

Polyoxometallate

Das radförmige Cu₂₀-Wolframatophosphat
[Cu₂₀Cl(OH)₂₄(H₂O)₁₂(P₈W₄₈O₁₈₄)]^{25-*}*Sib Sankar Mal und Ulrich Kortz**

Polyoxometallate bilden eine einzigartige Klasse von Metall-oxidclustern. Entdeckt wurden sie bereits von Berzelius, erst in neuerer Zeit aber hat man ihr Potenzial im ganzen Umfang erkannt.^[1,2] Die Suche nach neuen Polyanionenstrukturen wird vor allem durch die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten in so unterschiedlichen Gebieten wie der Katalyse, der Bio- und Nanotechnologie, der Medizin und den Materialwissenschaften angetrieben.^[3–9]

Eine zusätzliche Facette ist die ästhetische Wirkung der Polyoxometallate. Insbesondere aus den Arbeiten von Müller et al. gingen diskrete, molekulare Spezies mit spektakulärer Größe und Symmetrie hervor. So wurde z. B. über „gigantische“ gemischtvalente Polyoxomolybdatringe und -kugeln aus bis zu 368 Molybdänatomen berichtet.^[10] Pope et al.

[*] S. S. Mal, Prof. U. Kortz
International University Bremen
School of Engineering and Science
P.O. Box 750561, 28725 Bremen (Deutschland)
Fax: (+49) 421-200-3229
E-mail: u.kortz@iu-bremen.de

[**] U.K. dankt der International University Bremen und der DFG (KO 2288/3-1) für Unterstützung sowie Prof. J. Kopf (Universität Hamburg) für die großzügige Bereitstellung des Einkristallröntgendiffraktometers. Die Abbildungen 1–5 wurden mit dem Programm Diamond, Version 3 (Crystal Impact GbR) erstellt.

beschrieben ein Polyoxowolframat mit 148 Wolframatomen, $[\text{As}_{12}\text{Ce}_{16}(\text{H}_2\text{O})_{36}\text{W}_{148}\text{O}_{524}]^{76-}$.^[11] Interessanterweise wurden diese Spezies ohne Verwendung einer Polyanionenvorstufe synthetisiert. Hierzu muss man wissen, dass die Polyanionen in einem Selbstorganisationsprozess gebildet werden, der vor allem von den Reaktionsbedingungen (z. B. pH-Wert, Konzentration und Verhältnis der Reagentien, Ionenstärke) und weniger von der Art der Polyanionenvorstufe abhängt.

Wir erforschen seit geraumer Zeit Übergangsmetall-substituierte Polyoxowolframate, insbesondere ihre magnetischen und elektrochemischen Eigenschaften.^[12] Generell besteht ein großes Interesse an der Synthese molekularer Spezies mit hohen Spin-Grundzuständen. Der derzeit größte molekulare Magnet besteht aus 84 Manganatomen und wurde kürzlich von Christou et al. beschrieben.^[13] Bis dahin war das so genannte „ Mn_{12} -Acetat“ die wichtigste Verbindung im Bereich der Einzelmolekülmagnete.^[14] Auch die Polyoxometallatchemie spielt eine wichtige Rolle auf diesem Gebiet, da sie eine „Bottom-up“-Synthese von paramagnetischen Multimetall-Oxohydroxo-Clustern ermöglicht, die von diamagnetischen Polyanionenfragmenten eingekapselt und stabilisiert werden.^[5–8,15] Die magnetischen und EPR-Eigenschaften dieser diskreten Cluster können mit großer Genauigkeit bestimmt werden, da normalerweise intermolekulare Wechselwirkungen vernachlässigbar klein sind.^[12] Hierbei ist zu bedenken, dass die meisten der beschriebenen Polyoxowolframate nur drei bis vier Übergangsmetallionen enthalten, mit Ausnahme einiger weniger Verbindungen mit fünf oder mehr paramagnetischen Zentren.^[12a,b,16]

