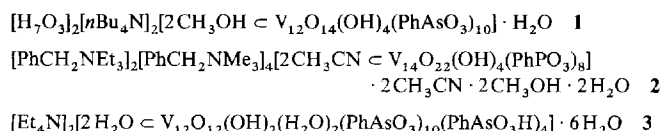


**Das Oxovanadiumorganoarsonat-System:
 $[2\text{CH}_3\text{OH} \subset \text{V}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_4(\text{PhAsO}_3)_{10}]^{4-}$ und
 $[2\text{H}_2\text{O} \subset \text{V}_{12}\text{O}_{12}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PhAsO}_3)_{10}^-$
 $(\text{PhAsO}_3\text{H})_4]^{2-}$, nanometergroße Cluster mit
Hohlräumen für Neutramoleküle****

M. Ishaque Khan und Jon Zubieta*

Bei den Untersuchungen über die komplexen Käfig- und Clusterstrukturen der Polyoxovanadate^[1–3] wurde in letzter Zeit außer den klassischen Strukturtypen wie dem Keggin-Gerüst^[4] und dem eng verwandten $[\text{V}_{16}\text{O}_{42}]^{12-}$ -Käfig^[5] eine Vielzahl neuer Strukturtypen^[6–10] entdeckt, darunter auch Gerüststrukturen mit gut zugänglichen Hohlräumen^[11–15]. Cluster wie $[\text{CH}_3\text{CN} \subset \text{V}_{12}\text{O}_{32}]^{4-}$ ^[11], $[\text{Me}_4\text{N}^+ \subset \text{H}_6\text{V}_{16}\text{O}_{24}(\text{MePO}_3)_8]^{7-}$ ^[14], $[2\text{NH}_4^+, 2\text{Cl}^- \subset \text{V}_{14}\text{O}_{22}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PhPO}_3)_8]^{6-}$ ^[15] und $[4\text{Cl} \subset \text{V}_{18}\text{O}_{25}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PhPO}_3)_{20}]^{4-}$ ^[10] sind Prototypen neuer Klassen von Polyoxoanionen, in denen verschiedene große neutrale und geladene Teilchen Platz finden können. Obwohl durch die Verknüpfung Vanadium-zentrierter quadratischer Pyramiden mit Oktaedern zu „nackten“ Polyoxovanadium-Clustern $[\text{V}_x\text{O}_y]^n-$ schon eine ganze Reihe von Wirtgerüsten entstehen, wird durch die Einführung verbrückender Elemente wie tetraedrischer Organophosphonatgruppen die Strukturvielfalt noch stark erweitert^[9, 10]. Solche Gerüste aus quadratisch-pyramidalen, oktaedrischen und tetraedrischen Bausteinen sind in den festen Phasen des V/O/P-Systems gut dokumentiert^[16], und neuere Arbeiten präsentieren sogar Clusterstrukturen des V/O/Organophosphonat-Systems, die auf anionischen Templaten aufbauen^[14, 15]. Dagegen ist die Chemie des Oxovanadiumorganoarsonat-Systems V/O/RAsO₃²⁻ noch weitgehend unerforscht und bisher nur durch den gemischtvalenten Cluster $[\text{V}_6\text{O}_{10}(\text{PhAsO}_3)_4(\text{PhAsO}_3\text{H})_2]^{2-}$ und das zehnkernige V^V-Anion $[\text{V}_{10}\text{O}_{24}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3)_3]^{4-}$ ^[17] vertreten. Während sich in organischen Solventien unter konventionellen Reaktionsbedingungen nur der sechskernige Cluster bildet, sollten durch Solvothermal-synthese im V/O/RAsO₃²⁻-System auch andere Verbindungen zugänglich werden^[18]. Durch diese leistungsfähige Technik gelang uns die Herstellung der nanometergroßen Cluster 1–3, die neutralen Templatmolekülen in ihren Hohlräumen Platz bieten.



