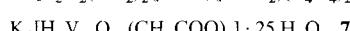
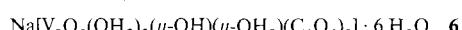
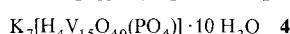
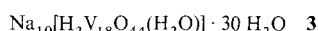
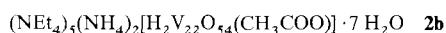
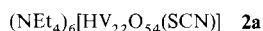


# Steuerung der Verknüpfung anorganischer Einheiten in V-O-Verbindungen: von Clusterhüllen als molekularen Containern über Clusteraggregate zu Festkörperstrukturen<sup>\*\*</sup>

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 Steuerungsgens entstehen schalenförmige Cluster (molekulare Container, Carceranden<sup>[11]</sup>), in denen sich das Steuerungsgens im zentralen Hohlraum befindet (**1**, **2a**, **3** und **4**), oder V-O-Aggregate, in denen das Steuerungsgens 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>[21]</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 Bindungswalenzsummen<sup>[3]</sup> charakterisiert werden.

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

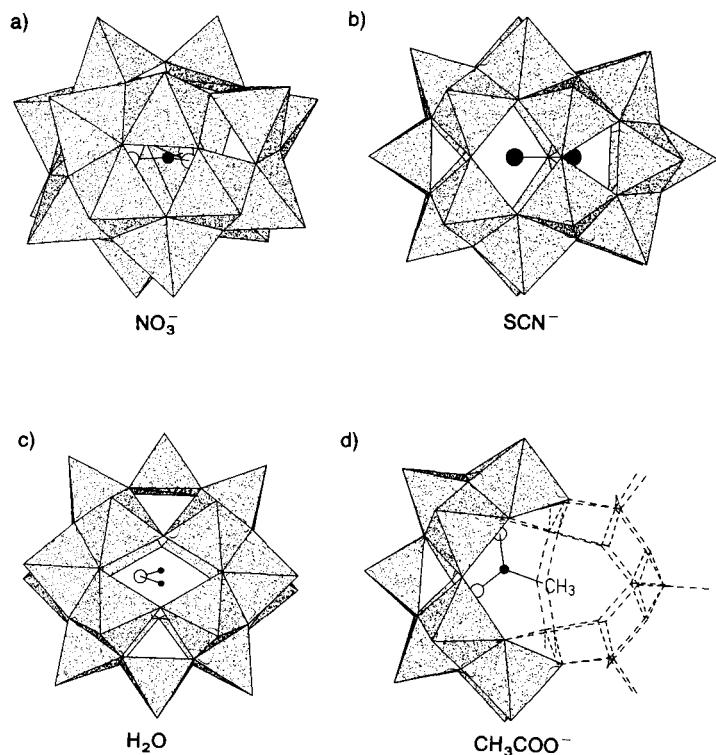


Abb. 1. Polyhedraldarstellungen der Anionen von **1** (a), **2a** (b), **2b** (d; nur eine der  $V_{22}O_{54}$ -Hülschalen) und **3** (c). Die zentralen Anionen und Moleküle sind unter den Polyedern nochmals angegeben. Ausgewählte Abstände [pm]:  $V-O_{term}$  156–163,  $V-\mu_2-O$  171–193,  $V-\mu_3-O$  178–212; spezielle Angaben: **1**:  $V-\mu_2-O(H)$  195–196,  $N-O$  120–129,  $V \cdots O(NO_3^-) > 278$ ,  $O \cdots O(NO_3^-) > 274$ ; **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,  $O \cdots H(OH) > 229$ ).

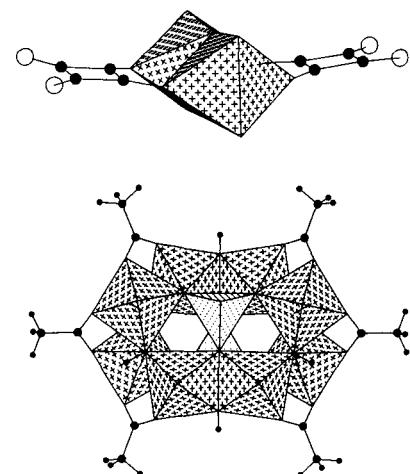


Abb. 2. Polyhedraldarstellungen der Anionen von **6** (oben) und **7** (unten). Ausgewählte Abstände [pm]:  $V-O_{term}$  157–161,  $V-\mu_2-O(H)$  194–199,  $V-O(C)$  198–203; spezielle Angaben: **6**:  $V-O(H_2)_{term}$  202–207,  $V-\mu_2-O(H_2)$  236–240,  $C-O$  121–131,  $C-C$  142–148; **7**: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

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-

[\*] 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.

