

Abb. 1. Strukturvergleich zwischen den Ionen a) $[H_2V_{18}O_{44}(N_3)]^{5-}$, b) $[HV_{22}O_{34}(ClO_4)]^{6-}$ und c) $[V_{34}O_{82}]^{10-}$ mit ihren zentralen Einheiten. Die Clusterschale von $[HV_{22}O_{34}(ClO_4)]^{6-}$ entsteht formal aus $[V_{34}O_{82}]^{10-}$ durch Entfernung der beiden mittleren Schichten (mit dünn gezeichneten Bindungen) und Verknüpfung der so entstandenen Halbschalen; $[H_2V_{18}O_{44}(N_3)]^{5-}$ entsteht durch Ineinanderschieben („Kondensation“) dieser Halbschalen. Die formgebenden Template sind etwas vergrößert und gepunktet dargestellt. Blickrichtung senkrecht zu den angenäherten S_4 -Achsen in $[HV_{22}O_{34}(ClO_4)]^{6-}$ und $[V_{34}O_{82}]^{10-}$ und entlang einer C_2 -Achse von $[H_2V_{18}O_{44}(N_3)]^{5-}$ (V = schwarz, O = weiß, Cl = schraffiert; ohne Protonen).

steuert wird. Im einzelnen läßt sich dies wie folgt begründen: Zwischen den Schalen von 1, 2 und 3 besteht ein struktureller Zusammenhang (Abb. 1): 3 enthält sechs nahezu planare V–O-Schichten (mit Ausnahme der $\{V_3O_7\}$ -Einheiten an den Polen), die senkrecht zur S_4 -Achse angeordnet sind. Die Schichten entsprechen einem verzerrten Ausschnitt aus einem NaCl-Gitter, wobei einige zentrale Positionen in den Schichten, die den Polen benachbart sind, nicht besetzt sind. Durch formale Entfernung der beiden mittleren Schichten von 3 (ein $\{V_{12}O_{28}\}$ -Fragment, das den zentralen $\{V_4O_4\}$ -Kubus enthält) mit anschließender Verknüpfung der verbleibenden $\{V_{11}O_{27}\}$ -Halbschalen entsteht die Schale von 1, wobei die ursprüngliche (angenäherte) D_{2d} -Symmetrie (42 m) erhalten bleibt (D_{2d} ist eine Untergruppe von T_d ; vgl. unten). Hierbei scheint die Bildung einer relativ dichten Packung von O-Atomen^[7] für die Stabilität von 1 und 3 mit entscheidend zu sein. Obwohl die O···O-Abstände im zentralen ClO_4^- -Ion in 1 mit 229–237 pm erheblich kürzer sind als die entsprechenden zwei $O_1 \cdots O_1$ -Abstände in der $\{V_4O_4\}(O_1)_4$ -Einheit von 3 (332–336 pm), bilden sich in beiden Fällen topologisch äquivalente Halbschalen.

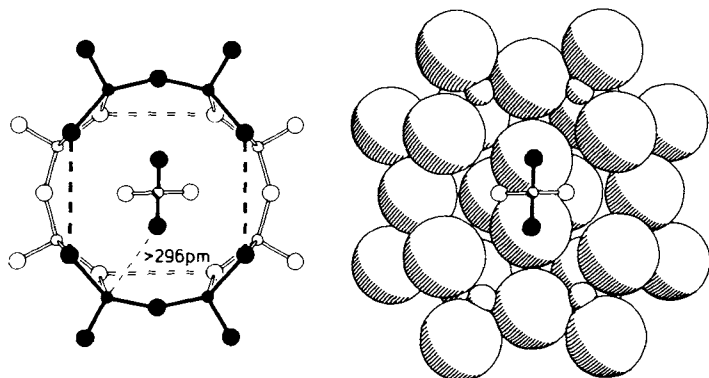


Abb. 2. Darstellung der beiden mittleren, senkrecht zur angenäherten S_4 -Achse verlaufenden „Schichten“ mit zentralem ClO_4^- im Anion von 1. Links sind die Atome und Bindungen der oberen Schicht schwarz, die der unteren, um 90° gedrehten weiß und das zentrale Cl schattiert dargestellt. Rechts sind die gleichen Atome raumfüllend abgebildet (Cl–O-Vektoren des zentralen ClO_4^- -Ions wie links markiert).