Die Solvothermalreaktion von $[\text{nBu}_4\text{N}]_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ mit Phenylarsonsäure in einem Methanol/Wasser-Gemisch liefert durchscheinende, hellgrüne Kristalle von **1**. Im IR-Spektrum rühren die starken Banden bei 1093 cm^{-1} und 998 cm^{-1} von der $\{\text{PhAsO}_3\}^{2-}$ -Gruppe und der $\nu(\text{V}^{\text{IV}}=\text{O})$ -Schwingung her. Das Anion von **1**^[19] (Abb. 1 oben) liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum und hat angenähert D_{2h} -Symmetrie. Es ist aus kanten- und eckenverknüpften quadratisch-pyramidal umgebenen Vanadiumzentren, Organoarsonat-Tetraedern und quadratisch-pyramidalen Arsonat aufgebaut, wobei zwei $\{\text{V}_4\text{O}_5(\text{PhAsO}_3)\}^-$ -Einheiten über zwei zweikernige $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PhPO}_3)_4]^{6-}$ -Baugruppen verbunden sind. In dem so gebildeten Hohlraum finden zwei Methanolmoleküle Platz. Trotz der Strukturverwandtschaft von **1** zu $[\text{V}_{14}\text{O}_{22}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PhPO}_3)_8]^{6-}$ ^[15] gibt es einige signifikante Unterschiede: In dem Organophosphonatcluster sind die Vanadiumzentren der verbrückenden zweikernigen $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PhPO}_3)_4]^{6-}$ -Baugruppen wegen zusätzlicher verbrückender Aqualiganden oktaedrisch umgeben; die Aqualiganden fehlen in **1**, so daß hier nur eine quadratisch-pyramidale Koordination der Vanadiumzentren vorliegt. Aus diesem Grunde ist das Innere der Cluster-schale in **1** auch weniger polar als das im Organophosphonat-Analogon, wodurch der Einschluß neutraler organischer Moleküle in **1** begünstigt ist; in den hydrophilen Hohlräumen von $[\text{V}_{14}\text{O}_{22}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PhPO}_3)_8]^{6-}$ sind hingegen anorganische Kation/Anion-Paare eingeschlossen. Die $\{\text{V}_5\text{O}_9\}^{3+}$ -Fragmente in $[\text{V}_{14}\text{O}_{22}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PhPO}_3)_8]^{6-}$, die auch in $[\text{V}_5\text{O}_9(\text{Thiophen-2-carboxylat})]^{2-}$ ^[13] und $[\text{H}_4\text{V}_{18}\text{O}_{42}\text{Cl}]^{2-}$ ^[21] vorkommen, sind in **1** durch $\{\text{V}_4\text{O}_5(\text{PhAsO}_3)\}^{4+}$ -Fragmente ersetzt. Im

