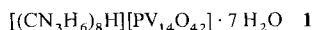


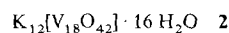
Neue Richtungen in der Polyvanadat-Chemie: Von Käfigen und Clustern zu Körben, Bändern, Schalen und Fässern

Von Walter G. Klemperer*, Todd A. Marquart und Omar M. Yaghi

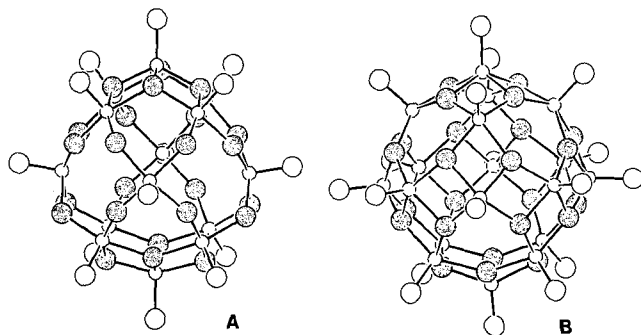
Genau wie die Polyoxoanionen anderer früher Übergangsmetalle bilden auch große Polyvanadate komplexe Käfig-/Cluster-Strukturen^[1]. Die Keggin-Struktur des Anions $A^{[**]}$ in **1**^[2] ist ein typisches Beispiel hierfür: **A** besteht aus



einem $[V_{14}O_{38}]^{6-}$ -Käfig mit einem eingeschlossenen PO_4^{3-} -Ion. Dieser Käfig ist definiert durch 24 verbrückende Sauerstoffatome, 14 seiner 18 quadratischen Flächen sind mit Vanadiumatomen besetzt, von denen jedes an ein terminales Sauerstoffatom gebunden ist. Die eng verwandte Schlemper-Struktur wurde zuerst im Anion **B** von **2**^[3] gefun-



den. In **B** ist ein Wassermolekül in einem $[V_{18}O_{42}]^{12-}$ -Käfig eingeschlossen. Auch dieser Käfig wird durch 24 verbrückende Sauerstoffatome definiert, alle 18 quadratischen Flächen sind im Gegensatz zu **A** jedoch mit $V=O$ -Gruppen besetzt. Die Keggin- und Schlemper-Strukturen ähneln einander aufgrund des gemeinsamen O_{24} -Grundgerüsts sehr, unterscheiden sich allerdings darin, daß die 24 verbrückenden Sauerstoffatome die Ecken eines O_h -Rhombenkuboktaeders bzw. einer D_{4d} -verzerrten quadratischen Gyrobicupola („14. Archimedischer Körper“) bilden^[4].

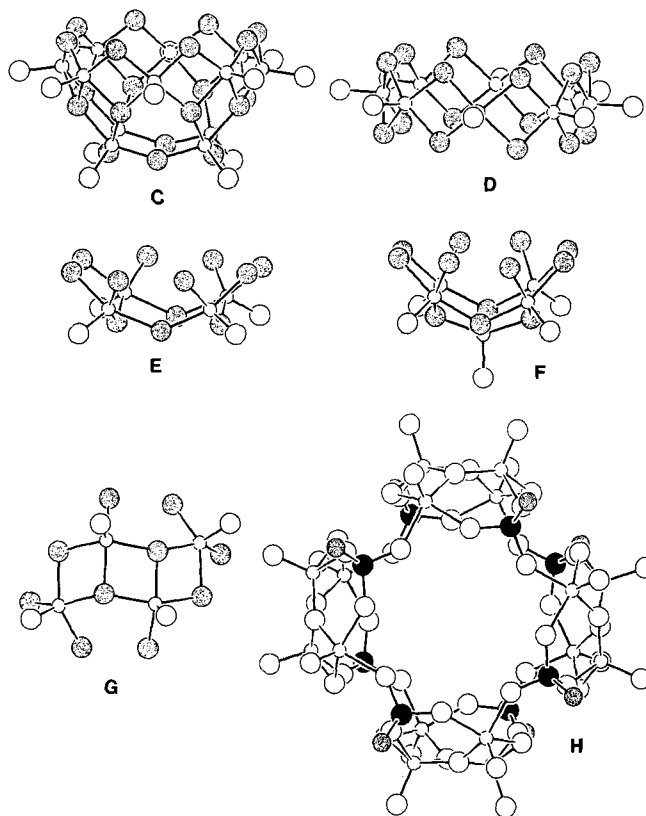


Die neueren Ergebnisse auf dem Gebiet der Polyvanadat-Chemie weisen jedoch über die klassischen Käfig-/Cluster-

