



Robert Feuerhake (Autor)
**Synthese und Strukturaufklärung neuer
Heterodimetallkomplexe des Niob**

Robert Feuerhake

Synthese und Strukturaufklärung neuer
Heterodimetallkomplexe des Niob



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2715>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1	Einleitung	1
1.1	<i>Oxometallate der Übergangsmetalle</i>	1
1.1.1.	Isopolymetallate.....	1
1.1.2.	Heteropolymetallate.....	3
1.2	<i>Thiometallate der Übergangsmetalle</i>	5
1.3	<i>Synthese von Thiometallaten des fünfwertigen Nb und Ta</i>	7
1.4	<i>Chalkogenometallate als Ausgangsmaterialien neuer Verbindungen</i>	9
2	Aufgabenstellung	15
3	Ergebnisse und Diskussion	16
3.1	<i>Synthesekonzepte</i>	17
3.2	<i>Das Reaktionsverhalten von $(NEt_4)_4[Nb_6S_{17}] \beta MeCN$</i>	18
	Die Molekülstruktur von $[NbCu_5Cl_2S_4(P^iPr_3)_5]$ (1)	20
	Die Molekülstruktur von $[Nb_2Cu_2Cl_2S_4(PMe_3)_5(MeCN)] \hat{M}eCN$ (2)	22
	Die Molekülstruktur von $[Nb_2Cu_2Cl_2S_4(PMe_3)_6] \hat{M}eCN$ (3)	24
	Die Molekülstruktur von $(NEt_4)[Nb_2Cu_6Cl_5S_6(PPhEt_2)_6] \hat{M}eCN$ (4)	26
	Die Molekülstruktur von $(NEt_4)[Nb_2Cu_6Cl_5S_6(PPh^nPr_2)_6] \hat{M}eCN$ (5)	29
	Die Molekülstruktur von $(NEt_4)[Nb_2Cu_6Cl_5S_6(PPh_2^nPr)_6] \hat{M}eCN$ (6)	30
3.3	<i>Umsetzungen von $NbCl_5$ und $Nb(OEt)_5$ mit späten Übergangsmetallen und silylierten Chalkogenverbindungen</i>	32
3.3.1.	Umsetzungen mit Bis-(trimethylsilyl)-chalkogenanen als Chalkogenquelle	33
	Die Molekülstruktur von $[NbCu_3Se_4(PEt_3)_4]$ (7)	34
	Die Molekülstruktur von $[NbCu_6Cl_3Se_4(P^iPr_3)_6]$ (8)	36
	Die Molekülstruktur von $[Nb_2Au_3Cl_3(P^iPr_2S)_6]$ (9)	38
	Die Molekülstruktur von $[NbCo_3Se_4(PPh_3)_3(MeCN)_3][CoCl_3(PPh_3)] \hat{M}eCN$ (10) ...	41
	Die Molekülstruktur von $[Nb_2Co_{10}S_{19}(PPh_3)_{10}](PF_6)_2$ (11)	44
	Die Molekülstruktur von $[Ag_4(P(Se)_2^iPr_2)_4]$ (12)	47
3.3.2.	Umsetzungen mit Organylsilylchalkogenanen als Chalkogenquelle.....	49
	Die Molekülstrukturen von $[NbCu_2(QPh)_6(PR_3)_2]$ (13)-(20)	53

