

Die organische Funktionalisierung von Polyoxovanadaten: Sb-N-Bindungen und Ladungskontrolle

Elena Antonova, Christian Näther, Paul Kögerler und Wolfgang Bensch*

Zahlreiche Ansätze zur Nutzung von Polyoxometallaten (POMs) bedingen die direkte kovalente Anbindung der POMs an organische Gruppen, von der Immobilisierung molekularer POM-Katalysatoren durch Anbindung an Trägerpolymere über die Integration von POMs in poröse Koordinationsnetzwerke (MOFs) bis hin zu elektrochromen Hybridsystemen.^[1] Die bisher entwickelten Synthesestrategien beruhen überwiegend nicht auf einer direkten Metall-organischen Funktionalisierung, sondern auf der Anbindung organischer Funktionen über andere Hauptgruppenelemente. Die Kupplungsreaktionen entsprechen formal der Kondensation einer POM-Struktur mit Alkoholen oder Carboxylaten (M–O–R),^[2] Aminen (M=N–R),^[3] aber auch Organodiazonid-, Organophosphonat-, Organosilyl- oder Organozinn-Gruppen,^[4] beziehen sich aber primär auf Polyoxomolybdate und -wolframate. Verschiedene Folgereaktionen an den organischen Funktionen dieser Stoffklassen (z. B. 1,3-dipolare Cycloaddition von Aziden und Alkinen („Klick-Reaktionen“), Sonogashira- und Heck-Kupplungen, Diels-Alder-Reaktionen)^[5] unterstreichen das Potenzial solcher Hybridsysteme, als molekulare Baugruppen in andere Strukturen integriert zu werden. Polyoxovanadate wie das Decavanadat zeigen auch interessante Reaktivitäten gegenüber Biomolekülen wie die hydrolytische DNA-Spaltung,^[6a] die Inhibition des Sauerstoffkonsums in Membranen^[6b] oder die Inhibition von 6-Phosphogluconat-Hydrogenase durch das Travavanadat.^[6c]

Organopolyoxovanadate hingegen stellen eine Rarität dar; ihre Bildung ist zumeist auf den formalen Austausch terminaler Oxido-Positionen gegen Alkoxide oder Phosphonate beschränkt, deren Einbau die Struktur des resultierenden Vanadatgerüsts zudem maßgeblich beeinflussen kann.^[7] Wir zeigen hier an zwei Beispielen, wie organische Amine sowie Ammoniumgruppen unter Bildung kovalenter Sb-N-Bindungen an existierende Polyoxovanadate unter Erhaltung ihrer Gerüststruktur addiert werden und die negative Ladung der Polyoxovanadat-Spezies weitgehend oder vollständig kompensiert werden können, was zu einer besseren Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln führen kann. Unser

Ansatz beruht auf der jüngst entdeckten Klasse der Antimon-Polyoxovanadate, wie etwa die sphärischen Clusteranionen $[\text{V}_{16}\text{Sb}_4\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]^{8-}$, $[\text{V}_{15}\text{Sb}_6\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$ und $[\text{V}_{14}\text{Sb}_8\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$.^[8–10] Nach geeigneter Anpassung der stark pH-abhängigen Synthesemethode konnten wir die organisch funktionalisierten Analoga $[\text{V}_{14}^{\text{IV}}\text{Sb}^{\text{III}}_8(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_4\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**) und $(\text{C}_6\text{H}_{17}\text{N}_3)_2[\text{V}_{15}^{\text{IV}}\text{Sb}^{\text{III}}_6(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (**2**) isolieren, in denen protonierte Amine über Sb-N-Bindungen an die Polyoxovanadatcluster gebunden sind.

