

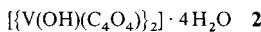
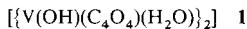
ler Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für 814 unabhängige Reflexe mit $I > 1.0\sigma(I)$ durchgeführt. Alle Atome mit Ausnahme der H-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Struktur ließ sich zu R -Werten von $R = 0.0418$ und $R_w = 0.0343$ verfeinern. Die max./min. Restelektronendichte betrug $0.54 - 0.58 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100302“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336 033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

[18] M. Tsapatsis, M. Lovallo, T. Okubo, M. E. Davis, M. Sadakata, *Chem. Mater.* 1995, 7, 734.

Zweikernige Vanadium(III)-Quadratate mit Schicht- und Gerüststrukturen: Hydrothermalsynthese und Strukturen von $\{\text{V(OH)(C}_4\text{O}_4\text{)(H}_2\text{O)}\}_2$ und $\{\text{V(OH)(C}_4\text{O}_4\}\}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{**}$

Kuan-Jiuh Lin* und Kwang-Hwa Lii

Seit einigen Jahren nehmen Studien zur Selbstorganisation anorganischer Verbindungen zu. Supramolekulare Aggregate und Koordinationspolymere aus zwei- oder dreidimensionalen Netzen sind derzeit wegen ihrer einzigartigen physikalischen und chemischen Eigenschaften von besonderem Interesse.^[1] Als Beispiele seien Magnetismus,^[2] Wirt-Gast-Chemie^[3] und Katalyse^[4] genannt. Das Kristall-Engineering supramolekularer Aggregate mit übergangsmetallhaltigen Makrocyclen und starren organischen Liganden als strukturgebenden Einheiten gewinnt dabei rasch an Bedeutung.^[4-6] Unser Ansatz besteht darin, aus dem Quadrat-Ion $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ als Brückenligand und aus Vanadiumoxid unter Hydrothermalbedingungen polymere V/O/Quadrat-Verbundungen herzustellen. Das Anion ist wegen seiner vierfachen C=O-Funktionalität nicht nur ein potentieller mehrfacher H-Brückenacceptor,^[7, 8] sondern kann zusätzlich als zwei-, drei- oder vierfach verbrückender mehrzähliger Ligand fungieren.^[9-11] Hier stellen wir mit **1** und **2** zwei neue Polymerstrukturen vor, in denen das Zusammenwirken von H-Brücken und koordinativen Bindungen zu offenen Gerüststrukturen führt.



Unter Hydrothermalbedingungen reagieren NH_4Cl , V_2O_5 und Quadratsäure im Verhältnis 0.3:1:1 bei 180°C oder 0.6:1:2 bei 200°C zu **1** bzw. **2**, die beide durch Einkristallstrukturanalysen charakterisiert wurden.^[12] Die Verbindung **1** (Abb. 1) besteht aus Schichten, die entlang der *a*-Achse in einem Abstand von $1/a^* = 7.576 \text{ \AA}$ gestapelt sind. Jede dieser Schichten besteht aus dimeren, kantenverknüpften $\text{V}^{\text{III}}\text{O}_6$ -Oktaedern, die über dreifach verbrückende Quadrat-Ionen verknüpft sind. Innerhalb einer Schicht gibt es rechteckige, $3.0 \times 6.5 \text{ \AA}$ große Öffnungen,

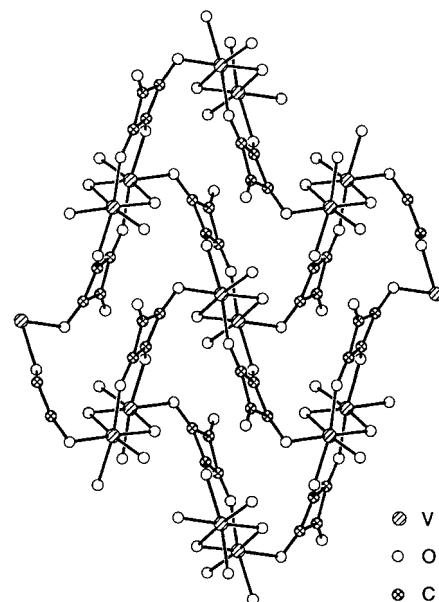


Abb. 1. Ausschnitt aus einer Schicht von **1**.

