7$	2.460(2)
$Nb_2^I - Nb_3$	2.922(7)	$Nb_2 - Cl_3$	2.452(2)	$Nb_5 - Cl_8$	2.446(2)
$Nb_2 - Nb_3^I$	2.922(7)	$Nb_2^I - Cl_5$	2.446(2)	$Nb_5 - Cl_9$	2.467(2)
$Nb_4 - Nb_5$	2.919(8)	$Nb_2 - Cl_5^I$	2.446(2)	$Nb_5 - Cl_{12}^{II}$	2.457(2)
$Nb_4^{II} - Nb_5$	2.916(8)	$Nb_2 - Cl_6$	2.475(2)	$Nb_6 - Cl_7$	2.461(2)
$Nb_4 - Nb_5^{II}$	2.916(8)	$Nb_3 - Cl_1^I$	2.458(2)	$Nb_6^{II} - Cl_8$	2.456(2)
$Nb_4 - Nb_6$	2.905(8)	$Nb_3^I - Cl_1$	2.458(2)	$Nb_6 - Cl_8^{II}$	2.456(2)
$Nb_4^{II} - Nb_6$	2.917(9)	$Nb_3 - Cl_3^I$	2.446(2)	$Nb_6^{II} - Cl_{10}$	2.463(2)
$Nb_4 - Nb_6^{II}$	2.917(9)	$Nb_3^I - Cl_3$	2.446(2)	$Nb_6 - Cl_{10}^{II}$	2.463(2)

Tab. 33: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.3.3

	Abstand [Å]		Abstand [Å]		Abstand [Å]
$Nb_6 - Cl_{11}$	2.445(2)	$C_4 - F_4$	1.358(9)	$N_4 - C_{20}$	1.466(9)
$Nb_5^{II} - Cl_{12}$	2.457(2)	$C_4 - F_5$	1.336(9)	$N_4 - C_{21}$	1.449(9)
$Nb_1 - O_1$	2.205(4)	$C_4 - F_6$	1.328(9)	$N_4 - C_{24}$	1.291(1)
$Nb_2 - O_5$	2.169(4)	$C_6 - F_7$	1.342(1)	$N_5 - C_{24}$	1.387(1)
$Nb_3 - O_3$	2.193(4)	$C_6 - F_8$	1.341(1)	$N_5 - C_{25}$	1.383(8)
$Nb_4 - O_{11}$	2.179(4)	$C_6 - F_9$	1.344(1)	$N_6 - C_{22}$	1.425(9)
$Nb_5 - O_9$	2.221(4)	$C_8 - F_{10}$	1.335(9)	$N_6 - C_{23}$	1.474(1)
$Nb_6 - O_7$	2.192(4)	$C_8 - F_{11}$	1.324(8)	$N_7 - C_{29}$	1.456(1)
$C_1 - O_1$	1.260(6)	$C_8 - F_{12}$	1.300(9)	$N_7 - C_{30}$	1.476(9)
$C_1 - O_2$	1.209(6)	$C_{10} - F_{13}$	1.346(9)	$N_8 - C_{27}$	1.488(9)
$C_3 - O_3$	1.271(8)	$C_{10} - F_{14}$	1.337(1)	$N_8 - C_{28}$	1.423(1)
$C_3 - O_4$	1.220(8)	$C_{10} - F_{15}$	1.335(1)	$N_8 - C_{31}$	1.309(9)
$C_5 - O_5$	1.276(7)	$C_{12} - F_{16}$	1.360(1)	$N_9 - C_{31}$	1.359(9)
$C_5 - O_6$	1.216(7)	$C_{12} - F_{17}$	1.319(1)	$N_9 - C_{32}$	1.360(2)
$C_7 - O_7$	1.259(8)	$C_{12} - F_{18}$	1.334(1)	$N_{10} - C_{34}$	1.455(8)
$C_7 - O_8$	1.222(8)	$C_{19} - F_{19}$	1.328(8)	$N_{10} - C_{35}$	1.465(7)
$C_9 - O_9$	1.271(8)	$C_{19} - F_{20}$	1.319(8)	$N_{10} - C_{38}$	1.328(8)
$C_9 - O_{10}$	1.210(7)	$C_{19} - F_{21}$	1.330(8)	$N_{11} - C_{36}$	1.469(8)
$C_{11} - O_{11}$	1.250(7)	$C_{26} - F_{25}$	1.321(1)	$N_{11} - C_{37}$	1.465(8)
$C_{11} - O_{12}$	1.220(8)	$C_{26} - F_{26}$	1.312(1)	$N_{11} - C_{38}$	1.317(8)
$C_{18} - O_{13}$	1.203(7)	$C_{26} - F_{27}$	1.379(2)	$N_{12} - C_{38}$	1.391(8)
$C_{39} - O_{14}$	1.213(8)	$C_{33} - F_{28}$	1.278(1)	$N_{12} - C_{39}$	1.353(9)
$C_{32} - O_{16}$	1.203(1)	$C_{33} - F_{29}$	1.311(2)		
$C_1 - C_2$	1.528(2)	$C_{33} - F_{30}$	1.433(2)		
$C_3 - C_4$	1.540(2)	$C_{40} - F_{22}$	1.335(1)		
$C_5 - C_6$	1.496(2)	$C_{40} - F_{23}$	1.361(2)		
$C_7 - C_8$	1.527(1)	$C_{40} - F_{24}$	1.310(3)		
$C_9 - C_{10}$	1.542(1)	$N_1 - C_{15}$	1.481(8)		
$C_{11} - C_{12}$	1.501(2)	$N_1 - C_{16}$	1.463(8)		
$C_{25} - C_{26}$	1.563(2)	$N_1 - C_{17}$	1.301(8)		
$C_{32} - C_{33}$	1.499(2)	$N_2 - C_{13}$	1.447(8)		
$C_{39} - C_{40}$	1.521(2)	$N_2 - C_{14}$	1.455(8)		
$C_2 - F_1$	1.342(9)	$N_2 - C_{17}$	1.325(8)		
$C_2 - F_2$	1.260(2)	$N_3 - C_{17}$	1.388(8)		
$C_2 - F_3$	1.430(3)	$N_3 - C_{18}$	1.375(8)		

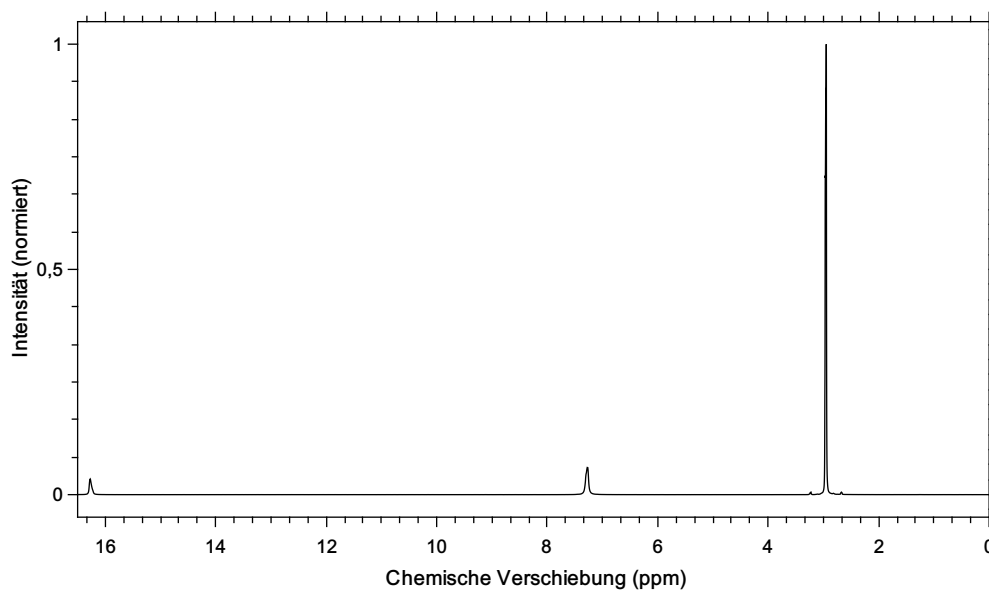


Abb. 111:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.3.3 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ , trocken. 16.35 – 16.15 ppm (Singulett, COOH) 7.82 – 6.81 ppm (Singulett,  $0.92 \text{ N}_1$ ), 2.91 ppm (Singulett, 12.0,  $\text{C}_{2/3/4/5}$ )

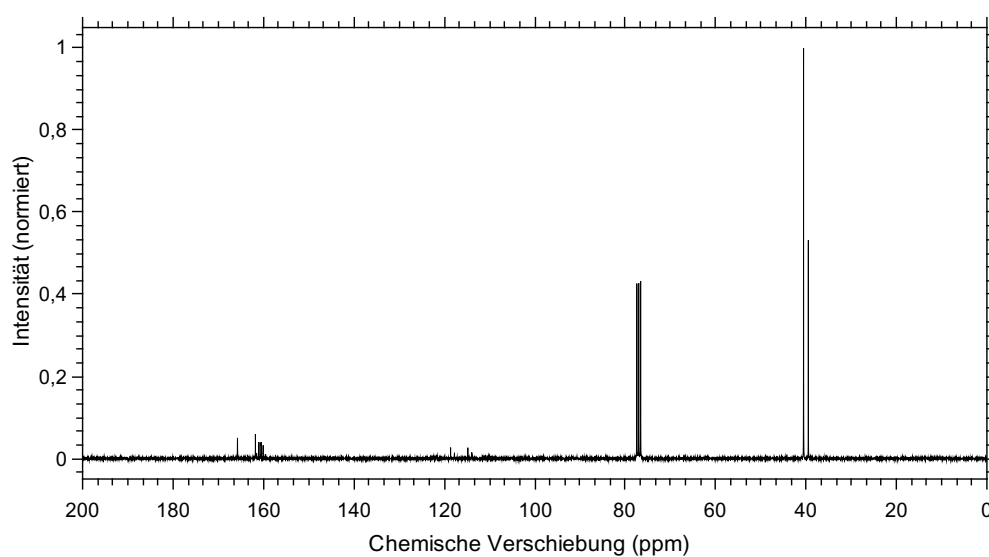


Abb. 112:  $^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.3.3 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ , trocken. 165.75 ppm (Singulett,  $\text{C}_1$ ), 161.77 ppm (Singulett,  $\text{C}_1$ , TMG), 161.51 – 160.06 ppm (Quartett,  $\text{C}_6$ ), 122.42 – 110.99 ppm (Quartett,  $\text{C}_7$ ), 121.60 – 110.18 ppm (Quartett,  $\text{C}_7$ , Anion), 40.55 ppm (Singulett,  $\text{C}_{2/3/4/5}$ ), 39.49 ppm (Singulett,  $\text{C}_{2/3/4/5}$ ), TMG

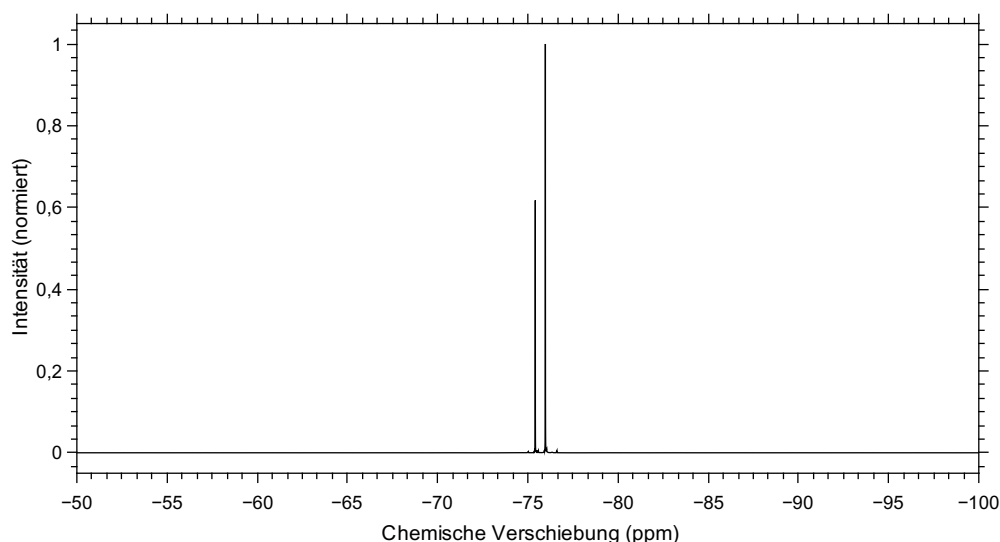


Abb. 113:  $^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.3.3 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ , trocken. -75.42 ppm (Singulett,  $F_{1/2/3}$ ).

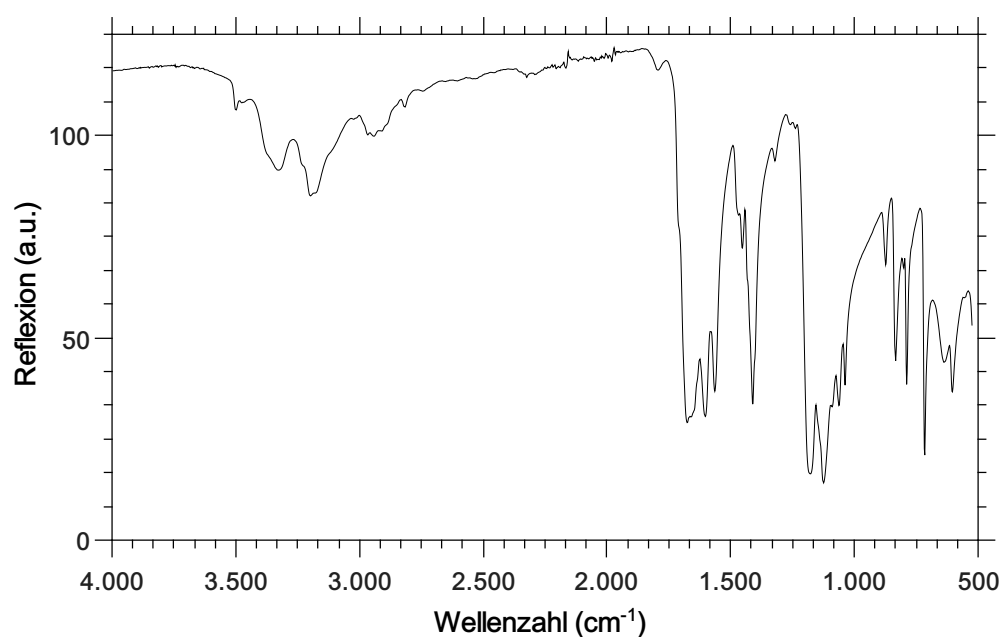


Abb. 114: IR-Spektrum der Verbindung  $[\text{TMGTFAA}(\text{H})]_4^+[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{TFA})_6]^{4-}$   
**IR** (ATR, RT,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 557.35 (m), 603.64 (s), 638.35 (s), 715.50 (vs), 788.78 (s), 800.35 (m), 835.07 (s), 873.64 (m), 1037.57 (s), 1062.64 (s), 1089.64 (s), 1124.35 (vs), 1178.35 (vs), 1321.06 (w), 1411.71 (s), 1452.21 (m), 1467.64 (m), 1564.06 (s), 1602.63 (s), 1660.49 (s), 1675.92 (s), 2942.99 (w), 3178.27 (m), 3197.56 (m), 3330.63 (w), 3500.34 (w).

Tab. 34: Elementaranalyse der Verbindung 3.3.3

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	18.67	18.52
N	6.53	6.45
H	2.04	2.16
F	22.71	

### A.3.9. Analytik der Verbindung 3.3.5

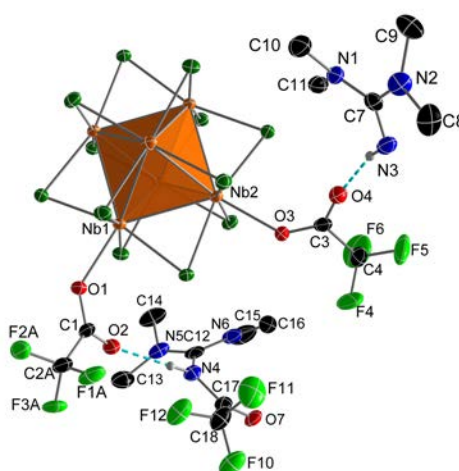


Abb. 115: Ortep-Plot der Struktur der Verbindung 3.3.5. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber wurden nur zwei exo-Liganden der Äquatorialebene mit Wbb und Kationen dargestellt.

Tab. 35: Kristallografische Daten der Verbindung 3.3.5

Molmasse [g · mol <sup>-1</sup> ]	2315.75	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.428
Kristallsystem	monoklin	Reflexe (gesamt)	53251
Raumgruppe	$P2_1/n$	Reflexe (unab.)	6210
Z	2	$2\theta$ max [°]	63.28
a [Å]	12.1442(8)	Bereich $hkl$ -Indizes	-17 - +14/±29/±23
b [Å]	20.030(1)	Parameter	531
c [Å]	16.173(1)	GooF auf $F_0^2$	0.968
$\alpha$ [°]	90	R1/wR2 ( $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$ )	0.0579/0.0942
$\beta$ [°]	106.811(4)	R1/wR2 (gesamt)	0.1573/0.1254
$\gamma$ [°]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.0376/0.0
V [Å <sup>3</sup> ]	3765.9(4)	$\rho_{calc}$ . g · cm <sup>-3</sup>	2.04208
Restelektronendichte (max/min)[e · Å <sup>-3</sup> ]			0.912/-0.982



Tab. 36: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.3.5, mit dem Symmetrieoperator (I)  $-x, -y, 2-z$ .

	Abstand [Å]		Abstand [Å]		Abstand [Å]
$Nb_1 - Nb_2$	2.9104(7)	$C_1 - O_1$	1.272(6)	$C_{18} - F_{10}$	1.329(7)
$Nb_1 - Nb_2^I$	2.9249(6)	$C_1 = O_2$	2.221(7)	$C_{18} - F_{11}$	1.348(8)
$Nb_1^I - Nb_2$	2.9249(5)	$C_3 - O_3$	2.251(7)	$C_{18} - F_{12}$	1.317(7)
$Nb_1 - Nb_3$	2.9249(7)	$C_3 = O_4$	2.226(7)	$N_4 - C_{12}$	1.380(8)
$Nb_1 - Nb_3^I$	2.9222(7)	$C_5 - O_5$	2.264(7)	$N_4 - C_{17}$	1.369(7)
$Nb_1^I - Nb_3$	2.9222(7)	$C_5 = O_6$	2.217(7)	$N_5 - C_{12}$	1.324(9)
$Nb_2 - Nb_3$	2.9361(8)	$C_1 - C_2$	1.526(1)	$N_5 - C_{13}$	1.453(8)
$Nb_2 - Nb_3^I$	2.9149(7)	$C_3 - C_4$	1.546(8)	$N_5 - C_{14}$	1.472(7)
$Nb_2^I - Nb_3$	2.9149(7)	$C_5 - C_6$	1.520(4)	$N_6 - C_{12}$	1.323(8)
$Nb_1 - Cl_1$	2.452(1)	$C_2 - F_1$	1.357(1)	$N_6 - C_{15}$	1.466(9)
$Nb_1 - Cl_2$	2.464(2)	$C_2 - F_2$	1.339(9)	$N_6 - C_{16}$	1.473(9)
$Nb_1 - Cl_5$	2.457(2)	$C_2 - F_3$	1.346(9)		
$Nb_1 - Cl_6$	2.475(1)	$C_4 - F_4$	1.315(7)		
$Nb_2^I - Cl_1$	2.448(1)	$C_4 - F_5$	1.312(8)		
$Nb_2 - Cl_1^I$	2.449(1)	$C_4 - F_6$	1.305(9)		
$Nb_2 - Cl_3$	2.456(2)	$C_6 - F_7$	1.330(3)		
$Nb_2 - Cl_4$	2.461(2)	$C_6 - F_8$	1.300(3)		
$Nb_2 - Cl_6$	2.469(1)	$C_6 - F_9$	1.340(3)		
$Nb_3^I - Cl_2$	2.452(1)	$N_1 = C_7$	1.331(7)		
$Nb_3 - Cl_2^I$	2.452(1)	$N_1 - C_{10}$	1.462(7)		
$Nb_3^I - Cl_3$	2.452(1)	$N_1 - C_{11}$	1.452(8)		
$Nb_3 - Cl_3^I$	2.452(1)	$N_2 = C_7$	1.338(8)		
$Nb_3 - Cl_4$	2.453(1)	$N_2 - C_8$	1.457(8)		
$Nb_3 - Cl_5$	2.459(1)	$N_2 - C_9$	1.467(8)		
$Nb_1 - O_1$	2.227(4)	$N_3 = C_7$	1.337(7)		
$Nb_2 - O_3$	2.190(4)	$C_{17} - O_7$	1.196(7)		
$Nb_3 - O_5$	2.202(4)	$C_{17} - C_{18}$	1.528(9)		

Tab. 37: Elementaranalyse der Verbindung 3.3.5

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	18.40	18.32
N	7.15	7.07
H	2.32	2.45
F	19.67	

### A.3.10. Analytik der Verbindung 3.3.7

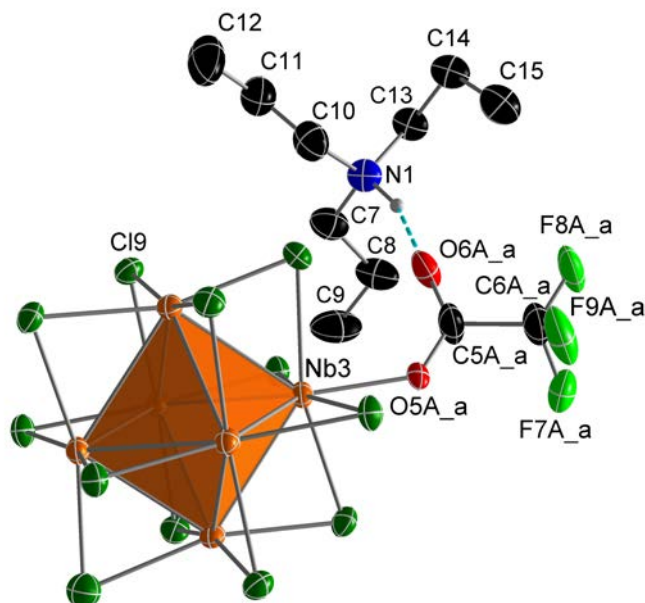


Abb. 116: Ortep-Plot der Struktur der Verbindung 3.3.7. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 38: Kristallografische Daten der Verbindung 3.3.7

Molmasse [g · mol <sup>-1</sup> ]	2238.08	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.295
Kristallsystem	monoklin	Reflexe (gesamt)	70178
Raumgruppe	$C_2/c$	Reflexe (unab.)	10306
Z	4	$2\theta$ max [°]	65.20
a [Å]	22.5287(8)	Bereich $hkl$ -Indizes	-34 - +33/-33 - +35/ $\pm$ 23
b [Å]	23.3147(8)	Parameter	797
c [Å]	15.6055(6)	GooF auf $F_0^2$	1.031
$\alpha$ [°]	90	R1/wR2 ( $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$ )	0.0433/0.0958
$\beta$ [°]	92.291(2)	R1/wR2 (gesamt)	0.0768/0.1121
$\gamma$ [°]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.0417/24.410
V [Å <sup>3</sup> ]	8190.2(5)	$\rho_{calc.}$ g · cm <sup>-3</sup>	1.815
Restelektronendichte (max/min)[e · Å <sup>-3</sup> ]			2.38/-1.18

Tab. 39: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.3.7, mit dem Symmetrieoperator (I) 0.5-x, 0.5-y, 1-z.

	Abstand [Å]		Abstand [Å]
$Nb_1 - Nb_2$	2.9163(4)	$C_4 - F_4$	1.271(1)
$Nb_1^I - Nb_2$	2.9135(4)	$C_4 - F_5$	1.311(1)
$Nb_1 - Nb_2^I$	2.9135(4)	$C_4 - F_6$	1.351(8)
$Nb_1 - Nb_3$	2.9212(4)	$C_6 - F_7$	1.380(2)
$Nb_1^I - Nb_3$	2.9165(4)	$C_6 - F_8$	1.258(2)
$Nb_1 - Nb_3^I$	2.9166(4)	$C_6 - F_9$	1.332(1)
$Nb_2 - Nb_3$	2.9145(4)	$N_1 - C_7$	1.5020(5)
$Nb_2^I - Nb_3$	2.9203(4)	$N_1 - C_{10}$	1.5050(5)
$Nb_2 - Nb_3^I$	2.9202(4)	$N_1 - C_{13}$	1.5000(4)
$Nb_1 - Cl_4$	2.4575(8)	$N_2 - C_{16}$	1.4800(7)
$Nb_1 - Cl_6$	2.4591(8)	$N_2 - C_{19}$	1.4900(7)
$Nb_1 - Cl_7$	2.4669(8)	$N_2 - C_{22}$	1.4770(7)
$Nb_1 - Cl_9$	2.4591(8)	$N_3 - C_{25}$	1.4920(7)
$Nb_2 - Cl_5$	2.4614(8)	$N_3 - C_{28}$	1.5370(7)
$Nb_2 - Cl_7$	2.4634(8)	$N_3 - C_{31}$	1.6570(7)
$Nb_2 - Cl_8$	2.4603(8)	$C_1 - C_2$	1.544(1)
$Nb_2^I - Cl_9$	2.4534(8)	$C_3 - C_4$	1.5350(9)
$Nb_2 - Cl_9^I$	2.4534(8)	$C_5 - C_6$	1.5420(8)
$Nb_3^I - Cl_4$	2.4539(8)	$C_7 - C_8$	1.4880(6)
$Nb_3 - Cl_4^I$	2.4539(8)	$C_8 - C_9$	1.5510(6)
$Nb_3 - Cl_5$	2.4519(8)	$C_{10} - C_{11}$	1.4480(6)
$Nb_3 - Cl_6$	2.4584(8)	$C_{11} - C_{12}$	1.5490(7)
$Nb_3^I - Cl_8$	2.4534(8)	$C_{13} - C_{14}$	1.5060(5)
$Nb_3 - Cl_8^I$	2.4600(8)	$C_{14} - C_{15}$	1.4970(6)
$Nb_1 - O_1$	2.151(1)	$C_{16} - C_{17}$	1.4840(8)
$Nb_2 - O_3$	2.125(9)	$C_{17} - C_{18}$	1.6160(8)
$Nb_3^I - O_5$	2.211(1)	$C_{19} - C_{20}$	1.3340(9)
$Nb_3 - O_5^I$	2.211(1)	$C_{20} - C_{21}$	1.579(1)
$O_1 = C_1$	1.279(1)	$C_{22} - C_{23}$	1.4420(9)
$O_2 = C_1$	1.227(1)	$C_{23} - C_{24}$	1.477(1)
$O_3 = C_3$	1.252(1)	$C_{25} - C_{26}$	1.4790(8)
$O_4 = C_3$	1.220(8)	$C_{26} - C_{27}$	1.6210(9)
$O_5 = C_5$	1.271(7)		
$O_6 = C_5$	1.234(9)		
$C_2 - F_1$	1.370(1)		
$C_2 - F_2$	1.338(2)		
$C_2 - F_3$	1.286(2)		

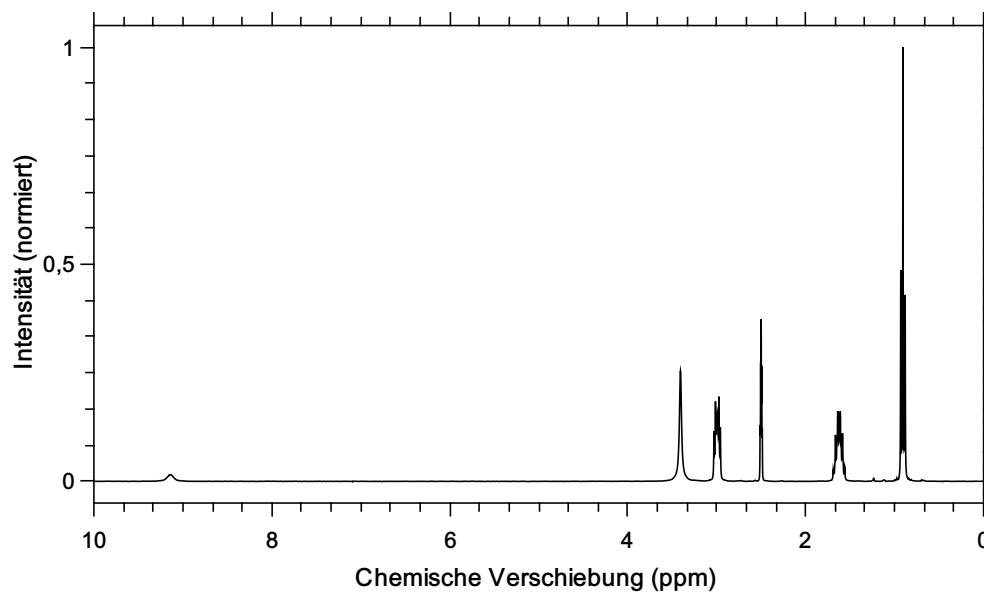


Abb. 117:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.3.7 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 9.51 – 8.65 ppm (Singulett, 1.00,  $\text{N}_1$ ) 3.01 – 2.86 ppm (Dublett aus Triplets, 6.10,  $\text{C}_{7/10/13}$ ), 1.75 – 1.50 ppm (Multiplett, 6.10,  $\text{C}_{8/11/14}$ ), 1.02 – 0.80 ppm (Triplett, 9.19,  $\text{C}_{9/12/15}$ )

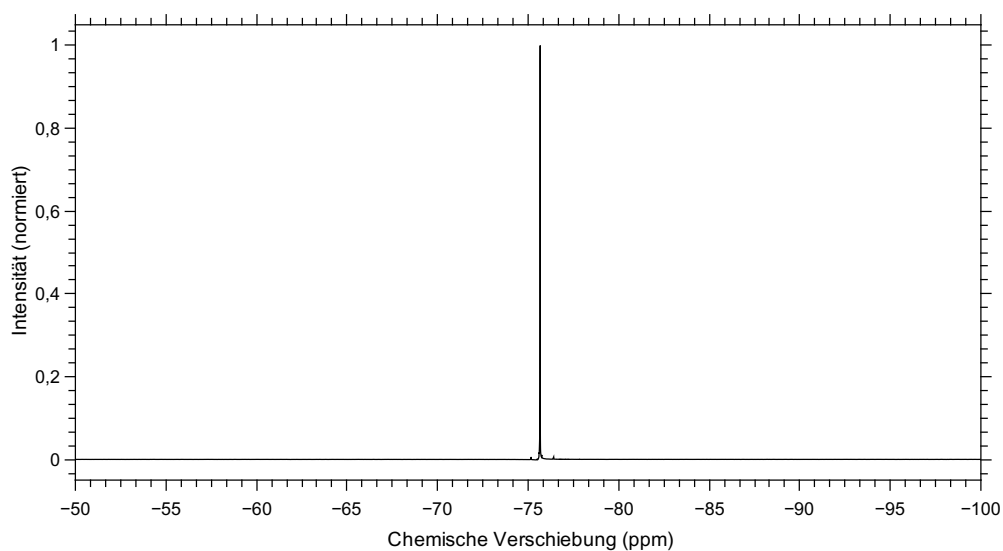


Abb. 118:  $^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.3.7 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ , trocken. 75.62 ppm (Singulett,  $\text{F}_{7/8/9}$ )

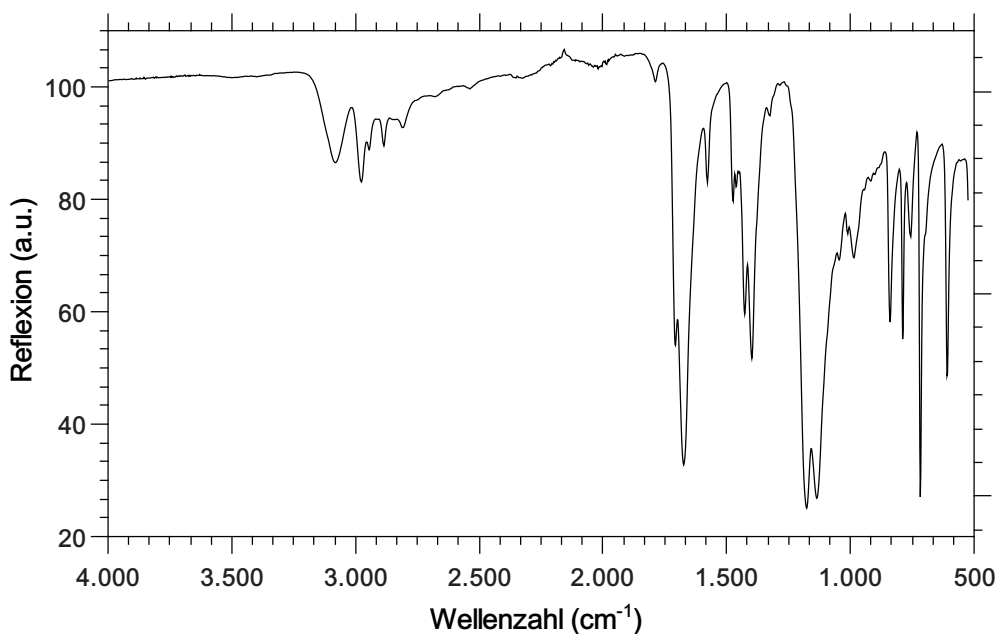


Abb. 119: IR-Spektrum der Verbindung HNPr<sub>3</sub>-TFA-Cluster

**IR** (ATR, RT,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 555.43 (w), 609.43 (s), 717.42 (vs), 757.92 (m), 788.78 (s), 838.92 (m), 885.21 (w), 902.57 (w), 918.00 (w), 943.07 (m), 985.50 (m), 1012.49 (m), 1045.28 (m), 1135.92 (vs), 1176.42 (vs), 1326.85 (w), 1398.21 (s), 1427.14 (m), 1450.28 (w), 1461.85 (w), 1473.42 (m), 1579.49 (w), 1673.99 (vs), 1706.78 (s), 1787.78 (vw), 2537.99 (vw), 2678.77 (w), 2809.91 (w), 2842.70 (w), 2850.41 (w), 2885.13 (w), 2908.27 (w), 2914.06 (w), 2944.91 (w), 2975.77 (w), 3081.84 (w).

Tab. 40: Elementaranalyse der Verbindung 3.3.7

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	25.76	26.13
N	2.50	2.67
H	3.96	4.11
F	15.28	

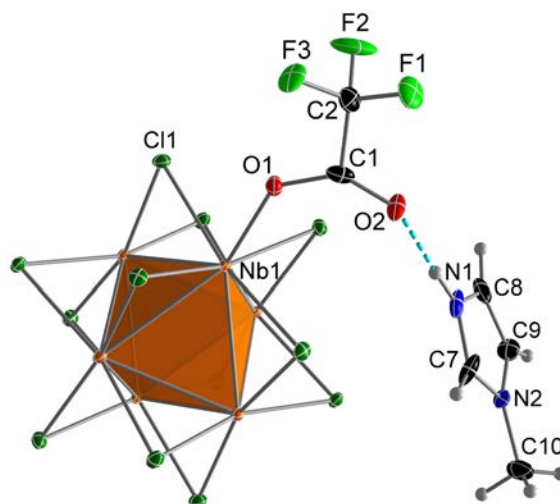


Abb. 120: Ortep-Plot der Struktur der Verbindung HMIIm–TFA–Cluster. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

### A.3.11. Analytik der Verbindung 3.3.10

Tab. 42: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.3.10, mit dem Symmetrieoperator (I) 1-x, 1-y, 1-z.

Abstand [Å]		Abstand [Å]		Abstand [Å]	
$Nb_1 - Nb_2$	2.9111(2)	$N_2 = C_7$	1.350(1)	$Nb_3 - Cl_4$	2.4490(3)
$Nb_1^I - Nb_2$	2.9161(1)	$N_2 = C_9$	1.367(1)	$Nb_3 - Cl_5$	2.4620(2)
$Nb_1 - Nb_2^I$	2.9160(1)	$N_3 = C_{11}$	1.321(1)	$Nb_3 - Cl_6$	2.4660(2)
$Nb_1 - Nb_3$	2.9354(1)	$N_3 = C_{12}$	1.372(1)	$Nb_1 - O_1$	2.219(6)
$Nb_1^I - Nb_3$	2.9199(1)	$N_4 = C_{11}$	1.346(1)	$Nb_2 - O_3$	2.214(8)
$Nb_1 - Nb_3^I$	2.9200(1)	$N_4 = C_{13}$	1.381(1)	$Nb_3 - O_5$	2.199(6)
$Nb_2 - Nb_3$	2.9212(1)	$N_2 - C_{10}$	1.444(2)	$N_1 = C_7$	1.314(2)
$Nb_2^I - Nb_3$	2.9302(1)	$N_4 - C_{14}$	1.460(1)	$N_1 = C_8$	1.376(1)
$Nb_2 - Nb_3^I$	2.9303(1)	$C_1 = O_1$	1.278(1)	$C_2 - F_2$	1.357(1)
$Nb_1 - Cl_1$	2.4590(3)	$C_1 = O_2$	1.218(1)	$C_2 - F_3$	1.357(1)
$Nb_1 - Cl_2$	2.4560(3)	$C_3 = O_3$	1.237(1)	$C_4 - F_4$	1.316(1)
$Nb_1^I - Cl_5$	2.4650(2)	$C_3 = O_4$	1.227(1)	$C_4 - F_5$	1.341(1)
$Nb_1 - Cl_5^I$	2.4650(2)	$C_5 = O_5$	1.256(1)	$C_4 - F_6$	1.314(2)
$Nb_1 - Cl_6$	2.4620(2)	$C_5 = O_6$	1.203(2)	$C_6 - F_7$	1.318(1)
$Nb_2^I - Cl_1$	2.4620(2)	$C_1 - C_2$	1.523(2)	$C_6 - F_8$	1.286(1)
$Nb_2 - Cl_1^I$	2.4620(2)	$C_3 - C_4$	1.538(1)	$C_6 - F_9$	1.321(2)
$Nb_2 - Cl_2$	2.4650(2)	$C_5 - C_6$	1.544(2)		
$Nb_2 - Cl_3$	2.4670(2)	$C_8 = C_9$	1.363(2)		
$Nb_3^I - Cl_3$	2.4720(3)	$C_{12} = C_{13}$	1.344(1)		
$Nb_3 - Cl_3^I$	2.4720(3)	$C_2 - F_1$	1.323(9)		

Tab. 41: Kristallografische Daten der Verbindung 3.3.10

Molmasse [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	1993.44	$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1.787
Kristallsystem	monoklin	Reflexe (gesamt)	10265
Raumgruppe	$P2_1/n$	Reflexe (unab.)	3219
Z	2	$2\theta$ max [ $^\circ$ ]	54.38
a [ $\text{\AA}$ ]	13.202(5)	Bereich $hkl$ -Indizes	-8-16/-21-19/-17-16
b [ $\text{\AA}$ ]	16.860(7)	Parameter	381
c [ $\text{\AA}$ ]	13.304(5)	GooF auf $F_0^2$	0.992
$\alpha$ [ $^\circ$ ]	90	R1/wR2 ( $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$ )	0.0612/0.0952
$\beta$ [ $^\circ$ ]	95.80(2)	R1/wR2 (gesamt)	0.1353/0.1160
$\gamma$ [ $^\circ$ ]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.0346/0.0
V [ $\text{\AA}^3$ ]	2946.0(2)	$\rho_{\text{calc.}}$ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.247
Restelektronendichte (max/min) [ $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ ]			8.96/-1.172

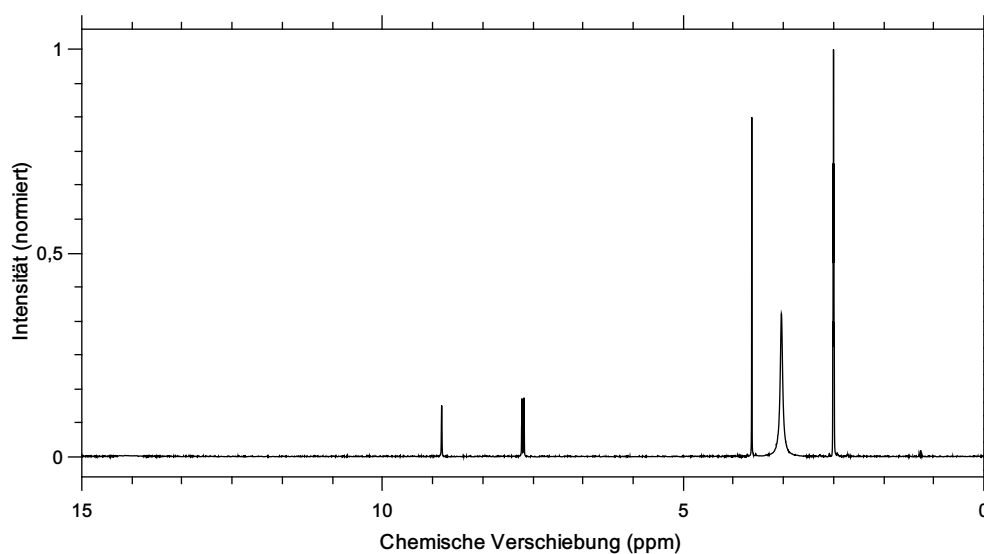


Abb. 121:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.3.10 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ , trocken. 14.91 – 13.40 ppm (Singulett, 0.70,  $N_1$ ), 9.02 ppm (Singulett, 1.06,  $C_7$ ), 7.56 – 7.75 ppm (Duplett, 2.17,  $C_{8/9}$ ), 3.86 ppm (Singulett, 3.35,  $C_{10}$ )

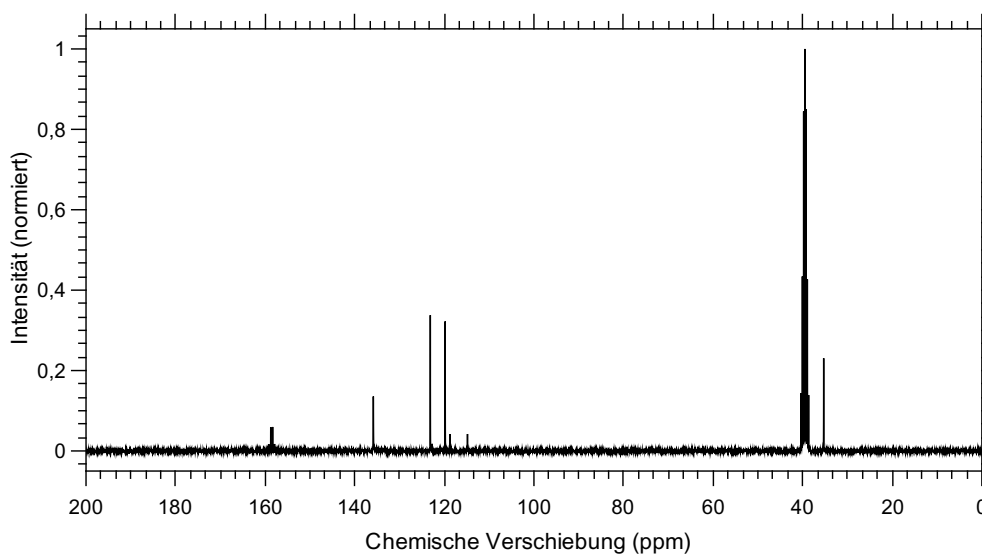


Abb. 122:  $^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.3.10 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 159.21 – 157.91 ppm (Quartett,  $C_1$ ), 135.85 ppm (Singulett,  $C_7$ ), 123.13 ppm (Singulett,  $C_9$ ), 122.72 – 110.90 ppm (Quartett,  $C_2$ ), 119.81 ppm (Singulett,  $C_8$ ), 35.32 ppm (Singulett,  $C_{10}$ )

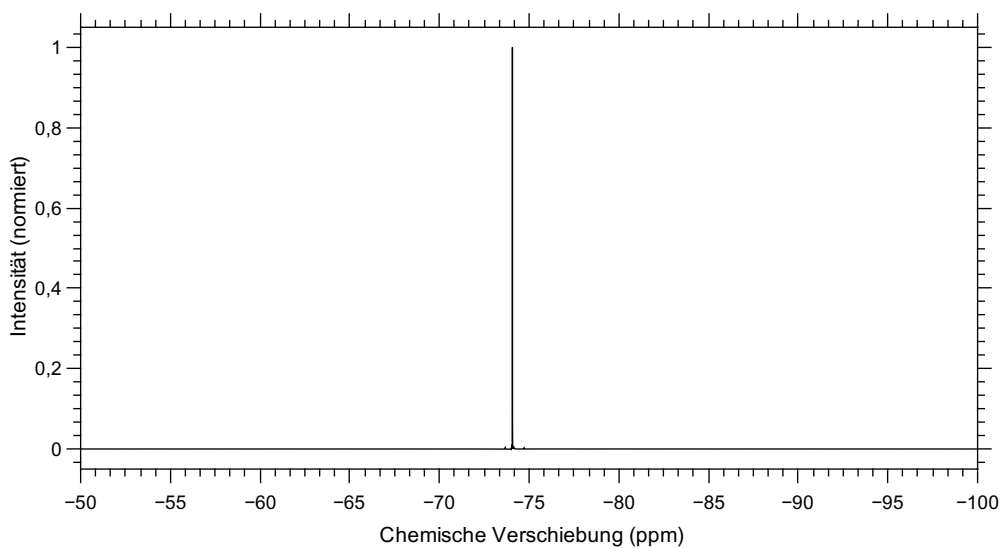


Abb. 123:  $^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.3.10 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . -73.60 ppm (Singulett, 3.0,  $F_{1/2/3}$ )



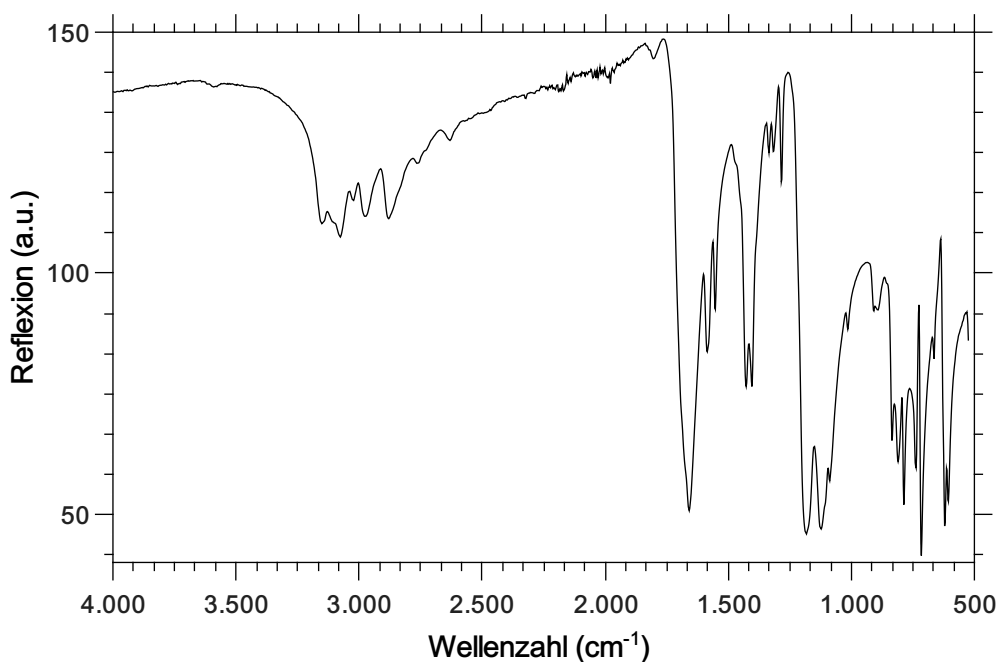


Abb. 124: IR-Spektrum der Verbindung 3.3.10

**IR** (ATR, RT,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 534.21 (m), 605.57 (s), 621.00 (vs), 665.35 (s), 715.50 (vs), 736.71 (s), 786.85 (vs), 810.00 (s), 835.07 (s), 892.92 (m), 908.35 (m), 1014.42 (m), 1087.71 (s), 1124.35 (vs), 1184.14 (vs), 1284.42 (w), 1317.21 (w), 1336.49 (w), 1403.99 (s), 1427.14 (s), 1552.49 (m), 1585.28 (s), 1658.56 (vs), 1803.21 (vw), 2630.56 (w), 2763.63 (w), 2879.34 (m), 2975.77 (m), 3023.99 (m), 3077.98 (m), 3153.20 (m), 3590.98 (vw).

Tab. 43: Elementaranalyse der Verbindung 3.3.10

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	16.87	17.32
N	5.62	5.88
H	1.42	1.57
F	17.16	

A.3.12. Analytik der Verbindung 3.3.12

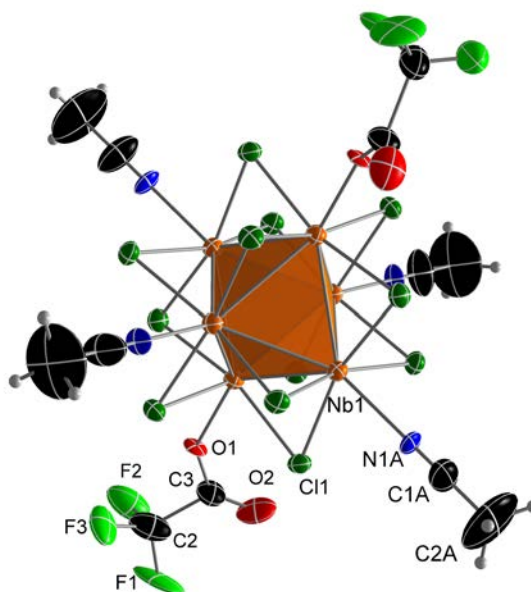


Abb. 125: Ortep-Plot der Struktur der Verbindung 3.3.12. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 44: Kristallografische Daten der Verbindung 3.3.12

Molmasse [g · mol <sup>-1</sup> ]	1373.12	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.636
Kristallsystem	kubisch	Reflexe (gesamt)	30834
Raumgruppe	$Fd\bar{3}m$	Reflexe (unab.)	918
Z	8	$2\theta$ max [°]	8
a [Å]	19.697(2)	Bereich $hkl$ -Indizes	-30 - +32/-32 - +29/±32
b [Å]	19.697(2)	Parameter	70
c [Å]	19.697(2)	GooF auf $F_0^2$	1.215
$\alpha$ [°]	90	R1/wR2 ( $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$ )	0.0180/0.0412
$\beta$ [°]	90	R1/wR2 (gesamt)	0.0352/0.0482
$\gamma$ [°]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.0116/20.7969
V [Å <sup>3</sup> ]	7641.8(2)	$\rho_{calc.}$ g · cm <sup>-3</sup>	2.3868
Restelektronendichte (max/min)[e · Å <sup>-3</sup> ]			0.604/-0.413

Tab. 45: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.3.12, mit den Symmetrieeoperatoren (I)  $0.75-y, 0.25-z, -0.5+x$ ; (II)  $x, 0.25-y, 0.25-z$ ; (III)  $0.75-y, z, 0.75-x$ ; (IV)  $0.5+z, 0.75-x, 0.25-y$ ; (V)  $0.5+z, -0.5+x, y$ ; (VI)  $0.5+y, z, -0.5+x$ ; (VII)  $x, z, y$ ; (VIII)  $x, 0.25-z, 0.25-y$ .