Die Struktur der beiden Cluster in **1** und **2** kann formal von dem sphärischen Isopolyoxovanadat(IV)-Grundtyp $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}]^{12-}$ durch Austausch von vier (**1**) bzw. drei (**2**) quadratischen $\text{O}_4\text{V}=\text{O}$ -Pyramiden durch gleich viele $\text{O}_2\text{Sb}(\mu\text{-O})\text{SbO}_2$ -Gruppen abgeleitet werden (**1**: Sb- $\mu\text{-O}$: 1.930(6)–2.031(5) Å, **2**: Sb- $\mu\text{-O}$: 1.930(5)–2.040(4) Å). Hierbei bewirkt das Entfernen von vier VO_5 -Pyramiden in $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}]^{12-}$ die Bildung zweier sich rechtwinklig kreuzender $(\text{O}_4\text{V}=\text{O})_8$ -Ringe (Abbildung 1a). Sowohl die Struktur und geometri-

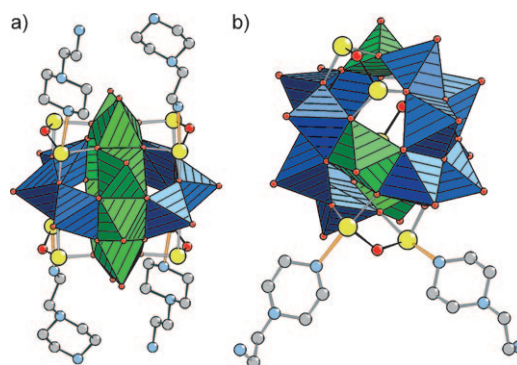


Abbildung 1. a) Polyederdarstellung des zentralen $[\text{V}_{14}^{\text{IV}}\text{Sb}^{\text{III}}_8\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]$ -Fragments aus zwei achtgliedrigen Vanadydringen (blau/grün) in **1** mit vier Sb_2O_5 -Gruppen, an die je eine $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3$ -Gruppe über eine Sb-N-Bindung (orange) gebunden ist. b) Das Clusteranion $[\text{V}_{15}^{\text{IV}}\text{Sb}^{\text{III}}_6(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ in **2**. Grüne $\text{O}=\text{VO}_4$ -Pyramiden markieren hier die V-Positionen des zentralen spinfrustrierten V_3 -Dreiecks. O rot, Sb gelb, N blau, C grau. Wasserstoffpositionen sind nicht gezeigt.

schen Parameter der Sb_2O_5 -Gruppen in **1** und **2** als auch die V- $\mu\text{-O}$ - und V- O_{term} -Bindungslängen (1.912(6)–1.981(6) Å bzw. 1.584(7)–1.637(6) Å) und V...V-Abstände (2.818(2)–3.1011(19) Å) entsprechen denen anderer Antimon-Polyoxovanadate.^[8–10] Der sphärische $[\text{V}_{14}\text{Sb}_8\text{O}_{42}]^{4-}$ -Cluster in **1** umschließt ein Wassermolekül in seinem Hohlraum. Ein besonderes Merkmal von **1** sind vier Sb-N-Bindungen zu protonierten 1-(2-Aminoethyl)piperazin-Gruppen, die den Aufbau der ladungsneutralen $[\text{V}_{14}\text{Sb}_8(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_4\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]$ -Moleküle vervollständigen. Eines der beiden kristallogra-

[*] E. Antonova, Dr. C. Näther, Prof. Dr. W. Bensch
Institut für Anorganische Chemie
Universität Kiel, 24098 Kiel (Deutschland)
Fax: (+49) 431-880-1520
E-Mail: wbensch@ac.uni-kiel.de

Prof. Dr. P. Kögerler
Institut für Anorganische Chemie
RWTH Aachen, 52074 Aachen (Deutschland)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201002563> zu finden.

phisch unabhängigen 1-(2-Aminoethyl)piperazinium-Ionen bindet an ein Sb-Zentrum über die terminale NH_2 -Gruppe, das andere Kation bindet über das N-Atom der Piperazinium-Gruppe an ein zweites Sb-Atom (Sb-N: 2.528(7) und 2.536(9) Å). Die Bindungswertsummen (BVS) für die an den Sb-N-Bindungen beteiligten Sb-Atome betragen 3.41 (Sb2) und 3.49 (Sb3) und sind somit größer als für die beiden verbleibenden Sb-Zentren (3.36 und 3.38). Eine CSD-Datenbank-Analyse von Sb-N-Bindungen mit einem Fokus auf SbO_3N -Einheiten weist kurze Bindungen zu anionischen Spezies wie NCS^- und Abstände um 2.45 Å zu neutralen N-Liganden aus,^[12–15] Sb-N-Bindungen an kationische Amine sind hingegen bislang unbekannt.

