

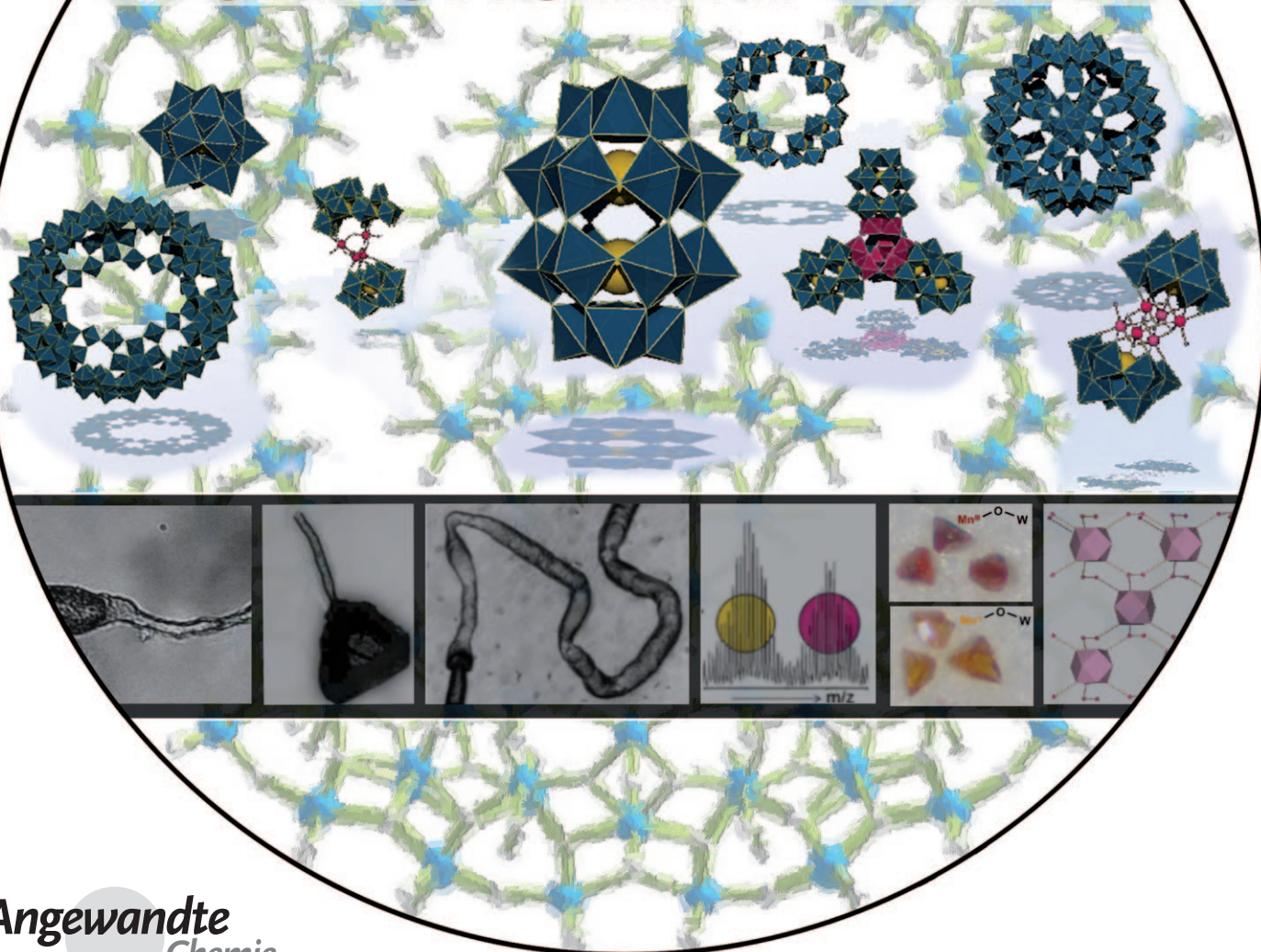
Polyoxometallate als Bausteine für funktionelle Nanosysteme

*De-Liang Long, Ryo Tsunashima und Leroy Cronin**

Stichwörter:

Clusterverbindungen · Metalloxe ·
Nanowissenschaften ·
Polyoxometallate ·
Selbstorganisation

Selbstorganisierte POLYOXOMETALLATE



Die Polyoxometallate (POM), eine Untergruppe der Metalloxide, bilden vielfältige Molekülcluster, die nicht nur außerordentlich vielfältige physikalische Eigenschaften zeigen, sondern auch dynamische Strukturen mit Abmessungen vom Nanometer- bis zum Mikrometermaßstab bilden können. Hier beschreiben wir die neuesten Entwicklungen von der Synthese bis zur Struktur und Funktion von Polyoxometallaten. Wir diskutieren Wege zur Herstellung höchst differenzierter hierarchischer Systeme mit mehreren voneinander unabhängigen Funktionalitäten und geben eine kritische Analyse, aus der auch nichtspezialisierte Leser die wichtigsten Eigenschaften ersehen können. In diesem Zusammenhang schlagen wir auch ein „Periodensystem der Polyoxometallat-Baueinheiten“ vor. Schließlich beleuchten wir einige aktuelle Herausforderungen beim Design funktioneller Systeme auf der Basis von POM-Baueinheiten und geben einen Ausblick auf mögliche Anwendungen.

1. Die Entwicklung der Polyoxometallatchemie

Polyoxometallatcluster zeigen eine unerreichte Vielfalt chemischer und physikalischer Eigenschaften und stellen einen Satz übertragbarer und zuverlässiger Baueinheiten für die Herstellung neuer Materialien bereit. Nach einem Aufsatz von Pope und Müller,^[1] die schon 1991 die spätere Entwicklung des Gebiets vorhersahen, wurden POMs in den 1990er Jahren immer populärer. Dieses schnelle Wachstum wurde 1998 in einem von Craig Hill organisierten Themenheft der *Chemical Reviews* dokumentiert, in dem Geschichte, Entwicklungen und die zunehmende Anwendungsbreite der vielen Teilgebiete der POM-Chemie umfassend behandelt wurden.^[2]

Heute hat sich die Chemie der Polyoxometallate als ein wichtiges Gebiet etabliert, das die Entwicklung maßgeschneiderter Moleküle und Materialien verspricht, wobei man sich auf aktuelle Fortschritte der Instrumentierung, der Nanowissenschaften und der Materialherstellung stützen kann. Allerdings ist es wegen der ständigen Flut neuer Strukturen und Derivate zunächst schwierig, zwischen den verschiedenen Clusterarten und –unterarten zu unterscheiden. Der Grund für die rasante Zunahme der POM-Verbindungen mit charakterisierter Struktur liegt in der Entwicklung neuer Synthesestrategien und in instrumentellen Fortschritten. Weil Einkristall-Beugungsdaten routinemäßig schnell erhalten werden können, wurden die Datensammlung und Strukturlösung mittlerweile durch die Strukturverfeinerung und die Kristallisation neuer Verbindungen als zeitaufwändigste Schritte abgelöst. Derzeit werden jedes Jahr über 500 wissenschaftliche Arbeiten veröffentlicht (Patentschriften nicht mitgerechnet), die zumindest Teile der POM-Chemie betreffen, und diese Zahl nimmt immer weiter zu (Abbildung 1). In den letzten Jahren sind mehrere Übersichten erschienen, die verschiedene Aspekte der POMs beleuchten, einschließlich neuer Strukturen, biomedizinische Anwendungen, Katalyse, theoretische Rechnungen und Ausblicke auf neue Materialien.^[3,4] In unserem Aufsatz kon-

Aus dem Inhalt

1. Die Entwicklung der Polyoxometallatchemie	1781
2. Klassifizierung und Konstruktionsprinzipien der Polyoxometallate	1782
3. POM-Nanostrukturen und -Nanokomposite	1789
4. Einführung von Funktionalität: vom Molekül zum Material	1794
5. Katalyse, „grüne Chemie“ und Energie	1796
6. Ausblick: Polyoxometallate und neue Phänomene	1798

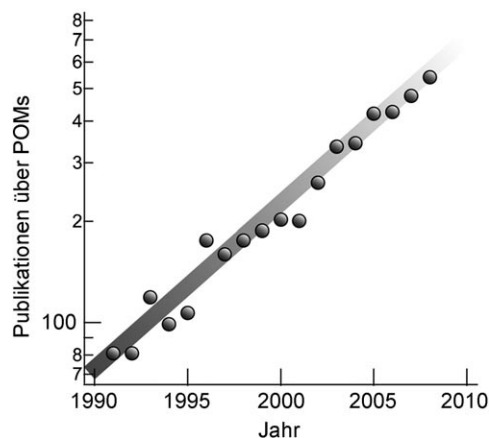


Abbildung 1. Die Zahl der Veröffentlichungen über Polyoxometallate pro Jahr steigt in der halb-logarithmischen Auftragung linear an.

zentrieren wir uns auf aktuelle Entwicklungen, die neue Wege für die Synthese, Analyse, Selbstorganisation zu Nanostrukturen und Konstruktion funktioneller Systeme öffnen. Selbstverständlich sind diese Konzepte in großem Umfang durch frühere Arbeiten inspiriert worden,^[1,2] die die grundlegende Idee aufgezeigt haben, dass auf Polyoxometallaten basierende Nanosysteme mit genau definierten Funktionen möglich sind.^[3]

Dieser Aufsatz stellt also nicht nur eine Momentaufnahme der aktuellen Entwicklungen von Design, Architektur

[*] Dr. D.-L. Long, Dr. R. Tsunashima, Prof. L. Cronin
WestCHEM, Department of Chemistry
The University of Glasgow
University Avenue, Glasgow G12 8QQ (Großbritannien)
Fax: (+44) 141-330-4888
E-Mail: L.Cronin@chem.gla.ac.uk
Homepage: <http://www.croninlab.com>

und Anwendungen dar, sondern er soll auch als Leitfaden zum Verständnis der verschiedenen Clusterarten und -unterarten und insbesondere ihrer Strukturformeln dienen. Dabei legen wir ein besonderes Augenmerk auf Systeme mit mehreren Funktionen, und auch darauf, wie Clustertemplate, damit erhaltene Baueinheiten, Unterstrukturen und die gesamte Clusterarchitektur auf jeder Ebene manipuliert werden müssen, um ein hierarchisches funktionelles Material auf der Grundlage molekularer Cluster herzustellen. Wir werden versuchen, neue Gebiete zu integrieren und weiterführende Wege vorzuschlagen. Vor allem möchten wir POM-Systeme mit hierarchischen Eigenschaften behandeln, die für die Konstruktion fortschrittlicher Materialien verwendet werden könnten.

2. Klassifizierung und Konstruktionsprinzipien der Polyoxometallate

Heute sind tausende Polyoxometallate mit äußerst vielfältigen Größen, Formen und Strukturen bekannt, sodass die Beziehungen zwischen den verschiedenen Clusterarten zunächst verwirrend sind. Polyoxometallate können jedoch in Kategorien eingeteilt werden, die das Verständnis der Strukturtypen erleichtern. Solch eine Klassifizierung hat natürlich ihre Einschränkungen und Ausnahmen, wir werden aber einen allgemeinen Ansatz beschreiben, mit dem die Beziehungen zwischen unterschiedlichen Baueinheiten, Strukturen und physikalischen Eigenschaften besser zu erkennen sind. Die Verbindungsklasse der Polyoxometallate beruht auf Metalloxid-Baueinheiten der allgemeinen Formel $\{MO_x\}_n$, wobei M für Mo, W, V und manchmal für Nb steht, und x 4–7 sein kann.^[1] POM-Cluster sind gewöhnlich anionisch und können daher mit Kationen als Verbindungsglieder oder mit Heteroatom-Templaten komplexiert werden. Sie können Verbindungen mit Defekten bilden, bei denen manche der Käfigatome fehlen und vakante Koordinationsstellen entstehen, die mit verknüpfenden Atomen gefüllt werden können. Abbildung 2 zeigt eine Klassifizierung der aktuell bekannten Polyoxometallatformeln. In dem Schema ist auch zu sehen, wie die Strukturen in einem „Periodensystem der Polyoxometallate“ miteinander in Beziehung stehen. Das System stützt sich auf den aktuellen Stand bei der Zahl der Metallzentren, der Art und der großen Bandbreite

der derzeit bekannten Strukturen. Abbildung 3 zeigt, wie die Strukturen von Polyoxometallaten grob in drei Untergruppen aufgeteilt werden können.

- 1) *Heteropolyoxometallate* sind Metalloxid-Cluster mit Heteroanionen wie SO_4^{2-} oder PO_4^{3-} , die die mit Abstand am besten erforschte Untergruppe der POM-Cluster sind, wobei sich ein Großteil der Arbeiten mit ihren katalytischen Eigenschaften befasst. Der Schwerpunkt liegt auf Keggin-Anionen, $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, und Wells-Dawson-Anionen, $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ ($M = W$ oder Mo , $X =$ tetraedrisch koordiniertes Heteroatom), die die Urformen dieser Systeme darstellen. Wolfram-POMs sind robust und können daher gut für die Entwicklung von Keggin- und Dawson-Anionen mit Defekten eingesetzt werden (gewöhnlich Cluster mit einem, zwei oder drei Defekten), die dann unter Verwendung von Elektrophilen gezielt zu größeren Aggregaten verknüpft werden können. Die Entwicklung von Defekt-Polyoxowolframaten auf der Basis von Keggin- und Dawson-Strukturen ($\{M_{12-n}\}$ bzw. $\{M_{18-n}\}$) bildet ein großes Forschungsgebiet, das hier nicht im Detail besprochen werden soll. Es werden aber einige Grundprinzipien vorgestellt, die dem Leser eine kritische Bewertung der Literatur ermöglichen.^[9]
- 2) *Isopolyoxometallate* bestehen aus einem Metalloxidgerüst ohne Heteroatome/Heteroanionen und sind daher oft weniger stabil als entsprechende Heteropolyoxometallate.^[10] Sie haben aber interessante physikalische Eigenschaften, z. B. hohe Ladungen und stark basische Sauerstoffoberflächen, die sie als Baueinheiten attraktiv machen.^[11]
- 3) *Reduzierte Molybdänblau- und Molybdänbraun-Cluster* sind Verwandte des erstmals 1783 von Scheele beschriebenen Molybdänblau-Cluster. Ihre Zusammensetzung war weitgehend unbekannt, bis Müller et al. 1995 über einen ringförmigen $\{Mo_{154}\}$ -Cluster berichteten, den sie aus einer Lösung von Molybdänblau kristallisierten.^[12] Durch Änderung des pH-Werts, Erhöhen der Reduktionsmittelmenge und Einbau von Acetatliganden konnte ein sphärischer $\{Mo_{132}\}$ -Cluster erzeugt werden.^[13] Diese Klasse hochgradig reduzierter POM-Cluster stellt eine der faszinierendsten Entwicklungen in der POM-Chemie dar, deren zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten in den Nanowissenschaften in den Abschnitten 3 und 6 diskutiert werden.



De-Liang Long erhielt seinen B.Sc. und M.Sc. in Chemie an der Wuhan University (China) und promovierte 1996 bei Professor Xin-Quan Xin an der Nanjing University. Nach einem Postdoktorat am Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinesische Akademie der Wissenschaften, erhielt er 1999 die Royal Society KC Wong Fellowship bei Professor Martin Schröder an der University of Nottingham. Gegenwärtig ist er Senior Research Fellow (Reader) in der Arbeitsgruppe von Professor Lee Cronin. Seine Interessen umfassen anorganische Synthese, Koordinationschemie, Kristallographie und Clustermaterialien.



Ryo Tsunashima promovierte 2007 bei Professor Takayoshi Nakamura an der Hokkaido University (Japan). Nach einem Postdoktorat am Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University, ist er gegenwärtig Research Associate bei Professor Lee Cronin an der University of Glasgow. Seine Interessen liegen in der Polyoxometallat-Synthese, der Entwicklung molekularer POM-Nanosysteme, der supramolekularen Chemie und dünnen Filmen.