Die Molekülstruktur von $[\text{Nb}_2\text{Cu}_4\text{Se}_2(\text{Se}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_4]$ (21).....	55
Die Molekülstruktur von $[\text{Nb}_2\text{Cu}_6\text{Se}_2(\text{Se}^i\text{Pr})_{10}\text{Cl}_2(\text{PEt}_2\text{Me})_2]$ \hat{D} ME (22).....	58
Die Molekülstruktur von $[\text{Nb}_2\text{Ag}_2\text{Se}(\text{Se}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ \hat{M} eCN (23).....	61
Die Molekülstruktur von $[\text{NbAu}_2\text{Cl}_2\text{Se}(\text{Se}^i\text{Pr})_3(\text{P}(\text{Cl})^t\text{Bu}_2)_2]$ (24).....	63
Die Molekülstruktur von $[\text{Nb}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2(\text{Se}^i\text{Pr})_4\text{Cl}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2(\text{MeCN})_2]$ (25).....	64
Die Molekülstruktur von $[\text{Nb}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2(\text{Se}^i\text{Pr})_4\text{Cl}_2(\text{PEt}_3)_2(\text{MeCN})_2]$ \hat{L} MeCN (26).....	68
Die Molekülstruktur von $[\text{Au}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_2(\text{PEt}_3)_4][\text{NbCl}_6]$ (27).....	70
Die Molekülstruktur von $[\text{Au}_4(\text{SeEt})_2(\text{PEt}_3)_4][\text{NbCl}_6]$ (28).....	72
3.3.3. Umsetzungen mit silylierten Pnikogenverbindungen.....	74
Die Molekülstruktur von $[\text{Ag}_4(\text{P}_4\text{Ph}_4)_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_4]$ (29).....	75
3.4 <i>Untersuchungen unter Solvothermalbedingungen</i>	79
3.4.1. 3.4.1 Die präparative Methode der Solvothermalsynthese.....	79
3.4.2. Umsetzungen unter milden solvothermalen Bedingungen.....	80
Die Molekülstruktur von $(\text{NEt}_4)[\text{Nb}_2\text{Cu}_6\text{Cl}_5\text{S}_6(\text{PPh}_3)_6]$ (30).....	82
Die Molekülstruktur von $[\text{NbCu}_5\text{S}_4\text{Cl}_2(\text{dppm})_4]$ \hat{S} CH ₃ CN (31).....	84
Die Molekülstruktur von $(\text{NEt}_4)_2[\text{Nb}_{10}\text{Cu}_{12}\text{Cl}_4\text{S}_{30}(\text{dpppr})_6]$ \hat{M} eCN (32).....	88
3.5 <i>Darstellung des Tetraselenoniobates</i> $\leftarrow^1\text{Li}_3[\text{NbSe}_4]$ \hat{L} MeCN (33).....	94
Die Molekülstruktur von $\leftarrow^1\text{Li}_3[\text{NbSe}_4]$ \hat{L} MeCN (33).....	94
4 Experimenteller Teil	99
4.1 <i>Allgemeines</i>	99
4.1.1. Arbeitstechnik.....	99
4.1.2. Lösungsmittel.....	99
4.1.3. Spektroskopische Untersuchungen und Elementaranalyse.....	99
4.2 <i>Darstellung der Ausgangsverbindungen</i>	100
4.2.1. Reinigung von NEt_4Cl $\hat{H}_2\text{O}^\square$	100
4.2.2. Reinigung von CuCl	100
4.2.3. Darstellung von CuSCN	100
4.2.4. Darstellung von AgSCN	101
4.2.5. Darstellung von $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$	101