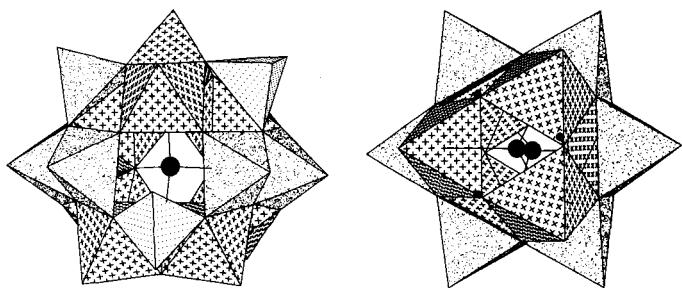


Abb. 3. Polyederdarstellungen der Anionen von 4 (links) und 5 (rechts). Ausgewählte Abstände [pm]: V-O<sub>term</sub> 160-165, V- $\mu_2$ -O(H) 181-205, V- $\mu_3$ -O 181-213; spezielle Angaben: 4: V- $\mu_2$ -O 169-204, P-O 152-155, V-O(PO<sub>3</sub>) 218-230; 5: V-F 217-219, F···F 311 (Oktaeder: Kreuze; quadratische Pyramiden: zufällige Punktierung; Tetraeder: gleichmäßige Punktierung).

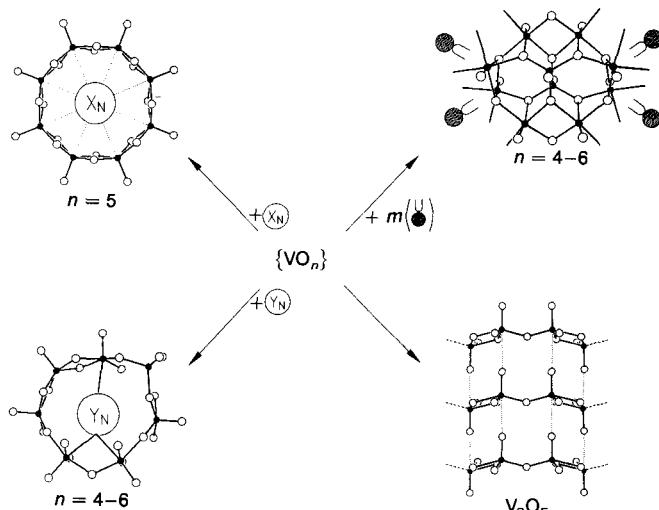


Abb. 4. Schematische Darstellung der Verknüpfungsmöglichkeiten von VO<sub>x</sub>-Einheiten ( $n = 5$  Koordinationszahl; nucleophile Substrate: Y<sub>N</sub> (stark) und X<sub>N</sub> (schwach); anionisches Substrat mit hydrophobem Rest: F<sup>-</sup>).

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
1	I	12/6	-	18	-
2a	I	8/14	-	22	-
2b (II)	10/12	-	-	22	D <sub>2d</sub>
3	I	14/4	-	18	-
4 (I)	3/12	8 [c]	5	2 (V <sup>V</sup> )	D <sub>2b</sub>
5 (I)	10/2	6 [d] (V <sup>IV</sup> )	6	-	D <sub>3d</sub>
6	II	2/-	2 [e] (V <sup>IV</sup> )	-	-
7	II	8/2	8 [e] (V <sup>IV</sup> )	-	C <sub>2v</sub>
				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 Steuerungssagen 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>-Oktaeder. [e] Kantenverknüpft.

nen auch andere Polyeder, primär Oktaeder (Bildung meist unter Einbeziehung eines Atoms des Templaats), 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 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  $\mu_3$ -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>+</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>]<sup>10-</sup>·20H<sub>2</sub>O verglichen werden (O=V(Schale)···O=V(Cluster) > 254 pm). Voraussetzung für das Vorliegen von O=V<sup>+</sup>O<sub>4</sub>-Einheiten ist in allen Fällen eine relativ schwache Nucleophilie und geringe Basizität der relevanten Zentren des Steuerungssagens (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.

## Experimentelles

1: Eine Lösung von 3.45 g  $\text{KVO}_3$  (25.0 mmol) in 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$  wird in einem mit einem Uhrglas bedeckten 100 mL-Erlenmeyer-Kolben (Weithals) bei 90 °C mit 182  $\mu\text{L}$   $\text{N}_2\text{H}_4\text{OH}$  (100 %, 3.75 mmol) versetzt und 1 h ohne Rühren bei dieser Temperatur gehalten. Danach wird der pH-Wert der nunmehr tiefbraunen Lösung mit  $\text{HNO}_3$  (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 wässriger 2-Propanol (50 %) gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 1.6 g. IR (KBr):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1355$  (m,  $\text{NO}_3^-$ ), 965 (s,  $\text{V}=\text{O}_{\text{term}}$ ), 815 (w,  $\text{NO}_3^-$ ), 700 (s), 615 (sh, V-O-V).

