



Polyoxometallat-Nanostrukturen, -Supercluster und -Kolloide: von funktionellen Clustern zu chemischer Ästhetik**

Paul Kögerler und Leroy Cronin

Wie in der Vergangenheit schon mehrfach festgestellt, zeichnet sich die Verbindungsklasse der Polyoxometallate (POMs) durch eine in der anorganischen Chemie nahezu konkurrenzlose Vielseitigkeit aus, die auf einer enormen strukturellen Vielfalt, unterschiedlichsten Cluster-Größen, variablen Redoxeigenschaften und einem beeindruckenden Anwendungsspektrum, insbesondere in der Katalyse, beruht. Es wundert daher nicht, dass diesen Eigenschaften eine zentrale Rolle auf dem viertägigen „International Symposium on Nanostructures and Physicochemical Properties of Polyoxometalate Superclusters and Related Colloid Particles“ zukam. Nach der letzten Konferenz dieser Tagungsreihe 1999 an der Universität Bielefeld fand dieses Symposium im November 2004 in Kanagawa (Japan) statt und wurde von T. Yamase, M. T. Pope und A. Müller organisiert, unterstützt

durch JSPS, CREST, durch die Rigaku Corporation und die Chemical Society of Japan. POMs repräsentieren einzigartige polymerisierbare Systeme und basieren oft auf übertragbaren Strukturfragmenten (Bausteinen) – daher stellt hier der Übergang von klassischer Struktur- und Koordinationschemie hin zur funktionellen Chemie „intelligenter“ oder „funktioneller“ Materialien, die sogar Eigenschaften künstlicher Zellen oder poröser Kapseln aufweisen können, ein überaus interessantes und schnell wachsendes Forschungsgebiet dar. Dementsprechend ist die Zahl interdisziplinärer Forschungsprojekte innerhalb einer relativ kurzen Zeitspanne enorm gewachsen; gleichzeitig werden auf diesem Gebiet immer noch überraschende fundamentale Entdeckungen gemacht, die wiederum zukünftige Untersuchungen maßgeblich beeinflussen.^[1–7]

Bereits im Eröffnungsvortrag über die Synthese diskreter Polyoxomolybdate und -wolframate von F. Sécheresse (Universität Versailles St-Quentin, Frankreich) wurde die Vielseitigkeit und Faszination dieses Forschungsgebiets offenkundig. Mit einfachen, dirigierenden Bausteinen, die auf Mo^V-Dimeren der Form [Mo₂O₂(μ-E)₂(H₂O)₆]²⁺ (E = S, O) basieren, konnte eine beeindruckende Reihe von größeren Clusterstrukturen aufgebaut werden.^[1] Anschließend zeigte Sécheresse, wie durch Verknüpfung kompletter molekularer Cluster-Anionen (diesmal Lanthanoid-funktionalisierte ε-Keggin-Anionen) mit Carboxylat-Liganden ganze Netzwerke unterschiedlicher Topologie und Dimensionalität aufgebaut werden können. Abgerundet wurde der Vortrag durch eine Diskussion genereller Strategien zur Synthese von „Superclustern“ durch sorgfältiges Abwägen der Bindungseigenschaften der verschiedenen POM-Bausteine.

Das gleiche Konzept war auch Schwerpunkt des Vortrags von M. T. Pope (Georgetown University, USA) über allgemeine Routen zu immer größeren POMs durch Verwendung lakunärer Fragmente. Pope postulierte zudem die Entwicklung großer Cluster, die auf teilweise reduzierten Polywolframat-Einheiten basieren; dies entspräche Konzepten, die bereits in der Polyoxomolybdat-Chemie erfolgreich einge-

setzt werden.^[2] P. Gouzerh (Universität Pierre et Marie Curie, Frankreich) führte die Diskussion über Polywolframat-basierte Einheiten fort und stellte besondere Eigenschaften des hexavakanten [P₂W₁₂]-Anions vor: Diese Spezies kondensiert leicht mit 3d-Kationen zu großen und symmetrischen Aggregaten aus [P₂W₁₂]-Fragmenten um einen zentralen [M₄O₆]-Kern (M = Fe^{III}).

Die Selbstorganisation einer Reihe weiterer Polywolframat-Cluster wurde von U. Kortz (Internationale Universität Bremen, Deutschland) untersucht, der mehrere interessante neue Ansätze zur Herstellung von Polywolframat-Systemen mithilfe neuartiger Verknüpfungsgruppen vorstellte. Im Falle eines Polyoxowolframat-Rades, [[β-Ti₂SiW₁₀O₃₉]₄]²⁴⁻, war z.B. die Verwendung von Ti⁴⁺-Zentren zur Verknüpfung der [W₁₀]-basierten Bausteine entscheidend.^[3] Aktuelle Entwicklungen in der Polyniobat-Chemie präsentierte M. Nyman (Sandia National Laboratories, USA). Ihr gelang die Erweiterung dieses Gebiets vom einfachen {Nb₆O₁₉}-Lindqvist-Ion zu mehreren Keggin-basierten Verbindungen trotz der schwierigen Aufgabe, geeignete präparative Bedingungen für die Bildung und Isolierung dieser Materialien zu identifizieren.

