

## Struktur und magnetische Eigenschaften eines zwölkernigen Eisen(III)-Clusters mit verdrehtem Ring\*\*

Andrea Caneschi, Andrea Cornia, Antonio C. Fabretti und Dante Gatteschi\*

Die supramolekulare Chemie liefert ein neues Hilfsmittel für die Gestaltung großer magnetischer Cluster.<sup>[1, 2]</sup> Insbesondere können durch die Erkennung von Anionen<sup>[2b, 3]</sup> sowie von Kationen<sup>[4–6]</sup> Clustergröße und -form kontrolliert werden. So gelingt die gezielte Synthese ringförmiger Moleküle durch Nutzung der Wirt/Gast-Wechselwirkungen mit Alkalimetallkationen, da diese in Abhängigkeit vom Ionenradius Ringe verschiedener Größe verlangen: Li<sup>+</sup>- und Na<sup>+</sup>-Kationen können sowohl in festem Zustand als auch in Lösung problemlos in Hexaeisen(III)-<sup>[4a,b, 5]</sup> und Hexamangan(III)-Clustern<sup>[4c]</sup> mit ringförmigen M<sub>6</sub>O<sub>12</sub>-Kernen eingeschlossen werden, Cs<sup>+</sup>-Ionen hingegen benötigen größere Ringe, z. B. M<sub>8</sub>O<sub>16</sub>.<sup>[5]</sup> Achtgliedrige Eisen(III)-, Cobalt(III)- oder Chrom(III)-Ringe können in ihren Hohlräumen in festem Zustand aber auch kleine Komplexkationen (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>),<sup>[7a]</sup> -anionen (ClO<sub>4</sub><sup>−</sup>)<sup>[7b]</sup> oder neutrale Moleküle wie (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO<sup>[8a]</sup> und Et<sub>2</sub>NH<sup>[8b]</sup> einschließen, die möglicherweise zur Bildung der Wirtgerüste beitragen. Verschiedene Molekülringe weisen jedoch leere Kerne und offensichtlich „nichtstabilisierte“ Strukturen auf. In diesen Fällen führt das feine Zusammenspiel zwischen den Bindungsansprüchen der Liganden und den Koordinationsansprüchen des Metalls zur ringförmigen Struktur.<sup>[2, 9, 10]</sup>

So erhielten wir beim Versuch, den Ring der Hexaeisen(III)-Kronenverbindungen [MFe<sub>6</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>(dbm)<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (M' = Li oder Na; Hdbm = Dibenzoylmethan<sup>[4a,b]</sup>) mit Hilfe der größeren Alkalimetallkationen K<sup>+</sup> oder Cs<sup>+</sup> zu erweitern, tatsächlich einen aus zwölf Eisen(III)-Ionen bestehenden Ring ([Fe(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(dbm)]<sub>12</sub> **1**), der jedoch kein Alkalimetallion enthält.

Die Reaktion äquimolarer Mengen FeCl<sub>3</sub> und Hdbm in Gegenwart von vier Äquivalenten Kalium- oder Caesiummethanolat in wasserfreiem Methanol lieferte **1**. Elementaranalyse und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (173 K) bestätigen die Zusammensetzung der kristallinen Verbindung **1** · 6CHCl<sub>3</sub>. Abbildung 1 zeigt die in Blickrichtung senkrecht zur mittleren, durch die Metallatome beschriebenen Ebene dargestellte Molekülstruktur von **1**. Jedes Eisen(III)-Ion in **1** ist verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffdonoratomen von Methanolat- und dbm-Liganden umgeben. Die Fe-O-Bindungslängen liegen im Bereich von 1.94–2.07 Å, die Bindungswinkel an den verbrückenden Sauerstoffatomen hingegen schwanken zwischen 102.5 und 106.8° (Mittelwert: 104.7°). Der nichtplanare Ring ist punktsymmetrisch (kristallographische Punktgruppe C<sub>1</sub>). Berücksichtigt man jedoch,