3–7 werden entsprechend durch Reduktion wässriger Vanadat(v)-Lösungen und anschließender Zugabe der Anionen  $\text{PO}_4^{3-}$  (4),  $\text{F}^-$  (5),  $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$  (6) und  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (7) (statt  $\text{NO}_3^-$  bei 1) hergestellt.

2a: Eine Lösung von 4.0 g  $\text{NET}_4\text{SCN}$  (21.2 mmol) in 100 mL  $\text{H}_2\text{O}$  wird in einem mit einem Uhrglas bedeckten 100 mL-Erlenmeyer-Kolben (Weithals) bei 75 °C mit 0.83 g frisch hergestelltem  $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_2\text{V}_{18}\text{O}_{50}] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$  [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  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 0.5 g. IR (KBr):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2040$  (m, SCN), 995 (s,  $\text{V}=\text{O}_{\text{term}}$ ), 835 (m), 785 (m), 705 (s), 625 (s, V-O-V).

2b wird entsprechend durch Oxidation von  $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_2\text{V}_{18}\text{O}_{50}] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$  mit Luftsauerstoff in Gegenwart von  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (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  $\text{V}^{IV}$ -(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:  $P_{21}/n$ ,  $a = 1106.5(3)$ ,  $b = 4618.0(14)$ ,  $c = 1269.3(4)$  pm,  $\beta = 113.56(2)^\circ$ ,  $V = 5945(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0.075$  für 5055 unabhängige Reflexe ( $F_0 > 3\sigma(F_0)$ ). 2a:  $C_{2/c}$ ,  $a = 2072.6(8)$ ,  $b = 2030.6(9)$ ,  $c = 2417.6(9)$  pm,  $\beta = 93.50(3)^\circ$ ,  $V = 10156(4) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0.118$  für 4558 unabhängige Reflexe ( $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ); zum hohen  $R$ -Wert vgl. Fehlordnung des SCN<sup>−</sup>-Ions im Zentrum der  $\text{V}_{22}\text{O}_{54}$ -Schale). 2b:  $P\bar{1}$ ,  $a = 1475.4(2)$ ,  $b = 1505.1(2)$ ,  $c = 1513.0(2)$  pm,  $\alpha = 60.13(1)$ ,  $\beta = 62.75(1)$ ,  $\gamma = 87.00(1)^\circ$ ,  $V = 2521.8(5) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $R = 0.039$  für 10684 unabhängige Reflexe ( $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ). 3:  $\bar{P}\bar{1}$ ,  $a = 1202.7(2)$ ,  $b = 1311.4(2)$ ,  $c = 1347.1(1)$  pm,  $\alpha = 114.93(1)$ ,  $\beta = 93.21(1)$ ,  $\gamma = 113.64(1)^\circ$ ,  $V = 1699.2(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $R = 0.027$  für 7218 unabhängige Reflexe ( $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ). Die Positionen der H-Atome der  $\text{H}_2\text{O}$ -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:  $P2_1/n$ ,  $a = 1251.2(2)$ ,  $b = 1893.0(4)$ ,  $c = 2062.0(3)$  pm,  $\beta = 90.03(1)^\circ$ ,  $V = 4884.1(15) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0.050$  für 8558 unabhängige Reflexe ( $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ). 5:  $P2_1/n$ ,  $a = 1002.3(1)$ ,  $b = 1267.0(2)$ ,  $c = 1945.7(3)$  pm,  $\beta = 100.33(1)^\circ$ ,  $V = 2430.8(5) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $R = 0.040$  für 3998 unabhängige Reflexe ( $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ). 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,  $\beta = 97.21(1)^\circ$ ,  $V = 1962.6(5) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0.097$  für 1722 unabhängige Reflexe ( $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ). 7:  $P\bar{1}$ ,  $a = 1021.4(2)$ ,  $b = 1031.7(2)$ ,  $c = 1558.5(3)$  pm,  $\alpha = 78.12(1)$ ,  $\beta = 78.66(1)$ ,  $\gamma = 85.82(1)^\circ$ ,  $V = 1574.8(5) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $R = 0.040$  für 6402 unabhängige Reflexe ( $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ). 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 Bindungsvalenzsumme (I. D. Brown in *Structure and Bonding in Crystals, Vol. II* (Hrsg.: M. O’Keeffe, A. Navrotsky), Academic Press, New York, **1981**, S. 1) ließen sich nach der Formel  $n = \exp[-(R - R_0)/B]$  ( $n$  = Bindungsvalenz,  $R$  = V-O-Abstand [pm],  $R_0 = 179$  pm,  $B = 31.9$  pm) für 1, 3, 4 und 6 alle protonierten O-Atome der Anionen entspre-