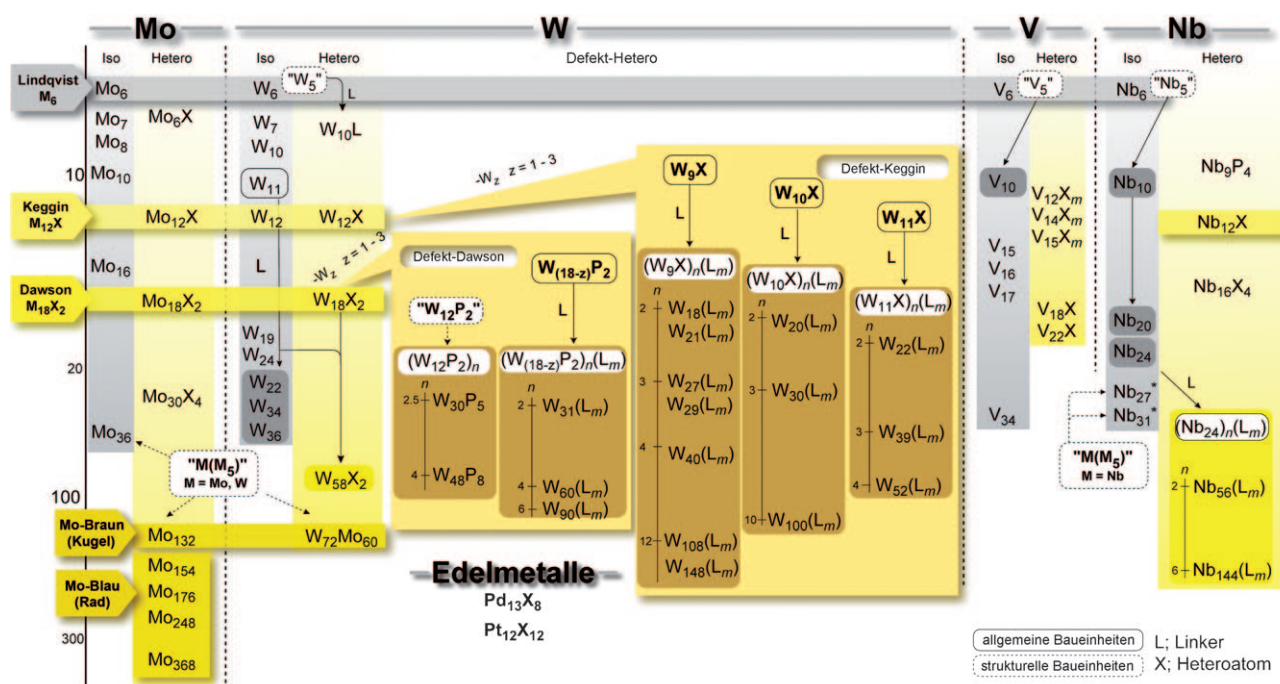


Abbildung 2. Klassifizierung der Baueinheiten von vielkernigen Polyoxometallatclustern nach der Zahl der Metallzentren (Mo-, W-, V- und Nb-POMs).^[1-13] Die mit durchgezogenen Linien umrahmten „allgemeinen Baueinheiten“ wurden bereits als stabile Cluster isoliert: Isopolyanion W₁₁, Defekt-Keggin- (W₉X, W₁₀X, W₁₁X) und Defekt-Dawson-POMs (W₁₈₋₂P₂) sowie Nb₂₄-Isopolyoxometallate. Diese Baueinheiten können über Verbindungsglieder L zu Cluster mit n Kernen verknüpft werden, wobei L Übergangsmetallionen, Alkylmetallionen und Heteroionen enthalten kann. Beispielsweise besteht (W₉X)_n(L_m) aus n W₉-Baueinheiten, die durch mehrere Verbindungsglieder der Formel L_m (das Heteroatom X ist hier weggelassen) miteinander verknüpft sind. Die mit gestrichelten Linien umrahmten „strukturellen Baueinheiten“ sind bisher nicht in Form von Clustern isoliert worden, sie sind aber als Baueinheiten von vielkernigen Polyoxometallaten anzusehen. Diese Gruppe umfasst M₅ (Lindqvist-Cluster mit einem fehlenden Metallzentrum; M = W, V und Nb), W₁₂P₂ (Dawson-Cluster mit Defekten) und M(M₅) (fünfeckige Baueinheiten; M = Mo, W und Nb). Achtung: durchgezogene und gestrichelte Pfeile stellen keine Synthesewege dar. Als eigenständige Kategorie werden Edelmetall-POMs unten getrennt gezeigt (für die Pd-Verbindung: X = As; für die Pt-Verbindung: X = S).

2.1. Synthesestrategien

Polyoxometallatcluster füllen den riesigen Raum zwischen einkernigen Metallaten und dem Festkörperoxid, wobei die Gesamtarchitektur von eingebauten Heteroatom-Templaten, Heterometall-Zentren, Baueinheiten mit Defekten, unterschiedlichen Protonierungszuständen, Kationen und Liganden entscheidend beeinflusst wird. Die meisten Konstruktionsprinzipien der Strukturen basieren auf einer empirischen Grundlage, bei der oft die pH-abhängige Bildung von Metallatspezies als Ausgangspunkt dient. Die Ansätze

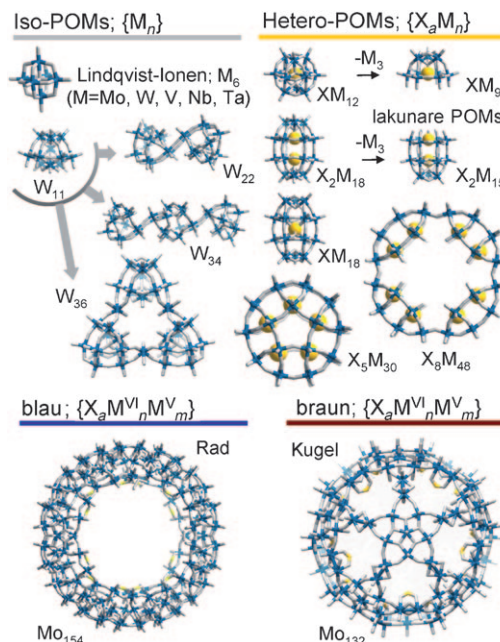


Abbildung 3. Grobe Einteilung von Polyoxometallaten in Untergruppen. Das Metall-Sauerstoff-Gerüst wird durch das Stäbchenmodell dargestellt (M blau, O grau). Heteroatome sind gelb gezeichnet.

Leroy (Lee) Cronin studierte Chemie an der University of York und promovierte in bioanorganischer Chemie 1997 bei Prof. P. H. Walton. Nach einem Postdoktorat an der Edinburgh University bei Neil Robertson und einem Alexander-von-Humboldt-Stipendium bei Prof. A. Müller an der Universität Bielefeld wechselte er 2000 als Lecturer an die University of Birmingham zurück. 2002 wurde er Lecturer in Glasgow, 2005 dann Reader und 2006 Professor. Im April 2009 wurde er an den Gardiner-Lehrstuhl für Chemie berufen. Er ist Mitglied der Royal Society of Edinburgh und der Scotland's National Academy of Science and Letters.

zur Synthese von POM-Clustern sind meist einfach und umfassen das Ansäuern einer wässrigen Lösung der Oxoanionen Molybdat und Wolframat (Vanadate werden meist bei hohem pH-Wert synthetisiert).^[3] POM-Systeme sind wegen den vielen Tausend möglichen Strukturtypen ungemein komplex, um so mehr, als jede Baueinheit für sich in mehreren Isomeren vorliegen kann.

Die Synthese neuer POM-Cluster beruht oft auf sehr einfachen Manipulationen, die nur wenige Schritte oder sogar nur einen einzigen Schritt erfordern („Eintopf“-Synthese, Abbildung 4). So liefert das Ansäuern einer Natriummolyb-

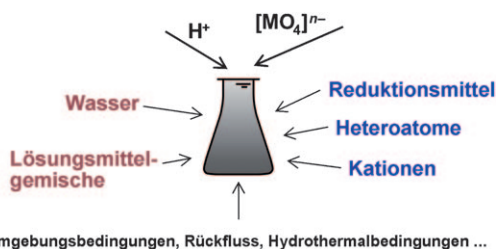


Abbildung 4. Die wichtigsten variierbaren Parameter bei der Synthese und Isolierung neuer POM-Cluster nach dem „Eintopf“-Ansatz.

datlösung Metalloxydfragmente, bei denen die Zahl der Metallzentren mit abnehmendem pH-Wert der Lösung zunimmt. Der herkömmliche Weg ist die Synthese von POM-Clustern in wässriger Lösung in Gegenwart einfacher Metallkationen oder organischer Kationen, wobei auch organisch-wässrige Lösungsmittelgemische wie Wasser/ CH_3CN angewendet werden können. Die wichtigsten Variablen bei der Synthese solcher Cluster sind: 1) die Konzentration und die Art des Oxometallat-Anions, 2) der pH-Wert, 3) die Ionenstärke, 4) die Art und Konzentration der Heteroatome, 5) das Vorhandensein zusätzlicher Liganden, 6) Reduktionsmittel und 7) die Reaktionstemperatur und die Reaktionsbedingungen bei einer weiteren Behandlung (Mikrowellen, hydrothermal, Kochen unter Rückfluss usw.). Folgende aktuelle Entwicklungen der POM-Synthese können die Suche nach neuen POMs erleichtern:

- 1) Die Templatwirkung protonierter organischer Amine kann zum Erzeugen neuer POM-Cluster,^[10] Hybride^[14] und Gerüstmaterialien^[15] verwendet werden.
- 2) Synthesen in Lösungsmittelgemischen können zu neuen Clustern führen; Beispiele hierfür sind ein Polyoxomolybdat auf Sulfitbasis^[16] und $[(\text{P}_2\text{O}_7)\text{W}_{17}\text{O}_{51}]^{4-}$.^[17]
- 3) Die hydrothermale Behandlung wird immer besser kontrollierbar, insbesondere für die Synthese von POM-Koordinationspolymeren.^[18] Dabei könnten sich Mikrowellensynthesen als berechenbarer erweisen als klassische Hydrothermalsynthesen.
- 4) Zur Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel und/oder strukturlenkende Kationen beim Aufbau von Polyoxometallaten wurde bisher nur eine Arbeit veröffentlicht.^[19] Ionische Flüssigkeiten verfügen aber wegen ihrer hohen Polarität über ein großes Potenzial als Lösungsmittel für solche Prozesse, und dieses Gebiet wird in Zukunft mit Gewissheit wachsen.

2.2. Eigenschaften

2.2.1. Polyoxometallate mit redoxaktiven Templaten

Bei herkömmlichen Herstellungsverfahren für POM-Cluster werden meist redoxinierte Anionen wie SO_4^{2-} und PO_4^{3-} als Template verwendet. Eine neue Strategie für die Synthese funktioneller Polyoxometallate ist das Einkapseln redoxaktiver Template anstelle von inerten Anionen. Mit redoxaktiven Anionen wie Sulfit, Selenit, Tellurit, Periodat usw. wurden mehrere neue Hetero-POMs isoliert, die als Folge von Elektronentransfer-Reaktionen innerhalb der Cluster eine interessante Thermochromie oder interessante elektrochemische Eigenschaften zeigen.^[20,21] Beispielsweise kann $[\text{Mo}_{18}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]^{4-}$, ein POM-Cluster mit zwei eingeschlossenen Sulfit-Templaten, durch eine Metalloberfläche aktiviert werden und reversibel zwischen zwei elektronischen Zuständen wechseln.^[16] Bei thermischer Aktivierung geben die Sulfit-Ionen zwei Elektronen ab, die über den Metalloxydcluster-Käfig delokalisiert werden und diesen von einem vollständig oxidierten zu einem um zwei Elektronen reduzierten Zustand umschalten. Vermutlich entsteht dabei eine S-S-Bindung zwischen den beiden Schwefelzentren im Inneren des Clusters (Abbildung 5).^[16] Dieses faszinierende

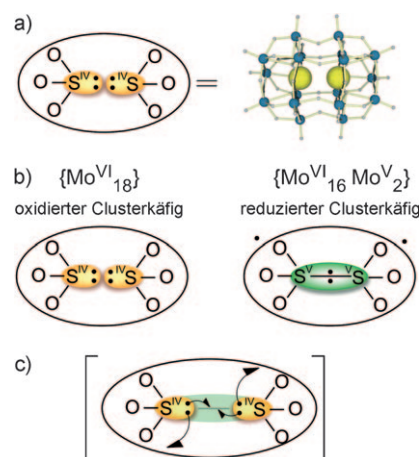


Abbildung 5. Vermutete reversible Bildung von S-S-Bindungen und elektronische Umordnung innerhalb eines Clusterkafigs: a) Rechts: das Gerüst des $[\text{Mo}_{18}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]^{4-}$ -Clusters (Mo blau, O grau, S gelb). Links ist dieses Gerüst zu einer Ellipse vereinfacht, die zwei SO_3^{2-} -Gruppen enthält. b) Der Ausgangszustand mit dem vollständig oxidierten Cluster (links) und der reduzierte Zustand (rechts), bei dem die Bildung einer S-S-Einfachbindung zur Übertragung von zwei Elektronen von den S-Atomen auf den Clusterkafig führt, sodass $[\{\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{16}\text{O}_{54}\}(\text{S}^{\text{V}}_2\text{O}_6)]^{4-}$ entsteht. c) Bei der Umordnung der vier Elektronen (durch Pfeile dargestellt) bilden zwei Elektronen die S-S-Bindung und die beiden anderen reduzieren die Clusterhülle.

System könnte für die Konstruktion einer Art Feldeffekttransistor aus einzelnen Clustern verwendet werden. Durch Anordnen eines Clusters in einem Schaltkreis und Anlegen eines Potentials an die Basis des Clusters könnten die internen Redoxzentren aktiviert werden, was einen Elektronentransfer verursacht und die Clusterhülle vom oxidierten in einen reduzierten, gemischvalenten Zustand überführt.^[11,22]

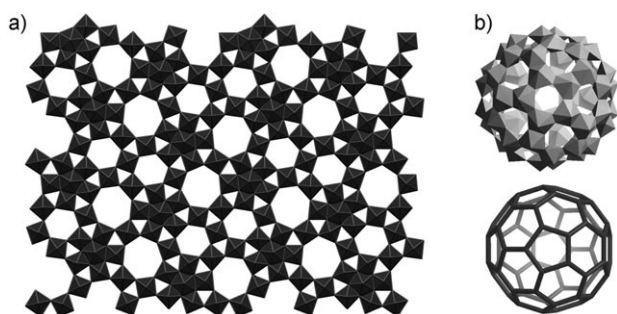


Abbildung 8. a) Polyederdarstellung von orthorhombischem Mo-V-Sb-Oxid mit fünfeckigen $\{\text{Mo}_6\}$ -Einheiten und verknüpfenden $\{\text{V}_6\}$ -Einheiten in der ab -Ebene. Die Sb-Zentren besetzen die sechs- und sieben-eckigen Kanäle des Oxids.^[26] b) Polyederdarstellung (oben) und Clustertopologie (unten) von $[\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{OH})]_{60}^{60-}$. Die U-Atome befinden sich jeweils im Zentrum der Polyeder.^[28]

Keplerat-Systeme $\{(\text{M})\text{M}_5\}_{12}\text{Fe}_{30}^{\text{III}}$ ($\text{M} = \text{Mo}^{\text{VI}}, \text{W}^{\text{VI}}$) zu synthetisieren.^[26b] Diese Einheiten sind für den Aufbau sphärischer Cluster, die den Mo-Analoga entsprechen, notwendig,^[27] und eine strukturelle Verbindung zwischen den riesigen Molybdänoxiden und den von Keggin-Clustern abgeleiteten Strukturen basierend auf $[\text{BW}_{11}\text{O}_{30}]^{9-}$ wurde präsentiert. Der Umstand, dass fünfeckige Einheiten gekrümmte Strukturen erzeugen können, erweitert die Designmöglichkeiten beträchtlich. So können für Elemente wie Uran Strukturen mit fünf- und sechseckigen Einheiten erzeugt werden, da das Uranyl-Ion $[\text{UO}_2]^{2+}$ bis zu sechs zusätzliche Liganden koordinativ binden kann. Dieser Gedanke wurde kürzlich mit einer Reihe sphärischer Uranylkomplexe mit Peroxoliganden realisiert. Darunter ist auch der $[\text{U}_{60}]$ -Cluster $[\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{OH})]_{60}^{60-}$, dessen U-Zentren an den gleichen Positionen angeordnet sind wie die C-Atome in C_{60} (Abbildung 8).^[28]

Die an sich einfache Idee, mit fünfeckigen Einheiten geschlossene Moleküle zu konstruieren, wird nur selten diskutiert, obwohl sie in der Clusterchemie offensichtlich nützlich und zielführend ist. Es gibt noch weitere Parallelen zu den Fullerenen, und die mechanistische Untersuchung der Selbstorganisation sphärischer Clustersysteme mit fünfeckigen Baueinheiten könnte wegen der beteiligten koordinativen Wechselwirkungen äußerst interessant sein, insbesondere wenn Templatmoleküle eingeschlossen werden sollen. Die Kombination von Mo- und U-Chemie wurde für die Entsorgung nuklearer Abfälle ins Gespräch gebracht;^[29] dabei sollen kleine Baueinheiten die Organisation großer kugelförmiger Cluster unter geringer Verdünnungen lenken.