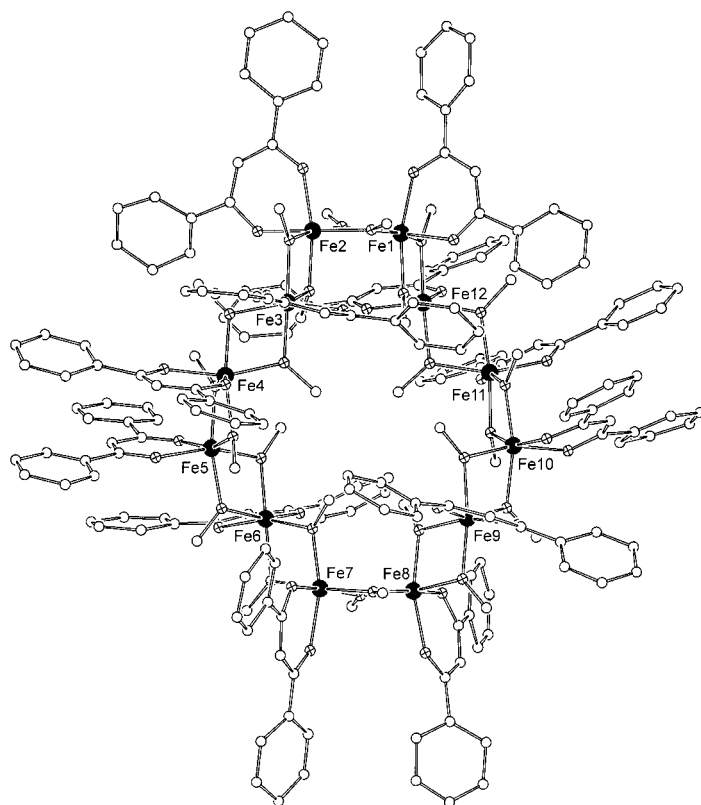


Abbildung 1. Senkrecht zur mittleren Ebene durch die Metallatome betrachtet Kugel-Stab-Modell von **1**. Eisenatome: große schwarze Kugeln, Sauerstoff und Kohlenstoffatome: kleine angekreuzte bzw. offene Kreise. Der besseren Übersichtlichkeit halber sind nur die Eisenatome beschriftet und die Wasserstoffatome weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Fe1-Fe2 3.115(4), Fe2-Fe3 3.133(5), Fe3-Fe4 3.138(5), Fe4-Fe5 3.156(5), Fe5-Fe6 3.130(5), Fe6-Fe7 3.155(5), Fe7-Fe8 3.113(5), Fe8-Fe9 3.137(5), Fe9-Fe10 3.123(5), Fe10-Fe11 3.156(5), Fe11-Fe12 3.130(5), Fe12-Fe1 3.144(5); Fe2-Fe1-Fe12 118.1(1), Fe1-Fe2-Fe3 117.3(1), Fe2-Fe3-Fe4 132.4(2), Fe3-Fe4-Fe5 135.9(1), Fe4-Fe5-Fe6 135.5(1), Fe5-Fe6-Fe7 131.9(2), Fe6-Fe7-Fe8 119.3(1), Fe7-Fe8-Fe9 119.0(1), Fe8-Fe9-Fe10 134.2(1), Fe9-Fe10-Fe11 136.2(1), Fe10-Fe11-Fe12 135.7(1), Fe11-Fe12-Fe1 131.4(2).

daß zwei idealisierte C<sub>2</sub>-Achsen vier Kanten des Metallzwölfecks halbieren (Fe1-Fe2 und Fe7-Fe8 bzw. Fe4-Fe5 und Fe10-Fe11) und eine dritte senkrecht zur Ebene von Abbildung 1 liegt, erhält man eine idealisierte D<sub>2</sub>-Symmetrie. Die Fe-Fe-Abstände liegen im engen Bereich von 3.113 bis 3.156 Å, wohingegen die Größe der Fe-Fe-Fe-Winkel ( $\alpha$ ) nach einem regelmäßigen Schema entlang des Rings beträchtlich schwankt (117.3–136.2°). In planaren, zwölfgliedrigen Ringen betragen die Winkel  $\alpha$  idealerweise 150°, in kantenverbrückten Oktaedern hingegen 120° – wie in der Fe<sub>6</sub>-Spezies (Mittelwert 119.8°).<sup>[4a,b]</sup> Die Winkel  $\alpha$  um Fe1, Fe2, Fe7 und Fe8 (Mittelwert: 118.4°) kommen diesem idealen Wert sehr nahe, die Winkel  $\alpha$  an den anderen Fe-Atomen sind nicht größer als 137°, mit Höchstwerten bei Fe4, Fe5, Fe10 und Fe11. Bis( $\mu$ -OR)-Einheiten können also – sofern nicht die geometrischen Ansprüche eines planaren Rings erfüllt werden müssen – leicht große Ringe favorisieren. Die erhaltene Molekülgeometrie war bislang unbekannt und ähnelt stark einem nichtplanaren verdrehten „Band“.