In der Festkörperstruktur von **1** sind die Cluster mit einem Durchmesser von etwa 11 Å in hexagonalen Schichten in der (001)-Ebene angeordnet (Abbildung 2a); die Polyoxovanadat-Kerne und die organischen Liganden alternieren entlang [001]. Der Abstand von Clustern in benachbarten Schichten beträgt hierbei ca. 3 Å. Exponierte O-Zentren bilden mehrere intra- und intermolekulare Kontakte zu den an N gebundenen H-Atomen. Der kleinste O...H-Abstand von 1.92 Å deutet auf eine relativ starke Wasserstoffbrücke hin. Zwischen benachbarten Clustern treten schwache Sb-O-Wechselwirkungen von ca. 2.73 Å auf, welche die Cluster

entlang *a* zu Ketten ordnen. Im Vergleich hierzu bilden die Cluster in $[(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})_2\beta\text{-}[\text{Sb}_8\text{V}_{14}\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]](\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ schwache Sb-O-Kontakte (Sb-O: 2.79 und 2.74 Å), die hier in einer Doppelkettenstruktur resultieren.^[15] Die über alle V-Zentren gemittelten Bindungswertsummen von nahezu 4.0 bestätigen den formalen Oxidationszustand V^{IV} .

Verbindung **2** enthält das Clusteranion $[\text{V}_{15}\text{Sb}_6\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$ (Abbildung 1b), an das zwei $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3$ -Einheiten direkt binden. Pro Formeleinheit sind zwei doppelt protonierte Amine als Gegenionen zwischen benachbarten Clustern angeordnet. Die Struktur von $[\text{V}_{15}\text{Sb}_6\text{O}_{42}(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ in **2** enthält 15 VO_5 - und 3 Sb_2O_5 -Gruppen. Nach Entfernen der VO_5 -Pyramiden verbleiben drei unterbrochene Ringe zu je sieben kantenverknüpften VO_5 -Polyedern, in deren gemeinsamen Zentrum wie in **1** ein eingeschlossenes Wassermolekül vorliegt. Die V-μ-O-, V-O_{term}- und Sb-O-Bindungslängen (1.900(5)–2.015(4) Å, 1.599(4)–1.632(5) Å bzw. 1.930(5)–2.040(4) Å) entsprechen nahezu denen in **1**.

Wie auch in analogen Arsenato-Systemen $[\text{V}_{15}\text{As}_6\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$ mit As_2O_5 -Einheiten^[14] bewirken die um eine äquatoriale Ebene angeordneten Sb_2O_5 -Gruppen eine Aufweitung der Cluster (der Durchmesser der Cluster in **2** beträgt 11 Å). Zwei $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3$ -Gruppen sind über ein N-Atom des Piperazinium-Rings an zwei der sechs kristallographisch unabhängigen Sb^{III} -Zentren des Clusters gebunden (Sb1-N2: 2.542(6); Sb2-N12: 2.502(6) Å). Die BVS-Werte von 3.44 und 3.48 für Sb1 und Sb2 entsprechen nahezu den Werten für **1**. In der (100)-Ebene ist jeder $[\text{V}_{15}\text{Sb}_6\text{O}_{42}(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ -Cluster von sechs nächsten Nachbarn umgeben (Abbildung 2b). Entlang [100] sind die Cluster in Reihen angeordnet, in denen die Amingruppen eine einheitliche Orientierung einnehmen. Im Unterschied zu **1** betragen die kürzesten Sb...O-Abstände zwischen zwei Clustern mehr als 3 Å, was signifikante Wechselwirkungen ausschließt.

Ein komplexes dreidimensionales Netzwerk an O...H-Wasserstoffbrücken (O...H-Abstände: 1.98 bis 2.1 Å) vernetzt die Cluster im Kristallgitter von **2**. Verbleibende protonierte Amin- und Wassermoleküle sind zwischen den Clusterebenen angeordnet.