die von vier Vanadiumdimeren und vier Quadrat-Ionen begrenzt werden. Benachbarte Schichten sind so gegeneinander versetzt, daß diese Fenster zu Röhren längs der [101]-Gittergeraden ausgerichtet sind. Die Vanadiumatome sind jeweils durch zwei verbrückende OH-Gruppen, einen H_2O -Liganden und ein Sauerstoffatom von jedem der drei Quadrat-Ionen koordiniert. Der C-O-Abstand der vierten, nicht koordinierenden C=O-Gruppe ist gegenüber dem der anderen drei leicht verkürzt. Das Sauerstoffatom dieser C=O-Gruppe ist an intra- und intermolekularen H-Brücken zum Wassermolekül beteiligt.

In **2** liegt ein neutrales, dreidimensionales Gerüst vor, das neben Quadrat-Ionen ebenfalls dimere, kantenverknüppte $\text{V}^{\text{III}}\text{O}_6$ -Oktaeder aufweist (Abb. 2). Jedes Vanadiumatom ist von zwei verbrückenden Hydroxid- und vier Quadrat-Ionen umgeben, von denen zwei μ_4 - und die beiden anderen μ_2/μ_2 -verbrückend koordinieren. Die zweikernigen Vanadiumeinheiten werden über vier μ_4 -Quadrat-Ionen zu einer zur *ab*-Ebene parallelen $\text{^{\infty}[\text{V}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)]}^{2+}$ -Schicht verknüpft. Benachbarte Schichten weisen einen Abstand von $c = 7.113 \text{ \AA}$ auf und sind über die μ_2/μ_2 -Quadrat-Liganden kovalent miteinander verbunden. Daraus resultieren Kanäle mit quadratischem Querschnitt längs der Richtungen [110] und [1\bar{1}0]. An den Kreuzungen dieser Kanäle befinden sich ungewöhnliche cyclische tetramere Cluster aus Wassermolekülen, die über H-Brücken verknüpft sind. Die μ_4 -koordinierenden Quadrat-Ionen sind kristallographisch C_{4h} -symmetrisch, das μ_2/μ_2 -Quadrat-Ion und die Vanadiumdimere dagegen D_{2h} -symmetrisch. Die Größe der quadratischen Kanäle beträgt $\sqrt{2a/2} \times c = 7.04 \times 7.11 \text{ \AA}$, was ungefähr der Porengröße des SAPO-40-Zeoliths von $6.7 \times 6.9 \text{ \AA}$ ^[13] entspricht. Die Wassercluster sind innerhalb der *ab*-Ebene über weitere H-Brücken zu einer Schicht verbunden, wodurch achtgliedrige Ringe entstehen, die untereinander und mit den cyclischen Tetrameren kondensiert sind. Der O-O-Abstand von 2.88 \AA innerhalb der Tetramere stimmt gut überein mit Abständen, die durch Schwingungs-Rotations-Tunnel-Spektroskopie^[14] und ab-initio-Rechnungen^[15] ermittelt wurden.

Die beiden polymeren Strukturen sind aus ähnlichen makrocyclischen Einheiten aufgebaut, die aus kationischen oktaedrischen Vanadiumdimeren und Quadrat-Ionen bestehen. Dies ist ein neues Bauprinzip für supramolekulare Konstruktionen

[*] Dr. K.-J. Lin, Dr. K.-H. Lii
Institute of Chemistry, Academia Sinica
Nankang, Taipei (Taiwan)
Telefax: Int. + 2/783-1237
E-mail: kjlin@chem.sinica.edu.tw

[**] Wir danken Prof. Y. Wang (National Taiwan University) für anregende Diskussionen, einem Gutachter für wertvolle Hinweise und dem chemischen Institut der Academia Sinica für Unterstützung.