Die Halbschalen-Bildung von 1 und 3 (und deren Drehung um 90° gegeneinander, wodurch wie z. B. bei 1 eine S_4 -Achse resultiert) folgt also eindeutig nach der Erkennung der „(O···O)₂-Einheit“ (Abb. 2). Die Anordnung der vier formgebenden terminalen Kubus-O₁-Atome (tetragonales Disphenoid) von 3 entspricht nämlich der der vier O-Atome der ClO_4^- -Einheit von 1. Die Clusterschale von 2 (ungefähre Symmetrie D_{2h}) kann formal auf ähnliche Weise, allerdings durch „Kondensation“ zweier $\{V_{11}O_{27}\}$ -Halbschalen, die offensichtlich eine hohe Bildungstendenz haben, erzeugt werden (Abb. 1). Das lineare Azid-Ion ($D_{\infty h}$) bewirkt jetzt als Template (N(N)N statt (O···O)₂), daß die beiden Schalen spiegelbildlich, also ohne Verdrehung (wie in 1 und 3) angeordnet sind und daß somit die Clusterschale eine mehr längliche, zum Azid-Ion komplementäre Form hat. In 2 sind die kürzesten N···O-Abstände mit 305 pm (!) noch deutlich länger als die vergleichbaren zwischen der Clusterschale und der zentralen Einheit in 1 und 4.

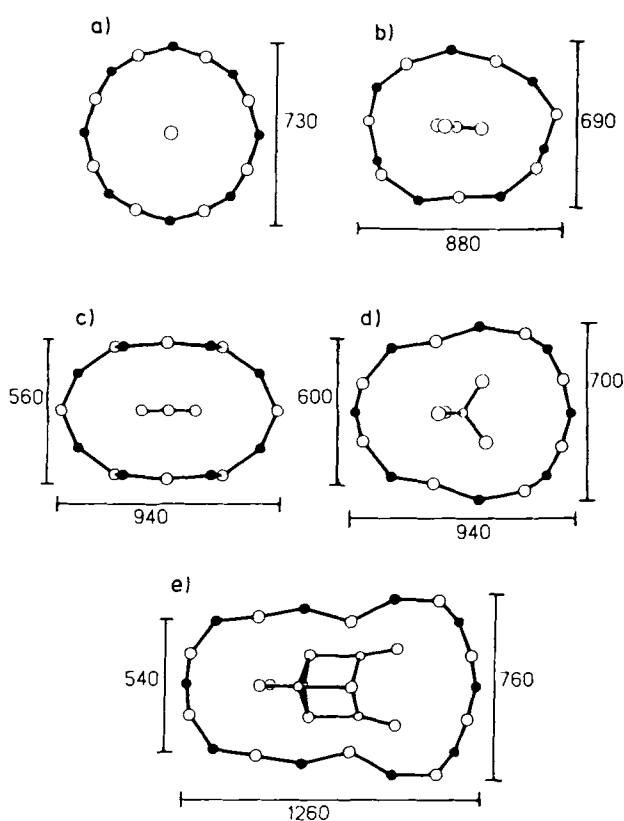


Abb. 3. Verdeutlichung des Templateeffektes durch vereinfachte Darstellung der Form und Größe einiger V–O-Clusterschalen (mit Maßangaben in pm). In den abgebildeten „Querschnitten“ haben die Atome bei der gewählten Projektion den größten Abstand zum „Zentrum“. a) $[H_2V_{18}O_{44}(X)]^{9-}$, X = Cl, Br, I (A. Müller, M. Penk, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, J. Döring, *Angew. Chem.* 102 (1990) 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 926); b) $[HV_{18}O_{44}(NO_3)]^{10-}$ [2]; c) $[H_2V_{18}O_{44}(N_3)]^{5-}$ mit Blickrichtung senkrecht zur „Spiegelebene der Halbschalen“; d) $[HV_{22}O_{34}(ClO_4)]^{6-}$; e) $[V_{34}O_{82}]^{10-}$ (die hier vorliegenden kovalenten V–O-Bindungen zwischen dem $\{V_4O_4\}$ -Kubus und der Clusterschale wurden nicht angedeutet).