Die den Cluster allseitig umgebenden dbm-Einheiten passen sich der Geometrie des zwölkernigen Eisengerüsts

[\*] Prof. Dr. D. Gatteschi, Dr. A. Caneschi  
Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Firenze  
via Maragliano 75/77, I-50144 Firenze (Italien)  
Fax: (+39)055-354845  
E-mail: gatteschi@blu.chim1.unifi.it

Dr. A. Cornia, Prof. Dr. A. C. Fabretti  
Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Modena (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom italienischen MURST und vom CNR unterstützt.

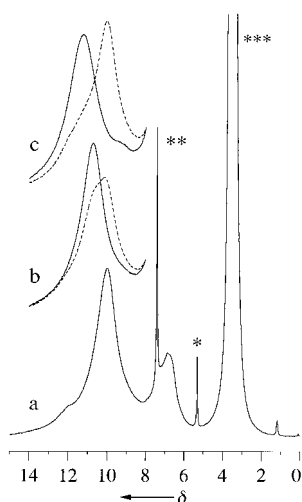
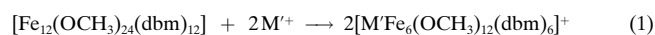


Abbildung 2. a)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1** (300 K;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{OD}$ , 3/1). Aufnahme der Spektren 10 min (---) sowie 360 min (—) nach Zugabe von  $\text{NaBPh}_4$  (b) oder  $\text{LiBPh}_4$  (c). Lösungsmittelpeaks: \* =  $\text{CHDCl}_2$ , \*\* =  $\text{CHCl}_3$ , \*\*\* =  $\text{CH}_3\text{OD}$ .

an und bilden eine hydrophobe Schale, die die relativ gute Löslichkeit von **1** in organischen Lösungsmitteln bedingt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (200 MHz;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{OD}$ , 3/1) zeigt die paramagnetisch verschobenen Signale der *m*-Ph- und der *p*-Ph-Protonen von dbm im richtigen Verhältnis von 2:1 bei  $\delta = 10.0$  bzw. 6.9 (Abbildung 2a). Die Zugabe von drei Äquivalenten  $\text{NaBPh}_4$  oder  $\text{LiBPh}_4$  zur hellorangefarbenen Lösung führt zu bedeutenden Veränderungen im NMR-Spektrum. Zwar sind die Signale der *p*-Ph-Protonen durch das intensive Signal des Tetraphenylborat-Ions überlagert, das Signal der *m*-Ph-Protonen wird jedoch bei Zugabe des Natrium- oder Lithiumsalzes nach und nach durch Signale bei  $\delta = 10.7$  und 11.3 ersetzt. Die Spektren sind zeitabhängig, was auf ein langsames Gleichgewicht hinweist (Abbildung 2b und c). Die letzten, nach etwa sechs Stunden aufgenommenen Spektren sind mit denen der  $\text{Na} \subset \text{Fe}_6$ - und  $\text{Li} \subset \text{Fe}_6$ -Kronenverbindungen identisch.<sup>[4a]</sup> Durch langsames Einengen der Lösungen in den NMR-Röhrchen konnten Kristalle der beiden Verbindungen gewonnen werden. Folglich kann **1** in Lösung durch Reaktion mit Natrium- oder Lithiumsalzen quantitativ zu Hexaeisen(III)-Kronenverbindungen umgesetzt werden [Gl. (1)]. Die Ursache des langsamen Gleichgewichts muß damit in Zusammenhang gesehen werden, daß die großen Ringe in mindestens zwei Teile unterteilt werden müssen.



Zwar ist ein von Lippard et al.<sup>[9]</sup> beschriebenes achtzehnkerniges Rad die größte bekannte ringförmige Eisen(III)-Verbindung, Verbindung **1** ist jedoch der größte bislang beschriebene ringförmige Eisencluster mit chemisch äquivalenten verbrückenden Einheiten.<sup>[10a,b]</sup> Daher interessierte es besonders, seine magnetischen Eigenschaften in festem Zustand zu untersuchen. Die im Bereich von 2.3–254 K bei einem Feld von 1 T gemessene magnetische Suszeptibilität weist auf antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den High-spin-Eisen(III)-Ionen ( $S = 5/2$ ) hin. Das breite Maximum bei 155 K der gegen  $T$  aufgetragenen  $\chi_M$ -Werte (Abbildung 3) kann nach Heisenberg ( $S = 5/2$ -Quanten-Kettenmodell) mit  $J = 22.2 \text{ cm}^{-1}$  und  $g = 2.00$  ( $\mathbf{H} = J\sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1}$ ) genau berechnet werden.<sup>[11a]</sup> Die Abweichungen vom berechneten Verhalten bei tiefer Temperatur sind auf die endliche Größe und die in **1** vorliegenden diskreten Energiewerte zurückzuführen. Für einen Ring von  $N$ -Ionen wird zwischen dem Grundzustand  $S = 0$  und dem ersten angeregten Zustand  $S = 1$  eine

