

Organisch-anorganische Hybride

Rationale Synthese kovalent gebundener organisch-anorganischer Hybdridverbindungen

Zhonghua Peng*

Stichwörter:

Molybdän · Organisch-anorganische Hybridverbindungen · Polymere · Polyoxometallate

Kovalent über organische Einheiten mit delokalisiertem π -Elektronensystem verbundene Polyoxometallat(POM)-Hybridmaterialien haben zunehmendes Interesse geweckt. Diese Hybride wurden traditionell durch das nicht kontrollierbare Verknüpfen von Clustern synthetisiert, das Ergebnis war jedoch nicht vorhersagbar. Jetzt lassen sich solche Hybride durch etablierte organische Reaktionen herstellen, bei denen mit organischen Gruppen funktionalisierte POM-Cluster als Bausteine eingesetzt werden. In diesem Kurzaufsatz werden einige aktuelle Fortschritte bei der Synthese von Hybriden vorgestellt, in denen organische und anorganische Einheiten über Imidobrückchen verknüpft sind.

1. Einführung

Polyoxometallate (POM) sind einzigartige Metall-Sauerstoff-Cluster, die im Feststoff und in Lösung als molekulare Einheit erhalten bleiben.^[1-4] Wegen ihrer interessanten elektrischen und optischen Eigenschaften wie Elektrochromie, Photochromie, Leitfähigkeit und Redoxaktivität^[5,6] gelten die POM als elektronisch aktive molekulare Materialien. Auch konjugierte organische Moleküle und Polymere sind elektro-nisch aktive Verbindungen.^[7] Diese Materialien haben im letzten Jahrzehnt große Aufmerksamkeit erregt: Sie wurden bei vielen interessanten Anwendungen eingesetzt, z. B. in lichtemittierenden Dioden,^[8] Feldeffekt-Transistoren^[9] und Feststoflasern.^[10] Die molekulare Natur dieser beiden Materialklassen ermöglicht die Synthese kovalent gebundener molekularer Hybride, bei denen die Wechselwirkungen zwischen den d-Elektronen der Cluster und den delokalisierten π -Elektronen der organischen Einheiten auf molekularem Niveau untersucht werden können.

POM mit organischen Einheiten sind intensiv untersucht worden.^[11] Unter den vielen organischen POM-Derivaten haben Organoimido-Verbindungen besonderes Interesse er-

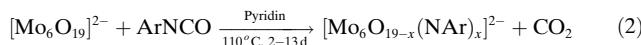
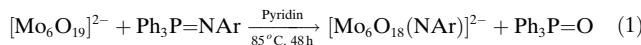
regt, weil die Konjugation der π -Elektronen der organischen Einheit auf das anorganische Gerüst ausgedehnt werden kann, sodass starke d- π -Wechselwirkungen auftreten. Weiterhin können Organoimido-POM-Derivate mit funktionellen Gruppen an der Peripherie als Bausteine für komplexere POM-Organo-Hybride verwendet werden. Mit diesen modularen Bausteinen gelingt das rationale Design und die Strukturkontrolle bei der Synthese organisch-anorganischer Hybride. In diesem Kurzaufsatz werden unterschiedliche Verfahren zur Synthese von Organoimido-POM-Derivaten vorgestellt. Die organischen Reaktionen der funktionalisierten POM werden ebenso beschrieben wie verschiedene rational aufgebaute Hybridmoleküle und Polymere.

2. Synthese von Organoimido-POM-Derivaten

2.1. Monofunktionalisierung

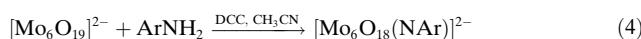
Organoimido-POM-Derivate wurden in neuerer Zeit intensiv untersucht. Die meisten Arbeiten konzentrierten sich auf das Hexamolybdat-Ion $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ (wenn nicht anders angegeben, sind Tetrabutylammonium-Ionen die Kationen). Das Hexamolybdat-Ion liegt in der Lindquist-Struktur vor,^[12] bei der sechs terminale Sauerstoffatome entlang der Achsen eines kartesischen Koordinatensystems angeordnet sind. Diese terminalen Sauerstoffatome sind reaktiv genug, um von verschiedenen organischen Spezies ersetzt zu werden, z. B. von Nitrosyl-,^[13] Diazenido-, Hydrazido-,^[14] Metallorgano-,^[15] Diazoalkyl-^[16] und Imidoliganden.^[17-25] Bislang sind drei Synthesen für Hexamolybdat-Imidoderivate bekannt: die Reaktionen mit Phosphiniminen [Gl. (1)],^[17,18] Isocyanaten [Gl. (2)],^[19-22] und aromatischen Aminen [Gl. (3)].^[23-25]