Aus thermogravimetrischen Messungen (TGA/DTA) lässt sich eine vergleichsweise hohe Stabilität der Sb-N-Bindungen ableiten. Für **1** resultiert eine dreistufige endotherme Zersetzung. Nach Abspaltung der H_2O -Moleküle (Massendifferenz: $\Delta m_{\text{exp}} = 3.1\%$, $\Delta m_{\text{theo}} = 3.04\%$; $T_{\text{onset}} = 115^\circ\text{C}$), werden in einem zweiten Schritt erst bei $T_p = 253^\circ\text{C}$ zwei $\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3$ -Fragmente abgespalten ($\Delta m_{\text{exp}} = 3\%$, $\Delta m_{\text{theo}} = 3.04\%$). Oberhalb von 300°C stellt sich ein kontinuierlicher Masseverlust ein, der bei 700°C noch nicht abgeschlossen ist. Für **2** werden zwischen 30 und 260°C Wassermoleküle abgespalten ($\Delta m_{\text{exp}} = 2.35\%$; $\Delta m_{\text{theo}} = 2.29\%$). Oberhalb von 260°C wird eine komplexe Zersetzungssequenz mit zwei Schritten bei $T_{\text{onset}} = 303$ und 323°C beobachtet, gefolgt von einer bis 700°C nahezu kontinuierlichen Masseabnahme.

Beide Verbindungen sind in Ethanol und Methanol löslich, im UV/Vis-Spektrum zeigen die Lösungen eine starke Absorptionsbande bei ca. 230 nm und eine schwächere Schulter bei 280 nm. Die Elektrospray-Massenspektren der Lösungen sind äußerst kompliziert, und es können Signale bis etwa m/z 887 nachgewiesen werden.

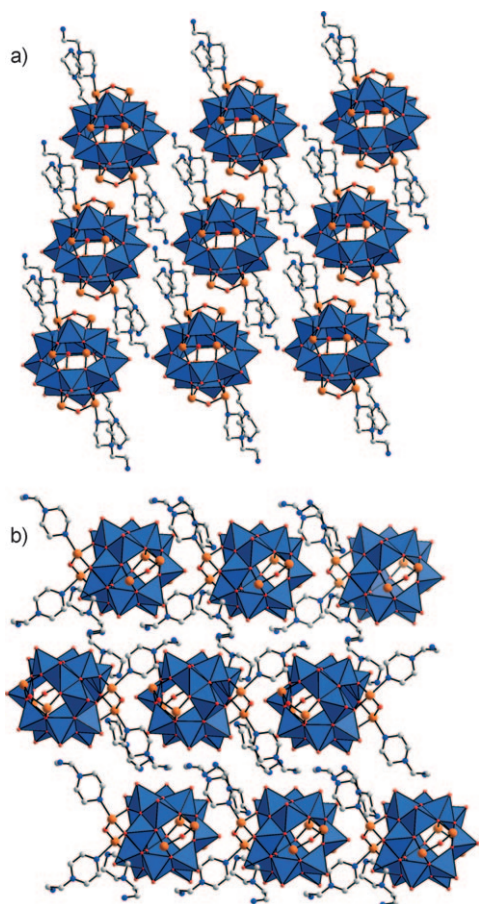


Abbildung 2. a) Anordnung der Cluster von Verbindung **1** in der (001)-Ebene. b) Anordnung der Cluster von Verbindung **2** in der (001)-Ebene. Wassermoleküle, organische Ammoniumionen und H-Atome sind nicht gezeigt.

Die magnetischen Eigenschaften von **1** und **2** zeigen die für Polyoxovanadat(IV)-Systeme typische stark antiferromagnetische, über μ -O-Brücken vermittelte intramolekulare Kopplung zwischen den $s=1/2$ -Vanadylgruppen (Abbildung 3). Die Austauschwechselwirkungen im $\{V_{14}Sb_8\}$ -Frag-