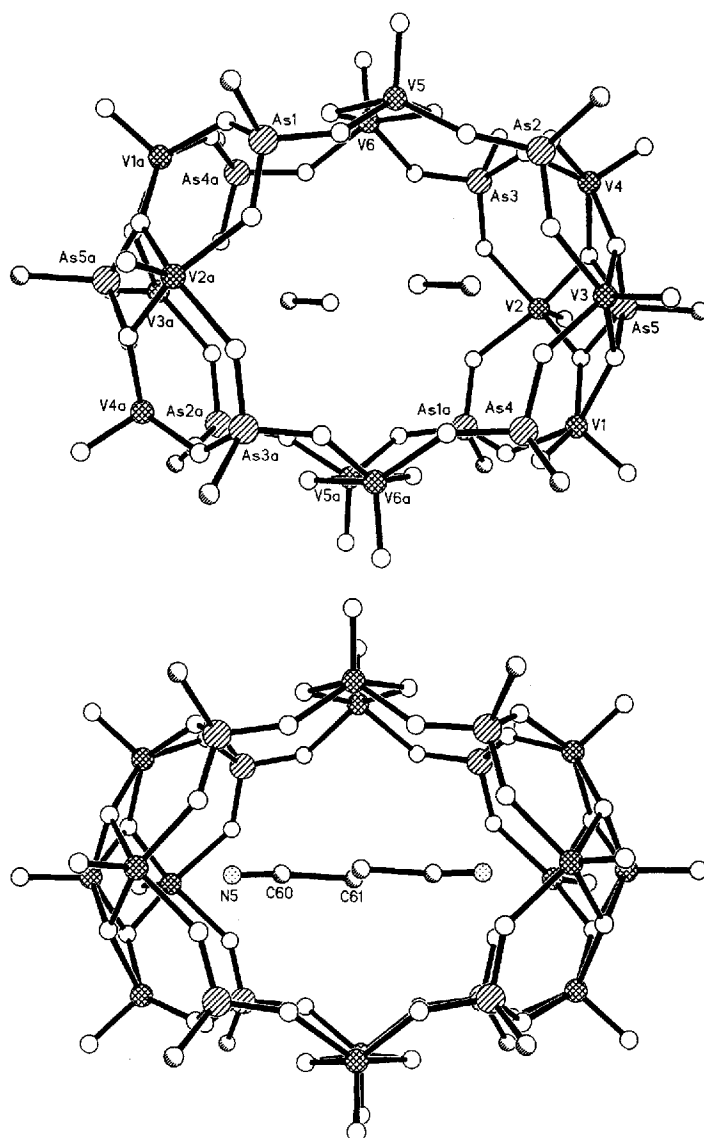


Abb. 1. Oben: Struktur des Anions von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: V–O(terminal) 1.55–1.65(2), V–O(Arsonat, μ^2) 1.92–1.99(2), V–O(Arsonat, μ^2) 1.95–2.03(2), As1–O 1.80–1.82(2), As(andere)–O 1.65–1.68(2), V5–O(H) 1.96(2) und 1.98(2), V6–O(H) 1.96(2) und 1.97(2); unten: Struktur des Anions von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: V–O(terminal) 1.56–1.60(1), V–O(verbrückend) 1.88–1.99(1), V–O(Phosphonat) 1.95–1.99(1), P–O 1.51–1.53(1), V–O(H) 1.96–1.97(1).

(OH)₂(PhAsO₃)₄]⁶⁻-Baugruppen verbunden sind. In dem so gebildeten Hohlraum finden zwei Methanolmoleküle Platz. Trotz der Strukturverwandtschaft von **1** zu $[\text{V}_{14}\text{O}_{22}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PhPO}_3)_8]^{6-}$ ^[15] gibt es einige signifikante Unterschiede: In dem Organophosphonatcluster sind die Vanadiumzentren der verbrückenden zweikernigen $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PhPO}_3)_4]^{6-}$ -Baugruppen wegen zusätzlicher verbrückender Aqualiganden oktaedrisch umgeben; die Aqualiganden fehlen in **1**, so daß hier nur eine quadratisch-pyramidale Koordination der Vanadiumzentren vorliegt. Aus diesem Grunde ist das Innere der Cluster-schale in **1** auch weniger polar als das im Organophosphonat-Analogon, wodurch der Einschluß neutraler organischer Moleküle in **1** begünstigt ist; in den hydrophilen Hohlräumen von $[\text{V}_{14}\text{O}_{22}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PhPO}_3)_8]^{6-}$ sind hingegen anorganische Kation/Anion-Paare eingeschlossen. Die $\{\text{V}_5\text{O}_9\}^{3+}$ -Fragmente in $[\text{V}_{14}\text{O}_{22}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PhPO}_3)_8]^{6-}$, die auch in $[\text{V}_5\text{O}_9(\text{Thiophen-2-carboxylat})]^{2-}$ ^[13] und $[\text{H}_4\text{V}_{18}\text{O}_{42}\text{Cl}]^{2-}$ ^[21] vorkommen, sind in **1** durch $\{\text{V}_4\text{O}_5(\text{PhAsO}_3)\}^{4+}$ -Fragmente ersetzt. Im

[*] Prof. J. Zubieta, Dr. M. I. Khan
Department of Chemistry, Syracuse University
Syracuse, NY 13244-4100 (USA)
Telefax: Int. + 315/443-4070

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE 9119910) gefördert.

topologischen Sinne entspricht also ein $\{\text{VO}\}^{3+}$ einem $\{\text{RAS}\}^{4+}$. Fast gleiche Bindungslängen von $\text{As}^{\text{V}}\text{-O}$ und $\text{V}^{\text{V}}\text{-O}^{[20]}$ bestätigen die geometrische Äquivalenz dieser Gruppen. Da die $\text{P}^{\text{V}}\text{-O}$ -Bindung 0.15 Å kürzer ist als die $\text{As}^{\text{V}}\text{-O}$ -Bindung, ist die Existenz einer hypothetischen Baueinheit $\{\text{V}_4\text{O}_5(\text{PhPO}_3)\}^{4+}$ unwahrscheinlich.