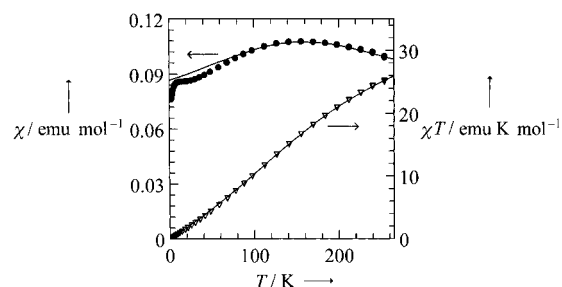


Abbildung 3. Molare magnetische Suszeptibilität einer mikrokristallinen Probe von **1** als Funktion der Temperatur bei 1 T. Die Ausgleichskurve ist als durchgezogene Linie dargestellt (siehe Text).

Energielücke  $\Delta E \approx 4J/N = 7.4 \text{ cm}^{-1}$  vorhergesagt.<sup>[4b, 10a, 11b]</sup>  $\chi_M$  sollte dann für  $T \ll \Delta E$  auf Null zurückgehen, wohingegen es in einer unendlichen Heisenberg-Kette halbzahliger Spins zu einem von Null verschiedenen Wert extrapoliert wird.<sup>[11a]</sup> Der berechnete  $J$ -Wert ist nahe dem von Dialkoxo-verbrückten Eisen(III)-Komplexen mit ähnlichen Fe-O-Fe-Winkeln, wie  $\text{Na} \subset \text{Fe}_6$ -Kronenverbindungen (ca.  $20 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[4a,b, 12]</sup>

Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß Wirt/Gast-Wechselwirkungen und Templateffekte in der Tat für die gezielte Synthese spezifischer Cluster mit bestimmter Gestalt nutzbringend eingesetzt werden können, auch wenn es in einigen Fällen nicht gelingt, die größtmöglichen Cluster zu begünstigen.

### Experimentelles

Die Synthese wurde unter Argon durchgeführt. Reagentien: Methanol (frisch über  $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$  destilliert), Hdbm (Aldrich) und  $\text{FeCl}_3$  (Carlo Erba) ohne weitere Reinigung eingesetzt, Kaliummethanolat (25proz. Lösung in Methanol, Fluka), Caesiummethanolat (hergestellt durch vorsichtige Zugabe von Cs-Metall zu wasserfreiem Methanol). Eine Lösung von 5 mmol Hdbm und 20 mmol Kaliummethanolat (oder Caesiummethanolat) in 60 mL wasserfreiem Methanol wurde tropfenweise zu einer Lösung von 5 mmol Eisen(III)-chlorid in 20 mL wasserfreiem Methanol gegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde die Mischung 30 min gerührt, der erhaltene, gelborangefarbene Niederschlag wurde abfiltriert, im Argonstrom getrocknet und sodann in  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  (1/1) aufgenommen. Eine geringe Menge unlöslichen Materials wurde abfiltriert. In die klare Lösung ließ man langsam Methanoldampf eindiffundieren. Man erhielt in wenigen Tagen gelbe, stäbchenförmige Kristalle, die abfiltriert, im Vakuum getrocknet und analysiert wurden. Elementaranalyse (%): ber. für  $[\text{Fe}(\text{OCH}_3)_2(\text{dbm})]_{12} \cdot 0.67 \text{CHCl}_3$  ( $\text{Fe}_{12}\text{C}_{204.66}\text{Cl}_2\text{H}_{156.66}\text{O}_{48}$ ): C 58.88, H 4.95, Fe 16.09; gef.: C 58.88, H 4.83, Fe 16.01. Kristallstrukturdaten von **1**:  $\text{C}_{210}\text{H}_{210}\text{Fe}_{12}\text{Cl}_{18}\text{O}_{48}$ ,  $M_r = 4810.08$ , Kristallabmessungen  $0.2 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 30.530(5)$ ,  $b = 22.780(5)$ ,  $c = 32.050(5) \text{ Å}$ ,  $\beta = 93.400(5)^\circ$ ,  $V = 22251(7) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.436 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 36^\circ$ ,  $\text{MoK}\alpha$  Strahlung,  $\lambda = 0.71069 \text{ Å}$ ,  $\omega$ - $2\theta$ -Scans,  $T = 173(2) \text{ K}$ . 13875 gemessene Reflexe, davon 13343 unabhängige, zur Strukturverfeinerung verwendet (Lorentz-, Polarisations-, aber keine Absorptionskorrektur). Strukturlösung mit Direkten Methoden (SIR-97)<sup>[13a]</sup> Verfeinerung gegen  $F_o^2$  (SHELX-97-Programmpaket).<sup>[13b]</sup> Fehlgeordnete Chloroformmoleküle wurden im Gitter lokalisiert und mit gebrochenen Besetzungszahlen verfeinert, was sechs  $\text{CHCl}_3$ -Moleküle pro Cluster ergab. Alle Fe- und die meisten Cl-Atome anisotrop verfeinert, die H-Atome wurden auf idealisierten Lagen einbezogen und isotrop verfeinert. Auf die anisotropen thermischen Parameter der Cl-Atome und die Geometrie einiger Phenylringe wurden Restraints angewendet.  $R1 = 0.0967$  [ $I > 2\sigma(I)$ ] und  $wR2 = 0.3174$  (alle Daten), 1370 Parameter (schlechte Röntgenstrukturqualität aller untersuchten Kristalle). Max./min Restelektronendichte  $1.135/-0.636 \text{ e Å}^{-3}$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-110011“ beim

Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 3. November 1998 [Z12607]  
Internation Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1295–1297

**Stichwörter:** Cluster • Eisen • Magnetische Eigenschaften • Supramolekulare Chemie • Templatsynthesen

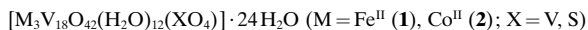
- [1] a) A. Müller, F. Peters, M. T. Pope, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 239–271; b) A. Müller, W. Plass, E. Krickemeyer, R. Sessoli, D. Gatteschi, J. Meyer, H. Bögge, M. Kröckel, A. X. Trautwein, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 271, 9–12.
- [2] a) R. W. Saalfrank, I. Bernt, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, 3, 407–413; b) H. Plenio, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 358–360; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 348–350.
- [3] a) R. Vilar, D. M. P. Mingos, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1323–1326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1258–1261; b) A. Cornia, A. C. Fabretti, G. Gavioli, C. Zucchi, M. Pizzotti, A. Vizi-Orosz, O. I. Shchegolkina, Yu. A. Pozdniakova, G. Pályi, *J. Cluster Sci.* **1998**, 9, 295–319.
- [4] a) G. L. Abbati, A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, W. Malavasi, L. Schenetti, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6443–6446; b) A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, S. Foner, D. Gatteschi, R. Grandi, L. Schenetti, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1379–1387; c) G. L. Abbati, A. Cornia, A. C. Fabretti, A. Caneschi, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1430–1431.
- [5] R. W. Saalfrank, I. Bernt, E. Uller, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2596–2599; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2482–2485.
- [6] a) V. L. Pecoraro, A. J. Stemmler, B. R. Gibney, J. J. Bodwin, H. Wang, J. W. Kampf, A. Barwinski, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, 45, 83–175; b) A. J. Blake, R. O. Gould, P. E. Y. Milne, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1453–1455.
- [7] a) J. K. Beattie, T. W. Hambley, J. A. Klepetko, A. F. Masters, P. Turner, *Chem. Commun.* **1998**, 45–46; b) P. L. Jones, K. J. Byrom, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Chem. Commun.* **1997**, 1361–1362.
- [8] a) N. V. Gerbeleu, Yu. T. Struchkov, G. A. Timko, A. S. Batsanov, K. M. Indrichan, G. A. Popovich, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1990**, 313, 1459; b) N. V. Gerbeleu, Yu. T. Struchkov, O. S. Manole, G. A. Timko, A. S. Batsanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1993**, 331, 184–187.
- [9] S. P. Watton, P. Fuhrmann, L. E. Pence, A. Caneschi, A. Cornia, G. L. Abbati, S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2917–2919; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2774–2776.
- [10] a) K. L. Taft, C. D. Delfs, G. C. Papaefthymiou, S. Foner, D. Gatteschi, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 823–832; b) C. Benelli, S. Parsons, G. A. Solan, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1967–1970; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1825–1828; c) B. Kwak, H. Khee, S. Park, M. S. Lah, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3599–3602; d) A. J. Blake, C. M. Grant, S. Parsons, J. M. Rawson, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2363–2364.
- [11] a) T. Smith, S. A. Friedberg, *Phys. Rev.* **1968**, 176, 660–665; b) A. Lascialfari, D. Gatteschi, F. Borsa, A. Cornia, *Phys. Rev. B* **1997**, 55, 14341–14348.
- [12] F. Le Gall, F. Fabrizi de Biani, A. Caneschi, P. Cinelli, A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 262, 123–132.
- [13] a) A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, G. Polidori, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 435; b) G. M. Sheldrick, SHELX-97, Universität Göttingen, **1997**.