[*] Prof. Z. Peng
Department of Chemistry
University of Missouri-Kansas City
Kansas City, MO 64110 (USA)
Fax: (+1) 816-235-5502
E-mail: pengz@umkc.edu

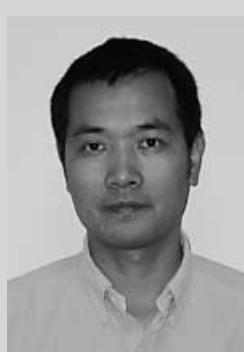


Mit der ersten Synthese [Gl. (1)] bewiesen Maatta et al.^[17] vor zwölf Jahren, dass die direkte Funktionalisierung der Stammverbindung möglich ist. Bei dieser Reaktion wurde allerdings ein schwer zugängliches Phosphinimin als Reaktant verwendet. Errington et al. zeigten als Erste,^[19] dass sowohl Alkyl- als auch Arylimidoderivate von Hexamolybdaten unter Verwendung von organischen Isocyanaten erhältlich sind [Gl. (2)]. Maatta und Mitarbeiter modifizierten die Reaktionsbedingungen (mit wasserfreiem Pyridin als Solvens anstelle des von Errington verwendeten Acetonitrils oder Benzonitrils) und synthetisierten nach diesem Verfahren einige Organoimidoderivate,^[20-22,26] darunter auch den Ferrocenylimidokomplex **1**^[21] und das Diimid-verbrückte Hexamolybdat **2**.^[22] Diese Reaktion muss strikt wasserfrei durchgeführt werden und erfordert lange Reaktionszeiten bei hohen Temperaturen.

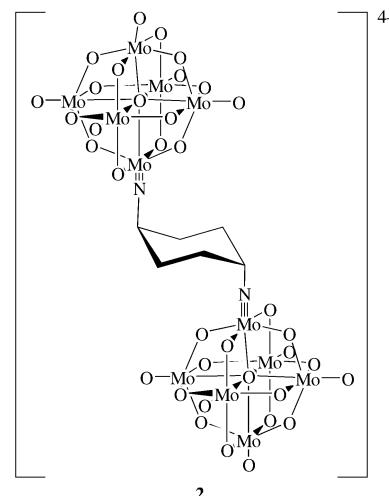
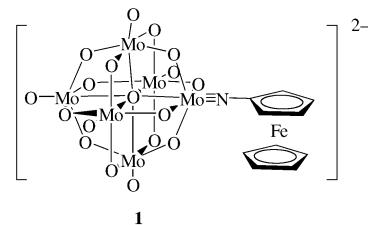
Die dritte Reaktion [Gl. (3)] wurde ebenfalls von Errington und Mitarbeitern beschrieben: Die Umsetzung von 1,4-Diaminobenzol mit $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ gelingt, allerdings werden recht drastische Bedingungen benötigt.^[23] Dabei entsteht ein Oligomerengemisch, aus dem sich die reinen Imidoderivate nur schwer isolieren lassen.



Wir entdeckten kürzlich, dass Carbodiimide wie Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) die Reaktion von $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ mit aromatischen Aminen [Gl. (4)] deutlich erleichtern.^[24] In Gegenwart von DCC (1 Äquiv.) reagiert $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ in siedendem Acetonitril glatt mit einer Vielzahl aromatischer Amine. Auch funktionelle Gruppen wie Iod-, Ethinyl- und Diethylamidgruppen werden toleriert. In Abbildung 1 sind die röntgenstrukturanalytisch bestimmten Strukturen der drei Imidoderivate gezeigt, die auf diesem Weg erhalten wurden. Es sollte hervorgehoben werden, dass die Reaktivität von Arylaminen mit deren Basizität zu korrelieren scheint:



Zhonghua Peng promovierte 1997 an der University of Chicago in Chemie. Nach einem Postdoc-Aufenthalt in den Bell-Laboratories, Lucent Technologies, wurde er 1998 Assistant Professor an der University of Missouri-Kansas City (UMKC), wo er seit 2003 Full Professor ist. Er gewann den United-States-National-Science-Foundation-CAREER-Preis (2001), den UKC-Trustees-Faculty-Scholar-Preis der UMKC (2000) und den Research-Innovative-Award der Research Corporation (1999). Seine Forschungsinteressen schließen organische-anorganische Hybride, leitfähige Polymere sowie konjugierte Dendrimere und Polymere ein.

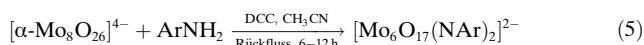


Bespielsweise reagierte 4-Aminopyridin in siedendem Acetonitril nicht.

Alle Arylimidoderivate haben einige charakteristische Strukturmerkmale gemeinsam, z.B. kurze Mo-N-Bindungen (ca. 1.74 Å), einen nahezu linearen Mo-N-C-Bindungswinkel (>170°), einen kürzeren Abstand des zentralen Sauerstoffatoms zum Imido-substituierten Molybdänatom als zum *para*-Molybdänatom sowie alternierende lange und kurze Bindungen im Mo_4O_4 -Gürtel senkrecht zur Mo-N-Bindungsachse.