Nach der Synthese von **1** vermuteten wir, daß auch das analoge $[\text{V}_{14}\text{O}_{22}(\text{OH})_4(\text{PhPO}_3)_8]^{6-}$ -Gerüst mit Hilfe eines neutralen organischen Templats ohne anorganische Kationen im nicht-wäßrigen Reaktionsmedium aufgebaut werden könnte. In der Tat gelang die Solvothermalsynthese von **2** aus $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$, Phenylphosphonsäure, $\text{PhCH}_2\text{NMe}_3\text{Cl}$ und $\text{PhCH}_2\text{NEt}_3\text{Cl}$ in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MeOH}$ bei 120 °C. Das IR-Spektrum von **2** weist im Bereich von 1000–1200 cm^{-1} vier charakteristische Banden für die PO_3 -Gruppen der $(\text{PhPO}_3)^{2-}$ -Liganden auf und bei 996 cm^{-1} eine $\nu(\text{V}^{\text{IV}}=\text{O})$ -Schwingung.

Aus Abbildung 1 unten geht hervor, daß das anionische Gerüst von **2** mit dem von $[\text{2NH}_4^+, 2\text{Cl}^- \subset \text{V}_{14}\text{O}_{22}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2-(\text{PhPO}_3)_8]^{6-}$ ^[15] identisch ist, einmal abgesehen von den fehlenden verbrückenden Aqualiganden der zweikernigen Baugruppen. Zwei CH_3CN -Moleküle liegen so im Inneren des Clusters, daß sich das Stickstoffatom in den polaren, halbkugelförmigen Hohlraum der $\{\text{V}_5\text{O}_9\}$ -Struktur einfügt und die Methylgruppe in die relativ offene, unpolare Zentralregion des Gerüsts ragt. Zwischen den Acetonitrilmolekülen und den Vanadiumzentren der $\{\text{V}_5\text{O}_9\}$ -Einheit existieren nur schwache Wechselwirkungen; der mittlere $\text{V}\cdots\text{N}$ -Abstand von 3.12 Å ähnelt dem im Einschlußkomplex $[\text{CH}_3\text{CN} \subset \text{V}_{12}\text{O}_{32}]^{4-}$ ^[11].

Durch die Synthese von **2** ist bewiesen, daß sich das Gerüst $[\text{V}_{14}\text{O}_{22}(\text{OH})_4(\text{PhPO}_3)_8]^{6-}$ mit verschiedenen Templaten aufbauen kann, ein wohlbekannter Effekt bei Clustergerüsten dieses Typs, dessen Mechanismus jedoch noch im Dunkeln liegt. Sowohl Ladungskompensation als auch Raumauffüllung spielen eine Rolle^[22], und die Synthesebedingungen bestimmen das Verhältnis der beiden Effekte zueinander. In ein und demselben Gerüst können chemisch ganz verschiedene Spezies von neutralen organischen Molekülen bis zu anorganischen Kationen und Anionen eingebaut sein.

Oft führen schon geringe Änderungen der Reaktionsbedingungen der Solvothermalsynthese zu neuen Produkten, was bei der Synthese von **3** aus $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$, PhAsO_3H_2 und $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ausgenutzt wurde. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese von **1** entstanden aus dem etwas veränderten Eduktgemisch (siehe Experimentelles) glänzend grüne Kristalle der Verbindung **3**. Eine starke Bande im IR-Spektrum bei 1093 cm^{-1} belegt den Einbau des PhAsO_3^{2-} -Liganden in das Gerüst und die sehr starke Absorption bei 987 cm^{-1} entspricht der $\nu(\text{V}^{\text{IV}}=\text{O})$ -Schwingung.

Das Anion von **3** (Abb. 2) ist aus Vanadium-zentrierten quadratischen Pyramiden und Oktaedern sowie aus Tetraedern und quadratischen Pyramiden von Organoarsonat-Einheiten aufgebaut^[23]. Wichtigstes Strukturmerkmal sind zwei über $\{\text{V}^{\text{IV}}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{PhAsO}_3)_2(\text{PhAsO}_3\text{H})_2\}^{3-}$ -Gruppen verbrückte $\{\text{V}_5\text{O}_6-(\text{PhAsO}_3)_3\}^{2+}$ -Einheiten. Dieses Schalengerüst umschließt zwei Wassermoleküle, die im Hohlraum durch starke Wasserstoffbrückenbindungen fest an die Hydroxygruppen der beiden zentralen Verbrückungseinheiten gebunden sind. Sowohl diese Hydroxygruppen als auch die Oxogruppe eines Vanadiumzentrums der beiden $\{\text{V}_5\text{O}_6(\text{PhAsO}_3)_3\}^{2+}$ -Einheiten sind nach innen gerichtet und schränken damit das für Gastmoleküle verfügbare Volumen stark ein. Der Kern der $\{\text{V}_5\text{O}_6(\text{PhAsO}_3)_3\}^{2+}$ -Einheiten besteht aus vier quadratisch-pyramidal umgebenen Vanadiumzentren, kantenverknüpft mit einem zentralen, quadratisch-pyramidalen $\{\text{PhAsO}_4\}$ und wiederholt somit ein Strukturmotiv, das wir erstmals in **1** fanden. Zwei $\{\text{PhAsO}_3\}^{2-}$ -Tetraeder ver-