Einer von mehreren Höhepunkten der Konferenz war sicherlich der Vortrag von C. Hill (Emory University, USA), dem es gelang, die „Oxo-Mauer“ der Münzmetalle zu durchbrechen und den ersten diskreten Metall-Oxo-Komplex eines späten Übergangsmetalls in Form einer (H₂O)Pt=O-Einheit zu stabilisieren. Hierzu verwendete Hill zwei [PW₆]-basierte Anionen als Liganden, die als Elektronen-Acceptoren in der Lage sind, Elektronendichte weitläufig zu delokalisieren und sandwichförmig an eine Pt=O-Einheit koordinieren. (Abbildung 1).^[4] Da solche Spezies als Intermediate bei der O₂-Aktivierung auf Platin-Oberflächen diskutiert werden, ist diese Entdeckung von besonderer Bedeutung und wird sicherlich umfangreiche weitere Studien nach sich ziehen.

Das große Potenzial Nanometergroßer POM-basierter Cluster als Bausteine für mesoporöse Materialien war Thema des Vortrags von T. Yamase (Tokyo Institute of Technology, Japan),

[*] Dr. P. Kögerler
Ames Laboratory and Department of
Physics and Astronomy
Iowa State University
Ames, IA 50011 (USA)
E-mail: kogerler@ameslab.gov

Dr. L. Cronin
Department of Chemistry
The University of Glasgow
Glasgow, G12 8QQ (Großbritannien)
Fax (+44) 141 330 4888
E-mail: L.Cronin@Chem.gla.ac.uk

[**] International Symposium on Nanostructures and Physicochemical Properties of Polyoxometalate Superclusters and Related Colloid Particles, Shonan Village Center, Kanagawa (Japan) 21.–25. November 2004.

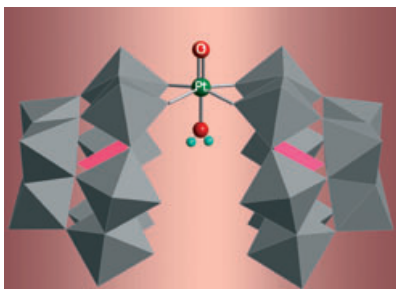


Abbildung 1. Die Struktur von $[O=Pt^{IV}(H_2O)(PW_9O_{34})]^{16-}$. Die $[PW_9O_{34}]^{9-}$ -Liganden sind durch graue Polyeder dargestellt; Pt grün, O rot, H hellgrün.^[4]

der demonstrierte, wie die durch Photo-reduktion induzierte Selbstorganisation von gemischtvalenten Polyoxomolybdaten (Molybdänblau-Verbindungen) durch den Einbau verschiedener Lanthanoid(III)-Ionen in das Reaktionssystem gesteuert werden kann. Dies resultiert in Müllerschen Nanorad-Strukturen, die involvierten Selbstorganisationsprozesse können aber auch weitergeführt werden: zu Nanoröhren aus übereinander gestapelten $\{Mo_{154}\}$ -Rädern und zu Nanorädern, deren Form an japanischen Reiskuchen erinnert.^[5] Die Bildung Mo-basierter Nanoröhren ist außergewöhnlich, und die Synthese ausgedehnter Röhren in wässriger Reaktionslösung erscheint attraktiv. Generell wurden insgesamt die Entwicklung multifunktionaler und nanoporöser Materialien (Hill, Yamase, Sécheresse, Errington, Aida) sowie die Synthese neuartiger, leistungsfähiger und selektiver Katalysatoren (Hill, Mizuno) eingehend untersucht.

Die Verwendung POM-basierter Bausteine im Bereich hybrider, leitender und magnetischer Materialien wurde ebenfalls diskutiert; POMs können sehr effizient in Hybridarchitekturen mit organischen Donoren wie Tetrathiafulvalen, Nitroxid-Radikalen und metallorganischen Einheiten eingebaut werden (Ouahab). Eine bemerkenswerte Entwicklung auf diesem Gebiet wurde von E. Coronado (Universität Valencia, Spanien) präsentiert: Ein Hybridmaterial aus einem Komplex des organischen Radikals Bis(ethylen-dioxo)tetrathiafulvalen (BEDO-TTF) mit einem $\{BW_{12}\}$ -Keggin-Anion weist metallische Leitfähigkeit bis hinunter zu 2 K auf. Dieses Ergebnis illustriert das Potenzial, das POMs als Komponen-

ten in Hybridmaterialien im Hinblick auf neuartige Materialeigenschaften zukommt.^[6] Im weiteren Verlauf stellte L. Cronin (University of Glasgow, Großbritannien) mehrere neue POM-Architekturen und Strategien zur Synthese neuer Hybridmaterialien vor. Einige dieser Verbindungen könnten zur Entwicklung POM-basierter Komponenten in molekularen elektronischen Systemen verwendet werden.