2.2. Mehrfachfunktionalisierungen

Die sechs terminalen Sauerstoffliganden des Hexamolybdat-Ions können teilweise oder vollständig durch organische Imidoliganden ersetzt werden. Maatta und Mitarbeiter zeigten, dass bei sorgfältiger Kontrolle des Stoffmengenverhältnisses von Isocyanat und Cluster mehrfach funktionalisierte Verbindungen $[\text{Mo}_6\text{O}_{(19-x)}(\text{NAr})_x]^{2-}$ ($x = 2-6$) synthetisiert werden können.^[20,26] Obgleich alle fünf mehrfach substituierten Derivate isoliert und charakterisiert wurden, ist die Reaktion nicht selektiv, und die Aufarbeitung des Gemisches aus verschiedenen mehrfach funktionalisierten Produkten bereitet Probleme. Kürzlich wurde entdeckt, dass die Umsetzungen von aromatischen Aminen mit $[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ anstelle von $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ selektiv die Bisimidoderivate liefern [Gl. (5)].^[27] Dieses Verfahren hat die einfache Synthese



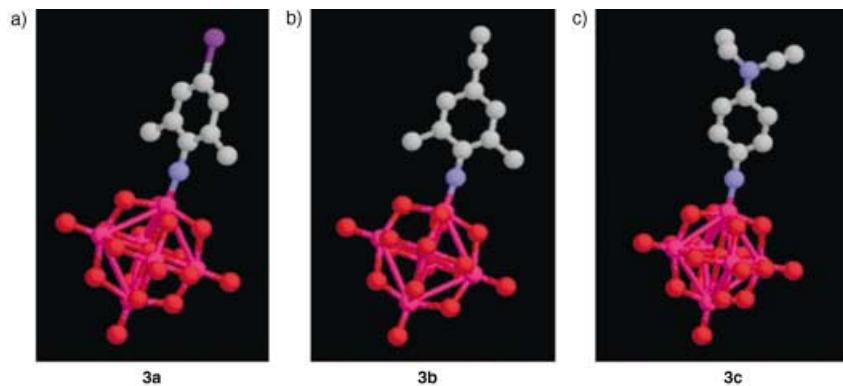


Abbildung 1. Rasmol-Ansichten der Strukturen von $[\text{Mo}_5\text{O}_{18}(\text{MoNAr})]^{2-}$ -Anionen im Kristall. a) 3a, Ar = 2,6-Dimethyl-4-iodphenyl; b) 3b, Ar = 2,6-Dimethyl-4-ethinylphenyl; c) 3c, Ar = 4-(N,N-Diethyl)aminophenyl.

mehrerer zweifach funktionalisierter Hexamolybdate wie **4a** und **4b** ermöglicht, die zwei Iod- bzw. zwei Ethinylgruppen aufweisen (Abbildung 2).

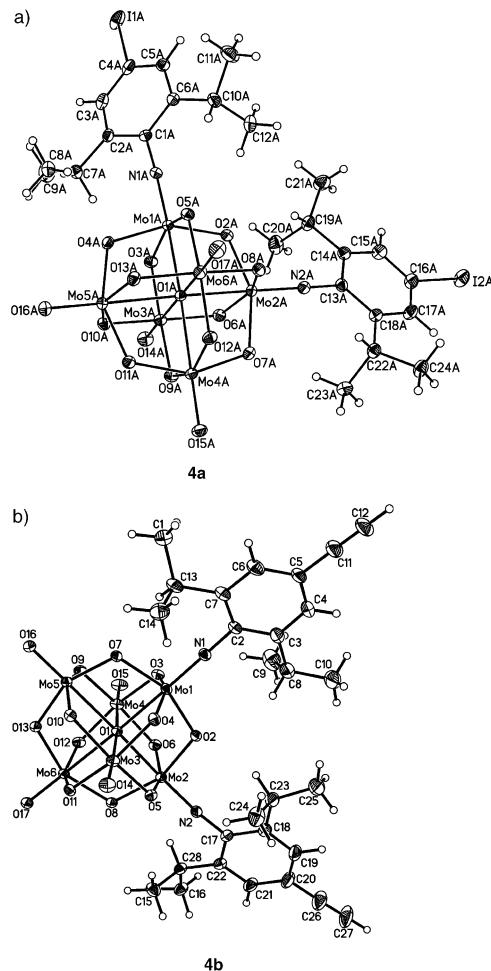


Abbildung 2. Strukturen von zwei Hexamolybdat-Bisimidododerivaten $[\text{Mo}_6\text{O}_{17}(\text{NAr})_2]^{2-}$ im Kristall. a) 4a, Ar = 2,6-Diisopropyl-4-iodphenyl; b) 4b, Ar = 2,6-Diisopropyl-4-ethinylphenyl.