- chend einer charakteristischen Erniedrigung der Bindungsvalenzsumme lokalisieren. So ergeben sich für 1 eine  $\mu_2$ -O(H)-Brücke, für 3 zwei  $\mu_2$ -O(H)-Brücken, für 4 vier  $\mu_2$ -O(H)-Brücken und für 6 eine  $\mu_2$ -O(H)- sowie eine  $\mu_2$ -O(H<sub>2</sub>)-Brücke (*trans* zu  $\text{V}=\text{O}_{\text{term}}$ ) und zwei terminale  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden (*trans* zur  $\mu_2$ -O(H)-Brücke). Für die Anionen von 2a und 2b ergeben 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  $\text{V}^{IV}\text{O}_4$ -Polyedern stabilisieren und im Kristallgitter abschirmen. (Sie übernehmen dabei formal die Funktion der  $\text{O}=\text{V}$ -Gruppen in den Containerverbindungen.) Hierzu sind kleine und hoch negativ geladene Anionen wie  $\text{F}^-$  bzw.  $\text{PO}_4^{3-}$  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  $[\text{H}_2\text{V}_{18}\text{O}_{44}(\text{N}_3)]^{5-}$  und  $[\text{HV}_{22}\text{O}_{54}(\text{ClO}_4)]^{6-}$  [6] unseren Erwartungen. Eine Untersuchung der Hohlräume ergab, daß z. B. in der  $\text{V}_{18}\text{O}_{44}$ -Hülle die Einlagerung größerer Gäste möglich sein sollte (statt des  $\text{N}_3^-$ -Ions z. B. ein  $\text{NO}_3^-$ -Ion wie in  $[\text{H}_2\text{V}_{18}\text{O}_{44}(\text{NO}_3)]^{11-}$ ; 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  $\text{N}_3^-$ -Ions in die Schale von  $[\text{H}_2\text{V}_{18}\text{O}_{44}(\text{N}_3)]^{5-}$  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.  $\text{O}_{24}$ -Anordnung als Rhombenkuboktaeder in der  $\text{V}_{18}\text{O}_{42}$ -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  $\{\text{V}_4\text{O}_4\}\text{O}_4$ -Einheit im  $[\text{V}_{34}\text{O}_{82}]^{10-}$ -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  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Gitter [12] ableiten lassen (z. B. die  $\text{V}_{18}\text{O}_{44}$ - und  $\text{V}_{22}\text{O}_{54}$ -Schalen (W. G. Klemperer, T. A. Marquart, O. M. Yaghi, *ibid.* **1992**, *104*, 51 bzw. **1992**, *31*, 49) aber auch die Schalen von  $[\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}]^{6-}$  (A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, H.-J. Walberg, H. Böggel, *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. Böggel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1674.
- [7] Eine ähnliche Struktur liegt allerdings im  $[(i\text{PrSn})_2\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ -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 ( $\text{V}^{IV} \cdots$  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  $(\text{NET}_4)_2[\text{V}_4\text{O}_8(\text{NO}_3)(\text{tca})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (D. D. Heinrich, K. Folting, W. E. Streib, J. C. Huffman, G. Christou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1411; tca =  $\text{C}_4\text{H}_3\text{SCOO}^-$  und  $[\text{K} \{ \text{V}_4\text{O}_8(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Bu})_4 \} \text{O}_2\text{CCH}_2\text{Bu}] \cdot 2 \cdot \text{BuCH}_2\text{CO}_2\text{H}$  (W. Priebisch, D. Rehder, M. von Oeynhausen, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 761) die  $\{\text{V}_4\text{O}_8\}$ -Einheit bemerkenswerterweise sowohl ein Kation als auch ein Anion komplexiert kann. Offensichtlich müssen mehr als vier Lewis-acide V-Zentren vorhanden sein, wenn ausschließlich Anionen komplexiert werden sollen.
- [10] Die Verknüpfungsart der  $\text{O}=\text{V}^{IV}\text{O}_4$ -Pyramiden erstreckt sich zwischen „schwach“, d. h. Verknüpfung nur über  $\mu_2$ -O-Atome entsprechend der Stöchiometrie  $\{\text{O}=\text{V}\}_{\text{O}_3}$  des Keggin-Typs, und „maximal“, d. h. Verknüpfung nur über  $\mu_3$ -O-Atome entsprechend der Stöchiometrie  $\{\text{O}=\text{V}\}_{\text{O}_4}$  der erweiterten  $\text{V}_{18}\text{O}_{42}$ -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  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit  $\mu_2$ -O- und  $\mu_3$ -O-Funktionen, haben infolgedessen eine Verknüpfungsart zwischen schwach und maximal; unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] Vgl. auch M. T. Pope, *Nature* **1992**, *355*, 27.
- [12] R. Enjalbert, 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. Böggel, H.-J. Walberg, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1787; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1719.