Polyoxometallate fungieren auch als vielseitige Gerüststrukturen für zusätzliche magnetische Zentren, die zu großen und zum Teil hochsymmetrischen Spinstrukturen koppeln. Das Interesse an solchen neuartigen, POM-basierten magnetischen Molekülen und Materialien steigt stetig, und P. Kögerler (Iowa State University und Ames Laboratory, USA) präsentierte den momentanen Stand der Forschung zu den komplexen magnetischen Eigenschaften z.B. der magnetisch substituierten Keplerat-Cluster wie $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$. In diesem Kontext berichtete H. Nojiri (Tohoku University, Japan) über die Beeinflussung der magnetischen Zustände Spin-frustrierter POM-Cluster durch gepulste hohe magnetische Felder.

Weitere Vorträge konzentrierten sich auf POM-basierte Kolloide und Nanopartikel. Dieses Gebiet erfährt momentan einen starken Schub, da viele Forschungsgruppen bereits die Synthese molekularer Metallat-Fragmente beherrschen; auch über durch POM-Gruppen geschützte Nanopartikel wurde berichtet (Tong, Cronin). Die spontane Aggregation von Cluster-Anionen zu Riesenvesikeln in wässriger Lösung entspricht laut T. Liu (Brookhaven National Laboratory, USA) einem „zweiten Aggregatzustand“ von Lösungen. Liu berichtete über die Zusammenlagerung von Molybdänblau-artigen Riesenträdern und von Keplerat-Kugelclustern zu teilweise monodispersen anionischen sphärischen Vesikeln aus ca. 1000 Monomeren;^[7] dieses Phänomen wird zukünftig sicher einige Aufmerksamkeit auf sich ziehen. Bei der Untersuchung von POM-Clusteroberflächen sind ebenfalls neue Entwicklungen zu verzeichnen; in der Tat sind Struktur, Stabilität und Stöchiometrie von Übergangsmetalloxid-Clustern auf Oberflächen ein äußerst vielseitiges Forschungsgebiet (Klemperer, Errington, Tong,

Cronin), das von zentraler Bedeutung für das Verständnis einer Vielzahl chemischer Prozesse ist.

Die komplexe und anspruchsvolle Problematik der allgemeinen Strukturanalyse von nanometergroßen POMs durch kristallographische Methoden wurde von H. Bögge vorgestellt (Universität Bielefeld, Deutschland). Er umriss die unterschiedlichen Ansätze zur Bestimmung der Struktur dieser manchmal proteingroßen Moleküle. Ergänzt wurde dies durch den Vortrag von M. Henry (Universität Louis Pasteur, Frankreich) zu strukturellen, theoretischen und NMR-spektroskopischen Studien auf diesem Gebiet. Auch die Untersuchung von innerhalb dieser POM-Cluster eingeschlossenen Wasser-Aggregaten war ein Thema (Müller, Henry, Ozeki). Inspiriert von den beeindruckend ästhetischen und funktionellen Clustern der Arbeitsgruppe von Müller steuerte Henry möglicherweise das Zitat der Konferenz bei: „these clusters exist in the hyper-super-supra-molecular-bio-nano-world of polyoxometallates“, womit er einige der Perspektiven und Erwartungen auf diesem Gebiet zusammenfasste. A. Müller (Universität Bielefeld, Deutschland), dessen Arbeitsgruppe z.B. die Synthese der Molybdän-Riesenträder, des $\{Mo_{368}\}$ -„Nano-Igels“ und der Nanometergroßen porösen sphärischen Cluster (Keplerate) gelungen war, nahm die Zuhörer mit auf eine inspirierende, farbenfrohe und teils philosophische Reise. Er beschrieb, wie solche Ringspezies und Keplerate als vergleichsweise stabile Plattformen für chemische Reaktionen auf der Nanopartikel-Stufe fungieren können: Zum Beispiel ermöglicht es die Kontrolle über die molekulare Porosität von Kepleraten, unterschiedlich organisierte Wassercluster innerhalb dieser sphärischen Polyoxomolybdat-Wirte zu stabilisieren. Müller schlug vor, Keplerate als Modelle für künstliche Zellen zu beschreiben,^[8] und umriss Perspektiven dieser Spezies für die Nanotechnologie (Abbildung 2). Die relevante Chemie der Keplerate gewährt den Zugang zu bislang nur unzulänglich untersuchten Bereichen wie etwa der Synthese von proteingroßen Clustern, die Bildung anorganischer „Zellen“ oder die Untersuchung von in porösen nanometergroßen Kapseln ein-