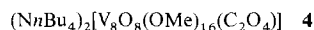
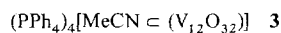
[*] Prof. Dr. W. G. Klemperer, T. A. Marquart, O. M. Yaghi
Department of Chemistry und
Beckman Institute for Advanced Science and Technology
University of Illinois
Urbana, IL 61801 (USA)

[**] In den Strukturbildern **A**–**G** sind verbrückende Sauerstoffatome als große schattierte, terminale Sauerstoffatome als große weiße und Vanadiumatome als kleine weiße Kugeln dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber sind die CH_3P^{4+} -Gruppen in **H** schattiert dargestellt und die Vanadium- und Sauerstoffatome als große bzw. kleine Kugeln wiedergegeben. In den Strukturbildern **I**–**L** sind die Vanadiumatome durch kleine schwarze und die Sauerstoffatome durch große weiße Kugeln dargestellt; die terminalen Sauerstoffatome sind weggelassen.

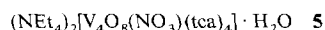
Strukturen hinaus, wie die neuartigen Korb-, Band-, Schalen- und Faß-Strukturen **C**–**H** sowie Cluster-im-Käfig-Strukturen zeigen. Der $[V_{12}O_{32}]^{4-}$ -Korb in **C**, der in **3**^[4] vorliegt, enthält im Kristall ein Molekül Acetonitril. Das



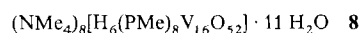
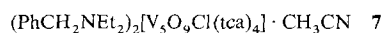
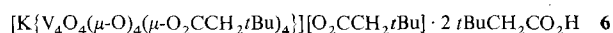
bandförmige Anion $[V_8O_{24}]^{16-}$ **D** tritt in **4**^[5] auf, und umschließt ein Oxalat-Ion. Das schalenförmige $[V_4O_{16}]^{13-}$ -



Fragment **E** in **5**^[6] enthält ein Nitrat-Ion, das analog aufgebaute $[V_4O_{16}]^{12-}$ -Ion in **6**^[7] als „anorganischer Kronenether“ ein Kalium-Ion. Die $[V_5O_{17}]^{13-}$ -Schale **F** in **7** enthält



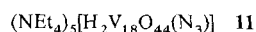
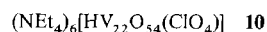
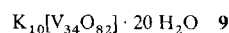
tca = Thiophen-2-carboxylat



schließlich ein Cl^- -Ion^[6]. In **8**^[8] werden $[V_4O_{14}]^{11-}$ -Einheiten **G** über CH_3P^{4+} -Gruppen unter Bildung von

$[(\text{CH}_3\text{P})_8\text{V}_{16}\text{O}_{56}]^{14-}$ -, „Fässern“ **H** verbunden, welche $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ -Ionen einschließen.

Nach welchen Prinzipien sind nun diese neuartigen Strukturen aufgebaut? Sicherlich können **C–F** als Ausschnitte aus den klassischen Keggin- und Schlemper-Käfigen **A** und **B** angesehen werden, wie steht es aber mit **G**, einem Faß-Ausschnitt, oder den kürzlich gefundenen Käfigen $\text{V}_{30}\text{O}_{74}^{10-}$, $\text{V}_{22}\text{O}_{54}^{6-}$ und $\text{V}_{18}\text{O}_{44}^{6-}$ in **9**^[9], **10**^[10] bzw. **11**^[10]? Und wie verhält es sich mit noch größeren, bisher unbekannten Struk-



turen? Eine Antwort auf diese Frage liegt in der in Abbildung 1 dargestellten unendlichen Blattstruktur, die in V_2O_5 -Schichten vorliegt^[11]. Betrachten wir zunächst die $[\text{V}_4\text{O}_{16}]^{13-}$ -Schale **E**. Wenn man diese zu einem Blatt ausrollt und die terminalen Sauerstoffatome entfernt, erhält man den orange markierten Ausschnitt des V_2O_5 -Netzwerks (Abb. 1), beim Faß-Ausschnitt **G** entsprechend den grün markierten Teil.