Clusterschalen lassen sich also durch verschiedenartige Verknüpfungen von quadratischen Pyramiden (OVO_4) erzeugen^[8] (wobei allerdings grundsätzlich auch schwache Metall-Metall-Wechselwirkungen bei der Strukturbildung mitwirken können^[9]). Hierbei ist bemerkenswert, daß die Wechselwirkung Template ↔ Schale äußerst gering sein kann und für molekulare Systeme bisher einzigartig ist (Anion im

Anion!). Die Ionen ClO_4^- , N_3^- und NO_3^- (in **1**, **2** bzw. **4**) scheinen förmlich trotz Fixierung (d. h. ohne Fehlordnung) im Hohlraum zu „schweben“ (Abb. 1 und 3) und sind nicht integraler Bestandteil der Clusterhülle, z. B. durch Bildung starker kovalenter V–O(Zentrum)-Bindungen,^[10] wie bei klassischen Hetero-/Isopolyanionen^[11] (Beweis: Abstandsdaten z. B. in Abb. 2, aber auch die geringe Halbwertsbreite der $\nu_3(\text{F}_2) = \nu_{\text{as}}(\text{Cl}-\text{O})$ -Bande; entsprechendes gilt für das NO_3^- -Ion in **4** mit extrem geringer Halbwertsbreite der $\nu_3(\text{E}''') = \nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{O})$ -Bande im Vergleich zu bekannten Daten^[12]). In diesem Zusammenhang ist auch wichtig, daß die vier terminal an den $\{\text{V}_4\text{O}_4\}$ -Kubus gebundenen O-Atome (V–O; 161–166 pm) innerhalb der Clusterschale oder der $\{\text{V}_{11}\text{O}_{27}\}$ -Fragment-Clusterschalen von **3** keine signifikante Bindung zu den V-Atomen der Schale (V···O > 254 pm) zeigen, da die V–O-Bindungen sonst länger sein sollten.

Abschließend soll erwähnt werden, daß die Punktgruppe der Clusterschalen von **1** und **2**, d. h. bei hochsymmetrischem Templat, einer Untergruppe der Punktgruppe des letzteren (z. B. T_d - bzw. D_{3h} -Symmetrie) entspricht. Das hier diskutierte Phänomen veranlaßt uns, vorsichtig auch von einer „induzierten Selbstorganisation“ zu sprechen^[2, 13, 14].

Experimentelles

1: Eine Lösung von 16.0 g (69.65 mmol) NEt_4ClO_4 in 250 mL H_2O wird mit 6.6 g (3.11 mmol) frisch hergestelltem $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_5\text{V}_{10}\text{O}_{30}] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ [5] versetzt und in einem 500-mL-Erlenmeyer-Kolben (Weithals; mit Uhrglas abgedeckt) 60 h ohne Rühren auf einer Heizplatte bei 75 °C stehengelassen. Die ausgefallenen schwarzen Kristalle von **1** werden von der heißen Lösung abfiltriert, mit wenig kaltem H_2O gewaschen, auf Filterpapier an der Luft getrocknet und unter Schutzgas aufbewahrt. Ausbeute: 2.5 g (32.4 % bezogen auf $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_5\text{V}_{10}\text{O}_{30}] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$). IR-Hauptabsorptionsbanden (Festkörper/KBr-Preßling/ $[\text{cm}^{-1}]$): $\tilde{\nu} = 1090(\text{m})$ ($\nu_{\text{as}}(\text{ClO}_4^-)$), 992(vs) ($\nu(\text{V}=\text{O}_{\text{term}})$), 825(m), 783(m), 720(s), 625(s)/614(sh) ($\nu_{\text{as}}(\text{VOV})$).

2: Eine Lösung von 4.0 g (18.43 mmol) NEt_4BF_4 in 200 mL H_2O wird mit 1.65 g (0.78 mmol) frisch hergestelltem $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_5\text{V}_{10}\text{O}_{30}] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ [5] sowie 1.0 g (15.38 mmol) NaN_3 versetzt und in einem 300-mL-Erlenmeyer-Kolben (Weithals; mit Uhrglas abgedeckt) 16 h ohne Rühren in einem Abzug (Bildung von HN_3 !) auf einer Heizplatte bei 75 °C stehengelassen. Die ausgefallenen schwarzen Kristalle von **2** werden wie bei **1** beschrieben abgetrennt und aufbewahrt. Ausbeute: 1.0 g (52.5 % bezogen auf $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_5\text{V}_{10}\text{O}_{30}] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$). IR-Hauptabsorptionsbanden (Festkörper/KBr-Preßling/ $[\text{cm}^{-1}]$): $\tilde{\nu} = 2019(\text{s})$, 2006(w) ($\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$), 995(vs) ($\nu(\text{V}=\text{O}_{\text{term}})$), 809(sh)/785(m), 698(s), 618(m) ($\nu_{\text{as}}(\text{VOV})$).