Bei unserer Suche nach lakunären Polyanionenliganden, die als Template für große paramagnetische Cluster dienen könnten, betrachteten wir das bekannte Kronen-Heteropolyanion $[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$.^[17] Dieses besteht aus vier $[\text{H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$ -Fragmenten, die über die „Kappen-Wolframatome“ verbunden sind, sodass eine cyclische Struktur resultiert. Interessant an diesem Cluster ist vor allem seine Stabilität in wässriger Lösung über einen ungewöhnlich großen pH-Bereich (pH 1–8) und sein großer zentraler Hohlraum von 10 Å Durchmesser. Obwohl sich $[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$ als ein „superlakunäres“ Polyanion betrachten lässt, wurde es erstaunlicherweise bislang als Vorstufe vernachlässigt.^[18] Ein Grund könnte in einer Aussage von Tézé und Contant zu suchen sein, die in einer 1985 erschienenen Arbeit schlossen, dass $[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$ keine Komplexe mit divalenten oder trivalenten Übergangsmetallionen bildet.^[17a] Trotz dieser Angaben entschieden wir uns, die Reaktivität von paramagnetischen 3d-Metallionen mit $[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$ in wässrigem Medium zu untersuchen.

Die Reaktion von CuCl_2 mit $\text{K}_{28}\text{Li}_5[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]$ im Verhältnis 24:1 in wässriger Lösung (pH 6) führte zu dem großen radförmigen Polyanion $[\text{Cu}_{20}\text{Cl}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]^{25-}$ (**1**; Abbildungen 1–3), das als gemischtes Kalium-Lithium-Salz im tetragonalen System (Raumgruppe $I4/m$) kristallisiert.^[19] Die asymmetrische Einheit von **1** enthält somit nur sechs Wolfram- und drei Kupferatome (Abbildung 4).

Das Polyanion **1** ist neuartig in Bezug auf Struktur, Größe und Zusammensetzung. Es ist das erste Übergangsmetall-substituierte Derivat von $[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$ und enthält mehr

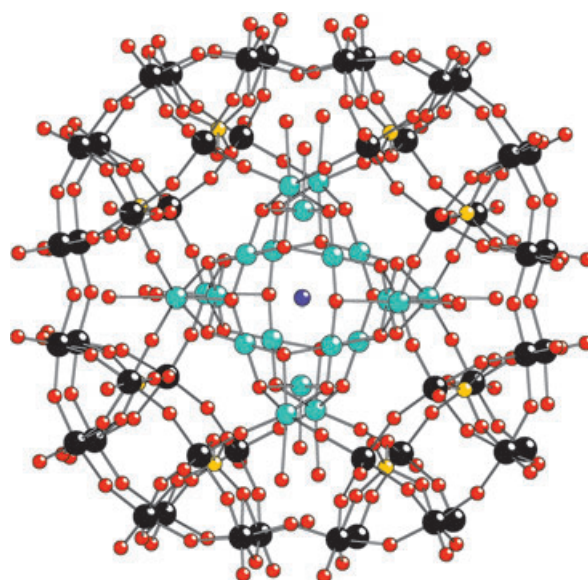


Abbildung 1. Kugel-Stab-Modell von $[\text{Cu}_{20}\text{Cl}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]^{25-}$ (**1**); W schwarz, Cu türkis, P gelb, Cl violett, O rot.

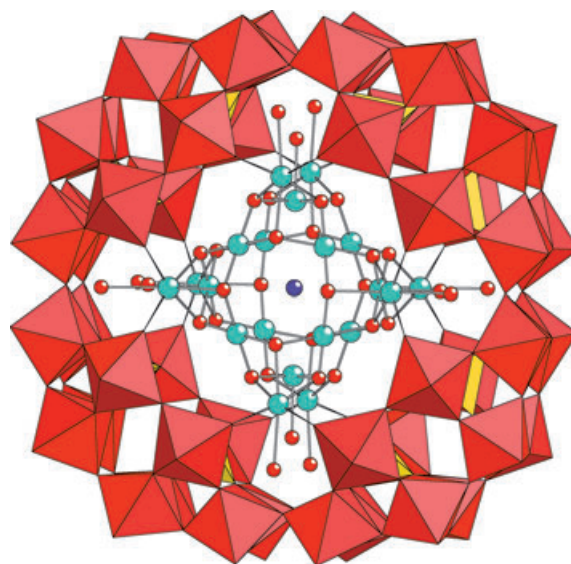


Abbildung 2. Kombiniertes Polyeder- und Kugel-Stab-Modell von **1**. Die WO_6 -Oktaeder sind rot, die PO_4 -Tetraeder gelb, ansonsten ist das Farbschema identisch zu Abbildung 1.