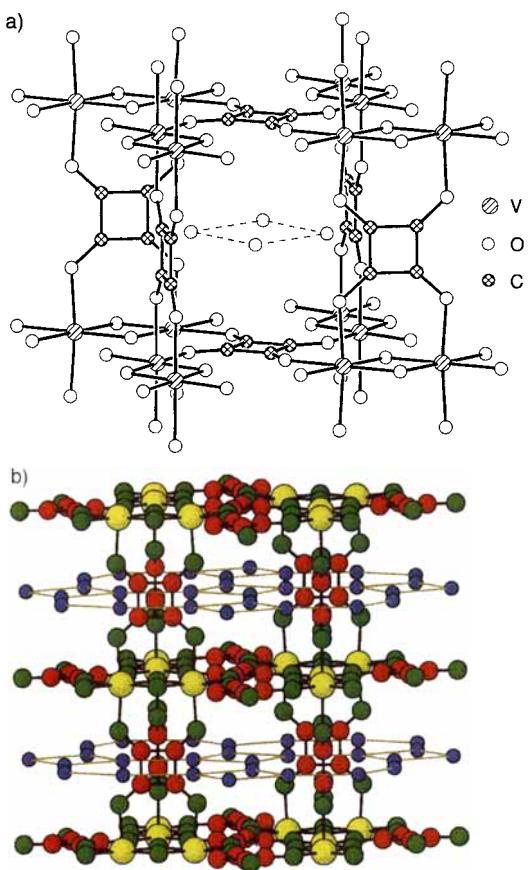


Abb. 2. Struktur von **2**. a) Das Wassertetramer am Kreuzungspunkt zweier Kanäle (einer nahezu horizontal, der andere in Blickrichtung). b) Ein größerer Ausschnitt des schichtförmig aufgebauten Gerüstes, der die Bildung von Schichten aus Wassermolekülen erkennen lässt. Gelb: V, rot: C, grün: O von H_2O .

mikroporöse Materialien. Die Porengröße wird dabei vom Bindungsmodus der Quadratat-Ionen bestimmt: In **2** gibt es große, quadratische Kanäle, in denen sich Wassertetramere befinden. Verbindung **1** weist dagegen eine Schichtstruktur mit rechteckigen Fenstern innerhalb der Schichten auf. Diese neuartigen Verbindungen lassen das große Potential der Hydrothermalsynthese für den Aufbau zeolithartiger, topologisch einzigartiger Materialien im Metallion-Quadratat-System erkennen.

Experimentelles

1: Eine Mischung aus NH_4Cl (0.60 mL, 0.5 M), V_2O_5 (0.0929 g), $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ (0.2276 g, Verhältnis $\text{V}:\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4 = 1:2$) und H_2O (10 mL) wurde in einem teflonbeschichteten Edelstahlautoklaven (23 mL Volumen) 3 d auf 180 °C erhitzt und dann mit 5 Grad pro Stunde auf 90 °C abgekühlt. Das Reaktionsprodukt, gelbgrüne Kristalle von 1 (Ausbeute 0.1740 g, 88% bezogen auf V), wurde abfiltriert und mit deionisiertem Wasser gewaschen. Die luftstabile Verbindung ist wasserunlöslich. Durch Röntgenpulverdiffraktometrie wurde belegt, daß es sich um einphasiges Material handelt. Die Masse nahm bei der thermogravimetrischen Analyse an der Luft zwischen 150 und 400 °C in einer Stufe um 54.41% ab. Dieser Wert stimmt gut mit dem theoretischen Wert von 54.1% überein, bei dem angenommen wird, daß das Zersetzungprodukt V_2O_5 ist. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3483$ (s, O-H), 3145 (br., w, H_2O), 1621 (s, C=O (frei)), 1518 und 1456 (s, C=O und C=C), 1086 (m) 1145 (m), 861 und 843 cm^{-1} (m, V-(OH)-V).

2: NH_4Cl (0.60 mL, 0.5 M), V_2O_5 (0.0904 g), $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ (0.1143 g, Verhältnis $\text{V}:\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4 = 1:1$) und H_2O (10 mL) wurden in einem teflonbeschichteten Edelstahlautoklaven (23 mL Volumen) 3 d auf 200 °C erhitzt. Danach ließ man mit 5 Grad pro Stunde auf 150 °C abkühlen und schreckte die Mischung auf Raumtemperatur ab. Als Reaktionsprodukte erhielt man 0.1877 g eines Gemisches aus dunkelvioletten Kristallen von **2** und gelbgrünen Kristallen von **1** zu etwa gleichen Teilen. Die Struktur des luftstabilen, wasserunlöslichen **2** bleibt bei 200 °C unter partiellem Verlust von Wasser erhalten. Bei 250 °C tritt dagegen Zersetzung ein, wie

die Pulverdiffraktometrie und die thermogravimetrische Analyse ergaben. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3463$ (m, O-H), 2900 (br., w), 1500 (s, C=C und C=O), 870 cm^{-1} (m, V-(OH)-V).

