

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

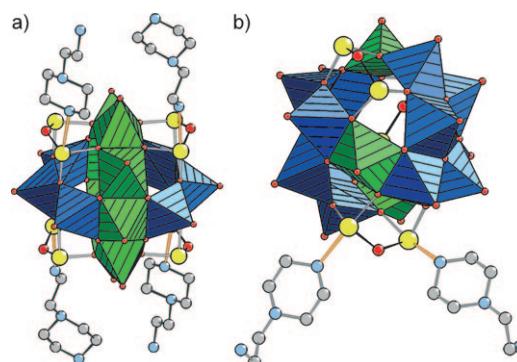
Elena Antonova, Christian Näther, Paul Kögerler und Wolfgang Bensch\*

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.<sup>[1]</sup> Die bisher entwickelten Synthesestrategien beruhen überwiegend nicht auf einer direkten Metallorganischen Funktionalisierung, sondern auf der Anbindung organischer Funktionen über andere Hauptgruppenelemente. Die Kupplungsreaktionen entsprechen formal der Kondensation einer POM-Struktur mit Alkoholen oder Carboxylaten ( $M-O-R$ ).<sup>[2]</sup> Aminen ( $M=N-R$ ),<sup>[3]</sup> aber auch Organodiaziden-, Organophosphonat-, Organosilyl- oder Organozinn-Gruppen,<sup>[4]</sup> 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)<sup>[5]</sup> 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,<sup>[6a]</sup> die Inhibition des Sauerstoffkonsums in Membranen<sup>[6b]</sup> oder die Inhibition von 6-Phosphogluconat-Hydrogenase durch das Tetravanadat.<sup>[6c]</sup>

Organopolyoxovanadate hingegen stellen eine Rarität dar; ihre Bildung ist zumeist auf den formalen Austausch terminaler Oxido-Positionen gegen Alkoxide oder Phosphate beschränkt, deren Einbau die Struktur des resultierenden Vanadatgerüsts zudem maßgeblich beeinflussen kann.<sup>[7]</sup> 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  $[V_{16}Sb_4O_{42}(H_2O)]^{8-}$ ,  $[V_{15}Sb_6O_{42}(H_2O)]^{6-}$  und  $[V_{14}Sb_8O_{42}(H_2O)]^{4-}$ .<sup>[8-10]</sup> Nach geeigneter Anpassung der stark pH-abhängigen Synthesemethode konnten wir die organisch funktionalisierten Analoga  $[V^{IV}_{14}Sb^{III}_8(C_6H_{15}N_3)_4O_{42}(H_2O)] \cdot 4H_2O$  (**1**) und  $(C_6H_{15}N_3)_2[V^{IV}_{15}Sb^{III}_6(C_6H_{15}N_3)_2O_{42}(H_2O)] \cdot 2.5H_2O$  (**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  $\{V_{18}O_{42}\}^{[11]}$  durch Austausch von vier (**1**) bzw. drei (**2**) quadratischen  $O_4V=O$ -Pyramiden durch gleich viele  $O_2Sb(\mu-O)SbO_2$ -Gruppen abgeleitet werden (**1**: Sb- $\mu$ -O: 1.930(6)–2.031(5) Å, **2**: Sb- $\mu$ -O: 1.930(5)–2.040(4) Å). Hierbei bewirkt das Entfernen von vier  $VO_5$ -Pyramiden in  $[V_{18}O_{42}]^{12-}$  die Bildung zweier sich rechtwinklig kreuzender  $(O_4V=O)_8$ -Ringe (Abbildung 1a). Sowohl die Struktur und geometri-