paramagnetische 3d-Metallionen als alle anderen bekannten Polyoxowolframate.^[12a,b,16] Die Struktur der radförmigen $[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$ -Vorstufe bleibt in **1** beibehalten, wobei der Hohlraum mit einem hoch symmetrischen Kupfer-Hydroxo-Cluster gefüllt wird (Abbildungen 1, 2 und 5). Dies belegt, dass der Templateffekt während der Bildung von **1** eine wichtige Rolle spielt. Wir haben also gezeigt, dass die Oxo-Gruppen im Hohlraum des Wolframatophosphats $[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$ doch mit Übergangsmetallionen in wässriger Lösung reagieren, wenn auch hierzu leicht erwärmt werden muss (siehe Experimentelles). Daher kann $[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$ in der Tat als superlakunäre Polyanionenvorstufe bezeichnet werden, und wir erwarten, dass außer

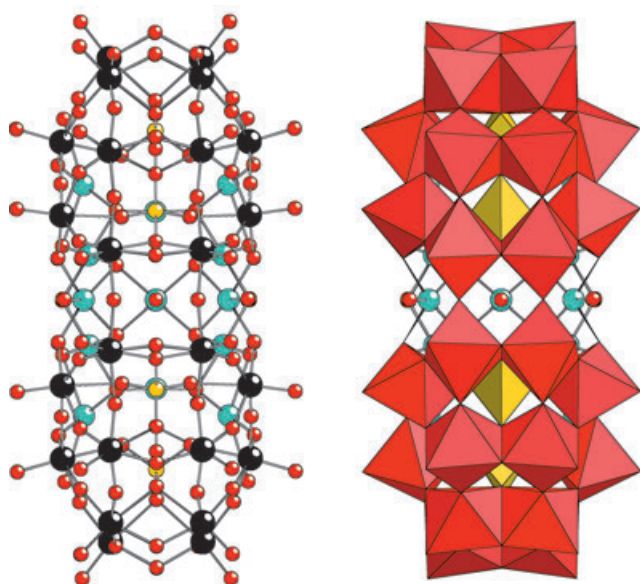


Abbildung 3. Seitenansicht von **1** im Kugel-Stab-Modell (links) und im kombinierten Polyeder- und Kugel-Stab-Modell (rechts).

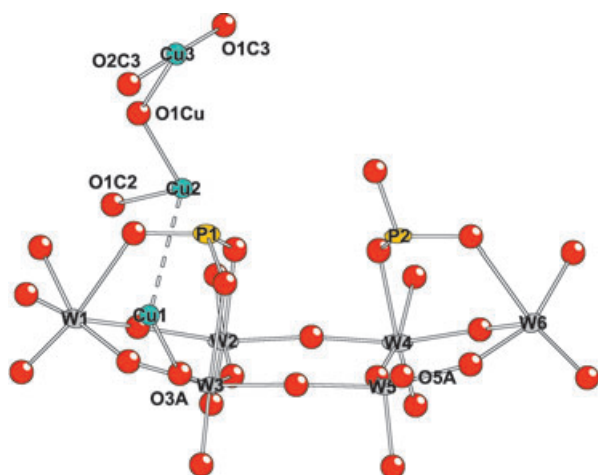


Abbildung 4. Kugel-Stab-Modell der asymmetrischen Einheit von **1** mit thermischen Ellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit).