2.3. Funktionalisierung anderer POM

Versuche, die Reaktionen in Gl. (1)–(5) auf andere POM-Cluster auszuweiten, waren bislang wenig erfolgreich. Hexawolframat, $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, ein weiterer Lindquist-Cluster, reagierte weder mit aromatischen Aminen noch mit Isocyanaten,^[28,29] obwohl ein organisches Imidohexawolframat durch Zusammenlagern von Wolframat-Einheiten hergestellt werden konnte.^[29] Die Reaktionen von $[\text{Mo}_5\text{W}_5\text{O}_{19}]^{2-}$ mit aromatischen Aminen ergaben allerdings die Arylimidododerivate des gemischten Clusters $[\text{MoW}_5\text{O}_{19}]^{2-}$ (Abbildung 3).^[30]

Die Reaktionen von Arylaminen mit $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ und $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ in Gegenwart von DCC lieferten Imidohexamolybdate.^[27] Dabei finden erwiesenermaßen Clusterumlagerungen statt. Nicht klar ist derzeit, ob die Umlagerung vor der Funktionalisierung abläuft oder umgekehrt. Die Redoxaktivität der Keggin-Strukturen führt in den meisten Fällen zur Oxidation der aromatischen Amine und nicht zur gewünschten Funktionalisierung. Bei Reaktionen mit Isocyanaten erhält man Produktgemische; auch hier werden Clusterumlagerungen beobachtet.^[31]

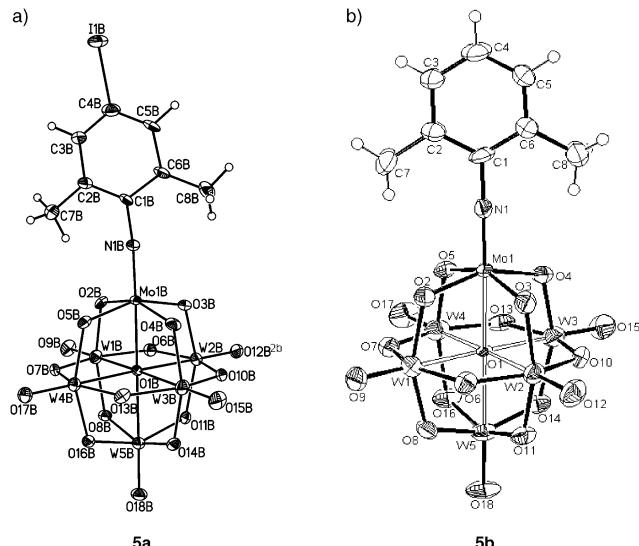


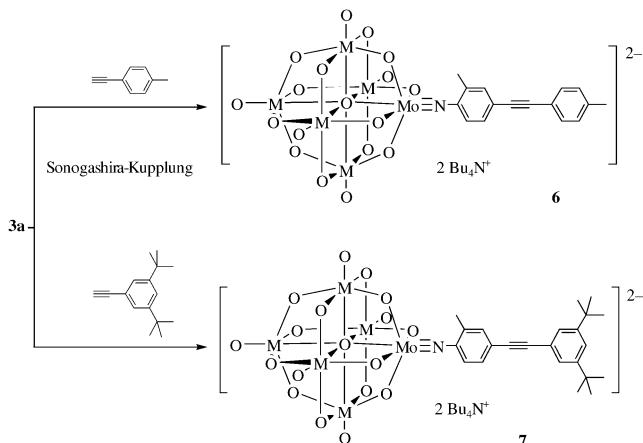
Abbildung 3. Strukturen von $[\text{W}_5\text{O}_{18}(\text{MoNAr})]^{2-}$ im Kristall. a) 5a, Ar = 2,6-Dimethyl-4-iodphenyl; b) 5b, Ar = 2,6-Dimethylphenyl.

3. Synthese molekularer organisch-anorganischer Hybride

Eine charakteristische Eigenschaft dieser Imidierungen ist ihre Toleranz gegenüber einer Reihe von organischen funktionellen Gruppen. Viele Organomidododerivate von POM, z.B. **3a**, **3b**, **4a**, **4b** und **5b**, sind an entfernten Positionen funktionalisiert, beispielsweise mit Iod- oder Ethinylgruppen. Wenn diese Iod- und Ethinylgruppen an funktionalisierten POM-Clustern Pd-katalysierte Kupplungen eingehen können, die für Arylhalogenide und Ethinyl-

arene wohlbekannt sind,^[32] und wenn die Imidobrücke unter den Kupplungsbedingungen stabil ist, wären diese funktionalisierten Cluster ideale Bausteine für rationale Synthesen neuartiger POM-Organo-Hybide.