**Abbildung 1.** a) Polyederdarstellung des zentralen  $[V^{IV}_{14}Sb^{III}_8O_{42}(H_2O)]$ -Fragments aus zwei achtgliedrigen Vanadyrlingen (blau/grün) in **1** mit vier  $Sb_2O_5$ -Gruppen, an die je eine  $C_6H_{15}N_3$ -Gruppe über eine Sb-N-Bindung (orange) gebunden ist. b) Das Clusteranion  $[V^{IV}_{15}Sb^{III}_6(C_6H_{15}N_3)_2O_{42}(H_2O)]^{4-}$  in **2**. Grüne  $O=VO_4$ -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  $V-\mu-O$ - und  $V-O_{term}$ -Bindungslängen (1.912(6)–1.981(6) Å bzw. 1.584(7)–1.637(6) Å) und  $V\cdots V$ -Abstände (2.818(2)–3.1011(19) Å) entsprechen denen anderer Antimon-Polyoxovanadate.<sup>[8-10]</sup> Der sphärische  $[V_{14}Sb_8O_{42}]^{4-}$ -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  $[V_{14}Sb_8(C_6H_{15}N_3)_4O_{42}(H_2O)]$ -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<sub>2</sub>-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 Bindungsvalenzsummen (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<sub>3</sub>N-Einheiten weist kurze Bindungen zu anionischen Spezies wie NCS<sup>-</sup> und Abstände um 2.45 Å zu neutralen N-Liganden aus.<sup>[12–15]</sup> 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 [(C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>·β-{Sb<sub>8</sub>V<sub>14</sub>O<sub>42</sub>(H<sub>2</sub>O)}](C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)·4H<sub>2</sub>O schwache Sb-O-Kontakte (Sb-O: 2.79 und 2.74 Å), die hier in einer Doppelkettenstruktur resultieren.<sup>[15]</sup> Die über alle V-Zentren gemittelten Bindungsvalenzsummen von nahezu 4.0 bestätigen den formalen Oxidationszustand V<sup>IV</sup>.

Verbindung **2** enthält das Clusteranion [V<sup>IV</sup><sub>15</sub>Sb<sup>III</sup><sub>6</sub>O<sub>42</sub><sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)]<sup>6-</sup> (Abbildung 1b), an das zwei C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>-Einheiten direkt binden. Pro Formeleinheit sind zwei doppelt protonierte Amine als Gegenionen zwischen benachbarten Clustern angeordnet. Die Struktur von [V<sub>15</sub>Sb<sub>6</sub>O<sub>42</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)]<sup>4-</sup> in **2** enthält 15 VO<sub>5</sub>- und 3 Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gruppen. Nach Entfernen der VO<sub>5</sub>-Pyramiden verbleiben drei unterbrochene Ringe zu je sieben kantenverknüpften VO<sub>5</sub>-Polyedern, in deren gemeinsamen Zentrum wie in **1** ein eingeschlossenes Wassermolekül vorliegt. Die V-μ-O-, V-O<sub>term</sub>- 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 [V<sub>15</sub>As<sub>6</sub>O<sub>42</sub><sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)]<sup>6-</sup> mit As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Einheiten<sup>[14]</sup> bewirken die um eine äquatoriale Ebene angeordneten Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gruppen eine Aufweitung der Cluster (der Durchmesser der Cluster in **2** beträgt 11 Å). Zwei C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>-Gruppen sind über ein N-Atom des Piperazinium-Rings an zwei der sechs kristallographisch unabhängigen Sb<sup>III</sup>-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 [V<sub>15</sub>Sb<sub>6</sub>O<sub>42</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>4-</sup>-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<sub>2</sub>O-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 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-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  $323^\circ\text{C}$  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.

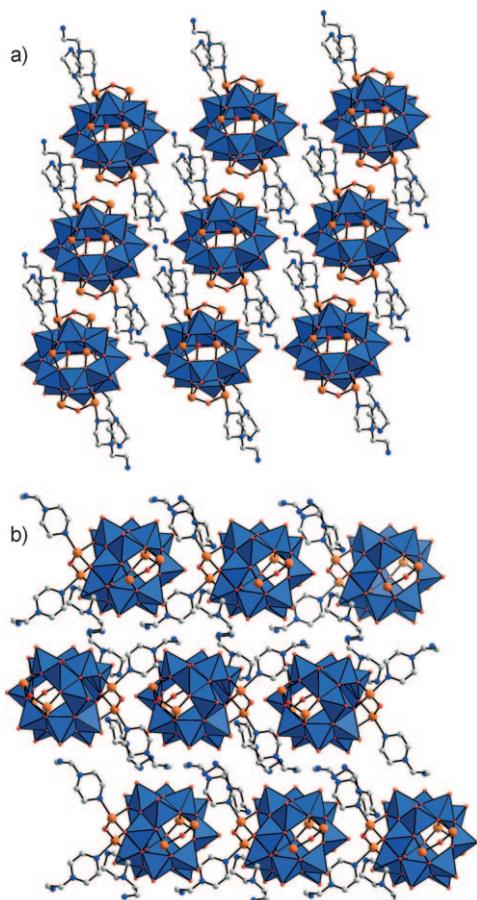


Abbildung 2. a) Anordnung der Cluster von Verbindung **1** in der (001)-Ebene. b) Anordnung der Cluster von Verbindung **2** in der (001)-Ebene. Wassermoleküle, organische Ammoniumionen und H-Atome sind nicht gezeigt.