2.2.3. Ungewöhnliche Polyoxometallatcluster

Bei der Organisation von Polyoxoniobaten konzentrierte man sich lange auf Isopolyniobate wie das Lindqvist-Ion $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$. Nyman et al. fanden aber kürzlich den Polyoxoniobatcluster $[\text{Nb}_{24}\text{O}_{72}\text{H}_9]^{15-}$,^[30] der auf zwei grundsätzlichen Strukturmotiven beruht, die als Baueinheiten für größere Cluster und ausgedehnte Strukturen dienen können: kondensierte $\{\text{Nb}_6\}$ -Oktaeder und ein offener $\{\text{Nb}_6\}$ -Ring.^[31] Kürzlich haben wir die Polyoxoniobate $[\text{HNb}_{27}\text{O}_{76}]^{16-}$ und

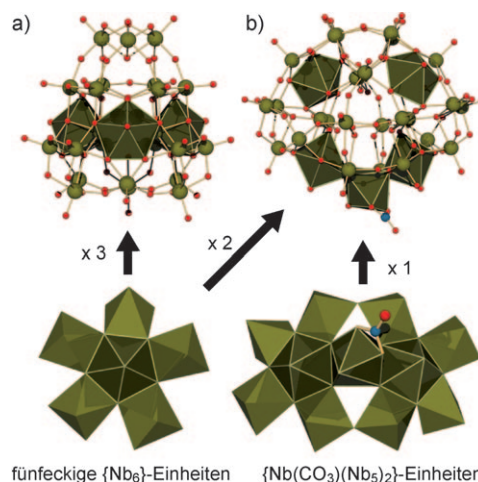


Abbildung 9. Struktur von a) $[\text{HNb}_{27}\text{O}_{76}]^{16-}$ und b) $[\text{H}_{10}\text{Nb}_{31}\text{O}_{93}(\text{CO}_3)]^{23-}$ (Nb olivgrün, O rot, C blau).

$[\text{H}_{10}\text{Nb}_{31}\text{O}_{93}(\text{CO}_3)]^{23-}$ entdeckt, die auch fünfeckige Baueinheiten enthalten. Die Cluster wurden in Gegenwart eines Dibenzyldithiocarbamats aufgebaut, wenn auch die Ursache ihrer Entstehung noch unklar ist (Abbildung 9).^[32]

Casey et al. beschrieben die Synthese und Charakterisierung eines neuen POM-Strukturtyps, $[\text{Ti}_{12}\text{Nb}_6\text{O}_{44}]^{10-}$.^[33] Dieser „Über-Lindqvist“-Cluster enthält 6 Nb-Zentren an den Spitzen eines Oktaeders und 12 Ti-Atome an den Kantenmitten. Der Hohlraum in diesem Cluster wäre groß genug, um ein weiteres Nb-Atom aufzunehmen, im beobachteten Fall ist er aber leer. Es könnte auch möglich sein, solche Cluster in Titanoxid oder anderen Oxiden einzubetten, um neue Niob-haltige Materialien herzustellen. Die neuen Strukturen und Syntheseansätze auf diesem Gebiet könnten den üblicherweise inerten Nb-Zentren neue physikalische Eigenschaften verleihen, insbesondere in den von uns entdeckten Strukturen mit fünfeckigen Einheiten.^[32]

Während die Klassifizierung von POM-Clustern sehr nützlich sein kann (Abbildung 2), werden die Richtlinien ständig durch neue Synthesen und Strukturen infrage gestellt. So sind die Peroxo-Uran-Verbindungen zwar nicht-klassische POM-Cluster, sie zeigen aber einige wichtige Analogien, insbesondere mit größeren Strukturen.^[28] Kürzlich entdeckten Kortz et al.^[34] den ersten molekularen Palladiumoxidcluster, $[\text{Pd}_{13}\text{As}^{\text{V}}\text{O}_{34}(\text{OH})_6]^{8-}$, einen verzerrten Würfel mit einer Seitenlänge von etwa 1 nm. Dieser Cluster enthält dreizehn quadratisch-planar koordinierte Palladium(II)-Ionen und unterscheidet sich somit von allen anderen diskreten Polyoxometallaten, in denen oktaedrisch umgebene Metallzentren vorliegen. Die Pd-O-Abstände betragen 1.95–2.09 Å und entsprechen denen für koordinative Pd-O-Einfachbindungen, sodass der Cluster auch als Pd^{II} -Komplex von AsO_4^{3-} angesehen werden kann. Obwohl die Pd^{II} -Zentren in diesem Fall keine Pd=O-Einheiten tragen, scheint der Cluster mit POM-Strukturen vergleichbar zu sein. Weitere Entwicklungen auf diesem Gebiet, beispielsweise durch Ersetzen der AsO_4^{3-} -Gruppen oder sogar des Pd, etwa durch Au, könnten zu einer großen Vielfalt neuer Strukturen führen (Abbildung 10). Diese Struktur hat große Beachtung gefunden, es

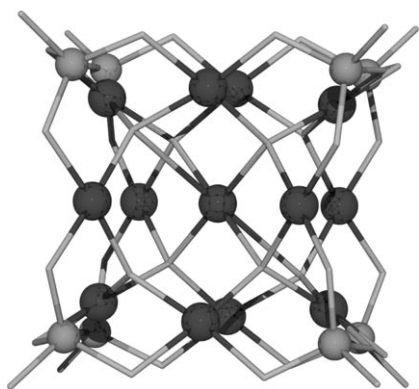


Abbildung 10. Struktur des $[\text{Pd}^{\text{II}}_{13}\text{As}^{\text{V}}_8\text{O}_{34}(\text{OH})_6]$ -Anions (Pd: schwarze Kugeln, As: graue Kugeln, O: graue Stäbe).

sollte aber auch darauf hingewiesen werden, dass Wickleder et al. schon 2004 $[\text{Pt}_{12}\text{O}_8(\text{SO}_4)_{12}]^{4-}$ -Ionen beschrieben haben.^[35]

Nach Beobachtungen von Hill et al. wurde vorgeschlagen, dass POM-Cluster als starke π -Akzeptor-Liganden wirken können, mit denen über die Stabilisierung der Oxogruppen später Übergangsmetalle erstmals Oxokomplexe der Edelmetalle Pt, Pd und Au isoliert werden konnten. Der Pt^{IV} -Komplex $[\text{O}=\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{L}_2]^{16-}$ ($\text{L} = [\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$) hat besondere Aufmerksamkeit erregt – nicht nur weil die Verbindung einen Durchbruch in der Chemie der späten Übergangsmetalle darstellt, sondern auch weil Oxoplatin-Intermediate vermutlich an vielen Oxidationsprozessen auf Platinoberflächen entscheidend beteiligt sind.^[36] Die Verbindung stellt auch das Konzept einer „Oxo-Wand“^[37] infrage und wirft Fragen zu den Eigenschaften der Bindung des endständigen Oxo-Liganden an $\text{Pt}^{[36]}$ und in den verwandten Verbindungen mit $\text{Pd}^{[38]}$ und $\text{Au}^{[39]}$ auf. Das Gebiet ist insgesamt sehr interessant, und die Stabilität dieser Verbindungen, insbesondere von $\text{Pt}=\text{O}$, wurde ausführlich hinterfragt.^[40] Milstein et al.^[41] beschrieben kürzlich einen Pt-Komplex mit einem endständigen Oxoliganden, der jenem von Hill ähnlich,^[36] aber recht reaktiv ist.

Neben den Oxosystemen wurden auch neuartige POM-Systeme mit Peroxoliganden hergestellt. So beschrieben Neumann et al. die Isolierung und Charakterisierung einer ungewöhnlichen $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O}_2\}$ -POM-Verbindung mit „end-on“-gebundenem Peroxid in Wasser.^[42] Die durch Wasserstoffbrücken stabilisierte Verbindung wird durch die Umsetzung eines POM, das mehrere Eisen(II)-Zentren enthält, mit H_2O_2 erhalten. Die Struktur enthält eine koordinierte Peroxo-Einheit mit beinahe linearer Fe-O-O-Gruppe und wurde durch Röntgenbeugung und Elektronenenergieverlust-Spektroskopie charakterisiert (Abbildung 11).^[42] Gewöhnlich bindet ein Peroxoligand in seitlich verbrückender Koordination, wie etwa in der $\{(\text{UO}_2)_{60}\}$ -Struktur und in der 6-Peroxo-6-zirconium-„Krone“ $[\text{M}_6(\text{O}_2)_6(\text{OH})_6(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_3]_{18}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$).^[28,43] Bei diesen Systemen werden hoch geladene „POM-Liganden“ verwendet, um reaktive Oxo-, Peroxo- oder Superoxid-Gruppen zu stabilisieren, wovon auch die Entwicklung neuer Katalysatoren und Strukturmuster sowie mechanistische Untersuchungen profitieren können.^[44]

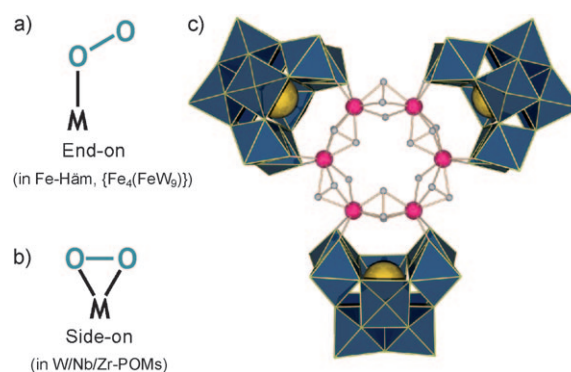


Abbildung 11. „End-on“- (a) und „Side-on“-Koordination (b) von Peroxoliganden. c) Struktur von 6-Peroxo-6-zirconium-Krone $[\text{Zr}_6(\text{O}_2)_6(\text{OH})_6(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_3]^{18-}$ (W blaue Polyeder, Si gelb, O grau).

2.3. Polyoxometallate und Chiralität^[45]

Das breite Anwendungsspektrum der Polyoxometallate, welches Katalyse, Biologie, Medizin, Magnetismus, Materialwissenschaften und Photochemie beinhaltet, führt zu einem großen Interesse an der Entwicklung chiraler Metalloxydstrukturen. Erste chirale POM-Cluster entstanden als Folge von Defekten und geometrischen Verzerrungen. Solche Enantiomere racemisieren aber sehr schnell und sind daher nur schwer zu trennen und zu isolieren. Eine mögliche Strategie, diese Schwierigkeiten zu überwinden, wäre das Anbringen chiraler organischer Liganden direkt am POM-Gerüst.^[46] Chirale POM-Fragmente können auch mit Heterometallionen als Verbindungsgliedern verknüpft werden. Aus achiralen Einheiten lassen sich chirale Gerüste aufbauen, beispielsweise durch Einführung einer Verdrillung zwischen verknüpften POM-Anionen oder durch Einfügen eines verzerrt quadratisch-antiprismatisch koordinierten Metallkations zwischen zwei Anionen.^[47] Sandwich-Strukturen, die durch Verknüpfen von chiralen POM-Baueinheiten erhalten werden, können homochiral oder heterochiral (*meso*) sein, sodass Heterometall-Kationen zwischen den POM-Anionen und organischen Molekülen vermitteln können. So wurden chirales Tartrat und eine achirale Wells-Dawson-POM-Defektstruktur, $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$, über Zr^{IV} -Zentren miteinander verknüpft (Abbildung 12).^[6] Kürzlich wurden ohne

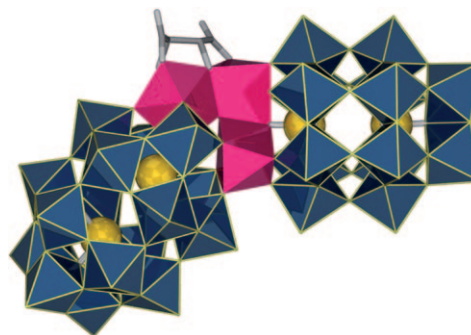


Abbildung 12. Struktur von $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{55}(\text{H}_2\text{O})]\text{Zr}_3(\mu_3\text{-O})(\text{H}_2\text{O})(\text{L-tartH})[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{16}\text{O}_{59}]^{15-}$. Blaue und violette Polyeder zeigen die W- bzw. Zr-Zentren, die organischen Liganden sind als graue Stäbe dargestellt.

chirale Hilfsstoffe aus geeigneten achiralen organischen Molekülen, Metallkationen und POM-Baueinheiten hochdimensionale chirale Gerüste erhalten. Außerdem können im Prinzip einige Mo- oder W-Atome gegen Komplexe wie $[\text{Co}(\text{en})_2]^{3+}$ ausgetauscht werden, um Cluster mit chiralen Mustern zu bilden; dabei wird einer der zweizähligen Chelatliganden durch das POM-Fragment ersetzt. Ihre Ladung könnte ferner genutzt werden, um aus POMs durch Kombination mit chiralen Kationen funktionelle Hybride herzustellen.^[47]

Die Erforschung chiraler Polyoxometallate wird durch die leichte Umwandlung und die schwierige Trennung der Enantiomere beschränkt. Gängige Ansätze bei solchen Problemen sind die Enantiomerentrennung mithilfe chiraler Kationen oder das Induzieren eines Cotton-Effekts. Statistisch gesehen, können zwischen 5 und 10 % aller racemisierten Konglomeratkristalle durch Kristallisation getrennt werden, und tatsächlich sind auch manche chirale Polyoxometallate durch spontane Racematspaltung erhältlich.^[48–50] Dieses Gebiet wird sich mit dem Ziel der Herstellung definierter und stabiler chiraler POM-Heterometallgerüste weiterentwickeln, die beispielsweise für die asymmetrische Katalyse, Sensoren oder elektronische Systeme genutzt werden können. Bei einem anderen neuen Ansatz könnten den Clustern Merkmale „aufgeprägt“ werden, indem sie unter Verwendung strukturlenkender chiraler Kationen aufgebaut werden.^[47] Dieser Ansatz erweitert das von uns vorgestellte Modell des „Einschweißens“ und ermöglicht die Organisation von POM-Clustern mit komplexeren Strukturen.^[10]

2.4. Beobachtung der Selbstorganisation und Entdeckung neuer POM-Cluster mithilfe von Massenspektrometrie

Die Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) wird weithin zur Untersuchung von Polyoxometallaten verwendet, einschließlich Vanadate, Niobate, Tantalate, Chromate, Molybdate, Wolframate und Rhenate (siehe Lit. [51]). Durch die Einführung hochauflösender Detektorsysteme hat sich das Gebiet in letzter Zeit rasch entwickelt. Die Isotopenmuster für die Polyoxometallate sind wegen der großen Zahl stabiler Wolfram- und Molybdänisotope (4 bzw. 7) kompliziert, und die Cluster sind inhärent geladen. Daher können die Formeln der Cluster bis zum letzten Proton vollständig bestimmt werden, indem die Isotopenmuster für die berechnete Zusammensetzung mit den experimentellen Ergebnissen abgeglichen werden. Die massenspektrometrische Untersuchung unbekannter Polyoxometallate verfügt daher über enorme Möglichkeiten für die Aufklärung der Zusammensetzungen und Synthesemechanismen von Polyoxometallaten.