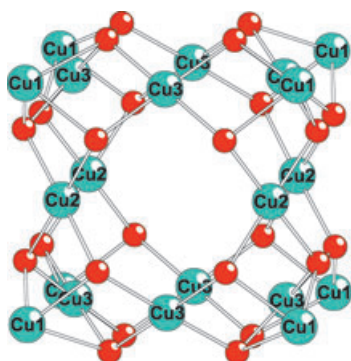


Abbildung 5. Kugel-Stab-Modell des Kupfer-Hydroxo-Clusters in **1** mit der gleichen Atomnummerierung für alle strukturell äquivalenten Kupfer-Atome. Es sind nur die Oxo-Liganden gezeigt, die benachbarte Kupfer-Zentren verbrücken.

Kupfer(II) auch andere Übergangsmetallionen eingebaut werden können.

Der Cu_{20} -Cluster in **1** besteht aus lediglich drei Sorten strukturell einzigartiger Kupfer(II)-Ionen (acht Cu1, vier Cu2 und acht Cu3) (Abbildung 5). Alle zwanzig Kupfer-Zentren sind durch μ_3 -Oxo-Liganden mit benachbarten Kupfer-Zentren verbrückt, sodass ein hoch symmetrischer, käfigähnlicher Aufbau resultiert. Den Bindungswertsummen zufolge sind alle 24 verbrückenden Sauerstoffe einfach protoniert.^[20] Interessanterweise ist die Mitte des Hohlraumes (mit einem Durchmesser von ca. 7 Å) von einem Chlorid-Ion besetzt (Abbildungen 1 und 2). Die Koordinationszahlen und -geometrien von Cu1, Cu2 und Cu3 sind unterschiedlich. Cu1 ist stark verzerrt oktaedrisch koordiniert und zeigt eine Jahn-Teller-Verzerrung mit axialer Elongation. Die äquatoriale Ebene besteht aus Cu1-O3A- (1.922(14) Å), Cu1-O5A- (1.926(15) Å), Cu1-O2C3- (1.980(14) Å) und Cu1-O1Cu-Bindungen (1.986(14) Å). Die beiden axialen Bindungen sind Cu1-O1C3 (2.358(16) Å) und eine sehr lange Bindung Cu1-O5W (2.504(17) Å) zu einem terminalen Wassermolekül.^[20] Der Winkel O1C3-Cu1-O5W beträgt nur 145°, was eine sterische Hinderung des Wasserliganden anzeigt. Cu2 ist quadratisch-pyramidal koordiniert mit zwei Cu2-O2C3- (1.922(14) Å) und zwei Cu2-O1Cu-Bindungen (1.925(14) Å) in der äquatorialen Ebene und einer langen Bindung zu einem terminalen Wasserliganden, Cu2-O1C2 (2.29(3) Å).^[20] Cu3 schließlich weist eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie auf, bestehend aus den Bindungen Cu3-O1C3 (1.905(16) Å), Cu3-O1Cu (1.933(14) Å), Cu3-O1C3' (1.947(16) Å) und Cu3-O2C3 (1.948(14) Å). Die Kupfer-Kupfer-Abstände in **1** sind: Cu1...Cu2 2.812(3) Å, Cu1...Cu3 3.045(4) Å, Cu1...Cu3' 3.052(4) Å.

Die Eigenschaften von **1** in Lösung wurden mit ^{31}P -NMR-Spektroskopie bei Raumtemperatur in D_2O auf einem JEOL-ECX-Instrument (400 MHz) untersucht. Ein Singulett bei $\delta = -29.3$ ppm belegt, dass alle acht P-Atome in **1** äquivalent sind, was mit der Festkörperstruktur in Einklang ist (Abbildungen 1 und 2). Ein verwertbares ^{183}W -NMR-Spektrum für **1** konnte bislang nicht erhalten werden (erwartet werden drei Signale mit gleicher Intensität); Ursache sind wahrscheinlich Löslichkeitsprobleme.