	Abstand [Å]		Abstand [Å]
$Nb_1 - Nb_1^{III}$	2.9351(4)	$O_1 - C_3^{II}$	1.350(3)
$Nb_1 - Nb_1^{IV}$	2.9351(4)	$O_2 = C_3$	1.150(2)
$Nb_1 - Nb_1^V$	2.9351(4)	$C_2 - F_1$	1.250(4)
$Nb_1 - Nb_1^{VI}$	2.9351(4)	$C_2 - F_1^{II}$	1.250(4)
$Nb_1 - Cl_1$	2.4453(5)	$C_2 - F_1^{VII}$	1.250(4)
$Nb_1 - Cl_1^I$	2.4454(5)	$C_2 - F_1^{VIII}$	1.250(4)
$Nb_1 - Cl_1^{II}$	2.4454(5)	$C_2 - F_2$	1.280(5)
$Nb_1 - Cl_1^{III}$	2.4454(4)	$C_2 - F_2^{II}$	1.280(5)
$Nb_1^{IV} - Cl_1$	2.4453(5)	$C_2 - F_2^{VII}$	1.280(5)
$Nb_1 - O_1$	2.070(3)	$C_2 - F_2^{VIII}$	1.280(5)
$Nb_1 - N_1$	2.311(2)	$C_2 - F_3$	1.330(3)
$C_1 - N_1$	1.024(2)	$C_2 - F_3^{II}$	1.330(3)
$C_1 - C_2$	1.410(3)	$C_2 - F_3^{VII}$	1.330(3)
$C_2 - C_3$	1.710(3)	$C_2 - F_3^{VIII}$	1.330(3)
$O_1 - C_1$	1.350(3)		

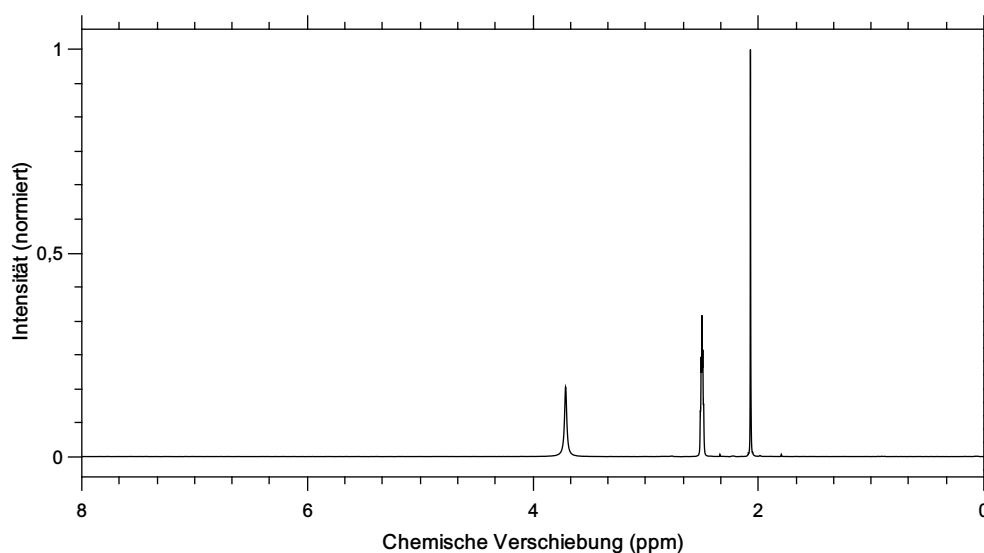


Abb. 126:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.3.12 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 2.07 ppm (Singulett,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , frei), 0.91 ppm (Singulett, 3.0,  $\text{C}_{2A}$ )

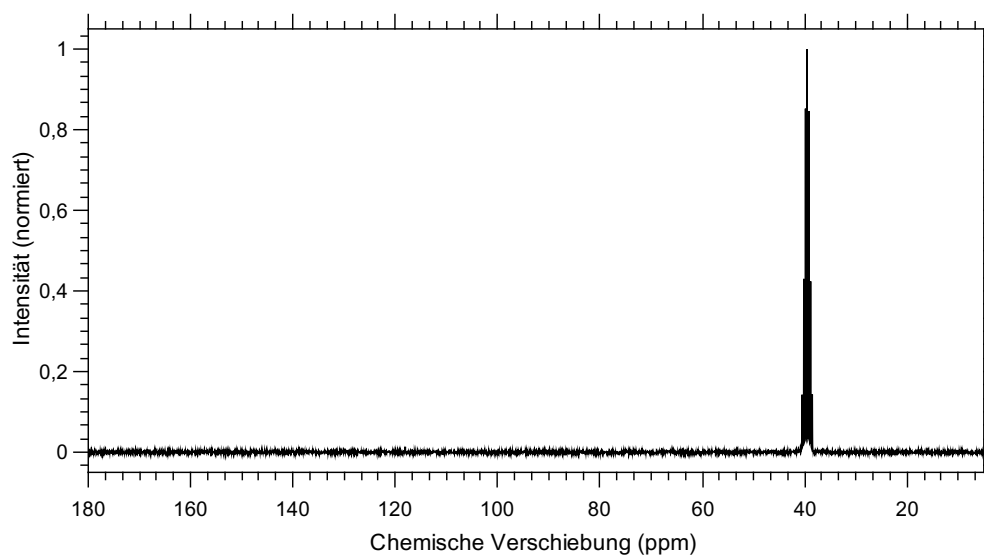


Abb. 127:  $^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.3.12 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 170.52 ppm (Quartett,  $C_3$ ), 118.03 ppm (Quartett,  $C_2$ ), 10.52 ppm (Singulett,  $C_{2A}$ )

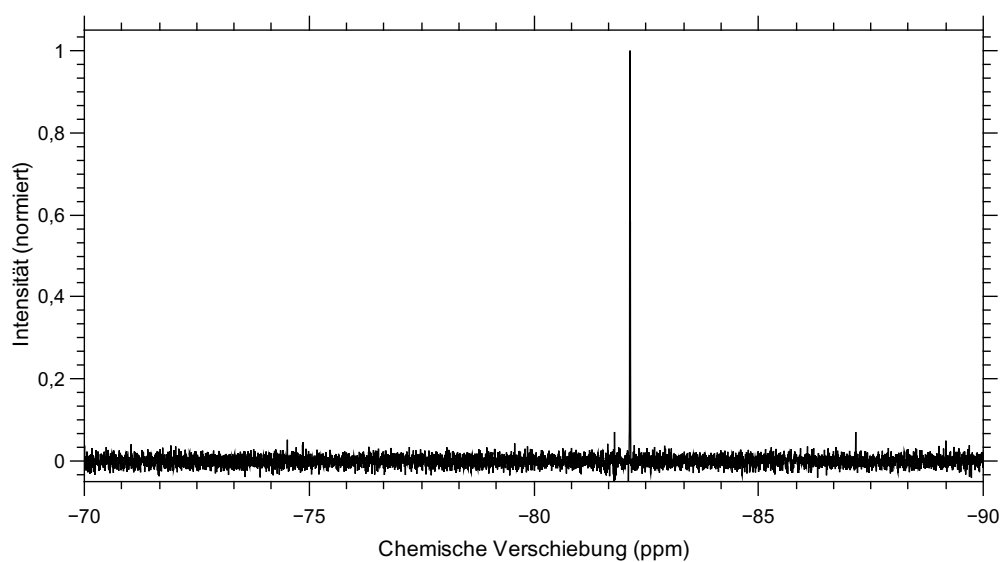


Abb. 128:  $^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.3.12 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 82.14 ppm (Singulett,  $F_{1/2/3}$ )

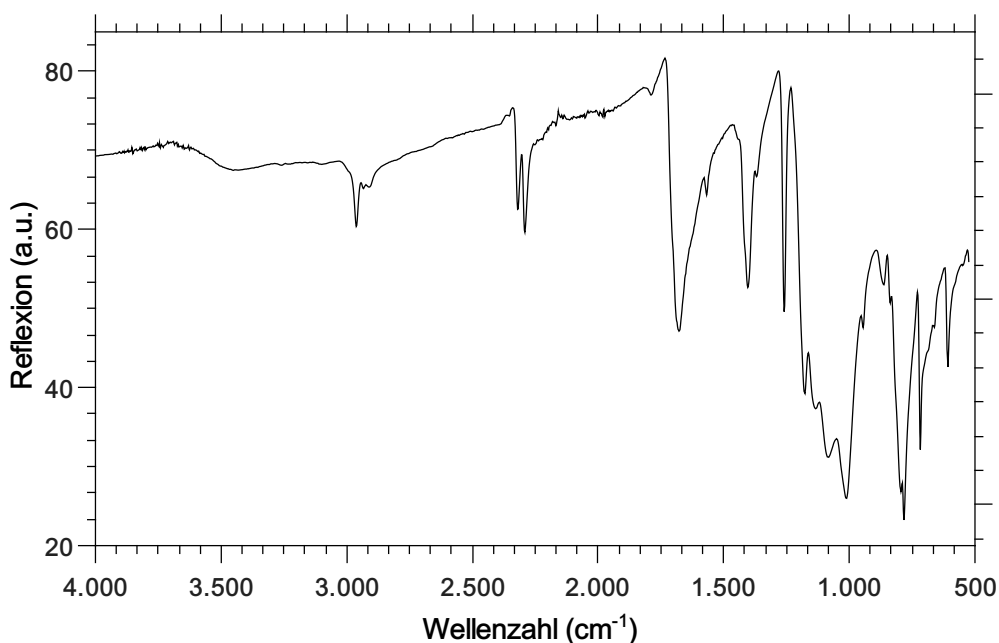


Abb. 129: IR-Spektrum der Verbindung 3.3.12

**IR** (ATR, RT,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 549.64 (m), 609.43 (s), 661.50 (m), 717.42 (s), 783.00 (vs), 794.57 (vs), 837.00 (m), 862.07 (m), 945.00 (m), 1012.49 (vs), 1083.85 (s), 1133.99 (s), 1178.35 (s), 1259.35 (m), 1369.28 (w), 1403.99 (m), 1567.92 (w), 1677.85 (m), 2291.13 (m), 2320.06 (m), 2912.13 (w), 2933.34 (w), 2962.27 (m).

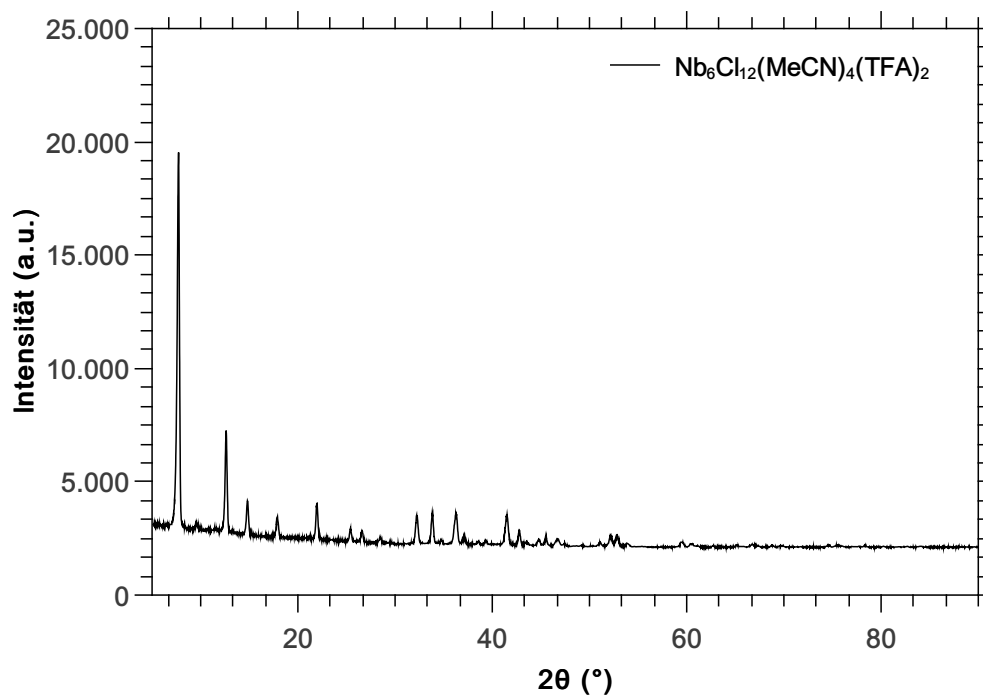


Abb. 130: Pulverdiffraktogramm der Verbindung 3.3.12.

Tab. 46: Elementaranalyse der Verbindung 3.3.12

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	10.50	10.58
N	4.08	4.17
H	0.88	1.01
F	8.30	

### A.3.13. Analytik der Verbindung 3.4.3

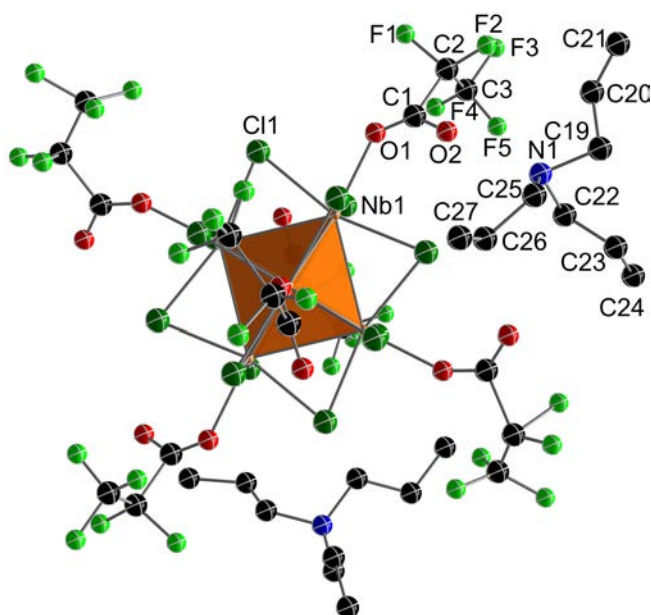


Abb. 131: Ortep-Darstellung der Struktur der Verbindung 3.4.3. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 47: Kristallografische Daten der Verbindung 3.4.3

Molmasse [g · mol <sup>-1</sup> ]	2533.3	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.207
Kristallsystem	monoklin	Refelxe (gesamt)	261381
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr.14)	Reflexe (unab.)	16905
Z	4	$2\theta$ max [°]	60.0
a [Å]	16.146(6)	Bereich $hkl$ -Indizes	$\pm 22/\pm 31/\pm 35$
b [Å]	22.061(8)	Parameter	917
c [Å]	25.34(1)	GooF auf $F_0^2$	1.041
$\alpha$ [°]	90	R1/wR2 ( $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$ )	0.1192/0.3014
$\beta$ [°]	93.39(2)	R1/wR2 (gesamt)	0.1825/0.3611
$\gamma$ [°]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.1791/179.69
V [Å <sup>3</sup> ]	9011.9(6)	$\rho_{calc.}$ [g · cm <sup>-3</sup> ]	1.867
Restelektronendichte (max/min)[e · Å <sup>-3</sup> ]			1.938/-1.974

Tab. 48: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.4.3, mit den Symmetrieeoperatoren (I) 1-x, 1-y, 1-z; (II) 2-x, -y, 1-z.

	Abstand [Å]		Abstand [Å]		Abstand [Å]
$Nb_1 - Nb_2$	2.910(2)	$Nb_3 - Cl_4$	2.463(5)	$C_{10} - O_8$	1.180(6)
$Nb_1^I - Nb_2$	2.908(2)	$Nb_3^I - Cl_6$	2.447(4)	$C_{13} - O_9$	1.200(6)
$Nb_1 - Nb_2^I$	2.908(2)	$Nb_3 - Cl_6^I$	2.447(4)	$C_{13} - O_{10}$	1.310(4)
$Nb_1 - Nb_3$	2.906(2)	$Nb_4 - Cl_7$	2.451(4)	$C_{16} - O_{11}$	1.350(4)
$Nb_1^I - Nb_3$	2.923(2)	$Nb_4 - Cl_8$	2.460(4)	$C_{16} - O_{12}$	1.190(8)
$Nb_1 - Nb_3^I$	2.923(2)	$Nb_4 - Cl_{10}$	2.435(4)	$C_1 - C_2$	1.550(1)
$Nb_2 - Nb_3$	2.918(2)	$Nb_4 - Cl_{12}$	2.455(4)	$C_2 - C_3$	1.530(5)
$Nb_2^I - Nb_3$	2.917(2)	$Nb_5 - Cl_7$	2.448(4)	$C_4 - C_5$	1.540(1)
$Nb_2 - Nb_3^I$	2.917(2)	$Nb_5 - Cl_9$	2.458(4)	$C_5 - C_6$	1.510(1)
$Nb_4 - Nb_5$	2.918(2)	$Nb_5 - Cl_{11}$	2.452(4)	$C_7 - C_8$	1.540(1)
$Nb_4^{II} - Nb_5$	2.925(2)	$Nb_5^{II} - Cl_{12}$	2.464(4)	$C_8 - C_9$	1.520(1)
$Nb_4 - Nb_5^I$	2.925(2)	$Nb_5 - Cl_{12}^{II}$	2.464(4)	$C_{10} - C_{11}$	1.54(1)
$Nb_4 - Nb_6$	2.918(2)	$Nb_6 - Cl_9$	2.465(4)	$C_{11} - C_{12}$	1.52(1)
$Nb_4^{II} - Nb_6$	2.907(2)	$Nb_6^{II} - Cl_{10}$	2.467(4)	$C_{13} - C_{14}$	1.540(7)
$Nb_4 - Nb_6^I$	2.907(2)	$Nb_6 - Cl_{10}^{II}$	2.467(4)	$C_{14} - C_{15}$	1.538(1)
$Nb_5 - Nb_6$	2.904(2)	$Nb_6^{II} - Cl_{11}$	2.449(4)	$C_{16} - C_{17}$	1.520(1)
$Nb_5^{II} - Nb_6$	2.914(2)	$Nb_6 - Cl_{11}^{II}$	2.449(4)	$C_{17} - C_{18}$	1.535(1)
$Nb_5 - Nb_6^{II}$	2.914(2)	$Nb_1 - O_1$	2.160(2)	$C_2 - F_1$	1.360(6)
$Nb_1 - Cl_1$	2.454(4)	$Nb_2 - O_3$	2.266(2)	$C_2 - F_2$	1.370(5)
$Nb_1 - Cl_3$	2.449(3)	$Nb_3 - O_5$	2.210(2)	$C_3 - F_3$	1.310(1)
$Nb_1 - Cl_5$	2.447(4)	$Nb_4 - O_7$	2.208(1)	$C_3 - F_4$	1.290(4)
$Nb_1 - Cl_6$	2.464(4)	$Nb_5 - O_9$	2.230(2)	$C_3 - F_5$	1.220(5)
$Nb_2 - Cl_1$	2.456(4)	$Nb_6 - O_{11}$	2.150(2)	$C_5 - F_6$	1.360(6)
$Nb_2 - Cl_2$	2.465(4)	$C_1 - O_1$	1.280(5)	$C_5 - F_7$	1.364(1)
$Nb_2^I - Cl_4$	2.435(4)	$C_1 - O_2$	1.070(5)	$C_6 - F_8$	1.370(1)

	Abstand [Å]		Abstand [Å]		Abstand [Å]
$Nb_2 - Cl_4^I$	2.435(4)	$C_4 - O_3$	1.310(3)	$C_6 - F_9$	1.317(1)
$Nb_2^I - Cl_5$	2.459(4)	$C_4 - O_4$	1.130(3)	$C_6 - F_{10}$	1.349(1)
$Nb_2 - Cl_5^I$	2.459(4)	$C_7 - O_5$	1.230(6)	$C_8 - F_{11}$	1.355(1)
$Nb_3 - Cl_2$	2.450(4)	$C_7 - O_6$	1.140(6)	$C_8 - F_{12}$	1.250(6)
$Nb_3 - Cl_3$	2.445(4)	$C_{10} - O_7$	1.230(3)	$C_9 - F_{13}$	1.370(1)
$C_9 - F_{14}$	1.351(1)	$N_2 - C_{28}$	1.528(1)	$C_{35} - C_{36}$	1.501(1)
$C_9 - F_{15}$	1.357(1)	$N_2 - C_{31}$	1.530(1)	$C_{37} - C_{38}$	1.540(3)
$C_{11} - F_{16}$	1.322(1)	$N_2 - C_{34}$	1.531(1)	$C_{38} - C_{39}$	1.531(1)
$C_{11} - F_{17}$	1.350(5)	$N_3 - C_{37}$	1.525(1)	$C_{40} - C_{41}$	1.532(1)
$C_{12} - F_{18}$	1.323(1)	$N_3 - C_{40}$	1.527(1)	$C_{41} - C_{42}$	1.489(1)
$C_{12} - F_{19}$	1.342(1)	$N_3 - C_{43}$	1.527(1)	$C_{43} - C_{44}$	1.496(1)
$C_{12} - F_{20}$	1.355(1)	$N_4 - C_{46}$	1.523(1)	$C_{44} - C_{45}$	1.531(1)
$C_{14} - F_{21}$	1.371(1)	$N_4 - C_{49}$	1.524(1)	$C_{46} - C_{47}$	1.532(1)
$C_{14} - F_{22}$	1.362(1)	$N_4 - C_{52}$	1.523(1)	$C_{47} - C_{48}$	1.489(1)
$C_{15} - F_{23}$	1.347(1)	$C_{19} - C_{20}$	1.498(1)	$C_{49} - C_{50}$	1.489(1)
$C_{15} - F_{24}$	1.309(1)	$C_{20} - C_{21}$	1.489(1)	$C_{50} - C_{51}$	1.496(1)
$C_{15} - F_{25}$	1.360(1)	$C_{22} - C_{23}$	1.496(1)	$C_{52} - C_{53}$	1.531(1)
$C_{17} - F_{26}$	1.367(1)	$C_{23} - C_{24}$	1.532(1)	$C_{53} - C_{54}$	1.501(1)
$C_{17} - F_{27}$	1.346(1)	$C_{25} - C_{26}$	1.531(1)	$N_1 - C_{22}$	1.523(1)
$C_{18} - F_{28}$	1.357(1)	$C_{26} - C_{27}$	1.534(1)	$N_1 - C_{25}$	1.526(1)
$C_{18} - F_{29}$	1.340(1)	$C_{28} - C_{29}$	1.501(1)	$C_{32} - C_{33}$	1.540(3)
$C_{18} - F_{23}$	1.320(1)	$C_{29} - C_{30}$	1.534(1)	$C_{34} - C_{35}$	1.580(4)
$N_1 - C_{19}$	1.523(1)	$C_{31} - C_{32}$	1.532(1)		

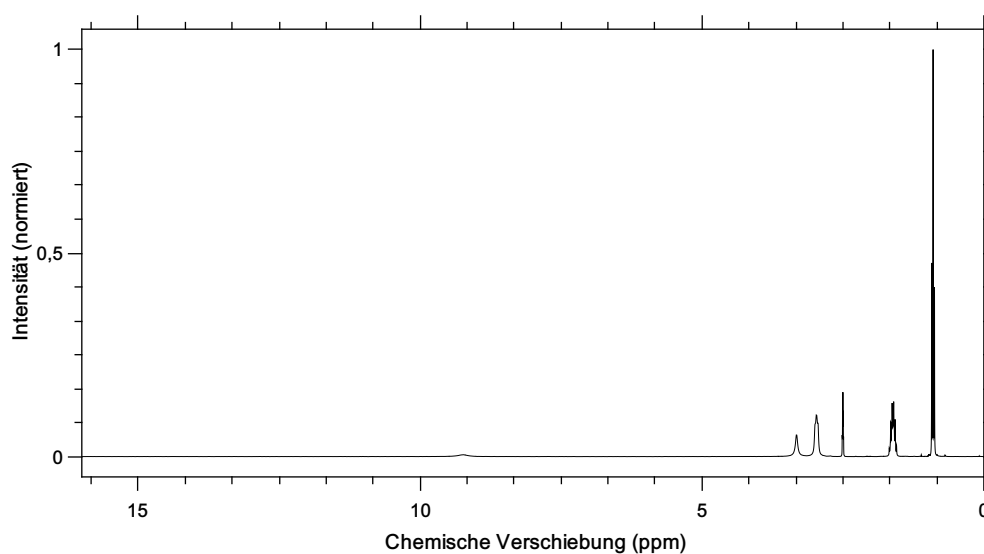


Abb. 132:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.4.3 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 9.20 ppm (Singulett, 0.85,  $N_1$ ), 2.97 – 2.91 ppm (Triplett, 5.92,  $C_{19/22/25}$ ), 1.74 – 1.58 ppm (Sextett, 6.00,  $C_{20/23/26}$ ), 0.90 – 0.85 ppm (Triplett, 9.07,  $C_{21/24/27}$ )



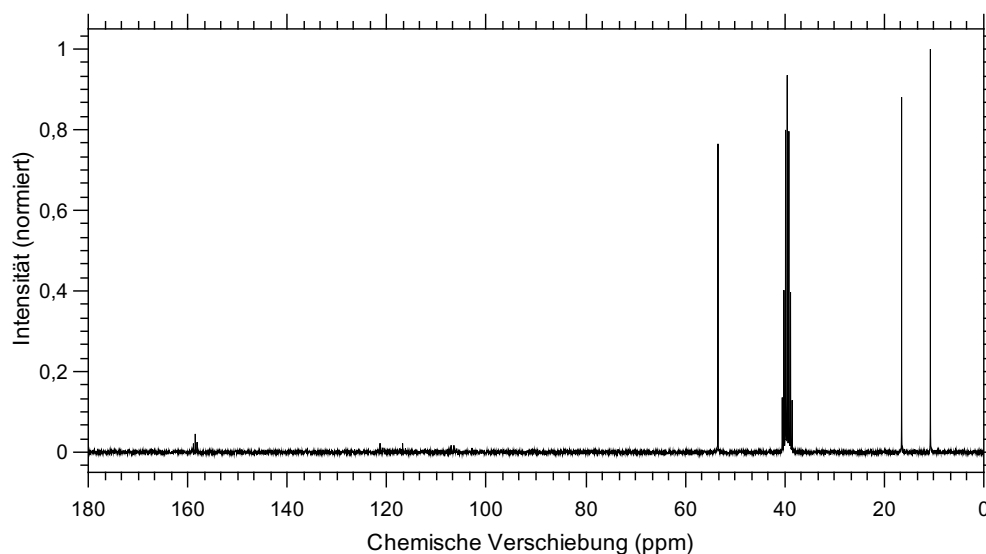


Abb. 133:  $^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.4.3 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 158.85 – 158.11 ppm (Triplett,  $C_1$ ), 121.97 – 116.28 ppm (Dublett aus Triplett,  $C_2$ ), 107.69 – 105.99 ppm (Quartett,  $C_{12}$ ), 53.47 ppm (Singulett,  $C_{19/22/25}$ ), 16.58 ppm (Singulett,  $C_{20/23/26}$ ), 10.76 ppm (Singulett,  $C_{21/24/27}$ )

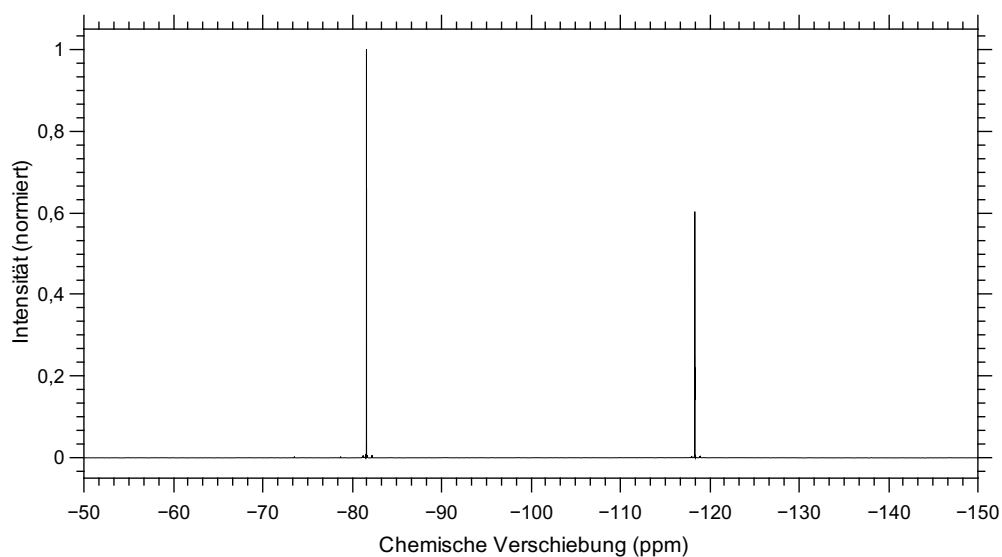


Abb. 134:  $^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.4.3 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . -81.67 ppm (Singulett, 3.00,  $F_{3/4/5}$ ), -118.39 ppm (Singulett, 2.07,  $F_{1/2}$ )

Tab. 49: Elementaranalyse der Verbindung 3.4.3

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	25.55	26.21
N	2.21	2.43
H	3.49	3.87
F	22.46	

A.3.14. Analytik der Verbindung 3.4.5

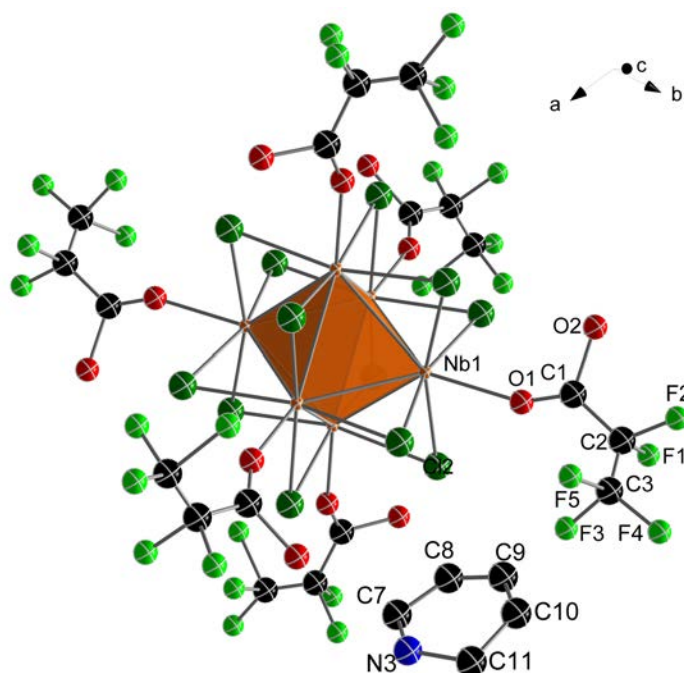


Abb. 135: Ortep-Darstellung der Struktur der Verbindung 3.4.5. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 50: Kristallografische Daten der Verbindung 3.4.5

Molmasse [g · mol <sup>-1</sup> ]	2547.85	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.394
Kristallsystem	trigonal	Reflexe (gesamt)	28793
Raumgruppe	$R\bar{3}c$ (Nr. 167)	Reflexe (unab.)	2680
Z	6	$2\theta$ max [°]	52.78
a [Å]	22.7367(6)	Bereich $hkl$ -Indizes	$\pm 28/\pm 28/\pm 32$
b [Å]	22.7367(6)	Parameter	165
c [Å]	26.1724(7)	GooF auf $F_0^2$	1.825
$\alpha$ [°]	90	R1/wR2 ( $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$ )	0.1134/0.3574
$\beta$ [°]	90	R1/wR2 (gesamt)	0.1546/0.4318
$\gamma$ [°]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.200/0.0
V [Å <sup>3</sup> ]	11717.3(7)	$\rho_{calc}$ . [g · cm <sup>-3</sup> ]	2.1663
Restelektronendichte (max/min)[e · Å <sup>-3</sup> ]			3.217/-1.940

Tab. 51: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.4.5, mit den Symmetrieeoperatoren (I)  $-y, x-y, z$ ; (II)  $y, -x+y, -z$ ; (III)  $-x+y, -x, z$ ; (IV)  $x-y, x, -z$ ; (V)  $y, x, 0.5-z$ ; (VI)  $0.66667-x, 0.33333-x+y, 0.83333-z$ ; (VII)  $x-y, -y, 0.5-z$ ; (VIII)  $-x, -x+y, 0.5-z$ .

	Abstand [Å]		Abstand [Å]
$Nb_1 - Nb_1^I$	2.917(2)	$C_1 = O_2$	1.120(3)
$Nb_1 - Nb_1^{II}$	2.922(2)	$C_1 - C_2$	1.400(4)
$Nb_1 - Nb_1^{III}$	2.917(2)	$C_2 - C_3$	1.400(3)
$Nb_1 - Nb_1^{IV}$	2.922(2)	$C_2 - F_1$	1.400(4)
$Nb_1 - Cl_1$	2.456(4)	$C_2 - F_2$	1.380(3)
$Nb_1 - Cl_1^I$	2.465(4)	$C_3 - F_3$	1.300(2)
$Nb_1^{VI} - Cl_1$	2.465(4)	$C_3 - F_4$	1.500(3)
$Nb_1 - Cl_2$	2.458(4)	$C_3 - F_5$	1.520(4)
$Nb_1 - Cl_2^I$	2.453(4)	$C_7 = C_8$	1.270(6)
$Nb_1^{III} - Cl_2$	2.453(4)	$C_8 = C_9$	1.210(7)
$Nb_1 - O_1$	2.183(1)	$C_9 = C_{10}$	1.350(7)
$C_1 - O_1$	1.470(1)	$N_3 = C_7$	1.350(6)

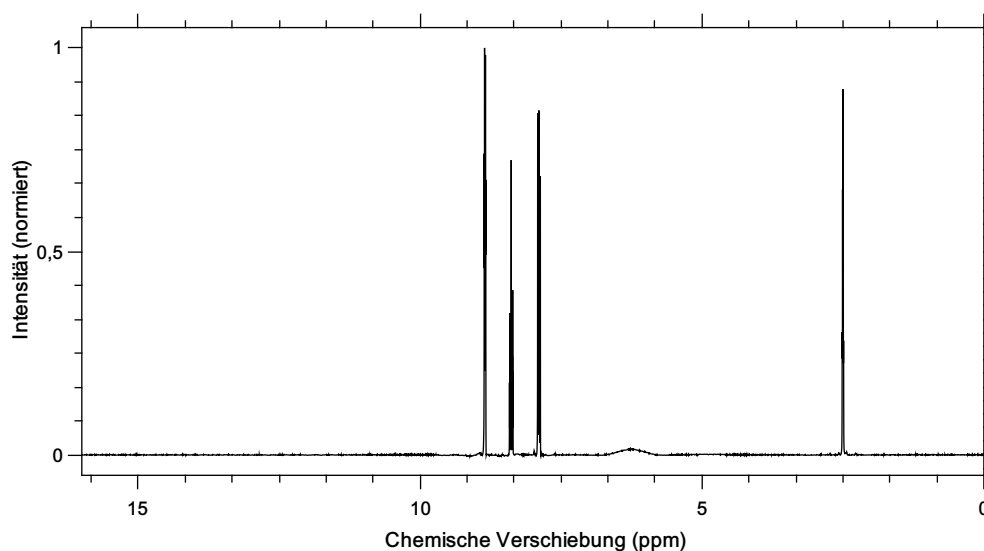


Abb. 136:  $^1\text{H-NMR}$  der Verbindung 3.4.5 in  $\text{DMSO-D}_6$ . 8.80 – 8.78 ppm (Dublett aus Triplets, 2.00,  $C_{7/11}$ ), 8.46 – 8.38 ppm (Triplet aus Triplets, 0.91, C9), 7.85 – 7.80 ppm (Triplet aus Dublett und Quartett, 1.98,  $C_{8/10}$ ), 6.42 ppm (Singulett, 0.80,  $N_1$ )

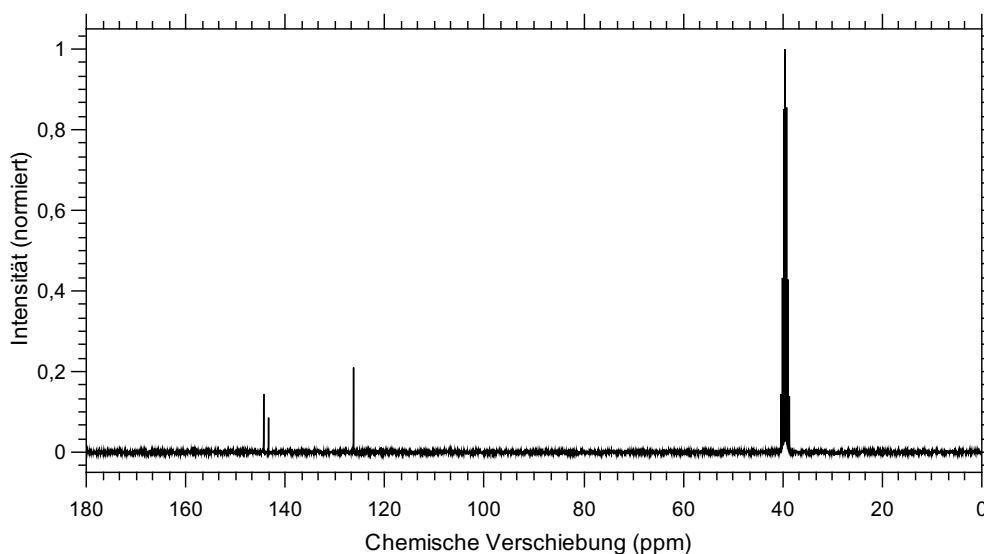


Abb. 137:  $^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.4.5 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 159.88 – 158.76 ppm (Triplett,  $C_1$ ), 144.08 ppm (Singulett,  $C_{7/11}$ ), 143.76 ppm (Singulett,  $C_9$ ), 126.55 ppm (Singulett,  $C_{8/10}$ ) 121.70 – 116.01 ppm (Dublett aus Triplett,  $C_2$ ), 107.52 – 105.79 ppm (Quartett,  $C_3$ )

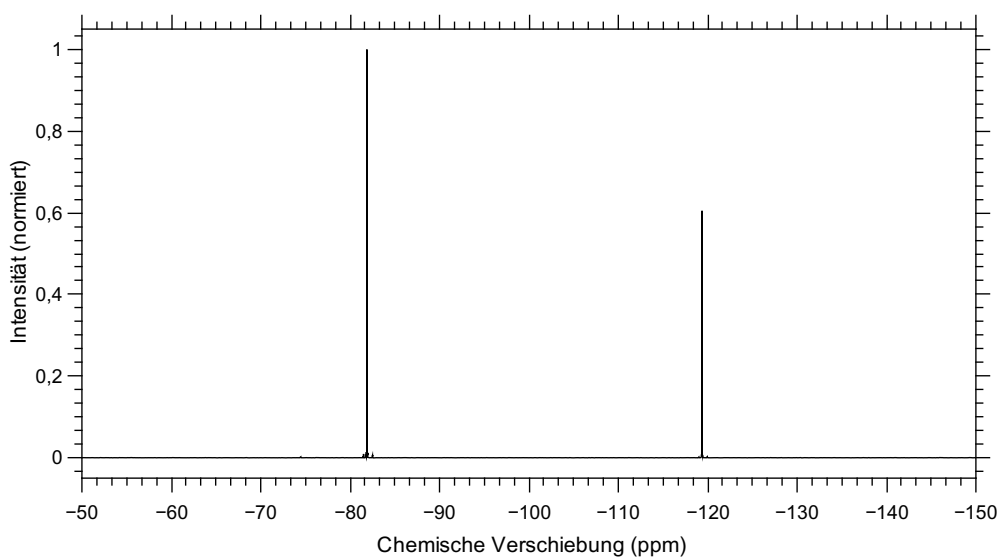


Abb. 138:  $^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.4.5 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . -81.75 – -81.78 ppm (Dublett, 3.0,  $F_{3/4/5}$ ), -119.27 – -119.26 ppm (Dublett, 2.10,  $F_{1/2}$ )

Tab. 52: Elementaranalyse der Verbindung 3.4.5

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	20.01	19.88
N	2.46	2.31
H	1.06	0.98
F	24.98	

A.3.15. Analytik der Verbindung 3.4.7

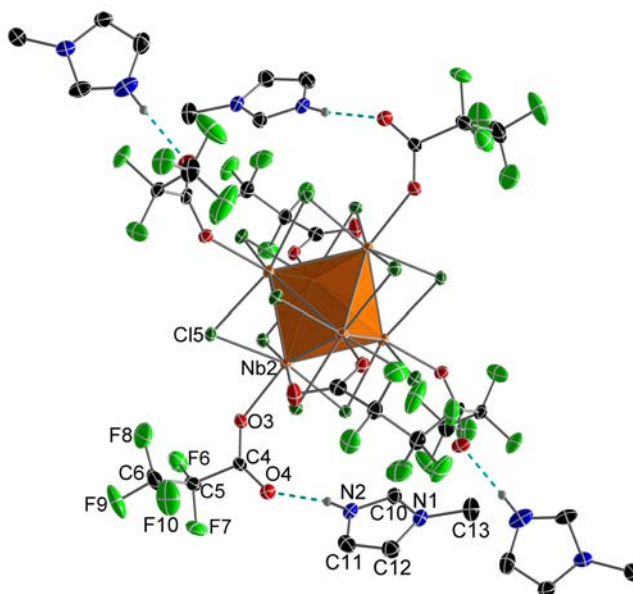


Abb. 139: Ortep-Darstellung der Struktur der Verbindung 3.4.7. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 53: Kristallografische Daten der Verbindung 3.4.7

Molmasse [g · mol <sup>-1</sup> ]	2293.5	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.611
Kristallsystem	monoklin	Reflexe (gesamt)	79616
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (Nr. 14)	Reflexe (unab.)	10078
Z	2	2 $\theta$ max [°]	60.86
a [Å]	11.496(1)	Bereich <i>hkl</i> -Indizes	±16/±23/±26
b [Å]	16.492(1)	Parameter	462
c [Å]	18.593(2)	GooF auf F <sub>0</sub> <sup>2</sup>	1.143
$\alpha$ [°]	90	R1/wR2 (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> ))	0.0534/0.1020
$\beta$ [°]	107.523(4)	R1/wR2 (gesamt)	0.1025/0.1250
$\gamma$ [°]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.0224/31.5931
V [Å <sup>3</sup> ]	3353.6(6)	$\rho_{calc}$ . [g · cm <sup>-3</sup> ]	2.271
Restelektronendichte (max/min)[e · Å <sup>-3</sup> ]			2.248/-2.033

Tab. 54: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.4.7, mit dem Symmetrieoperator (I) -x, 1-y, 1-z.

	Abstand [Å]		Abstand [Å]
$Nb_1 - Nb_2$	2.9336(7)	$C_1 - C_2$	1.553(8)
$Nb_1^I - Nb_2$	2.9204(7)	$C_2 - C_3$	1.522(9)
$Nb_1 - Nb_2^I$	2.9203(7)	$C_4 - C_5$	1.515(1)
$Nb_1 - Nb_3$	2.9307(7)	$C_5 - C_6$	1.550(8)
$Nb_1^I - Nb_3$	2.9301(7)	$C_7 - C_8$	1.544(8)
$Nb_1 - Nb_3^I$	2.9301(7)	$C_8 - C_9$	1.539(9)
$Nb_2 - Nb_3$	2.9093(7)	$C_2 - F_1$	1.347(7)
$Nb_2^I - Nb_3$	2.9238(7)	$C_2 - F_2$	1.364(7)
$Nb_2 - Nb_3^I$	2.9238(7)	$C_3 - F_3$	1.318(8)
$Nb_1 - Cl_1$	2.4600(1)	$C_3 - F_4$	1.340(8)
$Nb_1 - Cl_2$	2.4573(1)	$C_3 - F_5$	1.342(8)
$Nb_1^I - Cl_4$	2.4687(1)	$C_5 - F_6$	1.357(7)
$Nb_1 - Cl_4^I$	2.4687(1)	$C_5 - F_7$	1.352(7)
$Nb_1 - Cl_6$	2.4479(1)	$C_6 - F_8$	1.334(9)
$Nb_2^I - Cl_1$	2.4611(1)	$C_6 - F_9$	1.323(8)
$Nb_2 - Cl_1^I$	2.4612(1)	$C_6 - F_{10}$	1.327(9)
$Nb_2 - Cl_2$	2.4626(1)	$C_8 - F_{11}$	1.337(8)
$Nb_2 - Cl_3$	2.4662(1)	$C_8 - F_{12}$	1.361(6)
$Nb_2^I - Cl_5$	2.4628(1)	$C_9 - F_{13}$	1.338(7)
$Nb_2 - Cl_5^I$	2.4628(1)	$C_9 - F_{14}$	1.313(9)
$Nb_3 - Cl_3$	2.4618(1)	$C_9 - F_{15}$	1.317(9)
$Nb_3 - Cl_4$	2.4626(1)	$C_{11} - C_{12}$	1.345(9)
$Nb_3 - Cl_5$	2.4553(1)	$C_{15} - C_{16}$	1.353(9)

Tab. 55: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.4.7.

	Abstand [Å]		Abstand [Å]
$Nb_3 - Cl_6$	2.4613(1)	$N_1 - C_{10}$	1.324(8)
$Nb_1 - O_1$	2.206(4)	$N_1 - C_{12}$	1.380(8)
$Nb_2 - O_3$	2.204(4)	$N_1 - C_{13}$	1.470(8)
$Nb_3 - O_5$	2.224(4)	$N_2 - C_{10}$	1.318(8)
$C_1 - O_1$	1.266(7)	$N_2 - C_{11}$	1.369(8)
$C_1 - O_2$	1.214(7)	$N_3 - C_{14}$	1.328(8)
$C_4 - O_3$	1.260(7)	$N_3 - C_{16}$	1.363(8)
$C_4 - O_4$	1.213(7)	$N_3 - C_{17}$	1.469(8)
$C_7 - O_5$	1.241(7)	$N_4 - C_{14}$	1.319(9)
$C_7 - O_6$	1.232(7)	$N_4 - C_{15}$	1.379(1)

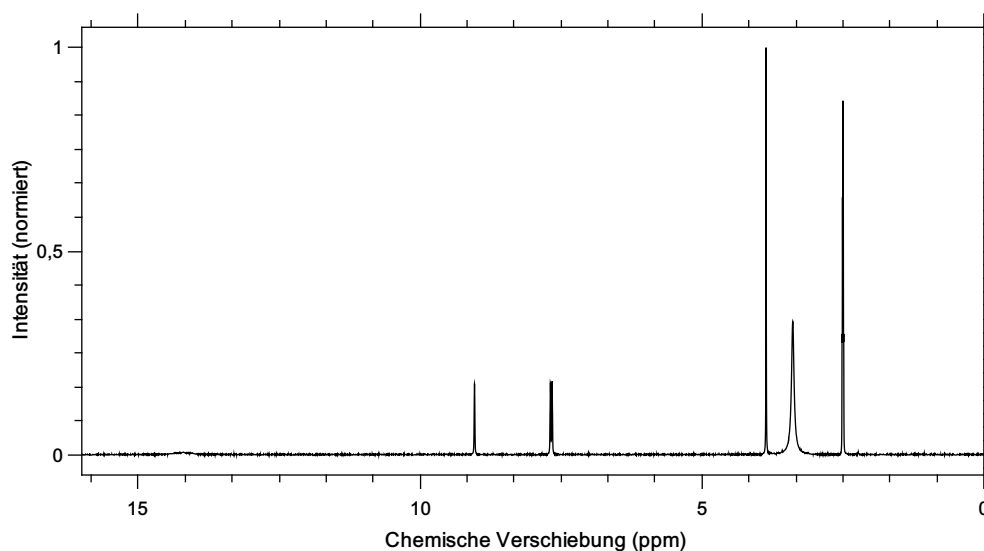


Abb. 140:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.4.7 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 14.90 – 13.50 ppm (Singulett,  $N_2$ ), 9.03 ppm (Singulett, 0.97,  $C_{10}$ ), 7.76 – 7.59 ppm (Dublett, 1.98,  $C_{11/12}$ ), 3.86 ppm (Singulett, 3.0,  $C_{13}$ ), 3.33 ppm (Singulett,  $\text{H}_2\text{O}$ )

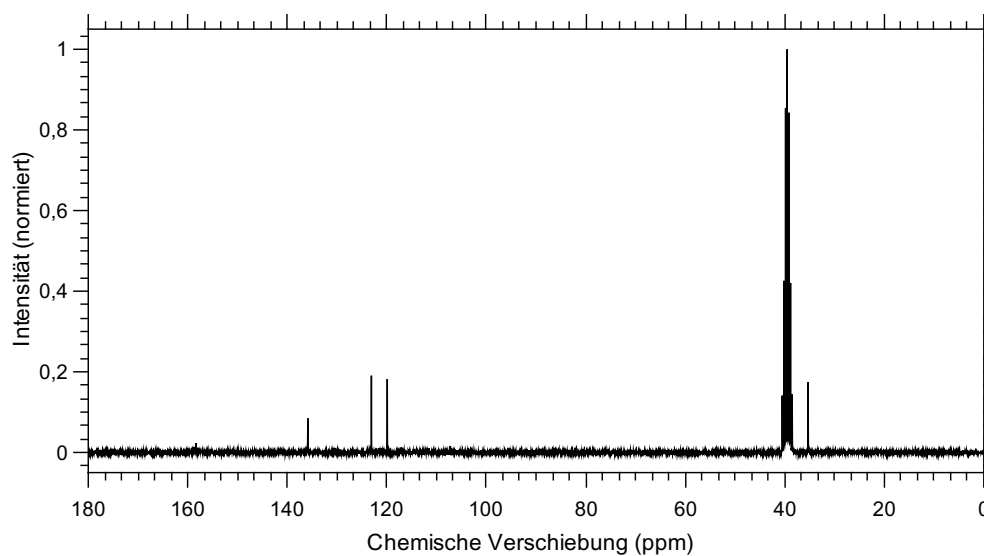


Abb. 141:  $^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.4.7 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 158.81 – 157.69 ppm (Triplett,  $C_4$ ), 135.87 ppm (Singulett,  $C_{10}$ ), 123.41 – 119.49 ppm (Dublett,  $C_{11/12}$ ), 122.26 – 116.15 ppm (Dublett aus Triplett,  $C_5$ ), 108.09 – 106.50 ppm (Triplett,  $C_6$ ), 35.29 ppm (Singulett,  $C_{13}$ )

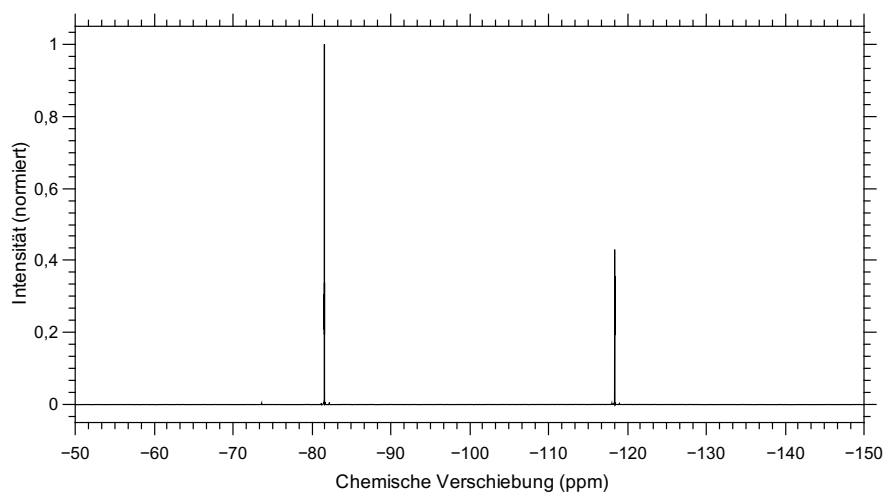


Abb. 142:  $^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.4.7 in  $\text{DMSO-D}_6$ . -81.60 ppm (Singulett, 3.00,  $F_{3/4/5}$ ) -118.39 ppm (Singulett, 2.14,  $F_{1/2}$ )

Tab. 56: Elementaranalyse der Verbindung 3.4.7

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	18.81	19.02
N	4.89	5.02
H	1.23	1.42
F	24.85	

### A.3.16. Analytik der Verbindung 3.4.9

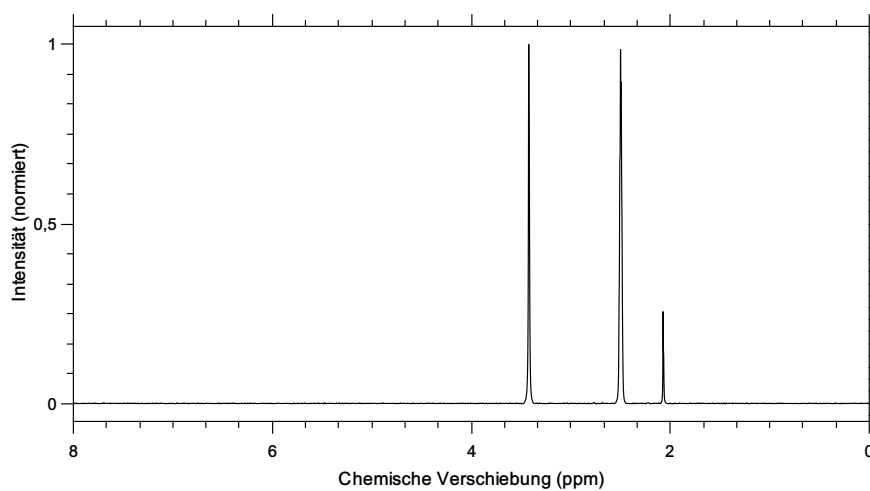


Abb. 143:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.4.9 in  $\text{DMSO-D}_6$ . 3.38 – 3.46 ppm (Singulett,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 2.07 ppm (Singulett, 3.0, Acetonitril)



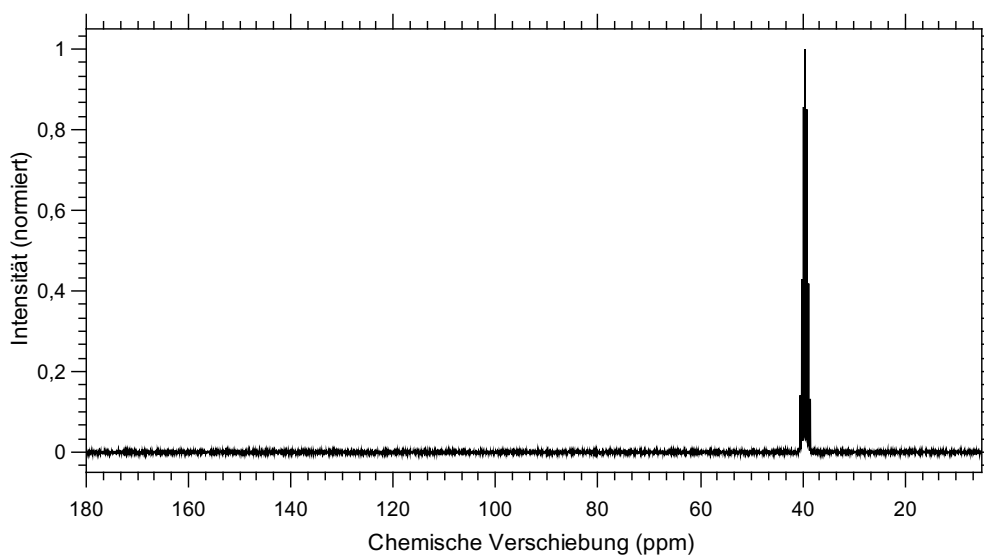


Abb. 144:  $^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.4.9 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 158.81 – 157.69 ppm (Triplett,  $\text{C}_4$ ), 118.73 ppm (Singulett, Acetonitril), 1.15 ppm (Singulett, Acetonitril)

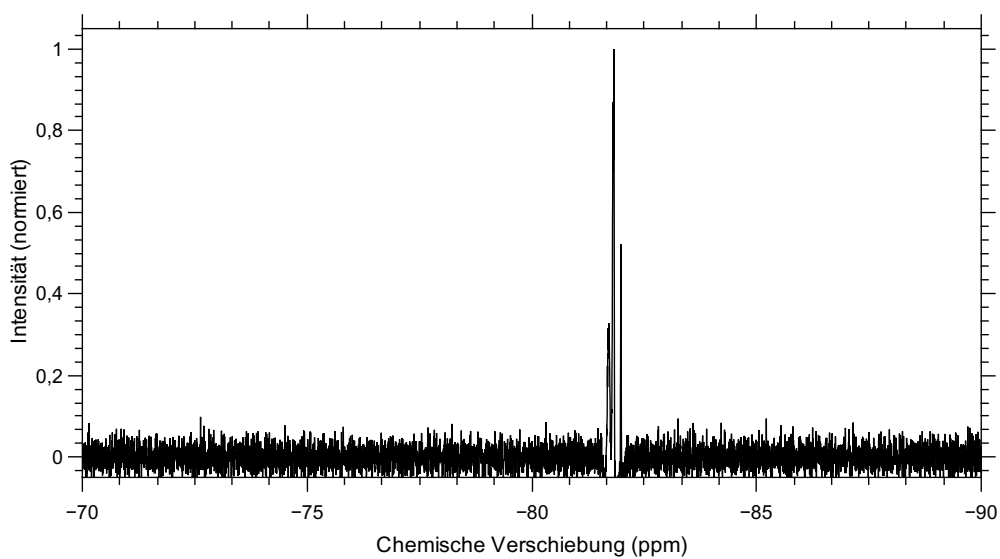


Abb. 145:  $^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.4.9 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . -81.80 ppm (Singulett, 3.00,  $F_{3/4/5}$ ) -119.30 ppm (Singulett, 2.14,  $F_{1/2}$ )

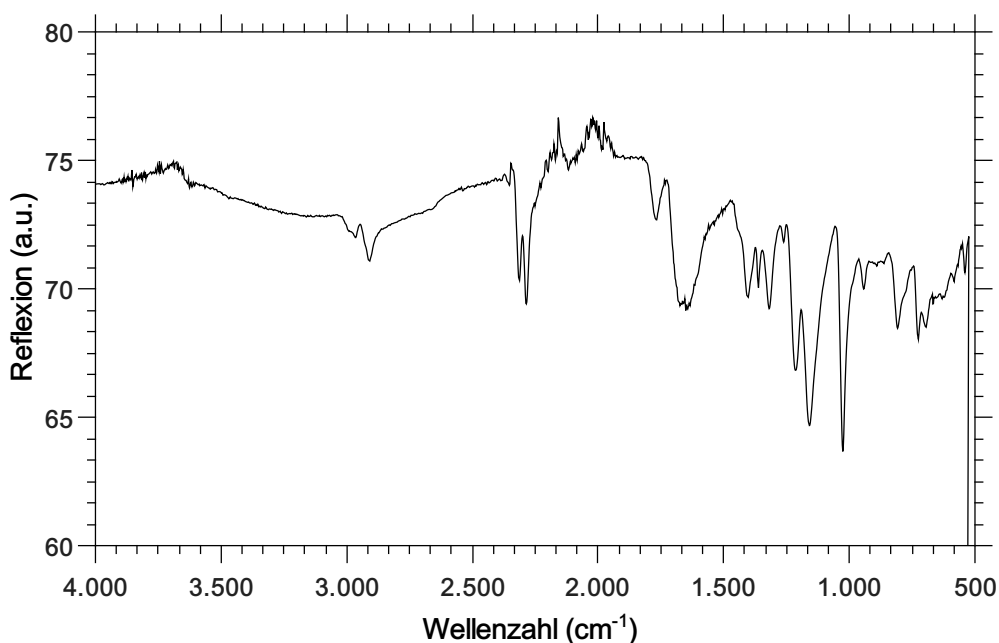


Abb. 146: IR-Spektrum der Verbindung 3.4.9

**IR** (ATR, RT,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 540.00 (m), 624.85 (m), 696.21 (s), 725.14 (s), 808.07 (s), 943.07 (m), 1025.99 (vs), 1159.07 (vs), 1214.99 (s), 1261.28 (m), 1319.14 (m), 1363.49 (m), 1403.99 (m), 1643.13 (m), 1668.21 (m), 1766.56 (m), 2285.35 (m), 2314.27 (m), 2352.85 (w), 2910.20 (m), 2964.20 (m), 2991.20 (m).