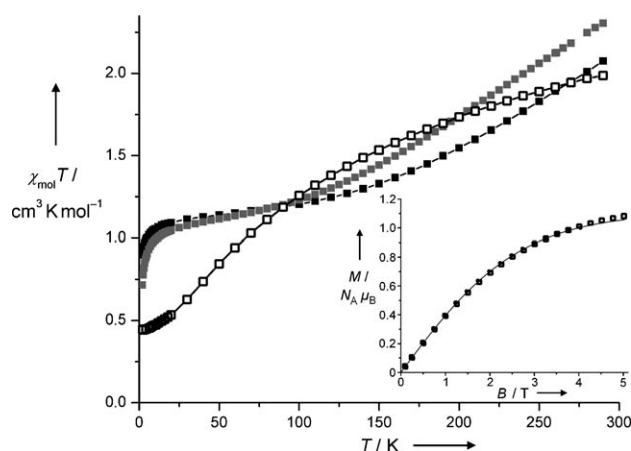


Abbildung 3. Temperaturabhängigkeit von $\chi_{\text{mol}}T$ bei $B_0=0.1$ T (**1**: offene Quadrate; **2**: schwarz; $(H_3\text{tren})_2[V_{15}Sb_6O_{42}] \cdot 0.33 \text{ tren} \cdot 3 H_2O$:^[9] grau (tren = Tris(2-aminoethyl)amin)). Einschub: Feldabhängige Magnetisierung von **2** bei 2.0 K mit Anpassung an eine $S=1/2$ -Brillouin-Funktion.

ment in **1** sind komplex (siehe die Hintergrundinformationen); für **1** sinkt $\chi_{\text{mol}}T$ bei 0.1 Tesla kontinuierlich mit abnehmender Temperatur, unterhalb von 6 K strebt $\chi_{\text{mol}}T$ auf einen Wert von $0.44 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ zu, der etwas höher ist als der für einen möglichen $S=1/2$ -Grundzustand erwartete Wert von $0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ($g=2.0$). Auch die feldabhängige Magnetisierung bei 2.0 K entspricht überraschend einer auf einen ungewöhnlich hohen Wert von $g=2.17$ skalierten Brillouin-Funktion für $S=1/2$. Der Verlauf der Suszeptibilität von **2** ähnelt qualitativ dem von $[V^{IV}_{15}As^{III}_6O_{42}(H_2O)]^{6-}$ und $[V^{IV}_{15}Sb^{III}_6O_{42}(H_2O)]^{6-}$. Zwei äußere gewellte V_6 -Ringe, die infolge der sehr stark antiferromagnetischen Kopplung effektiv nicht zur Magnetisierung beitragen, umgeben in diesen $\{V_{15}E_6\}$ -Systemen ein zentrales, schwach gekoppeltes V_3 -Dreieck, in dem der Superaustausch durch die O_2Sb -O- SbO_2 -Gruppen vermittelt wird ($J \approx -5$ K).^[9,16] Im Vergleich zu den $\{V_{15}As_6\}$ - und $\{V_{15}Sb_6\}$ -Systemen zeigt **2** einen schwächeren antiferromagnetischen Austausch im V_3 -Fragment (d.h. einem schwächeren Abfall unterhalb von 30 K), gleichzeitig aber auch einen stärkeren Austausch mit den Spinzentren der äußeren V_6 -Ringe (stärkerer Anstieg bei höheren Temperaturen). Diese Änderungen in den Austauschenergien unterstreichen die Beeinflussung der Grenzorbitale der Sb_2O_5 -Gruppen infolge eines signifikanten kovalenten Bindungsanteils in den Sb-N-Bindungen.

Zusammenfassend ermöglicht die Bildung von Sb-N-Bindungen unter hydrothermalen Bedingungen eine kovalente Erweiterung von Antimon-Polyoxovanadat-Architekturen. Hierbei können protonierte organische Amine über verschiedene Bindungsmodi an die Polyanionen gebunden werden, sowohl über primäre (**1**) also auch über sekundäre Amine (**1**, **2**). Die Anbindung dieser Ammoniumgruppen

resultiert zudem in einer verringerten Gesamtladung und damit geringerer Löslichkeit in der wässrigen Reaktionslösung, was die Abscheidung in einkristalliner Form erleichtert.

Experimentelles

Die Verbindungen **1** und **2** wurden unter hydrothermalen Bedingungen synthetisiert, wobei der pH-Wert der Reaktionslösung eine entscheidende Rolle spielt. Der anfängliche pH-Wert von 12 (**1**) bzw. 11.5 (**2**) sinkt im Verlauf der Reaktion auf 11.5 (**1**) bzw. 10.5 (**2**). Bei einem pH-Startwert < 11 wird ein bislang nicht identifiziertes grünes mikrokristallines Pulver gebildet.