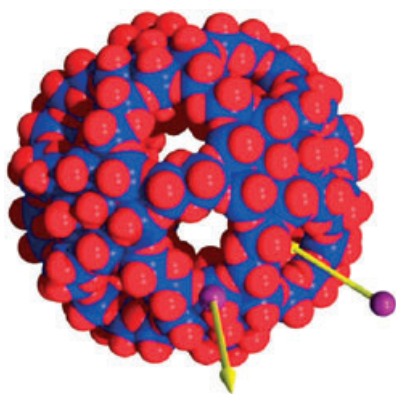


Abbildung 2. Schematische raumfüllende Darstellung des temperaturabhängigen reversiblen Gleichgewichts der Li⁺-Ionen-Bindung in einer Keplerat-Spezies, einem Modell für eine „künstliche Zelle“ (Mo blau, O rot, Li lila).^[8]

geschlossenen Gast-Molekülen; all dies erlaubt es, eine neue Art von „super-supramolekularer Chemie“ zu verfolgen, die in vielerlei Hinsicht erweiterbar ist.

Ein besonders positiver Aspekt dieser Konferenz war jedoch die facettenreiche und interdisziplinäre Natur der vorgestellten Forschungsprojekte.

Trotz ihrer individuellen spezialisierten Ausrichtungen waren fast alle Projekte miteinander verknüpft, etwa in der Nutzung POM-basierter Bausteine und dem Bestreben, funktionelle Materialien durch gezielte Konstruktion auf der molekularen Ebene zu generieren. Interessant wird auch zu verfolgen bleiben, wie der gegenseitige Austausch unterschiedlicher Konzepte das Gebiet der Polyoxowolfram- und Polyoxomolybdat-chemie voranbringen wird. Die Chemie der Polyoxometallate verbleibt als ein außergewöhnliches Forschungsgebiet mit Berührungspunkten zu einer beispiellos hohen Zahl anderer Gebiete und hat neben dem akademischen Bereich auch in den allgemeinen Medien schon für Aufsehen gesorgt. Legt man dieses Symposium zugrunde, so steht der Polyoxometallatchemie eine vielversprechende Zukunft bevor, und sie wird mit Sicherheit noch weitere Inspiration und Höhepunkte liefern.

[1] F. Sécheresse, E. Cadot, „Sulfur-containing Keggin anions and cyclic polyoxothioanions“, NATO Science Series II:

Mathematics, Physics and Chemistry **2003**, 98 (Polyoxometallate Molecular Science), 253–271.

- [2] A. Müller, S. Roy, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 245, 153–166.
- [3] F. Hussain, B. S. Bassil, L.-H. Bi, M. Reicke, U. Kortz, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3567–3571; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3485–3488.
- [4] T. M. Anderson, W. A. Neiwert, M. L. Kirk, P. M. B. Piccoli, A. J. Schultz, T. F. Koetzle, D. G. Musaev, K. Morokuma, R. Cao, C. L. Hill, *Science* **2004**, 306, 2074–2077.
- [5] T. Yamase, P. Prokop, Y. Arai, *J. Mol. Struc.* **2003**, 656, 107–117.
- [6] E. Coronado, C. Giménez-Saiz, C. J. Gómez-García, S. C. Capelli, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3084–3087; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3022–3025.
- [7] T. Liu, E. Diemann, H. Li, A. Dress, A. Müller, *Nature* **2003**, 426, 59–62.
- [8] A. Müller, D. Rehder, E. T. K. Haupt, A. Merca, H. Bögge, M. Schmidtman, G. Heinze-Brückner, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4566–4570; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4466–4470.

Unique series on Optical Design

- gives a unique overview for both newcomers and professionals in academia and industry
- balances comprehensive introduction with latest research results in a uniform style
- features over 3,000 color illustrations that facilitate access to complex problems
- written by experts at the world's leading manufacturer of optical systems

6 Volume Set

Price of each volume if purchased as part of the set:
 € 248.00 / £ 175.00 / US\$ 335.00

Each volume will be invoiced and despatched upon publication.

Single volume price:
 Approx € 298.00 / £ 210.00 / US\$ 400.00

Publication dates:
 Volumes 1 and 2: Spring 2005
 Volumes 3 and 4: Spring 2006
 Volumes 5 and 6: Fall 2007

ISBN 3-527-40382-5

Wiley-VCH • Tel.: +49 (0) 6201 - 606 400
 Fax: +49 (0) 6201 - 606 184
 e-Mail: service@wiley-vch.de • www.wiley-vch.de