Ein Problem bei der Bestimmung des Protonierungszustands der Cluster liegt darin, dass herkömmliche kristallographische Röntgenbeugungsverfahren in der Regel hierzu keine direkten Informationen bereitstellen. Die Massenspektrometrie von Polyoxometallaten liefert komplementäre Informationen über die Clusterzusammensetzung in Lösung, die aus kristallographischen Daten nicht abgeleitet werden können, und könnte daher zu einem Standard-Analysever-

fahren für komplexe Clustersysteme werden.^[52] Außerdem kann die Massenspektrometrie zur Untersuchung von Mischmetallclustern verwendet werden. So haben wir durch Anwendung der Massenspektrometrie die Zusammensetzung von $\{\text{Mo}_{17}\text{V}_3\}^-$,^[53] $\{\text{W}_{19}\}^-$,^[24] $\{\text{W}_{18}\text{I}\}^-$ ^[23] und weiteren Clustern bestätigt, die Protonierung und den Einschluss von Heteroatomen gegeneinander abgewogen,^[52] neue Isopolyoxowolframate und funktionalisierte POMs in Lösung identifiziert,^[54] die Entstehung von Nanostrukturen auf POM-Basis studiert^[55] und Einblicke in die Mechanismen der Selbstorganisation von Polyoxometallaten^[56] erhalten. MS kann auch bei der Synthese komplexer Hybridarchitekturen hilfreich sein, etwa bei dem Mn-Anderson-POM-Cluster $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_3^- [\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3\text{NO}_2)(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3\text{NH}_2)]$, der von den symmetrischen $(\text{NO}_2)_2$ - oder $(\text{NH}_2)_2$ -Derivaten, insbesondere bei Fehlordnung der beiden Gruppen im festen Zustand, schwer zu unterscheiden ist. In diesem Fall kann die Massenspektrometrie bei Trennprotokollen von Syntheseintermediaten verwendet werden, sowie für Fragmentierungsstudien zur Bestimmung der Clusterstabilität.^[57] Erst kürzlich untersuchten Ma et al. die Fragmentierung einer Reihe von POM-Clustern in der Gasphase. Dabei wurden die Fragmentierungsprodukte $[\text{W}_x\text{O}_{3x+1}]^{2-}$ und $[\text{PW}_{12-x}\text{O}_{39-3x}]^-$ ($x = 6–9$) zusammen mit durch Protonierung, Anlagerung von Alkalimetallionen und Wasserverlust erhaltenen Spezies beobachtet. Die Ergebnisse zeigen, dass ESI-MS für die Charakterisierung komplexer POM-Anionen verwendet werden kann.^[58] Auch der Mechanismus der Reaktion von Polyoxoniobaten mit Wasserstoffperoxid wurde mit ESI-MS untersucht.^[44]

Bei einer aktuellen Arbeit unserer Forschungsgruppe wurde die Kryospray-Massenspektrometrie (CSI-MS) zur Untersuchung von instabilen POM-Komplexen^[56] und Reaktionsmechanismen eingesetzt. Bei diesem massenspektrometrischen Verfahren kann die Temperatur der eingeführten Lösung und des erhaltenen Elektrosprays eingestellt werden. Dies ist von Vorteil, weil labile, schwache oder nichtkovalente Wechselwirkungen wegen der Dissoziation der Spezies nicht mit anderen Ionisationsverfahren wie „Fast Atom Bombardment“ (FAB), „Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization“ (MALDI) und Elektrosprayionisierung (ESI) untersucht werden können. Das Verfahren ist besonders interessant für labile POM-Systeme, für die früher nur ESI-MS mit niedrigauflösenden Detektoren bei hohen Temperaturen zur Verfügung stand (Abbildung 13).

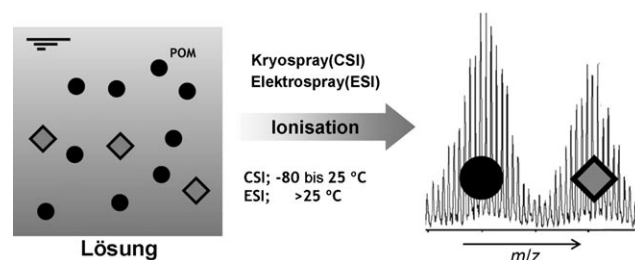


Abbildung 13. Untersuchung von Systemen mit komplizierter Isotopenzusammensetzung (z. B. POM-Moleküle) unter Verwendung von ESI- und CSI-Massenspektrometrie.

Kürzlich haben wir Cluster mit CSI-MS analysiert, um zu sehen, ob Tellurat-Ionen in einen Dawson-Cluster eingeschlossen werden können, und um die Reduktion von Te^{VI} zu Te^{IV} in situ zu verfolgen.^[25] Bei diesem neuen Ansatz zur Suche nach Clustern mit eingeschlossenen Templaten wird die Reaktionslösung direkt mit Kryospray-Massenspektrometrie untersucht, was den Analysevorgang deutlich beschleunigt (Abbildung 14).



Abbildung 14. Vergleich der herkömmlichen dreistufigen Charakterisierung von Clustern mit dem einstufigen Ansatz durch Kryospray-Massenspektrometrie.

3. POM-Nanostrukturen und -Nanokomposite

Wegen ihrer hohen Ladung, ihres Aufbaus aus vorgegebenen Baueinheiten und ihrer Fähigkeit zur Selbstorganisation können Polyoxometallate definierte Strukturen bilden, deren Abmessungen mehrere Größenordnungen umfassen. So kann der radförmige $\{\text{Mo}_{154}\}$ -Cluster, der bei niedrigen pH-Werten unter reduzierenden Bedingungen aus Na_2MoO_4 entsteht, durch einen weiteren Selbstorganisationsschritt in Lösung Vesikelstrukturen aus etwa 1200 $\{\text{Mo}_{154}\}$ -Einheiten bilden.^[60] Ähnlich organisiert sich der kugelförmige Cluster $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ zu sphärischen Heteropolyoxometallat-Makroionen, die einlagige Vesikel mit 50–60 nm Durchmesser bilden.^[61] Neben elektrostatisch organisierten Strukturen können mithilfe von Übergangsmetall-Verbindungsmitgliedern aus Defektclustern auch viele Nanometer große Strukturen aufgebaut werden. Außerdem lassen sich unter Verwendung von POMs Nanoteilchen erzeugen. In diesem Abschnitt besprechen wir einige Beispiele aus der enormen Vielfalt von Strukturen, Abmessungen und Steuerungsvorgängen, die mit POM-Baueinheiten möglich sind (Abbildung 15).

3.1. Organisch-anorganische Polyoxometallat-Hybridstrukturen

Wegen der außergewöhnlichen physikalischen und strukturellen Eigenschaften von POM-Überstrukturen ist die gezielte kovalente Modifizierung des Metalloxidkäfigs ein vielversprechender Weg zur Entwicklung von molekularen Materialien, die die Lücke zwischen molekularen organischen Halbleitern und oxidischen Halbleitern schließen. Kürzlich haben Proust et al. derartige POM-organische Hybridmaterialien in einer umfassenden Übersicht beschrieben.^[62] Wir werden hier nur einige typische Beispiele mit Lindqvist- bis hin zu Dawson-Strukturen besprechen.

Die Funktionalisierung des Lindqvist-Anions ist gut dokumentiert. So kann der $\{\text{Mo}_6\}$ -Cluster durch Austausch von $\text{Mo}=\text{O}$ -Gruppen gegen $\text{Mo}=\text{N}-\text{R}$ -Einheiten funktionalisiert werden.^[63] Es ist aber nicht nur die endständige Oxogruppe substituierbar, sondern Wei et al. haben kürzlich gefunden,

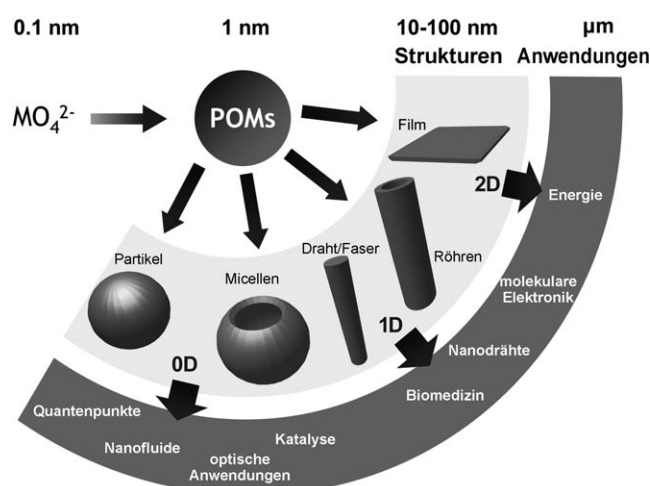


Abbildung 15. POM-Cluster (ca. 1–5 nm groß) sind aus einkernigen Metallationen zusammengesetzt (ca. 0.1 nm groß) und können durch templatvermittelte und elektrostatische Selbstorganisation als Baueinheiten für 10 bis 100 nm große Strukturen dienen. Die Dimensionalität dieser Materialien reicht von Teilchen und Micellen (0D) über Röhren- und Fadenstrukturen (1D) bis hin zu dünnen Filmen (2D). Der Bereich an möglichen Strukturen führt in Kombination mit den physikalischen Eigenschaften der POMs zu vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten.

dass auch verbrückende Oxogruppen durch Amine ersetzt werden können.^[64] So wurden bei $[\text{Mo}_6\text{O}_{14}(\text{NAR}')_3]^{2-}$ vier endständige und ein verbrückender Oxoligand durch Imin-einheiten ersetzt, und eine „ligandenfreie“ Pd-katalysierte Heck-Reaktion an Aryliodiden und -bromiden kann verwendet werden, um Alkene an Hexamolybdat zu knüpfen. Durch „Verdünnen“ der Olefineinheiten, die ansonsten leicht zugänglich sind und zu Polymerisation neigen, gelingt die Heck-Reaktion bei diesem Ansatz in kontrollierter Weise.^[65] Über dreizählige Liganden können große organische Reste, beispielsweise Pyren, symmetrisch oder unsymmetrisch an beide Seiten des Mn-Anderson-Clusters angeknüpft werden.^[57,66] An Mn-Anderson-Cluster können C_6 -, C_{16} - und C_{18} -Alkylketten gebunden werden, und nach Austausch der Kationen gegen Dimethyldioctadecylammonium (DMDOA) werden neue Aggregate erhalten, in denen die hydrophilen POM-Kerne von DMDOA-Tensiden umhüllt sind.^[67]

Auf die $\{\text{V}_3\}$ -Einheit des Dawson-Clusters $\{\text{P}_2\text{V}_3\text{W}_{15}\}$ können über einen dreizähligen Chelatliganden organische Gruppen gebunden werden.^[55] Hasenknopf et al. beschrieben eine Reihe von POM-Hybriden des Typs $[\text{P}_2\text{V}_3\text{W}_{15}\text{O}_{59}\{(\text{OCH}_2)_2\text{C}(\text{Et})\text{NHCOR}\}]^{5-}$, in denen zum ersten Mal Amidgruppen in einen POM-Käfig implementiert waren. Bei diesen Hybriden ist ein verbrückender Oxoligand des POM durch das Carbonyl-Sauerstoffatom des Amids ersetzt (Abbildung 16). Durch Variation des Amidrests konnte eine wirkungsvolle elektronische Kommunikation zwischen dem organischen Liganden und dem anorganischen Cluster erhalten werden, die sich in geänderten Redoxseigenschaften des Hybrid-POM zeigte. Umgekehrt werden die Elektronenakzeptor-Eigenschaften des POM auf den Liganden übertragen, was für die Manipulation des organischen Teils und für die Konstruktion von Redoxsensoren auf POM-Basis nützlich sein könnte.^[68] Aren-POM-Hybride wurden außer-

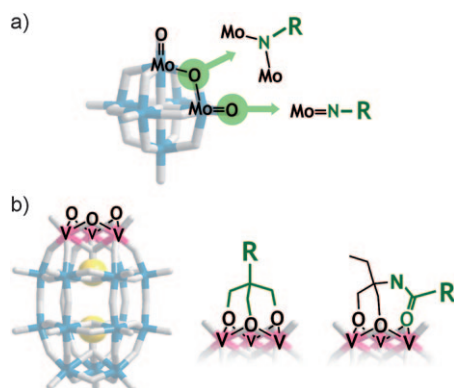


Abbildung 16. Erweiterung von Lindqvist- (a) und Dawson-Polyoxometallaten (b) durch kovalentes Anknüpfen organischer Gruppen. Funktionalisierte organische Einheiten sind als „R“ dargestellt (siehe auch Tabelle 1).

dem hinsichtlich einer wirksamen Ladungstrennung bei Lichtsammelungen untersucht. So knüpften Odobel et al. eine Perylenmonoimideinheit kovalent an einen $\{P_2W_{17}\}$ -Cluster. Unter Bestrahlung kommt es zum Elektronentransfer zwischen dem organischen Chromophor und dem POM-Cluster, wobei sich ein vergleichsweise langlebiges Radikalanion bildet.^[69] Schließlich ist zu erwähnen, dass POM-Gerüste auch durch Organoantimoneneinheiten verbrückt werden können, wie es für zwei $\{W_9\}$ -Cluster in dem sandwichartigen Hybrid $[(PhSbOH)_3\{A-\alpha-(PW_9O_{34})_2\}]^{9-}$ gezeigt wurde.^[70]

3.2. Hochkondensierte Überstrukturen

3.2.1. Isopolyoxowolframatcluster als Baueinheiten

Nanometergroße POM-Strukturen können aus Hetero-POM-Untereinheiten zusammengesetzt werden, während die instabileren Iso-POM-Baueinheiten nur selten für diesen Zweck verwendet werden. Dennoch konnten wir kürzlich

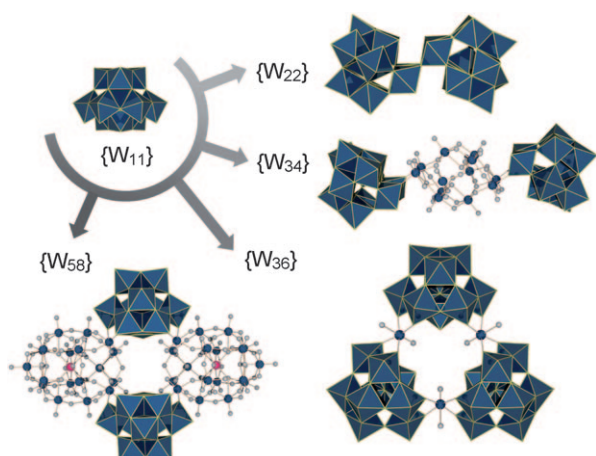


Abbildung 17. Organisation von $\{W_{22}\}$ -, $\{W_{34}\}$ -, $\{W_{36}\}$ - und $\{W_{58}\}$ -Clustern. Die $\{W_{11}\}$ -Einheiten sind in Polyederdarstellung dargestellt, andere Verbindungsglieder als Kugel-Stab-Modelle (W blau, O grau, Te rosa).

eine Reihe von verwandten Isopolyoxowolframatclustern,^[3,54,71,72] $[H_4W_{22}O_{74}]^{12-}$, $[H_{10}W_{34}O_{116}]^{18-}$ und $[H_{12}W_{36}O_{120}]^{12-}$ isolieren und charakterisieren, die sich aus neuartigen $\{W_{11}\}$ -Isopolyoxowolframat-Baueinheiten zusammensetzen (Abbildung 17). Der $[H_4W_{22}O_{74}]^{12-}$ -Cluster besteht aus zwei $\{W_{11}\}$ -Einheiten, während $[H_{10}W_{34}O_{116}]^{18-}$ aus einer $\{W_{12}\}$ - und zwei $\{W_{11}\}$ -Einheiten gebildet wird. Die vergleichsweise hohe Stabilität dieser Cluster wird durch das Auftreten der Molekülonen in den entsprechenden Massenspektren unterstrichen. $[H_{12}W_{36}O_{120}]^{12-}$ kann als Aggregat aus drei $\{W_{11}\}$ -Einheiten und einer $\{W_1\}$ -Einheit angesehen werden. Kürzlich erhielten wir eine W-Te-Überstruktur, in der ein $\{W_{58}\}$ -Cluster als Kondensationsprodukt aus zwei Dawson-Clustern mit Te-Zentren und zwei $\{W_{11}\}$ -Clustern betrachtet werden kann.^[25] Kortz et al. konnten Metallkomplexe vollständig charakterisieren, in denen $\{W_{22}\}$ -Cluster als dreizählige Liganden an zweierlei Ln^{3+} -Ionen binden.^[73]

