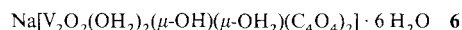
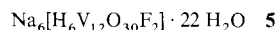
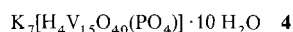
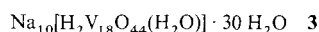
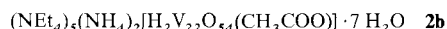
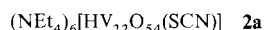
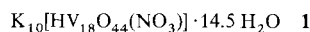


# Steuerung der Verknüpfung anorganischer Einheiten in V-O-Verbindungen: von Clusterhüllen als molekularen Containern über Clusteraggregate zu Festkörperstrukturen\*\*

Von Achim Müller\*, Ralf Rohlfing, Erich Krickemeyer und Hartmut Bögge

Professor Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Steuerung der Verknüpfung von anorganischen Komplex- oder Molekülfragmenten zu Oligomeren oder dreidimensional „unendlichen Strukturen“ ist von allgemeiner Bedeutung, unter anderem im Hinblick auf präbiotische Vorgänge und das „Molecular Engineering“ von Materialien; Gesetzmäßigkeiten dieses Vorgangs sind jedoch nahezu unbekannt. Wir konnten nun zeigen, daß sich die Verknüpfung von  $V^{n+}O_x$ -Polyedern (Tetraeder, Oktaeder und quadratische Pyramiden) und die Art der Organisation der Spins der V-Zentren in den entstehenden Aggregaten durch überwiegend anionische Template in einem weiten Bereich beeinflussen läßt. In Abhängigkeit vom Steuerungsagens entstehen schalenförmige Cluster (molekulare Container, Carceranden<sup>[1]</sup>), in denen sich das Steuerungsagens im zentralen Hohlraum befindet (**1**, **2a**, **3** und **4**), oder V-O-Aggregate, in denen das Steuerungsagens an der Außenwand der Schale positioniert ist (**6** und **7**). Die Clusteranionen von **2b** und **5** sind Übergangsformen dieser zwei Typen sowie neuartige Wirt-Gast-Verbindungen und repräsentieren neue Strukturtypen. Die Ergebnisse haben Modellcharakter für die grundlegende Frage der Organisationstendenzen materieller Systeme.



me<sup>[2]</sup>. Die gemischtvalenten (**1–5**, **7**) und reduzierten (**6**) Vanadium-Sauerstoff-Verbindungen konnten durch Reduktion (**1**, **3–7**) von Vanadat(v)- oder Oxidation (**2**) von Vanadat(IV)/Vanadat(v)-Verbindungen in Wasser (unter Beeinflussung der Verknüpfungsart der  $V^{n+}O_x$ -Polyeder durch Template) synthetisiert und durch Elementaranalyse (einschließlich manganometrischer Titration des  $V^{IV}$ -Gehalts, thermogravimetrischer Bestimmung des Kristallwassergehalts und ionenchromatographischer Bestimmung von  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$  und  $F^-$ ), IR-Spektroskopie, Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[3]</sup> und Bestimmung der Bindungswertsummen<sup>[3]</sup> charakterisiert werden.

Die Strukturen der Anionen in den Verbindungen **1–7** gehen aus Abbildung 1 (käfigartige Clusterschalen (Carceranden) mit zentralpositionierten Templaten: Typ I), Abbildung 2 („zentrale“ Clusteraggregate aus  $V^{n+}O_x$ -Polyedern mit terminalen organischen Anionen als Liganden, d. h. mit