Zur Herstellung von **1** wurde eine Mischung aus 600 mg (5.12 mmol) NH_4VO_3 , 600 mg (2.05 mmol) Sb_2O_3 , 3 mL 1-(2-Aminoethyl)piperazin und 1 mL Wasser in einem 30-mL-Stahlautoklaven (PTFE-Auskleidung) vorgelegt, und dieser wurde 7 Tage auf 180°C temperiert. Nach Abkühlen und Filtration wurde das Produkt in Form von braungrünen Kristallen isoliert, mit Aceton und Wasser gewaschen und an Luft getrocknet. Im Pulverdifraktogramm wurden Reste von Sb_2O_3 als Verunreinigung identifiziert. Ausbeute: 24% bezogen auf Sb. Typische Kristallabmessungen: $0.3 \times 0.1 \times 0.025 \text{ mm}^3$. C,H,N-Analyse (%): C 9.18, H 2.26, N 5.96; berechnet: C 9.72, H 2.38, N 5.67.

2: 800 mg (6.84 mmol) NH_4VO_3 , 400 mg (1.37 mmol) Sb_2O_3 , 2 mL 1-(2-Aminoethyl)piperazin und 2 mL Wasser wurden in einem mit PTFE ausgekleideten Stahlautoklaven vorgelegt und 7 Tage auf 160°C erhitzt. Danach wurden schwarze Kristalle durch Filtration isoliert, die mit destilliertem Wasser und Aceton gewaschen und an Luft getrocknet wurden. Typische Kristallabmessungen: $1.5 \times 0.5 \times 0.25 \text{ mm}^3$. Ausbeute: 64% bezogen auf Sb. C,H,N-Analyse (%): C 10.76, H 2.49, N 6.65; berechnet: C 10.48, H 2.33, N 6.11.

Kristallographische Daten für **1**: $Z=1$, $M=2966.05 \text{ g mol}^{-1}$, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a=11.6308(7)$, $b=13.0370(8)$, $c=13.6252(9) \text{ \AA}$, $\alpha=101.128(7)^\circ$, $\beta=91.737(7)^\circ$, $\gamma=112.732(7)^\circ$, $V=1857.1(2) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}}=6.383 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000)=1404$, $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$, $T=293 \text{ K}$, $\mu=4.621 \text{ mm}^{-1}$, 10798 Reflexe, davon 5122 symmetrieunabhängig, $R_{\text{int}}=0.0675$, Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung gegen F^2 ($\theta_{\text{max}}=26.02^\circ$), $R1(I>2\sigma(I))=0.043$, $wR2=0.1037$, GoF=0.963.

Kristallographische Daten für **2**: $Z=1$, $M=2750.496 \text{ g mol}^{-1}$, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a=12.0574(9)$, $b=12.9922(9)$, $c=25.5467(19) \text{ \AA}$, $\alpha=94.085(9)^\circ$, $\beta=101.042(9)^\circ$, $\gamma=111.651(8)^\circ$, $V=3606.3(5) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}}=2.529 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000)=2620$, $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$, $T=293 \text{ K}$, $\mu=4.146 \text{ mm}^{-1}$, 27887 Reflexe, davon 13928 symmetrieunabhängig, $R_{\text{int}}=0.0866$, Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung gegen F^2 ($\theta_{\text{max}}=25.99^\circ$), $R1(I>2\sigma(I))=0.0448$, $wR2=0.1129$, GoF=0.999. CCDC-794602 (**1**) und CCDC-794603 (**2**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Eingegangen am 29. April 2010,

veränderte Fassung am 19. August 2010

Online veröffentlicht am 17. Dezember 2010

Stichwörter: Clusterverbindungen · Magnetische Eigenschaften · Organische Funktionalisierung · Polyoxometallate · Sb-N-Bindungen