3.2.2. Hetero-POM-Cluster mit Defekten als Baueinheiten

Der einfachste Weg, molekulare POM-Strukturen im Nanometermaßstab zusammenzusetzen, ist das Verbinden von Hetero-POM-Clustern mit Defekten über Komplexbildung mit Elektrophilen oder zusätzlichen Heteroatomen. So entsteht in Lösung der Übertetraeder-Cluster $[KFe_{12}(OH)_{18}](\alpha-P_2W_{15}O_{56})_4^{29-}$, indem vier Dawson-Cluster $\{P_2W_{15}\}$ mit je drei Defekten über einen $\{Fe_{12}\}$ -Kern miteinander verbunden werden. Bei massenspektrometrischen Untersuchungen der Reaktionslösung wurde dieser Cluster mit 16 kDa nachgewiesen, und mit kristallographischen Methoden wurde gezeigt, dass es sich um einen 2.6 nm großen tetraedrischen Komplex handelt (Abbildung 18).^[74] Kögerler

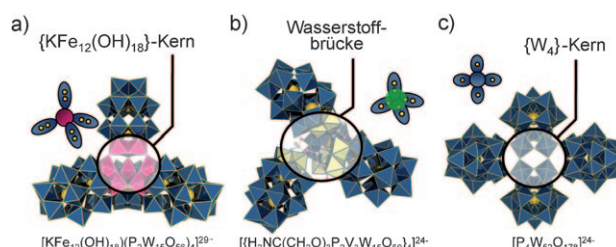


Abbildung 18. Nanometergroße POM-Strukturen, die aus Defekt-Heteropolyoxometallaten gebildet werden. Blaue, violette und hellgelbe Polyedereinheiten zeigen Defekt-Heteropolyoxowolframat, Fe- bzw. V-Zentren. Die Einschübe zeigen schematische Darstellungen der Strukturen.

und Mitarbeiter beschrieben die große heterochirale POM-Struktur $[(\alpha-P_2W_{15}O_{56})_6\{Ce_3Mn_2(\mu_3-O)_4(\mu_2-OH)_2\}_3(\mu_2-OH)_2(H_2O)_2(PO_4)]^{47-}$. Dieser „Cluster aus Clustern“ auf der Basis des Defekt-Dawson-Polyoxowolframats $\alpha-[P_2W_{15}O_{56}]^{12-}$ entsteht aus vielen molekularen Komponenten.^[75] Es ist bemerkenswert, dass der Aufbau eines derart großen und stark negativ geladenen POM von dem kleinen Phosphation gelenkt wird. Unter Verwendung derselben Vorstufe, $\alpha-[P_2W_{15}O_{56}]^{12-}$, wurde der Cluster $[\alpha-P_2W_{16}O_{57}(OH)_2]\{Ce^{IV}Mn^{IV}_6O_9(O_2CCH_3)_8\}$ mit Metallzentren in hohen Oxidationsstufen erhalten. Dabei wurden redoxaktive POM-

Baueinheiten an bestehende Mangancarboxylatcluster koordiniert, deren Ablagerung auf Metalloxid-Oberflächen dadurch modelliert wurde. Boskovic et al. beschrieben eine Strategie zur Synthese von mehrkernigen Lanthanoidkomplexen (Gd und Yb), die von POM-Clustern aus $\{\text{AsW}_9\}$ -Untereinheiten eingeschlossen sind.^[76] Das hantelförmige POM $[\text{Re}_2(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{8-}$ kann aus zwei $\{\text{PW}_{11}\}$ -Untereinheiten hergestellt werden. Dieser Komplex enthält einen $\{\text{Re}_2\}$ -Kern mit Vierfachbindung (Re-Re-Abstand 2.25 Å), an den zwei $\{\text{PW}_{11}\}$ -Einheiten gebunden sind.^[77] Als Beispiel eines Actinoid-POM-Hybrids wurde ein U-förmiger $\{\text{P}_8\text{W}_{36}\}$ -Cluster mit Uranylperoxoeinheiten beschrieben.^[78] In diesen Fällen dienen Polyoxometallate mit Defekten als Baueinheiten, die verbunden werden können. Dieser Vorgang könnte die Entwicklung gezielter Ansätze ermöglichen, vorausgesetzt er ist zuverlässig und vorhersagbar genug. Dabei könnte das „Periodensystem der Polyoxometallate“ (Abbildung 2) zu einem nützlichen Ausgangspunkt für den systematischen Entwurf neuer POM-Strukturen werden.

Neue Cluster lassen sich auch über Desaggregation/Reaggregation aufbauen. So beschrieben wir kürzlich die pH-gesteuerte Organisation eines nanometergroßen $[\text{P}_4\text{W}_{52}\text{O}_{178}]^{24-}$ -Clusters bei pH 2 und seine Desaggregation zu $[\text{P}_3\text{W}_{39}\text{O}_{134}]^{19-}$ bei pH 2–3, zu $[\text{P}_4\text{W}_{44}\text{O}_{152}]^{20-}$ bei pH 3–5 und schließlich zu $[\text{P}_2\text{W}_{19}\text{O}_{69}(\text{OH}_2)]^{14-}$ bei pH 6. Dieser Vorgang kann im Festkörper und mithilfe von dynamischer Lichtstreuung in Lösung verfolgt werden.^[79] Die Organisation schwach assoziierter Cluster über Wasserstoffbrücken wurde bei dem Tetramer $[(\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}_2\text{V}_3\text{W}_{15}\text{O}_{59})_4]^{24-}$ mit Proteingröße erzielt: Die Spezies entsteht in Lösung aus vier $[\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}_2\text{V}_3\text{W}_{15}\text{O}_{59}]$ -Clustern durch Wasserstoffbrücken zwischen Amino- und Methylenprotonen und den Oxoliganden der Cluster (Abbildung 18). Diese schwach gebundenen Überstrukturen können mit CSI-Massenspektrometrie charakterisiert werden.^[56] Dass dieses große, durch Wasserstoffbrücken zusammengehaltene Tetraeder sowohl in Lösung beobachtet als auch kristallisiert werden kann, deutet auch an, dass sich massenspektrometrische Methoden für die Untersuchung der Selbstorganisation von Überstrukturen in Lösung eignen könnten.

3.2.3. Komposite aus großen Kationen und Anionen

Nanostrukturen können auch unter Verwendung von POMs und großen Metallkomplex-Kationen als Gegenionen aufgebaut werden. Ein Beispiel dafür ist die Kombination des dreikernigen Ru^{III} -Kations $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]^+$ mit Keggin- ($\{\text{GeW}_{12}\}$ und $\{\text{SiMo}_{12}\}$) sowie Wells-Dawson-Anionen ($\{\text{P}_2\text{W}_{18}\}$) unter Bildung von Kompositmaterialien mit zugänglichen Hohlräumen. In diesen Strukturen können beide Komponenten variiert werden, um bestimmte Funktionen abzustimmen.^[80] Die Keggin-POMs $\alpha\text{-}[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{Si}, \text{B}, \text{Co}$) und das dreikernige Kation $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ können Ionenkristalle bilden, in denen verschiedene Alkalimetallionen eingeschlossen sind. Das Volumen der Hohlräume, die nach der Desorption des Kristallwassers in den Ionenkristallen verbleiben, variiert mit dem eingeschlossenen Alkalimetallion. Derartige poröse Materialien können für die selektive Sorption und die Trennung von

Gemischen von Alkoholen, Nitrilen, Estern und Wasser verwendet werden.^[81] Ein nächster Schritt wäre die Organisation katalytisch aktiver Kationen und Anionen für die selektive Sorption und chemische Umwandlung des Adsorbats. In ähnlichen Ansätzen wurden Caesium-Kronenether-Komplexkationen zur Herstellung von Kompositen mit großen Anionen verwendet. Dabei wurde ein hochgradig gerichtetes System charakterisiert, bei dem die $\text{Mo}=\text{O}$ -Einheit eines Keggin-Ions an das komplexierte Cs^+ -Ion koordiniert, um den kristallinen Komplex $[\text{Cs}(\text{[18]Krone-6})]3\text{H}_2[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ zu ergeben. Darin ist der Keggin-Cluster um zwei Elektronen reduziert, und die Cs^+ -Ionen im Zentrum von $[\text{18}]\text{Krone-6}$ sind über $\text{Mo}=\text{O}$ -Einheiten an ein zentrales $\alpha\text{-}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ -Ion gebunden. Für die $[\text{18}]\text{Krone-6}$ -Liganden wurden in temperaturabhängigen ^1H -NMR-Studien zwei Rotationsfrequenzen beobachtet, die von intermolekularen Wechselwirkungen im Festkörper bestimmt werden.^[82]

Dieser Ansatz wurde auf kationische Farbstoffe ausgedehnt, um photoaktive POM-Materialien zu erzeugen. Dabei zeigen Salze aus dem Kation von Pararosanilin und dem POM-Clusteranion $[\text{S}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$, einem Sulfat-Dawson- sowie dem Keggin-Cluster $\{\text{MW}_{12}\text{O}_{40}\}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}$) wesentliche Störungen der elektronischen Zustände des Farbstoffions, die von ladungsverstärkten $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücken zum POM-Cluster induziert werden.^[83] Aus POM-Baueinheiten und getrennten Stapeln von Tetrathiafulvalen-(TTF)-Derivaten, die als π -Elektronendonoren wirken, als Gegenionen kann eine wichtige Klasse von molekularen Leitern erzeugt werden. Kürzlich beschrieben Coronado et al. das Kristall-Engineering derartiger Hybridmaterialien mit Schwerpunkt auf ihren magnetischen und elektronischen Eigenschaften.^[84] Mit großen Kationen, deren Abmessungen denen der POM-Anionen entsprechen, können also neue Materialien erzeugt werden, zu deren Funktionen sowohl die kationischen als auch die anionischen Baueinheiten beitragen.

3.3. Mehrdimensionale Koordinationspolymere

Ihre Ladung und die Vielfalt an Baueinheiten und Symmetrien machen POM-Einheiten zu ausgezeichneten Kandidaten für die Synthese von Koordinationspolymeren. Diese Vielseitigkeit hat dazu geführt, dass mittlerweile hunderte von POM-Koordinationspolymeren bekannt sind, darunter auch MOFs mit organischen Liganden. Die Arbeiten konzentrierten sich aber bisher mehr auf neue Topologien als auf Funktionen.

Bei einem interessanten Ansatz werden POMs zur Organisation anorganischer Gerüste verwendet. Die von uns entdeckte Ag-POM-Familie^[85] beruht auf der Kombination von Silber(I) und Octamolybdat, $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, und bildet ein faszinierendes System von POM-Metallkomplex-Polymeren. Dabei entstehen in Lösung zunächst diskrete $[\text{Ag}(\text{Mo}_8)\text{Ag}]$ -Einheiten, die massenspektrometrisch identifiziert und unter Verwendung verschiedener Kationen akristallisiert werden können.^[56] Die Selbstorganisation dieser Einheiten durch Bildung von $\{\text{Ag}_2\}$ -Verbindungsgliedern führt zu Ketten und Netzwerken, in denen $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ -Cluster durch Silber(I)-

Kationen vernetzt sind. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Gesamttopologie und die Rolle des Gegenions in der erhaltenen Struktur mussten in jedem Einzelfall geklärt werden. Mithilfe unterschiedlicher koordinierender Lösungsmittel, die als Brücken wirken, kann der Metall-Metall-Abstand in den $\{Ag_2\}$ -Verbindungsglieder genau eingestellt werden. In manchen Fällen sind die Ag-Zentren aber so weit voneinander entfernt, dass sie im Kristallgitter nicht miteinander wechselwirken.^[86]

Es gibt aber auch einige Berichte über Koordinationspolymere mit Ag-W-POM-System, einschließlich eines offenen Gerüsts aus Keggin-Clustern, das durch freie Ag...Ag-Wechselwirkungen zusammengehalten wird.^[87] Einer Röntgenstrukturanalyse zufolge sind die beiden Haupteinheiten, protonierte α -Metawolframcluster $[H_3W_{12}O_{40}]^{5-}$ und $\{[Ag(CH_3CN)_2]^{2+}$ -Brücken, so verknüpft, dass zwei Sätze paralleler Kanäle resultieren. In den Kanälen angeordnete, T_d -symmetrische $[Ag(CH_3CN)_4]^+$ -Komplexe dienen anscheinend als Template für die Selbstorganisation des Gerüsts (Abbildung 19).

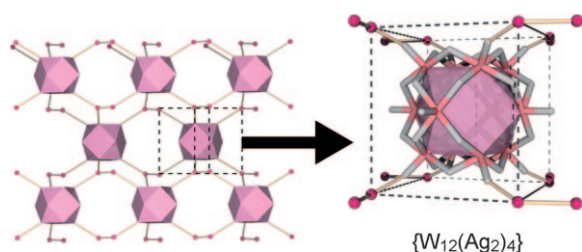


Abbildung 19. Darstellung der kubischen Koordinationsumgebung, in der $\{W_{12}\}$ -Cluster (rosa Polyeder) über acht Ag-Brücken (rote Kugeln) zu einer offenen Gerüststruktur verbunden sind, die von nichtgestützten Ag...Ag-Wechselwirkungen zusammengehalten wird.

Es gibt auch viele andere Arten von Koordinationspolymeren mit Übergangsmetall-Verbindungsgliedern. Ein Beispiel dafür ist $\{[Ln(H_2O)_6]_2As_8V_{14}O_{42}(SO_3)\}$ ($Ln = La^{3+}, Sm^{3+}, Ce^{3+}$) von Das et al., bei dem jeder POM-Cluster mit sechs $[Ln(H_2O)_6]^{3+}$ -Komplexionen verbunden ist. Jedes $[Ln(H_2O)_6]^{3+}$ -Ion ist seinerseits an drei POM-Cluster gebunden, sodass eine Schichtstruktur entsteht. Dieses System ist auch deshalb interessant, weil jeder POM-Cluster ein eingeschlossenes Sulfation enthält.^[88] Die Entwicklung rein anorganischer funktioneller POM-Gerüste mit neuen Eigenschaften ist eine wichtige Aufgabe. Diese Arbeiten führten kürzlich zur Isolierung des ersten „Keggin-Netzes“ $[(C_4H_{10}NO)_{40}(W_{72}M_{12}O_{268}X_7)_n]$ ($M = Mn^{III}$, $X = Si$), dessen dreidimensionales Gerüst ausschließlich aus POM-Baueinheiten besteht, die über koordinative W-O-M-Bindungen verknüpft sind.^[15] In diesem Material werden die Defekte der Keggin-Cluster von Mn^{III} -Zentren besetzt, deren Gegenwart sich stark auf die Redox Eigenschaften auswirkt.