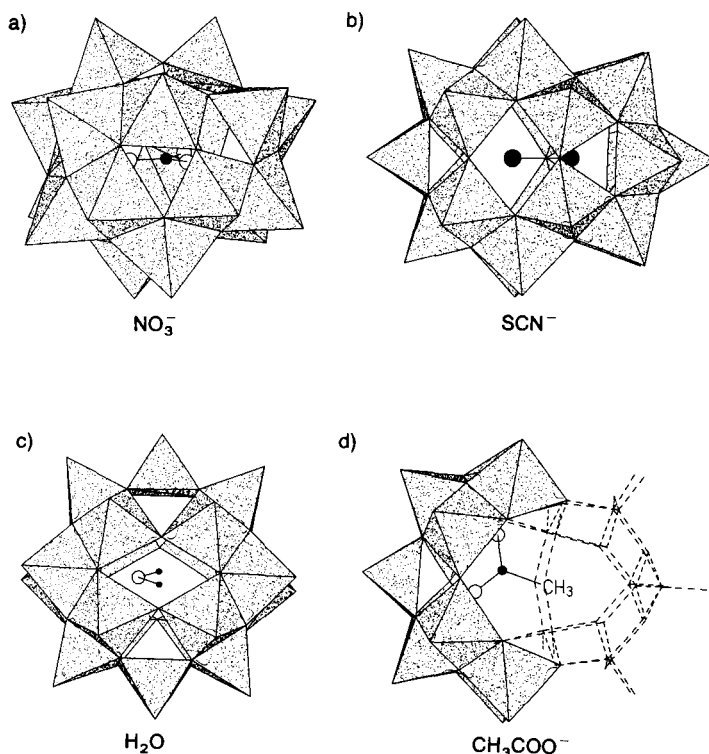


Abb. 1. Polyederdarstellungen der Anionen von **1** (a), **2a** (b), **2b** (c; nur eine der  $V_{22}O_{54}$ -Halbschalen) und **3** (d). Die zentralen Anionen und Moleküle sind unter den Polyedern nochmals angegeben. Ausgewählte Abstände [pm]:  $V-O_{term}$  156–163,  $V-\mu_3-O$  171–193,  $V-\mu_3-O$  178–212; spezielle Angaben: **1**:  $V-\mu_2-O(H)$  195–196,  $N-O$  120–129,  $V \cdots O(NO_2) > 278$ ,  $O \cdots O(NO_2) > 274$ ; **2a**:  $S-(CN)-S-(CN)$  209,  $V \cdots S-(CN) > 365$ ,  $O \cdots S-(CN) > 353$  ( $SCN^-$  fehlgeordnet und CN nicht aufgelöst); **2b**:  $C-O$  124–130,  $C-C$  147,  $V \cdots O(CO) > 251$ ,  $O \cdots O(CO) > 262$ ,  $V \cdots C(O_2) > 344$ ,  $O \cdots C(O_2) > 337$ ,  $V \cdots C(H_3) > 398$ ,  $O \cdots C(H_3) > 359$ ; **3**:  $V-\mu_2-O(H)$  185–189,  $V \cdots O(H_2) > 325$ ,  $O \cdots O(H_2) > 314$ ,  $O \cdots H(OH) > 279$  (Ausnahme: für zwei O-Atome der Hülle, die die Fixierung des zentralen  $H_2O$ -Moleküls durch H-Brückenbindungen bewirken, gilt:  $O \cdots O(H_2)$  291–292,  $O \cdots H(OH)$  229).

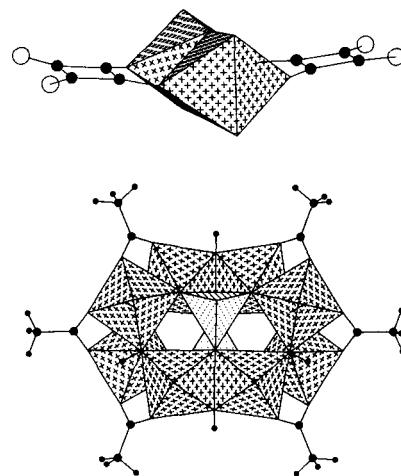


Abb. 2. Polyederdarstellungen der Anionen von **6** (oben) und **7** (unten). Ausgewählte Abstände [pm]:  $V-O_{term}$  157–161,  $V-\mu_2-O(H)$  194–199,  $V-O(C)$  198–203; spezielle Angaben: **6**:  $V-O(H_2)_{term}$  202–207,  $V-\mu_3-O(H_2)$  236–240,  $C-O$  121–131,  $C-C$  142–148; **7**:  $V-\mu_3-O$  175–228,  $V-\mu_3-O(H)$  204–226,  $C-O$  125–127,  $C-C$  149–150.

[\*] Prof. Dr. A. Müller, Dipl.-Chem. R. Rohlfing, E. Krickemeyer, Dr. H. Bögge  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 100131, W-4800 Bielefeld 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

hydrophobem (abschirmenden) Teil wie bei der Quadratsäure: Typ II<sup>[4]</sup> sowie Abbildung 3 hervor. Die Strukturtypen sind schematisch in Abbildung 4 dargestellt, wobei die Zahl der unterschiedlichen  $V^{n+}O_x$ -Polyeder, die Symmetrie (Punktgruppe) des V-O-Aggregats sowie das  $V^{IV}/V^V$ -Ver-