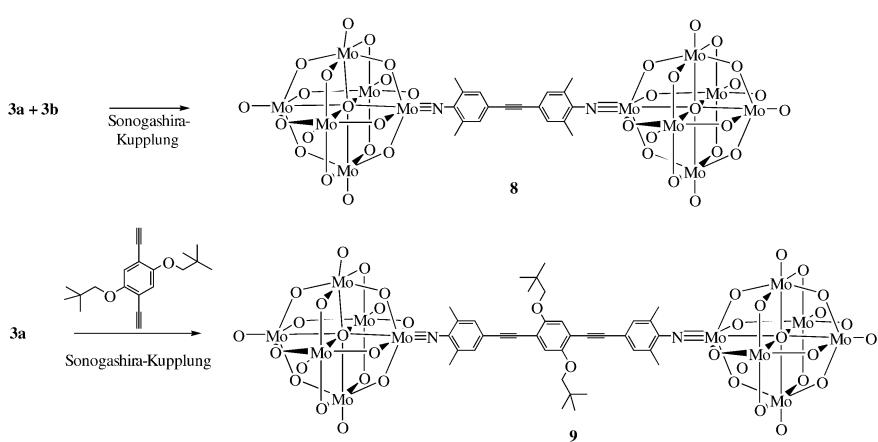
Die Pd-katalysierten Kupplungen von **3a** mit 3,5-Di(*tert*-butyl)-1-ethinylbenzol oder 4-Methyl-1-ethinylbenzol (Schema 1) liefern die Verbindungen **6** bzw. **7** in über 80%



Schema 1. Pd-katalysierte Kupplungen des Iod-funktionalisierten Hexamolybdaten **3a** mit Ethinylarenen.

Ausbeute nach einer Reaktionsdauer von nur 15 min.^[33] Der Hexamolybdatcluster bleibt nicht nur unter den Reaktionsbedingungen erhalten, sondern er aktiviert die Kupplungsreaktion sogar.

Durch Kupplung entsprechender Iod- und Ethinyl-funktionalisierter POM-Cluster sind unbegrenzt viele dieser Hybride mit verschiedenen Brücken auf rationalem Weg zugänglich. So lassen sich beispielsweise molekulare Hybridhanteln synthetisieren, in denen zwei identische oder unterschiedliche POM-Cluster über eine starre organische Brückeneinheit von einstellbarer Länge verbunden sind (Schema 2).^[34] Die Struktur der Hantel **8** im Kristall wurde röntgenstrukturanalytisch bestimmt. In den UV/Vis-Spektren der Hybridhanteln ist der energetisch niedrigste elektronische Übergang (**8**: 426 nm; **9**: 438 nm) im Vergleich zu den

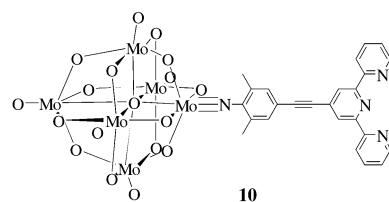


Schema 2. Synthese von molekularen Hybridhanteln.

Banden von **3a** (362 nm) und **3b** (368 nm) deutlich bathochrom verschoben, was auf eine Delokalisierung der Mo-N- π -Elektronen über das konjugierte organische π -System hinweist. Statistischen Fluoreszenzmessungen zufolge fluoreszieren die Hybride **8** und **9** bei Anregung mit Wellenlängen zwischen 200 und 500 nm nicht. Die Fluoreszenz wird also von den kovalent gebundenen Clustern effizient gequencht. Cyclovoltammetrische Messungen für **8** und **9** ergaben eine reversible Ein-Elektronen-Reduktion bei -891 mV (Ag/Ag^+), was den Reduktionspotentialen anderer Monoarylimidoderivate wie **3a** (-909 mV), **3b** (-893 mV), **6** (-893 mV) und **7** (-895 mV) sehr nahe kommt.^[35] Diesen Ergebnissen zufolge liegen in **8** und **9** starke elektronische Wechselwirkungen zwischen den beiden Clustern vor.

Es sollte darauf hingewiesen werden, dass Hybridhanteln mit zwei unterschiedlichen Clustern auf dieselbe Weise synthetisiert werden können. Beispielsweise liefert die Kupplung von **3b** und **5b** eine Hantel mit einem Mo_6 -Cluster am einen und einem W_5Mo -Cluster am anderen Ende.^[36] Wie die Cluster mit unterschiedlichen Redoxpotentialen elektronisch über die leitfähige organische Brücke wechselwirken, muss noch untersucht werden.