4.2.6.	Darstellung von $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$	101
4.2.7.	Trocknen von $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	102
4.2.8.	Darstellung von $(\text{NEt}_4)_4[\text{Nb}_6\text{S}_{17}] \cdot 6\text{MeCN}$	102
4.2.9.	Darstellung von NbCl_5	102
4.2.10.	Darstellung von $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$	103
4.2.11.	Darstellung von Na_2Se	103
4.2.12.	Darstellung von $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$	103
4.2.13.	Darstellung von $\text{S}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$	104
4.2.14.	Darstellung von Se_2^tBu_2	104
4.2.15.	Darstellung von NaSe^tBu	105
4.2.16.	Darstellung von $\text{Se}(^i\text{Pr})\text{SiMe}_3$	105
4.2.17.	Darstellung von $\text{Se}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$	106
4.2.18.	Darstellung von $\text{Te}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$	106
4.2.19.	Darstellung von PMe_3	107
4.2.20.	Darstellung von PEt_3 , P^nPr_3 und P^iPr_3	107
4.2.21.	Darstellung von PEt_2Me	108
4.2.22.	Darstellung von P^tBu_3	109
4.2.23.	Darstellung von PCl^iPr_2	109
4.2.24.	Darstellung von $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{Ph}$	110
4.2.25.	Darstellung von <i>n</i> -Butylpyridiniumchlorid.....	110
4.2.26.	Darstellung von <i>n</i> -Butylpyridiniumtetrafluoroborat.....	111
4.3	<i>Darstellung der Komplexverbindungen</i>	111
4.3.1.	Darstellung von $[\text{NbCu}_5\text{Cl}_2\text{S}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_5]$ (1).....	111
4.3.2.	Darstellung von $[\text{Nb}_2\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{S}_4(\text{PMe}_3)_5(\text{MeCN})] \cdot 6\text{MeCN}$ (2)	111
4.3.3.	Darstellung von $[\text{Nb}_2\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{S}_4(\text{PMe}_3)_6] \cdot 6\text{MeCN}$ (3).....	112
4.3.4.	Darstellung von $(\text{NEt}_4)[\text{Nb}_2\text{Cu}_6\text{Cl}_5\text{S}_6(\text{PEt}_3)_6] \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$ (1)	112
4.3.5.	Darstellung von $(\text{NEt}_4)[\text{Nb}_2\text{Cu}_6\text{Cl}_5\text{S}_6(\text{PPhEt}_2)_6] \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$ (4)	112
4.3.6.	Darstellung von $(\text{NEt}_4)[\text{Nb}_2\text{Cu}_6\text{Cl}_5\text{S}_6(\text{PPh}^n\text{Pr}_2)_6] \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$ (5)	112
4.3.7.	Darstellung von $(\text{NEt}_4)[\text{Nb}_2\text{Cu}_6\text{Cl}_5\text{S}_6(\text{PPh}_2^n\text{Pr})_6] \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$ (6)	113
4.3.8.	Darstellung von $[\text{NbCu}_3\text{Se}_4(\text{PEt}_3)_4]$ (7)	113
4.3.9.	Darstellung von $[\text{NbCu}_6\text{Cl}_3\text{Se}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_6]$ (8).....	113