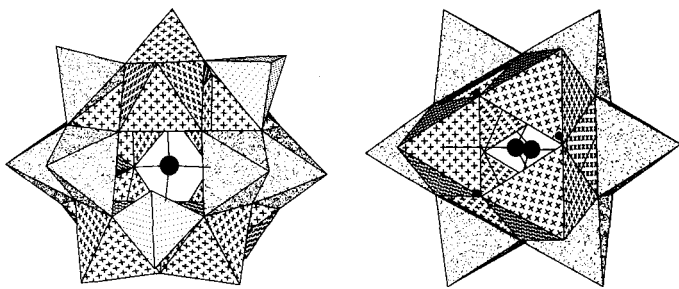


Abb. 3. Polyederdarstellungen der Anionen von **4** (links) und **5** (rechts). Ausgewählte Abstände [pm]: V-O<sub>term</sub> 160-165, V-μ<sub>2</sub>-O(H) 181-205, V-μ<sub>3</sub>-O 181-213; spezielle Angaben: **4**: V-μ<sub>2</sub>-O 169-204, P-O 152-155, V-O(PO<sub>3</sub>) 218-230; **5**: V-F 217-219, F...F 311 (Oktaeder: Kreuze; quadratische Pyramiden: zufällige Punktierung; Tetraeder: gleichmäßige Punktierung).

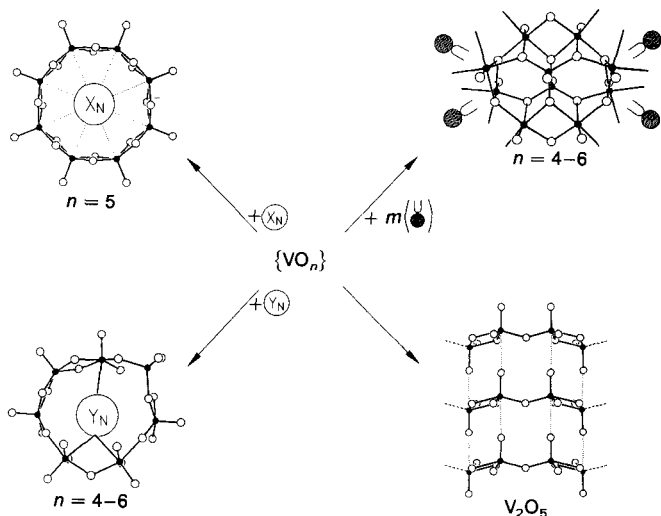


Abb. 4. Schematische Darstellung der Verknüpfungsmöglichkeiten von VO<sub>x</sub>-Einheiten ( $n$  = Koordinationszahl; nucleophile Substrate: Y<sub>N</sub> (stark) und X<sub>N</sub> (schwach); anionisches Substrat mit hydrophobem Rest:  $\bullet$ ).

hältnis in Tabelle 1 zusammengestellt sind. Es zeigt sich, daß bei schwacher anziehender Wechselwirkung zwischen dem zentralen nucleophilen Anion oder Molekül (z.B. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> bei **1**) und den elektrophilen oder Lewis-aciden V<sup>n+</sup>-Zentren quadratische Pyramiden zu einem Carceranden verknüpft werden<sup>[5]</sup> (**1**–**3**). Ist diese Wechselwirkung stark, da beispielsweise das Anion hochgeladen ist (z.B. PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> in **4**), kön-

Tabelle 1. Strukturtypen [a], VO<sub>x</sub>-Polyedertypen sowie Zahl der V<sup>IV</sup>- und V<sup>V</sup>-Zentren (formal) [b] der Clusteranionen in **1**–**7**.

	Typ	V <sup>IV</sup> /V <sup>V</sup>	Oktaeder	quadrat. Pyramiden	Tetraeder	Symmetrie des V-O- Aggregats
<b>1</b>	I	12/6	-	18	-	C <sub>2</sub>
<b>2a</b>	I	8/14	-	22	-	D <sub>2d</sub>
<b>2b</b>	(II)	10/12	-	22	-	D <sub>2d</sub>
<b>3</b>	I	14/4	-	18	-	D <sub>2h</sub>
<b>4</b>	(I)	3/12	8 [c]	5	2 (V <sup>V</sup> )	C <sub>1</sub>
<b>5</b>	(I)	10/2	6 [d] (V <sup>IV</sup> )	6	-	D <sub>3d</sub>
<b>6</b>	II	2/-	2 [e] (V <sup>IV</sup> )	-	-	C <sub>2v</sub>
<b>7</b>	II	8/2	8 [e] (V <sup>IV</sup> )	-	2 (V <sup>V</sup> )	C <sub>2h</sub>