Eines der wichtigsten Merkmale von POM ist ihre Elektronenacceptoreigenschaft. Diese wurde bei der Entwicklung von molekularen Charge-Transfer-Hybridnen genutzt.^[5,37,38] In Verbindung **1** ist beispielsweise ein Ferrocenyldonor kovalent an einen Hexamolybdatcluster als Acceptor gebunden.^[21] Hier wird ein Ladungsübergang vom Fe^{2+} -Zentrum auf den Cluster beobachtet.



Die Synthese von Charge-Transfer-Hybridien, bei denen Übergangsmetallkomplexe als Elektronendonoren fungieren, wurde ebenfalls vorangetrieben. Als Beispiel wurde das Imidoderivat **10** mit einem Terpyridinligand hergestellt^[39] und röntgenstrukturanalytisch untersucht. Das aromatische System von **10** ist nahezu planar, der Diederwinkel zwischen dem Phenylring und dem zentralen Pyridinring beträgt nur 5.7°. Im Gitter liegen die Hybridionen als Dimere vor (Abbildung 4), die durch π - π -Stapelwechselwirkungen zwischen parallelen aromatischen Systemen gebildet werden; der Abstand der Ebenen beträgt dabei nur 3.60 Å. Die geringen Abstände O2-H19A (2.49 Å), O2-H24A (2.61 Å), O14-H18A (2.88 Å) und O15-H23A (2.72 Å) deuten auf C–H...O-Brücken hin, die die Dimere zusätzlich stabilisieren.

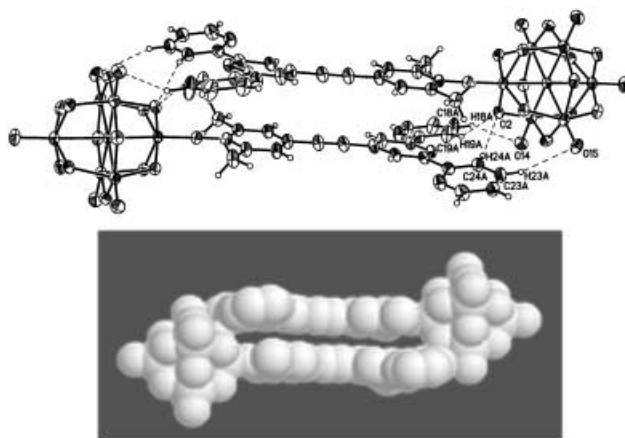


Abbildung 4. Dimere des Anions von **10** im Kristall (oben) und ein raumerfüllendes Modell des Dimers (unten).

Erste Untersuchungen bestätigten die Koordination des Hybridliganden **10** an Zn^{2+} - und Ru^{2+} -Zentren.^[39] Strukturen und physikalische Eigenschaften dieser POM-Übergangsmetallkomplex-Hybride werden zurzeit bestimmt.

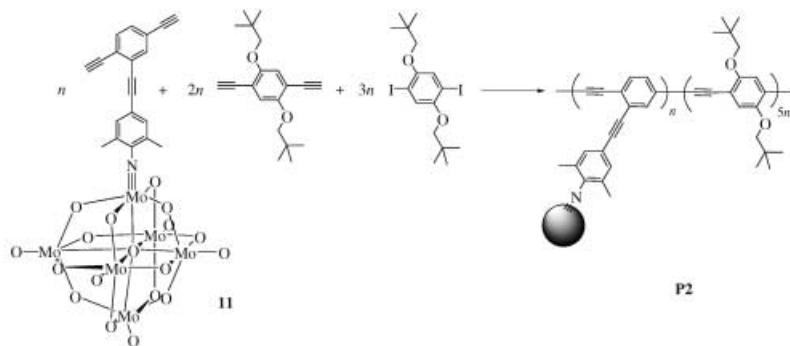
4. Kovalent gebundene POM-Polymer-Hybride

Auch Hybridmaterialien aus POM und leitfähigen organischen Polymeren wurden intensiv erforscht.^[40–44] Die meisten Arbeiten konzentrierten sich allerdings auf Kompositmaterialien, bei denen POM in die leitfähige Polymermatrix eingelagert sind. Seit gezeigt wurde, dass funktionalisierte Hexamolybdate Pd-katalysierte Kupplungen eingehen können, lassen sich konjugierte Polymere herstellen, die kovalent gebundene POM-Cluster im Rückgrat oder als Seitenkette aufweisen. Polymere mit POM-Clustern im Rückgrat wurden ausgehend von den zweifach funktionalisierten Monomeren **4a** und **4b** synthetisiert (Schema 3).^[27] Das Polymer **P1** enthält ca. 18 Wiederholungseinheiten. Sein Elektronenspektrum ist demjenigen der Hybridhantel **9** nahezu identisch, was darauf hinweist, dass die π -Elektronen der organischen Einheiten lediglich über die beiden Imidogruppen-tragenden Molybdänatome delokalisiert sind und die elektronischen

Wechselwirkungen zwischen den senkrecht verbundenen organischen π -Systemen begrenzt sind. Cyclovoltammetrische Messungen zufolge liegt eine Ein-Elektronen-Reduktion bei -1.2 V (Ag/Ag^+) vor, die im Einklang mit Daten für zweifach Arylimido-substituierte Hexamolybdate ist.