Zusammenfassend wurde durch direkte Reaktion von Kupfer(II)-Ionen mit $[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$ ein großes radförmiges Cu_{20} -Polyanion synthetisiert, das in Lösung stabil ist und mehr paramagnetische 3d-Übergangsmetallzentren enthält als alle anderen bekannten Polyoxowolframate. Entgegen früherer Berichte in der Literatur haben wir gezeigt, dass das radförmige $[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$ 1) mit Übergangsmetallionen in wässriger Lösung reagiert (in einer einfachen Eintopfreaktion), 2) als superlakuäre Polyanionenvorstufe bezeichnet werden kann, 3) als Templat fungiert, das die Konstruktion großer Übergangsmetall-Oxo-Cluster ermöglicht, und 4) sehr wahrscheinlich auch gegenüber vielen anderen Elektrophilen (z. B. Seltenerdmetallen, Organozinn-Spezies) Reaktivität zeigt.

Wir betrachten $[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$ als einen idealen Liganden auf unserer Suche nach paramagnetischen Polyanionen mit hohen Spin-Grundzuständen. Gegenwärtig untersuchen wir die magnetischen, EPR- und elektrochemischen Eigenschaften von **1**. Wir sind auch daran interessiert, ob Derivate

von **1** mit anderen eingebauten Übergangsmetallen außer Cu^{II} sowie mit anderen Gästen außer Cl[−] isoliert werden können. Tatsächlich haben wir bereits ein Co^{II}-haltiges Derivat mit einer von **1** verschiedenen Struktur hergestellt. Aufgrund der käfigähnlichen Struktur von **1** sind Studien in den Gebieten Wirt-Gast-Chemie, Ionenaustausch, Gas-Speicherung, Katalyse und Medizin vorstellbar.

Experimentelles

Synthese von K₁₂Li₁₃-**1**·22H₂O: Eine Lösung von 0.10 g (0.60 mmol) CuCl₂·2H₂O in 20 mL einer 1 M LiOAc-Pufferlösung mit pH 6.0 wurde mit 0.37 g (0.025 mmol) K₂₈Li₅[H₇P₈W₄₈O₁₈₄]·92H₂O (synthetisiert nach Contant)^[17b] versetzt. Die Lösung wurde 1 h auf 80 °C erwärmt, nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert und in einem offenen Becherglas zum Verdunsten bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach 1 bis 2 Tagen begann sich ein blaues kristallines Produkt zu bilden. Die Verdunstung wurde fortgesetzt, bis sich die Oberfläche der überstehenden Flüssigkeit an das feste Produkt angenähert hatte, welches dann abfiltriert und an der Luft getrocknet wurde. Ausbeute 0.11 g (30 %). IR: $\tilde{\nu}$ = 1137(sh), 1121(s), 1080(s), 1017(m), 979(sh), 951(sh), 932(s), 913(sh), 832(sh), 753(s), 681(s), 570(sh), 523(w), 470(w) cm^{−1}. Elementaranalyse ber. für K₁₂Li₁₃-**1**·22H₂O: K 3.2, Li 0.6, W 59.2, Cu 8.5, P 1.7; gef.: K 3.4, Li 0.8, W 58.8, Cu 8.6, P 1.6. Die Elementaranalyse wurde von Kanti Labs Ltd., Mississauga (Kanada), durchgeführt.

Eingegangen am 23. Februar 2005

Online veröffentlicht am 11. Mai 2005

Stichwörter: Kupfer · Polyoxometallate · Supramolekulare Chemie · Templatsynthesen · Wolfram