[a] I: käfigartig mit hydrophilem zentralen Templat (Gast) bei schwacher Wechselwirkung mit der Clusterhülle; II: zentrales Clusteraggregat mit äußerem Steuerungsagens mit hydrophobem Rest, (I): wie I, aber mit hydrophilem zentralen Templat und starker Wechselwirkung; (II): wie I aber mit zentralem Templat mit hydrophobem Teil (Übergangstyp zwischen I und II). [b] Delokalisierte Valenzzustände, wenn nicht separat angegeben. [c] Drei kanten- und ein flächenverknüpftes Oktaederpaar. [d] Kantenverknüpfte VO<sub>3</sub>F-Oktaeder. [e] Kantenverknüpft.

nen auch andere Polyeder, primär Oktaeder (Bildung meist unter Einbeziehung eines Atoms des Templats), in den Strukturen vorkommen. Im Clusteranion von **5** ist einerseits ein F<sup>-</sup>-Ion als Gast für den Hohlraum zu klein, andererseits bewirkt es als Nucleophil eine starke V-F-Wechselwirkung. Hierbei spielen allerdings auch elektronische Einflüsse eine Rolle (vgl. Vorkommen von VO<sub>4</sub>-Tetraedern nur bei V<sup>V</sup>-Zentren). **2b** ist ein neuer Typ von Wirt-Gast-Verbindung: die hydrophobe CH<sub>3</sub>-Gruppe des Acetat-Anions ragt kaum aus einer der beiden V<sub>22</sub>O<sub>54</sub>-Halbschalen heraus (siehe Abb. 1), wobei die Carboxygruppe relativ stark mit den V-Zentren wechselwirkt (vgl. Abstände).

Im einzelnen läßt sich zu den Strukturen der Anionen von **1**–**7** folgendes sagen: die Struktur des Anions von **4** ist interessant, weil drei unterschiedliche VO<sub>x</sub>-Polyeder ( $x = 4, 5, 6$ ) vorkommen, die des Anions von **1** dagegen, da die Hülle nahezu komplementär zur zentralen NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Einheit ist (die C<sub>2</sub>-Achsen der Schale und des NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ions fallen allerdings nicht zusammen). Das SCN<sup>-</sup>-Ion des Anions von **2a**, das fehlgeordnet in der bekannten V<sub>22</sub>O<sub>54</sub>-Schale<sup>[6]</sup> auf der S<sub>4</sub>-Achse und damit formal senkrecht zum kleineren, aber topologisch gleichen N<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ion in der ähnlichen V<sub>18</sub>O<sub>44</sub>-Schale von [H<sub>2</sub>V<sub>18</sub>O<sub>44</sub>(N<sub>3</sub>)]<sup>5-</sup><sup>[6]</sup> positioniert ist, scheint im Carceranden förmlich zu schwimmen (lange V-(SCN)-Abstände zeigen extrem geringe Wechselwirkung). Während im Zweikernkomplex **6** zwei V<sup>IV</sup>O<sub>6</sub>-Oktaeder kantenverknüpft sind, werden in **7** zwei Sätze von vier kantenverknüpften V<sup>IV</sup>O<sub>6</sub>-Oktaedern über zwei V<sup>V</sup>O<sub>4</sub>-Tetraeder so verknüpft, daß eine neuartige Doppelschichtstruktur entsteht. **5** hat eine für die Polyanionen-Übergangsmetall-Chemie neuartige Struktur<sup>[7]</sup>. Sie besteht aus zwei Gruppen von drei wie im Keggin-Ion über Kanten verknüpften Oktaedern (aber mit μ<sub>3</sub>-F-Zentren), die über sechs quadratische Pyramiden verknüpft sind. Hier wirkt sich offensichtlich die Abstoßung und der direkte Kontakt der F<sup>-</sup>-Ionen im Zentrum (F...F = 311 pm) strukturbestimmend aus.

