

---

## Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit sind chemische Reaktionen des Niobclusterprecursors  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  in entwässernden Medien sowie die besonderen Eigenschaften der auf diesem Wege hergestellten neuen Clusterverbindungen. Als entwässernde Medien kommen dabei  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SOBr}_2$  und  $\text{Ac}_2\text{O}$  zum Einsatz. Die bei den Reaktionen ablaufenden Substitutions- und Redoxprozesse werden diskutiert. Es werden die Kristallstrukturen der neuen Verbindungen beschrieben, die Niob–Niob- und Niob–Ligand-Bindungslängen diskutiert und auf Donor–Akzeptor-Abstände in den Strukturen mit starken Wasserstoffbrücken eingegangen. Zur weiteren Charakterisierung werden IR-, NMR- und UV-Vis-Spektren heran gezogen und Löslichkeiten qualitativ untersucht.

Bei der Synthese der Verbindung  $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_4^{\text{i}}(\text{OAc})_8^{\text{a}}\text{Cl}_6^{\text{a}}]$  wird der Austausch innerer Liganden beobachtet. NMR-Untersuchungen weisen nach, dass dieser Austausch in Lösung auch bei Raumtemperatur statt findet. Bei der Verbindung  $[(\text{Et}_2\text{O})_2\text{H}]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$  wird die Kristallisation in Form makroskopischer hexagonaler Röhren beobachtet. Es wird eine Hypothese aufgestellt, welche Kristallisationsbedingungen und -mechanismen zur Röhrenbildung führen.

Über Festkörper-NMR-Messungen bei verschiedenen Temperaturen, wird die Mobilität des aziden Protons in der Verbindung  $[\text{15-Krone-5-D}]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{CDCl}_3$  untersucht.

## Abstract

Subject of this thesis are chemical reactions of the niobium cluster precursor  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  in dehydrating environments, as well as the special properties of the hereby created new cluster compounds.  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SOBr}_2$  and  $\text{Ac}_2\text{O}$  are used as dehydrating agents. The substitution- and redox processes during this reactions are discussed. Single crystal structures of the compounds are described, the Nb–Nb- and Nb–ligand bond lengths are discussed and donor–acceptor-distances in the structures with strong hydrogen bonds are considered. For further characterization IR-, NMR- and UV-Vis-spectra are taken into account and solubilities are analyzed quantitatively.

During the synthesis of  $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_4^{\text{i}}(\text{OAc})_8^{\text{a}}\text{Cl}_6^{\text{a}}]$  an exchange of inner ligands is observed. NMR-analyses verify, that this exchange can also happen in solutions at room temperature. The compound  $[(\text{Et}_2\text{O})_2\text{H}]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$  crystallizes in form of macroscopic hexagonal tubes. A hypothesis is set up, stating which crystallising conditions and mechanisms are leading to this tube formation.

With solid state NMR measurements at different temperatures the mobility of the acidic proton in the compound  $[\text{15-Krone-5-D}]_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{CDCl}_3$  is analyzed.