Das dreidimensionale „Keggin-Netz“ $[W_{72}M_{12}O_{268}X_7]^{40-}$ ($M = Mn^{III}$, $X = Si$)^[15] enthält also aktive Zentren, die einen reversiblen Redoxvorgang durchlaufen können. Das Reduktionsmittel ist dabei eingeschlossen, und mit dem Reduktionsprozess geht eine Veränderung des Gerüsts einher. Dies ist das erste kristalline Material, das eine reversible Einkristall-

tall-Einkristall-Redoxumwandlung durchlaufen kann, wobei die (Rück-)Oxidation mit Peroxosäuren erreicht werden kann (Abbildung 20). Die Reaktionskinetik des reversiblen

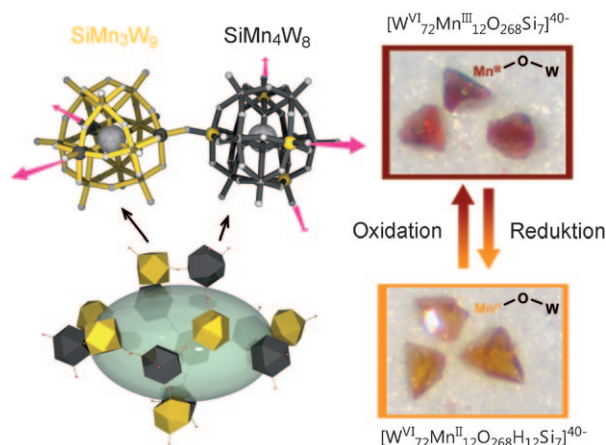


Abbildung 20. Das 3D-Gerüst $[W_{72}M_{12}O_{268}Si_7]^{40-}$. Das Netzwerk besteht aus Keggin-Clustern mit Defekten, die entweder als dreifach verbundene (gelb) oder vierfach verbundene Knoten wirken (schwarz). Die Kugel-Stab-Darstellung der Cluster (oben) zeigt die Verknüpfung der sekundären Baueinheiten (SBUs) zu einem 3D-Gerüst. Das Ellipsoid zeigt die nanometergroße Tasche. Die Fotografien zeigen die Farbänderung bei dem Einkristall-Einkristall-Redoxvorgang.

Redoxvorgangs kann abgestimmt werden, indem das Heteroatom Si durch Ge ersetzt wird.^[89] Diese Eigenschaften definieren eine neue Klasse anorganischer Gerüstmaterialien (inorganic framework materials), die die Lücken zwischen Koordinationsverbindungen, Metall-organischen Gerüsten und oxidischen Festkörpern schließen (Abbildung 20).^[15]

Koordinationspolymere können auch durch die Kombination von Komplexen mit Abstandhalter-Liganden entstehen, wobei POMs die Rolle eines Templats und Gegenions übernehmen, das zum Ladungsausgleich in den Hohlräumen des Polymers eingelagert wird. Auch über derartige Materialien werden immer mehr Arbeiten veröffentlicht. So erhielten Liu et al. in einer Hydrothermalsynthese aus Kupfernitrat, Benzoltricarboxylat (btc) und verschiedenen Keggin-POMs eine Reihe von kristallinen Feststoffen der Formel $[Cu_2(btc)_{4/3}(H_2O)_2]_6[H_nXM_{12}O_{40}](C_4H_{12}N)_2$ ($X = Si, Ge, P, As$; $M = W, Mo$). Bei diesen Verbindungen sind die Keggin-Cluster als nichtkoordinierende Gastspezies in den Hohlräumen eines Metall-organischen Cu-btc-Gerüsts eingelagert (Abbildung 21). Die für eine $\{PW_{12}\}$ -haltige Verbindung typische säurekatalytische Wirkung wurde anhand der Hydrolyse von Estern in Gegenwart eines Wasserüberschusses nachgewiesen, wobei reproduzierbar eine hohe Aktivität und Selektivität für die Substratgröße gefunden wurden. Die gute Dispersion verhindert das Zusammenlagern und die Desaktivierung der POM-Cluster und verbessert damit deren katalytische Eigenschaften.^[18] Schließlich kann durch Variieren der Länge der Abstandhalter die Dimensionalität des POM-Koordinationspolymers abgestimmt werden (Abbildung 21).^[90]

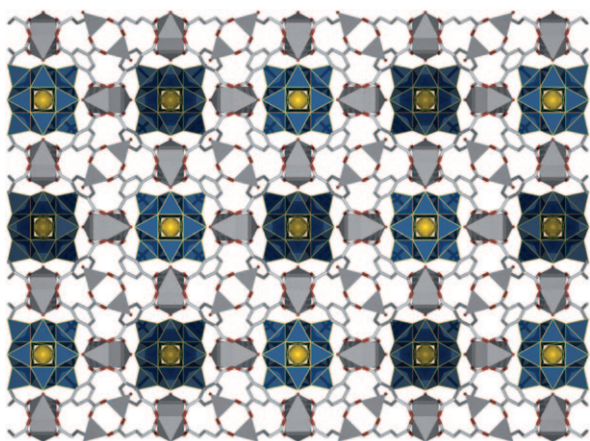


Abbildung 21. Das Gerüst von $[\text{Cu}_2(\text{btc})_{4/3}(\text{H}_2\text{O})_2]_6[\text{H}_n\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]$ enthält die Keggin-Ionen als nichtkoordinierende Gastspezies (W blau, X gelb, O rot, C grau, Cu graue Polyeder).

3.4. Dünne Filme auf Oberflächen

Eine wichtige Eigenschaft der POMs ist ihre Löslichkeit in verschiedenen Medien, die ihnen eine Sonderstellung als lösliche Metalloxide verleiht. Dadurch können die Verbindungen auch stabile und gut geordnete Filme bilden, beispielsweise gegossene Filme, Langmuir-Blodgett(LB)-Filme^[91–94] oder schichtweise abgeschiedene Filme (Abbildung 22).^[22, 95–99] Wegen der Redox Eigenschaften, Farben und

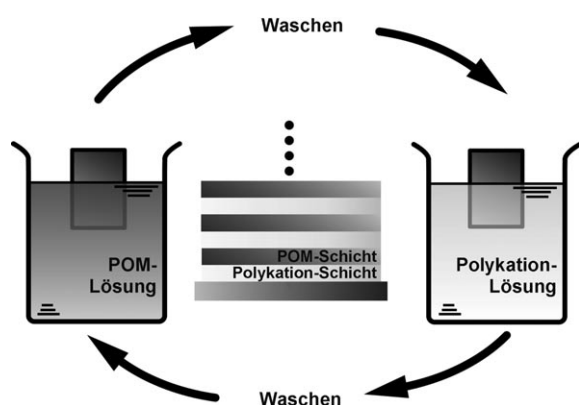


Abbildung 22. Herstellung von Filmen im LbL-Verfahren.

Leitfähigkeiten sowie der magnetischen und katalytischen Eigenschaften der Polyoxometallate sind solche Strukturen vielversprechend für Anwendungen auf verschiedenen Gebieten, von der Katalyse bis hin zu elektronischen Funktionseinheiten.^[96]

Das LB-Verfahren kann zur Herstellung mehrschichtiger Filme in Nassverfahren verwendet werden, beispielsweise für Hybridfilme aus $\{\text{PMo}_{12}\}$ und organischen Kationen, die sich reversibel färben und entfärben.^[91] Gao et al. beschrieben den schichtweisen Aufbau („layer-by-layer“, LbL) von Kompositfilmen aus einem kationischen Farbstoff und einem POM (dem Keggin-Ion $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ oder dem Sandwichkomplex $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$). Die Selbstorganisation zu Filmen

beruht auf Wasserstoffbrücken zwischen der Aminogruppe des Farbstoffkations und den Oxogruppen der POMs sowie auf elektrostatischen Wechselwirkungen und hängt daher von den Substituenten am Farbstoff ab. Die Filme zeigen eine hohe Wärmestabilität und ein Potenzial für die farbstoffsensibilisierte Photokatalyse unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht.^[95] LbL-Filme aus $(\text{NH}_4)_{14}[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]$ und Poly(4-vinylpyridin) (P4VP), in denen P4VP die Immobilisierung des POM bewirkt und die Rolle eines Protonenreservoirs übernimmt, verfügen über interessante elektrische und photochrome Eigenschaften (Abbildung 22). Bei photo- und/oder elektrochemischer Anregung färbt sich der zuvor transparente LbL-Film blau.^[97] Einaga et al. beschrieben einen neuartigen dünnen Film, dessen Oberflächeneigenschaften sich durch UV-Bestrahlung in wässriger Lösung steuern lassen. Der photochrome Film wurde nach dem LbL-Verfahren aus dem Preyssler-POM $\{\text{NaP}_5\text{W}_{30}\}$ und Polyethylenimin (PEI) hergestellt. Die oberste PEI-Schicht wurde bei UV-Bestrahlung in wässriger Lösung abgelöst und konnte durch anschließendes Eintauchen in eine PEI-Lösung erneuert werden. Somit können durch UV-Exposition photographisch gemusterte Filme hergestellt werden.^[98]

POM lassen sich auch durch Mikrokontaktdruck auf Goldoberflächen aufbringen, die funktionalisierte SAMs (selbstorganisierte Monolagen) tragen. Mit diesem Ansatz wurden die Wechselwirkungen zwischen menschlichen Fibroblastenzellen (hTERT-BJ1) und Pyrengruppen untersucht. Die Pyrengruppen waren dabei an unsymmetrische Mn-Anderson-POM-Cluster gebunden, die Mikromuster auf einer Monoschicht bildeten. Diese Untersuchung zeigte, dass die Zellen auf der Hybridmonoschicht besser haften und sich wirkungsvoller darauf verteilen als auf Monoschichten aus Pyren oder POM-Clustern, wobei sie sich selektiv an das SAM-(Anderson-POM)-Pyren-Konjugat auf der Goldoberfläche anlagern.^[100]

Für LbL-Filme des Keggin-POM $[\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ mit 1,12-Diaminododecan auf 3-Aminopropyltriethoxysilan-modifizierten Silicioberflächen wurden die elektronischen Eigenschaften untersucht. Der Elektronentransport wurde mit einem Elektrodenabstand von 50 bzw. 150 nm über Filme aus 1 oder 5 Schichten charakterisiert, und es wurde ein Leitungsmechanismus vorgeschlagen, der Fowler-Nordheim-Tunneln und Perkulationsmechanismen einbezieht.^[87]

3.5. Selbstorganisation von POM-Nanostrukturen

In den bisherigen Abschnitten haben wir uns auf die Aggregation von Polyoxometallaten auf der molekularen Ebene konzentriert, nun behandeln wir die Aggregation von Polyoxometallaten auf einer größeren Skala. Solche Nanostrukturen,^[101] die gewöhnlich durch intermolekulare Wechselwirkungen entstehen, sind typischerweise mehr oder weniger geordnet. POMs, die zu amphiphilen Molekülen derivatisiert sind, eignen sich besonders gut, um derartige Strukturen aufzubauen. Wir konnten beobachten, dass sich Mn-Anderson- $\text{C}_{16/18}$ – anionische POM-Cluster, die über kovalente Bindungen mit zwei C_{16} - oder C_{18} -Alkylketten versehen sind – langsam zu membranartigen Vesikeln organi-

sieren. In der äußeren Schale weisen die hydrophilen Mn-Anderson-Cluster vermutlich nach außen, während die langen, hydrophoben Alkylketten als solvophobe Schicht im Inneren bleiben (Abbildung 23). Dies ist das erste Beispiel, in dem hydrophile POM-Makroionen als polare Kopfgruppen eines grenzflächenaktiven Systems auftreten.^[67,102] Wu et al. beschrieben „Zwiebel“-Strukturen aus POM-Systemen, die durch Tenside eingekapselt und stabilisiert werden.^[103]

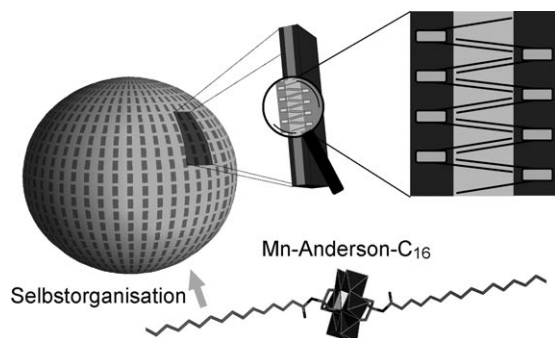


Abbildung 23. Das tensidische Mn-Anderson- C_{16} und seine Vesikelbildung. Die anorganische Mn-Anderson-Struktur ist als Polyedermodell und der organische Teil als Stabmodell dargestellt (Mn graue Polyeder, Mo-O blaue Polyeder, C graue Stäbe, N dunkelgrau, O hellgrau). Die C_{16} -Alkylketten sind als schwarze Linien dargestellt.

Neben diesen durch organische Kationen stabilisierten Aggregaten (Tabelle 1) können auch rein anorganische Salze von Polyoxometallaten mit kleinen anorganischen Kationen selbstorganisierte Strukturen bilden. Derartige sphärische Schichten wurden von Liu et al.^[60] „Brombeeren“ genannt. Nanometergroße wasserlösliche Makroionen wie $\{Mo_{132}\}$, $\{Mo_{154}\}$, $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ und andere neigen in verdünnten Lösungen zur Bildung von stabilen gleichmäßigen, einschichtigen „Brombeer“-Strukturen von 20–1000 nm Größe über nicht-kovalente Wechselwirkungen.^[104,105] Für „Brombeer“-Strukturen aus dem Keplarat $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ sind zwei interessante Eigenschaften zu beobachten: 1) sie erzeugen eine mikroskopische, vergleichsweise isolierte Wasserumgebung (mit über 3 Millionen Wassermolekülen), und 2) die „Brombeer“-Membran ist für kleine Kationen durchlässig, nicht jedoch für Anionen. Der passive Transport von Kationen durch die Membran ist vergleichsweise langsam, er benötigt aber weder einen Träger noch zusätzliche Energie.^[106]

Die Entstehung dieser faszinierenden supramolekularen Strukturen scheint eine allgemeine Erscheinung zu sein. Die

wichtigste Triebkraft bei der Bildung von „Brombeer“-Strukturen dürfte eine Anziehung durch Gegenionen sein. Einwertige Gegenionen spielen bei der Selbstorganisation von Makroionen eine wichtige Rolle und liefern möglicherweise eine Anziehung, die zur Entstehung der „Brombeer“-Strukturen beiträgt, – mehr als Van-der-Waals-Kräfte oder hydrophobe Wechselwirkungen, die als Triebkraft bei der Selbstorganisation von Vesikeln bekannt sind.^[107] Die Größe der „Brombeer“-Strukturen kann aus dem Zeta-Potential und der Kohäsionsenergie berechnet werden.^[108] Die Gleichgewichtsgröße wird von der renormalisierten Ladungsdichte bestimmt, die ihrerseits durch die Kondensation von Gegenionen reguliert wird. Dies führt zu der theoretischen Vorhersage, dass die Größe der Hülle linear mit dem Kehrwert der Dielektrizitätskonstante des Mediums zunimmt.^[108]

4. Einführung von Funktionalität: vom Molekül zum Material

4.1. Redox Eigenschaften

Die Redox Eigenschaften von POM-Verbindungen können maßgeschneidert werden, was zur Entwicklung neuer funktioneller Systeme motiviert hat. So kann der Dawson-Cluster $\{Mo_{18}O_{62}X_2\}$ leicht und ohne Änderung seiner Form sechsfach reduziert werden. Die Redox Eigenschaften derartiger Cluster können durch Einlagerung verschiedener Heteroatome oder durch Ersetzen eines Metallions der Clusterhülle abgestimmt werden. Beispielsweise können Dawson-POMs, die mit zwei Phenylphosphonat-, Phenylsilyl- oder *tert*-Butylsilyl-Einheiten substituiert sind, bis zu fünf Elektronen aufnehmen, wobei die organischen Substituenten das erste und das zweite Reduktionspotential des POM im Vergleich zu dem nichtsubstituierten $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ modifizieren. Phenylphosphonat senkt das Reduktionspotential, während Phenylsilyl- und *tert*-Butylsilyl-Einheiten zu kathodischen Verschiebungen führen.^[112] Das Preyssler-Anion $[M^{n+}P_5W_{30}O_{110}]^{(15-n)-}$ bietet aufgrund seines Elektronenakzeptorvermögens bei niedrigen Potentialen vielfältige chemische Möglichkeiten zum selektiven Einfangen von Metallkationen M^{n+} und für Säure-Base-Reaktionen. Bei Rechnungen zur energetischen Bewertung der Freisetzungs- und Einkapselungsvorgänge mehrerer M^{n+} -Ionen und zur Bestimmung der Auswirkung des eingeschlossenen Ions auf die Eigenschaften des Preyssler-Anions wurde eine lineare

Tabelle 1: Beispiele für niederdimensionale selbstorganisierte Nanostrukturen aus Polyoxometallaten.^[a]

	Morphologie	POM	Merkmale	Lit.
0D	Teilchen, „Punkt“	Keggin $H_{3+x}PV_xMo_{12-x}O_{40}$ ($x = 0, 2$) [(H ₄ PVW ₁₇ O ₆₂)] (DODA) ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ Anderson-POMs mit langen Alkylketten $K_{12}Li_{13}[Cu_{20}Cl(OH)_{24}H_2O]_{12}(P_8W_{48}O_{184})$ (HTyr) ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ , (HTyr) ₃ PW ₁₂ O ₄₀ usw.	Micellen-gelenkte Nanoteilchen Polyoxometallat-abgedeckte Pd-Nanoteilchen zwiebelartige Teilchen membranartige Vesikel in MeCN/Wasser „Brombeere“	[109] [110] [103] [102] [107]
1D	Röhren		Salze mit protonierten Aminosäuren (HTyr, HPhe, HThr, Trp); bildet zusätzlich zu Nanoröhren auch z. B. Nanoteilchen und -stäbe	[111]

[a] Tyr = Tyrosin, DODA = Dimethyldioctadecylammonium.