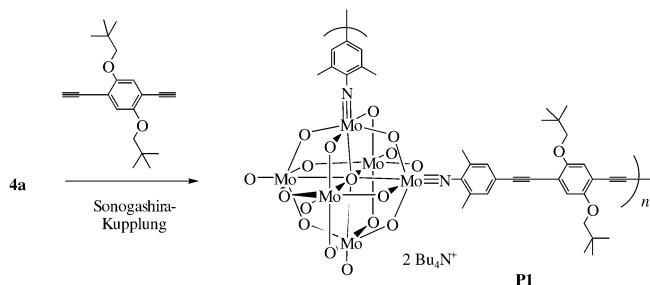
POM-Cluster wurden als Seitenketten auf einige Polymere aufgepropft.^[45–48] Judeinstein beschrieb das erste POM-Polymer-Hybrid vor zehn Jahren: Ein POM-Cluster mit Keggin-Struktur und einer Fehlstelle wurde über Si-O-Bindungen kovalent an ein Polystyrol- und an ein Polymethacrylatrückgrat gebunden.^[45] Lalot und Mitarbeiter erweiterten diese Methode kürzlich, um vernetzte POM-Polymer-Netzwerke herzustellen.^[46] Johnson und Stein funktionalisierten auf diese Weise makroporöse Silikatmaterialien mit POM-Clustern.^[47] Ein POM-Polymer-Hybrid wurde kürzlich auch von Maatta et al. beschrieben.^[48] Alle erwähnten Polymerhybride enthalten allerdings isolierende, nicht-konjugierte Polymere. Wir haben kürzlich das erste konjugierte POM-Polymer-Hybrid hergestellt. Schema 4 zeigt die Synthese und die Struktur dieses Hybrids.^[49]

Das Monomer **11** wurde nicht nur spektroskopisch, sondern auch röntgenstrukturanalytisch charakterisiert.^[50] Im UV/Vis-Spektrum von Polymer **P2** beobachtet man ein Absorptionsmaximum bei 424 nm. Cyclovoltammetrische



Schema 4. Synthese konjugierter Polymere mit POM-Einheiten als Seitenketten.

Messungen ergaben eine reversible Ein-Elektronen-Reduktion bei -930 mV, was mit dem Vorliegen von Monoarylimido-substituierten Hexamolybdat-Einheiten in Einklang ist. Ersten Fluoreszenzuntersuchungen zufolge zeigt das Polymer **P2** nur eine sehr schwache Fluoreszenz, was auf merkliches Quenching der Anregung durch die POM-Cluster am konjugierten Rückgrat hinweist.



Schema 3. Synthese von Hybridpolymeren mit POM im Rückgrat.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die Entwicklung kovalent gebundener POM-Organo-Hybride, besonders solcher mit konjugierten organischen π -Systemen, steckt noch in den Kinderschuhen. Nur sehr wenige molekulare und polymere Hybride wurden hergestellt, und systematische Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften dieser Materialien stehen noch aus. Dennoch werden durch die beschriebene rationale Synthesestrategie viele molekulare, dendritische und polymere Hybride zu-

gänglich, deren Untersuchung in naher Zukunft interessante elektrische, optische und photophysikalische Eigenschaften ans Licht bringen wird.

Der Autor dankt folgenden Studenten, Doktoranden und Postdocs für Beiträge: Calida Fung-chi Cheung, Meng Lu, Dr. Yongge Wei, Bubin Xu und Dr. Lin Xu. Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, dem Office of Naval Research und der Research Corporation unterstützt. Weiterhin wurde diese Arbeit vom Petroleum Research Fund (American Chemical Society) gefördert.

Eingegangen am 14. Juli 2003 [M1682]