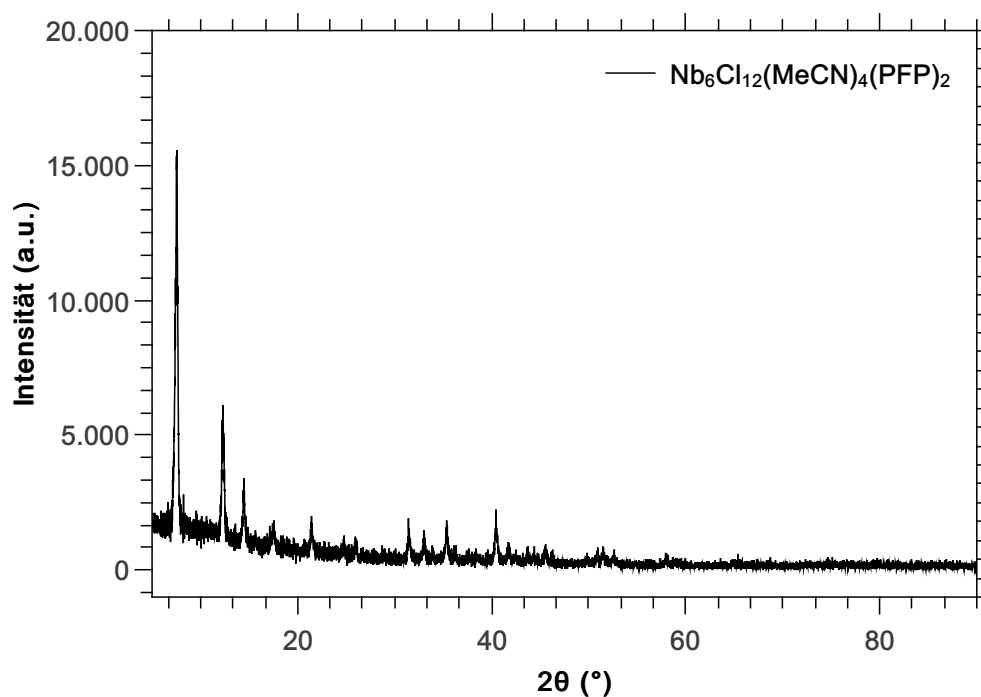


Abb. 147: Pulverdiffraktogramm der Verbindung 3.4.9.

Tab. 57: Elementaranalyse der Verbindung 3.4.9

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	11.42	12.02
N	3.80	4.22
H	0.82	0.96
F	12.90	

### A.3.17. Analytik der Verbindung 3.5.3

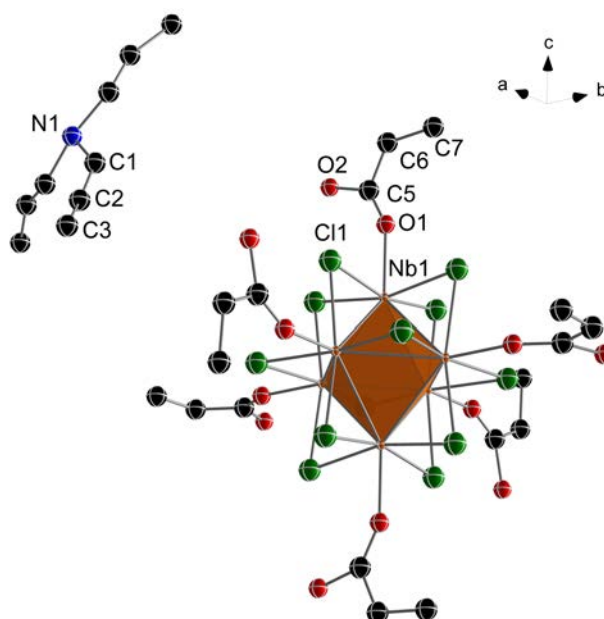


Abb. 148: Ball and Stick-Darstellung der rudimentären Struktur der Verbindung 3.5.3.

Tab. 58: Kristallografische Daten der Verbindung 3.5.3

Molmasse [g · mol <sup>-1</sup> ]	2391,42	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.715
Kristallsystem	kubisch	Refelxe (gesamt)	804
Raumgruppe	Fd $\bar{3}$ m	Reflexe (unab.)	581
Z	4	$2\theta$ max [°]	51.91
a [Å]	24.668(2)	Bereich <i>hkl</i> -Indizes	-30-15/-28-18/-29-12
b [Å]	24.668(2)	Parameter	46
c [Å]	24.668(2)	GooF auf F <sub>0</sub> <sup>2</sup>	6.341
$\alpha$ [°]	90	R1/wR2 (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> ))	31.1
$\beta$ [°]	90	R1/wR2 (gesamt)	36.6
$\gamma$ [°]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.1
V [Å <sup>3</sup> ]	15010(4)	$\rho_{calc.}$ [g · cm <sup>-3</sup> ]	1.058
Restelektronendichte (max/min)[e · <sup>-3</sup> ]			-1.88/1.86

Tab. 59: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.5.3

	Abstand [Å]		Abstand [Å]		Abstand [Å]
$Nb_1-O_1$	2.15(1)	$C_1-C_4^{xii}$	1.32(3)	$N_1-C_4^{xix}$	1.57(1)
$Nb_1-Cl_2^i$	2.445(3)	$C_1-C_2^{xiii}$	1.50(7)	$N_1-C_4^{xx}$	1.57(1)
$Nb_1-Cl_2^{ii}$	2.445(3)	$C_1-C_4^{xiv}$	1.55(3)	$N_1-C_4^{xiv}$	1.57(1)
$Nb_1-Cl_2^{iii}$	2.445(3)	$C_1-C_2^{xv}$	1.62(7)	$N_1-C_4^{xii}$	1.57(1)
$Nb_1-Cl_2$	2.445(3)	$C_1-N_1$	1.66(3)	$N_1-C_4^x$	1.57(1)
$Nb_1-Nb_1^{iv}$	2.931(3)	$C_1-C_1^{vi}$	1.78(5)	$N_1-C_4^{xi}$	1.57(1)
$Nb_1-Nb_1^v$	2.931(3)	$C_1-C_2^{vii}$	1.83(7)	$N_1-C_4^{ii}$	1.57(1)
$Nb_1-Nb_1^i$	2.931(3)	$N_1-C_4$	1.57(1)	$N_1-C_4^{xii}$	1.57(1)
$Nb_1-Nb_1^{vi}$	2.931(3)	$N_1-C_4^{xviii}$	1.57(1)	$N_1-C_4^i$	1.57(1)
$C_1-C_4^i$	1.26(3)	$N_1-C_4^{xviii}$	1.57(1)	$N_1-C_4^x$	1.57(1)
$O_1-C_5$	1.30(4)	$C_2-C_1^{xv}$	1.62(7)	$O_3-C_5^{viii}$	1.45(4)
$O_1-C_5^{vii}$	1.30(4)	$C_2-C_3$	1.64(7)	$C_5-C_5^{iii}$	1.22(7)
$O_1-C_5^{iii}$	1.30(4)	$C_2-C_2^{viii}$	1.64(1)	$C_5-C_6$	1.43(4)
$O_1-C_5^{xii}$	1.30(4)	$C_2-C_4^{xiv}$	1.71(6)	$C_5-O_3^{viii}$	1.43(4)
$Cl_2-Nb_1^{vi}$	2.445(3)	$C_2-C_1^{xvii}$	1.83(7)	$C_5-C_9^{xii}$	1.68(6)
$F_2-C_7$	1.345(6)	$C_2-C_1^{xii}$	1.93(6)	$C_6-C_5^{xiii}$	1.43(4)
$F_2-C_9^{iii}$	1.79(4)	$C_2-C_2^{viii}$	2.03(1)	$C_6-C_5^{iii}$	1.43(4)
$F_2-C_{10}^{iii}$	1.82(4)	$C_2-C_2^{xii}$	2.03(1)	$C_6-C_9^{viii}$	1.43(4)
$C_2-C_4^{ix}$	1.46(6)	$C_3-C_2^{xiv}$	1.64(7)	$C_6-C_9^{iii}$	1.57(4)
$C_2-C_1^{xi}$	1.50(7)	$O_3-C_9^{iii}$	1.08(5)	$C_6-C_9^{xiii}$	1.57(4)
$C_6-C_9^{iii}$	1.57(4)	$C_9-O_3^{iii}$	1.68(6)	$C_4-C_4^{ii}$	1.30(3)
$C_6-C_9^{xiii}$	1.57(4)	$C_9-C_5^{xiii}$	1.74(6)	$C_4-C_4^x$	1.32(3)
$C_6-C_9$	1.57(4)	$C_9-C_{10}$	1.79(6)	$C_4-C_1^x$	1.31(3)
$C_7-F_2^{xiii}$	1.345(6)	$C_9-F_2^{iii}$	1.82(4)	$C_4-C_1^{xvi}$	1.46(6)
$C_7-F_2^{viii}$	1.345(6)	$C-F_2^{iii}$	1.26(3)	$C_4-C_2^{vii}$	1.46(6)
$C_7-F_2^{iii}$	1.345(6)	$C_4-C_1^{xv}$	1.26(3)	$C_4-C_2^i$	1.55(3)
$C_7-C_8$	1.67(3)	$C_4-C_1^{xiii}$	1.30(3)	$C_4-C_1^{xix}$	1.56(3)

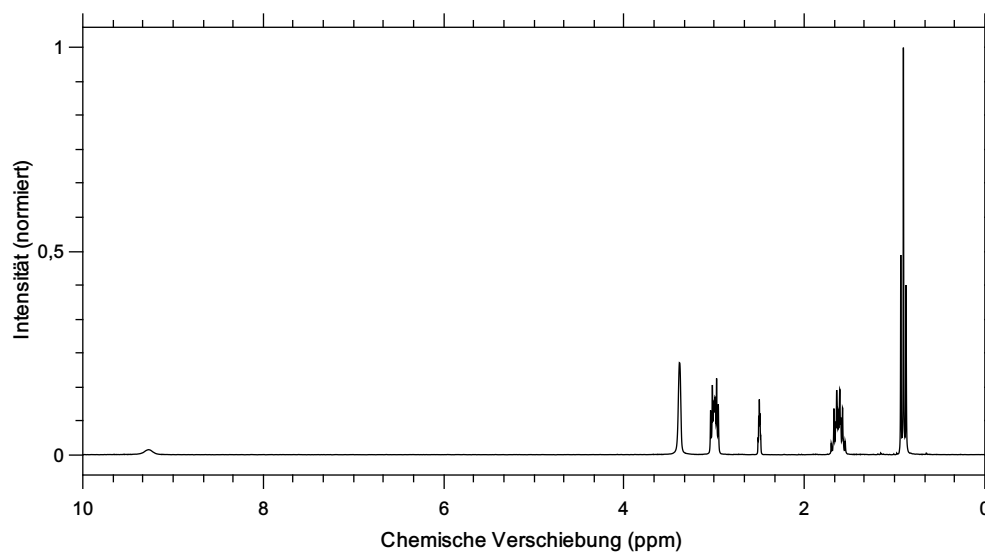


Abb. 149:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.5.2 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 9.16 ppm (Singulett, 0.92,  $N_1$ ), 3.01 – 2.92 ppm (Sextett, 5.92), 1.62 – 1.52 ppm (Sextett, 5.92), 0.91 – 0.85 ppm (Triplet, 9.00)

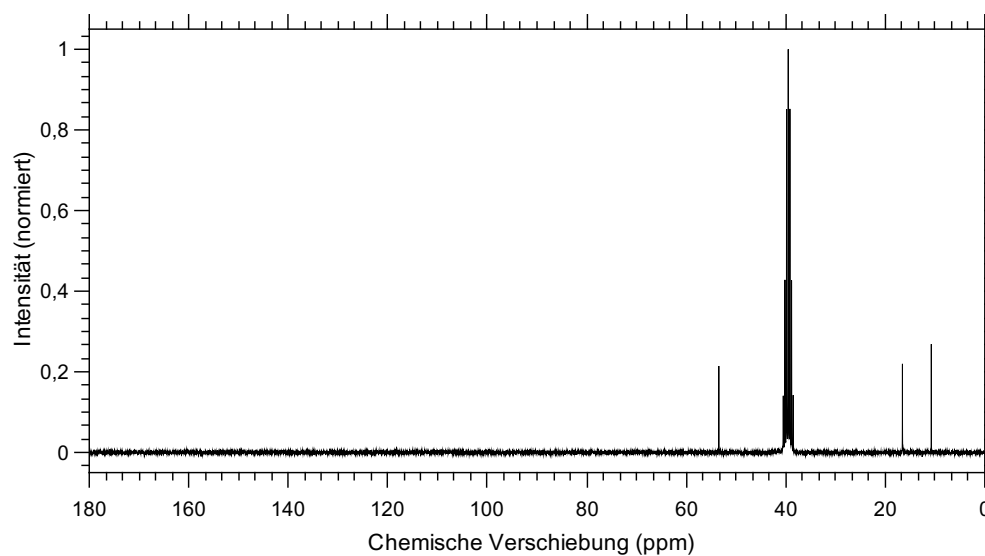


Abb. 150:  $^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.5.2 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 53.35 ppm (Singulett), 16.47 ppm (Singulett), 10.68 ppm (Singulett)

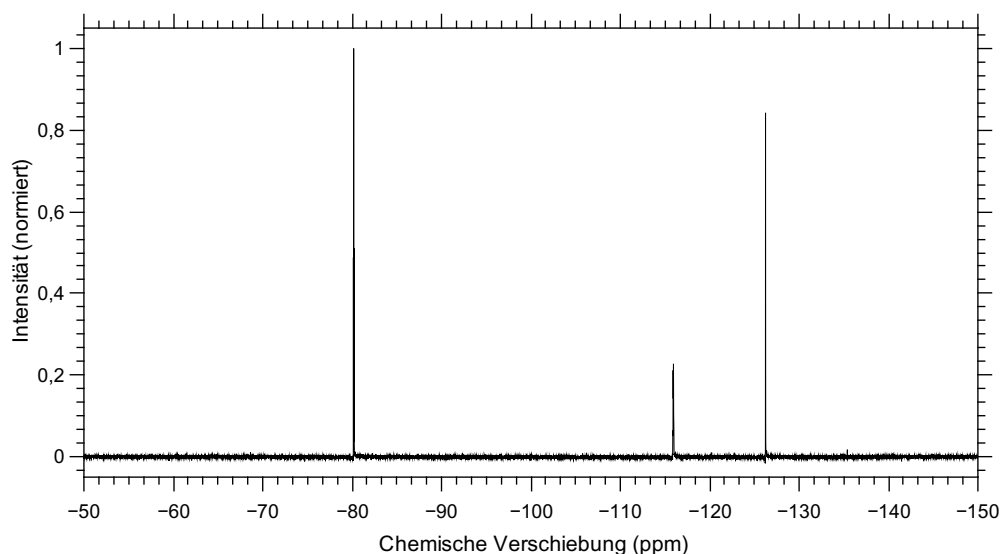


Abb. 151:  $^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.5.2 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . -80.19 – -80.31 ppm (Triplet, 3.02), -115.81 – -115.88 ppm (Quartett, 2.00), -126.27 ppm (Singulett, 2.00)

Tab. 60: Elementaranalyse der Verbindung 3.5.3

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	25.39	25.88
N	1.97	2,21
H	3,13	3,34
F	28.11	

### A.3.18. Analytik der Verbindung 3.5.5

Tab. 61: Kristallografische Daten der Verbindung 3.5.5

Molmasse [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	2577.5	$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1.448
Kristallsystem	orthorombisch	Reflexe (gesamt)	136674
Raumgruppe	Pccn (Nr. 56)	Reflexe (unab.)	17552
Z	8	$2\theta$ max [ $^\circ$ ]	54.99
a [ $\text{\AA}$ ]	26.9492(7)	Bereich $hkl$ -Indizes	-31-35/-35-28/-27-27
b [ $\text{\AA}$ ]	26.9513(6)	Parameter	805
c [ $\text{\AA}$ ]	21.0426(5)	GooF auf $F_0^2$	1.319
$\alpha$ [ $^\circ$ ]	90	R1/wR2 ( $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$ )	0.1498/0.3118
$\beta$ [ $^\circ$ ]	90	R1/wR2 (gesamt)	0.1717/0.3229
$\gamma$ [ $^\circ$ ]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.00/1137.28
V [ $\text{\AA}^3$ ]	15283.58(60)	$\rho_{\text{calc.}}$ [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]	2.240
Restelektronendichte (max/min)[ $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ ]			4.786/-2.604

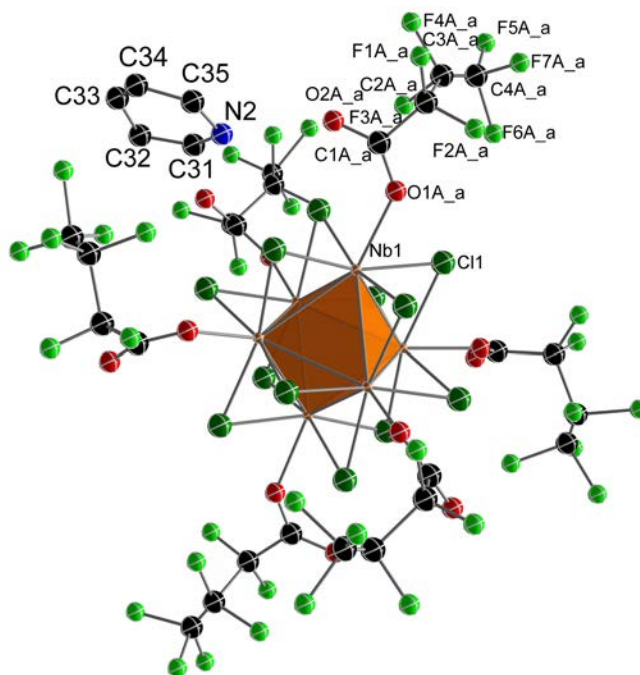


Abb. 152: ORTEP-Plot der Struktur der Verbindung 3.5.5. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 62: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.5.5, mit den Symmetrieeoperatoren (I) 1.5-x, 0.5-y, z; (II) 1.5-x, -0.5-y, z.

	Abstand [Å]		Abstand [Å]		Abstand [Å]
$Nb_1 - Nb_1^I$	2.929(4)	$Nb_3^I - Cl_6$	2.452(5)	$C_{13} = O_8$	1.223(7)
$Nb_1 - Nb_2$	2.932(2)	$Nb_3 - Cl_6^I$	2.452(5)	$C_{17} = O_9$	1.243(7)
$Nb_1^I - Nb_2$	2.905(2)	$Nb_3^I - Cl_7$	2.466(5)	$C_{17} = O_{10}$	1.227(7)
$Nb_1 - Nb_2^I$	2.905(2)	$Nb_4 - Cl_8$	2.457(5)	$C_{21} = O_{11}$	1.247(7)
$Nb_1 - Nb_3$	2.913(2)	$Nb_4 - Cl_{10}$	2.462(6)	$C_{21} = O_{12}$	1.227(7)
$Nb_2 - Nb_3$	2.934(2)	$Nb_4 - Cl_{11}$	2.418(5)	$C_1 - C_2$	1.481(7)
$Nb_2^I - Nb_3$	2.893(2)	$Nb_4 - Cl_{12}$	2.429(5)	$C_2 - C_3$	1.666(6)
$Nb_2 - Nb_3^I$	2.893(2)	$Nb_5 - Cl_8$	2.460(5)	$C_3 - C_4$	1.477(7)
$Nb_3 - Nb_3^I$	2.920(4)	$Nb_5 - Cl_{12}^{II}$	2.458(4)	$C_5 - C_6$	1.479(7)
$Nb_4 - Nb_5$	2.921(2)	$Nb_5^{II} - Cl_{12}$	2.458(4)	$C_6 - C_7$	1.672(7)
$Nb_4^{II} - Nb_5$	2.931(2)	$Nb_5^I - Cl_{13}$	2.470(5)	$C_7 - C_8$	1.478(7)
$Nb_4 - Nb_5^I$	2.931(2)	$Nb_5 - Cl_{13}^{II}$	2.470(5)	$C_9 - C_{10}$	1.479(6)
$Nb_4 - Nb_6$	2.945(3)	$Nb_6 - Cl_9$	2.476(5)	$C_{10} - C_{11}$	1.671(6)
$Nb_4^{II} - Nb_6$	2.921(2)	$Nb_6 - Cl_{10}$	2.453(7)	$C_{11} - C_{12}$	1.482(6)
$Nb_4 - Nb_6^{II}$	2.931(2)	$Nb_6 - Cl_{11}$	2.447(6)	$C_{13} - C_{14}$	1.480(6)
$Nb_5 - Nb_5^I$	2.929(3)	$Nb_6 - Cl_{14}$	2.431(5)	$C_{14} - C_{15}$	1.674(6)
$Nb_5 - Nb_6$	2.916(2)	$Nb_6^{II} - Cl_{14}$	2.431(5)	$C_{15} - C_{16}$	1.481(6)
$Nb_6 - Nb_6^{II}$	2.912(4)	$Nb_1 - O_1$	2.261(1)	$C_{17} - C_{18}$	1.481(6)
$Nb_1 - Cl_1$	2.441(5)	$Nb_2 - O_3$	2.151(9)	$C_{18} - C_{19}$	1.672(6)
$Nb_1 - Cl_3$	2.450(5)	$Nb_3 - O_5$	2.271(1)	$C_{19} - C_{20}$	1.481(6)
$Nb_1 - Cl_4$	2.457(5)	$Nb_4 - O_7$	2.267(9)	$C_{21} - C_{22}$	1.480(6)
$Nb_1 - Cl_5$	2.464(5)	$Nb_5 - O_9$	2.165(8)	$C_{22} - C_{23}$	1.669(6)

Tab. 63: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.5.5

	Abstand [Å]		Abstand [Å]		Abstand [Å]
$Nb_1^I - Cl_5$	2.464(5)	$Nb_6 - O_{11}$	2.206(1)	$C_{23} - C_{24}$	1.479(6)
$Nb_2 - Cl_1$	2.458(6)	$C_1 = O_1$	1.245(7)	$C_{25} - C_{26}$	1.230(4)
$Nb_2 - Cl_2$	2.457(5)	$C_1 = O_2$	1.223(7)	$C_{26} - C_{27}$	1.360(4)
$Nb_2^I - Cl_4$	2.457(5)	$C_5 = O_3$	1.243(7)	$C_{27} - C_{28}$	1.150(4)
$Nb_2 - Cl_4^I$	2.457(5)	$C_5 = O_4$	1.222(7)	$C_{28} - C_{29}$	1.400(4)
$Nb_2 - Cl_6$	2.456(5)	$C_9 = O_5$	1.243(7)	$C_{30} - C_{31}$	1.240(4)
$Nb_3 - Cl_2$	2.456(5)	$C_9 = O_6$	1.222(7)	$C_{31} - C_{32}$	1.330(4)
$Nb_3 - Cl_3$	2.453(5)	$C_{13} = O_7$	1.242(7)	$C_{32} - C_{33}$	1.220(4)
$C_{33} - C_{34}$	1.330(4)	$C_7 - F_{11}$	1.345(7)	$C_{19} - F_{31}$	1.326(7)
$C_{34} - C_{35}$	1.360(4)	$C_8 - F_{12}$	1.435(7)	$C_{19} - F_{32}$	1.388(7)
$C_{36} - C_{37}$	1.270(4)	$C_8 - F_{13}$	1.354(7)	$C_{20} - F_{33}$	1.394(7)
$C_{37} - C_{38}$	1.220(4)	$C_8 - F_{14}$	1.341(7)	$C_{20} - F_{34}$	1.432(7)
$C_{38} - C_{39}$	1.250(4)	$C_{10} - F_{15}$	1.331(7)	$C_{20} - F_{35}$	1.307(7)
$C_{39} - C_{40}$	1.370(4)	$C_{10} - F_{16}$	1.421(7)	$C_{22} - F_{36}$	1.347(7)
$C_{41} - C_{42}$	1.250(4)	$C_{11} - F_{17}$	1.366(7)	$C_{22} - F_{37}$	1.363(7)
$C_{42} - C_{43}$	1.350(4)	$C_{11} - F_{18}$	1.385(7)	$C_{23} - F_{38}$	1.345(7)
$C_{43} - C_{44}$	1.320(4)	$C_{12} - F_{19}$	1.402(7)	$C_{23} - F_{39}$	1.378(7)
$C_{44} - C_{45}$	1.310(4)	$C_{12} - F_{20}$	1.341(7)	$C_{24} - F_{40}$	1.345(7)
$C_2 - F_1$	1.355(7)	$C_{12} - F_{21}$	1.379(7)	$C_{24} - F_{41}$	1.378(7)
$C_2 - F_2$	1.465(7)	$C_{14} - F_{22}$	1.374(7)	$C_{24} - F_{42}$	1.377(7)
$C_3 - F_3$	1.500(7)	$C_{14} - F_{23}$	1.343(7)	$N_1 - C_{25}$	1.460(3)
$C_3 - F_4$	1.403(7)	$C_{15} - F_{24}$	1.421(7)	$N_1 - C_{29}$	1.250(4)
$C_4 - F_5$	1.343(7)	$C_{15} - F_{25}$	1.332(7)	$N_2 - C_{31}$	1.380(3)
$C_4 - F_6$	1.341(7)	$C_{16} - F_{26}$	1.345(7)	$N_2 - C_{35}$	1.420(3)
$C_4 - F_7$	1.359(7)	$C_{16} - F_{27}$	1.354(7)	$N_3 - C_{36}$	1.170(3)
$C_6 - F_8$	1.345(7)	$C_{16} - F_{28}$	1.378(7)	$N_3 - C_{40}$	1.190(3)
$C_6 - F_9$	1.354(7)	$C_{18} - F_{29}$	1.333(7)	$N_4 - C_{41}$	1.360(7)
$C_7 - F_{10}$	1.375(7)	$C_{18} - F_{30}$	1.348(7)	$N_4 - C_{45}$	1.310(8)



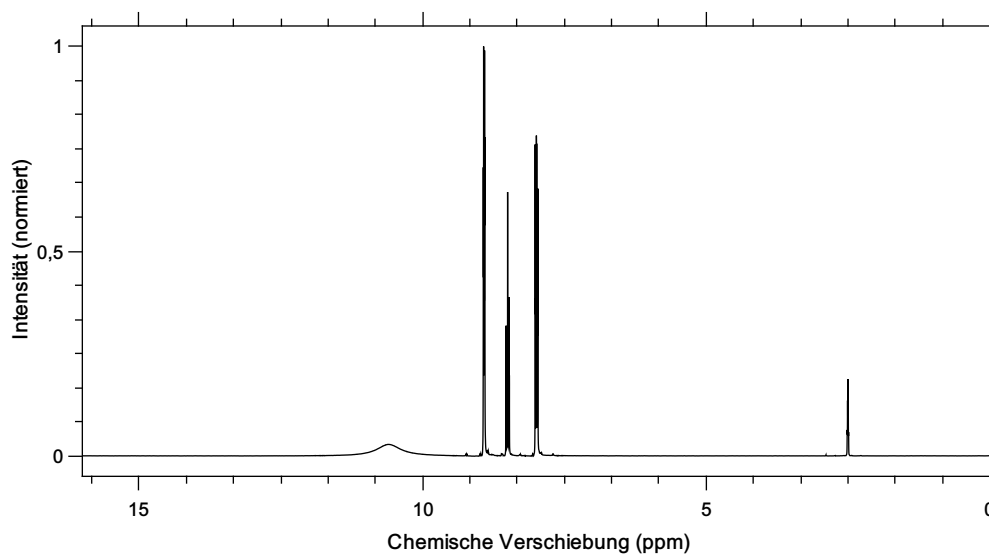


Abb. 153:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.5.5 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 10.80 ppm (Singulett, 1.16,  $N_1$ ), 8.99-8.89 ppm (Dublett aus Triplets, 2.08,  $C_{1/5}$ ), 8.57-8.47 ppm (Triplet aus Triplets, 0.96,  $C_3$ ), 8.08-7.94 ppm (Dublett Quartett Dublett, 2.00)

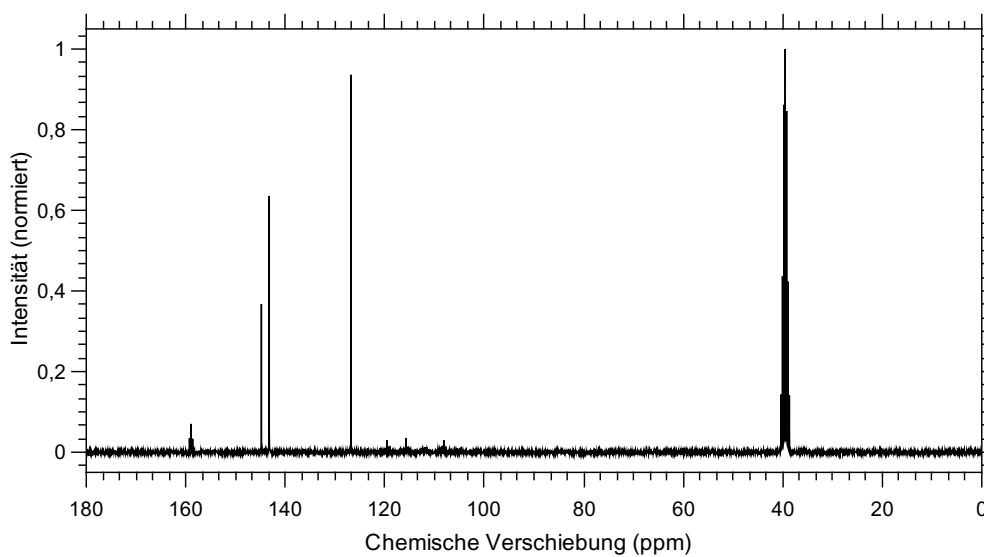


Abb. 154:  $^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.5.5 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 159.64-158.37 ppm (Triplet,  $C_6$ ), 145.70 ppm (Singulett,  $C_3$ ), 143.45 ppm (Singulett,  $C_{1/5}$ ), 126.40 ppm (Singulett,  $C_{2/4}$ ), 124.29 – 114.97 ppm (Triplet aus Triplets,  $C_{7/9}$ ), 112.72 – 103.92 ppm (Triplet aus Multipletts,  $C_8$ )

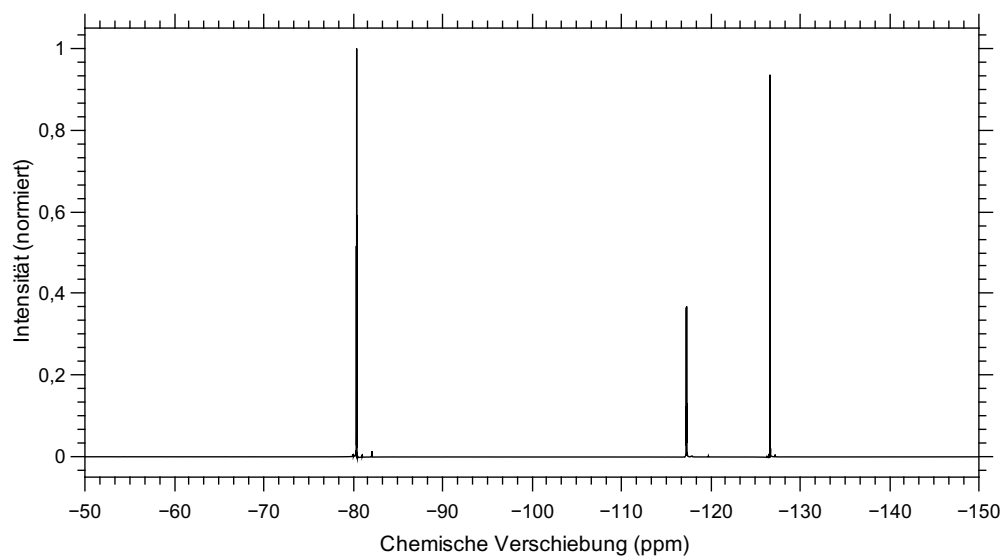


Abb. 155:  $^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.5.5 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . -80.60 ppm (Singulett, 3.00,  $F_{5/6/7}$ ), -117.51 ppm (Singulett, 2.14,  $F_{3/4}$ ), -126.92 ppm (Singulett, 2.02,  $F_{1/2}$ )

Tab. 64: Elementaranalyse der Verbindung 3.5.5

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	20.47	21.27
N	2.17	2.46
H	0.94	1.33
F	30.91	

A.3.19. Analytik der Verbindung 3.3.1

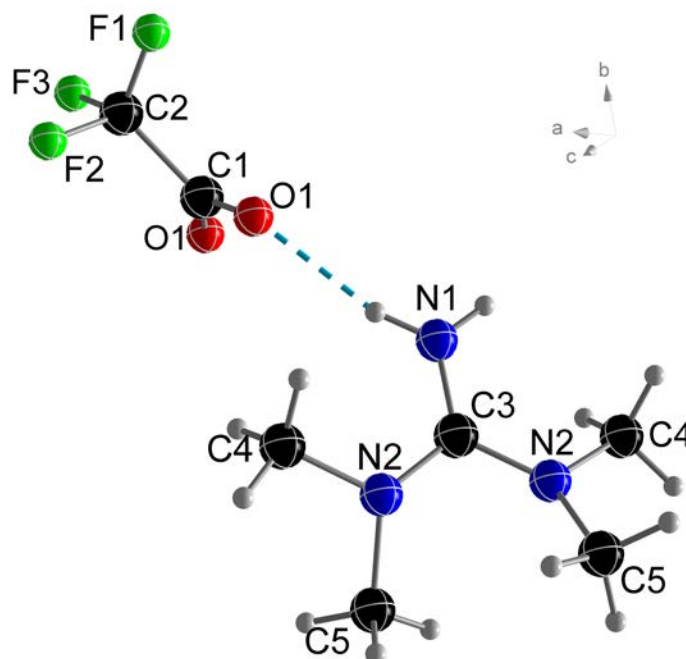


Abb. 156: Ball-and-Stick-Darstellung der Struktur der Verbindung 3.3.1 bei 223 K.

Tab. 65: Kristallografische Daten der Verbindung 3.3.1

Molmasse [g · mol <sup>-1</sup> ]	114.6	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.113
Kristallsystem	Tetragonal	Reflexe (gesamt)	6963
Raumgruppe	<i>I</i> <sub>4</sub> / <i>acd</i> (Nr. 142)	Reflexe (unab.)	993
Z	16	2 $\theta$ max [°]	50
a [Å]	18.381(3)	Bereich <i>hkl</i> -Indizes	-19 - 21/-21 - 18/-16 - 14
b [Å]	18.381(3)	Parameter	88
c [Å]	13.501(3)	GooF auf F <sub>0</sub> <sup>2</sup>	1.714
$\alpha$ [°]	90	R1/wR2 (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> ))	0.1237/0.3446
$\beta$ [°]	90	R1/wR2 (gesamt)	0.1572/0.4114
$\gamma$ [°]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.200/0.0
V [Å <sup>3</sup> ]	4561.4(2)	$\rho_{calc.}$ g · cm <sup>-3</sup>	1.33491
Restelektronendichte (max/min) [e · Å <sup>-3</sup> ]			0.435/-0.285

Tab. 66: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.3.1, mit den Symmetrieoperatoren (I)  $0.5-x, y, 1-z$ ; (II)  $-0.25+y, 0.25+x, 1.25-z$ .

	Abstand [Å]		Abstand [Å]
$C_1 - O_1$	1.152(5)	$N_2 - C_5$	1.478(6)
$C_1 - O_1^{II}$	1.152(5)	$C_1 - C_2$	1.514(8)
$C_3 - N_1$	1.306(7)	$C_2 - F_1$	1.26(1)
$C_3 - N_2$	1.342(4)	$C_2 - F_2$	1.307(9)
$C_3 - N_3$	1.342(4)	$C_2 - F_3$	1.22(1)
$N_2 - C_4$	1.448(6)		

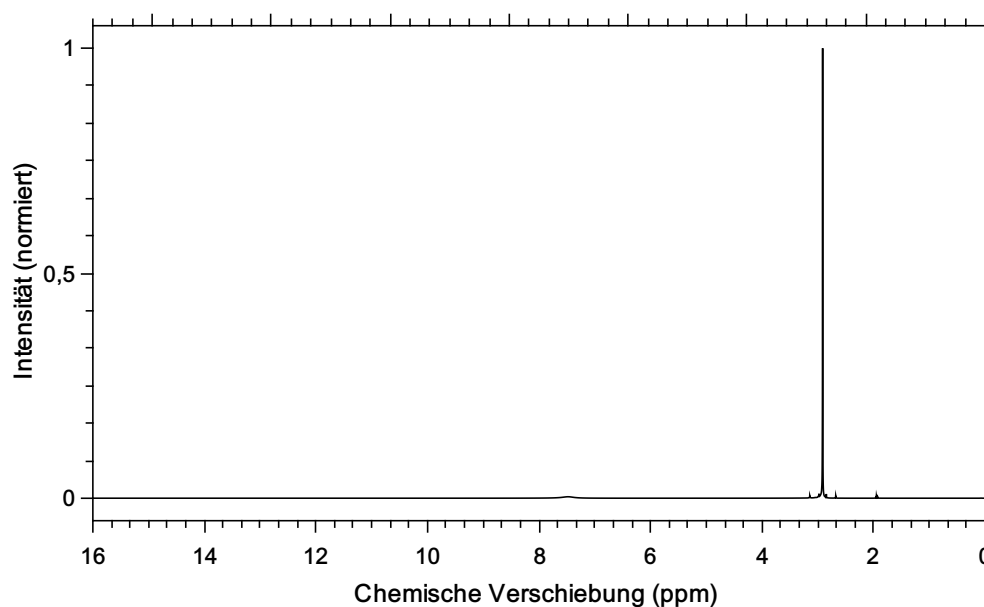


Abb. 157:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.3.1 in  $\text{CD}_3\text{CN}$ , trocken. 8.46 – 6.41 ppm (Singulett, 2,  $\text{N}_1$ ), 2.91 ppm (Singulett, 12.0,  $\text{C}_{4/5}$ )

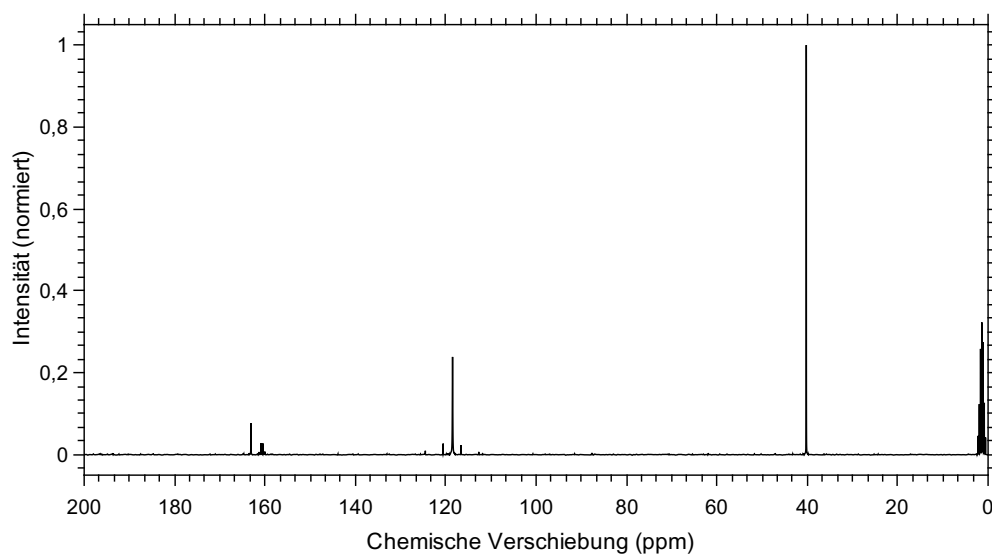


Abb. 158:  $^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.3.1 in  $\text{CD}_3\text{CN}$ , trocken. 163.10 ppm (Singulett,  $C_1$ ), 161.30 – 160.02 ppm (Quartett,  $C_6$ ), 124.51 – 112.69 ppm (Quartett,  $C_7$ ), 40.22 ppm (Singulett,  $C_{2/3/4/5}$ )

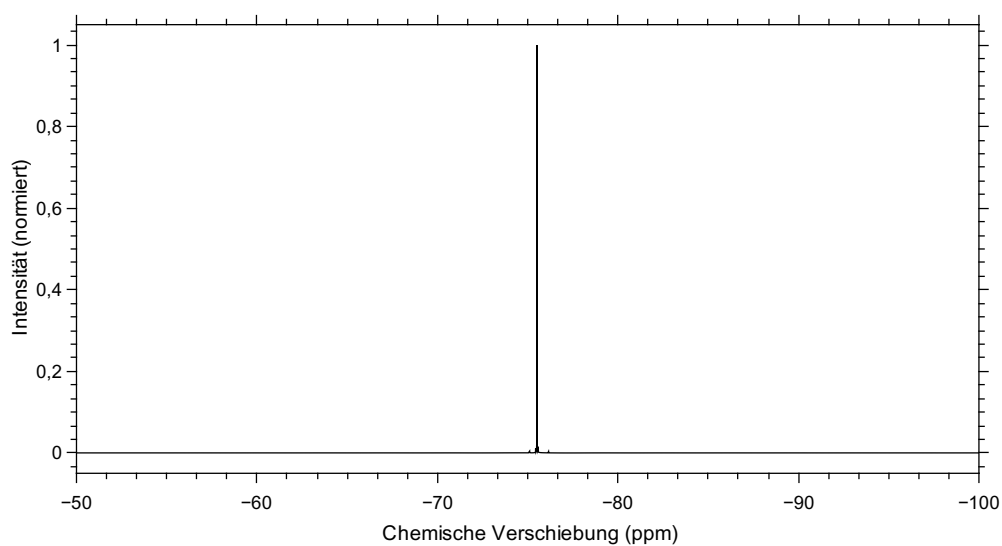


Abb. 159:  $^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.3.1 in  $\text{CD}_3\text{CN}$ , trocken. -75.51 ppm (Singulett, 3.0,  $F_{1/2/3}$ )

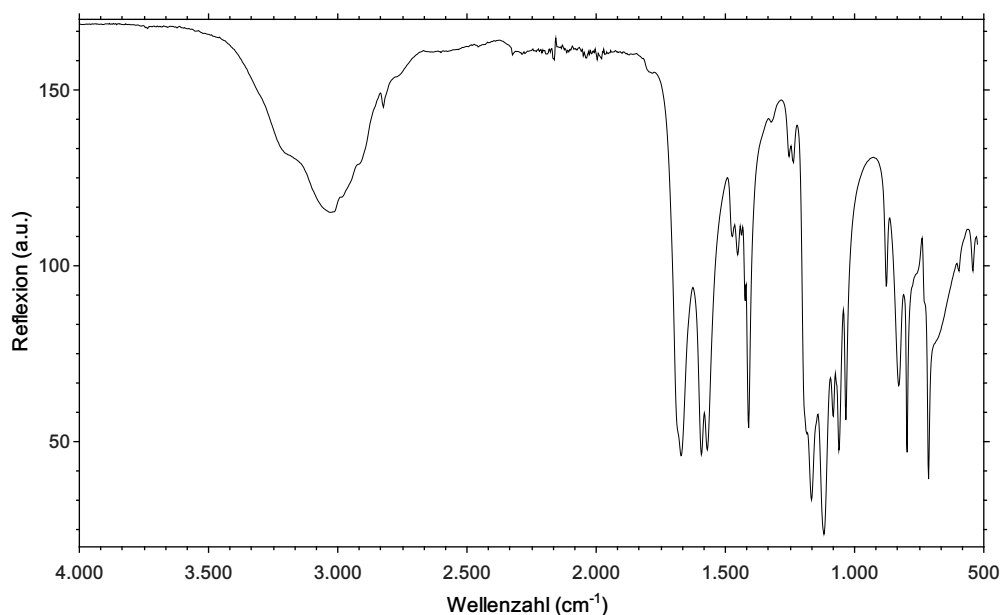


Abb. 160: IR-Spektrum der Verbindung  $[\text{TMG}(\text{H})^+][\text{TFA}^-]$

**IR** (ATR, RT,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 541.93 (m), 597.85 (m), 713.57 (s), 796.50 (s), 829.28 (s), 877.50 (m), 1033.71 (s), 1060.71 (s), 1081.92 (s), 1118.57 (vs), 1166.78 (vs), 1186.07 (s), 1238.14 (w), 1253.57 (w), 1322.99 (w), 1409.78 (s), 1423.28 (m), 1432.92 (m), 1452.21 (m), 1473.42 (m), 1569.85 (s), 1592.99 (s), 1672.06 (s), 2823.41 (w), 3027.84 (m).

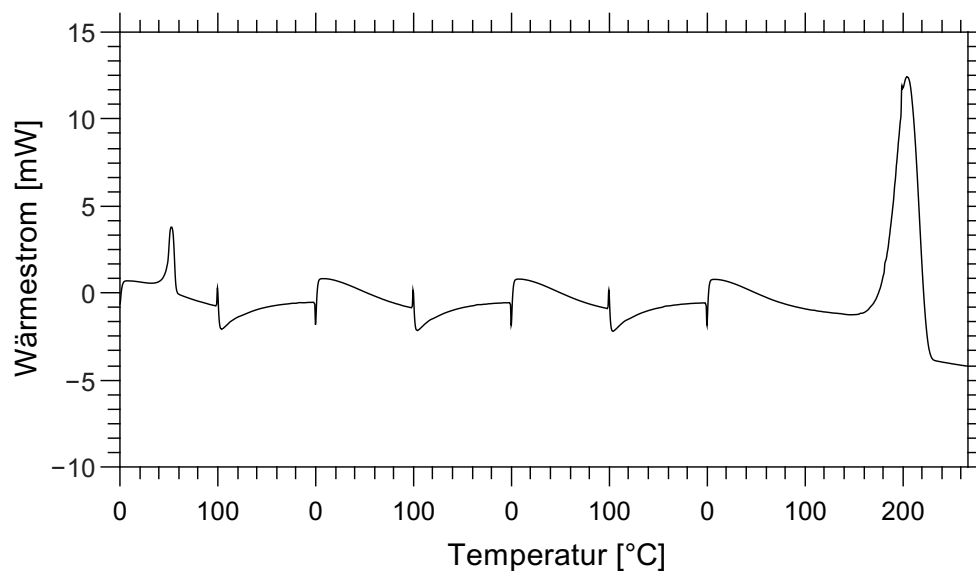


Abb. 161: DSC-Kurve der Verbindung 3.3.1 aufgetragen gegen die Referenztemperatur. Die Schmelztemperatur liegt circa bei  $35.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , die Kristallisationstemperatur liegt circa bei  $-15.2\text{ }^{\circ}\text{C}$  und die Zersetzungstemperatur beginnt circa ab  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bei  $10\text{ K pro min}$  und einem Intervall von  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit drei Wiederholungen und einer Endtemperatur von  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Tab. 67: Elementaranalyse der Verbindung 3.3.1

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	36.68	36.20
N	18.33	18.16
H	6.16	5.98
F	24.87	

### A.3.20. Analytik der Verbindung 3.3.4

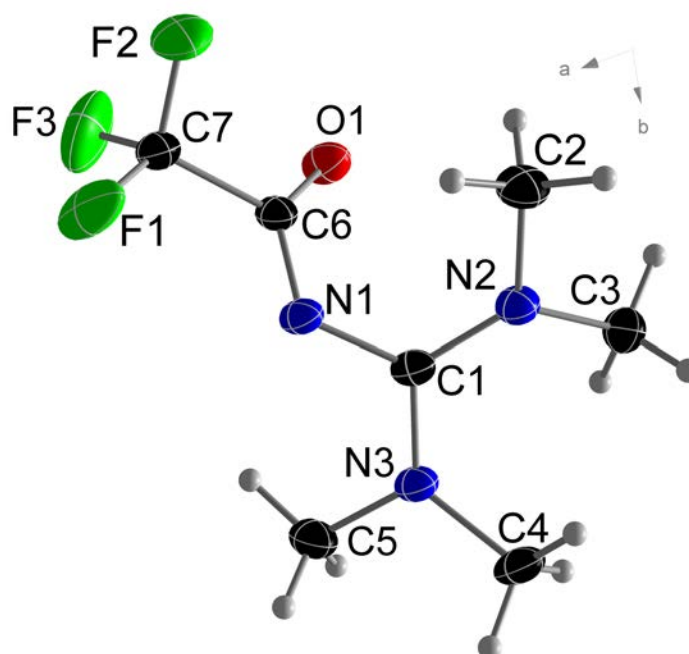


Abb. 162: Ortep-Darstellung der Struktur der Verbindung 3.3.4. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 68: Kristallografische Daten der Verbindung 3.3.4

Molmasse [g · mol <sup>-1</sup> ]	211.06	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.138
Kristallsystem	Triklin	Reflexe (gesamt)	11853
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)	Reflexe (unab.)	2789
Z	2	$2\theta$ max [°]	5.248-60.074
a [Å]	7.3719(3)	Bereich <i>hkl</i> -Indizes	$\pm 10/\pm 11/\pm 12$
b [Å]	8.0176(3)	Parameter	131
c [Å]	8.6478(4)	Goof auf $F_0^2$	1.018
$\alpha$ [°]	80.308(2)	R1/wR2 ( $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$ )	0.0422/0.1025
$\beta$ [°]	77.010(2)	R1/wR2 (gesamt)	0.0954/0.1280
$\gamma$ [°]	77.364(2)	Wichtungsfaktoren A/B	0.0415/0.0679
V [Å <sup>3</sup> ]	482.15(4)	$\rho_{calc}$ . g · cm <sup>-3</sup>	1.4537
Restelektronendichte (max/min)[e · Å <sup>-3</sup> ]			0.23/-0.32

Tab. 69: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.3.4

	Abstand [Å]		Abstand [Å]
$C_1 = O_1$	1.152(5)	$N_2 - C_5$	1.478(6)
$C_1 = O_1$	1.152(5)	$C_1 - C_2$	1.514(8)
$C_3 = N_1$	1.306(7)	$C_2 - F_1$	1.26(1)
$C_3 = N_2$	1.342(4)	$C_2 - F_2$	1.307(9)
$C_3 = N_3$	1.342(4)	$C_2 - F_3$	1.22(1)
$N_2 - C_4$	1.448(6)		

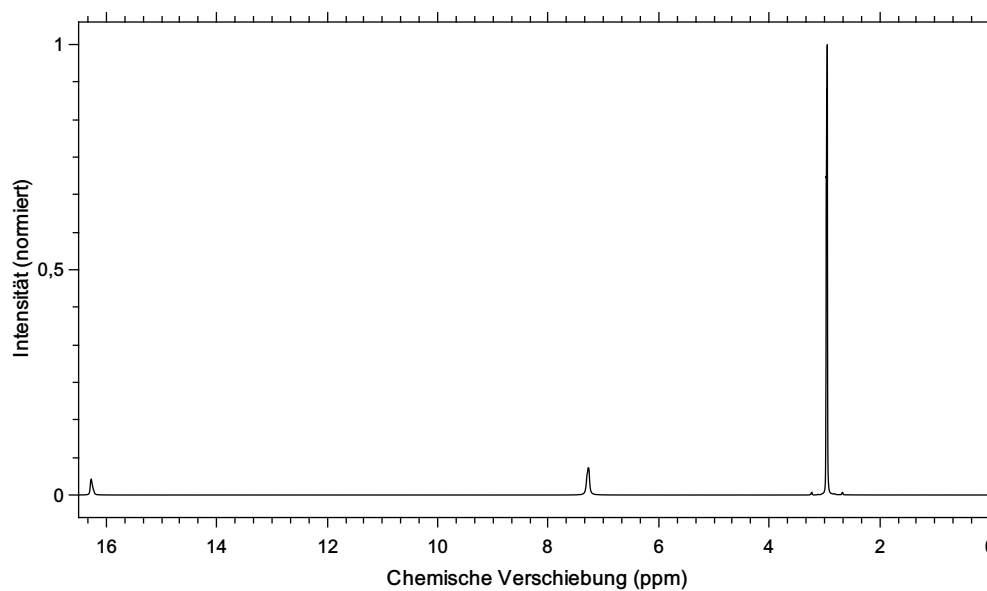


Abb. 163:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.3.4 in  $\text{CDCl}_3$ , trocken. 16.35 – 16.15 ppm (Singulett, 0.92,  $\text{N}_1$ ) 7.82 – 6.81 ppm (Singulett,  $\text{CDCl}_3$ ), 2.91 ppm (Singulett, 12.0,  $C_{2/3/4/5}$ )



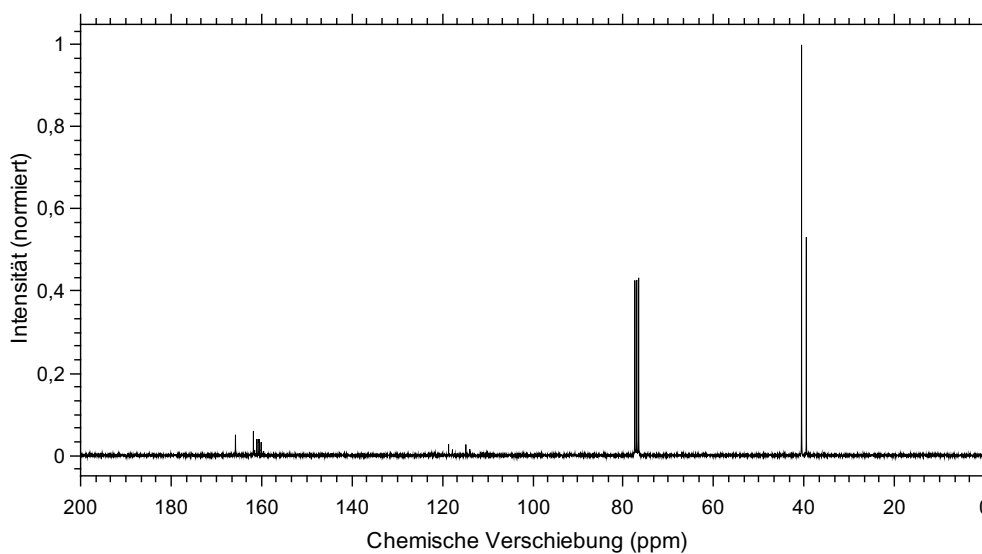


Abb. 164:  $^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.3.4 in  $\text{CDCl}_3$ , trocken. 165.75 ppm (Singulett,  $C_1$ ), 161.77 ppm (Singulett,  $C_1$ , TMG), 161.51 – 160.06 ppm (Quartett,  $C_6$ ), 122.42 – 110.99 ppm (Quartett,  $C_7$ ), 121.60 – 110.18 ppm (Quartett,  $C_7$ , Anion), 40.55 ppm (Singulett,  $C_{2/3/4/5}$ ), 39.49 ppm (Singulett,  $C_{2/3/4/5}$ ), TMG

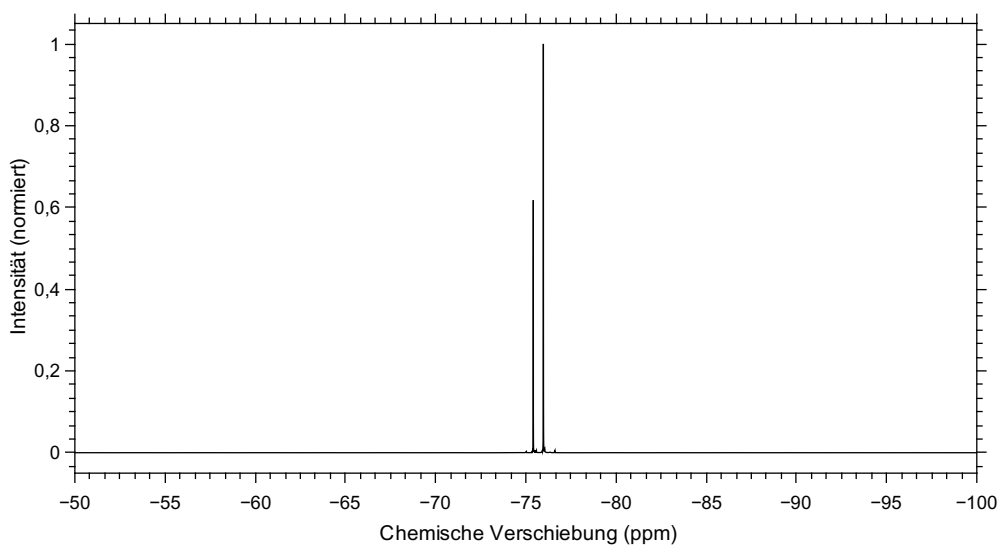


Abb. 165:  $^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.3.4 in  $\text{CDCl}_3$ , trocken. -75.42 ppm (Singulett,  $F_{1/2/3}$ )

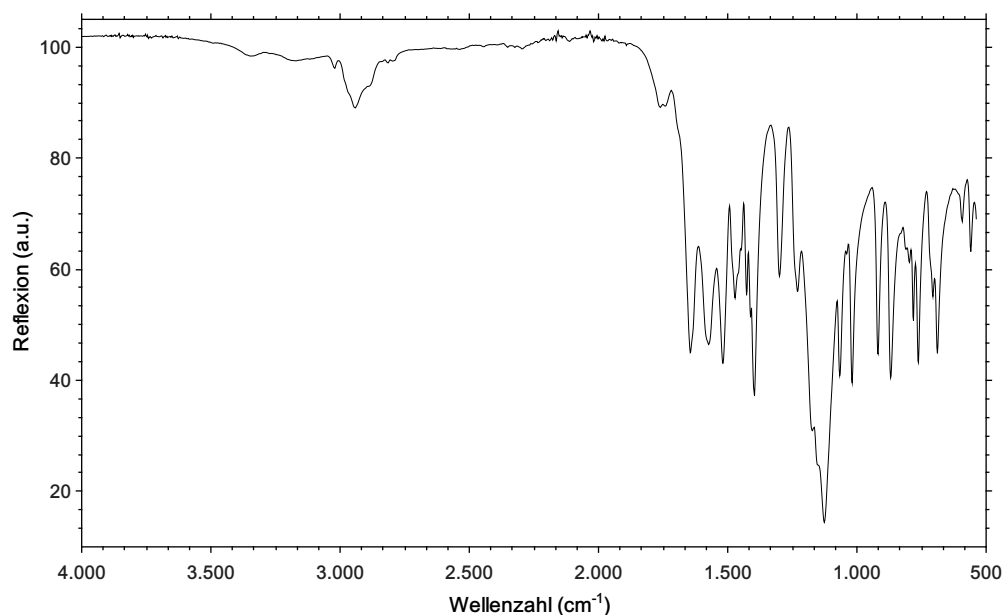


Abb. 166: IR-Spektrum der Verbindung 3.3.4

**IR** (ATR, RT,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 532.28 (m), 559.28 (m), 594.00 (m), 688.50 (s), 705.85 (m), 761.78 (s), 781.07 (m), 796.50 (m), 810.00 (m), 869.78 (s), 918.00 (s), 1018.28 (s), 1039.49 (m), 1066.49 (s), 1126.28 (vs), 1172.57 (s), 1230.42 (m), 1299.85 (m), 1398.21 (s), 1411.71 (m), 1427.14 (m), 1471.49 (m), 1519.71 (s), 1573.71 (s), 1645.06 (s), 1760.78 (w), 2296.92 (vw), 2942.99 (w), 3347.98 (vw).