Abhängigkeit zwischen der Energie der ersten Eielektronenreduktion und der Ladung des eingeschlossenen X^{n+} -Ions mit einem Anstieg von 48 mV pro Ladungseinheit erhalten. Das Reduktionspotential wird auch durch Protonierung zu höheren positiven Werten verschoben, dieser Effekt ist aber wesentlich stärker.^[113] Dies gilt auch für Materialien auf POM-Basis. Wie bereits erwähnt, enthält das dreidimensionale „Keggin-Netz“ aktive Zentren, die einen reversiblen Redoxvorgang durchlaufen können, bei dem das Reduktionsmittel eingeschlossen wird und eine räumlich geordnete Änderung des Redoxzustands im Gerüst stattfindet (Abbildung 20). Durch Einbau von Cobaltionen in diese Gerüste könnten hochgradig redoxaktive Materialien erhalten werden.

Wegen ihrer variablen Redoxpotentiale sind POMs ausgezeichnete Kandidaten für Synthone und Katalysatoren. Kürzlich lieferten Nadjo et al. einen Überblick über die Synthese stabilisierter Metallnanostrukturen mit Polyoxometallaten, die sowohl als Reduktionsmittel als auch als Endverbindung wirken. Die Autoren fassen zwei Hauptstrategien zur Herstellung der reduzierten POMs zusammen: photochemische Reduktion und direkte Synthese. Dieses Verfahren wurde als Beispiel für die Synthese von Nanostrukturen auf Metallbasis unter Verwendung von „Grüner Chemie“ herausgestellt.^[114]

Kürzlich entwickelten Wu et al. ein Verfahren zum Einlagern von Ag- oder Au-Nanoteilchen und Preyssler-Polyoxometallaten in einer Siliciumdioxidmatrix. Die Metallnanoteilchen werden durch Adsorption und In-situ-Reduktion von Metallionen in der Siliciumdioxidmatrix synthetisiert, wobei reduzierte POMs, die durch Bestrahlung in Gegenwart von Aminen hergestellt werden, als Reduktionsmittel dienen. Ein dünner Film aus der Siliciumdioxidmatrix mit Polyoxometallaten und Nanoteilchen war so transparent und gut verarbeitbar wie die Siliciumdioxidmatrix selbst und zeigte die stabile und reversible Photochromie der Polyoxometallate. Die Größe und Anordnung der Nanoteilchen kann über die Adsorptionszeit von Metallionen und die Blockierung der Oberfläche mit einer Maske abgestimmt werden. Solche Materialien haben mögliche Anwendungen in optischen Anzeigeelementen, der Katalyse, mikroelektronischen Speichereinheiten sowie als antibakterielle Materialien.^[115] Durch $H_3PW_{12}O_{40}$ -unterstützte elektrochemische Reduktion von CCl_4 oder C_2Cl_4 können einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren und -Nanoschichten und verwandte Kohlenstoff-Nanostrukturen hergestellt werden, während durch $H_3PMo_{12}O_{40}$ -unterstütztes elektrochemisches Ätzen von Graphit, gefolgt von Kugelmahlen des abgeätzten Pulvers große Mengen „zwiebelartiger“ Kohlenstoff-Nanostrukturen erhalten werden können. Sowohl die elektrochemische Reduktion als auch das Kugelmahlen wurden an der Luft ausgeführt, sodass das Verfahren leicht zur Massenproduktion hochskaliert werden könnte.^[116] Wegen ihrer variablen Redoxseigenschaften sind POMs auch als optische Materialien interessant. So wurde das Umschalten der optischen Nichtlinearität zweiter Ordnung des POM-Clusters $[PW_{11}O_{39}(ReN)]^{n-}$ ($n=3-7$) durch reversible Redoxreaktionen mithilfe von zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie

(TDDFT) in Kombination mit dem Zustandssummen-Formalismus (sum over states, SOS) untersucht.^[117]

4.2. Magnetische Polyoxometallate

Polyoxometallatcluster zeigen vielfältige elektronische Eigenschaften, die den weiten Bereich der möglichen reduzierten Spezies widerspiegeln. Zusammen mit der Eignung als Liganden an vielkernigen Übergangsmetallclustern ergibt dies ein interessantes Potenzial für die Entwicklung molekularer magnetischer Einheiten. Beispielsweise wurde der Cluster $[PMo_{12}O_{40}(VO)_2]^{n-}$ als Modellverbindung für ein mögliches Spin-Qubit beschrieben. Der Grund hierfür ist der redoxaktive Kern des Keggin-Clusters, der an gegenüberliegenden Positionen von zwei $V=O$ -Einheiten mit jeweils einem lokalisierten Spin von $s=1/2$ abgeschlossen wird. Es wurde vermutet, dass die beiden Spins über die Elektronen des Kerns durch elektrische Manipulation des molekularen Redoxpotentials mithilfe von Ladungsänderungen gekoppelt werden können.^[118] Eine der größten Stärken von POM-„Liganden“ liegt darin, dass POMs inhärent elektronisch aktiv/redoxaktiv sein können. Gerade im Zusammenhang magnetischer Systeme öffnet dies neue Möglichkeiten, die Austauschwege und die elektronische Konfiguration des Systems zu kontrollieren.

Obwohl die magnetischen Eigenschaften von Polyoxovanadaten gut untersucht sind, zeigen sich immer neue Gesichtspunkte. Als Beispiel ist in einer aktuellen Arbeit die theoretische Untersuchung des vollständig lokalisierten Spinclusters von $[(V^{IV})_{18}O_{42}]^{12-}$ und der entsprechenden Spindelokalisierten, gemischtvalenten Spezies $[V^{IV}_{10}V^V_8O_{42}]^{4-}$ zu finden, die auf der Grundlage der Struktur von $Cs_{12}[V_{18}O_{42}(H_2O)]^-$ beschrieben wurden.^[119] Ferner wurde eine Reihe von Verbindungen mit $[V_6O_6(OCH_3)_8(calix)(CH_3OH)]^-$ -Anionen ($calix=p$ -tert-Butylcalix[4]aren) und verschiedenen organischen Kationen (Et_4N^+ , NH_4^+ , PyH^+ , Et_3NH^+) durch Solvothermalsynthesen in Methanol erhalten. Der Lindqvist-Kern wurde partiell reduziert, und die Zusammensetzung der Cluster als $\{V^{III}V^{IV}_5O_{19}\}$ mit einem gemischtvalenten Zustand nachgewiesen. Für diese Verbindungen, die das erste Polyoxovanadat(III,IV) mit einer Lindqvist-Struktur darstellen, wurden ferromagnetische $V^{IV}\cdots V^{III}$ -Wechselwirkungen nachgewiesen.^[120]

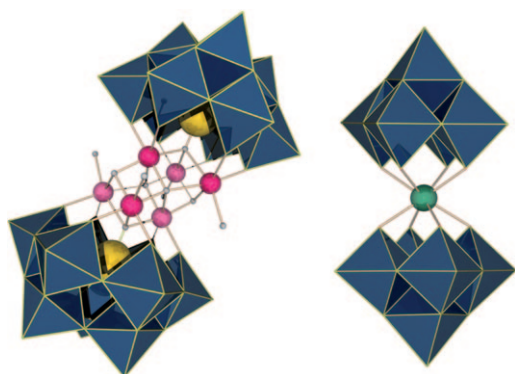
Polyoxometallat-Sandwichstrukturen, in denen ein Metall-„Kern“ durch POM-Liganden abgedeckt wird, erfahren große Popularität in der Literatur, da über diesen Ansatz magnetische Spezies in das POM eingeführt werden können (Tabelle 2). So wurden Azido-POM-Verbindungen mit Mn^{III} und Cu^{II} als paramagnetische Zentren beschrieben, bei denen ein 1,3-verbrückender Azidoligand als Abstandhalter zwischen zwei $[(\gamma-SiW_{10}O_{36})Mn_2(OH)_2]^{4-}$ -Einheiten und zwei $[(\gamma-SiW_{10}O_{36})Cu_2(N_3)_2]^{6-}$ -Untereinheiten wirkt, die durch die beiden μ -1,1,1-Azidoliganden verbunden sind; dabei bilden die vier paramagnetischen Zentren einen Rhombus. Die Kopplungseigenschaften der Azidoliganden hängen von ihrem Bindungsmodus ab, wobei die 1,3-verbrückende und terminale Koordination tendenziell zu antiferromagnetischer bzw. ferromagnetischer Kopplung führen.^[121] Andere Cu^{II} -

Tabelle 2: Polyoxometallat-Sandwichstrukturen und magnetische Eigenschaften.

POM	Magnetische Eigenschaften	Magnetische Baueinheit	POM-Baueinheit	Lit.
$[(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2\text{Cu}_4(\mu\text{-}1,1,1\text{-N}_3)_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)]^{12-}$	ferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den vier Cu^{II} -Zentren, $S=2$	$\{\text{Cu}_4(\text{N}_3)_4\}$	SiW_{10}	[121]
$[(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{N}_3)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]_2(\mu\text{-}1,3\text{-N}_3)]^{10-}$	antiferromagnetische Wechselwirkung mit diamagnetischem Grundzustand, $S=1$	$\{\text{Mn}_4(\text{N}_3)_2\}$	SiW_{10}	[121]
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2[\text{Cu}_8(\text{dap})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-B-GeW}_9\text{O}_{34})_2]$	schwache ferromagnetische Austausch-Wechselwirkungen zwischen den Cu^{II} -Zentren	$\{\text{Cu}_8\}$	GeW_9	[122]
$[\text{Cu}_4(\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$	Hystereseschleife bei 0.5 K zeigt Quantentunneln bei Nullfeld	$\{\text{Cu}_4\}$ -Viereck	GeW_9	[123]
$[\{\beta\text{-SiFe}_2\text{W}_{10}\text{O}_{37}(\text{OH})\}(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})]^{13-}$	antiferromagnetischer Austausch zwischen den beiden Fe^{III} -Zentren mit $s=5/2$	$\{\text{Fe}_2\}$	$(\text{SiW}_{10}\text{O}_{37}(\text{OH}))$ und $(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})$	[124]
$\text{K}_{14}\text{Na}_{17}[(\text{Mn}^{\text{III}}_{13}\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}_{12}(\text{PO}_4)_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_4)]$	antiferromagnetische Wechselwirkung im $\{\text{Mn}_{14}\}$ -Kern	$\{\text{Mn}_{14}\}$	$[\text{PW}_9\text{O}_{34}]$	[125]
$[\{\text{XW}_9\text{O}_{34}\}_2[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_4]]$	SMM	$\{\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Mn}^{\text{II}}_2\}$	XW_9O_{34} ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Si}$)	[126]
$[\text{ErW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$	SMM	Er	W_5	[127]

Cluster, z. B. die POM-Sandwichstruktur $\{\text{Cu}_8(\text{GeW}_9)_2\}$, zeigen schwache ferromagnetische Austauschwechselwirkungen zwischen den Cu^{II} -Zentren.^[122] Bei der POM-Sandwichstruktur $[\text{Cu}_4(\text{GeW}_9)_2]$ wird durch die asymmetrische Magnetisierung auf der Hystereseschleife zwischen einem positiven und einem negativen gepulsten Feld bei 0.5 K das Auftreten von Quantentunneln im Nullfeld nahe gelegt.^[123]

Wir konnten mit $[(\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2\{\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_4\}]^{12-}$ einen der ersten Polyoxometallat-Einzelmolekülmagneten beschreiben (Abbildung 24). Dabei wird ein gemischavalentes

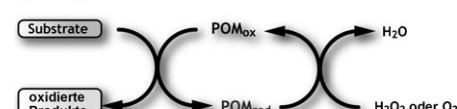
**Abbildung 24.** Strukturen von POM-Einzelmolekülmagneten: $[(\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2\{\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_4\}]^{12-}$ -Anion (links) und $[\text{ErW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ -Anion (rechts).

$\{\text{Mn}_6\}$ -Kation von zwei POM-Liganden stabilisiert. Die Struktur ist trotz des komplexen und verzerrten Aufbaus des kationischen Kerns sehr stabil. Die tetraedrisch angeordneten Oxoliganden im kationischen Übergangsmetallkern spielen eine wichtige Rolle hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften des gesamten Moleküls.^[126] Es wurden auch andere Einzelmolekülmagneten beschrieben, z. B. das $[\text{ErW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ -Ion, bei dem ein Er-Ion von zwei $\{\text{W}_5\}$ -Liganden eingeschlossen wird (Abbildung 24). Diese Struktur ist ein anorganisches Analogon der Bis(phthalocyaninato)lanthanoid-Einzelmolekülmagnete. Beide weisen ähnliche Koordinations- und Ligandenfeldsymmetrien um das zentrale Er-Ion auf, wobei die verzerrte Struktur auch durch POM-Liganden stabilisiert wird, hier durch $\{\text{W}_5\}$ -Liganden.^[127]

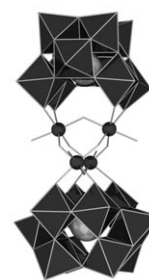
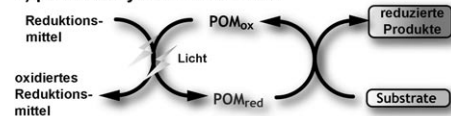
5. Katalyse, „grüne Chemie“ und Energie

Der Einsatz von Polyoxometallatclustern als Katalysatoren bleibt das populärste Anwendungsgebiet der POMs, insbesondere für die Industrie; jährlich werden hunderte Beiträge und zahlreiche Patentschriften zu diesem Thema veröffentlicht. Die Fortschritte der POM-Chemie auf diesem Gebiet wurden bereits zusammengefasst. Aktuelle Übersichten sind zu folgenden Themen erschienen: Entwicklung von umweltverträglichen Epoxidierungssystemen mit H_2O_2 ,^[128] biomimetische katalytische Oxidation von organischen Substraten durch molekularen Sauerstoff und Wasserstoffperoxid über mehrstufigen Elektronentransfer,^[129] Fortschritte der POM-Katalyse^[130] und Strategien für die umweltverträgliche katalytische Oxidation in Wasser.^[131] Hier konzentrieren wir uns auf wichtige Ergebnisse aus den letzten beiden Jahren (Abbildung 25 und Tabelle 3).

a) katalytische Oxidation



b) photokatalytische Reduktion

**Abbildung 25.** POM-katalysierte Reaktionen: a) katalytische Oxidation, b) photokatalytische Reduktion. Rechts: die Struktur des $[\{\text{Ru}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\}(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]^{10-}$ -Ions (W graue Polyeder, Ru graue Kugel, X hellgrau, O -Atome sind weggelassen).

5.1. Wasserspaltung

Die katalytische Wasserspaltung ist ein wichtiges Forschungsgebiet, insbesondere im Zusammenhang der Sonnenenergienutzung (vor allem, wenn das System zur Wasserspaltung in Photoelektroden eingebettet werden kann), und viele Katalysatoren sind bereits auf ihre Eignung hin untersucht worden. Zum Beispiel wurde gefunden, dass ein

Tabelle 3: Wichtige POM-katalysierte Reaktionen (seit 2006).