- [1] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, New York, **1983**.
- [2] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34.
- [3] *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1994**.
- [4] *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1–390 (Gastherausgeber: C. L. Hill).
- [5] E. Coronado, C. J. Gómez-García, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 273.
- [6] T. Yamase, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 307.
- [7] *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers I–IV* (Hrsg.: H. S. Nalwa), Wiley, Chichester, **1997**.
- [8] Neuere Übersichten: a) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 416; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 40; b) S. M. Kelly, *Flat Panel Displays: Advanced Organic Materials*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2002**.
- [9] Übersichten: a) H. E. Katz, Z. Bao, S. L. Gilat, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 359; b) H. E. Katz, Z. Bao, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 671.
- [10] a) F. Hide, M. A. Diaz-Garcia, B. J. Schwartz, A. J. Heeger, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 450; b) M. D. McGehee, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1655.
- [11] P. Gouzerh, A. Proust, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 77.
- [12] H. R. Allcock, E. C. Bissell, E. T. Shawl, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2963.
- [13] a) P. Gouzerh, Y. Jeannin, A. Proust, F. Robert, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1363; b) A. Proust, R. Thouvenot, F. Robert, P. Gouzerh, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5299.
- [14] S. Bank, S. Liu, S. N. Shaikh, X. Sun, J. Zubieta, P. D. Ellis, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3535.
- [15] A. Proust, R. Thouvenot, P. Herson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, *51*.
- [16] H. Kwen, V. G. Young, Jr., E. A. Maatta, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1215; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1145.
- [17] Y. Du, A. L. Rheingold, E. A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 346.
- [18] A. Proust, R. Thouvenot, M. Chaussade, F. Robert, P. Gouzerh, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *224*, 81.
- [19] W. Clegg, R. J. Errington, K. A. Fraser, C. Lax, D. G. Richards, *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1994**, S. 113.
- [20] J. B. Strong, G. P. A. Yap, R. Ostrander, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, R. Thouvenot, P. Gouzerh, E. A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 639.
- [21] J. L. Stark, V. G. Young, Jr., E. A. Maatta, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2751; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2547.
- [22] J. L. Stark, A. L. Rheingold, E. A. Maatta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1165.
- [23] W. Clegg, R. J. Errington, K. Fraser, S. A. Holmes, A. Schäfer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 455.
- [24] Y. Wei, B. Xu, C. L. Barnes, Z. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4083.
- [25] R. A. Roesner, S. C. McGrath, J. T. Brockman, J. D. Moll, D. X. West, J. K. Swearingen, A. Castineiras, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *342*, 37.
- [26] J. B. Strong, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, E. A. Maatta, *Chem. Commun.* **1997**, 1137.
- [27] L. Xu, M. Lu, B. Xu, Y. Wei, Z. Peng, D. R. Powell, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4303; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4129.
- [28] R. J. Errington, C. Lax, D. G. Richards, W. Clegg, K. A. Fraser, *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1994**, S. 105.
- [29] T. R. Mohs, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, E. A. Maatta, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 9.
- [30] Y. Wei, M. Lu, C. F.-C. Cheung, C. L. Barnes, Z. Peng, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5489.
- [31] A. Proust, S. Taunier, V. Artero, F. Robert, R. Thouvenot, P. Gouzerh, *Chem. Commun.* **1996**, 2195.
- [32] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467.
- [33] B. Xu, Y. Wei, C. L. Barnes, Z. Peng, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2353; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2290.
- [34] M. Lu, Y. Wei, B. Xu, C. F.-C. Cheung, Z. Peng, D. Powell, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1636; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1566.
- [35] Cyclovoltammetrische Messungen: DMSO/Bu₄NPF₆ (0.1M), RT; Arbeitselektrode und Gegenelektrode: Pt; Referenzelektrode: Ag/Ag⁺ (0.01M AgNO₃); v = 50 mV s⁻¹.
- [36] M. Lu, B. Xu, Z. Peng, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [37] M. Clemente-Leon, E. Coronado, C. Gimenez-Saiz, C. J. Gómez-García, E. Martinez-Ferrero, M. Almeida, E. B. Lopes, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2176.
- [38] P. Le Magueres, S. M. Hubig, S. V. Lindeman, P. Veya, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10073.
- [39] B. Xu, Z. Peng, Y. Wei, D. R. Powell, *Chem. Commun.*, **2003**, 2562..
- [40] T. Shimidzu, A. Ohtani, M. Aiba, K. Honda, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1988**, *84*, 3941.
- [41] G. Bidan, E. M. Geniès, M. Lapkowski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 533.
- [42] G. Fabre, G. Bidan, M. Laplowski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1509.
- [43] P. Gómez-Romero, M. Lira-Cantu, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 144.
- [44] T. F. Otero, S. A. Cheng, E. Coronado, E. M. Ferrero, C. J. Gómez-García, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 808.
- [45] P. Judeinstein, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 4.
- [46] a) C. R. Mayer, V. Cabuil, T. Lalot, R. Thouvenot, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3878; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3672; b) C. R. Mayer, R. Thouvenot, T. Lalot, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 257.
- [47] a) R. C. Schröden, C. F. Blanford, B. J. Melde, B. J. S. Johnson, A. Stein, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1074; b) B. J. S. Johnson, A. Stein, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 801.
- [48] A. R. Moore, H. Kwen, A. B. Beatty, E. A. Maatta, *Chem. Commun.* **2000**, 1793.
- [49] B. Xu, Z. Peng, D. R. Powell, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [50] CCDC-205080 (**11**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44)1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).