Die topologische und elektronische Vielfalt in Vanadium-Sauerstoff-Komplexen ist extrem (vgl. auch die vielen mineralischen Vanadiumoxidverbindungen<sup>[8]</sup>). Eine zentrale Rolle kommt der in der Strukturhierarchie dominierenden pyramidalen O=V<sup>n+</sup>O<sub>4</sub>-Einheit zu, deren Verknüpfungsart durch schwache O=V...X-Wechselwirkungen (X = Nucleophil) gesteuert wird<sup>[9–11]</sup>, wobei molekulare Container, aber auch typische Festkörperstrukturen wie in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[12]</sup> (O=V als Nucleophil) resultieren. Bei der Bildung und Verknüpfung der V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schichten kann man hierbei ein Schablonenprinzip zugrunde legen, wobei die Schicht  $n + 1$  an der Schablonenschicht  $n$  über die schwache Wechselwirkung O=V...O=V entsteht. Der Schichtabstand  $d = 279.1$  pm ist relativ groß. Die O=V...O=V-Wechselwirkung in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist offensichtlich mit der in den hier beschriebenen Containerverbindungen vergleichbar, wobei in diesen die schwache abstoßende Wechselwirkung zwischen den O=V-Gruppen die Krümmung der Schalen beeinflusst. Die Wechselwirkung zwischen den Schichten des V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gitters kann auch mit der Wechselwirkung O=V(Schale)...O=V(Cluster) des zentralen {V<sub>4</sub>O<sub>4</sub>}O<sub>4</sub>-Clusters mit der Schale des [V<sub>34</sub>O<sub>82</sub>]<sup>10-</sup>-Anions<sup>[13]</sup> in K<sub>10</sub>[V<sub>34</sub>O<sub>82</sub>] · 20 H<sub>2</sub>O verglichen werden (O=V(Schale)...O=V(Cluster) > 254 pm). Voraussetzung für das Vorliegen von O=V<sup>n+</sup>O<sub>4</sub>-Einheiten ist in allen Fällen eine relativ schwache Nucleophilie und geringe Basizität der relevanten Zentren des Steuerungsgagens (z.B. im Falle der Anionen von starken Säuren wie ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> und X<sup>-</sup> (X = Halogen), aber auch von H<sub>2</sub>O und der O=V-Gruppen einer Schicht von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Die V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schicht wird dadurch stabilisiert, daß O=V-Gruppen bei kantenverknüpften Pyramiden (kurze V-V-Kontakte) auf unterschiedlichen Seiten der Ebene vorkommen.

**1:** Eine Lösung von 3.45 g KVO<sub>3</sub> (25.0 mmol) in 50 mL H<sub>2</sub>O wird in einem mit einem Uhrglas bedeckten 100 mL-Erlenmeyer-Kolben (Weithals) bei 90 °C mit 182 µL N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (100 %, 3.75 mmol) versetzt und 1 h ohne Rühren bei dieser Temperatur gehalten. Danach wird der pH-Wert der nunmehr tiefbraunen Lösung mit HNO<sub>3</sub> (65 %) auf etwa 8.0 eingestellt und durch weitere Säurezugabe (alle 15 min) 2 h konstant gehalten. Die Lösung wird, nach weiteren 3 h bei 90 °C, auf 20–25 °C abgekühlt, die nach 1 d ausgefallenen schwarzen Nadeln abfiltriert, mit wenig wäßrigem 2-Propanol (50 %) gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 1.6 g. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>] = 1355 (m, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 965 (s, V=O<sub>term</sub>), 815 (w, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 700 (s), 615 (sh, V-O-V).

**3–7** werden entsprechend durch Reduktion wäßriger Vanadat(v)-Lösungen und anschließender Zugabe der Anionen PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (**4**), F<sup>-</sup> (**5**), C<sub>4</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> (**6**) und CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> (**7**) (statt NO<sub>3</sub><sup>-</sup> bei **1**) hergestellt.

**2a:** Eine Lösung von 4.0 g NH<sub>4</sub>SCN (21.2 mmol) in 100 mL H<sub>2</sub>O wird in einem mit einem Uhrglas bedeckten 100 mL-Erlenmeyer-Kolben (Weithals) bei 75 °C mit 0.83 g frisch hergestelltem (NH<sub>4</sub>)<sub>8</sub>[H<sub>9</sub>V<sub>10</sub>O<sub>50</sub>] · 11 H<sub>2</sub>O [**14**] (0.4 mmol) versetzt und 2–3 d ohne Rühren bei 75 °C belassen. Die ausgefallenen schwarzen Kristalle werden von der heißen Lösung abfiltriert, mit wenig kaltem H<sub>2</sub>O gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 0.5 g. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>] = 2040 (m, SCN), 995 (s, V=O<sub>term</sub>), 835 (m), 785 (m), 705 (s), 625 (s, V-O-V).

**2b** wird entsprechend durch Oxidation von (NH<sub>4</sub>)<sub>8</sub>[H<sub>9</sub>V<sub>10</sub>O<sub>50</sub>] · 11 H<sub>2</sub>O mit Luftsauerstoff in Gegenwart von CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> (statt SCN<sup>-</sup> bei **2a**) hergestellt.