Tab. 70: Elementaranalyse der Verbindung 3.3.4

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	30.98	30.64
N	13.55	13.42
H	3.25	3.38
F	36.75	

A.3.21. Analytik der Verbindung 3.3.6

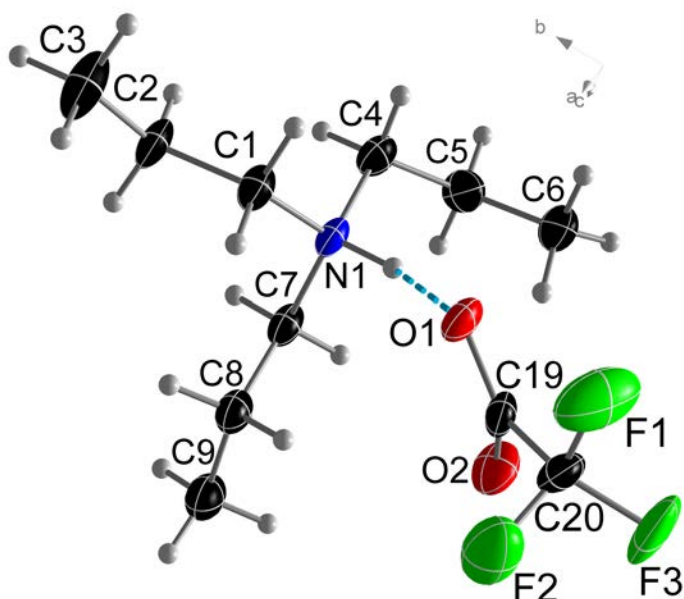


Abb. 167: Ortep-Darstellung der Struktur der Verbindung 3.3.6. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 71: Kristallografische Daten der Verbindung 3.3.6

Molmasse [g · mol <sup>-1</sup> ]	257.29	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.106
Kristallsystem	monoklin	Reflexe (gesamt)	21118
Raumgruppe	$P2_1/c$	Reflexe (unab.)	4229
Z	8	$2\theta$ max [°]	47.016
a [Å]	15.4875(16)	Bereich $hkl$ -Indizes	-14 - +17/±13/±17
b [Å]	12.0659(10)	Parameter	367
c [Å]	15.6819(15)	GooF auf $F_0^2$	1.028
$\alpha$ [°]	90	R1/wR2 ( $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$ )	0.0553/0.1302
$\beta$ [°]	101.609(5)	R1/wR2 (gesamt)	0.1001/0.1538
$\gamma$ [°]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.0858/0.0
V [Å <sup>3</sup> ]	2870.5(5)	$\rho_{calc.}$ g · cm <sup>-3</sup>	0.0858/0.01.1906
Restelektronendichte (max/min)[e · Å <sup>-3</sup> ]			0.0858/0.01.19060.0272/-0.293

Tab. 72: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.3.6

	Abstand [Å]		Abstand [Å]
$C_1 - C_2$	1.518(4)	$N_1 - C_4$	1.497(4)
$C_2 - C_3$	1.511(5)	$N_1 - C_7$	1.498(3)
$C_4 - C_5$	1.520(4)	$N_2 - C_{10}$	1.498(4)
$C_5 - C_6$	1.515(4)	$N_2 - C_{13}$	1.490(3)
$C_7 - C_8$	1.502(4)	$N_2 - C_{16}$	1.506(4)
$C_8 - C_9$	1.511(4)	$C_{19} - O_1$	1.247(3)
$C_{10} - C_{11}$	1.512(4)	$C_{19} - O_2$	1.232(3)
$C_{11} - C_{12}$	1.503(5)	$C_{21} - O_3$	1.256(4)
$C_{13} - C_{14}$	1.515(4)	$C_{21} - O_4$	1.223(4)
$C_{14} - C_{15}$	1.520(4)	$C_{20} - F_1$	1.328(4)
$C_{16} - C_{17}$	1.514(4)	$C_{20} - F_2$	1.330(4)
$C_{17} - C_{18}$	1.517(5)	$C_{20} - F_3$	1.336(4)
$C_{19} - C_{20}$	1.533(5)	$C_{22} - F_4$	1.306(4)
$C_{21} - C_{22}$	1.520(5)	$C_{22} - F_5$	1.309(4)
$N_1 - C_1$	1.507(4)	$C_{22} - F_6$	1.303(4)

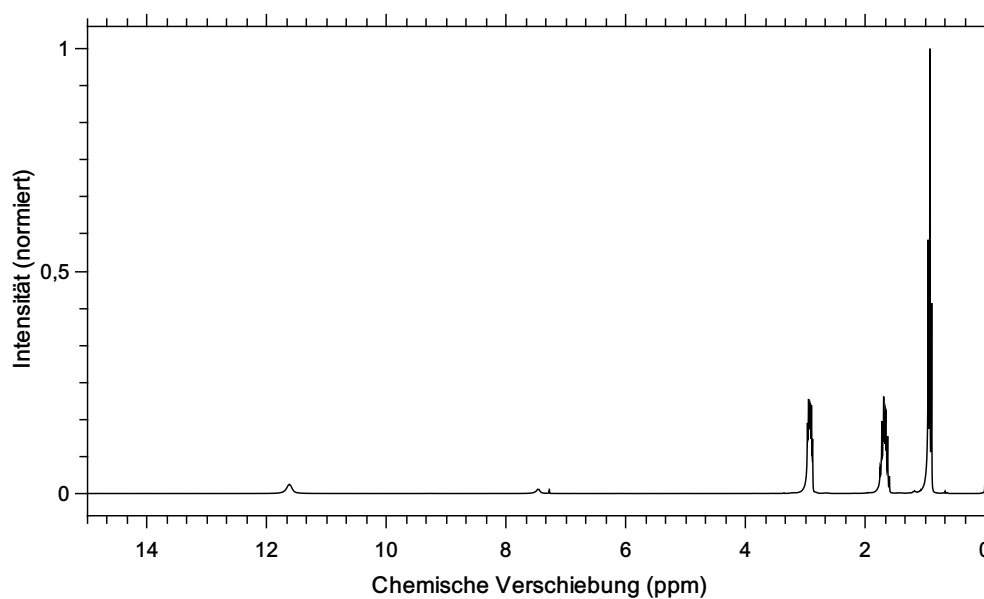


Abb. 168:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.3.6 in  $\text{CDCl}_3$ . 11.55 ppm (Singulett, 0.9,  $\text{N}_1$ ), 2.94 – 2.91 ppm (Triplet, 6.0,  $\text{C}_{1/5/9}$ ), 1.58 – 1.56 ppm (Quintett, 5.95,  $\text{C}_{2/6/10}$ ), 1.28 – 1.23 ppm (Sextett, 5.94,  $\text{C}_{3/7/11}$ ), 0.86 – 0.81 ppm (Triplet, 9.03,  $\text{C}_{4/8/12}$ )

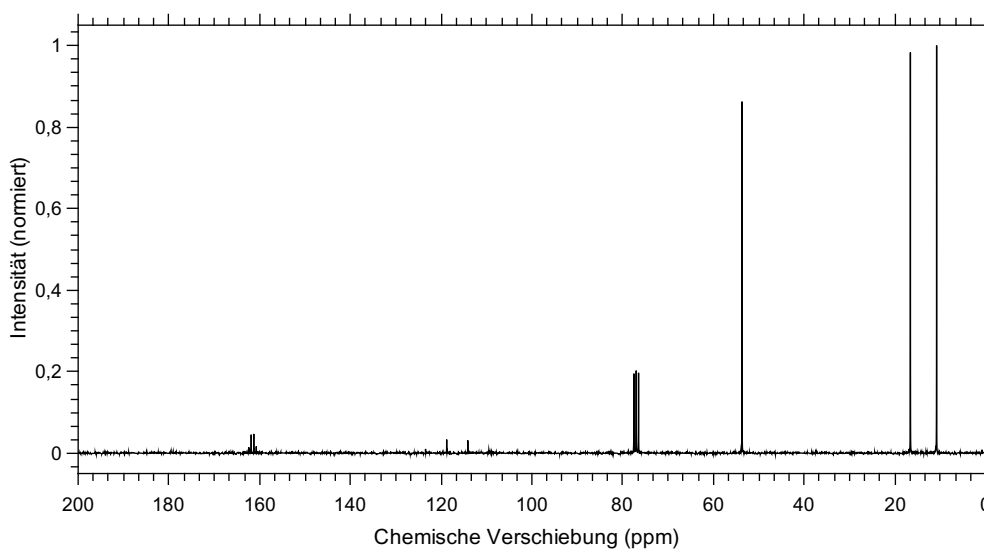


Abb. 169:  $^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.3.6 in  $\text{CDCl}_3$ . 162.17 – 160.78 ppm (Quartett,  $C_{13}$ ), 122.25 – 110.61 ppm (Quartett,  $C_{14}$ ), 51.75 ppm (Singulett,  $C_{1/5/9}$ ), 24.88 ppm (Singulett,  $C_{2/6/10}$ ), 19.71 ppm (Singulett,  $C_{3/7/11}$ ), 13.18 ppm (Singulett,  $C_{4/8/12}$ )

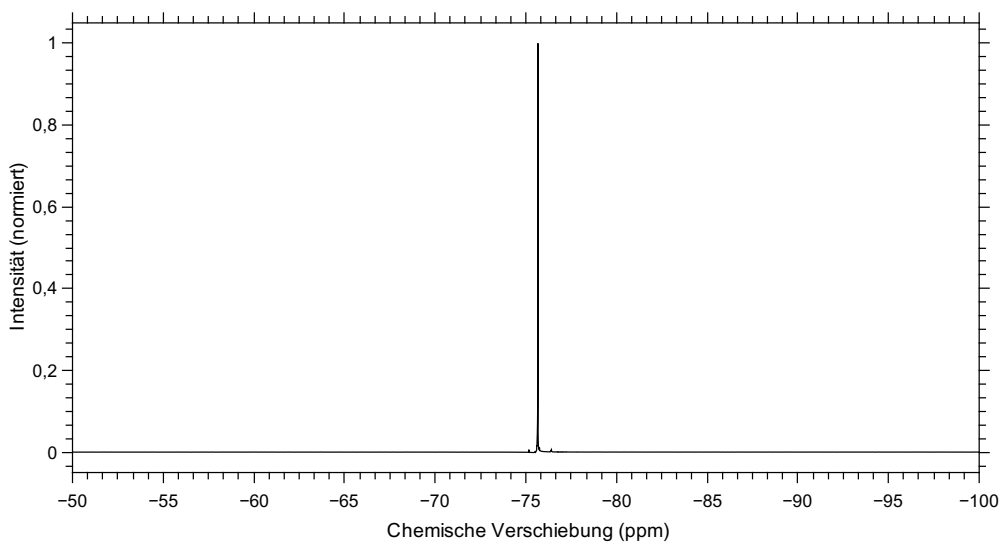


Abb. 170:  $^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.3.6 in  $\text{CDCl}_3$ . -75.65 ppm (Singulett, 3.0,  $F_{1/2/3}$ )

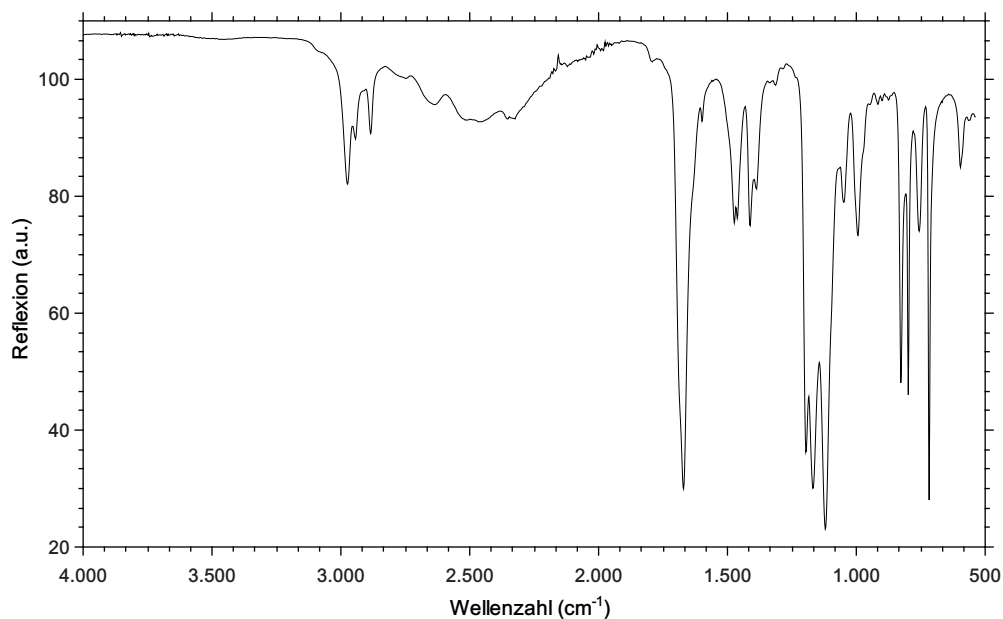


Abb. 171: IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung 3.3.6. **IR** (ATR, RT,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 717.42 (vs), 756.00 (m), 798.42 (s), 827.35 (s), 916.07 (w), 993.21 (m), 1049.14 (m), 1120.49 (vs), 1168.71 (vs), 1195.71 (s), 1388.56 (m), 1411.71 (m), 1461.85 (m), 1473.42 (m), 1598.78 (w), 1670.13 (vs), 2325.85 (w), 2453.13 (w), 2638.27 (w), 2885.13 (w), 2942.99 (w), 2973.84 (m).

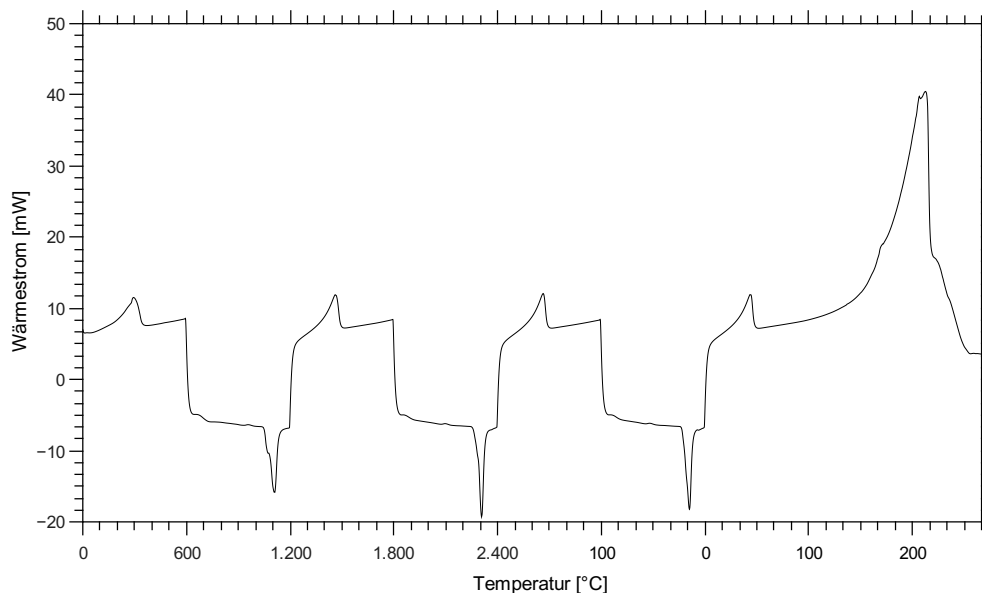


Abb. 172: DSC-Kurve der Verbindung 3.3.6 aufgetragen gegen die Referenztemperatur. Die Schmelztemperatur liegt circa bei  $43.5^{\circ}\text{C}$ , die Kristallisationstemperatur liegt circa bei  $15.5^{\circ}\text{C}$  und die Zersetzungstemperatur beginnt circa ab  $150^{\circ}\text{C}$ , bei  $10\text{K pro min}$  und einem Intervall von  $0^{\circ}\text{C}$ - $100^{\circ}\text{C}$  mit drei Wiederholungen und einer Endtemperatur von  $300^{\circ}\text{C}$ .

Tab. 73: Elementaranalyse der Verbindung 3.3.6

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	51.35	51.20
N	5.44	5.31
H	8.62	8.40
F	22.15	

### A.3.22. Analytik der Verbindung

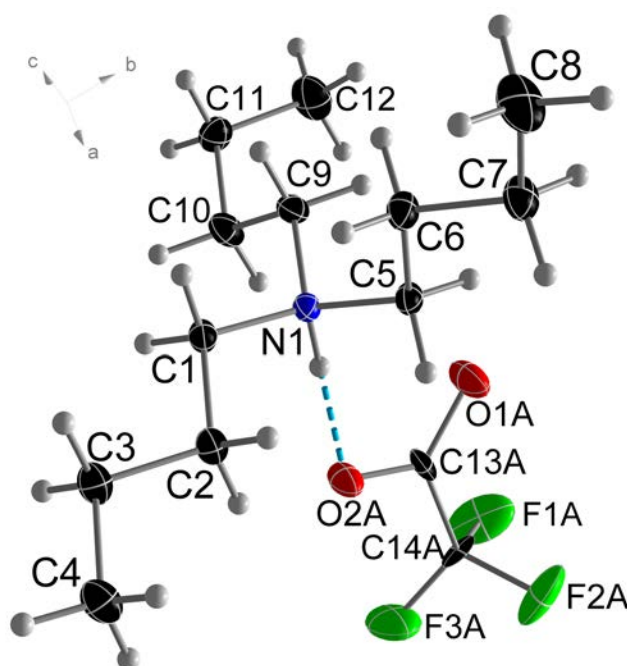


Abb. 173: Ortep-Darstellung der Struktur der Verbindung  $\text{HNBu}_3\text{TFA}$ . Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 296 K dargestellt.

Tab. 74: Kristallografische Daten der Verbindung  $\text{HNBu}_3\text{TFA}$

Molmasse [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	299.37	$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.100
Kristallsystem	triklin	Reflexe (gesamt)	32229
Raumgruppe	$P\bar{1}(Nr.2)$	Reflexe (unab.)	7338
Z	2	$2\theta$ max [ $^\circ$ ]	69.99
a [ $\text{\AA}$ ]	8.6720(2)	Bereich $hkl$ -Indizes	$\pm 13/\pm 15/-16 - 14$
b [ $\text{\AA}$ ]	9.8566(3)	Parameter	248
c [ $\text{\AA}$ ]	10.0370(3)	GooF auf $F_0^2$	1.032
$\alpha$ [ $^\circ$ ]	94.497(2)	R1/wR2 ( $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$ )	0.0371/0.0977
$\beta$ [ $^\circ$ ]	99.131(1)	R1/wR2 (gesamt)	0.0460/0.1051
$\gamma$ [ $^\circ$ ]	97.624(1)	Wichtungsfaktoren A/B	0.521/0.1258
V [ $\text{\AA}^3$ ]	835.22(4)	$\rho_{\text{calc.}}$ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.190
Restelektronendichte (max/min)[ $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ ]			0.455/-0.237

Tab. 75: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung HNBu<sub>3</sub>TFA

	Abstand [Å]		Abstand [Å]
$N_1 - C_1$	1.4997(7)	$C_1 - C_2$	1.5188(8)
$C_2 - C_3$	1.5253(8)	$C_3 - C_4$	1.5214(9)
$N_1 - C_5$	1.5016(7)	$C_5 - C_6$	1.5163(8)
$C_6 - C_7$	1.5211(8)	$C_7 - C_8$	1.520(1)
$N_1 - C_9$	1.5056(7)	$C_9 - C_{10}$	1.5192(8)
$C_{10} - C_{11}$	1.5273(9)	$C_{11} - C_{12}$	1.514(1)
$C_{13A} - O_{1A}$	1.275(8)	$C_{13A} - O_{2A}$	1.206(9)
$C_{13A} - C_{14A}$	1.544(6)	$C_{14A} - F_{1A}$	1.298(6)
$C_{14A} - F_{2A}$	1.340(7)	$C_{14A} - F_{3A}$	1.295(6)

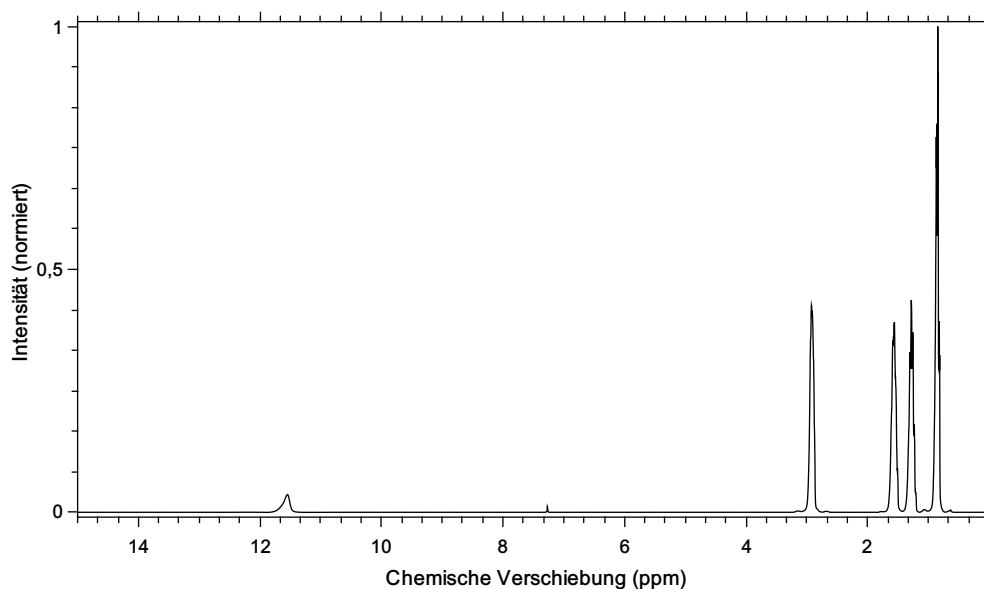


Abb. 174: <sup>1</sup>H-NMR der Verbindung HNBu<sub>3</sub>TFA in CDCl<sub>3</sub>. 11.50 ppm (Singulett, 0.9, N<sub>1</sub>), 2.94 – 2.91 ppm (Triplet, 6.0, C<sub>1/5/9</sub>), 1.58 – 1.56 ppm (Quintett, 5.95, C<sub>2/6/10</sub>), 1.28 – 1.23 ppm (Sextett, 5.94, C<sub>3/7/11</sub>), 0.86 – 0.81 ppm (Triplet, 9.03, C<sub>4/8/12</sub>)



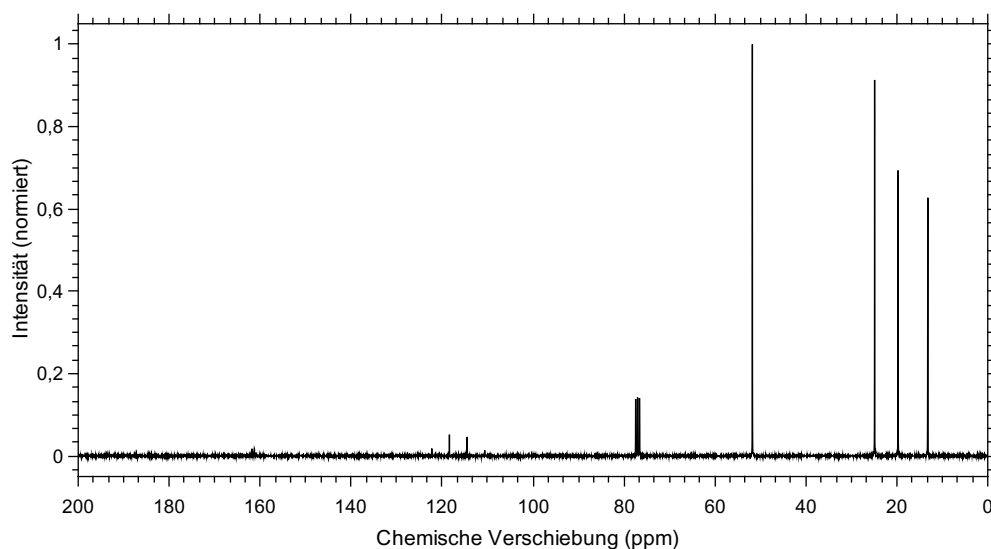


Abb. 175:  $^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung  $\text{HNBu}_3\text{TFA}$  in  $\text{CDCl}_3$ . 162.17 – 160.78 ppm (Quartett,  $C_{13}$ ), 122.25 – 110.61 ppm (Quartett,  $C_{14}$ ), 51.75 ppm (Singulett,  $C_{1/5/9}$ ), 24.88 ppm (Singulett,  $C_{2/6/10}$ ), 19.71 ppm (Singulett,  $C_{3/7/11}$ ), 13.18 ppm (Singulett,  $C_{4/8/12}$ )

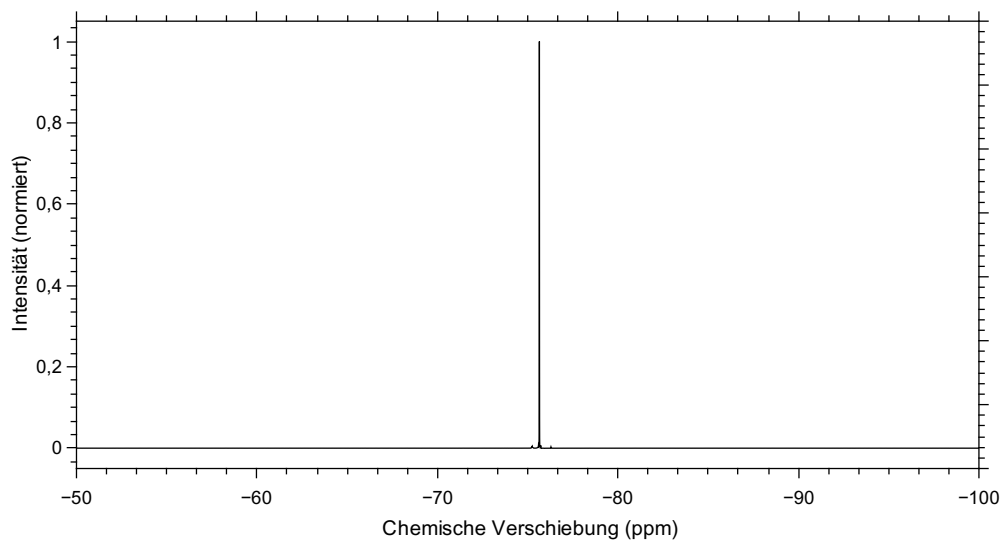


Abb. 176:  $^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung  $\text{HNBu}_3\text{TFA}$  in  $\text{CDCl}_3$ . -75.65 ppm (Singulett, 3.0,  $F_{1/2/3}$ )

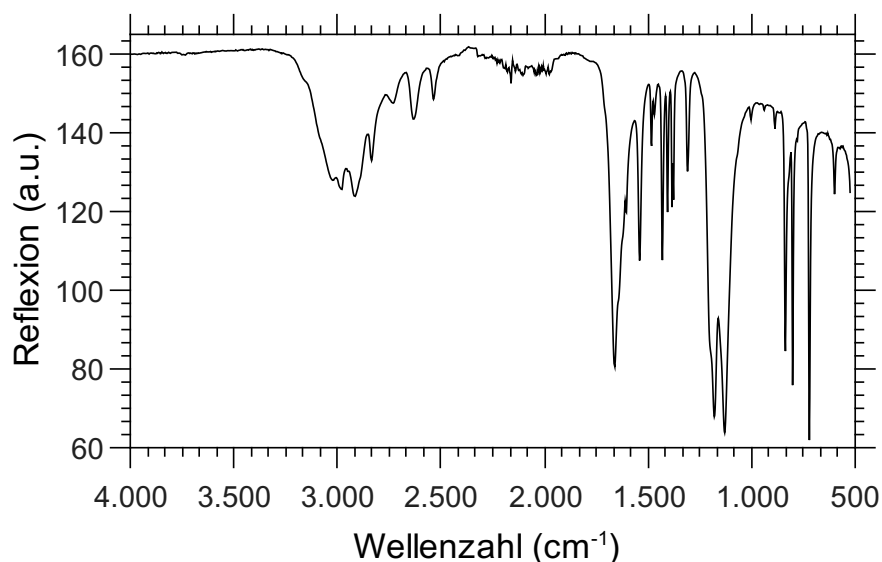


Abb. 177: IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung HNBu<sub>3</sub>TFA.

**IR** (ATR, RT,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 599.78 (m), 721.28 (vs), 781.07 (w), 802.28 (s), 837.00 (s), 889.07 (w), 1002.85 (w), 1130.14 (vs), 1180.28 (vs), 1309.49 (m), 1376.99 ((m,)), 1384.71 ((m,)), 1405.92 ((m,)), 1430.99 (m), 1469.56 (w), 1483.06 (w), 1540.92 (m), 1604.56 (m), 1662.42 (s), 2536.06 (w), 2632.49 (w), 2732.77 (w), 2834.99 (w), 2915.99 (m), 2979.63 (m), 3020.13 (m).

Tab. 76: Elementaranalyse der Verbindung HNBu<sub>3</sub>TFA

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	56.17	56.20
N	4.68	4.71
H	9.43	9.40
F	19.04	

A.3.23. Analytik der Verbindung 3.3.8

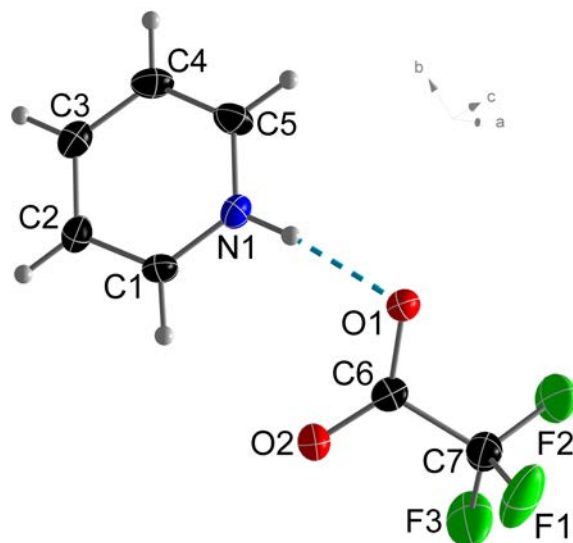


Abb. 178: Ortep-Darstellung der Struktur der Verbindung 3.3.8. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 77: Kristallografische Daten der Verbindung 3.3.8

Molmasse [g · mol <sup>-1</sup> ]	579.38	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.141
Kristallsystem	trigonal	Reflexe (gesamt)	20679
Raumgruppe	<i>P</i> 3 <sub>1</sub> (Nr. 144)	Reflexe (unab.)	6558
Z	3	2 $\theta$ max [°]	64.71
a [Å]	14.4426(12)	Bereich <i>hkl</i> -Indizes	-21 - 18/±21/-15 - 12
b [Å]	14.4426(1)	Parameter	353
c [Å]	10.1430(9)	GooF auf F <sub>0</sub> <sup>2</sup>	1.034
$\alpha$ [°]	90	R1/wR2 (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> ))	0.0421/0.0750
$\beta$ [°]	90	R1/wR2 (gesamt)	0.0635/0.0830
$\gamma$ [°]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.0349/0.0593
V [Å <sup>3</sup> ]	1832.2(4)	$\rho_{calc}$ . g · cm <sup>-3</sup>	1.575
Restelektronendichte (max/min)[e · Å <sup>-3</sup> ]			0.243/-0.234

Tab. 78: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.3.8

	Abstand [Å]		Abstand [Å]
$C_1 = C_2$	1.372(8)	$N_2 - C_{12}$	1.339(7)
$C_2 = C_3$	1.397(8)	$N_3 - C_{15}$	1.332(7)
$C_3 = C_4$	1.368(8)	$N_3 - C_{19}$	1.348(7)
$C_4 = C_5$	1.370(8)	$C_7 - F_1$	1.332(7)
$C_8 = C_9$	1.360(8)	$C_7 - F_2$	1.327(7)
$C_9 = C_{10}$	1.366(8)	$C_7 - F_3$	1.318(7)
$C_{10} = C_{11}$	1.389(8)	$C_{14} - F_4$	1.335(7)
$C_{11} = C_{12}$	1.372(8)	$C_{14} - F_5$	1.337(7)
$C_{15} = C_{16}$	1.358(8)	$C_{14} - F_6$	1.336(7)
$C_{16} = C_{17}$	1.390(8)	$C_{21} - F_7$	1.334(7)
$C_{17} = C_{18}$	1.360(8)	$C_{21} - F_8$	1.331(7)
$C_{18} = C_{19}$	1.364(8)	$C_{21} - F_9$	1.322(7)
$C_6 - C_7$	1.542(8)	$C_6 = O_1$	1.245(7)
$C_{13} - C_{14}$	1.532(8)	$C_6 = O_2$	1.223(7)
$C_{20} - C_{21}$	1.519(8)	$C_{13} = O_3$	1.261(6)
$N_1 - C_1$	1.322(7)	$C_{13} = O_4$	1.234(7)
$N_1 - C_5$	1.336(7)1	$C_{20} = O_5$	1.238(6)
$N_2 - C_8$	1.328(7)1	$C_{20} = O_6$	1.249(6)

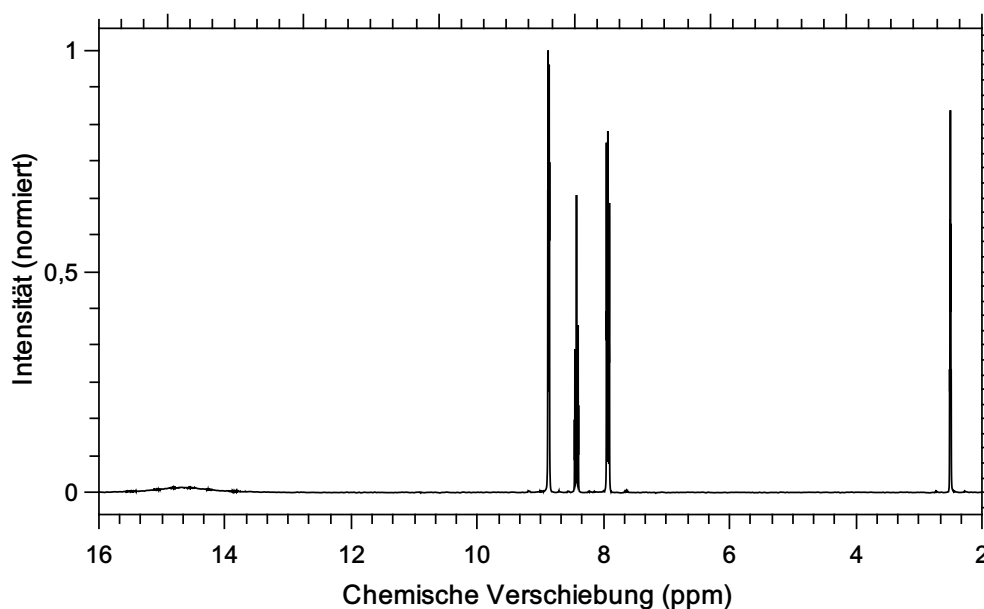


Abb. 179:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.3.8 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 15.25 – 14.10 ppm (Singulett, 1.06,  $\text{N}_1$ ), 8.88 – 8.86 ppm (Dublett aus Triplett, 2.0,  $\text{C}_{1/5}$ ), 8.46 – 8.40 ppm (Triplett aus Triplett, 0.99,  $\text{C}_3$ ), 7.95 – 7.91 ppm (Dublett-Triplett-Dublett, 2.00,  $\text{C}_{2/4}$ )

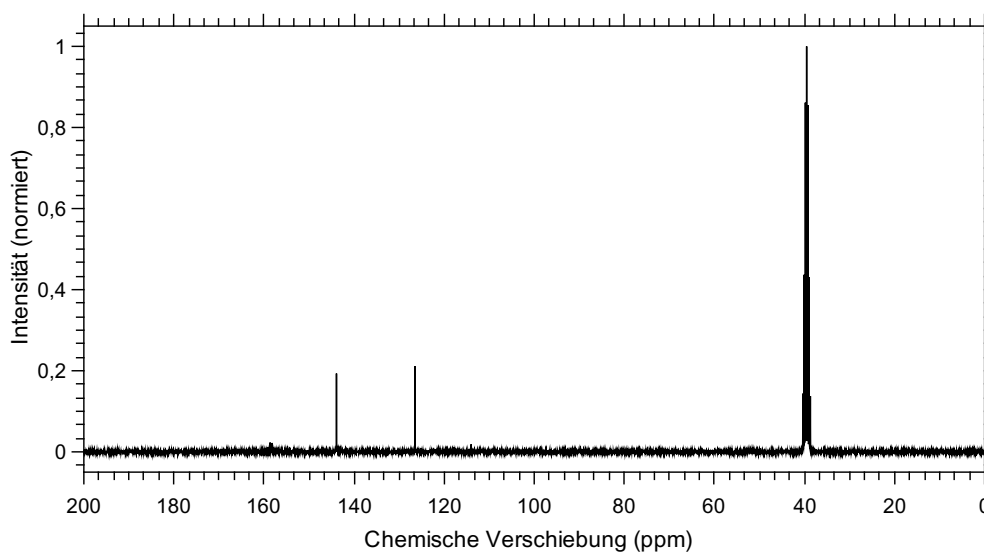


Abb. 180:  $^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.3.8 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 159.12 – 157.71 ppm (Quartett,  $\text{C}_6$ ), 143.91 ppm (Singulett,  $\text{C}_{1/3/5}$ ), 126.46 ppm (Singulett,  $\text{C}_{2/4}$ ), 121.75 – 110.11 ppm (Quartett,  $\text{C}_7$ )

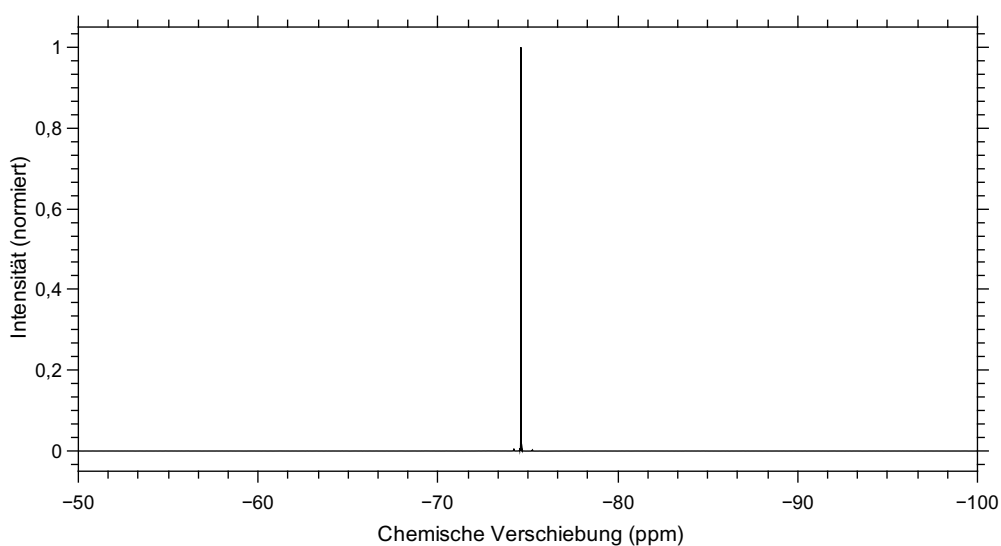


Abb. 181:  $^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.3.8 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . -74.61 ppm (Singulett, 3.0,  $F_{1/2/3}$ )

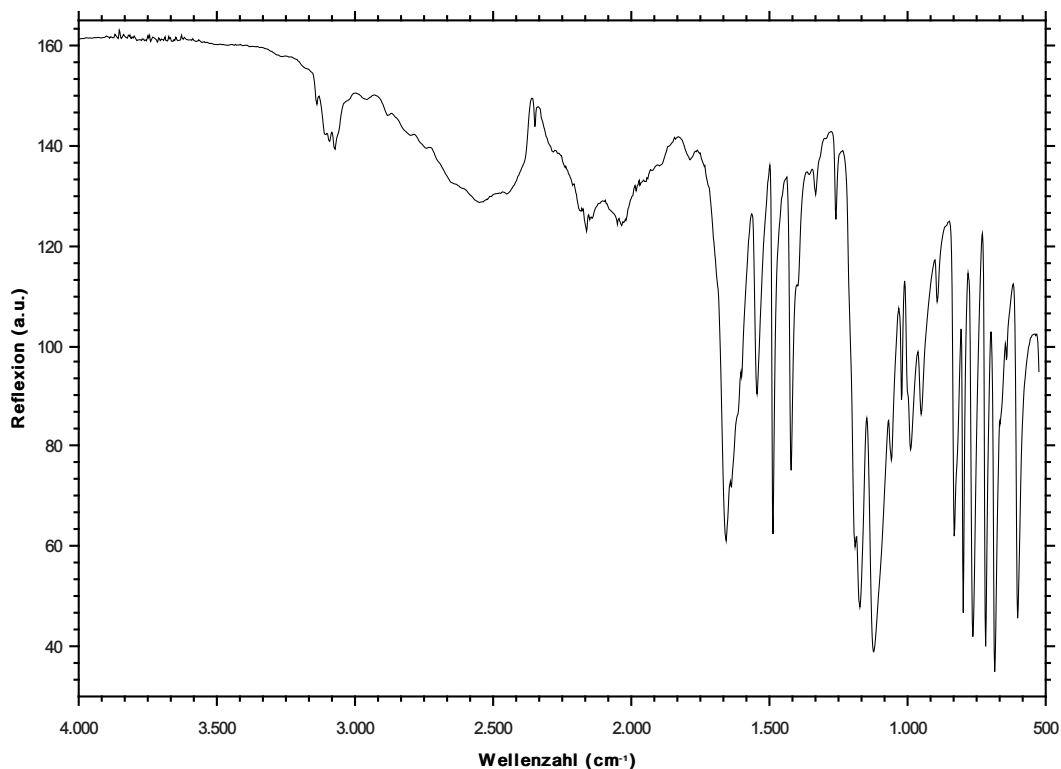


Abb. 182: IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung 3.3.8

**IR** (ATR, RT,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 601.71 (vs), 642.21 (m), 684.64 (vs), 717.42 (vs), 763.71 (vs), 798.42 (vs), 831.21 (s), 892.92 (m), 950.78 (m), 989.35 (s), 1022.14 (m), 1058.78 (s), 1122.42 (vs), 1172.57 (s), 1189.92 (s), 1259.35 (w), 1332.64 (w), 1421.35 (s), 1486.92 (s), 1544.78 (m), 1600.71 (m), 1637.35 (s), 1656.63 (s), 3074.13 (w), 3093.41 (w), 3108.84 (w).

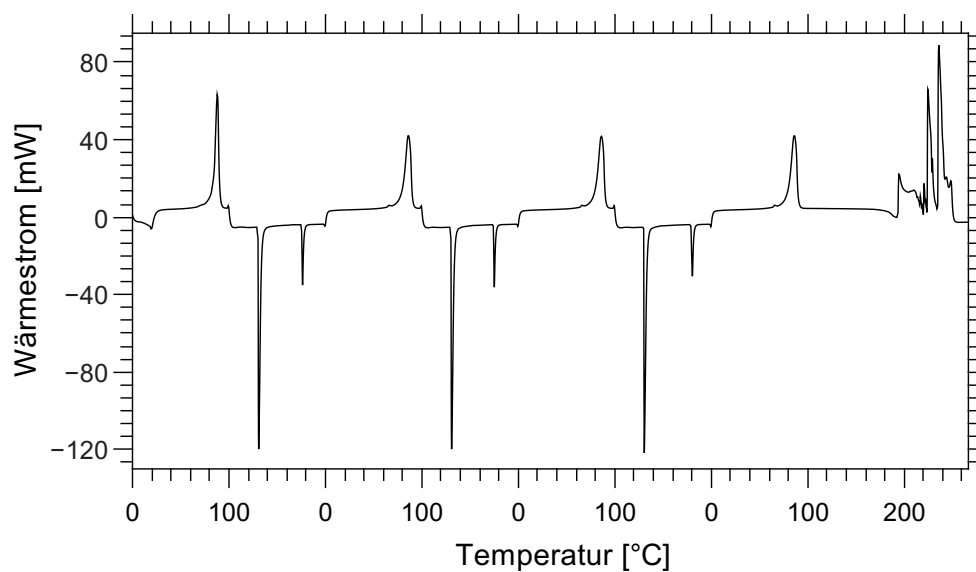


Abb. 183: DSC-Kurve der Verbindung 3.3.8.

