

Kurzzusammenfassung

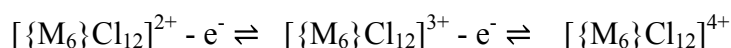
Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit standen die Synthese, Strukturen und die Untersuchung der Eigenschaften komplexer Verbindungen mit Tantal- und Niobclustern, die die allgemeine Summenformel $[\{M_6\}X_{12}^iY_6^a]^{n-}$ haben. Für die Darstellung lassen sich Cluster-Precursoren $A_{(4-n)}[\{M_6\}X_{(18-m)}]$ (mit $A = Li, Na, K, Rb, In$; $M = Ta, Nb$; $X = Cl, Br$; $n = 2,3,4$; $m = 2,3$) verwenden, die durch Festkörperreaktionen gewonnen werden. Durch Lösen der Cluster-Precursoren und die Verwendung von Kronenethern konnten unterschiedliche Verbindungen charakterisiert werden. Zusätzlich kamen Salze, wie Tributylmethylammonium-chlorid oder Tetraphenylphosphonium-chlorid zum Einsatz. Darüber hinaus wurden Clusterverbindungen mit unterschiedlicher innerer und äußerer Ligandensphäre $[\{M_6\}X_{12}^iY_6^a]^{n-}$ ($M = Ta, Nb$; $X = Cl, Br$; $Y = H_2O, Cl, NCS$) aus Lösung isoliert. Insgesamt konnten 25 Verbindungen, darunter 15 mit Tantal- und 10 mit Niobclustern, strukturell erfasst werden. Die Charakterisierung erfolgte durch Röntgenstrukturanalysen sowie Infrarot- und Absorptionsspektroskopie. Zur weiteren Analyse kamen elektrochemische Untersuchungen (Spektroelektrochemie, Cyclovoltammetrie (CV) und Elektronen-Spin-Resonanz (ESR)) zum Einsatz. Im Vordergrund stand hierbei die Betrachtung des Elektronenprozesses:



So konnten die Übergänge ausgehend vom 14-Elektronen- $\{M_6\}$ -Cluster zum 16-Elektronen- $\{M_6\}$ -Cluster mithilfe der Spektroelektrochemie detektiert werden. Anhand von Cyclovoltammogrammen wurden die zwei $1e^-$ -Transferprozesse untersucht, wobei die e^- -Transferprozesse einiger Verbindungen pseudoreversibel sind. Von den Verbindungen mit $15e^-$ -Clustern $[K(B-18K6)]_3[\{Nb_6\}Cl_{12}(NCS)_6]$ und $[n-Bu_3MeN]_3[\{Nb_6\}Cl_{12}(NCS)_6]$ konnte jeweils ein ESR-Spektrum aufgenommen werden.

Abstract

The focus of this thesis was on the preparation, characterization and analysis of properties of complex compounds with tantalum and niobium clusters with the general formula $[\{M_6\}X_{12}^iY_6^a]^{n-}$. Their preparation was carried out using cluster precursors $A_{(4-n)}[\{M_6\}X_{(18-m)}]$ (mit $A = \text{Li, Na, K, Rb, In}$; $M = \text{Ta, Nb}$; $X = \text{Cl, Br}$; $n = 2,3,4$; $m = 2,3$), which are obtained by solid state reactions. A number of new compounds was synthesized by dissolving these precursors in the presence of crown ethers. In addition, salts as tributylammonium chloride or tetraphenylphosphonium chloride were used. Furthermore, cluster compounds with different inner and outer ligands $[\{M_6\}X_{12}^iY_6^a]^{n-}$ ($M = \text{Ta, Nb}$; $X = \text{Cl, Br}$; $Y = \text{H}_2\text{O, Cl, NCS}$) have been isolated from solution. A total of 25 crystal structures were structurally characterized, including 15 tantalum and 10 niobium cluster compounds. The characterization was carried out by X-ray diffraction as well as infrared and absorption spectroscopy. Further analyses were made by electrochemical studies (spectroelectrochemistry, cyclic voltammetry (CV) and electron spin resonance (EPR)). In the foreground was the observation of the electronic processes:



The transitions between 14-electron- $\{M_6\}$ -clusters and 16-electron- $\{M_6\}$ -clusters could be displayed by spectroelectrochemical investigations. On the basis of CVs the two $1e^-$ -transfer processes were further investigated, while the electron-transfer processes of some compounds are pseudoreversible. EPR spectra could be registered of the $15e^-$ -Cluster compounds $[\text{K}(\text{B}-18\text{K}6)]_3[\{\text{Nb}_6\}\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$ and $[\textit{n}\text{-Bu}_3\text{MeN}]_3[\{\text{Nb}_6\}\text{Cl}_{12}(\text{NCS})_6]$.