Eingegangen am 23. Dezember 1992 [Z 5772]

- [1] Vgl. die Definition der Container- und Carcerandenfunktion bei D. J. Cram, *Nature* **1992**, 356, 29 sowie bei F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1992**.
- [2] Die Clustergröße, die Variation der Zahl der V<sup>IV</sup>-(d<sup>1</sup>)-Zentren (Spins), deren magnetische Wechselwirkung (D. Gatteschi, L. Pardi, A. L. Barra, A. Müller, J. Döring, *Nature* **1991**, 354, 463) und die Größe der Hohlräume können in einem größeren Bereich verändert werden (vgl. beispielsweise die Modellierung der Hohlräume von Zeolithen: P. C. H. Mitchell, *ibid.* **1990**, 348, 15). Weiterhin lassen sich die Clusterschalen als relativ inerte Matrices (mit geringen Wechselwirkungen) für unterschiedlich große Anionen verwenden (A. Müller, E. Diemann, E. Krickemeyer, S. Che, *Naturwissenschaften* **1993**, 80, 77).
- [3] **1:** P2<sub>1</sub>/n, *a* = 1106.5(3), *b* = 4618.0(14), *c* = 1269.3(4) pm,  $\beta$  = 113.56(2)°, *V* = 5945(3) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, *Z* = 4, *R* = 0.075 für 5055 unabhängige Reflexe (*F*<sub>0</sub> > 3σ(*F*<sub>0</sub>)). **2a:** C2/c, *a* = 2072.6(8), *b* = 2030.6(9), *c* = 2417.6(9) pm,  $\beta$  = 93.50(3)°, *V* = 10156(4) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, *Z* = 4, *R* = 0.118 für 4558 unabhängige Reflexe (*F*<sub>0</sub> > 4σ(*F*<sub>0</sub>); zum hohen *R*-Wert vgl. Fehlordnung des SCN<sup>-</sup>-Ions im Zentrum der V<sub>2</sub>O<sub>5.4</sub>-Schale). **2b:** P1, *a* = 1475.4(2), *b* = 1505.1(2), *c* = 1513.0(2) pm,  $\alpha$  = 60.13(1),  $\beta$  = 62.75(1),  $\gamma$  = 87.00(1)°, *V* = 2521.8(5) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, *Z* = 1, *R* = 0.039 für 10684 unabhängige Reflexe (*F*<sub>0</sub> > 4σ(*F*<sub>0</sub>)). **3:** P1, *a* = 1202.7(2), *b* = 1311.4(2), *c* = 1347.1(1) pm,  $\alpha$  = 114.93(1),  $\beta$  = 93.21(1),  $\gamma$  = 113.64(1)°, *V* = 1699.2(3) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, *Z* = 1, *R* = 0.027 für 7218 unabhängige Reflexe (*F*<sub>0</sub> > 4σ(*F*<sub>0</sub>)). Die Positionen der H-Atome der H<sub>2</sub>O-Moleküle wurden aus der Differenz-Fourier-Synthese nach einer Hochwinkelverfeinerung ermittelt und als auf den entsprechenden O-Atomen „reitend“ mit festem U-Wert verfeinert. **4:** P2<sub>1</sub>/n, *a* = 1251.2(2), *b* = 1893.0(4), *c* = 2062.0(3) pm,  $\beta$  = 90.03(1)°, *V* = 4884.1(15) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, *Z* = 4, *R* = 0.050 für 8558 unabhängige Reflexe (*F*<sub>0</sub> > 4σ(*F*<sub>0</sub>)). **5:** P2<sub>1</sub>/n, *a* = 1002.3(1), *b* = 1267.0(2), *c* = 1945.7(3) pm,  $\beta$  = 100.33(1)°, *V* = 2430.8(5) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, *Z* = 2, *R* = 0.040 für 3998 unabhängige Reflexe (*F*<sub>0</sub> > 4σ(*F*<sub>0</sub>)). Die Positionen der H-Atome des Anions wurden aus der Differenz-Fourier-Synthese nach einer Hochwinkelverfeinerung ermittelt und als auf den entsprechenden O-Atomen „reitend“ mit festem U-Wert verfeinert. **6:** Cc, *a* = 1501.1(2), *b* = 648.5(1), *c* = 2032.3(3) pm,  $\beta$  = 97.21(1)°, *V* = 1962.6(5) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, *Z* = 4, *R* = 0.097 für 1722 unabhängige Reflexe (*F*<sub>0</sub> > 4.4σ(*F*<sub>0</sub>)). **7:** P1, *a* = 1021.4(2), *b* = 1031.7(2), *c* = 1558.5(3) pm,  $\alpha$  = 78.12(1),  $\beta$  = 78.66(1),  $\gamma$  = 85.82(1)°, *V* = 1574.8(5) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, *Z* = 1, *R* = 0.040 für 6402 unabhängige Reflexe (*F*<sub>0</sub> > 4σ(*F*<sub>0</sub>)). Messung in Mutterlauge. Die Positionen der H-Atome des Anions wurden aus der Differenz-Fourier-Synthese nach einer Hochwinkelverfeinerung ermittelt und als auf den entsprechenden O- und C-Atomen „reitend“ mit festem U-Wert verfeinert. Die aus den Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramme stimmen mit den gemessenen überein. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56998, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Aus der Differenz-Fourier-Synthese nach einer Hochwinkelverfeinerung konnten folgende Positionen der H-Atome für **3**, **5** und **7** röntgenographisch ermittelt werden: für **3** die aller Wassermoleküle (Kristallwasser und Gastmolekül), für **5** und **7** die der Anionen einschließlich der Methylprotonen von **7** (vgl. Abb. 1–3). Über die Bindungswertsumme (I. D. Brown in *Structure and Bonding in Crystals*, Vol. II (Hrsg.: M. O'Keefe, A. Navrotsky), Academic Press, New York, **1981**, S. 1) ließen sich nach der Formel  $n = \exp[-(R - R_0)/B]$  (*n* = Bindungswertsumme, *R* = V-O-Abstand [pm], *R*<sub>0</sub> = 179 pm, *B* = 31.9 pm) für **1**, **3**, **4** und **6** alle protonierten O-Atome der Anionen entsprechend einer charakteristischen Erniedrigung der Bindungswertsumme lokalisieren. So ergeben sich für **1** eine μ<sub>2</sub>-O(H)-Brücke, für **3** zwei μ<sub>2</sub>-O(H)-Brücken, für **4** vier μ<sub>2</sub>-O(H)-Brücken und für **6** eine μ<sub>2</sub>-O(H)- sowie eine μ<sub>2</sub>-O(H<sub>2</sub>)-Brücke (*trans* zu V=O<sub>term</sub>) und zwei terminale H<sub>2</sub>O-Liganden (*trans* zur μ<sub>2</sub>-O(H)-Brücke). Für die Anionen von **2a** und **2b** ergaben sich die in den Formeln angegebenen Protonierungen (im allgemeinen an Brücken-O-Atomen) am Anion aufgrund der Ladungsbilanz.
- [4] Anionen organischer Säuren, d. h. mit hydrophobem Rest, können als terminale Liganden diskrete Aggregate aus V<sup>IV</sup>-O<sub>x</sub>-Polyedern stabilisieren und im Kristallgitter abschirmen. (Sie übernehmen dabei formal die Funktion der O=V-Gruppen in den Containerverbindungen.) Hierzu sind kleine und hoch negativ geladene Anionen wie F<sup>-</sup> bzw. PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> nicht geeignet, da sie stark mit den V-Zentren wechselwirken.
- [5] Nach der Isolierung der ersten Wirt-Gast-Verbindung des V-O-Systems mit schwacher Wechselwirkung und Komplementarität von Schale und zentraler kugelsymmetrischer Einheit entsprach die Synthese von [H<sub>2</sub>V<sub>18</sub>O<sub>44</sub>(N<sub>3</sub>)<sup>5-</sup>] und [HV<sub>2</sub>O<sub>34</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sup>6-</sup>] [6] unseren Erwartungen. Eine Untersuchung der Hohlräume ergab, daß z. B. in der V<sub>18</sub>O<sub>44</sub>-Hülle die Einlagerung größerer Gäste möglich sein sollte (statt des N<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ions z. B. ein NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ion wie in [H<sub>6</sub>V<sub>18</sub>O<sub>44</sub>(NO<sub>3</sub>)<sup>11-</sup>]; unpublizierte Ergebnisse). Dies bedeutet, daß der Platz in diesen Schalen auch so „genutzt“ werden kann, daß bezüglich der gewissen Container- oder Carcerandenfunktion [1] nicht unbedingt Komplementarität bestehen muß. Ein bemerkenswertes Beispiel hierfür ist die Verbindung **2a**, wobei die Größe des SCN<sup>-</sup>-Ions die Substitution des topologieanalogen N<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ions in die Schale von [H<sub>2</sub>V<sub>18</sub>O<sub>44</sub>(N<sub>3</sub>)<sup>5-</sup>] verhindert. Von einer Templatsteuerung durch ein Anion läßt sich entsprechend der Argumentation in [6] allerdings dennoch in allen Fällen sprechen, da die Clusterschalen etwa entsprechend der Größe der Template gebildet werden. Besonders eindrucksvoll für den Steuerungsmechanismus im oben erwähnten Zusammenhang sind folgende Befunde: 1. Schalen exakt gleicher Zusammensetzung kommen in kausaler Abhängigkeit vom zentralen Anion mit unterschiedlicher Struktur vor (vgl. O<sub>24</sub>-Anordnung als Rhombenokuboktaeder in der V<sub>18</sub>O<sub>42</sub>-Schale mit zentralem XY<sub>4</sub> oder als 14. Archimedischer Körper mit kugelsymmetrischem Gast: A. Müller, M. Penk, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, J. Döring, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 926 sowie [6]). 