## **[M<sub>3</sub>V<sub>18</sub>O<sub>42</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>(XO<sub>4</sub>)] · 24H<sub>2</sub>O (M = Fe, Co; X = V, S): auf Metalloxiden basierende Gerüste aus Polyoxovanadatclustern\*\***

M. Ishaque Khan,\* Elizabeth Yohannes und Robert J. Doedens

Metalloxdcluster der frühen Übergangsmetalle mit M=O-Gruppen werden derzeit in rascher Folge synthetisiert, denn deren Eigenschaften sind sowohl von akademischem Interesse als auch hinsichtlich möglicher Anwendungen in der Analytischen Chemie, bei biochemischen und geochemischen Verfahren sowie in der Katalyse, den Materialwissenschaften und der Medizin.<sup>[1]</sup> Es sind Metalloxdcluster hergestellt und charakterisiert worden, deren Molekulargewichte so groß waren wie die von Proteinen.<sup>[1c]</sup> Die Strukturen und Bindungsmodi dieser molekularen Aggregate ähneln verblüffend denen komplexer Metalloxdoberflächen,<sup>[1a, 2]</sup> die die für organische Umsetzungen verwendeten Katalysatoren aufweisen.<sup>[2d, 3]</sup> Die Funktionsweisen vieler dieser Katalysatoren sind kaum verstanden, da sie mit konventionellen physikochemischen Methoden nicht untersucht und demzufolge auch nicht gezielt verbessert werden können. Metalloxdcluster sind für die Katalyse bedeutend,<sup>[4]</sup> und bei der Entwicklung neuartiger, auf Oxidträgern aufgebrachtter Übergangsmetallkatalysatoren<sup>[4d]</sup> können sie zur Herstellung von Katalysatoren und neuartigen auf Metalloxiden basierenden Oberflächen als interessante Baueinheiten mit gut definierten Eigenschaften dienen,<sup>[5, 1b]</sup> deren Katalysatoreigenschaften möglicherweise auf molekularem Niveau anhand der einzelnen Bestandteile verstanden werden können.<sup>[4a]</sup>

Allerdings stecken die Methoden, mit denen geeignete Metalloxdbaueinheiten ohne die Verwendung konventioneller Liganden zu echten Metalloxdoberflächen und Materialien mit Gerüststrukturen zusammengebaut werden können, noch in den Kinderschuhen. Bisher konnten auf diese Weise hauptsächlich eindimensionale Ketten synthetisiert werden.<sup>[6]</sup> Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung der beiden neuartigen dreidimensionalen Materialien mit Gerüststrukturen, **1** und **2**, die aus wohldefinierten Vanadiumoxidoxdclustern bestehen



Schwarze, prismenförmige Kristalle von **1** und **2** wurden in 50–60 % Ausbeute aus wäßrigen, dunklen Lösungen der bei 84–86 °C durchgeführten Umsetzungen von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit LiOH · H<sub>2</sub>O, Hydraziniumsulfat und FeCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O oder CoSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O erhalten. Die Verbindungen wurden elementaranalytisch, durch manganometrische Titrations zur Bestimmung der Menge reduzierter V<sup>IV</sup>-Zentren, FT-IR-spektroskopisch,

[\*] Prof. M. I. Khan, E. Yohannes  
Department of Biological, Chemical, and Physical Sciences  
Illinois Institute of Technology  
Chicago, IL 60616 (USA)  
Fax: (+1) 312-567-3494  
E-mail: chemkhan@charlie.iit.edu

Prof. R. J. Doedens  
University of California, Irvine, CA 92697 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Illinois Institute of Technology unterstützt.