brücken je drei Vanadiumzentren dieses Kerns und stellen auch die Verbindung zum fünften Vanadiumzentrum der $\{\text{V}_5\text{O}_6-(\text{PhAsO}_3)_3\}^{2+}$ -Einheit her. Ähnlich wie in $[\text{V}_5\text{O}_7(\text{PhPO}_3)_5]^{-}$ ^[7] und $[\text{V}_{18}\text{O}_{25}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PhPO}_3)_{20}\text{Cl}_4]^{4-}$ ^[10] ragt die Oxogruppe dieses letzten Vanadiumzentrums in den halbkugelförmigen Hohlraum, den das $\{\text{V}_4\text{O}_5(\text{PhAsO}_3)\}$ -Fragment bildet; es bestehen schwache Wechselwirkungen zwischen den vier Vanadiumatomen dieses Fragments und der nach innen gerichteten Oxogruppe. Obwohl erst seit kurzem bekannt, scheint eine solche Orientierung einer Oxogruppe ein verbreitetes Strukturmotiv in der Chemie der V/O/Organoarsonat- und V/O/Organoarsonat-Systeme zu sein. Alle zentralen $\{\text{V}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}$ -Fragmente sind mit diesen $\{\text{V}_5\text{O}_6(\text{PhAsO}_3)_3\}^{2+}$ -Einheiten jeweils über zwei $(\text{PhAsO}_3)^{2-}$ - und zwei $(\text{PhAsO}_3\text{H})^-$ -Gruppen verknüpft. Die protonierten Sauerstoffatome erkennt man an ihren relativ großen As-O-Abständen und der endständigen Position.

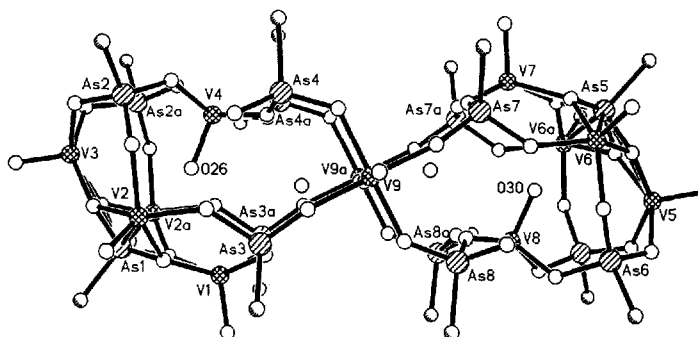


Abb. 2. Struktur des Anions von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: V-O(terminal) 1.55–1.67(3), V-O(Arsonat, μ^2) 1.92–2.01(3), V-O(Arsonat, μ^3) 1.92–2.10(3), As-O(μ^3) 1.73–1.81(3), As-O(H) 1.72–1.75(3), As-O(Andere) 1.60–1.70(3), V9-O(H) 1.74(3), V9-O(Aqua) 2.24(5).

Die Strukturvielfalt der „nackten“ Polyoxovanadiumcluster $\{\text{V}_x\text{O}_y\}^{n-}$ ist wohl bekannt, könnte jedoch von den V/O/ RPO_3^{2-} - und V/O/ RASO_3^{2-} -Systemen übertroffen werden. Durch die Einbeziehung von $\{\text{REO}_3\}$ -Tetraedern ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) und quadratisch-pyramidalen $\{\text{RASO}_4\}$ -Gruppen werden die Verknüpfungsmöglichkeiten zum Aufbau von Clustergerüsten noch erweitert. Außerdem kann thermisch induzierte Kondensation der $\{\text{REO}_3\}$ -Gruppen zu Polyphosphonaten und Polyarsonaten^[24] die Strukturvielfalt vergrößern. Durch die Solvothermalreaktionen rücken auch metastabile Spezies in Reichweite, die über konventionelle oder hydrothermale Synthese nicht zugänglich sind.