Tab. 79: Elementaranalyse der Verbindung 3.3.8

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	43.53	43.11
N	7.25	7.31
H	3.13	3.02
F	29.51	

#### A.3.24. Analytik der Verbindung 3.3.9

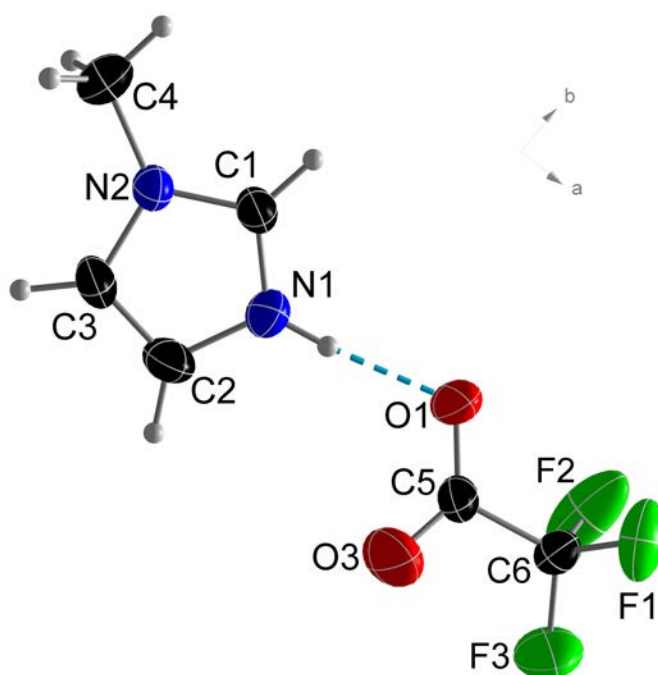


Abb. 184: Ortep-Darstellung der Struktur der Verbindung 3.3.9. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 80: Kristallografische Daten der Verbindung 3.3.9

Molmasse [g · mol <sup>-1</sup> ]	196.14	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.159
Kristallsystem	triklin	Reflexe (gesamt)	47981
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)	Reflexe (unab.)	3089
Z	4	$2\theta$ max [°]	64.98
a [Å]	8.1605(1)	Bereich $hkl$ -Indizes	$\pm 12/\pm 15/\pm 15$
b [Å]	10.4226(2)	Parameter	237
c [Å]	10.4436(2)	GooF auf $F_0^2$	1.075
$\alpha$ [°]	86.367(9)	R1/wR2 ( $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$ )	0.1040/0.1737
$\beta$ [°]	70.679(10)	R1/wR2 (gesamt)	0.2039/0.2147
$\gamma$ [°]	87.84(1)	Wichtungsfaktoren A/B	0.0519/1.0997
V [Å <sup>3</sup> ]	836.4(2)	$\rho_{calc}$ . g · cm <sup>-3</sup>	1.557
Restelektronendichte (max/min)[e · Å <sup>-3</sup> ]			0.456/-0.495

Tab. 81: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.3.9

	Abstand [Å]		Abstand [Å]
$N_1 = C_1$	1.318(3)	$C_2 = C_3$	1.344(4)
$N_1 = C_2$	1.365(4)	$C_8 = C_9$	1.343(4)
$N_2 = C_1$	1.316(3)	$O_1 = C_5$	1.238(3)
$N_2 = C_3$	1.371(3)	$O_3 = C_5$	1.209(4)
$N_3 = C_7$	1.314(3)	$O_2 = C_{11}$	1.236(3)
$N_3 = C_8$	1.359(4)	$O_4 = C_{11}$	1.221(3)
$N_4 = C_7$	1.321(3)	$C_6 - F_1$	1.328(3)
$N_4 = C_9$	1.372(3)	$C_6 - F_2$	1.317(4)
$N_2 - C_4$	1.464(3)	$C_6 - F_3$	1.300(3)
$N_4 - C_{10}$	1.460(3)	$C_{12} - F_4$	1.342(3)
$C_5 - C_6$	1.535(4)	$C_{12} - F_5$	1.321(3)
$C_{11} - C_{12}$	1.537(4)	$C_{12} - F_6$	1.306(3)

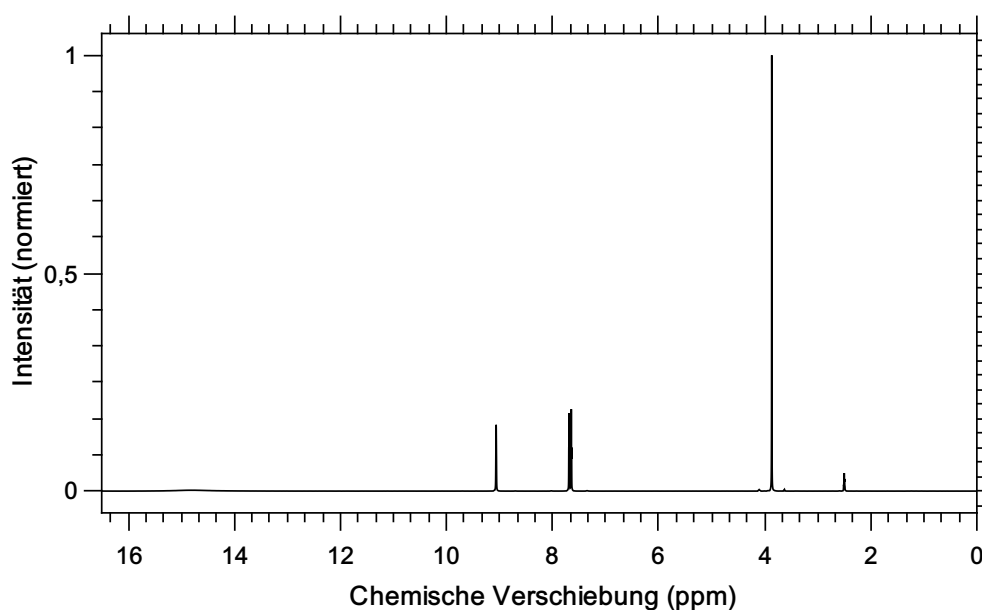


Abb. 185:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.3.9 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 14.41 ppm (Singulett (sehr breit), 0.86,  $N_1$ ), 9.06 ppm (Singulett, 0.97,  $C_1$ ), 7.69 – 7.64 ppm (Duplett aus Triplets, 1.94,  $C_{2/3}$ ), 3.87 ppm (Singulett, 3.00,  $C_4$ )



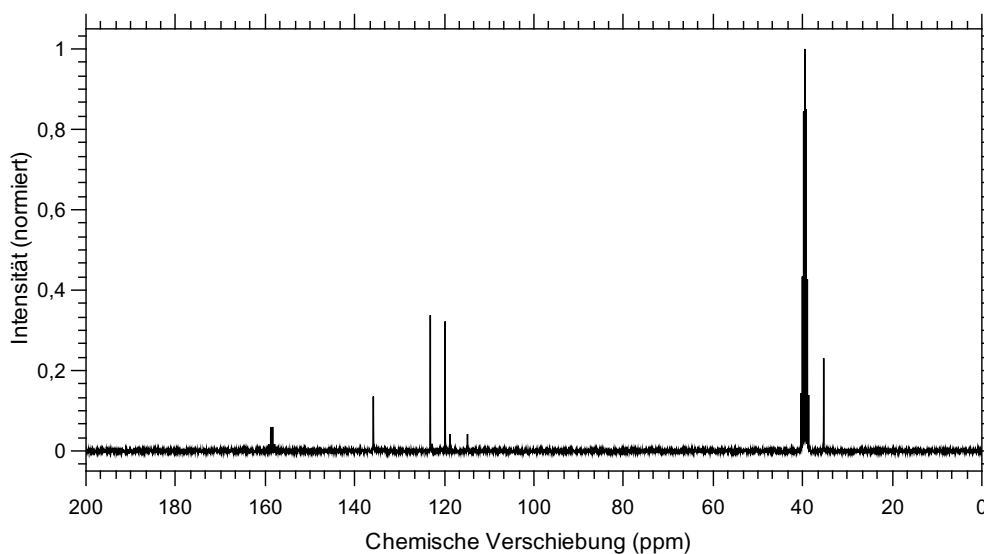


Abb. 186:  $^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.3.9 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 159.21 – 157.91 ppm (Quartett,  $C_5$ ), 135.85 ppm (Singulett,  $C_1$ ), 123.13 ppm (Singulett,  $C_3$ ), 122.72 – 110.90 ppm (Quartett,  $C_6$ ), 119.81 ppm (Singulett,  $C_2$ ), 35.32 ppm (Singulett,  $C_4$ )

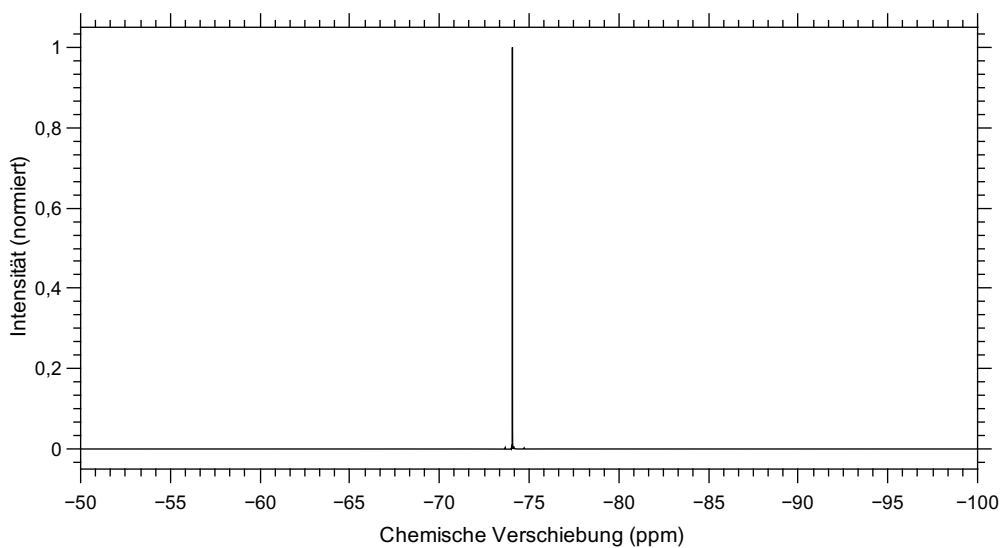


Abb. 187:  $^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.3.9 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . -74.07 ppm (Singulett, 3.0,  $F_{1/2/3}$ )

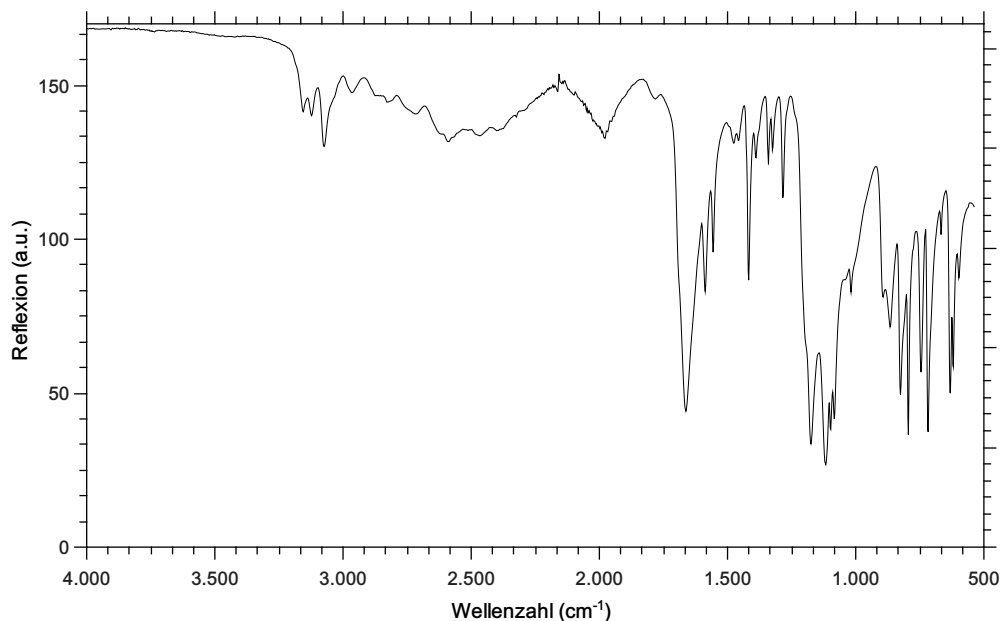


Abb. 188: IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung 3.3.9

**IR** (ATR, RT,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 597.85 (m), 619.07 (s), 630.64 (s), 667.28 (m), 717.42 (vs), 744.42 (s), 794.57 (vs), 825.42 (s), 865.92 (s), 892.92 (s), 1018.28 (s), 1083.85 (s), 1097.35 (vs), 1118.57 (vs), 1174.49 (vs), 1284.42 (m), 1324.92 (w), 1340.35 (m), 1388.56 (w), 1417.49 (m), 1456.06 (w), 1475.35 (w), 1556.35 (m), 1587.21 (s), 1662.42 (s), 1978.70 (w), 3074.13 (w), 3122.34 (w), 3155.13 (w).

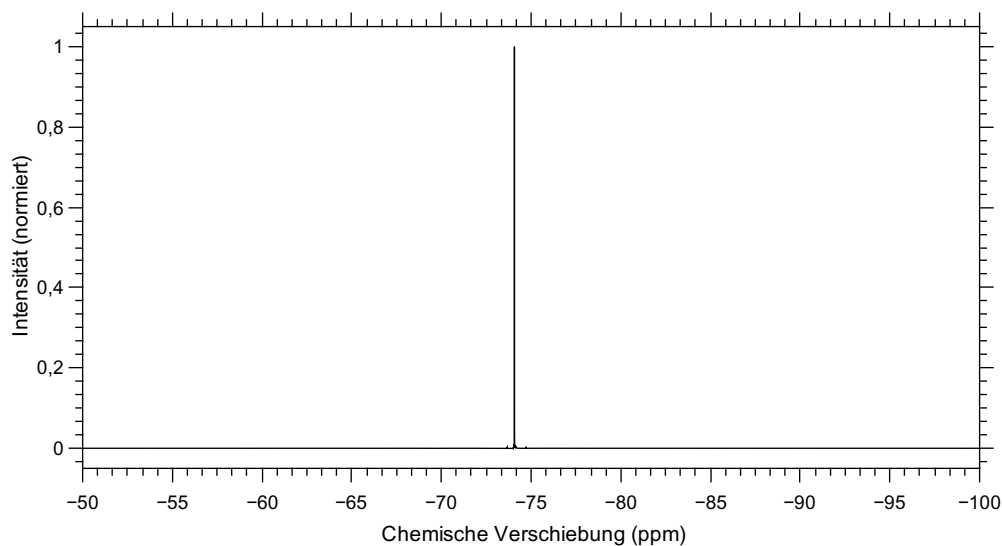


Abb. 189: DSC-Kurve der Verbindung 3.3.9.

Tab. 82: Elementaranalyse der Verbindung 3.3.9

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	36.74	36.66
N	14.28	14.27
H	3.60	3.68
F	29.06	

### A.3.25. Analytik der Verbindung 3.3.11

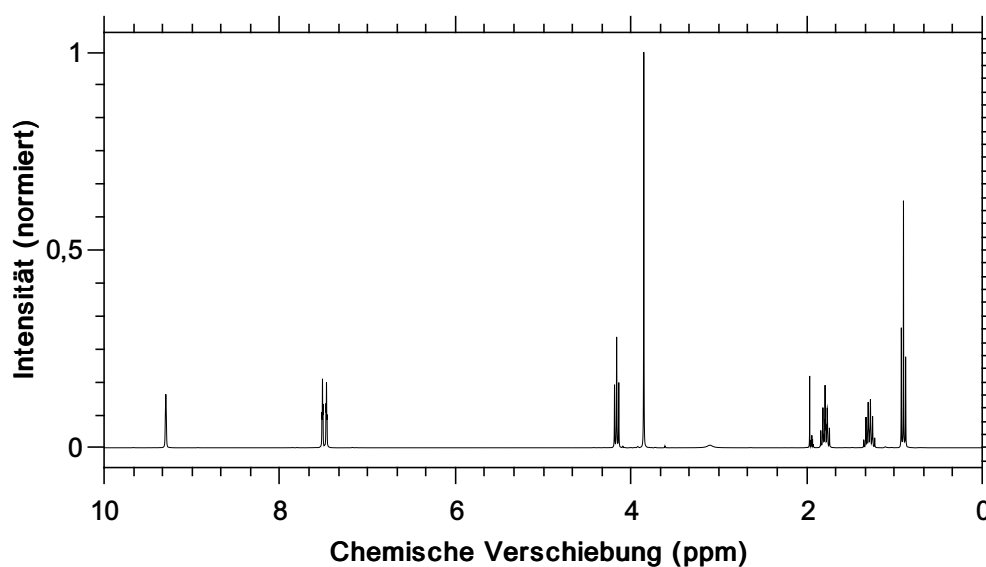


Abb. 190:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.3.11 in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . 9.30 ppm (Singulett, 0.99,  $C_1$ ), 7.52 – 7.51 ppm (Triplett, 0.96,  $C_2$ ), 7.47 – 7.46 ppm (Triplett, 0.97,  $C_3$ ), 4.19 – 4.14 ppm (Triplett, 2.00,  $C_5$ ), 3.85 ppm (Singulett, 3.00,  $C_4$ ), 1.84 – 1.74 ppm (Quintett, 2.00,  $C_6$ ), 1.36 – 1.22 ppm (Sextett, 2.00,  $C_7$ ), 0.92 – 0.87 ppm (Triplett, 2.99,  $C_8$ )

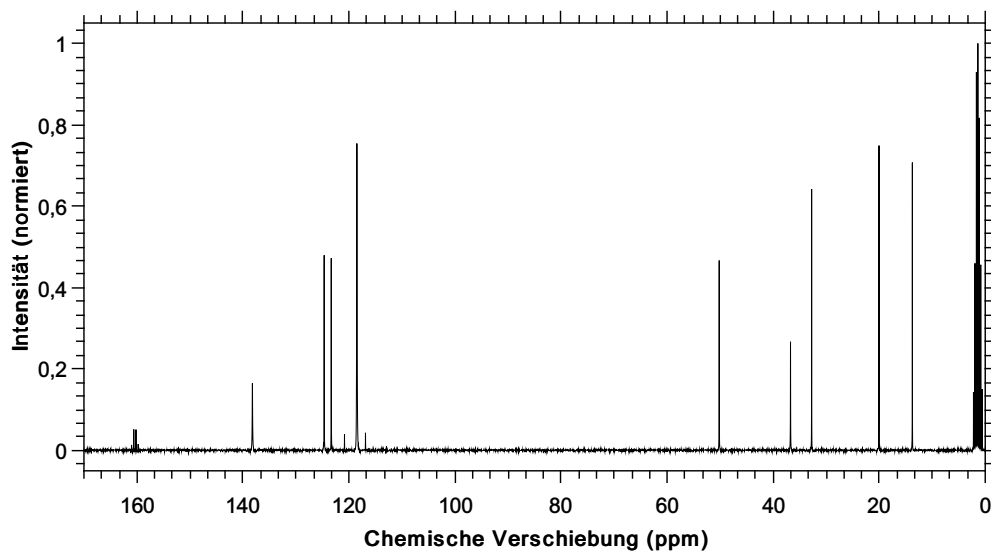


Abb. 191:  $^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.3.11 in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . 161.01 – 159.77 ppm (Quartett,  $C_9$ ), 138.23 ppm (Singulett, 0.91,  $C_1$ ), 124.82 – 112.93 ppm (Quartett,  $C_{10}$ ), 124.69 ppm (Singulett,  $C_2$ ), 123.35 ppm (Singulett,  $C_3$ ), 50.18 ppm (Singulett,  $C_5$ ), 36.73 ppm (Singulett,  $C_4$ ), 32.74 ppm (Singulett,  $C_6$ ), 20.04 ppm (Singulett,  $C_7$ ), 13.75 ppm (Singulett,  $C_8$ )

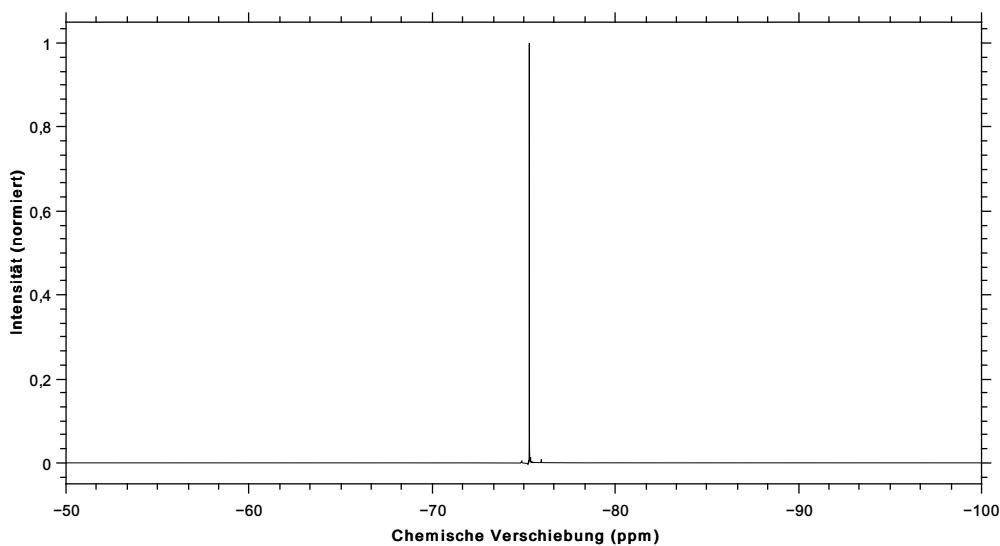


Abb. 192:  $^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.3.11 in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . -75.30 ppm (Singulett, 3.0,  $F_{1/2/3}$ )

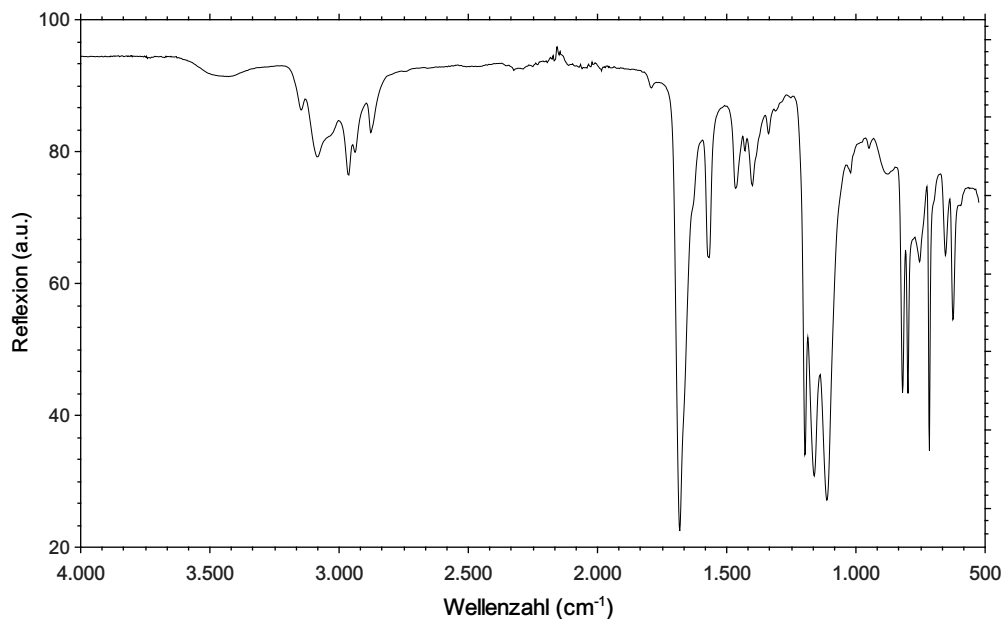


Abb. 193: IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung 3.3.11

**IR** (ATR, RT,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 594.00 (m), 624.85 (m), 653.78 (m), 715.50 (s), 754.07 (m), 798.42 (s), 819.64 (s), 948.85 (w), 1022.14 (w), 1112.78 (vs), 1160.99 (s), 1197.64 (s), 1338.42 (w), 1402.06 (w), 1429.06 (w), 1465.71 (w), 1567.92 (m), 1681.71 (vs), 1791.63 (vw), 2877.41 (w), 2937.20 (w), 2964.20 (w), 3083.77 (w), 3147.41 (w), 3427.05 (vw).

Tab. 83: Elementaranalyse der Verbindung 3.3.11

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	47.62	48.04
N	11.11	11.41
H	5.99	6.14
F	22.60	

A.3.26. Analytik der Verbindung 3.4.1

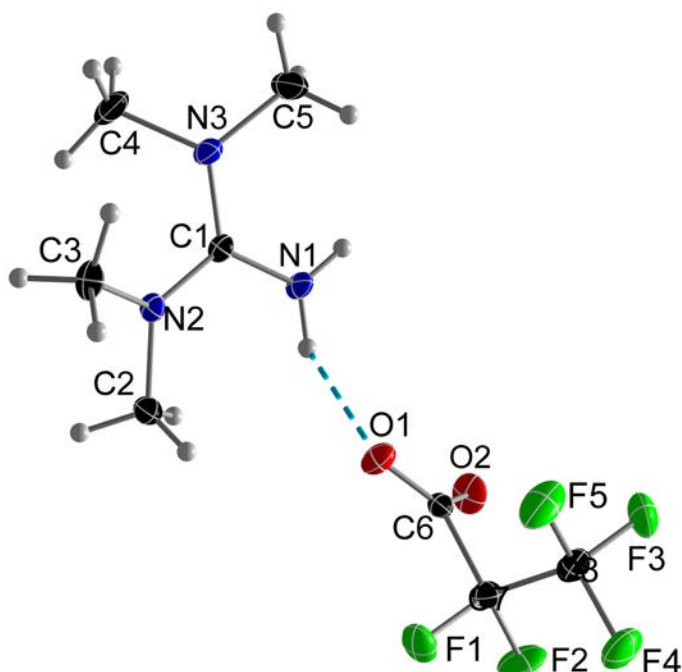


Abb. 194: Ortep-Darstellung der Struktur der Verbindung 3.4.1. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 84: Kristallografische Daten der Verbindung 3.4.1

Molmasse [g · mol <sup>-1</sup> ]	255.2	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.151
Kristallsystem	monoklin	Reflexe (gesamt)	26697
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (Nr.14)	Reflexe (unab.)	2981
Z	4	2 $\theta$ max [°]	59.99
a [Å]	11.9154(1)	Bereich <i>hkl</i> -Indizes	±6/±14/±14
b [Å]	10.6366(1)	Parameter	167
c [Å]	10.1741(1)	GooF auf F <sub>0</sub> <sup>2</sup>	1.043
$\alpha$ [°]	90	R1/wR2 (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> ))	0.0541/0.1393
$\beta$ [°]	108.951(3)	R1/wR2 (gesamt)	0.0645/0.1468
$\gamma$ [°]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.0728/1.690
V [Å <sup>3</sup> ]	1219.5(2)	$\rho_{calc.}$ [g · cm <sup>-3</sup> ]	1.389
Restelektronendichte (max/min)[e · Å <sup>-3</sup> ]			0.820/0.531

Tab. 85: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.4.1

	Abstand [Å]		Abstand [Å]
$C_1 = N_1$	1.329(2)	$C_6 - O_2$	1.236(2)
$C_1 = N_2$	1.340(2)	$C_6 - C_7$	1.532(2)
$C_1 = N_3$	1.344(2)	$C_7 - C_8$	1.565(2)
$N_2 - C_2$	1.459(2)	$C_7 - F_1$	1.362(2)
$N_2 - C_3$	1.459(2)	$C_7 - F_2$	1.351(2)
$N_3 - C_4$	1.460(2)	$C_8 - F_3$	1.324(2)
$N_3 - C_5$	1.470(2)	$C_8 - F_4$	1.332(2)
$C_6 - O_1$	1.234(2)	$C_8 - F_5$	1.326(2)

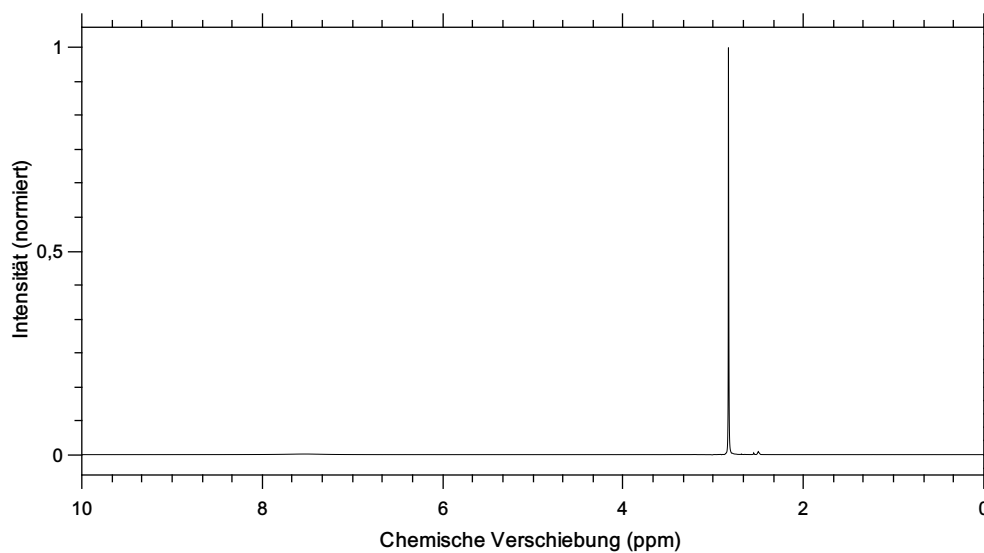


Abb. 195:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.4.1 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 7.55 ppm (Singulett, 1.68,  $N_1$ ), 2.83 ppm (Singulett, 12.01,  $C_{2/3/4/5}$ )

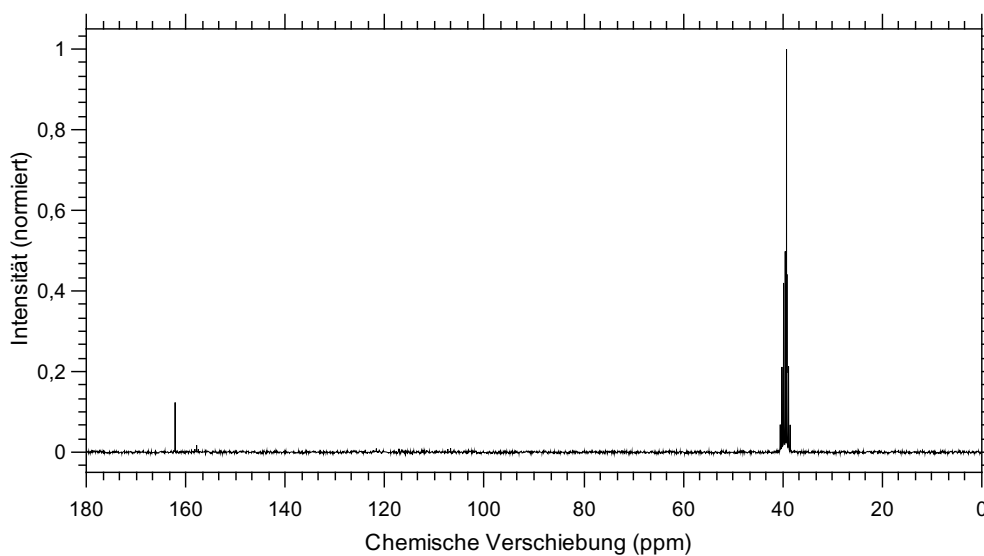


Abb. 196:  $^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.4.1 in  $\text{DMSO-D}_6$ . 162.14 ppm (Singulett,  $\text{C}_1$ ), 158.17-1157.47 ppm (Triplet,  $\text{C}_6$ ), 122.26-121.11 ppm (Triplet,  $\text{C}_7$ ), 107.90-106.21 ppm (Quartett,  $\text{C}_8$ ), 39.25 ppm (Singulett,  $\text{C}_{2/3/4/5}$ )

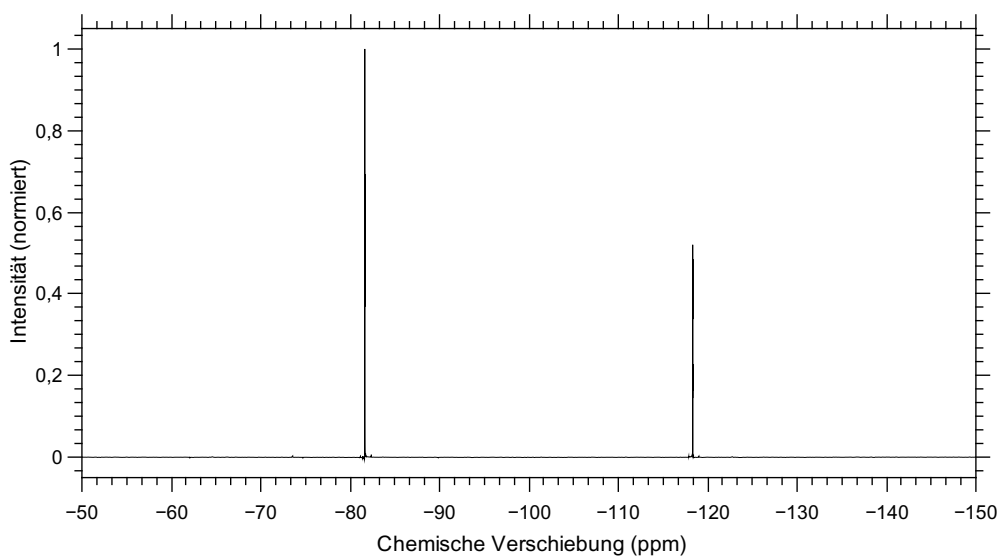


Abb. 197:  $^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.4.1 in  $\text{DMSO-D}_6$ . -81.64 ppm (Triplet, 3.01,  $F_{3/4/5}$ ), -118.33 ppm (Triplet, 2.00,  $F_{1/2}$ )



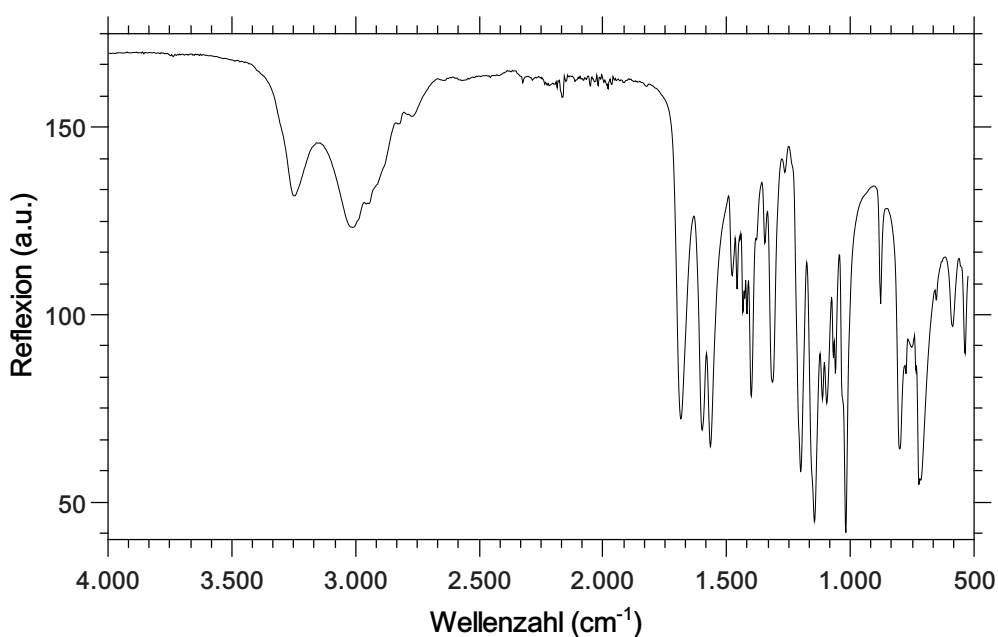


Abb. 198: IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung 3.4.1

**IR** (ATR, RT,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 536.14 (s), 588.21 (m), 651.85 (m), 715.50 (s), 723.21 (vs), 734.78 (s), 750.21 (s), 775.28 (s), 800.35 (s), 877.50 (m), 1018.28 (vs), 1060.71 (s), 1068.42 (s), 1095.42 (s), 1112.78 (s), 1145.57 (vs), 1201.49 (s), 1265.14 (w), 1315.28 (s), 1346.14 (m), 1378.92 (m), 1400.14 (s), 1417.49 (m), 1427.14 (m), 1434.85 (m), 1457.99 (m), 1477.28 (m), 1565.99 (s), 1598.78 (s), 1685.56 (s), 2773.27 (w), 2825.34 (w), 2944.91 (m), 3014.34 (m), 35 3245.77 (w).

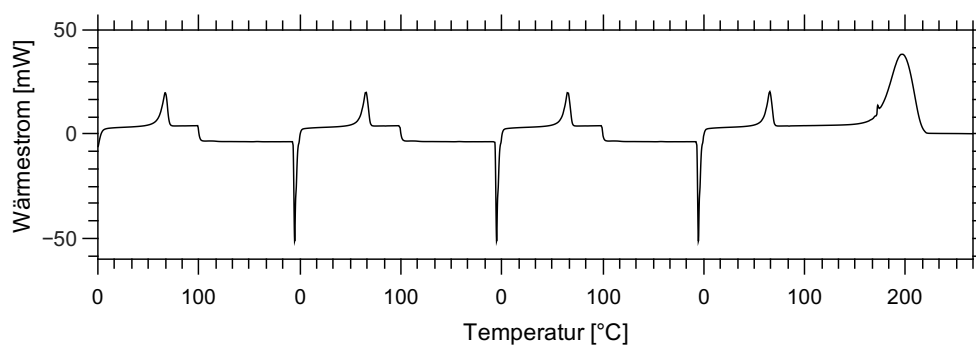


Abb. 199: DSC-Kurve der Verbindung 3.4.1. Intervall von 0 °C - 100 °C 3 mal dann bis 300 °C. Schmelzpunkt 73.0 °C, kristallisation bei circa 59.7 °C und Zersetzung ab 185 °C.

Tab. 86: Elementaranalyse der Verbindung 3.3.1

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	34.41	34.78
N	15.05	15.47
H	5.05	5.31
F	34.02	

### A.3.27. Analytik der Verbindung 3.4.2

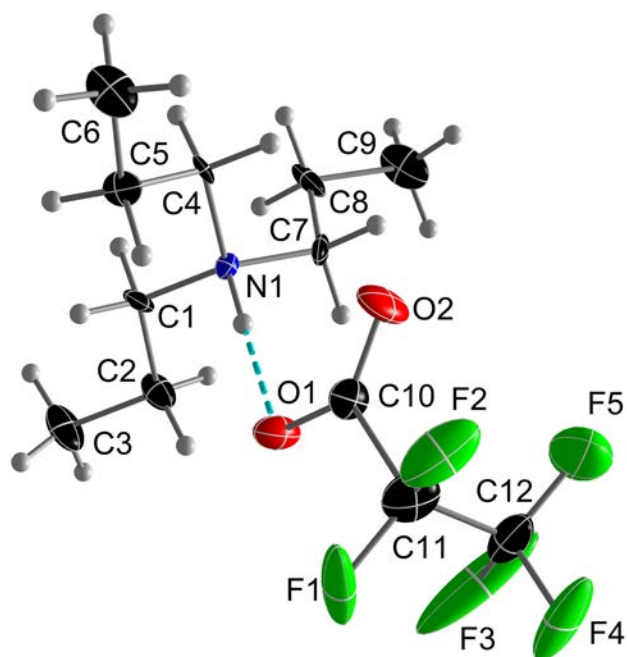


Abb. 200: Ortep-Darstellung der Struktur der Verbindung 3.4.2. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 87: Kristallografische Daten der Verbindung 3.4.2

Molmasse [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	306.2	$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.148
Kristallsystem	orthorombisch	Reflexe (gesamt)	29484
Raumgruppe	$Pca2_1$	Reflexe (unab.)	9923
Z	16	$2\theta$ max [ $^\circ$ ]	61.6
a [ $\text{\AA}$ ]	33.9917(1)	Bereich $hkl$ -Indizes	-27-48/-8-13/-26-18
b [ $\text{\AA}$ ]	9.7214(3)	Parameter	704
c [ $\text{\AA}$ ]	19.1350(6)	GooF auf $F_0^2$	1.126
$\alpha$ [ $^\circ$ ]	90	R1/wR2 ( $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$ )	0.1226/0.1716
$\beta$ [ $^\circ$ ]	90	R1/wR2 (gesamt)	0.3044/0.3421
$\gamma$ [ $^\circ$ ]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.1693/10.2608
V [ $\text{\AA}^3$ ]	6323.1(4)	$\rho_{\text{calc.}}$ [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]	1.528
Restelektronendichte (max/min) [ $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ ]			1.37/-0.63

Tab. 88: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.4.2

	Abstand [ $\text{\AA}$ ]		Abstand [ $\text{\AA}$ ]		Abstand [ $\text{\AA}$ ]
$N_1 - C_1$	1.472(1)	$C_{20} - C_{21}$	1.527(1)	$C_{43} - O_6$	1.211(1)
$N_1 - C_4$	1.501(1)	$C_{22} - C_{23}$	1.523(1)	$C_{46} - O_7$	1.225(1)
$N_1 - C_7$	1.508(1)	$C_{23} - C_{24}$	1.553(1)	$C_{46} - O_8$	1.219(1)
$N_2 - C_{10}$	1.479(1)	$C_{25} - C_{26}$	1.441(1)	$C_{38} - F_1$	1.259(1)
$N_2 - C_{13}$	1.499(1)	$C_{26} - C_{27}$	1.524(1)	$C_{38} - F_2$	1.312(1)
$N_2 - C_{16}$	1.529(1)	$C_{28} - C_{29}$	1.530(1)	$C_{39} - F_3$	1.380(1)
$N_3 - C_{19}$	1.501(1)	$C_{29} - C_{30}$	1.532(1)	$C_{39} - F_4$	1.320(1)
$N_3 - C_{22}$	1.495(1)	$C_{31} - C_{32}$	1.546(1)	$C_{39} - F_5$	1.340(1)
$N_3 - C_{25}$	1.554(1)	$C_{32} - C_{33}$	1.500(1)	$C_{41} - F_6$	1.275(1)
$N_4 - C_{28}$	1.495(1)	$C_{34} - C_{35}$	1.548(1)	$C_{41} - F_7$	1.343(1)
$N_4 - C_{31}$	1.529(1)	$C_{35} - C_{36}$	1.503(1)	$C_{42} - F_8$	1.308(1)
$N_4 - C_{34}$	1.524(1)	$C_{37} - C_{38}$	1.562(1)	$C_{42} - F_9$	1.357(2)
$C_1 - C_2$	1.565(1)	$C_{38} - C_{39}$	1.440(1)	$C_{42} - F_{10}$	1.334(1)
$C_2 - C_3$	1.524(1)	$C_{40} - C_{41}$	1.661(2)	$C_{44} - F_{11}$	1.381(1)
$C_4 - C_5$	1.490(1)	$C_{41} - C_{42}$	1.532(1)	$C_{44} - F_{12}$	1.360(1)
$C_5 - C_6$	1.524(1)	$C_{43} - C_{44}$	1.530(1)	$C_{45} - F_{13}$	1.320(1)
$C_7 - C_8$	1.546(1)	$C_{44} - C_{45}$	1.497(1)	$C_{45} - F_{14}$	1.330(1)
$C_8 - C_9$	1.519(2)	$C_{46} - C_{47}$	1.505(2)	$C_{45} - F_{15}$	1.350(1)
$C_{10} - C_{11}$	1.484(1)	$C_{47} - C_{48}$	1.525(2)	$C_{47} - F_{16}$	1.376(1)
$C_{11} - C_{12}$	1.551(1)	$C_{37} - O_1$	1.250(1)	$C_{47} - F_{17}$	1.353(1)
$C_{13} - C_{14}$	1.469(1)	$C_{37} - O_2$	1.254(1)	$C_{48} - F_{18}$	1.389(1)
$C_{14} - C_{15}$	1.539(1)	$C_{40} - O_3$	1.232(1)	$C_{48} - F_{19}$	1.334(1)
$C_{16} - C_{17}$	1.484(1)	$C_{40} - O_4$	1.217(1)	$C_{48} - F_{20}$	1.353(2)
$C_{17} - C_{18}$	1.505(1)	$C_{43} - O_5$	1.254(1)		

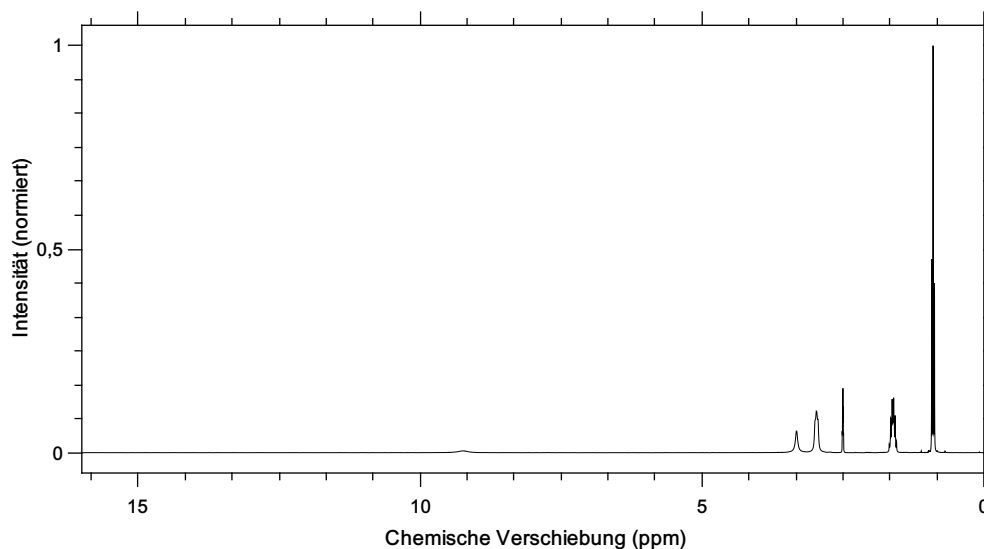


Abb. 201:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.4.2 in  $\text{DMSO-D}_6$ . 9.24 ppm (Singulett, 0.82,  $N_1$ ), 2.99 – 2.94 ppm (Triplett, 5.97,  $C_{1/4/7}$ ), 1.68 – 1.55 ppm (Sextett, 6.00,  $C_{2/5/8}$ ), 0.93 – 0.88 ppm (Triplett, 9.04,  $C_{3/6/9}$ )

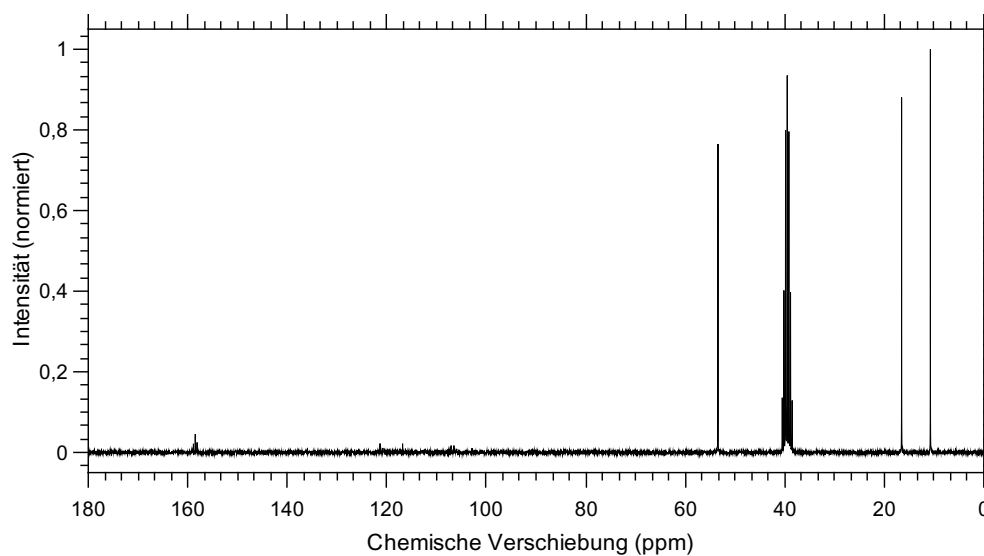


Abb. 202:  $^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.4.2 in  $\text{DMSO-D}_6$ . 158.87 – 158.13 ppm (Triplett,  $C_{10}$ ), 121.93 – 116.24 ppm (Dublett aus Triplett,  $C_{11}$ ), 107.63 – 105.93 ppm (Quartett,  $C_{12}$ ), 53.43 ppm (Singulett,  $C_{1/4/7}$ ), 16.52 ppm (Singulett,  $C_{2/5/8}$ ), 10.74 ppm (Singulett,  $C_{3/6/9}$ )

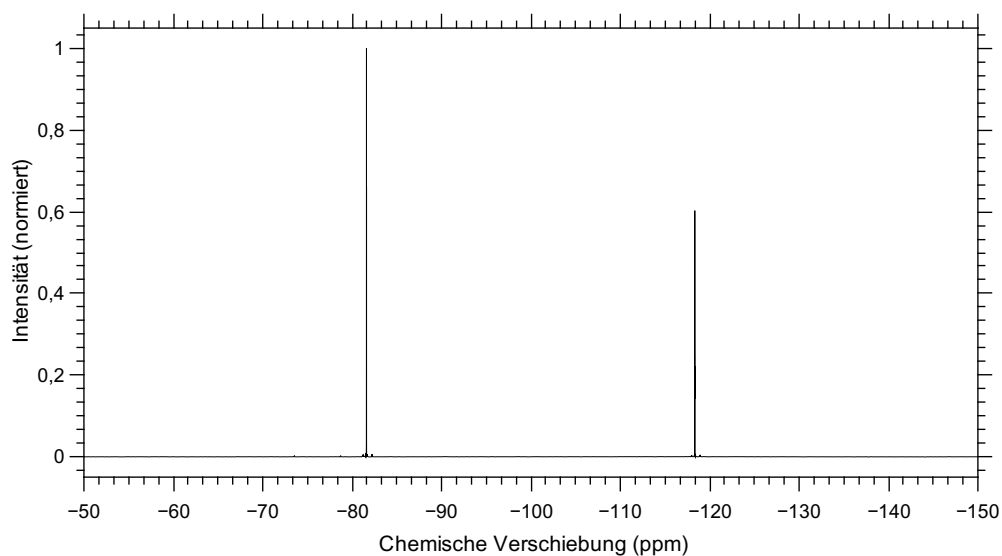


Abb. 203:  $^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.4.2 in  $\text{DMSO-D}_6$ . -81.61 ppm (Singulett, 3.00,  $F_{3/4/5}$ ), -118.33 ppm (Singulett, 2.07,  $F_{1/2}$ )

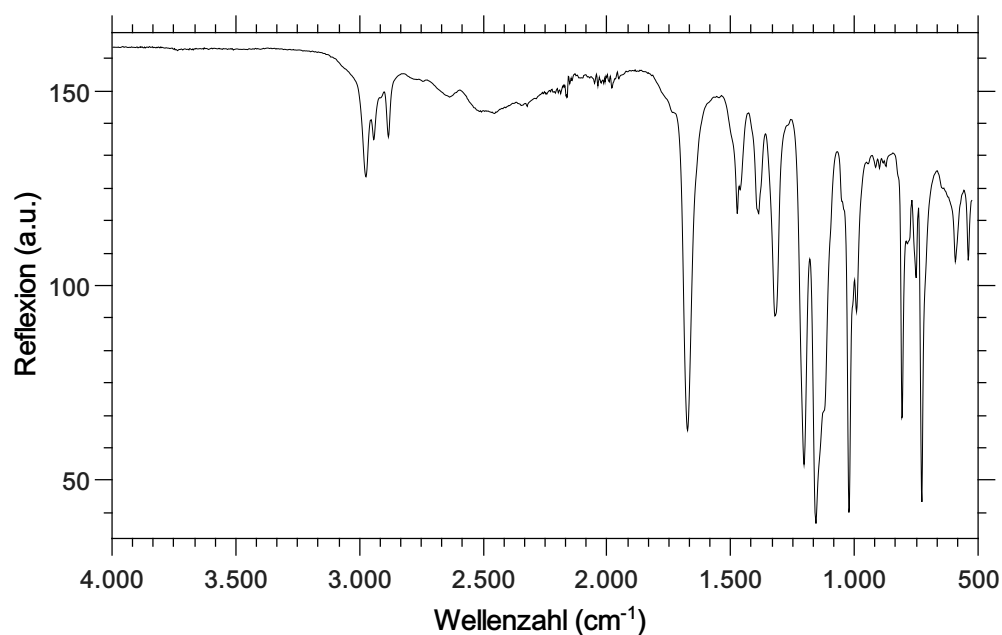


Abb. 204: IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung 3.4.2

**IR** (ATR, RT,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 540.00 (m), 592.07 (m), 727.07 (vs), 750.21 (m), 808.07 (s), 991.28 (m), 1022.14 (vs), 1122.42 (s), 1155.21 (vs), 1203.42 (s), 1321.06 (m), 1386.64 (m), 1461.85 (m), 1473.42 (m), 1673.99 (s), 2883.20 (w), 2942.99 (w), 2973.84 (w).

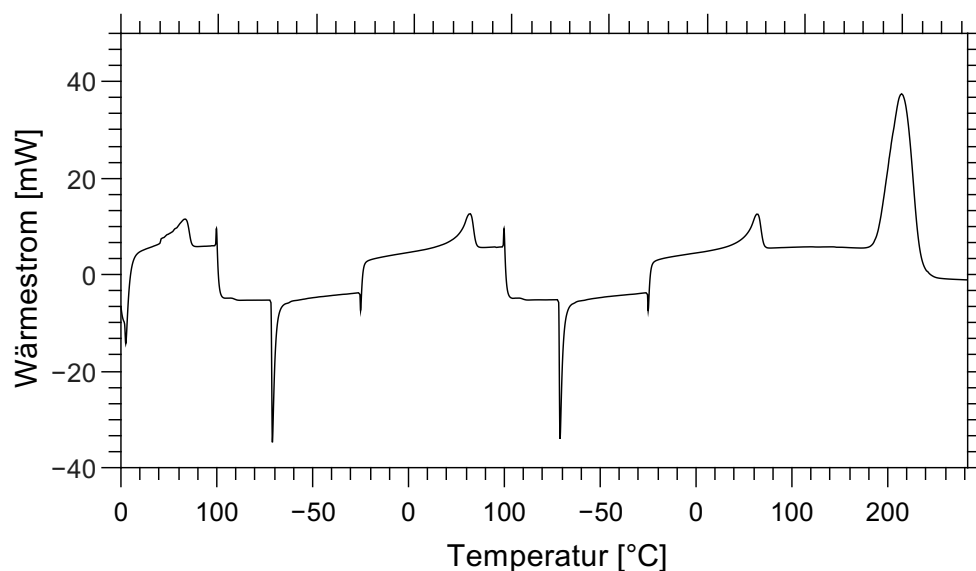


Abb. 205: DSC-Kurve der Verbindung 3.4.2. Intervall 0 °C - 100 °C - -50 °C - 100 °C - -50 °C - 300 °C, Schmelztemperatur circa 64.5 °C, Kristallisationstemperatur 43.5 °C, Zersetzung ab 188 °C.

Tab. 89: Elementaranalyse der Verbindung 3.4.2

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	46.90	46.63
N	4.56	4.32
H	7.22	6.98
F	30.91	

### A.3.28. Analytik der Verbindung

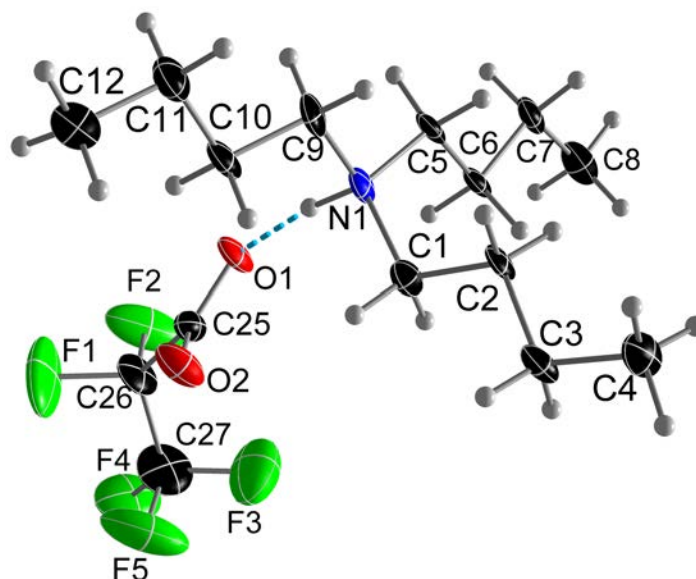


Abb. 206: Ortep-Darstellung der Struktur der Verbindung HNBu<sub>3</sub>PFP. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 90: Kristallografische Daten der Verbindung HNBu<sub>3</sub>PFP

Molmasse [g · mol <sup>-1</sup> ]	174.69	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.116
Kristallsystem	monoklin	Reflexe (gesamt)	11870
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	Reflexe (unab.)	4520
Z	8	2 $\theta$ max [°]	51.96
a [Å]	9.6864(1)	Bereich <i>hkl</i> -Indizes	-11-7/-21-22/-12-13
b [Å]	18.090(3)	Parameter	421
c [Å]	10.6582(1)	GooF auf F <sub>0</sub> <sup>2</sup>	1.069
$\alpha$ [°]	90	R1/wR2 (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> ))	0.0693/0.1563
$\beta$ [°]	100.716(4)	R1/wR2 (gesamt)	0.1109/0.1774
$\gamma$ [°]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.0749/1.2483
V [Å <sup>3</sup> ]	1835.0(3)	$\rho_{calc.}$ [g · cm <sup>-3</sup> ]	1.265
Restelektronendichte (max/min) [e · Å <sup>-3</sup> ]			0.624/-0.296

Tab. 91: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung HNBu<sub>3</sub>PFP

	Abstand [Å]		Abstand [Å]
$C_1 - C_2$	1.528(8)	$C_{29} - C_{30}$	1.50(1)
$C_2 - C_3$	1.509(9)	$N_1 - C_1$	1.500(9)
$C_3 - C_4$	1.520(8)	$N_1 - C_5$	1.506(8)
$C_5 - C_6$	1.502(9)	$N_1 - C_9$	1.509(8)
$C_6 - C_7$	1.545(9)	$N_2 - C_{13}$	1.484(8)
$C_7 - C_8$	1.50(1)	$N_2 - C_{17}$	1.498(9)
$C_9 - C_{10}$	1.509(9)	$N_2 - C_{21}$	1.517(8)
$C_{10} - C_{11}$	1.506(9)	$C_{25} = O_1$	1.250(7)
$C_{11} - C_{12}$	1.53(1)	$C_{25} = O_2$	1.216(8)
$C_{13} - C_{14}$	1.46(1)	$C_{28} = O_3$	1.226(7)
$C_{14} - C_{15}$	1.52(1)	$C_{28} = O_4$	1.239(7)
$C_{15} - C_{16}$	1.51(1)	$C_{26} - F_1$	1.365(9)
$C_{17} - C_{18}$	1.50(1)	$C_{26} - F_2$	1.347(9)
$C_{18} - C_{19}$	1.542(9)	$C_{27} - F_3$	1.33(1)
$C_{19} - C_{20}$	1.50(1)	$C_{27} - F_4$	1.338(9)
$C_{21} - C_{22}$	1.519(8)	$C_{27} - F_5$	1.31(1)
$C_{22} - C_{23}$	1.520(9)	$C_{29} - F_6$	1.356(7)
$C_{23} - C_{24}$	1.524(8)	$C_{29} - F_7$	1.365(7)
$C_{25} - C_{26}$	1.562(9)	$C_{30} - F_8$	1.346(8)
$C_{26} - C_{27}$	1.48(1)	$C_{30} - F_9$	1.326(8)
$C_{28} - C_{29}$	1.558(8)	$C_{30} - F_{10}$	1.320(8)

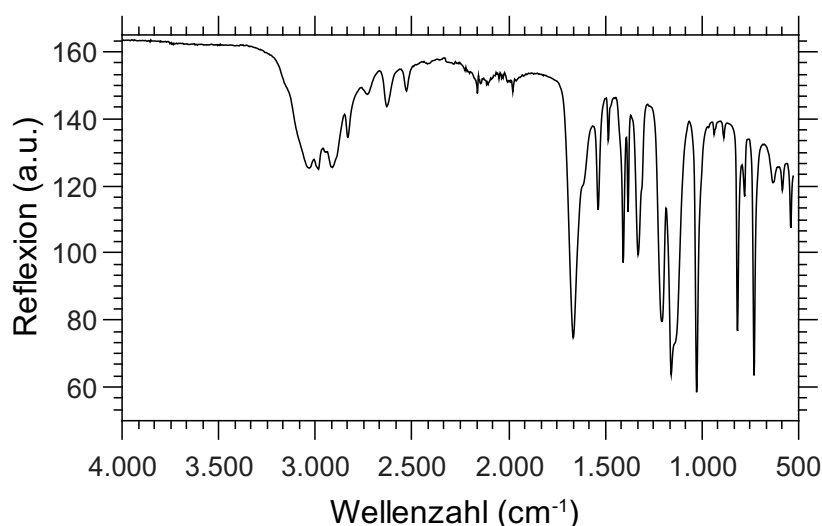


Abb. 207: IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung HNBu<sub>3</sub>PFP

**IR** (ATR, RT,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 540.00 (m), 584.35 (m), 632.57 (m), 730.92 (vs), 779.14 (m), 815.78 (s), 887.14 (w), 937.28 (w), 1027.92 (vs), 1159.07 (vs), 1207.28 (s), 1330.71 (s), 1382.78 (m), 1407.85 (s), 1484.99 (w), 1537.06 (m), 1666.28 (s), 2530.27 (w), 2630.56 (w), 2730.84 (w), 2831.13 (w), 2914.06 (m), 2948.77 (m), 2983.49 (m), 3035.56 (m).