Eingegangen am 5. Juli 1991 [Z 4775]

CAS-Registry-Nummern:

1. 137122-11-3; **2.** 37122-13-5; $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_5\text{V}_{10}\text{O}_{30}] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$, 118069-97-9.

- [1] S. C. Lee, R. H. Holm, *Angew. Chem.* **102** (1990) 868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 840.
- [2] A. Müller, *Nature* **352** (1991) 115.
- [3] A. Müller, R. Rohlfing, J. Döring, M. Penk, *Angew. Chem.* **103** (1991) 575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 588.
- [4] a) In diesem Zusammenhang sind Perspektiven für neue molekularer Materialien erkennbar (D. Gatteschi, L. Pardi, A. L. Barra, A. Müller, J. Döring, *Nature*, im Druck); vgl. auch J. Simon, J.-J. André, A. Skoulios, *New J. Chem.* **10** (1986) 295; J. Simon, F. Tournilhac, J.-J. André, *ibid.* **11** (1987) 383; J. Simon, P. Bassoul, S. Norvez, *ibid.* **13** (1989) 13. b) J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **100** (1988) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 89; *ibid.* **102** (1990) 1347 bzw. **29** (1990) 1304.
- [5] A. Müller, M. Penk, E. Krickemeyer, H. Bögge, H.-J. Walberg, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1787; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1719.
- [6] Kristallstrukturanalysen: **1:** Raumgruppe $C2/c$, $a = 2092.4(8)$, $b = 2064.6(9)$, $c = 2396.2(9)$ pm, $\beta = 93.87(3)^\circ$, $V = 10328 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\mu = 19.4 \text{ cm}^{-1}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.84 \text{ g cm}^{-3}$, $R = 0.082$ für 4744 unabhängige Reflexe ($F > 4\sigma(F)$). **2:** Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1382.5(3)$, $b = 1412.3(3)$, $c = 1421.1(2)$ pm, $\alpha = 119.04(1)^\circ$, $\beta = 92.93(2)^\circ$, $\gamma = 113.93(2)^\circ$, $V = 2108 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 1$, $\mu = 19.2 \text{ cm}^{-1}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.83 \text{ g cm}^{-3}$, $R = 0.043$ für 6338 unabhängige Reflexe ($F > 4\sigma(F)$). H-Atome konnten nicht lokalisiert werden. Siemens R 3m/V-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55644, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] A. Müller, M. Penk, J. Döring, *Inorg. Chem.*, im Druck.