Wegen der Analogie zwischen dem V/O/ RPO_3^{2-} - und dem V/O/ RASO_3^{2-} -System vermuten wir die Existenz der Organoarsonat-Analoga von $[\text{V}_2\text{O}_2\text{Cl}_2(\text{RPO}_3\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{V}_2\text{O}_2\text{Cl}_4(\text{RPO}_3\text{H})_2]^{2-}$ ^[9], $[(\text{VO})_6(\text{RPO}_3)_8\text{Cl}]^{10-}$ und $[\text{V}_7\text{O}_{12}(\text{PhPO}_3)_6\text{Cl}]^{2-}$ ^[25]. Die chemische und strukturelle Verwandtschaft zwischen $[\text{V}_5\text{O}_7(\text{OCH}_3)_2(\text{PhPO}_3)_5]^-$ und $[\text{V}_{18}\text{O}_{25}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PhPO}_3)_{20}\text{Cl}_4]^{4-}$ ^[10] läßt in Analogie zur $\{\text{V}_5\text{O}_6-(\text{PhAsO}_3)_3\}^{2+}$ -Einheit von **3** auch die Existenz einer Spezies vom Typ $[\text{V}_6\text{O}_7(\text{RASO}_3)_7]^{n-}$ vermuten. Die Aggregation mehrerer solcher $[\text{V}_6\text{O}_7(\text{RASO}_3)_7]^{n-}$ -Cluster könnte dann ebensolche „Cluster von Clustern“ entstehen lassen wie im V/O/ RPO_3^{2-} -System. Dieses gezielte Design von Superclustern oder sogar festen Phasen aus einfachen anorganischen Bauteilen ist zwar noch Zukunftsmusik, dennoch als Fernziel im Visier^[9].

Experimentelles

Die Verbindungen **1**, **2** und **3** wurden durch C,H,N-Elementaranalysen, manometrische Titration des V^{IV} -Gehalts, thermogravimetrische Bestimmung des Wassergehalts, Infrarotspektroskopie, Einkristall-Röntgenstrukturanalysen und Berechnung der Valenzbindungssummen charakterisiert.

1: Ein dickwandiges Glasrohr (Länge 27 cm, innerer Durchmesser 8 mm) mit einer Mischung aus $[\text{nBu}_4\text{N}]_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (0.30 g, 0.18 mmol), $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_3\text{H}_2$ (0.40 g, 1.98 mmol) und $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (2 mL, 99:1) wurde in flüssigem N_2 eingefroren, abgeschmolzen und nach Erwärmung auf Raumtemperatur 17 h auf 110°C erhitzt. Die entstandene dunkelbraun-schwarze Lösung wurde weitere drei Tage auf 120°C erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur konnten hellgrüne Nadeln von **1** von der grünen Mutterlauge abfiltriert werden. Kristalle von **1** wurden manuell aus dem amorphen grauen Material aussortiert und in der Mutterlauge aufbewahrt, Ausbeute 20% (bezogen auf Vanadium). Die Kristalle sind schwach löslich in CH_3CN . In anderen Lösungsmitteln wie Alkoholen, Aceton oder Wasser sowie an Luft werden sie opak. IR (KBr-Preßling): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1482 \text{ m}, 1438 \text{ s}, 1093 \text{ s}, 998 \text{ vs}, 895 \text{ sh}, 840 \text{ vs}, 740 \text{ m}, 690 \text{ s}, 639 \text{ vs}, 503 \text{ s}$.

2: Eine Mischung aus $[\text{nBu}_4\text{N}]_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (0.33 g, 0.19 mmol), PhPO_3H_2 (0.158 g), $\text{PhCH}_2\text{NMe}_3\text{Cl}$ (0.370 g), $\text{PhCH}_2\text{NEt}_3\text{Cl}$ (0.454 g, 2.00 mmol), CH_3CN (4 mL) und CH_3OH (1 mL) wurde in einem mit Teflon ausgekleideten Parr-Reaktor 87 h auf 120°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhielt man dunkelgrüne, quaderförmige Kristalle von **2** in 60% Ausbeute. IR (KBr-Preßling): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1121 \text{ s}, \text{ breit}, 1097 \text{ vs}, 1068 \text{ m}, 1032 \text{ m}, 1015 \text{ s}, 996 \text{ vs}, 751 \text{ m}, 720 \text{ m}, 698 \text{ s}, 645 \text{ m}, 619 \text{ m}, 609 \text{ s}, 559 \text{ s}, 523 \text{ s}$.