Tab. 92: Elementaranalyse der Verbindung HNBu<sub>3</sub>PFP

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	51.57	52.02
N	4.01	4.32
H	8.08	8.46
F	27.19	

A.3.29. Analytik der Verbindung 3.4.4

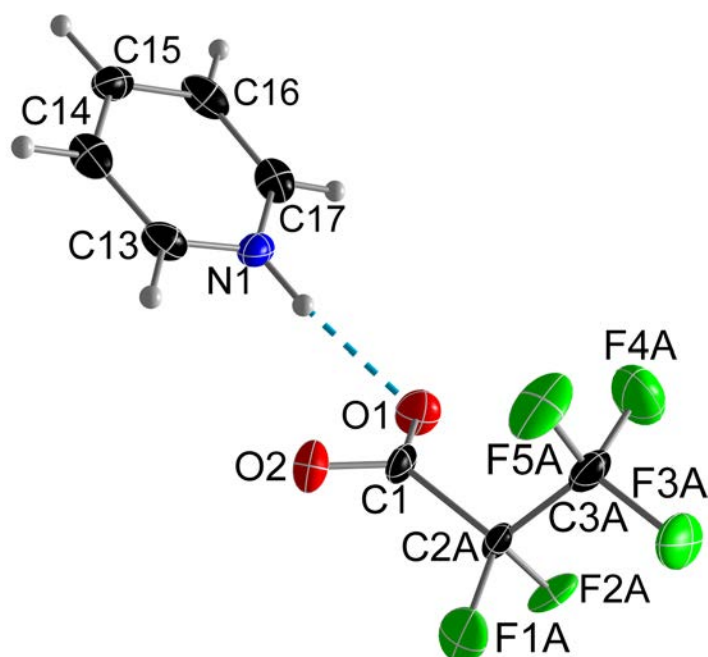


Abb. 208: Ortep-Darstellung der Struktur der Verbindung 3.4.4. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 93: Kristallografische Daten der Verbindung 3.4.4

Molmasse [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	243.13	$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.188
Kristallsystem	monoklin	Reflexe (gesamt)	24260
Raumgruppe	$P/2_1$ (Nr.4)	Reflexe (unab.)	10478
Z	2	$2\theta$ max [ $^\circ$ ]	4.128-59.994
a [ $\text{\AA}$ ]	13.7431(8)	Bereich $hkl$ -Indizes	$\pm 19/-13-12/\pm 19$
b [ $\text{\AA}$ ]	9.8647(6)	Parameter	676
c [ $\text{\AA}$ ]	13.7400(9)	GooF auf $F_0^2$	1.038
$\alpha$ [ $^\circ$ ]	90	R1/wR2 ( $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$ )	0.0389/0.0893
$\beta$ [ $^\circ$ ]	90.643(3)	R1/wR2 (gesamt)	0.523/0.1002
$\gamma$ [ $^\circ$ ]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.0396/0.2516
V [ $\text{\AA}^3$ ]	1862.6(2)	$\rho_{\text{calc.}}$ [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]	1.73395
Restelektronendichte (max/min)[ $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ ]			-0.28-0.23

Tab. 94: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.4.4

	Abstand [Å]		Abstand [Å]
$C_1 - C_2$	1.500(2)	$N_4 = C_{28}$	1.298(1)
$C_2 - C_3$	1.484(2)	$N_4 = C_{29}$	1.330(1)
$C_4 - C_5$	1.577(1)	$C_1 = O_1$	1.241(1)
$C_5 - C_6$	1.513(1)	$C_1 = O_2$	1.246(1)
$C_7 - C_8$	1.529(1)	$C_4 = O_3$	1.253(1)
$C_8 - C_9$	1.526(1)	$C_4 = O_4$	1.23(9)
$C_{10} - C_{11}$	1.450(3)	$C_7 = O_5$	1.252(1)
$C_{11} - C_{12}$	1.559(1)	$C_7 = O_6$	1.22(9)
$C_{13} = C_{14}$	1.325(1)	$C_{10} = O_7$	1.227(1)
$C_{14} = C_{15}$	1.387(1)	$C_{10} = O_8$	1.260(1)
$C_{15} = C_{16}$	1.375(1)	$C_2 - F_1$	1.370(2)
$C_{16} = C_{17}$	1.360(1)	$C_2 - F_2$	1.334(2)
$C_{18} = C_{19}$	1.359(1)	$C_3 - F_3$	1.323(1)
$C_{19} = C_{20}$	1.410(1)	$C_3 - F_4$	1.349(1)
$C_{20} = C_{21}$	1.355(1)	$C_3 - F_5$	1.339(2)
$C_{21} = C_{22}$	1.408(1)	$C_5 - F_6$	1.34(9)
$C_{23} = C_{24}$	1.371(1)	$C_5 - F_7$	1.33(9)
$C_{24} = C_{25}$	1.382(1)	$C_6 - F_8$	1.323(1)
$C_{25} = C_{26}$	1.387(1)	$C_6 - F_9$	1.303(1)
$C_{26} = C_{27}$	1.416(1)	$C_6 - F_{10}$	1.333(1)
$C_{28} = C_{29}$	1.343(1)	$C_8 - F_{11}$	1.36(9)
$C_{29} = C_{30}$	1.401(1)	$C_8 - F_{12}$	1.37(8)
$C_{30} = C_{31}$	1.362(1)	$C_9 - F_{13}$	1.344(1)
$C_{31} = C_{32}$	1.400(1)	$C_9 - F_{14}$	1.32(9)
$N_1 = C_{13}$	1.344(1)	$C_9 - F_{15}$	1.356(1)
$N_1 = C_{17}$	1.317(1)	$C_{11} - F_{16}$	1.32(9)
$N_2 = C_{18}$	1.341(1)	$C_{11} - F_{17}$	1.353(1)
$N_2 = C_{22}$	1.341(1)	$C_{12} - F_{18}$	1.281(1)
$N_3 = C_{23}$	1.36(9)	$C_{12} - F_{19}$	1.325(1)
$N_3 = C_{27}$	1.331(1)	$C_{12} - F_{20}$	1.325(1)

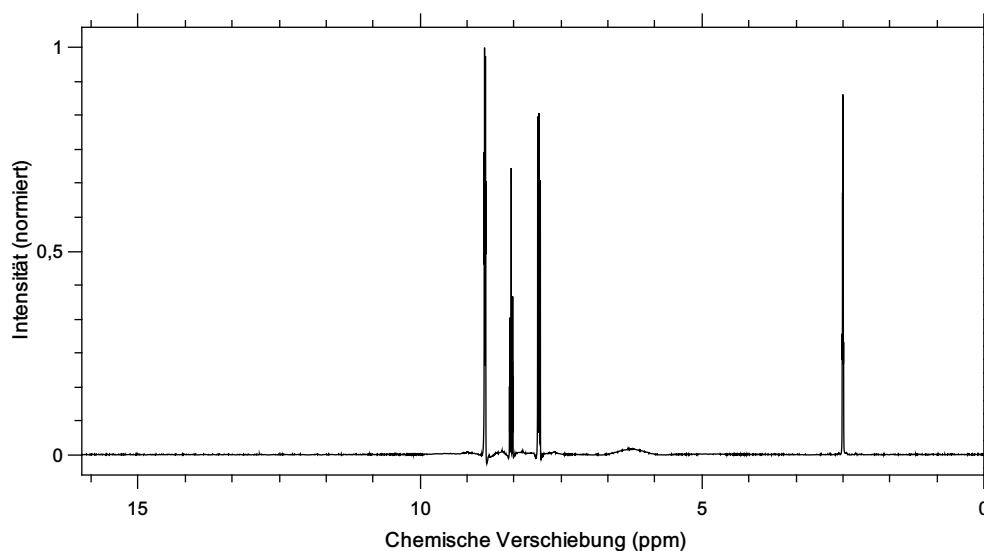


Abb. 209:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.4.4 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 8.86 – 8.83 ppm (Dublett aus Triplets, 2.00,  $C_{13/17}$ ), 8.41 – 8.35 ppm (Triplett aus Triplets, 0.91,  $C_{15}$ ), 7.91 – 7.87 ppm (Triplett aus Dublett und Quartett, 1.98,  $C_{14/16}$ ), 6.27 ppm (Singulett, 0.84,  $N_1$ )

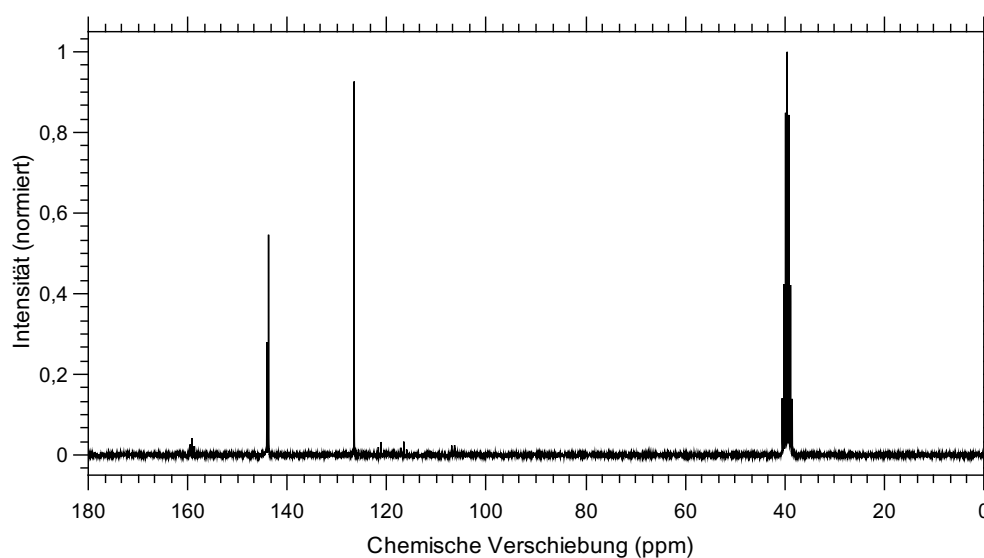


Abb. 210:  $^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.4.4 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 159.88 – 158.76 ppm (Triplett,  $C_1$ ), 144.08 ppm (Singulett,  $C_{13/17}$ ), 143.76 ppm (Singulett,  $C_{15}$ ), 126.55 ppm (Singulett,  $C_{14/16}$ ), 121.70 – 116.01 ppm (Dublett aus Triplets,  $C_2$ ), 107.52 – 105.79 ppm (Quartett,  $C_3$ ),

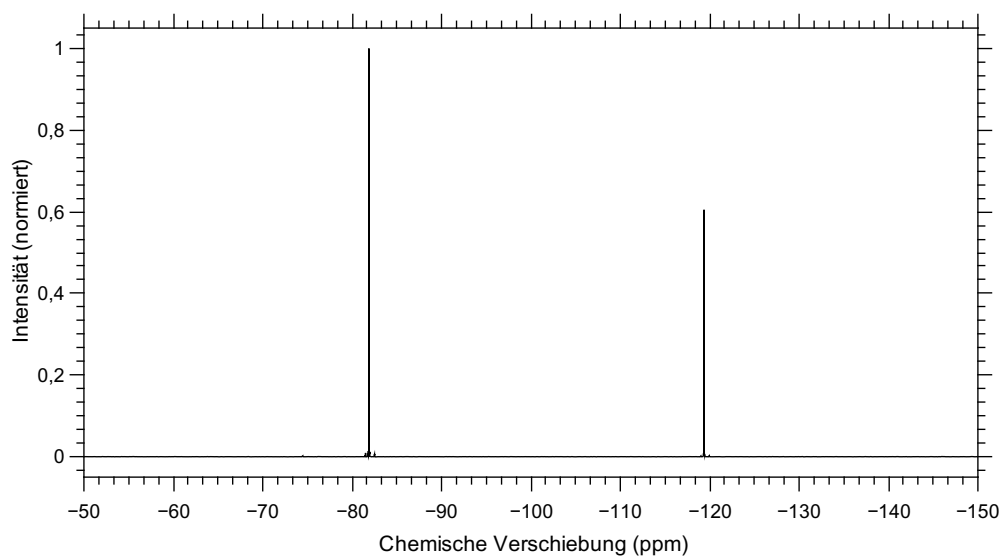


Abb. 211:  $^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.4.4 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . -81.88 – -81.89 ppm (Dublett, 3.0,  $F_{3/4/5}$ ), -119.37 – -119.36 ppm (Dublett, 2.14,  $F_{1/2}$ )

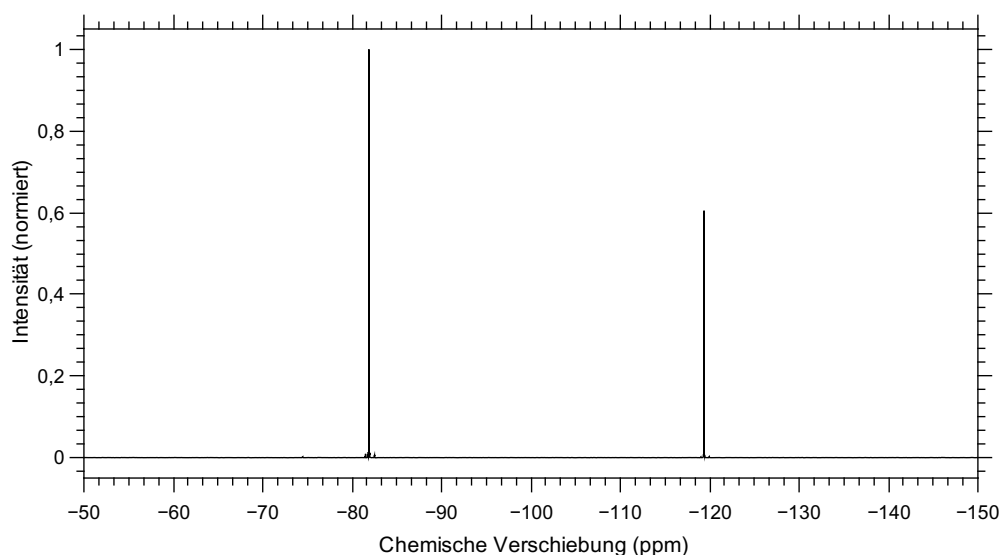


Abb. 212: IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung 3.4.4

**IR** (ATR, RT,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 540.00 (s), 599.78 (s), 690.43 (vs), 727.07 (vs), 763.71 (vs), 810.00 (vs), 956.57 (s), 993.21 (s), 1022.14 (VS), 1124.35 (s), 1151.35 (vs), 1197.64 (s), 1259.35 (m), 1317.21 (s), 1396.28 (m), 1488.85 (s), 1552.49 (m), 1637.35 (s), 1654.71 (s), 3068.34 (w), 3099.20 (w), 3139.70 (vw).

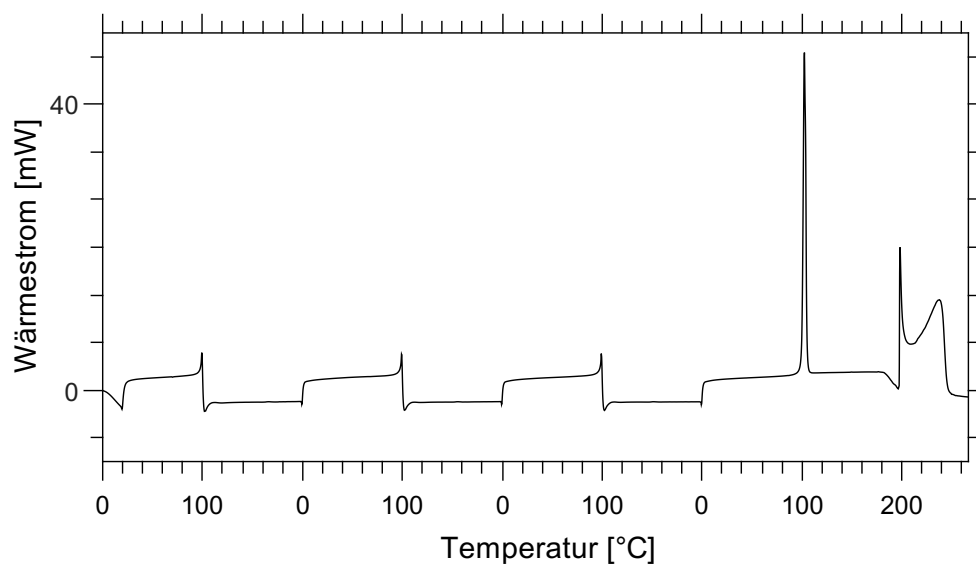


Abb. 213: DSC-Kurve der Verbindung 3.4.4. Intervall 0 °C - 100 °C - -50 °C - 100 °C - -50 °C - 300 °C, Schmelztemperatur circa 101.41 °C, Kristallisationstemperatur 74.81 °C, Zersetzung ab 205 °C.

Tab. 95: Elementaranalyse der Verbindung 3.4.4

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	39.52	40.14
N	5.76	6.01
H	2.49	2.88
F	39.07	

A.3.30. Analytik der Verbindung 3.4.6

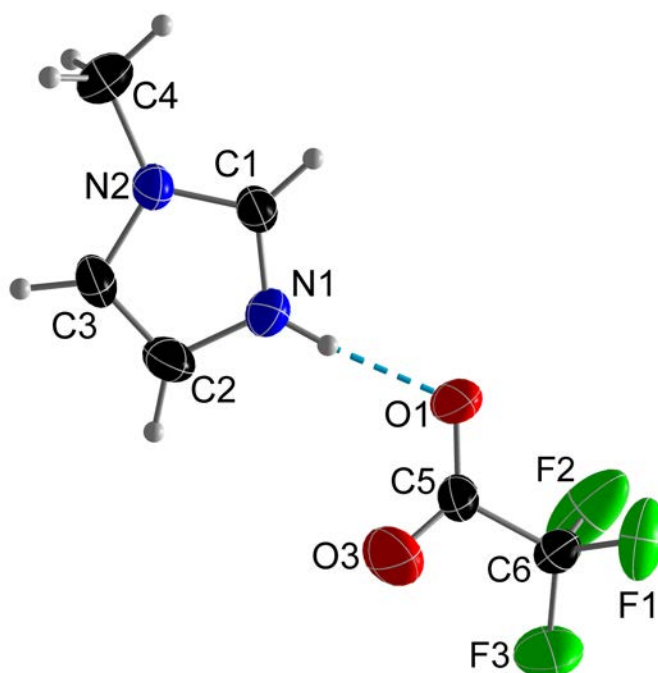


Abb. 214: Ortep-Darstellung der Struktur der Verbindung 3.4.6. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 96: Kristallografische Daten der Verbindung 3.4.6

Molmasse [g · mol <sup>-1</sup> ]	246.15	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.180
Kristallsystem	monoklin	Reflexe (gesamt)	27426
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	Reflexe (unab.)	3579
Z	4	$2\theta$ max [°]	65
a [Å]	9.332(4)	Bereich <i>hkl</i> -Indizes	±14/±15/±16
b [Å]	10.550(5)	Parameter	146
c [Å]	10.735(4)	GooF auf F <sub>0</sub> <sup>2</sup>	1.051
$\alpha$ [°]	90	R1/wR2 (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> ))	0.0444/0.1003
$\beta$ [°]	110.15(1)	R1/wR2 (gesamt)	0.0664/0.1116
$\gamma$ [°]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.0449/0.4685
V [Å <sup>3</sup> ]	992.1(7)	$\rho_{calc}$ . [g · cm <sup>-3</sup> ]	1.647
Restelektronendichte (max/min)[e · Å <sup>-3</sup> ]			0.489/-0.442

Tab. 97: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.4.6

	Abstand [Å]		Abstand [Å]
$N_1 = C_1$	1.330(2)	$C_5 - C_6$	1.555(2)
$N_1 = C_2$	1.375(2)	$C_6 - C_7$	1.535(2)
$N_2 = C_1$	1.332(2)	$C_6 - F_1$	1.354(1)
$N_2 = C_3$	1.382(2)	$C_6 - F_2$	1.356(1)
$N_2 = C_4$	1.461(2)	$C_7 - F_3$	1.328(2)
$C_2 = C_3$	1.354(2)	$C_7 - F_4$	1.327(2)
$C_5 - O_1$	1.250(1)	$C_7 - F_5$	1.328(2)
$C_5 - O_2$	1.236(2)		

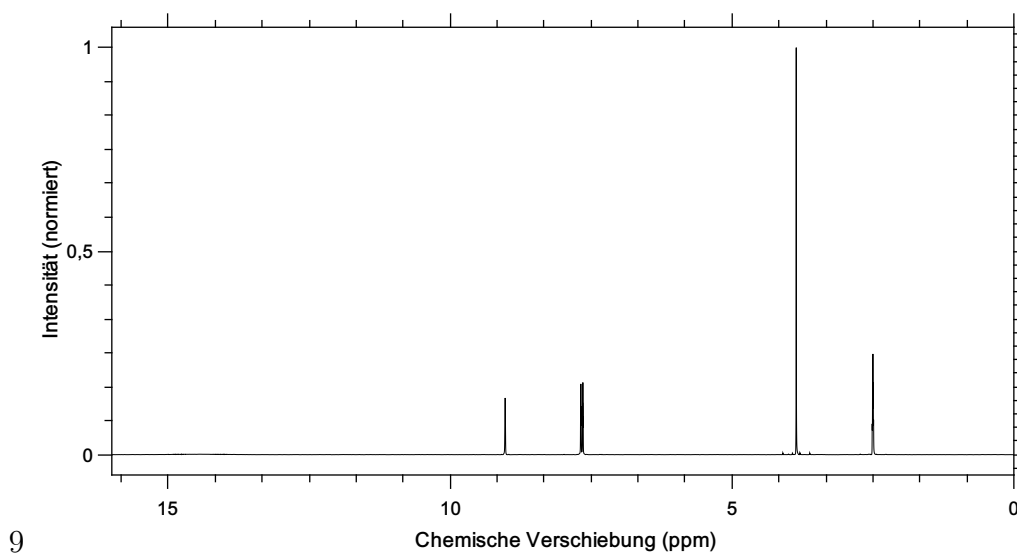


Abb. 215:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.4.6 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 14.46 ppm (Singulett, 0.5,  $N_1$ ), 9.02 ppm (Singulett, 0.94,  $C_1$ ), 7.69 – 7.68 ppm (Triplett, 0.96,  $C_3$ ), 7.65 – 7.64 ppm (Triplett, 0.95,  $C_2$ ), 3.86 ppm (Singulett, 3.00,  $C_4$ )



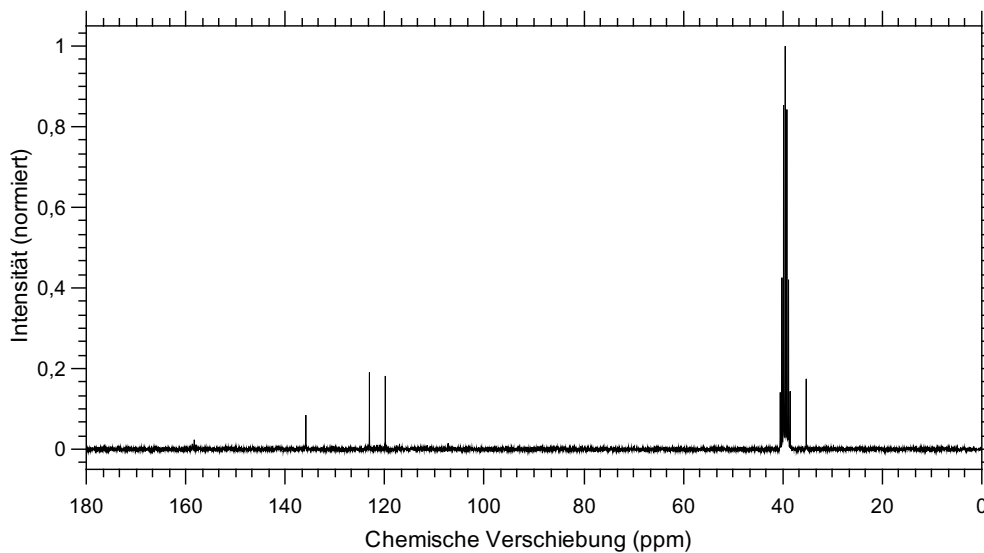


Abb. 216:  $^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.4.6 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 158.65 – 157.93 ppm (Triplett,  $C_5$ ), 135.87 ppm (Singulett,  $C_1$ ), 123.09 ppm (Singulett,  $C_3$ ), 122.15 – 116.45 ppm (Dublett aus Triplett,  $C_6$ ), 119.90 ppm (Singulett,  $C_2$ ), 107.82 – 106.72 ppm (Quartett,  $C_7$ ), 35.29 ppm (Singulett,  $C_4$ )

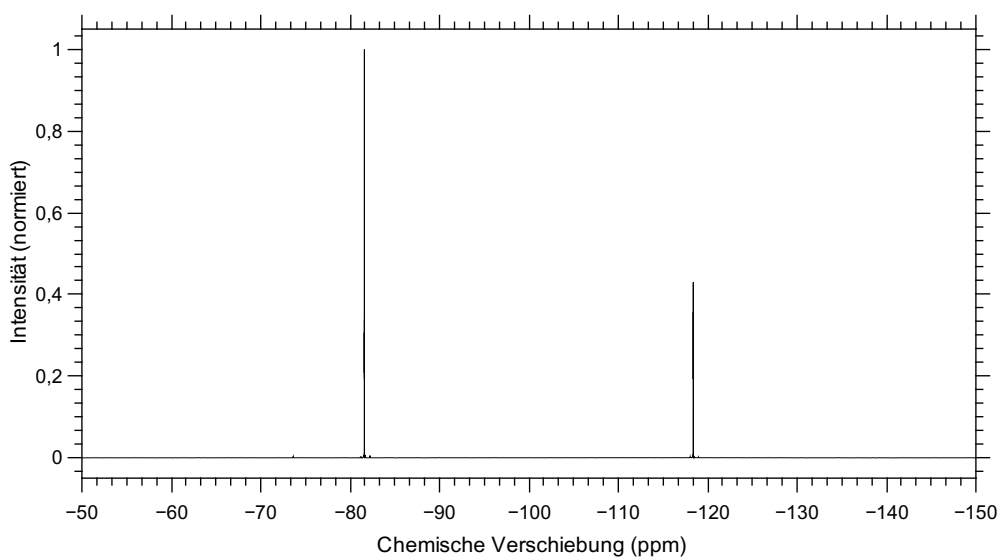


Abb. 217:  $^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.4.6 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . -81.59 – -81.60 ppm (Triplett, 3.0,  $F_{3/4/5}$ ), -118.38 – -118.3 ppm (Dublett, 2.14,  $F_{1/2}$ )

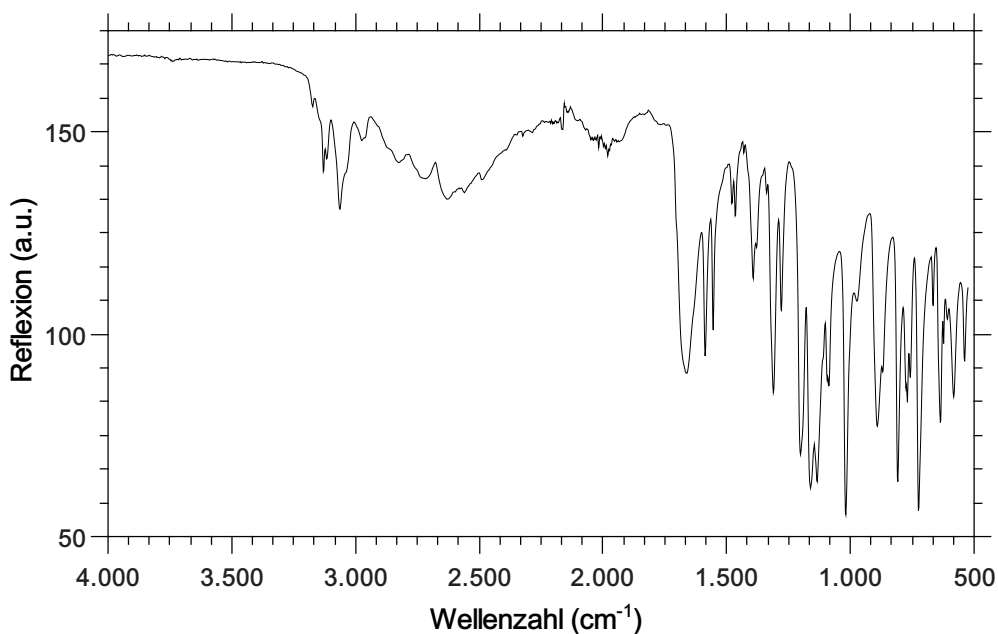


Abb. 218: IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung 3.4.6

**IR** (ATR, RT,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 538.07 (s), 582.43 (s), 607.50 (m), 622.93 (s), 636.43 (s), 665.35 (m), 725.14 (vs), 757.92 (s), 769.50 (s), 808.07 (vs), 869.78 (s), 891.00 (s), 973.92 (m), 1018.28 (vs), 1087.71 (s), 1093.49 (s), 1133.99 (vs), 1160.99 (vs), 1201.49 (s), 1278.64 (m), 1311.42 (s), 1392.42 (m), 1465.71 (m), 1479.21 (m), 1587.21 (s), 1662.42 (s), 2973.84 (w), 3062.56 (m), 3116.56 (w), 3130.06 (w), 3172.48 (w).

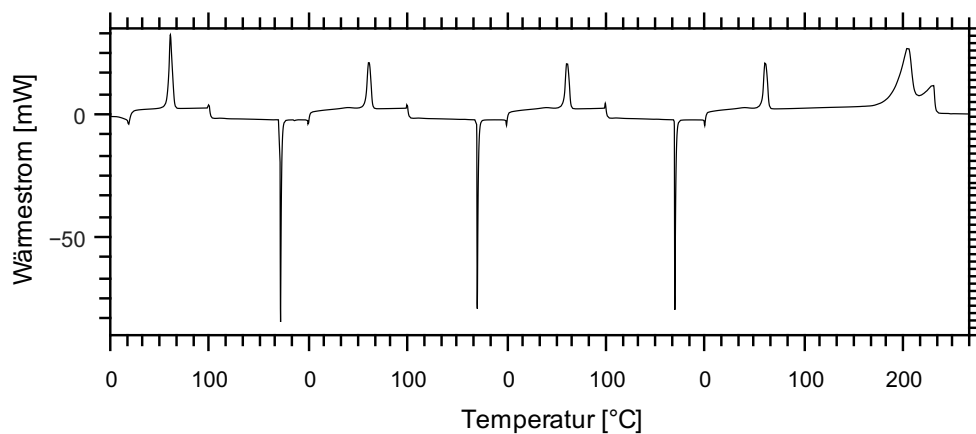


Abb. 219: DSC-Kurve der Verbindung 3.4.6. Intervall 0 °C - 100 °C - -50 °C - 100 °C - -50 °C - 300 °C, Schmelztemperatur circa 57.43 °C, Kristallisationstemperatur 30.92 °C, Zersetzung ab 188 °C.

Tab. 98: Elementaranalyse der Verbindung 3.4.6

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	34.16	34.46
N	11.38	11.74
H	2.87	3.12
F	38.59	

### A.3.31. Analytik der Verbindung 3.4.8

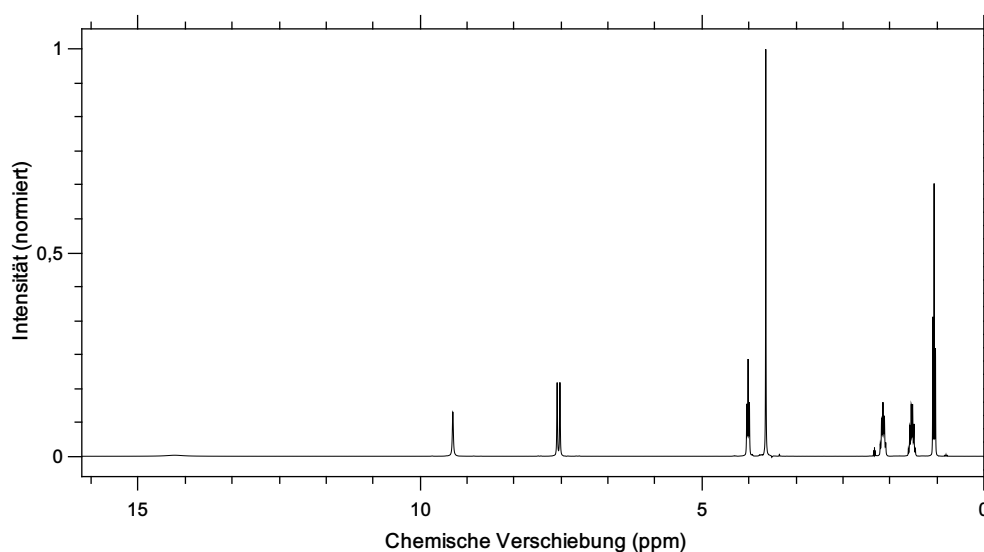


Abb. 220:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.4.8 in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . 9.42 ppm (Singulett, 1.00,  $C_1$ ), 7.57 ppm (Singulett, 1.00,  $C_2$ ), 7.52 ppm (Singulett, 1.01,  $C_3$ ), 4.21 – 4.16 ppm (Triplett, 2.02,  $C_5$ ), 3.87 ppm (Singulett, 2.99,  $C_4$ ), 1.84– 1.74 ppm (Quintett, 1.95,  $C_6$ ), 1.31 – 1.24 ppm (Sextett, 1.99,  $C_7$ ), 0.91 – 0.86 ppm (Triplett, 3.00,  $C_8$ )

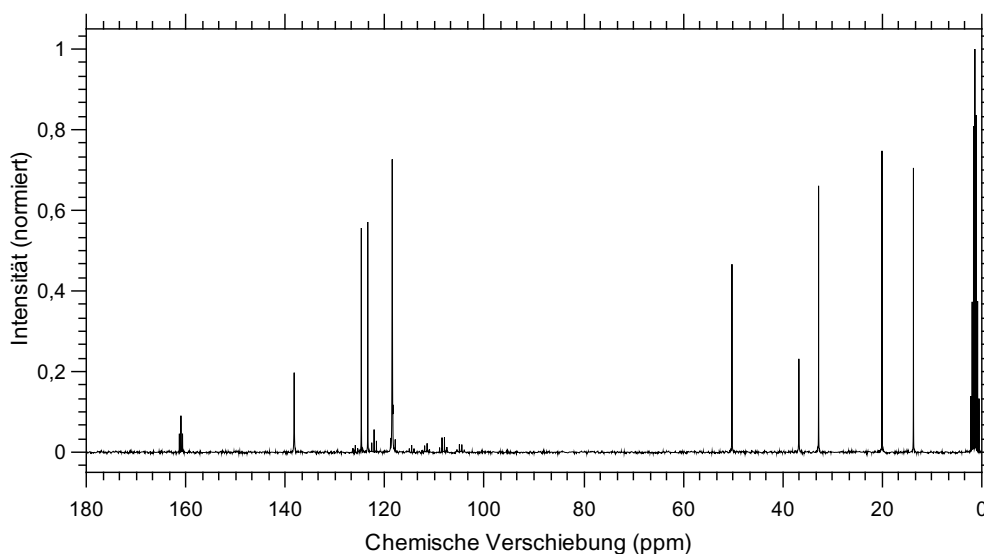


Abb. 221:  $^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.4.8 in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . 161.29 – 160.64 ppm (Triplett,  $C_9$ ), 138.21 ppm (Singulett,  $C_1$ ), 126.39 – 114.12 ppm (Quartett aus Triplett,  $C_{11}$ ), 124.72 ppm (Singulett,  $C_3$ ), 123.42 ppm (Singulett,  $C_2$ ), 112.47 – 104.03 ppm (Triplett aus Quartett,  $C_{10}$ ), 50.21 ppm (Singulett,  $C_5$ ), 36.77 ppm (Singulett,  $C_4$ ), 32.80 ppm (Singulett,  $C_6$ ), 20.06 ppm (Singulett,  $C_7$ ), 13.74 ppm (Singulett,  $C_8$ )

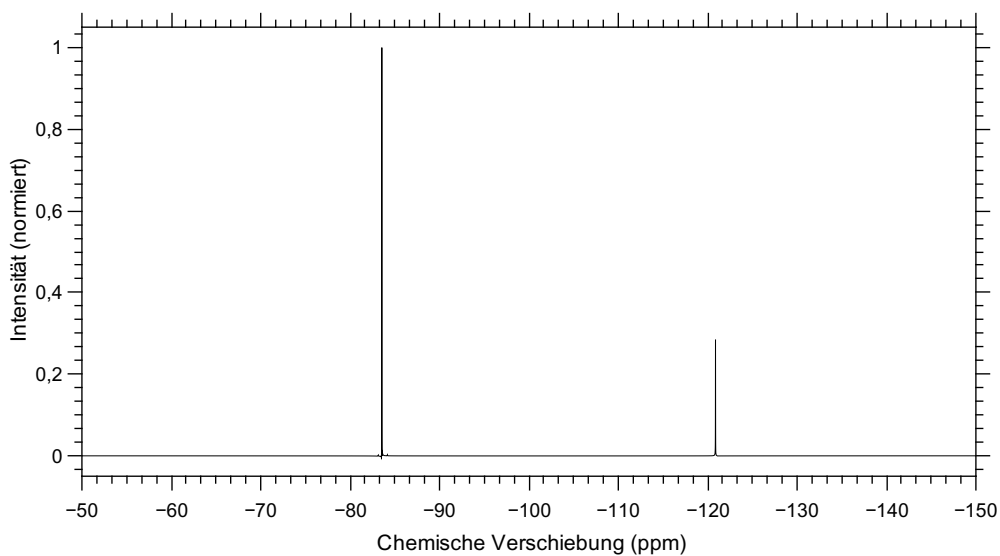


Abb. 222:  $^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.4.8 in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . -83.55 ppm (Singulett, 3.04,  $F_{3/4/5}$ ), -120.87 ppm (Singulett, 2.00,  $F_{1/2}$ )

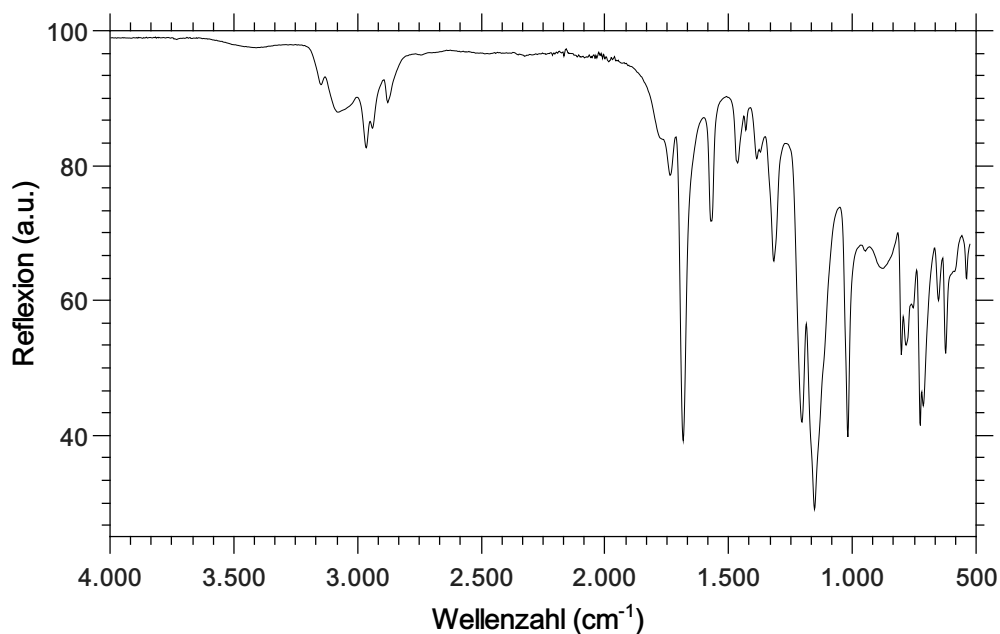


Abb. 223: IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung 3.4.8

**IR** (ATR, RT,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 538.07 (m), 586.28 (m), 622.93 (s), 651.85 (m), 713.57 (s), 725.14 (s), 754.07 (m), 783.00 (s), 802.28 (s), 877.50 (m), 948.85 (m), 1018.28 (s), 1153.28 (vs), 1203.42 (s), 1317.21 (m), 1373.14 (w), 1386.64 (w), 1430.99 (w), 1465.71 (w), 1571.78 (m), 1683.63 (s), 1735.71 (w), 1768.49 (w), 2877.41 (w), 2939.13 (w), 2964.20 (w), 3079.91 (w), 3147.41 (w).

Tab. 99: Elementaranalyse der Verbindung 3.4.8

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	43.71	44.11
N	9.27	9.48
H	5.00	5.46
F	31.43	

A.3.32. Analytik der Verbindung 3.5.1

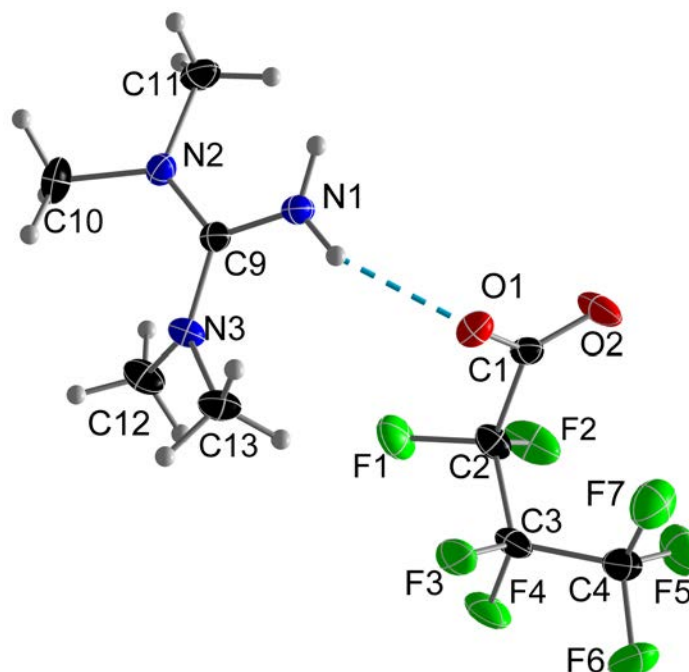


Abb. 224: Ortep-Plot der Struktur der Verbindung 3.5.1. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 100: Kristallografische Daten der Verbindung 3.5.1

Molmasse [g · mol <sup>-1</sup> ]	301.23	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.158
Kristallsystem	triklin	Reflexe (gesamt)	52767
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	Reflexe (unab.)	7370
Z	4	$2\theta$ max [°]	59.45
a [Å]	6.710(4)	Bereich <i>hkl</i> -Indizes	$\pm 9/\pm 19/\pm 21$
b [Å]	14.559(8)	Parameter	387
c [Å]	15.617(9)	GooF auf $F_0^2$	1.032
$\alpha$ [°]	113.21(2)	R1/wR2 ( $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$ )	0.0531/0.1301
$\beta$ [°]	97.47(2)	R1/wR2 (gesamt)	0.0849/0.1472
$\gamma$ [°]	96.97(3)	Wichtungsfaktoren A/B	0.0783/0.3539
V [Å <sup>3</sup> ]	1365.1(1)	$\rho_{calc.}$ [g · cm <sup>-3</sup> ]	1.4656
Restelektronendichte (max/min) [e · Å <sup>-3</sup> ]			0.598/-0.613

Tab. 101: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.5.1

	Abstand [Å]		Abstand [Å]
$C_9 = N_1$	1.323(2)	$C_2 - C_3$	1.534(3)
$C_9 = N_2$	1.338(2)	$C_3 - C_4$	1.527(3)
$C_9 = N_3$	1.343(2)	$C_5 - C_6$	1.561(2)
$C_{14} = N_4$	1.323(2)	$C_6 - C_7$	1.533(3)
$C_{14} = N_5$	1.345(2)	$C_7 - C_8$	1.531(3)
$C_{14} = N_6$	1.344(2)	$C_2 - F_1$	1.360(2)
$N_2 - C_{10}$	1.455(2)	$C_2 - F_2$	1.348(2)
$N_2 - C_{11}$	1.461(2)	$C_3 - F_3$	1.345(2)
$N_3 - C_{12}$	1.460(2)	$C_3 - F_4$	1.353(2)
$N_3 - C_{13}$	1.462(2)	$C_4 - F_5$	1.320(3)
$N_5 - C_{15}$	1.462(2)	$C_4 - F_6$	1.324(2)
$N_5 - C_{16}$	1.464(2)	$C_4 - F_7$	1.322(2)
$N_6 - C_{17}$	1.457(2)	$C_6 - F_8$	1.360(2)
$N_6 - C_{18}$	1.458(2)	$C_6 - F_9$	1.346(2)
$C_1 = O_1$	1.239(2)	$C_7 - F_{10}$	1.340(2)
$C_1 = O_2$	1.235(2)	$C_7 - F_{11}$	1.352(2)
$C_5 = O_3$	1.245(2)	$C_8 - F_{12}$	1.322(2)
$C_5 = O_4$	1.232(2)	$C_8 - F_{13}$	1.321(3)
$C_1 - C_2$	1.547(2)	$C_8 - F_{14}$	1.332(2)

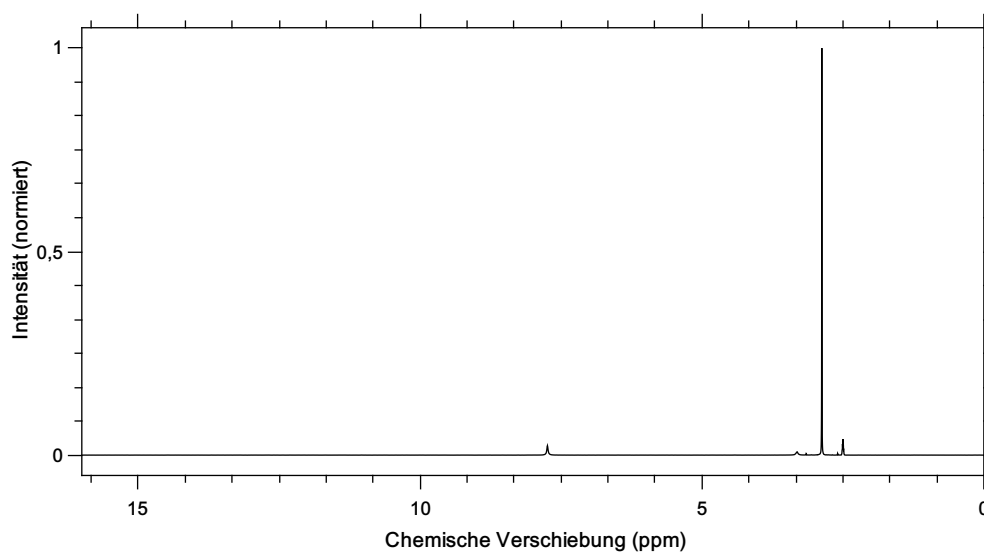


Abb. 225:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.5.1 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 7.74 ppm (Singulett, 1.86, N1), 2.87 ppm (Singulett, 12.0, C10/11/12/13)

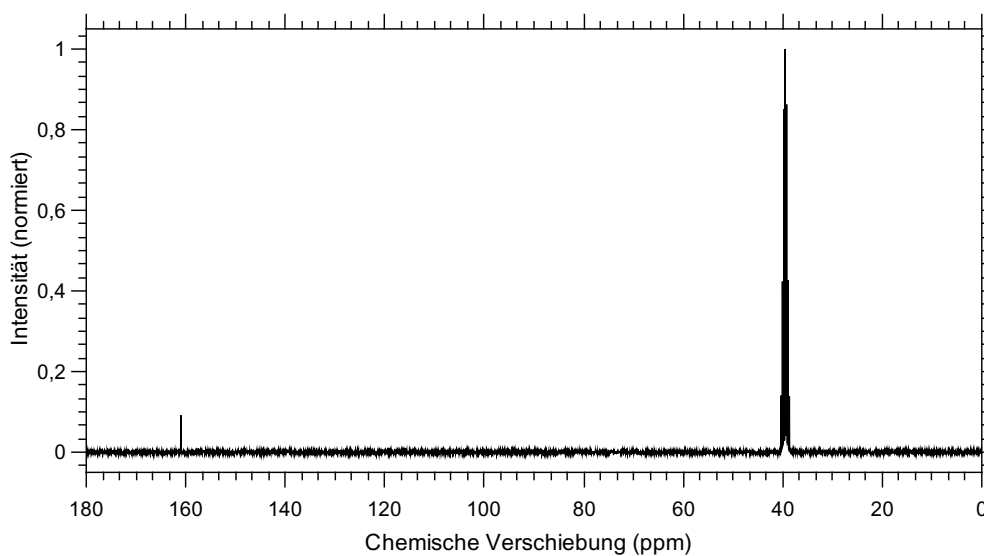


Abb. 226:  $^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.5.1 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 160.99 ppm (Singulett,  $C_9$ ), 157.73 – 157.17 ppm (Triplett,  $C_1$ ), 119.83 – 119.00 ppm (Triplett,  $C_2$ ), 116.91 – 116.02 ppm (Triplett,  $C_4$ ), 108.94 – 108.14 ppm (Triplett,  $C_3$ ), 39.32 ppm (Singulett,  $C_{10/11/12/13}$ )

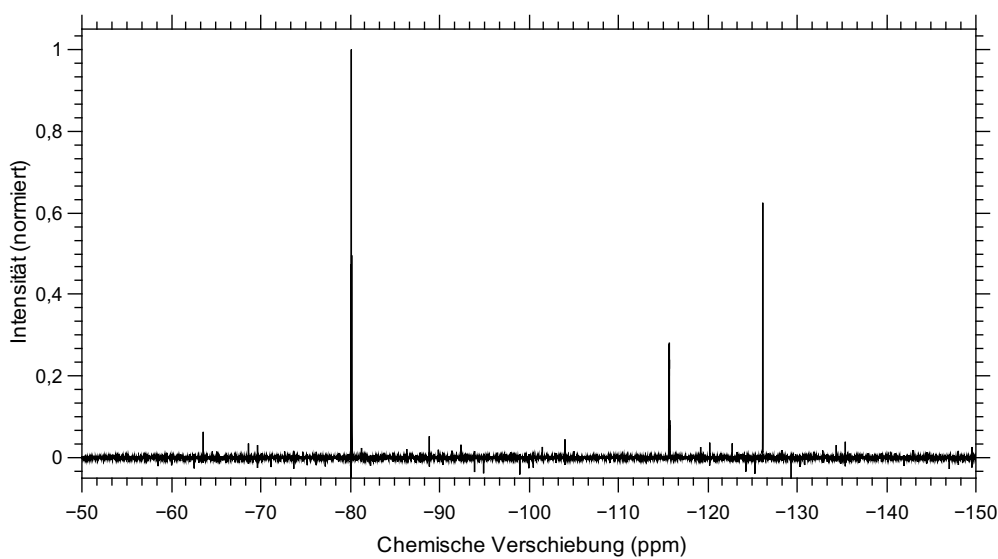


Abb. 227:  $^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.5.1 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . -80.10 – -80.17 ppm (Triplett, 3.10,  $F_{5/6/7}$ ), -115.64 – -115.75 ppm (Duplett aus Triplett, 2.11,  $F_{3/4}$ ), -126.16 ppm (Singulett, 2.07,  $F_{1/2}$ ),



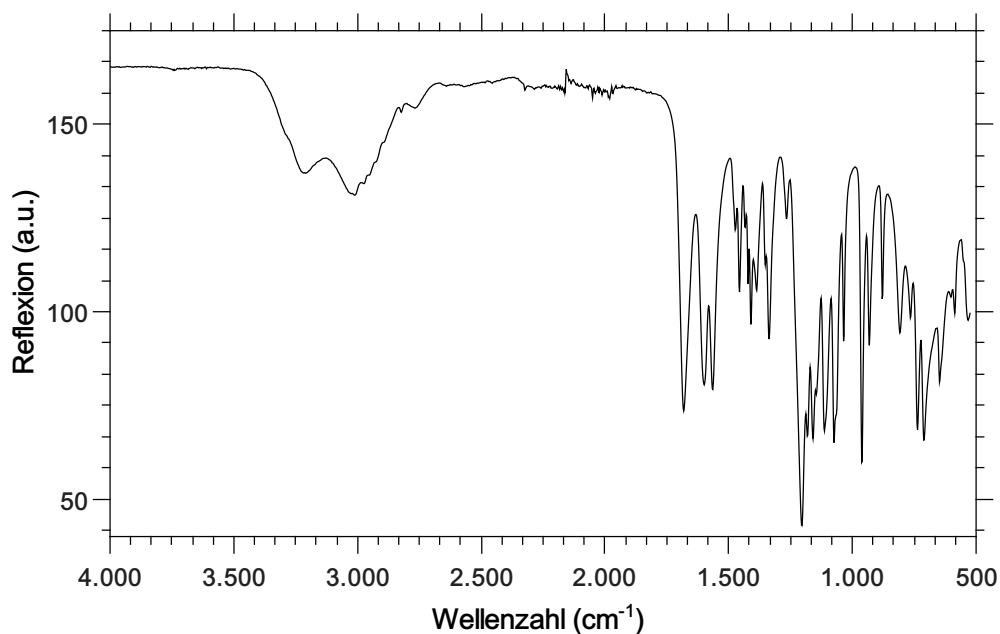


Abb. 228: IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung 3.5.1

**IR** (ATR, RT,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 532.28 (m), 586.28 (m), 648.00 (s), 711.64 (s), 736.71 (s), 765.64 (m), 808.07 (m), 879.42 (m), 931.50 (s), 962.35 (s), 1035.64 (m), 1074.21 (s), 1112.78 (s), 1145.57 (s), 1159.07 (s), 1182.21 (s), 1203.42 (vs), 1265.14 (m), 1336.49 (m), 1351.92 (m), 1386.64 (m), 1409.78 (m), 1421.35 (m), 1432.92 (m), 1456.06 (m), 1473.42 (m), 1564.06 (s), 1598.78 (s), 1681.71 (s), 2767.49 (vw), 3010.49 (w), 3220.70 (w).