Ein eingegangen am 23. Dezember 1996,
veränderte Fassung am 9. Mai 1997 [Z 9928]

Stichworte: Hydrothermalsynthesen · Kanalstrukturen · Quadratate · Supramolekulare Chemie · Vanadium

- [1] a) C. L. Bowes, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 13–28, zit. Lit.; b) A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2505–2539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2328–2361, zit. Lit.
- [2] a) S. Turner, O. Kahn, L. Rabardel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6428–6432; b) H. O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, D. Grandjean, O. Kahn, *Science* **1993**, *261*, 447–449; c) S. Decurtins, H. W. Schmalz, R. Pellaux, R. Huber, P. Fischer, B. Ouladdiaf, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 647–652; d) G. De Munno, M. Julve, G. Viau, F. Floret, J. Faus, D. Viterbo, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1931–1934; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1807–1810.
- [3] a) B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546–1554; b) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature* **1994**, *369*, 727–729.
- [4] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151–1152.
- [5] a) P. Losier, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2857–2960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2779–2781; b) S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *ibid.* **1995**, *107*, 2295–2297 bzw. **1995**, *34*, 2127–2128.
- [6] P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6273–6283.
- [7] a) Y. Wang, G. D. Stucky, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1974**, 925–928; b) K. J. Lin, M. C. Cheng, Y. Wang, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11685–11693.
- [8] I. L. Karle, D. Ranganathan, V. Haridas, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7128–7133.
- [9] Zweidimensionale Quadratat-Koordinationspolymere: C. R. Lii, C. C. Wang, Y. Wang, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1996**, *52*, 966–975, zit. Lit.
- [10] Für isolierte quadrataverbrückte Zweikernkomplexe gibt es bislang nur wenige Beispiele: a) M. I. Khan, Y. D. Chang, Q. Chen, J. Salta, Y. S. Lee, C. J. O'Connor, J. Zubietta, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6340–6350; b) A. Müller, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, H. Böge, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 916–918; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 909–911.
- [11] Q. Chen, S. Liu, J. Zubietta, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 100–101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 70–72.
- [12] Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -Scan, Lösung mit Direkten Methoden mit NRCVAX [16], Verfeinerung nach F^2 mit SHELXL-93 [17]. **1** ($\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_{12}\text{V}_2$): monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14); $a = 7.637(3)$, $b = 8.410(3)$, $c = 9.082(3)$ Å, $\beta = 97.25(4)$ °; $V = 578.7(4)$ Å³, $Z = 2$, $2\theta_{\max} = 55^\circ$, $R_1 = 0.035$, $wR_2(F^2) = 0.077$, GOF = 0.900, min./max. Restelektronendichte –0.51/0.47 e Å⁻³. – **2** ($\text{C}_{8}\text{H}_{10}\text{O}_{14}\text{V}_2$): tetragonal, Raumgruppe $P4/mmb$ (Nr. 127); $a = 9.959(1)$, $c = 7.113(2)$ Å, $V = 705.5(2)$ Å³, $Z = 2$, $2\theta_{\max} = 50^\circ$, $R_1 = 0.032$, $wR_2(F^2) = 0.074$, GOF = 0.983, min./max. Restelektronendichte –0.45/0.32 e Å⁻³. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Germany), unter den Hinterlegungsnummern CSD-406215 (**1**) und 406216 (**2**) angefordert werden.
- [13] W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 3. Aufl., Butterworth-Heinemann, Boston, 1992.
- [14] J. D. Cruzan, L. B. Braly, K. Liu, M. G. Brown, J. G. Loeser, R. J. Saykally, *Science* **1996**, *271*, 59–62.
- [15] S. S. Xantheas, T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 8774–8792.
- [16] E. J. Gabe, Y. Le Page, J.-P. Charland, F. L. Lee, P. S. White, *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, *22*, 384–387.
- [17] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, 1993.