3: Eine Mischung aus $[\text{nBu}_4\text{N}]_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (0.30 g), PhAsO_3H_2 (0.20 g), Et_4NCl (0.30 g) und $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (4 mL, 99:1) wurde wie bei der Synthese von **1** behandelt. Hellgrüne Nadeln von **3** wurden manuell aus dem amorphen, schwarzen Pulver ausgelesen und in der hellgrünen Mutterlauge aufbewahrt, Ausbeute 30% (bezogen auf Vanadium). In anderen organischen Lösungsmitteln oder bei Luftkontakt nimmt der Feststoff ein opakes Aussehen an. IR (KBr-Preßling): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1483 \text{ m}, 1438 \text{ s}, 1093 \text{ s}, 1012 \text{ s}, 987 \text{ vs}, 895 \text{ sh}, 840 \text{ vs}, 812 \text{ sh}, 740 \text{ s}, 690 \text{ s}, 637 \text{ vs}, 507 \text{ s}$.

Eingegangen am 25. Oktober 1993 [Z 6449]

- [1] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1990**, *103*, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *30*, 34.
 [2] A. Müller, M. Penk, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, J. Döring, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 926.
 [3] W. G. Klempner, T. A. Marquart, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 51; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *32*, 49.
 [4] P. Kato, A. Kobayashi, Y. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6571.
 [5] G. K. Johnson, E. O. Schlemper, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3645.
 [6] G. Huan, V. W. Day, A. J. Jacobson, D. P. Goshorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3188.
 [7] Q. Chen, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 261.
 [8] A. Müller, P. Rohlfing, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 909.
 [9] Q. Chen, J. Salta, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1993**, im Druck.
 [10] J. Salta, Y.-D. Chang, Q. Chen, J. Zubieta, unveröffentlicht.
 [11] V. W. Day, W. G. Klempner, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5959.
 [12] Q. Chen, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4433.
 [13] D. D. Heinrich, K. Folting, W. E. Streib, J. C. Huffman, G. Christou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1411.
 [14] G. H. Huan, A. J. Jacobson, V. W. Day, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 422.
 [15] A. Müller, K. Hovemeier, R. Rohlfing, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1192.
 [16] V. Soghomonian, Q. Chen, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 601; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 610, zit. Lit.
 [17] M. I. Khan, Y.-D. Chang, Q. Chen, H. Höpfe, S. Parkin, D. P. Goshorn, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1236; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1197.
 [18] M. Figlarz, *Chem. Scr.* **1988**, *28*, 3.
 [19] a) Röntgenstrukturanalyse von **1**: trikline Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 14.138(3)$, $b = 16.567(3)$, $c = 17.990(4)$ Å, $\alpha = 65.82(2)$, $\beta = 71.28(2)$, $\gamma = 65.58(2)^\circ$, $V = 3441.3(1)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.710 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 35.39 \text{ cm}^{-1}$; $R = 0.067$ für 3786 Reflexe mit $2\theta < 45^\circ$ und $I > 3\sigma(I)$, Rigaku-AFCSS-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung. Die Struktur wurde mit direkten Methoden (Programmpaket SHELXTL) gelöst. Die Identität der $(\text{H}_3\text{O}_3)^+$ -Ionen ergibt sich aus den Ladungszahlen und den Strukturparametern des $\text{O} \cdots \text{O} \cdots \text{O}$ -Gerüsts, die mit den in $[\text{H}_3\text{O}_3][\text{NEt}_4][\text{Ru}_3\text{Cl}_{12}]$ gefundenen übereinstimmen: A. Bino, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 608. Die $(\text{H}_3\text{O}_3)^+$ -Ionen liegen wie „Verschlüsse“ zentral ober- und unterhalb der Öffnungen der Clusterhohlräume. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57869 angefordert werden.
 [20] I. D. Brown, *Structure and Bonding in Crystals*, Vol. 4 (Hrsg.: M. O'Keefe, A. Navrotsky), Academic Press, New York, **1981**, S. 1.
 [21] Röntgenstrukturanalyse von **2**: trikline Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 15.068(3)$, $b = 15.861(3)$, $c = 18.336(4)$ Å, $\alpha = 70.56(2)$, $\beta = 70.23(2)$, $\gamma = 84.12(2)^\circ$, $V = 3889(2)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.551 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 11.65 \text{ cm}^{-1}$; $R = 0.071$ für 4462 Reflexe mit $2\theta < 45^\circ$ und $I > 3\sigma(I)$. Alles weitere wie bei [19].
 [22] A. Stein, S. W. Keller, T. E. Mallouk, *Science* **1993**, *259*, 1558.