2. Die zentrale kubusartige {V<sub>4</sub>O<sub>4</sub>}<sub>4</sub>-Einheit im [V<sub>36</sub>O<sub>82</sub>]<sup>10-</sup>-Ion, das einen (allerdings stark verzerrten) Ausschnitt aus einer kubischen Festkörperdefektstruktur vom NaCl-Typ darstellt, hat nahezu eine „Keimfunktion“ für die Genese der Clusterhülle [13]. Man kann hier von einer „Auslöse-Kausalität“ sprechen. Hierbei ist auch bemerkenswert, daß sich alle bekannten Clusterschalen vom Typ I formal vom V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gitter [12] ableiten lassen (z. B. die V<sub>18</sub>O<sub>44</sub>- und V<sub>22</sub>O<sub>54</sub>-Schalen (W. G. Klemperer, T. A. Marquart, O. M. Yaghi, *ibid.* **1992**, 104, 51 bzw. **1992**, 31, 49) aber auch die Schalen von [V<sub>15</sub>O<sub>36</sub>Cl]<sup>6-</sup> (A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, H.-J. Walberg, H. Bögge, *ibid.* **1987**, 99, 1060 bzw. **1987**, 26, 1045) und von **1**). (Einige Besonderheiten dieser Wirt-Gast-Chemie sind bei H. Reuter, *ibid.* **1992**, 104, 1210 bzw. **1992**, 31, 1185 sowie in der *Naturwiss. Rundschau* **1992**, 45, 368 beschrieben.)
- [6] A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, R. Rohlfing, A. Armatage, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1674.
- [7] Eine ähnliche Struktur liegt allerdings im [(iPrSn)<sub>12</sub>O<sub>14</sub>(OH)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>-Ion vor: H. Puff, H. Reuter, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 373, 173.
- [8] H. T. Evans, Jr., J. S. White, Jr., *Mineral. Rec.* **1987**, 18, 333; A. Müller, J. Döring, M. I. Khan, V. Wittneben, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 203; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 210.
- [9] In den Carceranden mit zentriertem Anion halten sich abstoßende (O...Anion) und anziehende (V<sup>IV</sup>...Anion) Kräfte die Waage (vgl. A. Müller, K. Hovemeier, R. Rohlfing, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1192). Dies läßt sich anschaulich dadurch belegen, daß in den Verbindungen (NEt<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[V<sub>4</sub>O<sub>8</sub>(NO<sub>3</sub>)(tca)<sub>4</sub>] · H<sub>2</sub>O (D. D. Heinrich, K. Folting, W. E. Streib, J. C. Huffman, G. Christou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1411; tca = C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>SCOO<sup>-</sup> und [K<sub>2</sub>[V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>tBu)<sub>4</sub>]] [O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>tBu] · 2 tBuCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H (W. Pribsch, D. Rehder, M. von Oeynhausen, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 761) die (V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>6</sub>-Einheit bemerkenswerterweise sowohl ein Kation als auch ein Anion komplexieren kann. Offensichtlich müssen mehr als vier Lewis-acide V-Zentren vorhanden sein, wenn ausschließlich Anionen komplexiert werden sollen.
- [10] Die Verknüpfungsart der O=V<sup>IV</sup>-O<sub>4</sub>-Pyramiden erstreckt sich zwischen „schwach“, d. h. Verknüpfung nur über μ<sub>2</sub>-O-Atome entsprechend der Stöchiometrie {(O=V)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>}, des Keggin-Typs, und „maximal“, d. h. Verknüpfung nur über μ<sub>3</sub>-O-Atome entsprechend der Stöchiometrie {(O=V)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>}<sub>n</sub> der erweiterten V<sub>18</sub>O<sub>42</sub>-Keggin-Schale (M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 34). Die molekularen Container vom Typ I, aber auch V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit μ<sub>2</sub>-O- und μ<sub>3</sub>-O-Funktionen, haben infolgedessen eine Verknüpfungsart zwischen schwach und maximal; unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] Vgl. auch M. T. Pope, *Nature* **1992**, 355, 27.
- [12] R. Enjalbal, J. Galy, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1986**, 42, 1467; A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon, Oxford, **1984**, S. 568.
- [13] A. Müller, R. Rohlfing, J. Döring, M. Penk, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 588.
- [14] A. Müller, M. Penk, E. Krickemeyer, H. Bögge, H.-J. Walberg, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1787; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1719.