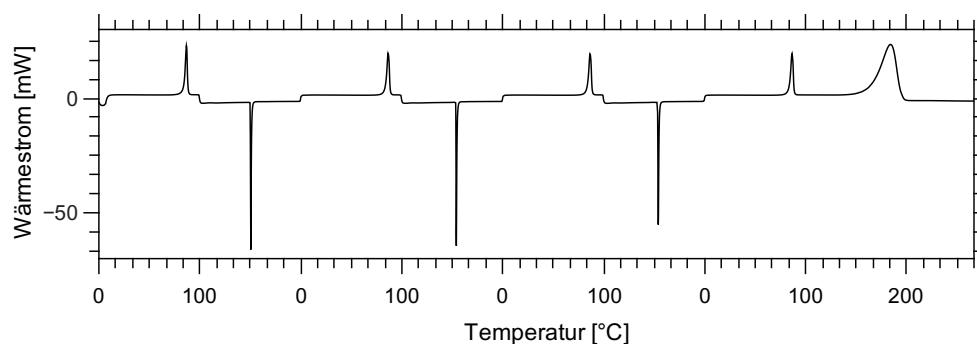


Abb. 229: DSC-Kurve der Verbindung 3.5.1.

Tab. 102: Elementaranalyse der Verbindung 3.5.1

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	32.83	32.45
N	12.76	12.32
H	4.29	4.03
F	40.40	

A.3.33. Analytik der Verbindung 3.5.2

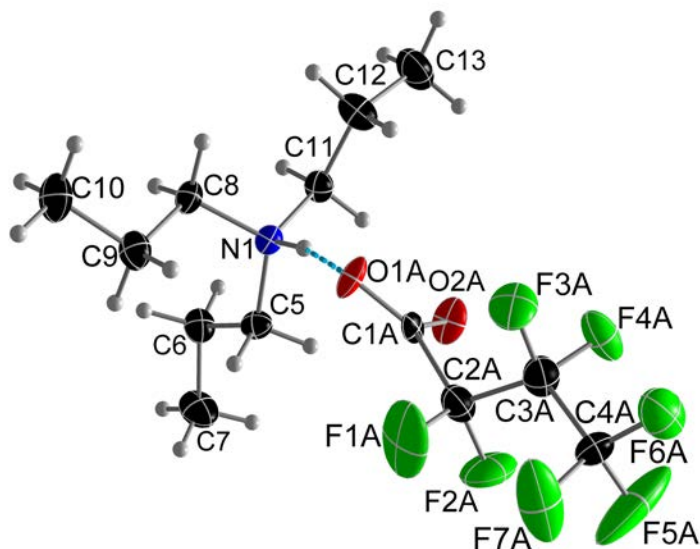


Abb. 230: Ortep-Plot der Struktur der Verbindung 3.5.2. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 103: Kristallografische Daten der Verbindung 3.5.2

Molmasse [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	357.31	$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.143
Kristallsystem	monoklin	Reflexe (gesamt)	28671
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr.14)	Reflexe (unab.)	4960
Z	4	$2\theta$ max [ $^\circ$ ]	60.02
a [ $\text{\AA}$ ]	8.4654(3)	Bereich $hkl$ -Indizes	$\pm 11/-6 - +13/\pm 29$
b [ $\text{\AA}$ ]	9.8405(3)	Parameter	329
c [ $\text{\AA}$ ]	20.8251(8)	GooF auf $F_0^2$	1.038
$\alpha$ [ $^\circ$ ]	90	R1/wR2 ( $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$ )	0.0601/0.1519
$\beta$ [ $^\circ$ ]	100.523(2)	R1/wR2 (gesamt)	0.0796/0.1700
$\gamma$ [ $^\circ$ ]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.0655/1.1448
V [ $\text{\AA}^3$ ]	1705.6(1)	$\rho_{\text{calc.}}$ [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]	1.391
Restelektronendichte (max/min) [ $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ ]			1.072/-0.321

Tab. 104: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.5.2

	Abstand [Å]		Abstand [Å]
$N_1 - C_5$	1.502(2)	$C_{12} - C_{13}$	1.515(3)
$N_1 - C_8$	1.501(2)	$C_1 = O_1$	1.318(2)
$N_1 - C_{11}$	1.505(2)	$C_1 = O_2$	1.325(1)
$C_1 - C_2$	1.577(8)	$C_2 - F_1$	1.328(6)
$C_2 - C_3$	1.503(5)	$C_2 - F_2$	1.389(5)
$C_3 - C_4$	1.499(1)	$C_3 - F_3$	1.326(6)
$C_5 - C_6$	1.519(2)	$C_3 - F_4$	1.380(5)
$C_6 - C_7$	1.524(2)	$C_4 - F_5$	1.376(1)
$C_8 - C_9$	1.517(2)	$C_4 - F_6$	1.295(1)
$C_9 - C_{10}$	1.527(2)	$C_4 - F_7$	1.305(1)
$C_{11} - C_{12}$	1.510(2)		

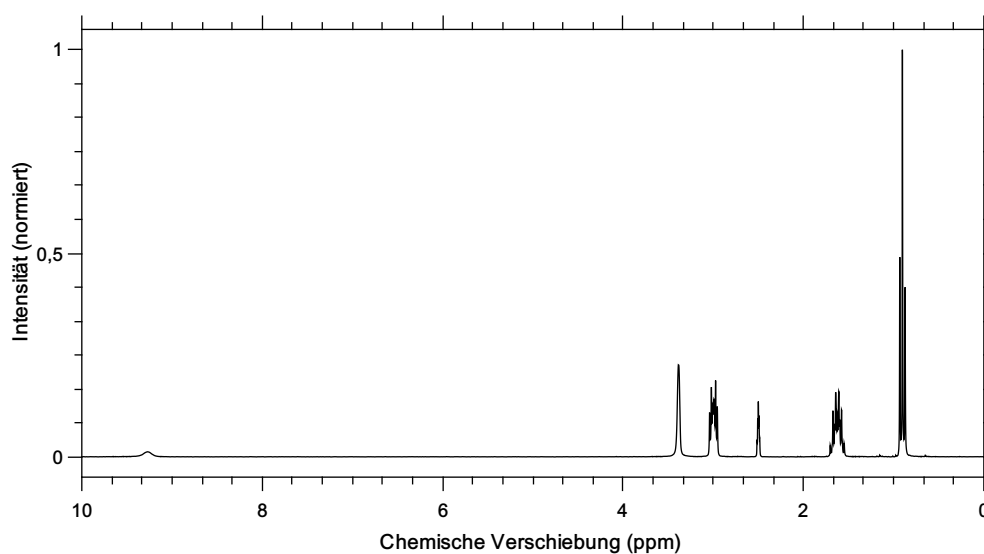


Abb. 231:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.5.2 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 9.28 ppm (Singulett, 0.96,  $N_1$ ), 3.04 – 2.96 ppm (Sextett, 5.94,  $C_{5/8/11}$ ), 1.70 – 1.55 ppm (Sextett, 5.94,  $C_{6/9/12}$ ), 0.93 – 0.87 ppm (Triplett, 9.00,  $C_{7/10/13}$ )

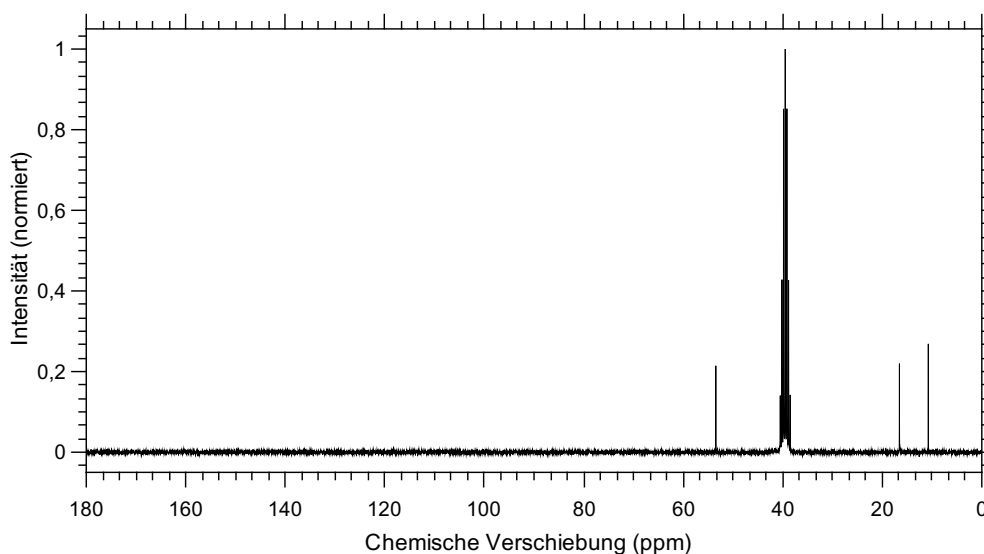


Abb. 232:  $^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.5.2 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 53.46 ppm (Singulett,  $\text{C}_{5/8/11}$ ), 16.55 ppm (Singulett,  $\text{C}_{6/9/12}$ ), 10.75 ppm (Singulett,  $\text{C}_{7/10/13}$ )

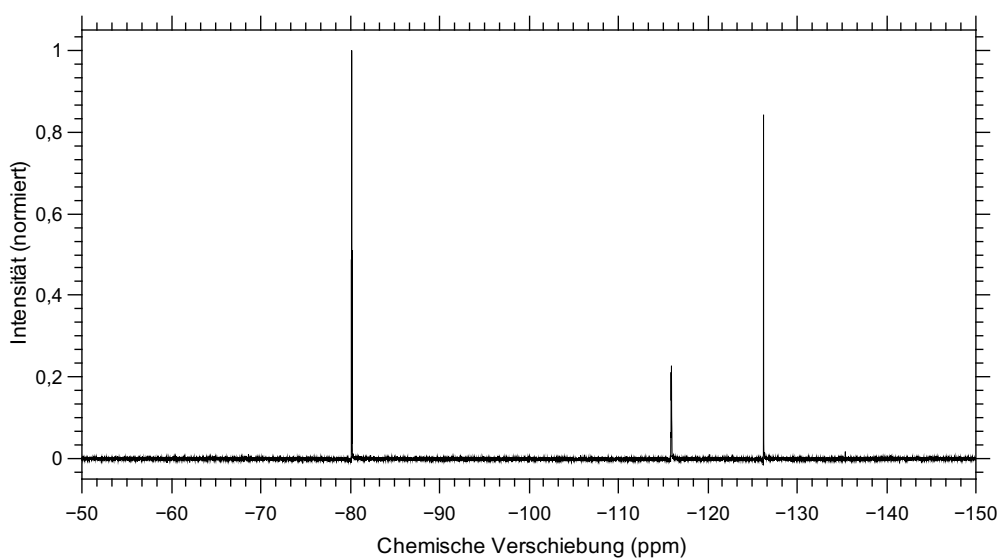


Abb. 233:  $^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.5.2 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . -80.14 – -80.21 ppm (Triplet, 3.08,  $F_{5/6/7}$ ), -115.87 – -115.98 ppm (Quartett, 2.00,  $F_{3/4}$ ), -126.25 ppm (Singulett, 2.00,  $F_{1/2}$ )

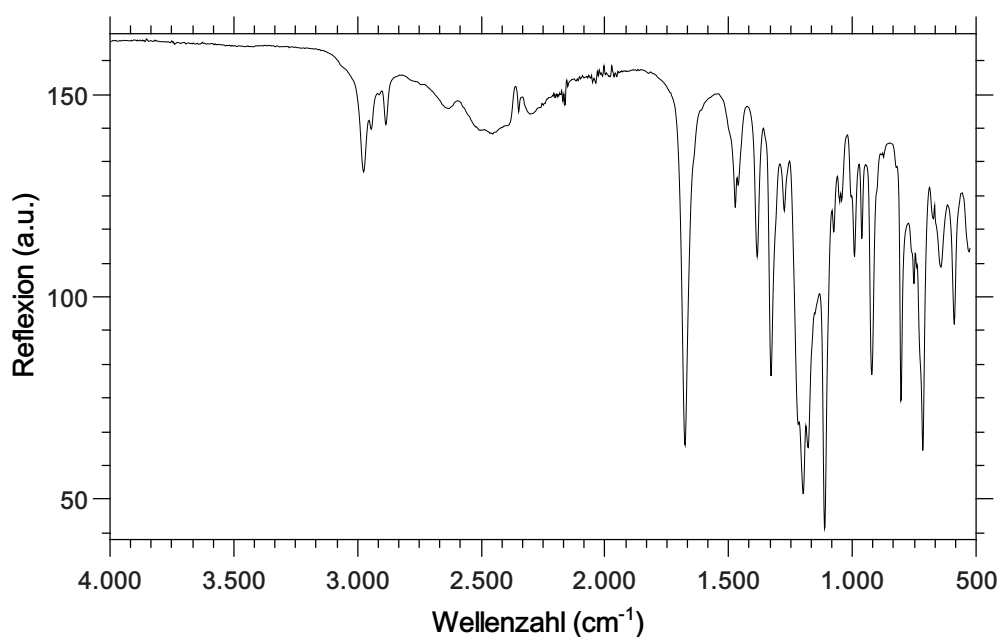


Abb. 234: IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung 3.5.2

**IR** (ATR, RT,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 588.21 (m), 642.21 (m), 673.07 (m), 715.50 (s), 750.21 (m), 804.21 (s), 921.85 (s), 962.35 (m), 991.28 (m), 1004.78 (m), 1043.35 (m), 1052.99 (m), 1076.14 (m), 1112.78 (vs), 1151.35 (m), 1178.35 (s), 1199.57 (vs), 1218.85 (s), 1274.78 (m), 1328.78 (s), 1384.71 (m), 1461.85 (w), 1473.42 (m), 1675.92 (s), 2885.13 (w), 2944.91 (w), 2975.77 (w).

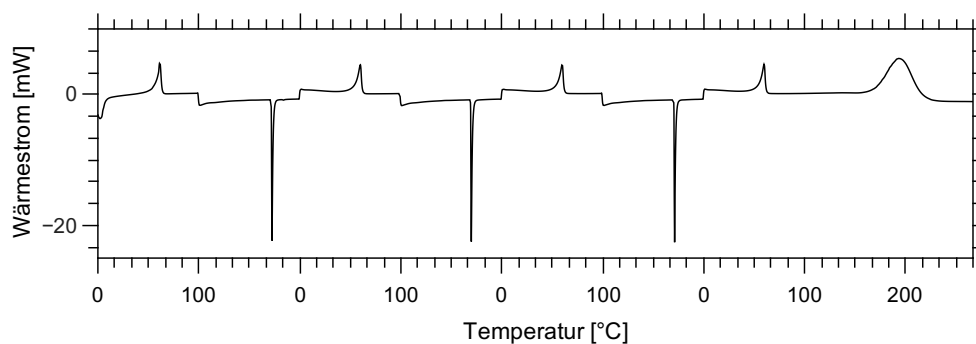


Abb. 235: DSC-Kurve der Verbindung 3.5.2.

Tab. 105: Elementaranalyse der Verbindung 3.5.2

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	43.70	43.21
N	3.92	3.68
H	6.21	5.78
F	37.22	

### A.3.34. Analytik der Verbindung

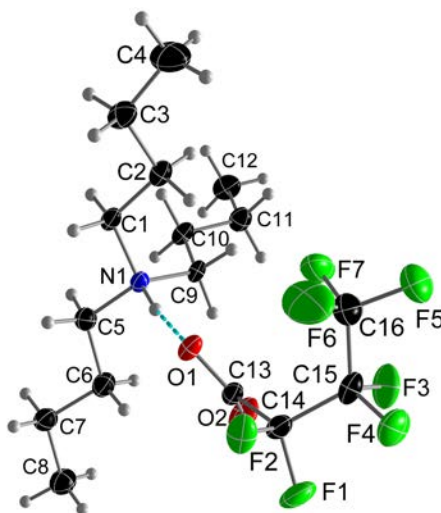


Abb. 236: Ortep-Plot der Struktur der Verbindung  $(\text{NC}_{12}\text{H}_{28})(\text{O}_2\text{C}_4\text{F}_7)$ . Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 106: Kristallografische Daten der Verbindung  $\text{HNBu}_3\text{HFB}$

Molmasse $[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$	399.39	$\mu$ $[\text{mm}^{-1}]$	0.128
Kristallsystem	triklin	Reflexe (gesamt)	4033
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	Reflexe (unab.)	2368
Z	2	$2\theta$ max $[\circ]$	56.48
a $[\text{\AA}]$	9.5176(10)	Bereich $hkl$ -Indizes	-11-6/-11-13/-12-15
b $[\text{\AA}]$	10.1151(11)	Parameter	238
c $[\text{\AA}]$	11.6795(12)	GooF auf $F_0^2$	1.010
$\alpha$ $[\circ]$	95.760(3)	R1/wR2 ( $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$ )	0.0544/0.1135
$\beta$ $[\circ]$	113.165(4)	R1/wR2 (gesamt)	0.1028/0.1384
$\gamma$ $[\circ]$	97.375(3)	Wichtungsfaktoren A/B	0.0477/0.6832
V $[\text{\AA}^3]$	1011.0(2)	$\rho_{\text{calc.}}$ $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$	1.312
Restelektronendichte (max/min) $[\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}]$			0.387/-0.231

Tab. 107: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung HNBu<sub>3</sub>HFB

	Abstand [Å]		Abstand [Å]
$N_1 - C_1$	1.506(4)	$C_{13} - C_{14}$	1.554(4)
$N_1 - C_5$	1.506(3)	$C_{14} - C_{15}$	1.530(4)
$N_1 - C_9$	1.507(3)	$C_{15} - C_{16}$	1.523(4)
$C_1 - C_2$	1.505(4)	$C_{13} = O_1$	1.255(3)
$C_2 - C_3$	1.535(4)	$C_{13} = O_2$	1.219(3)
$C_3 - C_4$	1.511(4)	$C_{14} - F_1$	1.362(3)
$C_5 - C_6$	1.504(4)	$C_{14} - F_2$	1.357(4)
$C_6 - C_7$	1.527(4)	$C_{15} - F_3$	1.345(4)
$C_7 - C_8$	1.515(4)	$C_{15} - F_4$	1.351(3)
$C_9 - C_{10}$	1.519(4)	$C_{16} - F_5$	1.334(4)
$C_{10} - C_{11}$	1.517(4)	$C_{16} - F_6$	1.322(4)
$C_{11} - C_{12}$	1.524(4)	$C_{16} - F_7$	1.326(4)

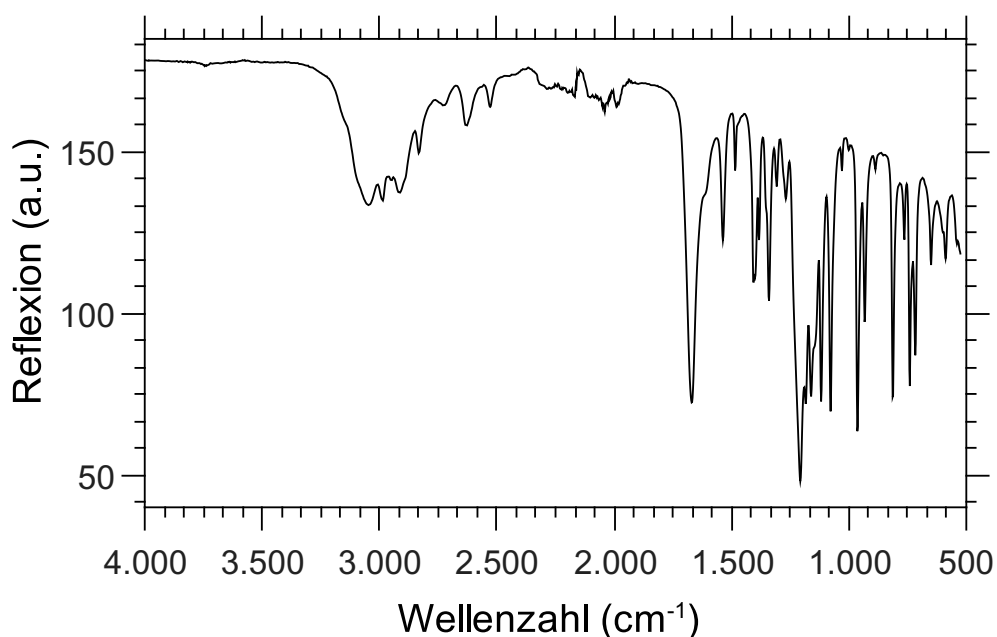


Abb. 237: IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung HNBu<sub>3</sub>HFB

**IR** (ATR, RT,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 541.93 (m), 588.21 (m), 649.93 (m), 717.42 (s), 740.57 (s), 763.71 (m), 813.85 (s), 887.14 (w), 933.42 (s), 964.28 (s), 1029.85 (w), 1078.07 (s), 1118.57 (s), 1160.99 (s), 1184.14 (s), 1207.28 (vs), 1268.99 (m), 1307.56 (m), 1340.35 (m), 1382.78 (m), 1400.14 (m), 1405.92 (m), 1484.99 (w), 1537.06 (m), 1670.13 (s), 2528.34 (w), 2630.56 (w), 2726.99 (w), 2833.06 (w), 2914.06 (m), 2948.77 (w), 2987.34 (m), 3045.20 (m).

Tab. 108: Elementaranalyse der Verbindung  $\text{HNBu}_3\text{HFB}$

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	48.12	48.89
N	3.51	3.78
H	7.07	7.45
F	33.30	

### A.3.35. Analytik der Verbindung 3.5.4

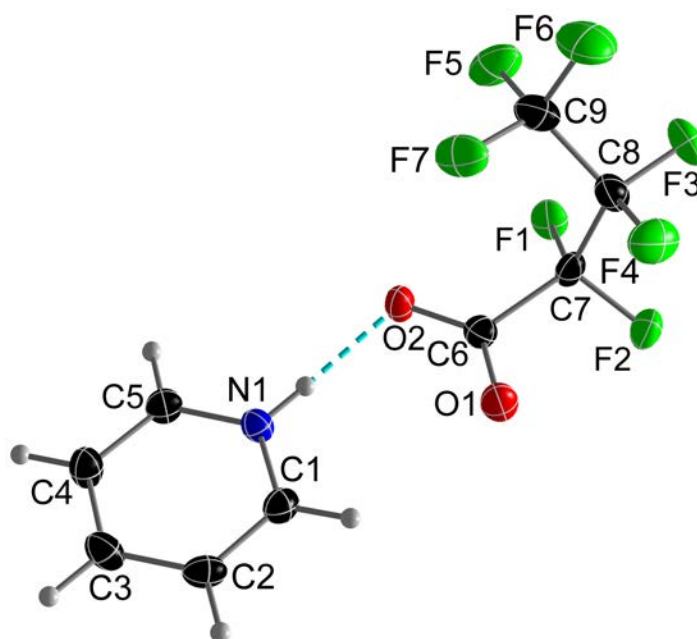


Abb. 238: Ortep-Plot der Struktur der Verbindung 3.5.4. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.



Tab. 109: Kristallografische Daten der Verbindung 3.5.4

Molmasse [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	293.15	$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.201
Kristallsystem	monoklin	Refelxe (gesamt)	17796
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	Reflexe (unab.)	2517
Z	4	$2\theta$ max [ $^\circ$ ]	54.98
a [ $\text{\AA}$ ]	6.0731(4)	Bereich $hkl$ -Indizes	$\pm 7/\pm 11/\pm 25$
b [ $\text{\AA}$ ]	9.0737(6)	Parameter	172
c [ $\text{\AA}$ ]	19.9790(1)	GooF auf $F_0^2$	1.009
$\alpha$ [ $^\circ$ ]	90	R1/wR2 ( $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$ )	0.0351/0.0681
$\beta$ [ $^\circ$ ]	91.504(4)	R1/wR2 (gesamt)	0.0646/0.0792
$\gamma$ [ $^\circ$ ]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.0279/0.4646
V [ $\text{\AA}^3$ ]	1100.5(1)	$\rho_{\text{calc.}}$ [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]	1.769
Restelektronendichte (max/min) [ $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ ]			0.242/-0.247

Tab. 110: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.5.4

$N_1 = C_1$	Abstand [ $\text{\AA}$ ]	$C_6 = O_1$	Abstand [ $\text{\AA}$ ]
$N_1 = C_5$	1.342(2)	$C_6 = O_2$	1.230(2)
$C_1 = C_2$	1.338(2)	$C_7 - F_1$	1.252(2)
$C_2 = C_3$	1.369(2)	$C_7 - F_2$	1.359(2)
$C_3 = C_4$	1.382(2)	$C_8 - F_3$	1.360(2)
$C_4 = C_5$	1.380(2)	$C_8 - F_4$	1.358(2)
$C_6 - C_7$	1.375(2)	$C_9 - F_5$	1.348(2)
$C_7 - C_8$	1.553(2)	$C_9 - F_6$	1.321(2)
$C_8 - C_9$	1.533(2)	$C_9 - F_7$	1.331(2)
	1.529(3)		1.324(2)

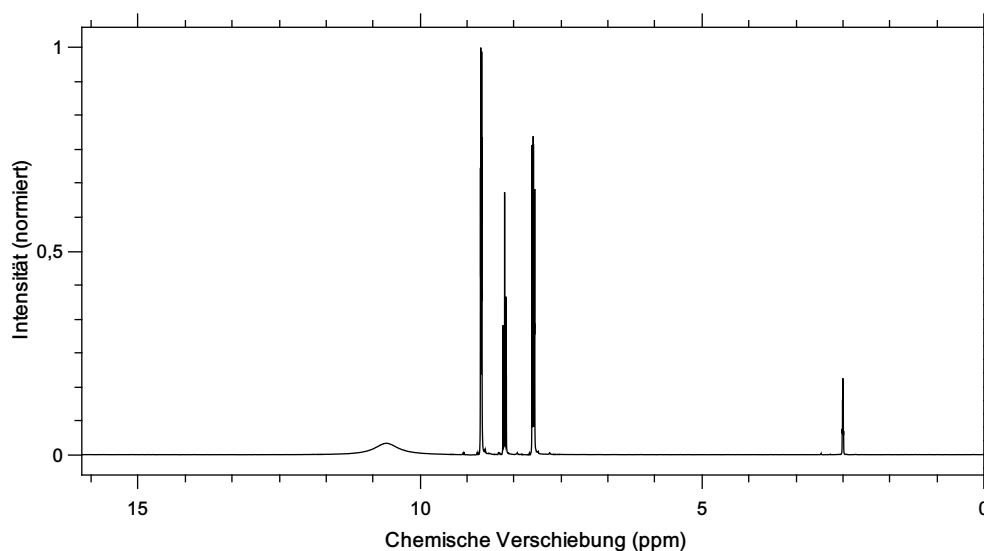


Abb. 239:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.5.4 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 10.60 ppm (Singulett, 1.06,  $N_1$ ), 8.96-8.85 ppm (Dublett aus Triplett, 2.0,  $C_{1/5}$ ), 8.54-8.43 ppm (Triplett aus Triplett, 0.99,  $C_3$ ), 8.04-7.92 ppm (Dublett Quartett Dublett, 2.00)

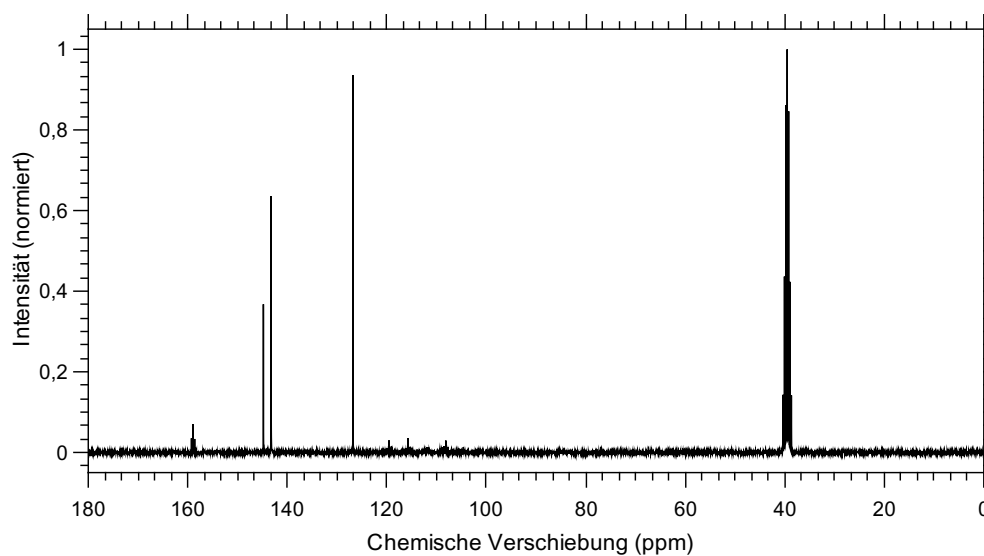


Abb. 240:  $^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.5.4 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 159.59-158.35 ppm (Triplett,  $C_6$ ), 145.80 ppm (Singulett,  $C_3$ ), 143.25 ppm (Singulett,  $C_{1/5}$ ), 126.80 ppm (Singulett,  $C_{2/4}$ ), 124.09 – 114.87 ppm (Triplett aus Triplett,  $C_{7/9}$ ), 112.52 – 103.72 ppm (Triplett aus Multipletts,  $C_8$ )

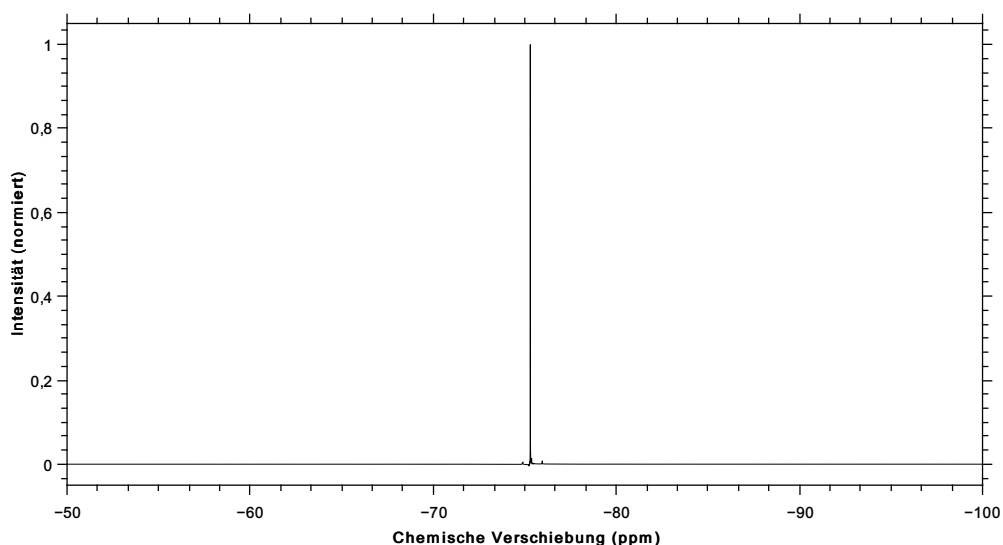


Abb. 241:  $^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.5.4 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . -80.40 ppm (Singulett, 3.00,  $F_{5/6/7}$ ), -117.31 ppm (Singulett, 2.34,  $F_{3/4}$ ), -126.62 ppm (Singulett, 2.12,  $F_{1/2}$ )

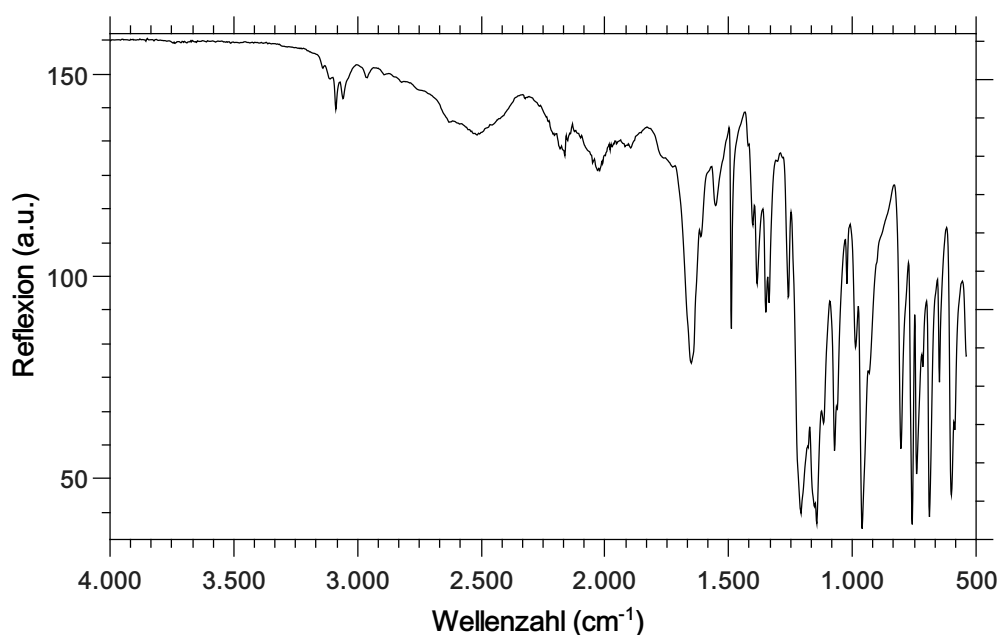


Abb. 242: IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung 3.5.4

**IR** (ATR, RT,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 540.00 (s), 586.28 (s), 599.78 (vs), 648.00 (s), 688.50 (vs), 715.50 (s), 740.57 (s), 757.92 (vs), 804.21 (s), 933.42 (s), 960.42 (vs), 987.42 (s), 1022.14 (m), 1060.71 (s), 1072.28 (s), 1116.64 (s), 1143.64 (vs), 1153.28 (vs), 1178.35 (s), 1209.21 (vs), 1259.35 (m), 1336.49 (m), 1349.99 (m), 1384.71 (m), 1402.06 (m), 1488.85 (m), 1552.49 (m), 1612.28 (m), 1650.85 (s), 2024.99 (w), 2169.63 (w), 2510.99 (w), 2628.63 (w), 2962.27 (vw), 3058.70 (w), 3087.63 (w), 3139.70 (vw).

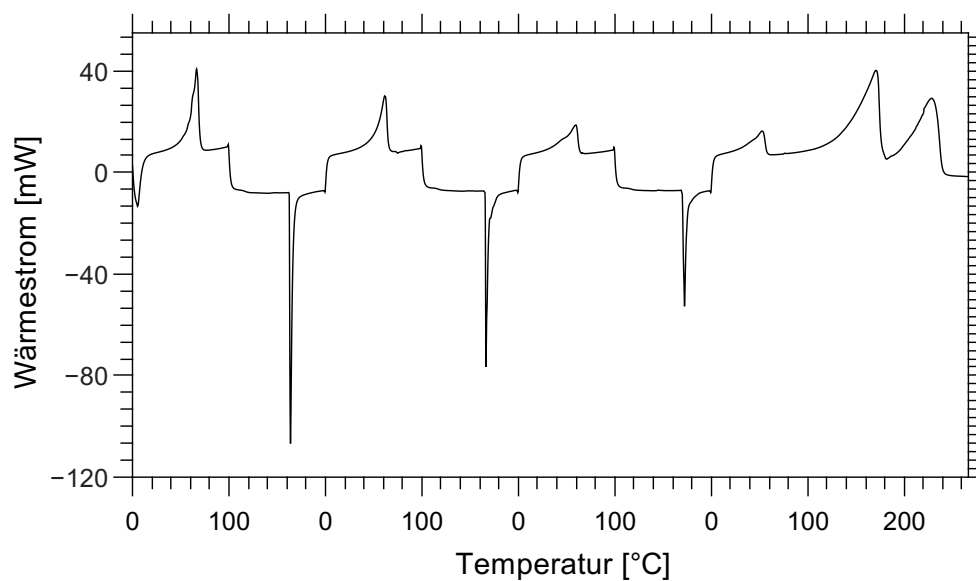


Abb. 243: DSC-Kurve der Verbindung 3.5.4.

Tab. 111: Elementaranalyse der Verbindung 3.5.4

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	36.88	37.45
N	4.78	4.98
H	2.06	2.28
F	45.37	

### A.3.36. Analytik der Verbindung 3.5.6

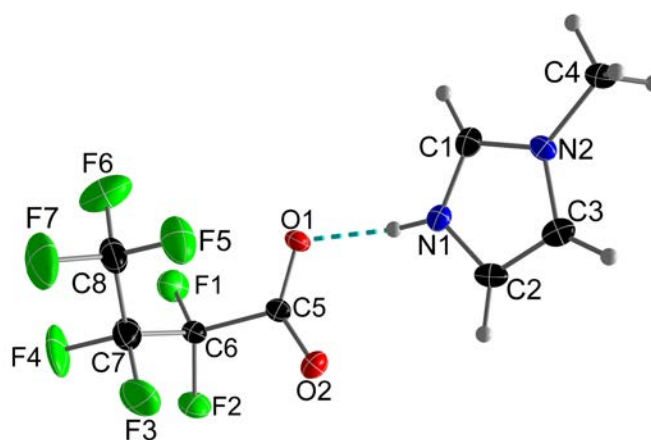


Abb. 244: Ortep-Plot der Struktur der Verbindung 3.5.6. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. 112: Kristallografische Daten der Verbindung 3.5.6

Molmasse [g · mol <sup>-1</sup> ]	296.16	$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.198
Kristallsystem	monoklin	Refelxe (gesamt)	3168
Raumgruppe	$P2_1/c$	Reflexe (unab.)	2679
Z	8	$2\theta$ max [°]	52.99
a [Å]	10.7006(9)	Bereich $hkl$ -Indizes	$\pm 13/0 - +13/0 - +24$
b [Å]	10.7697(7)	Parameter	346
c [Å]	19.6681(2)	GooF auf $F_0^2$	1.147
$\alpha$ [°]	90	R1/wR2 ( $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$ )	0.0706/0.1852
$\beta$ [°]	93.624(4)	R1/wR2 (gesamt)	0.0856/0.1950
$\gamma$ [°]	90	Wichtungsfaktoren A/B	0.0623/8.3858
V [Å <sup>3</sup> ]	2262.0(3)	$\rho_{calc.}$ [g · cm <sup>-3</sup> ]	1.739
Restelektronendichte (max/min) [e · Å <sup>-3</sup> ]			0.332/-0.317

Tab. 113: Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.5.6

	Abstand [Å]		Abstand [Å]
$C_5 - C_6$	1.565(8)	$C_{14} - F_9$	1.340(9)
$C_6 - C_7$	1.537(9)	$C_{15} - F_{10}$	1.370(1)
$C_7 - C_8$	1.520(1)	$C_{15} - F_{11}$	1.357(8)
$C_{13} - C_{14}$	1.555(9)	$C_{16} - F_{12}$	1.320(1)
$C_{14} - C_{15}$	1.540(1)	$C_{16} - F_{13}$	1.350(1)
$C_{15} - C_{16}$	1.490(1)	$C_{16} - F_{14}$	1.330(1)
$C_5 = O_1$	1.249(8)	$C_1 = N_1$	1.334(9)
$C_5 = O_2$	1.231(9)	$C_1 = N_2$	1.343(9)
$C_{13} = O_3$	1.269(8)	$C_2 = N_1$	1.350(1)
$C_{13} = O_4$	1.223(9)	$C_3 = N_2$	1.371(9)
$C_6 - F_1$	1.340(8)	$C_4 - N_2$	1.463(8)
$C_6 - F_2$	1.367(8)	$C_9 = N_3$	1.329(9)
$C_7 - F_3$	1.360(1)	$C_{10} = N_3$	1.370(1)
$C_7 - F_4$	1.350(8)	$C_9 = N_4$	1.332(8)
$C_8 - F_5$	1.323(8)	$C_{11} = N_4$	1.367(9)
$C_8 - F_6$	1.320(1)	$C_{12} - N_4$	1.466(8)
$C_8 - F_7$	1.332(8)	$C_2 = C_3$	1.358(9)
$C_{14} - F_8$	1.364(8)	$C_{10} = C_{11}$	1.355(9)

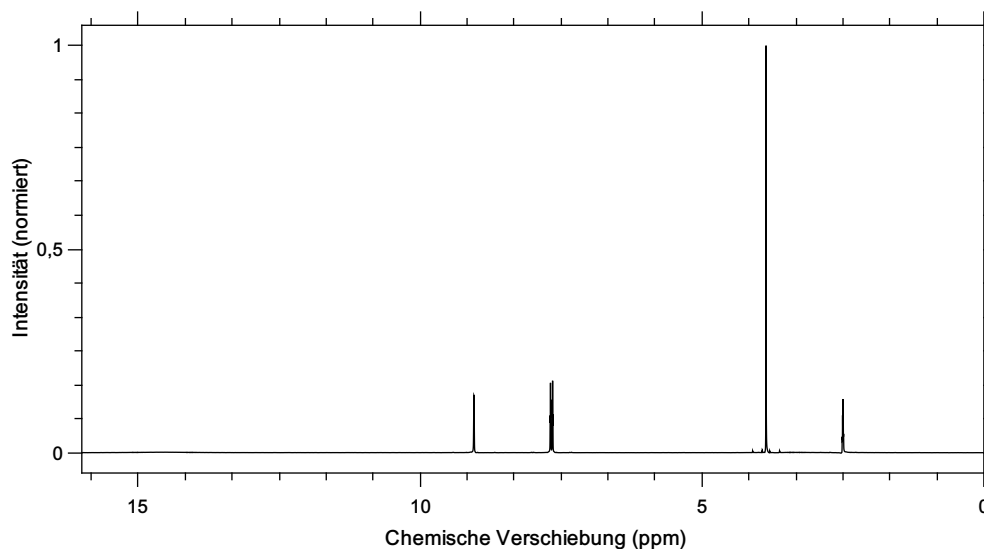


Abb. 245:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.5.6 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 14.55 ppm (Singulett, 0.7, sehr breit  $N_1$ ), 9.05 ppm (Singulett, 1.01,  $C_1$ ), 7.69 – 7.68 ppm (Dublett, 0.99,  $C_3$ ), 7.65 – 7.64 ppm (Dublett, 0.96,  $C_2$ ), 3.86 ppm (Singulett, 3.00,  $C_4$ )

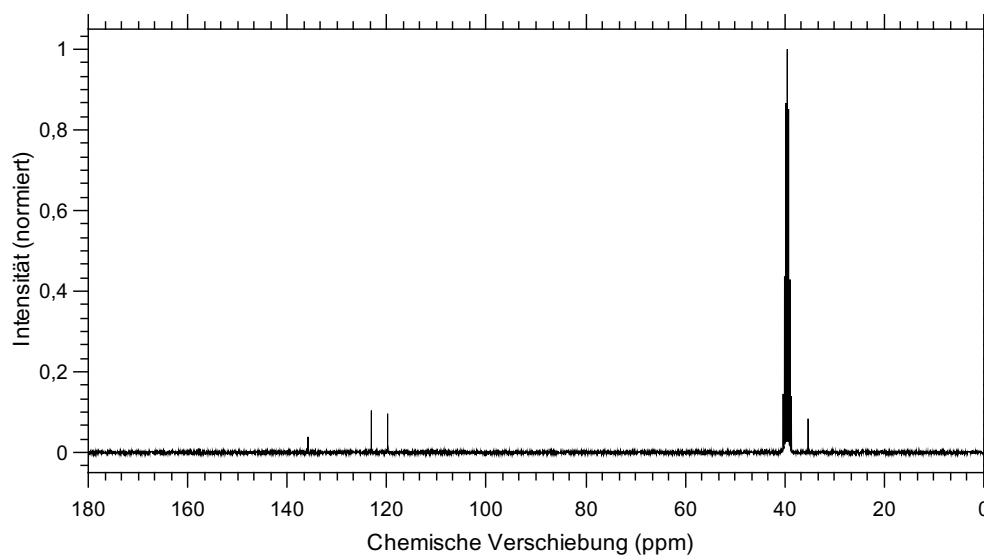


Abb. 246:  $^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.5.6 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . 158.15 – 157.37 ppm (Quartett,  $C_5$ ), 135.83 ppm (Singulett,  $C_1$ ), 123.10 ppm (Singulett,  $C_3$ ), 119.82 ppm (Singulett,  $C_2$ ), 35.32 ppm (Singulett,  $C_4$ ).

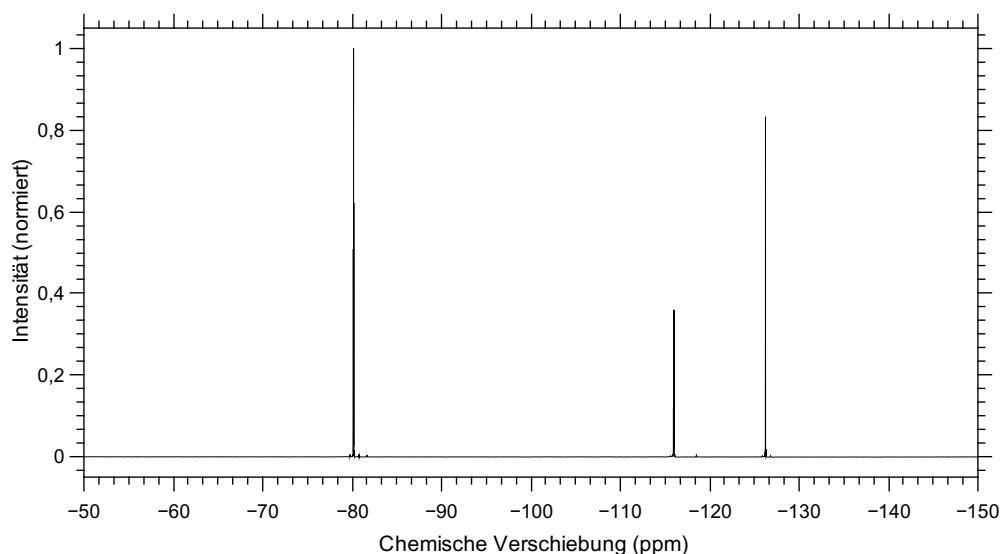


Abb. 247:  $^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.5.6 in  $\text{DMSO}-\text{D}_6$ . -80.13 – -80.19 ppm (Triplett, 3.0,  $F_{5/6/7}$ , -115.94 – -116.03 ppm (Quartett, 2.19,  $F_{3/4}$ , -126.24 ppm (Singulett, 1.96,  $F_{1/2}$ )

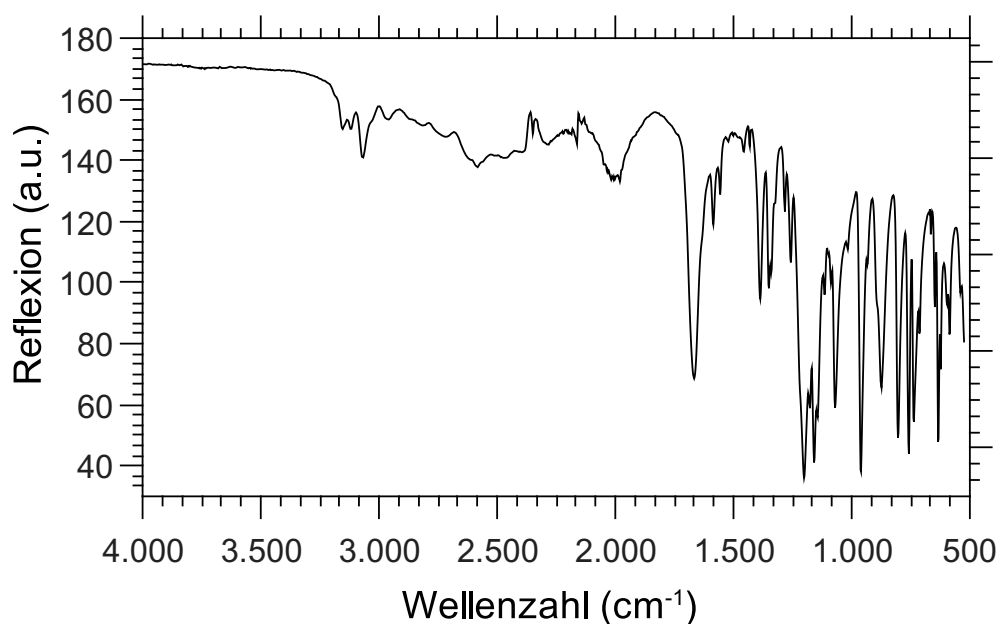


Abb. 248: IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung 3.5.6

**IR** (ATR, RT,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 586.28 (s), 595.93 (m), 622.93 (s), 634.5 (vs), 648 (m), 665.35 (m), 713.57 (s), 736.71 (s), 757.92 (vs), 804.21 (vs), 875.57 (s), 933.42 (m), 960.42 (vs), 1016.35 (m), 1070.35 (s), 1087.71 (m), 1114.71 (m), 1145.57 (s), 1159.07 (vs), 1176.42 (s), 1201.49 (vs), 1257.42 (m), 1282.49 (m), 1340.35 (m), 1349.99 (m), 1386.64 (m), 1430.99 (w), 1456.06 (w), 1556.35 (m), 1585.28 (m), 1666.28 (s), 1980.63 (w), 2582.34 (w), 2960.34 (w), 3068.34 (w), 3118.48 (w), 3155.13 (w).

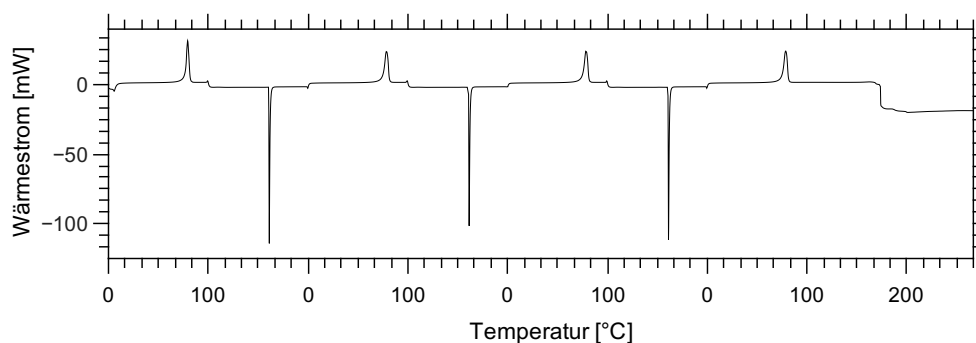


Abb. 249: DSC-Kurve der Verbindung 3.5.6.