[23] Röntgenstrukturanalyse von **3**: orthorhombische Raumgruppe $Pnma$, $a = 44.411(8)$, $b = 14.798(2)$, $c = 24.366(4)$ Å, $V = 16013(15)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.693 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 36.2 \text{ cm}^{-1}$; $R = 0.079$ für 2895 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$. Alles weitere wie bei [19]. Das Et_4N^+ -Ion ist so hochgradig fehlgeordnet, daß die Kohlenstoffatome nur mit Hilfe idealisierter Geometrie verfeinert werden konnten.

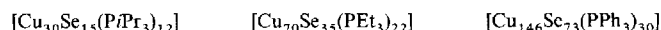
[24] J. Salta, Y.-D. Chang, Q. Chen, J. Zubieta, unveröffentlicht.

[25] J. Salta, Y.-D. Chang, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 325.

Neue Schwefel- und Selen-verbrückte Kupfercluster; ab-initio-Berechnungen von $[\text{Cu}_n\text{Se}_n(\text{PH}_3)_m]$ -Clustern**

Stefanie Dehnen, Ansgar Schäfer, Dieter Fenske* und Reinhart Ahlrichs

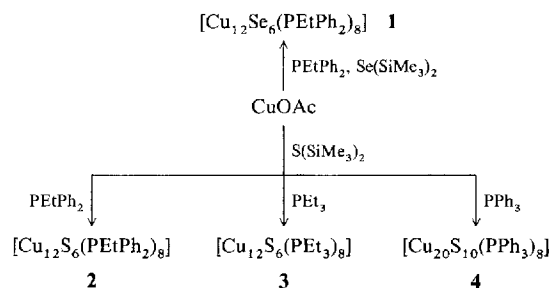
Kupfer(I)-chlorid reagiert mit tertiären Phosphanen und $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ unter Abspaltung von Me_3SiCl zu Selen-verbrückten Kupfercluster-Komplexen^[1]. Bei diesen Umsetzungen konnten bisher nur metallreiche Kupfercluster nachgewiesen und charakterisiert werden. Beispiele hierfür sind^[1]:



Dagegen war es nicht möglich, Zwischenstufen zu isolieren, wie es etwa bei der Synthese Tellur-verbrückter Kupfercluster gelungen ist^[2].

1991 berichteten Dance et al. von der Existenz kleinerer Kupferchalkogenid-Clusterionen, z.B. $[\text{Cu}_{11}\text{E}_6]^-$, $[\text{Cu}_{12}\text{E}_7]^-$ und $[\text{Cu}_{19}\text{E}_{10}]^-$, die nach Laser-Ablation der Elemente oder der binären Chalkogenide erzeugt und anschließend massenspektroskopisch nachgewiesen werden konnten^[3]. Dies veranlaßte uns, nach Synthesemethoden für derartige, ligandengeschützte Kupfercluster zu suchen.

Um solche Zwischenstufen sowie die in der Reihe der Chalkogen-verbrückten Kupfercluster noch fehlenden Schwefel-verbrückten Spezies zu synthetisieren, wurde Kupfer(I)-acetat mit $\text{PR}_2\text{R}'$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{Ph}, \text{Et}$) und $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) in Diethylether oder THF umgesetzt. Dabei konnten die Verbindungen **1–4** isoliert und durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden (siehe Abb. 3 und 4)^[4, 5]. Bei **2, 3** und **4** handelt es sich um die ersten Schwefel-verbrückten Kupfercluster, die auf diesem Wege hergestellt und charakterisiert werden konnten. **1** und



[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. S. Dehnen, Dipl.-Chem. A. Schäfer, Prof. Dr. R. Ahlrichs
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Engesserstraße, Gebäude-Nr. 30.45, D-76131 Karlsruhe
 Telefax: Int. + 721/661921

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 195) gefördert.