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

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)  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , 600 mg (2.05 mmol)  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 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 Pulverdiffraktogramm wurden Reste von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  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.

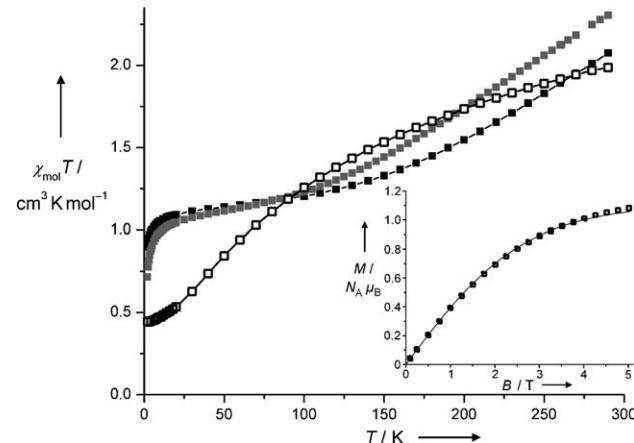
**2:** 800 mg (6.84 mmol)  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , 400 mg (1.37 mmol)  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 2 mL 1-(2-Aminoethyl)piperazin und 2 mL Wasser wurden in einem mit PTFE ausgekleideten Stahlautoklaven vorgelegt und 7 Tage auf 160°C erhitzt. Danach wurden schwarze Kristalle durch Filtration isoliert, 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 symmetrieeunabhängig,  $R_{\text{int}} = 0.0675$ , Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung gegen  $F^2$  ( $\theta_{\text{max}} = 26.02^\circ$ ),  $R(I > 2\sigma(I)) = 0.043$ ,  $wR2 = 0.1037$ , 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 symmetrieeunabhängig,  $R_{\text{int}} = 0.0866$ , Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung gegen  $F^2$  ( $\theta_{\text{max}} = 25.99^\circ$ ),  $R(I > 2\sigma(I)) = 0.0448$ ,  $wR2 = 0.1129$ , 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](http://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:** Clusterverbindingen · Magnetische Eigenschaften · Organische Funktionalisierung · Polyoxyometallate · Sb-N-Bindungen



**Abbildung 3.** Temperaturabhängigkeit von  $\chi_{\text{mol}} T$  bei  $B_0 = 0.1 \text{ T}$  (**1**: offene Quadrate; **2**: schwarz;  $(\text{H}_3\text{tren})_2[\text{V}_{15}\text{Sb}_6\text{O}_{42}] \cdot 0.33 \text{ H}_2\text{O}$ :<sup>[9]</sup> 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  $[\text{V}^{IV} \text{As}^{III} \text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$  und  $[\text{V}^{IV} \text{Sb}^{III} \text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$ . Zwei äußere gewellte  $\text{V}_6$ -Ringe, die infolge der sehr stark antiferromagnetischen Kopplung effektiv nicht zur Magnetisierung beitragen, umgeben in diesen  $\{\text{V}_{15}\text{E}_6\}$ -Systemen ein zentrales, schwach gekoppeltes  $\text{V}_3$ -Dreieck, in dem der Superaustausch durch die  $\text{O}_2\text{Sb-O-SbO}_2$ -Gruppen vermittelt wird ( $J \approx -5 \text{ K}$ ).<sup>[9,16]</sup> Im Vergleich zu den  $\{\text{V}_{15}\text{As}_6\}$ - und  $\{\text{V}_{15}\text{Sb}_6\}$ -Systemen zeigt **2** einen schwächeren antiferromagnetischen Austausch im  $\text{V}_3$ -Fragment (d.h. einem schwächeren Abfall unterhalb von 30 K), gleichzeitig aber auch einen stärkeren Austausch mit den Spinzentren der äußeren  $\text{V}_6$ -Ringe (stärkerer Anstieg bei höheren Temperaturen). Diese Änderungen in den Austauschenergien unterstreichen die Beeinflussung der Grenzorbitale der  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ -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

[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. Modec, J. V. Brenčič, *J. Cluster Sci.* **2002**, *13*, 279–302; c) C. Allain, S. Favette, L. M. Chamoreau, J. Vaissermann, L. Ruhlmann, B. Hasenkopf, *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. Zubieto, *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. Biros, 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*, 2070–2974.
- [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.