Andere Polyvanadat-Strukturen lassen sich nur nach Bruch bestimmter V-O-Bindungen in Ausschnitte aus dem

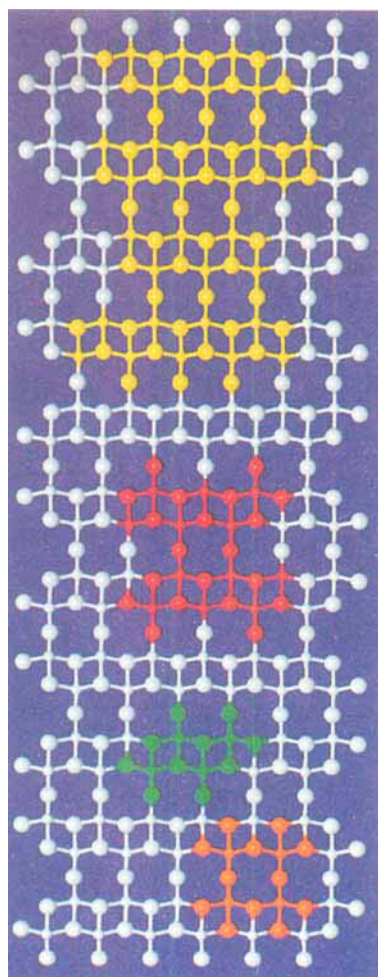
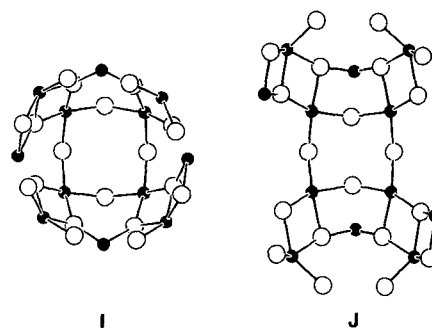
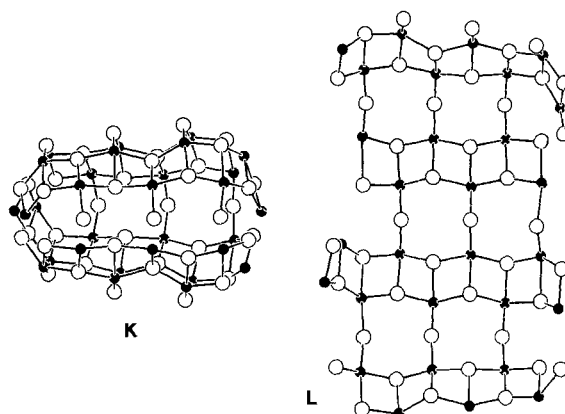


Abb. 1. Ausschnitt aus der V_2O_5 -Schichtstruktur (kleine Kugeln Vanadium-, große Kugeln Sauerstoffatome; terminale Sauerstoffatome der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Die farbig markierten V-O-Einheiten lassen sich nach Herauslösen aus dem Atomverband und Knüpfung von V-O-Bindungen zu neuartigen Polyvanadat-Strukturen zusammenfügen. Näheres siehe Text.

planaren V_2O_5 -Netzwerk überführen: Beim $[\text{V}_{12}\text{O}_{32}]^{4-}$ -Korb beispielsweise müssen wie in **I** (der Übersichtlichkeit halber ohne terminale Sauerstoffatome dargestellt) acht V-O-Bindungen gebrochen werden. Erst dann kann der Korb in das zweidimensionale V_2O_5 -Fragment **J** überführt werden (in Abbildung 1 rot markiert). Auch größere Käfige



können auf diese Weise in Ausschnitte der V_2O_5 -Schichtstruktur überführt werden: Der $[\text{V}_{30}\text{O}_{74}]^{10-}$ -Käfig in **9** ergibt den gelb markierten V_2O_5 -Ausschnitt, wenn man, wie in **K** und **L** gezeigt, 15 V-O-Bindungen bricht, im Falle von $\text{V}_{22}\text{O}_{54}^{6-}$ (**10**) und von $\text{V}_{18}\text{O}_{44}^{6-}$ (**11**) müssen jeweils 14 V-O-Bindungen gebrochen werden und man erhält Ausschnitte des gelb markierten Bereichs. Der Sinn dieser Übungen ist



klar: Kehrt man diese Prozedur um, so lassen sich aus den „ V_2O_5 -Blättern“ Teile herauslösen, die, gefaltet und zusammengeheftet, neue Polyvanadat-Strukturen ergeben. Das kürzlich entdeckte metastabile γ' - V_2O_5 -Polymorph^[12] läßt sich auf analoge Weise von der V_2O_5 -Struktur ableiten, indem man zunächst die terminalen Sauerstoffatome entfernt, die unendlichen Blattstrukturen faltet und zuletzt die terminalen Sauerstoffatome wieder in neuen Positionen anfügt.