- [1] a) P. Gouzerh, A. Proust, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 77–111; b) A. Proust, R. Thouvenot, P. Gouzerh, *Chem. Commun.* **2008**, 1837–1852.
- [2] a) R. Villaneau, R. Delmont, A. Proust, P. Gouzerh, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1184–1192; b) B. Modéc, J. V. Brenčič, *J. Cluster Sci.* **2002**, 13, 279–302; c) C. Allain, S. Favette, L. M. Chamoreau, J. Vaissermann, L. Ruhlmann, B. Hasenknopf, *Eur. J. Inorg. Chem.*

- 2008, 3433–3441; d) C. P. Pradeep, D.-L. Long, G. N. Newton, Y.-F. Song, L. Cronin, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4460–4463; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4388–4391.
- [3] a) A. R. Moore, H. Kwen, A. M. Beatty, E. A. Maatta, *Chem. Commun.* **2000**, 1793–1794; b) B. Xu, M. Lu, J. Kang, D. Wang, J. Brown, Z. Peng, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2841–2851.
- [4] a) H. Kwen, V. G. Young, E. A. Maatta, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1215–1217; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1145–1146; b) C. Bustos, B. Hasenknopf, R. Thouvenot, J. Vaissermann, A. Proust, P. Gouzerh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2757–2766; c) N. Calin, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7304–7308; d) E. Burkholder, V. Golub, C. J. O'Connor, J. Zubietta, *Chem. Commun.* **2003**, 2128–2129; e) R. C. Chambers, E. J. O. Atkinson, D. McAdams, E. J. Hayden, D. J. A. Brown, *Chem. Commun.* **2003**, 2456–2457; f) I. Bar-Nahum, R. Neumann, *Chem. Commun.* **2003**, 2690–2691; g) S. Reinoso, M. H. Dickman, A. Praetorius, L. F. Piedra-Garza, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8798–8806.
- [5] a) K. Micoine, B. Hasenknopf, S. Thorimbert, E. Lacôte, M. Malacria, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3981–3984; b) F. Odobel, M. Séverac, Y. Pellegrin, E. Blart, C. Fosse, C. Cannizzo, C. R. Mayer, K. J. Elliott, A. Harriman, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3130–3138; c) V. Duffort, R. Thouvenot, C. Afonso, G. Izzet, A. Proust, *Chem. Commun.* **2009**, 6062–6064; d) J. F. W. Keana, M. D. Ogan, Y. Lü, M. Beer, J. Varkey, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7957–7963.
- [6] a) N. Steens, A. M. Ramadan, G. Absillis, T. N. Parac-Vogt, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 585–592; b) S. S. Soares, C. Gutierrez-Merino, M. Aureliano, *J. Inorg. Biochem.* **2007**, *101*, 789–796; c) D. C. Crans, E. M. Wilging, S. R. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 427–432.
- [7] Eine Ausnahme bildet ein Hexavanadat, an das zwei von organischen Liganden koordinierte Vanadyleinheiten über Sauerstoffatome gebunden sind: M. Piepenbrink, M. U. Triller, N. H. J. Gorman, B. Krebs, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2633–2635; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2523–2525.
- [8] R. Kiebach, C. Näther, W. Bensch, *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 964–970.
- [9] R. Kiebach, C. Näther, P. Kögerler, W. Bensch, *Dalton Trans.* **2007**, 3221–3223.
- [10] A. Wutkowski, C. Näther, P. Kögerler, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1916–1918.
- [11] G. K. Johnson, R. K. Murman, B. Bowman, *Transition Met. Chem.* **1985**, *10*, 181–184.
- [12] S. M. Biro, B. M. Bridgewater, A. Villegas-Estrada, J. M. Tanski, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4051–4057.
- [13] G. Alonzo, N. Bertazzi, F. Maggio, F. Benetollo, G. Bombieri, *Polyhedron* **1996**, *15*, 4269–4273.
- [14] N. Bertazzi, G. Alonzo, F. Saiano, L. P. Battaglia, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 2070–2074.
- [15] X.-X. Hu, J.-Q. Xu, X.-B. Cui, J.-F. Song, T.-G. Wang, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 264–267.
- [16] a) A. Müller, J. Döring, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1789; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1721; b) P. Kögerler, B. Tsukerblat, A. Müller, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 21–36.