4.3.10.	Darstellung von $[\text{Nb}_2\text{Au}_3\text{Cl}_3(\text{P}^i\text{Pr}_2\text{S})_6]$ (9)	113
4.3.11.	Darstellung von $[\text{NbCo}_3\text{Se}_4(\text{PPh}_3)_3(\text{MeCN})_3][\text{CoCl}_3(\text{PPh}_3)] \hat{4}\text{MeCN}$ (10)	114
4.3.12.	Darstellung von $[\text{Nb}_2\text{Co}_{10}\text{S}_{19}(\text{PPh}_3)_{10}](\text{PF}_6)_2$ (11)	114
4.3.13.	Darstellung von $[\text{Ag}_4(\text{P}(\text{Se})_2^i\text{Pr}_2)_4]$ (12)	114
4.3.14.	Darstellung von $[\text{NbCu}_2(\text{SePh})_6(\text{PEt}_3)_2]$ (13)	115
4.3.15.	Darstellung von $[\text{NbCu}_2(\text{SePh})_6(\text{PMe}_3)_2]$ (14)	115
4.3.16.	Darstellung von $[\text{NbCu}_2(\text{SePh})_6(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2]$ (15)	115
4.3.17.	Darstellung von $[\text{NbCu}_2(\text{SePh})_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (16)	115
4.3.18.	Darstellung von $[\text{NbCu}_2(\text{SePh})_6(\text{PPhEt}_2)_2]$ (17)	116
4.3.19.	Darstellung von $[\text{NbCu}_2(\text{SePh})_6(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$ (18)	116
4.3.20.	Darstellung von $[\text{NbCu}_2(\text{SPh})_6(\text{PMe}_3)_2]$ (19)	116
4.3.21.	Darstellung von $[\text{NbCu}_2(\text{SPh})_6(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2]$ (20)	117
4.3.22.	Darstellung von $[\text{Nb}_2\text{Cu}_4\text{Se}_2(\text{Se}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_4]$ (21)	117
4.3.23.	Darstellung von $[\text{Nb}_2\text{Cu}_6\text{Se}_2(\text{Se}^i\text{Pr})_{10}\text{Cl}_2(\text{PEt}_2\text{Me})_2] \hat{D}\text{ME}$ (22)	117
4.3.24.	Darstellung von $[\text{Nb}_2\text{Ag}_2\text{Se}(\text{Se}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2] \hat{M}\text{eCN}$ (23)	118
4.3.25.	Darstellung von $[\text{NbAu}_2\text{Cl}_2\text{Se}(\text{Se}^i\text{Pr})_3(\text{P}(\text{Cl})^t\text{Bu}_2)_2]$ (24)	118
4.3.26.	Darstellung von $[\text{Nb}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2(\text{Se}^i\text{Pr})_2\text{Cl}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2(\text{MeCN})_2]$ (25)	118
4.3.27.	Darstellung von $[\text{Nb}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2(\text{Se}^i\text{Pr})_2\text{Cl}_2(\text{PEt}_3)_2(\text{MeCN})_2] \hat{2}\text{MeCN}$ (26)	119
4.3.28.	Darstellung von $[\text{Au}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_2(\text{PEt}_3)_4][\text{NbCl}_6]$ (27)	119
4.3.29.	Darstellung von $[\text{Au}_4(\text{SeEt})_2(\text{PEt}_3)_4][\text{NbCl}_6]$ (28)	119
4.3.30.	Darstellung von $[\text{Ag}_4(\text{P}_4\text{Ph}_4)_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_4]$ (29)	120
4.3.31.	Darstellung von $(\text{NEt}_4)[\text{Nb}_2\text{Cu}_6\text{Cl}_5\text{S}_6(\text{PPh}_3)_6]$ (30)	120
4.3.32.	Darstellung von $[\text{NbCu}_5\text{S}_4\text{Cl}_2(\text{dppm})_4] \hat{5}\text{CH}_3\text{CN}$ (31)	120
4.3.33.	Darstellung von $(\text{NEt}_4)_2[\text{Nb}_{10}\text{Cu}_{12}\text{Cl}_4\text{S}_{30}(\text{dpppr})_6] \hat{6}\text{MeCN}$ (32)	120
4.3.34.	Darstellung von $\overset{1}{\leftarrow}\text{Li}_3[\text{NbSe}_4] \hat{4}\text{MeCN}$ (33)	121
5	Kristallstrukturuntersuchungen	122
5.1	<i>Allgemeines</i>	122
5.2	<i>Kristallographische Daten</i>	124
5.2.1.	$[\text{NbCu}_5\text{Cl}_2\text{S}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_5]$ (1)	124