- [8] Im deutlichen Unterschied zu Polyanionen des Molybdäns oder Wolframs, bei denen eine oktaedrische Koordination bevorzugt wird: M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **103** (1991) 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 34.
- [9] Beim Edukt **5** sind zwölf lokalisierte V^{IV} -Zentren, die zu sechs „sehr“ stark austauschgekoppelten Paaren angeordnet sind, strukturbestimmend [3, 7], wobei im Vergleich dazu bei reduzierten Clustern von 4d- und vor allem 5d-Elementen der elektronische Einfluß immer ausschlaggebend ist; vgl. A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, V. Wittneben, J. Döring, *Angew. Chem.* **102** (1990) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 88. Infolge der partiellen Oxidation von **5** wird jedoch dieser Einfluß limitiert. In **1** und **2** sind die antiferromagnetisch gekoppelten V^{IV} -Zentren ($\mu_{\text{eff}}[\mu_B] = 4.5$ (1), 3.7 (2) bei 25 °C), wie durch Berechnungen der Bindungswertsummen gezeigt wurde, auch im Unterschied zu **5** nicht mehr alle lokalisiert; vgl. hierzu A. Müller, J. Döring, H. Bögge, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 273.
- [10] In **1**, **2** und **4** ist aber bemerkenswerterweise die zentrale „anionische Gruppe“ nicht fehlgeordnet; sehr schwache Wechselwirkungen der O- bzw. N-Atome der zentralen Einheit mit den V- und O-Atomen der Hülle fixieren die „Gast“-Ionen. Die kürzesten O···O-Abstände sind länger als bei „Keggin-artiger“ Struktur [11] und entsprechen z. B. mit 289.0 (1) und 274.5 (4) pm etwa der Summe der effektiven Ionenradien von O^{2-} (140 pm, identisch mit dem Van-der-Waals-Radius von Sauerstoff). Eine „Drehung“ der zentralen Einheit ist in **1** und **4** wegen der dadurch entstehenden, zu kurzen O–O-Kontakte nicht möglich (vgl. Abb. 2). Unterschiedliche V···O(Zentrum)-Wechselwirkungen sind an den Abständen (> 296.0 pm in **1** und > 278.5 pm in **4**, aber 218–246 pm in **5**) erkennbar, wobei sich stärkere Wechselwirkungen mit den V^{IV} -Zentren bei hoher (negativer) Ladung der zentralen Einheiten ergeben (wegen schwacher repulsiver Wechselwirkung zwischen negativ geladener Schale und Templat, vgl. auch [2]).
- [11] M. T. Pope: *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin 1983.
- [12] Die ν_3 -Bande ist z. B. aufgrund der Bildung von Ionenpaaren in wäßriger Lösung von Nitraten immer aufgespalten (vgl. z. B. Raman-Spektren bei R. E. Hester, R. A. Plane, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 769). Über die Untersuchung der schwachen Wechselwirkung zwischen Anion und Clusterschale durch Raman- und IR-Messungen wird an anderer Stelle berichtet.
- [13] Der Begriff der (dissipativen) Selbstorganisation wird meist auf makroskopische Strukturbildung weit entfernt vom Gleichgewicht bezogen und hat auch über den Bereich der Naturwissenschaften hinaus Gültigkeit; siehe: I. Prigogine: *From Being to Becoming. Time and Complexity in the Physical Sciences*, W. H. Freeman, New York 1980; A. Dress, H. Hendrichs, G. Küppers (Hrsg.): *Selbstorganisation*, Piper, München 1986. Verschiedene Strukturierungsprozesse in Gleichgewichtsnähe, z. B. Phasenübergänge, lassen sich allerdings mathematisch formal ähnlich beschreiben; siehe: H. Haken, A. Wunderlin: *Die Selbststrukturierung der Materie*, Vieweg, Braunschweig 1991. Nach unserer Ansicht haben mikroskopische Selbststrukturierungen (Selbstorganisationen) unter Einflußnahme einer primär gebildeten Matrix (wie z. B. bei **3** [3]) und solche, die über schwache Wechselwirkungen mit einer externen Matrix ablaufen, wahrscheinlich für präbiotische Elementarprozesse (Bildung von Biopolymeren) eine Bedeutung gehabt (vgl. hierzu auch Zusammenhang mit der Definition „Matrix (Templat)“ in O.-A. Neumüller: *Römpps Chemie-Lexikon*, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart 1985, S. 2510).
- [14] Ein weiterer Zukunftsaspekt ergibt sich dadurch, daß in **1** und **2** in den beiden äquivalenten, den polaren $\{\text{V}_4\text{O}_4\}$ -Einheiten benachbarten Schichten nicht alle Positionen besetzt sind, so daß auch andere Einheiten in den Clusterschalen eingeschlossen werden können. In der Schale von **2** sollte daher z. B. auch ein fehlgeordnetes NO_3^- -Ion eingebaut werden können, wobei eine N–O-Gruppe formal das $\text{N}(\text{N})\text{N}^-$ -Ion ersetzt.

Neue Wege zur Synthese Nitrilgruppen enthaltender Polymere **

Von Holger Brackemann, Michael Buback*, Frank Rindfleisch und Stefan Rohde

Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Anforderungen an Spezialelastomere nehmen ständig zu, wobei erhebliches Gewicht auf die Kälteflexibilität, Hitzebeständigkeit sowie auf die Verbesserung der Quellungs- und Alterungsbeständigkeit gelegt wird. Ein sehr leistungs-

[*] Prof. Dr. M. Buback, Dr. H. Brackemann, Dipl.-Chem. F. Rindfleisch, Dipl.-Chem. S. Rohde
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Tammannstraße 6, W-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Bayer AG gefördert. Herrn Dr. W. Obrecht danken wir für vielfältige Unterstützung.