- [1] J. Berzelius, *Poggendorff's Ann. Phys.* **1826**, 6, 369.
- [2] a) J. F. Keggin, *Nature* **1933**, 131, 908–909; b) J. F. Keggin, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1934**, 144, 75–77.
- [3] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, **1983**.
- [4] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 56–70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 34–48.
- [5] *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti Retroviral Activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, **1994**.
- [6] *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1–389 (Themenheft zu Polyoxometallaten).
- [7] *Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self-Assembly to Applications* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, **2001**.
- [8] *Polyoxometalate Chemistry for Nano-Composite Design* (Hrsg.: T. Yamase, M. T. Pope), Kluwer, Dordrecht, **2002**.
- [9] C. L. Hill, C. M. Prosser-McCarthy, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 143, 407–455.
- [10] a) A. Müller, B. Botar, S. K. Das, H. Bögge, M. Schmidtman, A. Merca, *Polyhedron* **2004**, 23, 2381–2385; b) A. Müller, S. Q. N. Shah, H. Bögge, M. Schmidtman, *Nature* **1999**, 397, 48–50.
- [11] K. Wassermann, M. H. Dickman, M. T. Pope, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1513–1516; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1445–1448.
- [12] Neuere Beispiele: a) B. S. Bassil, S. Nellutla, U. Kortz, A. C. Stowe, J. van Tol, N. S. Dalal, B. Keita, L. Nadjo, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 2659–2665; b) L.-H. Bi, U. Kortz, S. Nellutla, A. C. Stowe, N. S. Dalal, B. Keita, L. Nadjo, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 896–903; c) A. C. Stowe, S. Nellutla, N. S. Dalal, U. Kortz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3792–3797; d) D. Jabbour, B. Keita, I. M. Mbomekalle, L. Nadjo, U. Kortz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2036–2044; e) U. Kortz, S. Nellutla, A. C. Stowe, N. S. Dalal, U. Rauwald, W. Danquah, D. Ravot, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2308–2317; f) U. Kortz, S. Nellutla, A. C. Stowe, N. S. Dalal, J. van Tol, B. S. Bassil, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 144–154.
- [13] A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2169–2173; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2117–2121.
- [14] a) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, 365, 141–143; b) T. Lis, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, 36, 2042–2046.
- [15] J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193–195, 361–394.
- [16] a) L.-H. Bi, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 7961–7962; b) T. M. Anderson, W. A. Neiwert, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 7353–7358; c) P. Mialane, A. Dolbecq, J. Marrot, E. Rivière, F. Sécheresse, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 3647–3650; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3523–3526; d) J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 55–63; e) K. Wassermann, R. Palm, H.-J. Lunk, J. Fuchs, N. Steinfeldt, R. Stösser, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5029–5036; f) T. J. R. Weakley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1406–1407.
- [17] a) R. Contant, A. Tézé, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4610–4614; b) R. Contant, *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 110.
- [18] Über ein Cer-haltiges Derivat von [H₇P₈W₄₈O₁₈₄]^{33−} mit der Formel [(K)Ce₆P₈W₅₆O₂₀₈]^{21−} wurde kürzlich auf einer Konferenz berichtet: M. T. Pope, *International Symposium on Nanostructures and Physicochemical Properties of Polyoxometalate Superclusters and Related Colloid Particles*, Shonan Village Center, Kanagawa, Japan, 21.–25. November 2004.
- [19] Kristallstrukturdaten für K₁₂Li₁₃-**1**·22H₂O: Ein blauer Block mit den Abmessungen 0.09 × 0.07 × 0.06 mm³ wurde an einem Glasfaden angebracht. Die Indizierung und Aufnahme der Intensitätsdaten wurde bei 153 K auf einem CCD-Einkristalldiffraktometer (Bruker D8 SMART APEX) mit MoK_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å) durchgeführt. Von den 9102 einzigartigen Reflexen ($2\theta_{\max}$ = 56.12°) galten 5826 (R_{int} = 0.083) als beobachtet ($I > 2\sigma(I)$). Strukturaufklärung und Lokalisierung der Wolfram- und Kupferatome mit Direkten Methoden (SHELXS-97); die übrigen Atome wurden mit der sukzessiven Differenzmethode gefunden (SHELXL-97). Der letzte Zyklus der Verfeinerung, einschließlich der Atomkoordinaten, der anisotropen thermischen Parameter (W-, Cu-, P-, K- und Cl-Atome) und isotropen thermischen Parameter (O-Atome), führte zu $R = 0.068$ und $R_w = 0.179$ ($I > 2\sigma(I)$). Kristallographisch wurden keine Lithium-Ionen gefunden. Restelektronendichte (min/max): −3.054/4.663 e Å^{−3}; Lorentz- und Polarisationskorrekturen; Absorptionskorrektur mit SADABS (G. M. Sheldrick, Siemens Analytical X-ray Instrument Division, Madison, **1995**). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-415126 angefordert werden.
- [20] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, 41, 244–247.