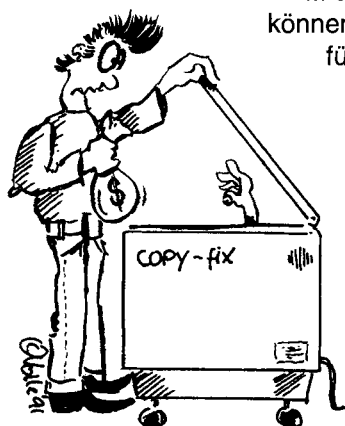
Die Beziehung zwischen V_2O_5 -Blattstrukturen und Polyvanadat-Körben, -Bändern, -Schalen und -Fässern ist nicht nur rein topologischer Art. Die blattförmigen, quadratisch-pyramidalen VO_5 -Einheiten in V_2O_5 und verwandten Vanadaten wie $\alpha\text{-VOPO}_4$ ^[13] sind über schwache, 2,8 Å lange V-O-Bindungen miteinander verbunden. Als Folge davon sind die Schichten leicht unter Bildung von Intercalationskomplexen^[11, 14] voneinander zu trennen. In den klassischen Vanadat-Käfigen liegen ähnliche Strukturverhältnisse vor. Der Käfig aus quadratisch-pyramidalen VO_5 -Einheiten im Anion von **2**^[3] beispielsweise ist über sehr schwache V-O-

Bindungen an ein eingeschlossenes Wassermolekül gebunden. „Intercalationschemie“ ist jedoch unmöglich, da das Grundgerüst des Käfigs den Zugang zu den Vanadium-Koordinationsstellen blockiert. Dies ist bei den neuen Strukturtypen C–F und H nicht der Fall, wo die quadratisch-pyramidal koordinierten Vanadiumzentren relativ leicht zugänglich sind und sich Gast-Wirt-Chemie realisieren lässt. Unter diesem Aspekt wurde bisher nur das System $[L \subset (V_{12}O_{32})]^{4-}$ (L beispielsweise CH_3CN) untersucht^[4, 15], jedoch darf man auf eine reichhaltige Chemie gespannt sein, wenn man die Analogie zu der Wirt-Gast-Chemie einer weiteren Klasse oxidischer Festkörper, der Zeolithe, in Betracht zieht.

[1] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34.

- [2] R. Kato, A. Kobayashi, Y. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6571; *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 240.
 [3] G. K. Johnson, E. O. Schlemper, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3645.
 [4] V. W. Day, W. G. Klemperer, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5959.
 [5] Q. Chen, S. Liu, J. Zubietta, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4433.
 [6] D. D. Heinrich, K. Folting, W. E. Streib, J. C. Huffman, G. Christou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1411.
 [7] W. Priebsch, D. Rehder, M. von Oeynhausen, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 761.
 [8] G. Huan, A. J. Jacobsen, V. W. Day, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 422.
 [9] A. Müller, R. Rohlfing, J. Döring, M. Penk, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 588.
 [10] A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, R. Rohlfing, A. Armatage, H. Bogge, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1674.
 [11] R. Enjalbert, J. Galy, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1986**, *42*, 1467.
 [12] J. M. Cocciantelli, P. Graverean, J. P. Doumerc, M. Pouchard, P. Hagenmüller, *J. Solid State Chem.* **1991**, *93*, 497.
 [13] B. Jordan, C. Calvo, *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 2621.
 [14] J. W. Johnson, A. J. Jacobson, J. F. Brody, S. M. Rich, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3820.
 [15] W. G. Klemperer, T. A. Marquart, O. M. Yaghi, *Mater. Chem. Phys.* **1991**, *29*, 97.

Nur Kopieren ist teurer...



... und zudem mühsamer! Diplomanden und Doktoranden können als studentische Mitglieder der GDCH die "Angewandte" für zehn Mark und ein paar Zerquetschte jeden Monat druckfrisch frei Haus erhalten. Das sind weniger als acht Pfennige pro Seite!

Interessiert?

Dann rufen Sie doch einfach bei Beate Schork an (Tel. 0 62 01 / 6 06 - 1 99) oder schicken ihr ein Fax (0 62 01 / 6 06 - 1 84). Aber natürlich können Sie ihr auch schreiben:

VCH-Leserservice, Postfach 10 11 61, 6940 Weinheim