5.2.2.	$[\text{Nb}_2\text{Cu}_2\text{S}_6(\text{PMe}_3)_5(\text{MeCN})] \overset{\text{f}}{\text{MeCN}}$ (2)	129
5.2.3.	$[\text{Nb}_2\text{Cu}_2\text{S}_6(\text{PMe}_3)_6] \overset{\text{f}}{\text{MeCN}}$ (3)	131
5.2.4.	$(\text{NEt}_4)[\text{Nb}_2\text{Cu}_6\text{Cl}_5\text{S}_6(\text{PPhEt}_2)_6] \overset{\text{c}}{\text{CH}_3\text{CN}}$ (4)	133
5.2.5.	$(\text{NEt}_4)[\text{Nb}_2\text{Cu}_6\text{Cl}_5\text{S}_6(\text{PPh}^n\text{Pr}_2)_6] \overset{\text{f}}{\text{CH}_3\text{CN}}$ (5)	137
5.2.6.	$(\text{NEt}_4)[\text{Nb}_2\text{Cu}_6\text{Cl}_5\text{S}_6(\text{PPh}_2^n\text{Pr})_6] \overset{\text{f}}{\text{CH}_3\text{CN}}$ (6)	140
5.2.7.	$[\text{NbCu}_3\text{Se}_4(\text{PEt}_3)_4]$ (7)	145
5.2.8.	$[\text{NbCu}_6\text{Cl}_3\text{Se}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_6]$ (8)	147
5.2.9.	$[\text{Nb}_2\text{Au}_3\text{Cl}_3(\text{P}^i\text{Pr}_2\text{S})_6]$ (9)	150
5.2.10.	$[\text{NbCo}_3\text{Se}_4(\text{PPh}_3)_3(\text{MeCN})_3][\text{CoCl}_3(\text{PPh}_3)] \overset{\text{f}}{\text{MeCN}}$ (10)	152
5.2.11.	$[\text{Nb}_2\text{Co}_{10}\text{S}_{19}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{PF}_6)_2]$ (11)	156
5.2.12.	$[\text{Ag}_4(\text{P}(\text{Se})_2\text{Pr}_2)_4]$ (12)	163
5.2.13.	$[\text{NbCu}_2(\text{SePh})_6(\text{PEt}_3)_2]$ (13)	165
5.2.14.	$[\text{NbCu}_2(\text{SePh})_6(\text{PMe}_3)_2]$ (14)	168
5.2.15.	$[\text{NbCu}_2(\text{SePh})_6(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2]$ (15)	171
5.2.16.	$[\text{NbCu}_2(\text{SePh})_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (16)	173
5.2.17.	$[\text{NbCu}_2(\text{SePh})_6(\text{PPhEt}_2)_2]$ (17)	175
5.2.18.	$[\text{NbCu}_2(\text{SePh})_6(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$ (18)	178
5.2.19.	$[\text{NbCu}_2(\text{SPh})_6(\text{PMe}_3)_2]$ (19)	182
5.2.20.	$[\text{NbCu}_2(\text{SPh})_6(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2]$ (20)	184
5.2.21.	$[\text{Nb}_2\text{Cu}_4\text{Se}_2(\text{Se}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_4]$ (21)	186
5.2.22.	$[\text{Nb}_2\text{Cu}_6\text{Se}_2(\text{Se}^i\text{Pr})_{10}\text{Cl}_2(\text{PEt}_2\text{Me})_2] \overset{\text{f}}{\text{DME}}$ (22)	189
5.2.23.	$[\text{Nb}_2\text{Ag}_2\text{Se}(\text{Se}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (23)	192
5.2.24.	$[\text{NbAu}_2\text{Cl}_2\text{Se}(\text{Se}^i\text{Pr})_3(\text{P}(\text{Cl})^t\text{Bu}_2)_2]$ (24)	195
5.2.25.	$[\text{Nb}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2(\text{Se}^i\text{Pr})_2\text{Cl}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2(\text{MeCN})_2]$ (25)	197
5.2.26.	$[\text{Nb}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2(\text{Se}^i\text{Pr})_2\text{Cl}_2(\text{PEt}_3)_2(\text{MeCN})_2] \overset{\text{f}}{\text{MeCN}}$ (26)	199
5.2.27.	$[\text{Au}_4(\text{Se}^i\text{Pr})_2(\text{PEt}_3)_4][\text{NbCl}_6]$ (27)	201
5.2.28.	$[\text{Au}_4(\text{SeEt})_2(\text{PEt}_3)_4][\text{NbCl}_6]$ (28)	203
5.2.29.	$[\text{Ag}_4(\text{P}_4\text{Ph}_4)(\text{P}^n\text{Pr}_3)_4]$ (29)	205
5.2.30.	$(\text{NEt}_4)[\text{Nb}_2\text{Cu}_6\text{Cl}_5\text{S}_6(\text{PPh}_3)_6]$ (30)	208
5.2.31.	$[\text{NbCu}_5\text{Cl}_2\text{S}_4(\text{dppm})_4] \overset{\text{f}}{\text{CH}_3\text{CN}}$ (31)	213
5.2.32.	$(\text{NEt}_4)_2[\text{Nb}_{10}\text{Cu}_{12}\text{Cl}_4\text{S}_{30}(\text{dpppr})_6] \overset{\text{f}}{\text{MeCN}}$ (32)	217

5.2.33.	$\text{Li}_3[\text{NbSe}_4] \cdot 4\text{MeCN}$ (33)	222
6	Zusammenfassung	224
7	Anhang	233
7.1	<i>Verwendete Abkürzungen</i>	233
7.1.1.	Allgemeine Abkürzungen	233
7.1.2.	NMR-Spektroskopie	234
7.1.3.	IR-Spektroskopie.....	234
7.2	<i>Numerierung der Verbindungen</i>	235
8	Literatur	237