Tab. 114: Elementaranalyse der Verbindung 3.5.6

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	32.45	32.88
N	9.46	9.65
H	2.38	2.52
F	44.91	

### A.3.37. Analytik der Verbindung 3.5.7

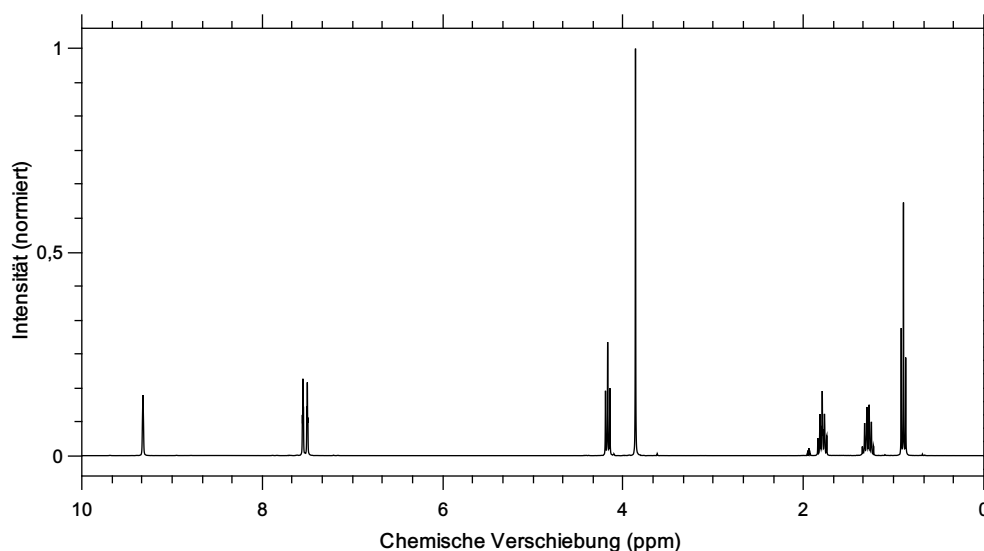


Abb. 250:  $^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.5.7 in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . 9.32 ppm (Singulett, 0.98,  $C_1$ ), 7.55 – 7.54 ppm (Triplet, 0.97,  $C_3$ ), 7.51 – 7.49 ppm (Triplet, 0.98,  $C_2$ ), 4.19 – 4.15 ppm (Triplet, 1.99,  $C_5$ ), 3.86 ppm (Singulett, 2.96,  $C_4$ ), 1.84 – 1.74 ppm (Quintett, 1.96,  $C_6$ ), 1.35 – 1.22 ppm (Sextett, 2.05,  $C_7$ ), 0.92 – 0.87 ppm (Triplet, 3.00,  $C_8$ )



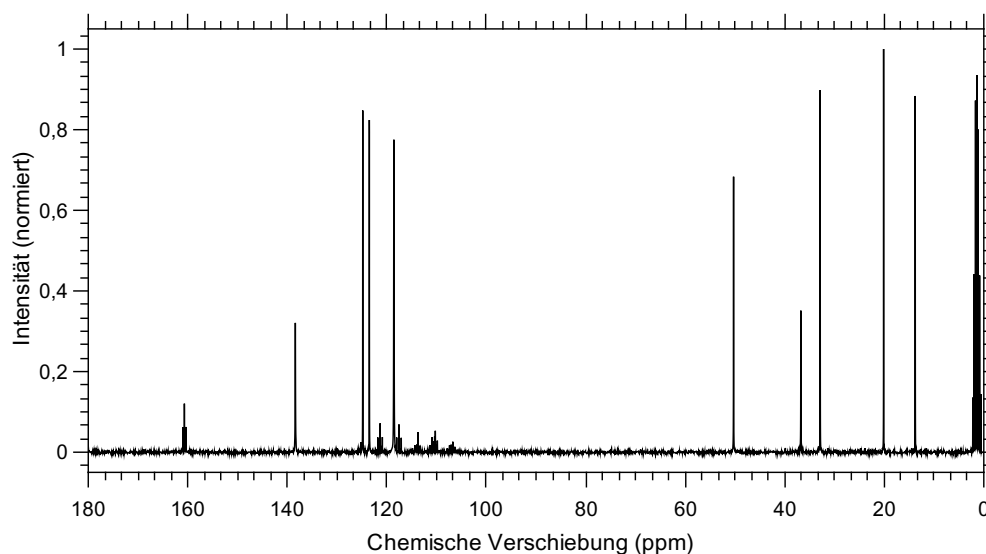


Abb. 251:  $^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.5.7 in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . 160.98 – 160.37 ppm (Triplett,  $C_9$ ), 138.38 ppm (Singulett,  $C_1$ ), 124.83 ppm (Singulett,  $C_3$ ), 123.51 ppm (Singulett,  $C_2$ ), 121.81 – 120.89 ppm (Triplett,  $C_{12}$ ), 118.01 – 117.09 ppm (Triplett,  $C_{10}$ ), 114.85 – 106.32 ppm (Multiplett,  $C_{11}$ ), 50.29 ppm (Singulett,  $C_5$ ), 36.77 ppm (Singulett,  $C_4$ ), 32.88 ppm (Singulett,  $C_6$ ), 20.14 ppm (Singulett,  $C_7$ ), 13.78 ppm (Singulett,  $C_8$ )

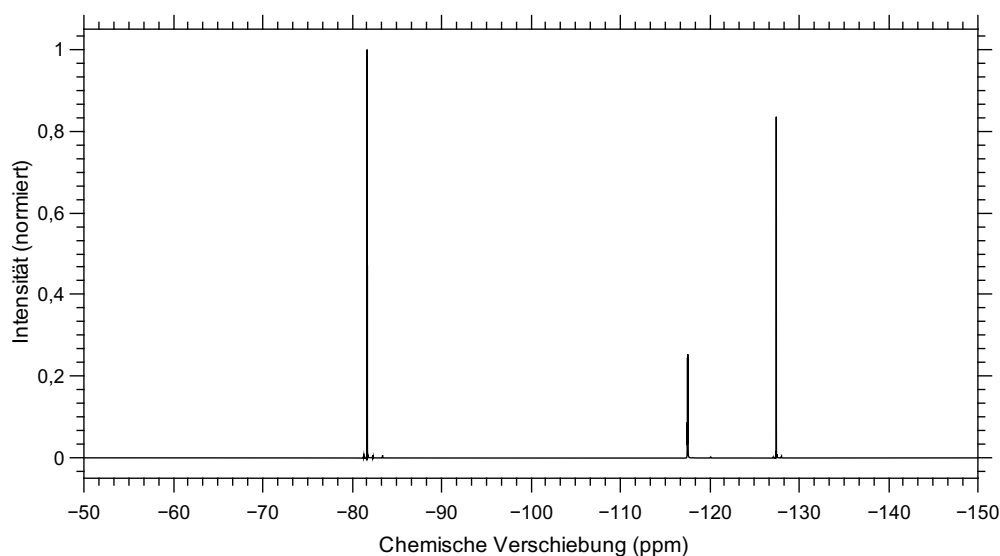


Abb. 252:  $^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.5.7 in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . -81.65 – -81.71 ppm (Triplett, 3.00,  $F_{5/6/7}$ ), -117.49 – -117.58 ppm (Quartett, 2.07,  $F_{3/4}$ ), -127.45 ppm (Singulett, 2.11,  $F_{1/2}$ )

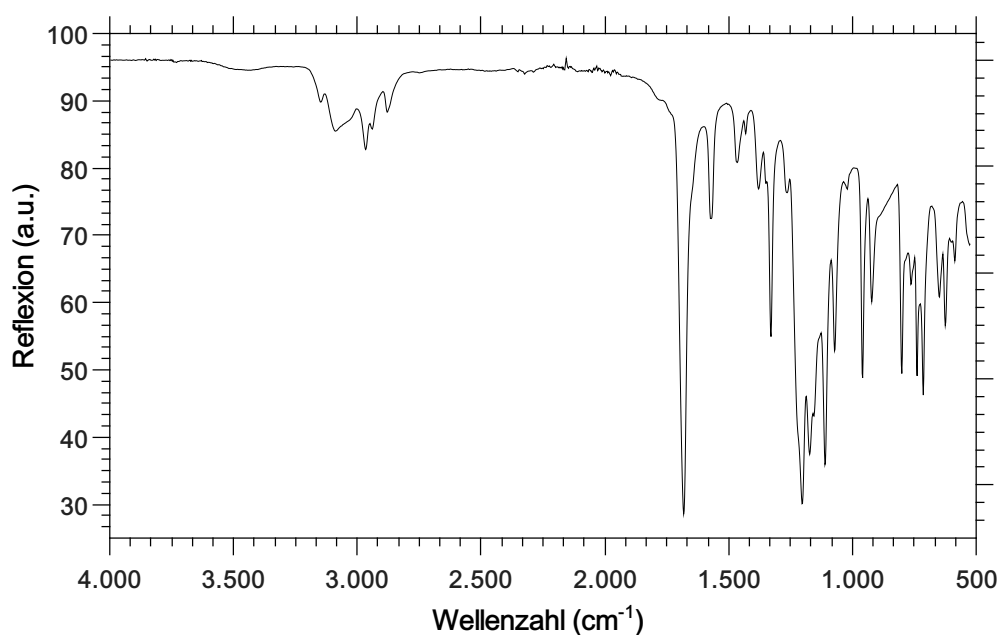


Abb. 253: IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung 3.5.7

**IR** (ATR, RT,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 586.28 (m), 599.78 (m), 624.85 (m), 648.00 (m), 713.57 (s), 738.64 (s), 763.71 (m), 800.35 (s), 921.85 (m), 958.50 (s), 989.35 (w), 1022.14 (w), 1072.28 (s), 1110.85 (s), 1155.21 (s), 1172.57 (s), 1203.42 (vs), 1263.21 (w), 1328.78 (s), 1349.99 (w), 1378.92 (w), 1430.99 (w), 1467.64 (w), 1504.28 (w), 1571.78 (m), 1681.71 (vs), 1770.42 (vw), 2879.34 (w), 2941.06 (w), 2966.13 (w), 3089.56 (w), 3147.41 (vw).

Tab. 115: Elementaranalyse der Verbindung 3.5.7

Element	Theo. Menge in %	gemessene Menge in %
C	40.92	41.46
N	7.95	8.33
H	4.29	4.77
F	37.75	

## Abbildungsverzeichnis

1.	Vergleich des $M_6X_8^iX_6^a$ mit dem $M_6X_{12}^iX_6^a$ . . . . .	2
2.	Orbitalschema eines Nb-Clusters . . . . .	3
3.	Ortep-Darstellung eines Clusters der Verbindung 3.1.1 . . . . .	10
4.	Ortep-Darstellung einer vollständigen Zelle der Verbindung 3.1.1 entlang der $a$ -Achse . . . . .	11
6.	IR-Vergleich der Verbindung 3.1.1 mit DCC . . . . .	12
5.	Ortep-Darstellung einer vollständigten Zelle der Verbindung DCU entlang der Raumdiagonalen . . . . .	12
7.	Ortep-Darstellung eines Clusters der Verbindung 3.1.2 . . . . .	14
8.	Ligandenfehlordnung am Cluster der Verbindung 3.1.2 . . . . .	15
9.	Ortep-Darstellung einer vollständigen Zelle der Verbindung Abschnitt 3.1.2	15
10.	Ortep-Darstellung einer vollständigen Zelle der Verbindung Abschnitt 3.1.2 entlang der Raumdiagonalen . . . . .	16
11.	Ortep-Darstellung eines Clusters der Abschnitt 3.1.3 . . . . .	17
12.	Ortep-Darstellung einer vollständigen Zelle der Verbindung Abschnitt 3.1.3	18
13.	Ortep-Darstellung eines Clusters der Abschnitt 3.1.4 . . . . .	19
14.	ORTEP-Darstellung einer vervollständigten Zelle der Verbindung 3.1.4	20
15.	Ortep-Darstellung eines Clusters der Abschnitt 3.1.5 . . . . .	21
16.	Ortep-Darstellung einer vervollständigten Zelle der Abschnitt 3.1.5 . . .	22
17.	Ortep-Darstellung eines Clusters der Abschnitt 3.2.1 . . . . .	26
18.	Vergleich der Ligandensphäre des $Nb_6I_{11}$ mit Abschnitt 3.2.1 . . . . .	27
19.	Ortep-Darstellung der Abschnitt 3.2.1 mit separierter Ligandensphäre .	28
20.	Ortep-Darstellung der Abschnitt 3.2.1 mit separierter Ligandensphäre .	28
21.	Ortep-Darstellung einer vervollständigten Zelle der Verbindung 3.2.1 . .	29
22.	Reaktionsverfolgung $^1H$ -NMR der Verbindung Chelat . . . . .	30
23.	Pulverdiffraktogramm der Verbindung Abschnitt 3.2.1 . . . . .	31
24.	Darstellung der Verbindung 3.3.1 . . . . .	34
25.	DSC-Kurve der Verbindung 3.3.1 . . . . .	35
26.	Darstellungsschema TMG-haltigen Clusterverbindungen . . . . .	37
27.	Ortep-Darstellung einer Clustereinheit der Abschnitt 3.3.2 . . . . .	38
28.	Darstellung der Elementarzelle der Abschnitt 3.3.2 . . . . .	39
29.	Rietveldverfeinerung der Verbindung 3.3.2 . . . . .	40
30.	$^1H$ -NMR der Verbindung 3.3.2 . . . . .	41
31.	IR-Spektrum der Verbindung 3.3.2 . . . . .	41
32.	Ortep-Darstellung der Verbindung 3.3.3 . . . . .	43
33.	Zellansicht der Abschnitt 3.3.3 . . . . .	44
34.	IR-Vergleich der Verbindung 3.3.3 . . . . .	45
35.	$^1H$ -NMR der Verbindung 3.3.3 . . . . .	45

36.	Ortep-Darstellung einer asymmetrischen Einheit der Abschnitt 3.3.4 . . .	46
37.	Ortep-Darstellung einer Clustereinheit der Verbindung 3.3.5 . . . . .	47
38.	Zellansicht der Verbindung 3.3.5 . . . . .	48
39.	Ortep-Plot der Verbindung 3.3.6 . . . . .	49
40.	DSC-Kurve der Verbindung 3.3.6 . . . . .	50
41.	Ortep-Darstellung einer Clustereinheit von Abschnitt 3.3.7 . . . . .	51
43.	Ortep-Darstellung einer vollständigen Elementarzelle der Abschnitt 3.3.7	52
42.	IR-Spektrum der Verbindung 3.3.7 . . . . .	52
44.	DSC-Kurve der Verbindung 3.3.8 . . . . .	53
45.	Ortep-Darstellung der Verbindung 3.3.8 . . . . .	54
46.	Ortep-Darstellung der Verbindung 3.3.9 . . . . .	55
47.	Ortep-Darstellung einer Clustereinheit der Abschnitt 3.3.10 . . . . .	56
48.	Ball-and-Stick-Darstellung einer Elementarzelle der Clustereinheit der Abschnitt 3.3.10 . . . . .	57
49.	Darstellung einer Formeleinheit sowie einer Elementarzelle der Cluster- einheit der Abschnitt 3.3.12 . . . . .	59
50.	DSC-Kurve der Verbindung 3.4.1 . . . . .	61
51.	Ortep-Darstellung der Verbindung 3.4.1 . . . . .	62
52.	DSC-Kurve der Verbindung 3.4.2 . . . . .	63
53.	Ortep-Darstellung der Verbindung 3.4.2 . . . . .	64
54.	Ball-and-Stick-Darstellung einer Clustereinheit von Abschnitt 3.4.3 . .	65
55.	Ball and Stick-Darstellung einer Elementarzelle der Abschnitt 3.4.3 . .	66
56.	Ortep-Darstellung der Verbindung 3.4.4 . . . . .	67
57.	Ball-and-Stick-Darstellung einer Clustereinheit von Abschnitt 3.4.5 . .	69
58.	Ball-and-Stick-Darstellung der Fehlordnung der Verbindung 3.4.5. . . .	70
59.	Darstellung einer vollständigen Elementarzelle der Abschnitt 3.4.5 . . .	70
60.	DSC-Kurve der Verbindung 3.4.6 . . . . .	71
61.	Ortep-Darstellung der Verbindung 3.4.6 . . . . .	71
62.	Ortep-Darstellung einer Clustereinheit der Abschnitt 3.4.7 . . . . .	73
63.	Ortep-Darstellung einer Elementarzelle der Abschnitt 3.4.7 . . . . .	74
64.	Pulverdiffraktogramm der Verbindungen 3.3.12 und 3.4.9 . . . . .	75
65.	DSC-Kurve der Verbindung 3.5.1 . . . . .	76
66.	Ortep-Darstellung der Verbindung 3.5.1 . . . . .	77
67.	Ortep-Darstellung der Verbindung 3.5.2 . . . . .	78
68.	<sup>1</sup> H-NMR der Verbindung 3.5.2 . . . . .	79
69.	Ortep-Darstellung der Verbindung 3.5.4 . . . . .	80
70.	Ball and Stick-Darstellung einer Clustereinheit von Abschnitt 3.5.5 . .	81
71.	Ball and Stick-Darstellung einer Clustereinheit der Abschnitt 3.5.5 . . .	82
72.	<sup>1</sup> H-NMR der Verbindung 3.5.5 . . . . .	83
73.	Ortep-Darstellung der Verbindung 3.5.6 . . . . .	83

74.	$^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.5.7 . . . . .	85
75.	Vergleich der Dimere der Verbindungen 3.4.1 und 3.5.1 . . . . .	87
76.	Darstellung der Dimerbildung durch Wasserstoffbrückenbindungen in Abschnitt 3.5.4 . . . . .	88
77.	Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen der Abschnitt 3.5.2 . . . . .	88
78.	Darstellung der Intramolekularen Wechaselwirkungen in Abschnitt 3.5.1.	89
79.	Schematische Darstellung eines Schlenkansatzes . . . . .	VI
80.	Ortep-Darstellung einer asymmetrischen Einheit der Abschnitt 3.1.1 . . . . .	XXII
81.	$^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.1.1 . . . . .	XXIII
82.	$^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.1.1 . . . . .	XXIV
83.	IR-Spektrum der Verbindung 3.1.1 . . . . .	XXIV
84.	Rietveld-Plot der Verbindung 3.1.1 . . . . .	XXV
85.	Ortep-Darstellung einer asymmetrischen Einheit der Abschnitt 3.1.2 . . . . .	XXV
86.	Rietveld-Plot der Verbindung 3.1.2 . . . . .	XXVI
87.	$^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.1.2 . . . . .	XXVII
88.	$^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.1.2 . . . . .	XXVII
89.	IR-Spektrum der Verbindung 3.1.2 . . . . .	XXVIII
90.	Ortep-Darstellung einer asymmetrischen Einheit der Abschnitt 3.1.3 . . . . .	XXIX
91.	IR-Spektrum der Verbindung 3.1.3 . . . . .	XXX
92.	Ortep-Darstellung einer asymmetrischen Einheit der Abschnitt 3.1.4 . . . . .	XXXI
93.	IR-Spektrum der Verbindung 3.1.4 . . . . .	XXXII
94.	Ortep-Darstellung einer asymmetrischen Einheit von Abschnitt 3.1.5 . . . . .	XXXIII
95.	Ortep-Darstellung einer Asymmetrischeneinheit von Chelat . . . . .	XXXV
96.	Rietveld-Plot der Verbindung 3.2.1 . . . . .	XXXVI
97.	$^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.2.1 . . . . .	XXXVII
98.	$^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.2.1 . . . . .	XXXVII
99.	$^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.2.1 . . . . .	XXXVIII
100.	$^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.2.1 . . . . .	XXXVIII
101.	$^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.2.1 . . . . .	XXXIX
102.	$^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.2.1 . . . . .	XXXIX
103.	$^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.2.1 . . . . .	XL
104.	IR-Spektrum der Verbindung 3.2.1 . . . . .	XL
105.	Ortep-Darstellung des Clusters Abschnitt 3.3.2 . . . . .	XLI
106.	$^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.3.2 . . . . .	XLIII
107.	$^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.3.2 . . . . .	XLIII
108.	$^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.3.2 . . . . .	XLIV
109.	IR-Spektrum der Verbindung 3.3.2 . . . . .	XLIV
110.	Ortep-Darstellung eines Clusters von Abschnitt 3.3.3 . . . . .	XLV
111.	$^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.3.3 . . . . .	XLVIII
112.	$^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.3.3 . . . . .	XLVIII

113.	$^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.3.3 . . . . .	XLIX
114.	IR-Spektrum der Verbindung 3.3.3 . . . . .	XLIX
115.	Ortep-Darstellung einer Asymmetrischeneinheit der Abschnitt 3.3.5 . .	L
116.	Ortep-Darstellung einer Clustereinheit von Abschnitt 3.3.7 . . . . .	LII
117.	$^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.3.7 . . . . .	LIV
118.	$^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.3.7 . . . . .	LIV
119.	IR-Spektrum der Verbindung 3.3.7 . . . . .	LV
120.	Ortep-Darstellung einer Clustereinheit der Verbindung 3.3.10 . . . . .	LVI
121.	$^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.3.10 . . . . .	LVII
122.	$^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.3.10 . . . . .	LVIII
123.	$^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.3.10 . . . . .	LVIII
124.	IR-Spektrum der Verbindung 3.3.10 . . . . .	LIX
125.	Ortep-Darstellung einer Clustereinheit der Verbindung 3.3.12 . . . . .	LX
126.	$^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.3.12 . . . . .	LXI
127.	$^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.3.12 . . . . .	LXII
128.	$^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.3.12 . . . . .	LXII
129.	IR-Spektrum der Verbindung 3.3.12 . . . . .	LXIII
130.	Pulverdiffraktogramm der Verbindung 3.3.12 . . . . .	LXIII
131.	Ortep-Darstellung einer Clustereinheit der Abschnitt 3.4.3 . . . . .	LXIV
132.	$^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.4.3 . . . . .	LXVI
133.	$^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.4.3 . . . . .	LXVII
134.	$^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.4.3 . . . . .	LXVII
135.	Ortep-Darstellung einer Clustereinheit von Abschnitt 3.4.5 . . . . .	LXVIII
136.	$^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.4.5 . . . . .	LXIX
137.	$^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.4.5 . . . . .	LXX
138.	$^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.4.5 . . . . .	LXX
139.	Ortep-Darstellung einer Clustereinheit von Abschnitt 3.4.7 . . . . .	LXXI
140.	$^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.4.7 . . . . .	LXXIII
141.	$^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.4.7 . . . . .	LXXIII
142.	$^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.4.7 . . . . .	LXXIV
143.	$^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.4.9 . . . . .	LXXIV
144.	$^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.4.9 . . . . .	LXXV
145.	$^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.4.9 . . . . .	LXXV
146.	IR-Spektrum der Verbindung 3.4.9 . . . . .	LXXVI
147.	Pulverdiffraktogramm der Verbindung 3.4.9 . . . . .	LXXVI
148.	Ball and Stick-Darstellung einer Clustereinheit von Abschnitt 3.5.3 . .	LXXVII
149.	$^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.5.2 . . . . .	LXXIX
150.	$^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.5.2 . . . . .	LXXIX
151.	$^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.5.2 . . . . .	LXXX
152.	Ortep-Darstellung einer Clustereinheit von Abschnitt 3.5.5 . . . . .	LXXXI

153.	$^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.5.5 . . . . .	LXXXIII
154.	$^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.5.5 . . . . .	LXXXIII
155.	$^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.5.5 . . . . .	LXXXIV
156.	Ball-and-Stick-Darstellung der Verbindung 3.3.1 . . . . .	LXXXV
157.	$^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.3.1 . . . . .	LXXXVI
158.	$^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.3.1 . . . . .	LXXXVII
159.	$^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.3.1 . . . . .	LXXXVII
160.	IR-Spektrum der Verbindung 3.3.1 . . . . .	LXXXVIII
161.	DSC-Kurve der Verbindung 3.3.1 . . . . .	LXXXVIII
162.	Ortep-Darstellung einer asymmetrischen Einheit von Abschnitt 3.3.4 . .	LXXXIX
163.	$^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.3.4 . . . . .	XC
164.	$^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.3.4 . . . . .	XCI
165.	$^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.3.4 . . . . .	XCI
166.	IR-Spektrum der Verbindung 3.3.4 . . . . .	XCII
167.	Ortep-Darstellung der Struktur der Abschnitt 3.3.6 . . . . .	XCIII
168.	$^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.3.6 . . . . .	XCIV
169.	$^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.3.6 . . . . .	XCV
170.	$^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.3.6 . . . . .	XCV
171.	IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung 3.3.6 . . . . .	XCVI
172.	DSC-Kurve der Verbindung 3.3.6 . . . . .	XCVI
173.	Ortep-Darstellung der Struktur der Verbindung $\text{HNBu}_3\text{TFA}$ . . . . .	XCVII
174.	$^1\text{H}$ -NMR der Verbindung $\text{HNBu}_3\text{TFA}$ . . . . .	XCVIII
175.	$^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung $\text{HNBu}_3\text{TFA}$ . . . . .	XCIX
176.	$^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung $\text{HNBu}_3\text{TFA}$ . . . . .	XCIX
177.	IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung $\text{HNBu}_3\text{TFA}$ . . . . .	C
178.	Ortep-Darstellung einer Clustereinheit der Abschnitt 3.3.8 . . . . .	CI
179.	$^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.3.8 . . . . .	CII
180.	$^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.3.8 . . . . .	CIII
181.	$^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.3.8 . . . . .	CIII
182.	IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung 3.3.8 . . . . .	CIV
183.	DSC-Kurve der Verbindung 3.3.8 . . . . .	CIV
184.	Ortep-Darstellung einer Clustereinheit der Abschnitt 3.3.9 . . . . .	CV
185.	$^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.3.9 . . . . .	CVI
186.	$^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.3.9 . . . . .	CVII
187.	$^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.3.9 . . . . .	CVII
188.	IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung 3.3.9 . . . . .	CVIII
189.	DSC-Kurve der Verbindung 3.3.9 . . . . .	CVIII
190.	$^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.3.11 . . . . .	CIX
191.	$^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.3.11 . . . . .	CX
192.	$^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.3.11 . . . . .	CX

193. IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung 3.3.11 . . . . .	CXI
194. Ortep-Darstellung einer Clustereinheit der Abschnitt 3.4.1 . . . . .	CXII
195. <sup>1</sup> H-NMR der Verbindung 3.4.1 . . . . .	CXIII
196. <sup>13</sup> C-NMR der Verbindung 3.4.1 . . . . .	CXIV
197. <sup>19</sup> F-NMR der Verbindung 3.4.1 . . . . .	CXIV
198. IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung 3.4.1 . . . . .	CXV
199. DSC-Kurve der Verbindung 3.4.1 . . . . .	CXV
200. Ortep-Darstellung einer Clustereinheit der Abschnitt 3.4.2 . . . . .	CXVI
201. <sup>1</sup> H-NMR der Verbindung 3.4.2 . . . . .	CXVIII
202. <sup>13</sup> C-NMR der Verbindung 3.4.2 . . . . .	CXVIII
203. <sup>19</sup> F-NMR der Verbindung 3.4.2 . . . . .	CXIX
204. IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung 3.4.2 . . . . .	CXIX
205. DSC-Kurve der Verbindung 3.4.2 . . . . .	CXX
206. Ortep-Darstellung der Struktur der Verbindung HNBu <sub>3</sub> PFP . . . . .	CXXI
207. IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung HNBu <sub>3</sub> PFP . . . . .	CXXII
208. Ortep-Darstellung einer Clustereinheit der Abschnitt 3.4.4 . . . . .	CXXIII
209. <sup>1</sup> H-NMR der Verbindung 3.4.4 . . . . .	CXXVI
210. <sup>13</sup> C-NMR der Verbindung 3.4.4 . . . . .	CXXVI
211. <sup>19</sup> F-NMR der Verbindung 3.4.4 . . . . .	CXXVII
212. IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung 3.4.4 . . . . .	CXXVII
213. DSC-Kurve der Verbindung 3.4.4 . . . . .	CXXVIII
214. Ortep-Darstellung einer Clustereinheit der Abschnitt 3.4.6 . . . . .	CXXIX
215. <sup>1</sup> H-NMR der Verbindung 3.4.6 . . . . .	CXXX
216. <sup>13</sup> C-NMR der Verbindung 3.4.6 . . . . .	CXXXI
217. <sup>19</sup> F-NMR der Verbindung 3.4.6 . . . . .	CXXXI
218. IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung 3.4.6 . . . . .	CXXXII
219. DSC-Kurve der Verbindung 3.4.6 . . . . .	CXXXII
220. <sup>1</sup> H-NMR der Verbindung 3.4.8 . . . . .	CXXXIII
221. <sup>13</sup> C-NMR der Verbindung 3.4.8 . . . . .	CXXXIV
222. <sup>19</sup> F-NMR der Verbindung 3.4.8 . . . . .	CXXXIV
223. IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung 3.4.8 . . . . .	CXXXV
224. Ortep-Darstellung der Struktur der Verbindung 3.5.1 . . . . .	CXXXVI
225. <sup>1</sup> H-NMR der Verbindung 3.5.1 . . . . .	CXXXVII
226. <sup>13</sup> C-NMR der Verbindung 3.5.1 . . . . .	CXXXVIII
227. <sup>19</sup> F-NMR der Verbindung 3.5.1 . . . . .	CXXXVIII
228. IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung 3.5.1 . . . . .	CXXXIX
229. DSC-Kurve der Verbindung 3.5.1 . . . . .	CXXXIX
230. Ortep-Darstellung der Struktur der Verbindung 3.5.2 . . . . .	CXL
231. <sup>1</sup> H-NMR der Verbindung 3.5.2 . . . . .	CXLI
232. <sup>13</sup> C-NMR der Verbindung 3.5.2 . . . . .	CXLII



233.	$^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.5.2 . . . . .	CXLII
234.	IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung 3.5.2 . . . . .	CXLIII
235.	DSC-Kurve der Verbindung 3.5.2 . . . . .	CXLIII
236.	Ortep-Darstellung der Struktur der Verbindung $\text{HNBu}_3\text{HFB}$ . . . . .	CXLIV
237.	IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung $\text{HNBu}_3\text{HFB}$ . . . . .	CXLV
238.	Ortep-Darstellung der Struktur der Verbindung Abschnitt 3.5.4 . . . . .	CXLVI
239.	$^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.5.4 . . . . .	CXLVIII
240.	$^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.5.4 . . . . .	CXLVIII
241.	$^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.5.4 . . . . .	CXLIX
242.	IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung 3.5.4 . . . . .	CXLIX
243.	DSC-Kurve der Verbindung 3.5.4 . . . . .	CL
244.	Ortep-Darstellung der Struktur der Verbindung 3.5.6 . . . . .	CL
245.	$^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.5.6 . . . . .	CLII
246.	$^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.5.6 . . . . .	CLII
247.	$^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.5.6 . . . . .	CLIII
248.	IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung 3.5.6 . . . . .	CLIII
249.	DSC-Kurve der Verbindung 3.5.6 . . . . .	CLIV
250.	$^1\text{H}$ -NMR der Verbindung 3.5.7 . . . . .	CLIV
251.	$^{13}\text{C}$ -NMR der Verbindung 3.5.7 . . . . .	CLV
252.	$^{19}\text{F}$ -NMR der Verbindung 3.5.7 . . . . .	CLV
253.	IR-Spektrum-Spektrum der Verbindung 3.5.7 . . . . .	CLVI

## Verzeichnis der Schemata

1.	Schema zur <i>in situ</i> Harnstoffsynthese der Verbindung 3.1.1 . . . . .	9
2.	Schema zur Hydrolyse der Pivalinsäure . . . . .	13
3.	Schema zur Hydrolyse von Anhydraten . . . . .	23

## Tabellenverzeichnis

1.	Vergleich der Volumina pro Cluster . . . . .	22
2.	Elementaranalyse der Verbindung 3.4.3 . . . . .	67
3.	Elementaranalyse der Verbindung 3.4.6 . . . . .	72
4.	Elementaranalyse der Verbindung Abschnitt 3.5.7 . . . . .	84
5.	Thermische Daten in $^{\circ}\text{C}$ und kleinster N-H-O-Wasserstoffbrückenbin- dungsabstand der ILs mit perfluorierten Carboxylat-Anionen . . . . .	86
6.	Vergleich der Acidität der N-Protonen in den IL's . . . . .	89
7.	Vergleich der Schmelztemperaturen der $\text{Nb}_6$ -Clusterverbindungen . . . . .	90
8.	Verwendete Lösungsmittel . . . . .	VI

9.	Verwendete Chemikalien . . . . .	VII
10.	Kristallografische Daten der Verbindung 3.1.1 . . . . .	XXII
11.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.1.1 . . . . .	XXIII
12.	Elementaranalyse der Verbindung 3.1.1 . . . . .	XXV
13.	Kristallografische Daten der Verbindung 3.1.2 . . . . .	XXVI
14.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.1.2 . . . . .	XXVI
15.	Elementaranalyse der Verbindung 3.1.2 . . . . .	XXVIII
16.	Kristallografische Daten der Verbindung 3.1.3 . . . . .	XXIX
17.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der asymmetrischen Einheit der Verbindung 3.1.3 . . . . .	XXX
18.	Elementaranalyse der Verbindung 3.1.3 . . . . .	XXXI
19.	Kristallografische Daten der Verbindung 3.1.4 . . . . .	XXXI
20.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.1.4 . . . . .	XXXII
21.	Elementaranalyse der Verbindung 3.1.4 . . . . .	XXXIII
22.	Kristallografische Daten der Verbindung 3.1.5 . . . . .	XXXIII
23.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.1.5 . . . . .	XXXIV
24.	Elementaranalyse der Verbindung 3.1.5 . . . . .	XXXIV
25.	Kristallografische Daten der Verbindung 3.2.1 . . . . .	XXXV
26.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.2.1. . . . .	XXXVI
27.	Elementaranalyse der Verbindung 3.2.1 . . . . .	XLI
28.	Kristallografische Daten der Verbindung 3.3.2 . . . . .	XLI
29.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.3.2. . . . .	XLII
30.	Elementaranalyse der Verbindung 3.3.2 . . . . .	XLV
31.	Kristallografische Daten der Verbindung 3.3.3 . . . . .	XLV
32.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.3.3. . . . .	XLVI
33.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.3.3 . . . . .	XLVII
34.	Elementaranalyse der Verbindung 3.3.3 . . . . .	L
35.	Kristallografische Daten der Verbindung 3.3.5 . . . . .	L
36.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.3.5. . . . .	LI
37.	Elementaranalyse der Verbindung 3.3.5 . . . . .	LI
38.	Kristallografische Daten der Verbindung 3.3.7 . . . . .	LII
39.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.3.7. . . . .	LIII
40.	Elementaranalyse der Verbindung 3.3.7 . . . . .	LV
42.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.3.10. . . . .	LVI
41.	Kristallografische Daten der Verbindung 3.3.10 . . . . .	LVII
43.	Elementaranalyse der Verbindung 3.3.10 . . . . .	LIX
44.	Kristallografische Daten der Verbindung 3.3.12 . . . . .	LX
45.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.3.12. . . . .	LXI
46.	Elementaranalyse der Verbindung 3.3.12 . . . . .	LXIV
47.	Kristallografische Daten der Verbindung 3.4.3 . . . . .	LXV

48.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.4.3. . . . .	LXV
49.	Elementaranalyse der Verbindung 3.4.3 . . . . .	LXVII
50.	Kristallografische Daten der Verbindung 3.4.5 . . . . .	LXVIII
51.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.4.5. . . . .	LXIX
52.	Elementaranalyse der Verbindung 3.4.5 . . . . .	LXX
53.	Kristallografische Daten der Verbindung 3.4.7 . . . . .	LXXI
54.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.4.7. . . . .	LXXII
55.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.4.7. . . . .	LXXII
56.	Elementaranalyse der Verbindung 3.4.7 . . . . .	LXXIV
57.	Elementaranalyse der Verbindung 3.4.9 . . . . .	LXXVII
58.	Kristallografische Daten der Verbindung 3.5.3 . . . . .	LXXVII
59.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.5.3 . . . . .	LXXVIII
60.	Elementaranalyse der Verbindung 3.5.3 . . . . .	LXXX
61.	Kristallografische Daten der Verbindung 3.5.5 . . . . .	LXXX
62.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.5.5. . . . .	LXXXI
63.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.5.5 . . . . .	LXXXII
64.	Elementaranalyse der Verbindung 3.5.5 . . . . .	LXXXIV
65.	Kristallografische Daten der Verbindung 3.3.1 . . . . .	LXXXV
66.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.3.1 . . . . .	LXXXVI
67.	Elementaranalyse der Verbindung 3.3.1 . . . . .	LXXXIX
68.	Kristallografische Daten der Verbindung 3.3.4 . . . . .	LXXXIX
69.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.3.4 . . . . .	XC
70.	Elementaranalyse der Verbindung 3.3.4 . . . . .	XCII
71.	Kristallografische Daten der Verbindung 3.3.6 . . . . .	XCIII
72.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.3.6 . . . . .	XCIV
73.	Elementaranalyse der Verbindung 3.3.6 . . . . .	XCVII
74.	Kristallografische Daten der Verbindung HNBu <sub>3</sub> TFA . . . . .	XCVII
75.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung HNBu <sub>3</sub> TFA	XCVIII
76.	Elementaranalyse der Verbindung HNBu <sub>3</sub> TFA . . . . .	C
77.	Kristallografische Daten der Verbindung 3.3.8 . . . . .	CI
78.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.3.8 . . . . .	CII
79.	Elementaranalyse der Verbindung 3.3.8 . . . . .	CV
80.	Kristallografische Daten der Verbindung 3.3.9 . . . . .	CV
81.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.3.9 . . . . .	CVI
82.	Elementaranalyse der Verbindung 3.3.9 . . . . .	CIX
83.	Elementaranalyse der Verbindung 3.3.11 . . . . .	CXI
84.	Kristallografische Daten der Verbindung 3.4.1 . . . . .	CXII
85.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.4.1 . . . . .	CXIII
86.	Elementaranalyse der Verbindung 3.3.1 . . . . .	CXVI
87.	Kristallografische Daten der Verbindung 3.4.2 . . . . .	CXVII

88.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.4.2 . . . . .	CXVII
89.	Elementaranalyse der Verbindung 3.4.2 . . . . .	CXX
90.	Kristallografische Daten der Verbindung $\text{HNBu}_3\text{PFP}$ . . . . .	CXXI
91.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung $\text{HNBu}_3\text{PFP}$	CXXII
92.	Elementaranalyse der Verbindung $\text{HNBu}_3\text{PFP}$ . . . . .	CXXIII
93.	Kristallografische Daten der Verbindung 3.4.4 . . . . .	CXXIV
94.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.4.4 . . . . .	CXXV
95.	Elementaranalyse der Verbindung 3.4.4 . . . . .	CXXVIII
96.	Kristallografische Daten der Verbindung 3.4.6 . . . . .	CXXIX
97.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.4.6 . . . . .	CXXX
98.	Elementaranalyse der Verbindung 3.4.6 . . . . .	CXXXIII
99.	Elementaranalyse der Verbindung 3.4.8 . . . . .	CXXXV
100.	Kristallografische Daten der Verbindung 3.5.1 . . . . .	CXXXVI
101.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.5.1 . . . . .	CXXXVII
102.	Elementaranalyse der Abschnitt 3.5.1 . . . . .	CXXXIX
103.	Kristallografische Daten der Verbindung 3.5.2 . . . . .	CXL
104.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.5.2 . . . . .	CXLI
105.	Elementaranalyse der Abschnitt 3.5.2 . . . . .	CXLIII
106.	Kristallografische Daten der Verbindung $\text{HNBu}_3\text{HFB}$ . . . . .	CXLIV
107.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung $\text{HNBu}_3\text{HFB}$	CXLV
108.	Elementaranalyse der Verbindung $\text{HNBu}_3\text{HFB}$ . . . . .	CXLVI
109.	Kristallografische Daten der Verbindung 3.5.4 . . . . .	CXLVII
110.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.5.4 . . . . .	CXLVII
111.	Elementaranalyse der Abschnitt 3.5.4 . . . . .	CL
112.	Kristallografische Daten der Verbindung 3.5.6 . . . . .	CLI
113.	Kristallografisch ermittelte Atomabstände der Verbindung 3.5.6 . . . . .	CLI
114.	Elementaranalyse der Abschnitt 3.5.6 . . . . .	CLIV
115.	Elementaranalyse der Abschnitt 3.5.7 . . . . .	CLVI

## Literatur

- [1] H. S. Harned, *J. Am. Chem. Soc.* **1913**, *35*, 1078–1086.
- [2] K. Lindner, H. Feit, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1924**, *137*, 66–78.
- [3] P. A. Vaughan, J. H. Sturdivant, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5477–5486.
- [4] G. B. Kauffman, *Alfred Werner: Founder of Coordination Chemistry*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, **1966**.
- [5] F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1217–1220.
- [6] H. Schäfer, H. G. Schnering, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 833–849.
- [7] F. A. Cotton, *Chem. Soc. Rev.* **1966**, *20*, 389–401.
- [8] W. H. Chapin, *J. Am. Chem. Soc.* **1910**, *32*, 323–330.
- [9] J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1981**, *39*, 56–74.
- [10] A. Simon, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 163–188.
- [11] G. Meyer, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 93–107.
- [12] A. Simon, H.-J. Mattausch, G. J. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth Metals*, Elsevier, Amsterdam, **1991**.
- [13] C. Perrin, M. Sergent, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 933–948.
- [14] A. Simon, *Clusters and Colloids - From Theory to Applications*, Wiley-VCH, **1994**.
- [15] T. Hughbanks, *J. Alloys Compd.* **1995**, *229*, 40–53.
- [16] S. Cordier, C. Perrin, M. Sergent, *J. Solid State Chem.* **1995**, *120*, 43–48.
- [17] J. D. Corbett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, *1*, 575.
- [18] M. Köckerling, R.-y. Qi, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1437–1443.
- [19] P. Braunstein, L. Oro, P. Raithby, *Metallocenes: Synthesis - Reactivity - Applications, Vol. 3*, Wiley-VCH, **1999**.
- [20] N. Prokopuk, D. F. Shriver, *Chem. Mat.* **1999**, *11*, 1230–1236.
- [21] J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5178–5191.
- [22] T. G. Gray, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *243*, 213–235.
- [23] J. D. Corbett, R. L. Daake, K. R. Poeppelmeier, D. H. Guthrie, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 652–654.
- [24] J. D. Smith, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4618–4619.
- [25] T. Hughbanks, G. Rosenthal, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1511–1516.
- [26] T. Hughbanks, G. Rosenthal, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8289–8290.

- [27] J. Zhang, J. D. Corbett, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *598*, 363–370.
- [28] J. Zhang, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1566–1572.
- [29] L. Chen, F. A. Cotton, W. a. Wojtczak, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4047–4054.
- [30] L. Chen, F. A. Cotton, *J. Clust. Sci.* **1998**, *9*, 63–91.
- [31] R. Chevrel, *Chevrel Phase High Field Superconductors*, Springer US, Boston, MA, **1981**.
- [32] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie, Vol. 8*, Walter de Gruyter GmbH. & Co.KG, **2011**.
- [33] F. A. Cotton, *Am. Chem. Soc.* **1981**, 1–16.
- [34] H. Imoto, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1241–1245.
- [35] J. Finley, H. Nohl, E. Vogel, H. Imoto, R. Camley, V. Zevin, O. Andersen, A. Simon, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *46*, 1472–1475.
- [36] H. Imoto, J. D. Corbett, A. Cisar, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 145–151.
- [37] H. J. Meyer, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 963–967.
- [38] A. Simon, H. Georg Schnering, H. Wöhrle, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *339*, 155–170.
- [39] H. Schäfer, H. Schnering, K.-J. Niehues, H. Nieder-Vahrenholz, *J. Less Com. Met.* **1965**, *9*, 95–104.
- [40] B. Yan, H. Zhou, A. Lachgar, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8818–8822.
- [41] H. Zhou, B. Cloix, A. Lachgar, *Angew. Chem.* **2007**, *46*, 4995–4998.
- [42] H. Zhou, A. Lachgar, *Nanosize metal clusters as building blocks of hybrid inorganic-organic materials*, Tech. Rep., University of Philadelphia, Philadelphia, PA, United States, **2004**.
- [43] Z. Yan, C. S. Day, A. Lachgar, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4499–4505.
- [44] H. Zhou, A. Lachgar, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 2384–2391.
- [45] H. Zhou, K. C. Strates, M. Á. Muñoz, K. J. Little, D. M. Pajerowski, M. W. Meisel, D. R. Talham, A. Lachgar, *Chem. Mat.* **2007**, *19*, 2238–2246.
- [46] H. Zhou, A. Lachgar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 1053–1066.
- [47] J. Zhang, A. Lachgar, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 250–251.
- [48] J. J. Zhang, Y. Zhao, S. A. Gamboa, M. Muñoz, A. Lachgar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *6*, 2982–2990.
- [49] J.-J. Zhang, Y. Zhao, S. A. Gamboa, A. Lachgar, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 172–175.
- [50] J.-J. Zhang, J. Glaser, S. A. Gamboa, A. Lachgar, *J. Chem. Crystallogr.* **2009**, *39*, 1–8.
- [51] J.-J. Zhang, S. A. Gamboa, B. J. Davis, A. Lachgar, *Mater. Sci. Eng.* **2009**,

- 2009, 1–11.
- [52] J.-J. Zhang, C. S. Day, A. Lachgar, *Cryst. Eng. Comm.* **2011**, *13*, 133–137.
- [53] J.-J. Zhang, A. Lachgar, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1082–1090.
- [54] A. Kuc, T. Heine, T. Mineva, *Struct. Chem.* **2012**, *23*, 1357–1367.
- [55] A. Simon, H.-G. von Schnering, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *361*, 235–248.
- [56] A. Simon, F. Ueno, *Acta Cryst.* **1985**, *39902*, 308–310.
- [57] C. E. Runyan, T. Hughbanks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 7909–7910.
- [58] T. Hughbanks, *Prog. Solid State Chem.* **1989**, *19*, 329–372.
- [59] S. Jin, F. J. DiSalvo, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3448 – 3457.
- [60] R. A. Mackay, R. F. Schneider, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 549–552.
- [61] R. A. Mackay, R. F. Schneider, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 455–459.
- [62] W. van Bronswyk, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 692–693.
- [63] J. Wirsich, *Theor. Chim. Acta* **1974**, *34*, 67–72.
- [64] B. Reiser, *Computers & Chemistry* **1981**, *5*, 107–110.
- [65] A. Penicaud, P. Batail, S. Tomić, D. Jérôme, C. Coulon, *Synthetic Metals* **1988**, *27*, 103–107.
- [66] A. Penicaud, P. Batail, C. Coulon, E. Canadell, C. Perrin, *Chem. Mat.* **1990**, *2*, 123–132.
- [67] M. Ströbele, H.-J. Meyer, *Z. Naturforsch* **2001**, *50b*, 1025–1034.
- [68] D. Miller, R. Bereman, *Coord. Chem. Rev.* **1972**, *9*, 107–143.
- [69] B. Perić, D. Jozić, P. Planinić, N. Brničević, G. Giester, *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 2443–2450.
- [70] M. Vojnović, N. Brničević, I. Bašić, R. Trojko, M. Miljak, I. Dunja Desnica-Franković, *Mat. Res. Bl.* **2001**, *36*, 211–225.
- [71] T. Peppel, M. Köckerling, M. Geppert-Rybczyńska, R. V. Ralys, J. K. Lehmann, S. P. Verevkin, A. Heintz, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7270–7274.
- [72] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1989**, *80*, 56–67.
- [73] D. H. Guthrie, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3290–3295.
- [74] J. Shen, T. Hughbanks, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 350–357.
- [75] H. S. Harned, C. Pauling, R. B. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4815–4817.
- [76] B. Spreckelmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *358*, 147–162.
- [77] J. A. Parsons, A. Vongvusharintra, F. W. Koknat, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1972**, *8*, 281–286.
- [78] B. G. Hughes, J. L. Meyer, P. B. Fleming, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1970**,

- 9, 1343–1346.
- [79] H. Schäfer, H. Plautz, H. Baumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *401*, 63–84.
- [80] F. W. Koknat, J. A. Parson, A. Vongvusharintra, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1699–1702.
- [81] N. Brničević, P. Planinić, R. E. McCarley, S. Antolić, M. Luić, B. Kojić-Prodić, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, *12*, 1441–1446.
- [82] R. A. Mackay, R. F. Schneider, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 455–459.
- [83] N. Brnicevic, F. Mustovic, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4532–4535.
- [84] B. Perić, D. Jozić, P. Planinić, N. Brničević, G. Giester, *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 2443–2450.
- [85] I. Bašić, N. Brničević, U. Beck, A. Simon, R. E. McCarley, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 725–732.
- [86] L. F. Piedra-Garza, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8829–8831.
- [87] R. Field, D. Kepert, *J. Less Com. Met.* **1967**, *13*, 378–384.
- [88] S. Širac, P. Planinic, L. Marić, N. Brnicevic, R. E. McCarley, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *271*, 239–242.
- [89] A. Flemming, A. Bernsdorf, M. Köckerling, *J. Clust. Sci.* **2009**, *20*, 113–131.
- [90] A. Flemming, Ph.D. thesis, Rostock, **2009**.
- [91] D. D. Klendworth, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1151–1155.
- [92] H. Imoto, S. Hayakawa, N. Morita, T. Saito, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2007–2014.
- [93] N. G. Naumov, S. Cordier, F. Gulo, T. Roisnel, V. E. Fedorov, C. Perrin, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 503–510.
- [94] A. Flemming, M. Köckerling, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2605–2608.
- [95] H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 921–924.
- [96] O. Reckeweg, H.-J. Meyer, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 920.
- [97] T. Xie, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 285–291.
- [98] B. Yan, C. S. Day, A. Lachgar, *Chem. Commun.* **2004**, *12*, 2390.
- [99] A. Pigorsch, M. Köckerling, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 4240–4246.
- [100] S. Gabriel, J. Weiner, *Chem. Ber.* **1888**, *21*, 2669–2679.
- [101] P. Walden, *Bl. Russ. Acad. Sci.* **1914**, 405–422.
- [102] G. T. Cheek, R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3581–3584.
- [103] I. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguenet, P. J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingärtner, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13427–13434.
- [104] C. Nanjundiah, *J. Electrochem. Soc.* **1983**, *130*, 1312.
- [105] D. Behar, C. Gonzalez, P. Neta, *The J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 7607–7614.



- [106] A. Hinz, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 1347–1351.
- [107] R. Lungwitz, S. Spange, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 392.
- [108] A. B. Pereiro, F. Santamarta, E. Tojo, A. Rodríguez, J. Tojo, *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 952–954.
- [109] Z. E. S. Abedin, *Trans. IMF* **2008**, *86*, 220–226.
- [110] T. Cremer, M. Stark, A. Deyko, H.-P. Steinrück, F. Maier, *Langmuir* **2011**, *27*, 3662–3671.
- [111] N. Karodia, X. Liu, P. Ludley, D. Pletsas, G. Stevenson, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 11039–11043.
- [112] N. Nishi, S. Imakura, T. Kakiuchi, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 2726–2731.
- [113] A. Semenzato, R. Austria, C. Dall’Aglio, A. Bettero, *J. Chrom. A* **1995**, *705*, 385–389.
- [114] W. A. Henderson, S. Passerini, *Chem. Mat.* **2004**, *16*, 2881–2885.
- [115] H. Xie, S. Zhang, H. Duan, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2013–2015.
- [116] S. Ujiie, Y. Tanaka, K. Iimura, *Polym. Adv. Technol.* **2000**, *11*, 450–455.
- [117] N. Nishi, H. Murakami, S. Imakura, T. Kakiuchi, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 5805–5812.
- [118] F. van Rantwijk, R. A. Sheldon, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2757–2785.
- [119] H. Weingärtner, P. Sasisanker, C. Daguene, P. J. Dyson, I. Krossing, J. M. Slattery, T. Schubert, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4775–4780.
- [120] C. W. Cho, U. Preiss, C. Jungnickel, S. Stolte, J. Arning, J. Ranke, A. Klamt, I. Krossing, J. Thöming, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 6040–6050.
- [121] V. Radtke, D. Himmel, K. Pütz, S. K. Goll, I. Krossing, *Nachr. Chem.* **2014**, *62*, 1061–1064.
- [122] A. B. A. Rupp, I. Krossing, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2537–2546.
- [123] B. Scrosati, J. Hassoun, Y.-K. Sun, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3287.
- [124] M. Valkenberg, C. DeCastro, W. Hölderich, *Appl. Catal. A* **2001**, *215*, 185–190.
- [125] A. Chrobok, S. Baj, W. Pudło, A. Jarzębski, *Appl. Catal. A* **2009**, *366*, 22–28.
- [126] S. R. Roy, A. K. Chakraborti, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3866–3869.
- [127] Q. Zhang, S. Zhang, Y. Deng, *Green Chem.* **2011**, *13*, 2619.
- [128] S. A. Dharaskar, M. N. Varma, D. Z. Shende, C. K. Yoo, K. L. Wasewar, *Sci. World J.* **2013**, *2013*, 1–9.
- [129] M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788–1798.
- [130] S. Steudte, P. Stepnowski, C.-W. Cho, J. Thöming, S. Stolte, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9382.
- [131] P. Nockemann, B. Thijs, N. Postelmans, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Bin-

- nemans, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13658–13659.
- [132] T. Bäcker, O. Breunig, M. Valldor, K. Merz, V. Vasylyeva, A.-V. Mudring, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 2564–2571.
- [133] E. Ahmed, M. Ruck, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9347.
- [134] E. Ahmed, E. Ahrens, M. Heise, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 961–964.
- [135] E. Ahmed, M. Ruck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 308–309.
- [136] F. W. Koknat, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 812–816.
- [137] A. Pigorsch, Ph.D. thesis, Universität Rostock, **2016**.
- [138] F. Stollmaier, A. Simon, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 168–171.
- [139] A. Simon, *J. Solid State Chem.* **1985**, *57*, 2–16.
- [140] A. A. Danopoulos, P. Braunstein, *Oil Gas Sci. Technol.- Rev. IFP* **2016**, *71*, 24.
- [141] Z.-N. Chen, T. Yoshimura, M. Abe, Y. Sasaki, S. Ishizaka, H.-B. Kim, N. Kitamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 239–242.
- [142] J. N. Brønsted, *Ber. chem. Ind.* **1923**, *42*, 718–728.
- [143] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 965–967.
- [144] A. Elaiwi, P. B. Hitchcock, K. R. Seddon, N. Srinivasan, Y.-M. Tan, T. Welton, J. A. Zora, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3467–3472.
- [145] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2084.
- [146] J. Dupont, *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341–350.
- [147] F. Gozzo, L. Santos, R. Augusti, C. Consorti, J. Dupont, M. Eberlin, *Chem. Eur. J.* **2004**.
- [148] K. Fumino, A. Wulf, R. Ludwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8731–8734.
- [149] K. Dong, S. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2748–2761.
- [150] P. A. Hunt, C. R. Ashworth, R. P. Matthews, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1257–1288.
- [151] A. Dobson, D. S. Moore, S. D. Robinson, A. M. R. Galas, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 611–616.
- [152] J. R. Levin, J. Gu, P. J. Carroll, E. J. Schelter, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7870–7872.
- [153] M. G. Davidson, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **1997**, *53*, 323–323.
- [154] G. Zhong, Q. Liu, X. Song, G. Eng, Q. Xie, *J. Organomet. Chem.* **2005**.
- [155] P. A. Abramov, A. V. Rogachev, M. A. Mikhailov, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, *Russ. J. Coord. Chem.* **2014**, *40*, 259–267.
- [156] J. W. Buchler, F. M. Künzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 888–897.
- [157] A. Rohde, W. Urland, *Z. anorg. allg. Chem.* **2006**, *632*, 1141–1144.

- [158] D. A. Edwards, R. M. Harker, M. F. Mahon, K. C. Molloy, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *328*, 134–146.
- [159] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [160] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849–854.
- [161] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [162] G. Bergerhoff, M. Berndt, K. Brandenburg, *J Res Natl Inst Stan* **1996**, *101*, 221.
- [163] J. Birkenstock, R. Fischer, T. Messener, *Brass 2003*, Tech. Rep., Zentrallabor für Kristallographie und Angewandte Materialwissenschaften, Fachbereich Geowissenschaften, University of Bremen, Bremen, **2003**.
- [164] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [165] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2001**, *3*, 156–164.

# Daniel Holger Weiß

---

## Lebenslauf

### ■ Persönliche Angaben

Geburt **06. Juli 1986**, *Perleberg*.  
Familienstand **ledig**.

### ■ Beruflicher Werdegang

- seit 2017 **Projektleiter 2-K-PUR**, *Diplom Chemiker*, Forschung & Entwicklung, Reichsbahnstrasse 99 22525 Hamburg.  
Sika Automotive GmbH
- seit 2016 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**, *Diplom Chemiker*, Promotionsstelle, Deutsche Forschungsgemeinschaft-Schwerpunkt Projekt 1708 Synthesen nahe Raumtemperatur.  
Universität Rostock
- 2014-2016 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**, *Diplom Chemiker*, Promotionsstelle, Haushaltsstelle mit Lehrauftrag.  
Universität Rostock
- 2013-2014 **Wissenschaftliche Hilfskraft**, *Diplom Chemiker*, Studium Optimum, Optimierung der Lehre.  
Universität Rostock
- 2012-2013 **Wissenschaftliche Hilfskraft**, *Diplom Studium*, Studium Optimum, Optimierung der Lehre.  
Universität Rostock
- 2009-2015 **Sixt Autovermietung**, *Nebentätigkeit Fahrer*, 100 h pro Monat.  
Rostock Lütten Klein

### ■ Akademische Ausbildung

Parkstraße 59 – 18057 Rostock

☎ 0176 / 64089631

✉ [daniel-holger-weiss@gmx.de](mailto:daniel-holger-weiss@gmx.de)

- seit 2013 **Promotion**, *Universität Rostock*, Arbeitskreis Prof. Dr. Martin Köckerling, "Cluster und Ionische Flüssigkeiten".  
Abschluss voraussichtlich im Sommer 2017
- 2007–2013 **Diplom Studium Chemie**, *Universität Rostock*, Diplom, "Hochtemperaturbeständige Legierungen als Ampullenmaterial-Herstellung und Eigenschaften", Note 1.3.  
Abschluss: 2.0

---

## Wehrdienst

2006–2007 **Bundeswehr**, *Berchtesgaden*, 12 Monate.

---

## Publikationen

**New Hexanuclear Niobium Cluster Compounds with Perfluorinated Ligands Made Using Ionic Liquids**, *Daniel Holger Weiß, Florian Schröder, Martin Köckerling*, *Zeitschrift für Allgemeine und Anorganische Chemie*, hervorgehoben als Titelseite.

Poster **The first hexanuclear Nb-cluster with intra-cluster chelate ligands**, *Daniel Holger Weiß, Arne Pigorsch, Martin Köckerling*, Wöhler Tagung 2016 Berlin, Norddeutsches Doktorandenkolloquium Hamburg 2016.

---

## Sprachkenntnisse

Englisch	sehr gute Kenntnisse	<i>Verhandlungssicher</i>
Spanisch	Grundkenntnisse	<i>Hochschulkurs, 1 Semester</i>
Latein	Großes Latinum	

Rostock, 14. Februar 2018

Parkstraße 59 – 18057 Rostock

☎ 0176 / 64089631

✉ [daniel-holger-weiss@gmx.de](mailto:daniel-holger-weiss@gmx.de)

2/2