System	POM	Lit.
Wasserspaltung	$[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ $\text{Rb}_8\text{K}_2\{\text{Ru}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\}(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2$	[132] [133]
Alkenoxidation	$[\text{PW}_{11}\text{CoO}_{39}]^{5-}$ und $[\text{PW}_{11}\text{TiO}_{40}]^{5-}$ $[\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{N}]_2\{(\text{PhPO}_3)\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_2\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{O}\}\}$ $[\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{N}]_2\{(\text{p-NO}_2\text{Ph}(\text{O})\text{PO}_3)\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_2\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{O}\}\}$ (höhere Aktivität als oben) $[\text{bmim}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{[a]}$ $\text{V}_x\text{PMA}^{[b]} (x = 1-3)$	[134] [135] [136] [137]
Alkoholoxydation	$[\alpha\text{-SiW}_9\text{W}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$ oder $[\alpha\text{-SiMn}^{\text{III}}\text{W}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{5-}$ Pt^0 -Nanoteilchen, durch $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ stabilisiert POM-modifizierte Kohlenstoff-Nanoröhren	[138] [139] [140]
Phosphodiester-Hydrolyse	$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$	[141, 142]
Hydrogenolyse von Glycerin zu 1,2-Propandiol	$\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	[143]
photochemische Zersetzung von $\text{C}_2\text{F}_5\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{COOH}$	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ und $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	[144]
Oxidative Homokupplung von Alkinen	$\text{TBA}_4[\gamma\text{-H}_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}\text{Cu}_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2]$	[145]
Intramolekulare Cyclisierung von (+)-Citronellal	$\text{Cs}_8[(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})\}_4(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})_6] (M = \text{Zr, Hf})$	[146]
Oxidation von Kohlenwasserstoffen	$\text{Fe}(\text{salen})\text{Cl-SiW}_{11}\text{O}_{39}$	[147]
Esterhydrolyse	$[\text{Cu}_2(\text{btc})_{4/3}(\text{H}_2\text{O})_2]_6[\text{H}_n\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]\cdot(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_2 (X = \text{Si, Ge, P, As; M} = \text{W, Mo})$	[18]

[a] bmim: 1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat. [b] PMA: Phosphomolybdänsäure.

redoxaktives Tetraruthenium-POM $[\{\text{Ru}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\}(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]^{10-}$ (Abbildung 25) in Kombination mit entweder einem $\text{Ce}(\text{IV})$ -^[132] oder einem $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{3+}$ -Katalysator die Oxidation von H_2O zu O_2 in Wasser bei Raumtemperatur mit einer beträchtlichen Aktivität katalysiert.^[133] Dies ist der thermodynamisch schwierigste Teil der Wasserspaltung. Zum Abschluss des Vorgangs müssen noch Protonen in Wasserstoff umgewandelt werden, sodass die Konstruktion eines Wasserstoff entwickelnden Komplexes auf POM-Basis interessant wäre. Am vorteilhaftesten wäre aber wohl ein difunktionelles System, das beide Vorgänge katalysiert.

5.2. Katalyse mit Polyoxometallaten

Das Komplexkation $[\text{Pd}^{\text{II}}\{(\text{H}_3\text{O})[15]\text{Krone-5-phen}\}\text{Cl}_2]^{+}$ (phen = Phenanthrolin) mit anhängender Kronenethereinheit katalysiert in Kombination mit dem Anion $[\text{H}_4\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]^{-}$ eine Wacker-Alkenoxidierung mit N_2O anstelle von O_2 als Oxidationsmittel in beinahe quantitativer Ausbeute.^[148] An einer Elektrode aus einem Kohlenstoffnanoröhren-POM-Hybrid, die mit Pt-Ru-Nanoteilchen beschichtet ist, kann Methanol elektrokatalytisch oxidiert werden.^[140] Auch der Mechanismus und die Kinetik der POM-katalysierten Ether- und Alkanolsplaltung wurden untersucht.^[149] Die Spaltung einer Phosphodiesterbindung durch ein POM wurde erstmals mit dem Heptamolybdation $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ beobachtet, wobei eine um vier Größenordnungen höhere Reaktionsgeschwindigkeit gefunden wurde.^[141, 142] Das auf mesoporösem Siliciumoxid immobilisierte POM $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ kann als Katalysator die Esterhydrolyse in Wasser beträchtlich beschleunigen. Dieser Aufbau überwindet das bei festen Säuren auftretende Problem einer starken Desaktivierung durch Wasser.^[150] Die Hydrogenolyse von Glycerin zu 1,2-Propandiol (1,2-PDO) gelingt mithilfe eines difunktionellen katalytischen Systems aus einem $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}[\text{PW}_{12}]$ -Katalysator mit 5 Gew.-% Ruthenium mit einer Selektivität von 96 % für 1,2-PDO und 21 % Glycerinumwandlung.^[143]

Das zweifach kupfersubstituierte γ -Keggin-Silicowolframat $(\text{TBA})_4[\gamma\text{-H}_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}\text{Cu}_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2]$ (TBA = Tetra-*n*-butylammonium) ist bei der oxidierenden Alkin-Homokupplung zu Diinen mit guten Ausbeuten katalytisch aktiv.^[145] Die zwei- und vierkernigen Metall-Sandwich-Silicowolframate $[(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2\text{M}_2(\mu\text{-OH})_2]^{10-}$ bzw. $[(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2\text{M}_4(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})_6]^{8-}$ ($M = \text{Zr}$ oder Hf) zeigen katalytische Aktivität für die intramolekulare Cyclisierung von (+)-Citronellal zu Isopulegolen ohne Bildung von Nebenprodukten, und es wurde vorgeschlagen, dass dabei das $[\text{M}_4(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})_6]^{8+}$ als aktives Zentrum wirkt.^[146] Das zweifach Al-substituierte Silicowolframat $(\text{TBA})_3\text{H}[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}\{\text{Al}(\text{OH}_2)\}_2(\mu\text{-OH})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (TBA = Tetra-*n*-butylammonium) katalysiert die intramolekulare Cyclisierung von (+)-Citronellal und 3-Methylcitronellal ohne Entstehung von Nebenprodukten.^[151] Und schließlich zeigt das Metall-organische Gerüst $[\text{Cu}_2(\text{btc})_{4/3}(\text{H}_2\text{O})_2]_6[\text{H}_n\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]\cdot(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_2$ ($X = \text{Si, Ge, P, As; M} = \text{W, Mo}$) mit verkapselten und nicht koordinativ gebundenen POM-Ionen eine säurekatalytische Aktivität bei der Esterhydrolyse, wobei eine Selektivität für die Größe der Substrate und ihre Porengängigkeit zu verzeichnen war.^[18]

5.3. Polyoxometallat-funktionalisierte Elektroden

Eine $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -Titanoxid-Hybridelektrode mit maßgeschneiderter Mikrostruktur wurde auf ihre photoelektrochemische Eigenschaften untersucht. Im Inneren von TiO_2 -Nanoröhren eingeschlossene Polyoxometallate ergeben eine viel wirkungsvollere Modifizierung und bessere chemische Stabilität als die grobe Aggregation von Polyoxometallaten auf der Oberfläche eines multiporösen TiO_2 -Films. Durch Anlegen eines Anodenpotentials an TiO_2/Ti - oder POM- TiO_2/Ti -Elektroden kann die Wirksamkeit des Photoabbaus von Bisphenol A verbessert werden.^[152] Die Sauerstoffreduktion an Au-, Pd- und Pt-Elektroden mit einer Reihe von Übergangsmetall-substituierten Wells-Dawson-Anionen $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{M}^n\text{O}_{62}]^{(12-n)-}$ ($M = \text{W}^{\text{VI}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ru}^{\text{II}}$) und Keggin-

Anionen $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ und $[\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$ wurde untersucht. Die positiven Verschiebungen des Sauerstoffreduktionspotentials hängen vom Übergangsmetall ab; die besten Leistungen lieferten ein $[\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$ -Cokatalysator und eine Pt-Kathode.^[153] Dabei zeigte sich, dass Brennstoffzellen mit Lösungen des reduzierten POM $[\text{PMo}_{12}]$ CO-Gas (das bei der Zersetzung von Ethylenglycol in bestimmten Systemen entsteht) durch Oxidation zu CO_2 entfernen können, wobei $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ zu $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ reduziert wird.^[154]

5.4. Biologische Wirkung von Polyoxometallaten

Viele Polyoxometallate können als ausschließlich anorganische Moleküle angesehen werden. Ihre definierte Größe, wählbare Ladung und Fähigkeit zur Bildung organisch-anorganischer Hybride ermöglicht aber auch die Wechselwirkung mit biologischen Molekülen. So wurden in den letzten Jahren mehrere Studien über POM als Tumortheraeutika und antivirale Mittel durchgeführt. Einige aktuelle Arbeiten sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Yamase et al.^[155] fanden eine wesentliche Antitumorwirkung des reduzierten POM $[\text{Me}_3\text{NH}]_6[\text{H}_2\text{Mo}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{28}(\text{OH})_{12}(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3)_4]$, wobei die Wirkung auf das Wachstum von Krebszelllinien und Xenotransplantate durch einen Lebensfähigkeitstest der Zellen und eine Ana-

lyse des Tumorstadiums beurteilt wurde. Es zeigte sich, dass $[\text{NH}_3\text{iPr}]_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bei manchen Tumoren besonders wirksam ist und Aktivität gegen menschlichen Darmkrebs Co-4, menschlichen Brustkrebs MX-1 und menschlichen Lungenkrebs OAT zeigt. Der Cluster führte auch zu einer Wachstumshemmung von menschlichem Magenkrebs MKN-45 im Mausmodell.^[156] Weitere Experimente zeigten, dass die Antitumorwirkung durch Apoptose erfolgte.^[157] Der Grund der biologischen Wirkung ist noch unklar, es ist aber interessant, dass POMs sowohl bezüglich Wirksamkeit als auch Selektivität wirkungsvolle CK2-Inhibitoren sind und nichtklassische Kinaseinhibitoren darstellen (die Proteinkinase CK2 ist eine multifunktionelle Kinase, die bei vielen Krebsarten fehlreguliert ist).^[158]

Auch die Wechselwirkung zwischen Polyoxometallaten und allgemeinen biologischen Systemen hat Interesse gefunden, und so wurde gezeigt, dass Biopolymer-POM-Wechselwirkungen im System Gelatine-Decavanadat eine wesentliche Rolle spielen.^[163] Solche Systeme bieten einen einfachen und wirkungsvollen Weg zur Entwicklung homogener funktioneller Bionanokomposite, bei denen natürliche Polymere und POMs beteiligt sind, und in Kationen eingebettete POM könnten nützliche Mittel für die Wechselwirkung mit Viren ergeben.^[164] Ferner wurde gezeigt, dass Proteine bemerkenswert unterschiedliche Arten von Polyoxometallaten binden können, die bei der Wechselwirkung zwischen Proteinen und Molybdat/Wolframat^[165] entstehen. So wurden die Polyoxometallate $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ und $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$ durch menschliches Serumalbumin komplexiert.^[166] Vor diesem Hintergrund überrascht es nicht, dass POM sogar beim Manipulieren der Faltung von Prionenproteinen hilfreich sein können.^[167]

Tabelle 4: Aktuelle Arbeiten über biologische Anwendungen von Polyoxometallaten.

Antivirale Aktivität	POM	Lit.
Krebs	$[\text{iPrNH}_3]_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$	[156, 157]
Replikation von Herpes-simplex-Virus	$\text{K}_7[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$	[159]
Influenzavirus A (FluV A), Respiratorisches Synzytialvirus	$[\text{iPrNH}_3]_6[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]$	[160]
RNA-Virus (FluV A, RSV, Parainfluenzavirus (Pfluv) Typ 2, Denguefieber-Virus, HIV-1 und SARS)	$\text{K}_{10}\text{Na}[(\text{VO})_3(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]$, $\text{K}_{12}[(\text{VO})_3(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]$	[160]
MRSA- und VRSA-Zellen	$\text{K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$, $\text{K}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$, $\text{K}_7[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$	[161]

Mehrere POMs haben sich in Tests als nichttoxische Mittel gegen ein breites Spektrum von RNA-Viren erwiesen, die vielversprechende Kandidaten für Therapeutika bei akuten Atemwegserkrankungen darstellen.^[160] Der Keggin-Cluster $(\text{K}_7[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}; \text{PM}-19)$ verhinderte die Wechselwirkung zwischen dem Herpesvirus-Eindringmedia-

tor und dem Hüllprotein des Herpes-simplex-Virus.^[159] $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ und $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ verbesserten die antibakterielle Wirkung von Betalactam-Antibiotika gegen Methicillin- und Vancomycin-resistenten *Staphylococcus aureus*.^[161] $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ und $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ können *Escherichia coli* (Gram-negativ) und *Bacillus subtilis* (Gram-positiv) photochemisch inaktivieren, wobei sie homogene photokatalytische Systeme darstellen, die wirkungsvoller und schneller sind als heterogene TiO_2 -Photokatalysatoren. Die bioziden Eigenschaften solcher POM-Photokatalysatoren könnten in zukünftigen Desinfektionstechnologien genutzt werden.^[162]

Die Forschung über Polyoxometallate tritt gegenwärtig in eine neue Phase ein, die über die Synthese und Strukturbeschreibung neuer Clustersysteme hinausgeht. Die Entwicklung funktionseller Komposite, die die inhärenten chemischen und elektronischen Eigenschaften, die Größe und die Selbstorganisation nutzen, versprechen die Entwicklung fortgeschrittener molekularer Systeme, die als Einheiten mit verschiedensten programmierbaren Funktionen verwendet werden können. Die Konstruktion neuer Materialien mit überführbaren Polyoxometallat-Baueinheiten könnte durch eine hierarchische Ordnung einer Reihe von Funktionen erleichtert werden. Beispielsweise sind Polyoxometallatcluster vielversprechende Komponenten für multifunktionelle Nanomaterialien, z. B. Kohlenstoff-Nanostrukturen. In diesem Zusammenhang ist es gelungen, die sterisch regulierte Translation und Rotation diskreter Lindqvist-Wolframate ($[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$) in Kohlenstoff-Nanoröhren abzubilden.^[168] Dabei wurde die Einschränkung im Nanometermaßstab von Molekülen innerhalb von komplexen Polyoxometallat-Kepleratclustern gezeigt, bei denen 12 fünfeckige $[(\text{Mo}^{\text{VI}})\text{Mo}^{\text{VI}}_5\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6]^{6-}$ -„Liganden“ durch 30 $[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4(\text{OAc})]^+-$ „Abstandhalter“ verbunden sind. Dieser Cluster verfügt über eine sehr gut defi-

6. Ausblick: Polyoxometallate und neue Phänomene

nierte Oberfläche, auf der die Abstandhalter 20 Mo_9O_9 -Ringe bilden, die, gemessen anhand der Van-der-Waals-Radien gegenüberliegender O-Atome, einen Durchmesser von etwa 3 Å aufweisen. Dadurch ist der große innere Hohlraum zugänglich (Abbildung 26). Die Mo_9O_9 -Ringe dienen als po-

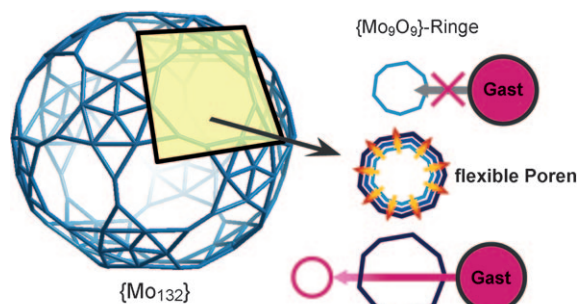


Abbildung 26. Ein Keplarat-POM mit Mo_9O_9 -Ringen, die als flexible Poren wirken.

renartige Öffnungen in das Innere des kapselförmigen wasserlöslichen Komplexes, und sie sind flexibel genug, dass infolge einer Atmungsbewegung auch Gastmoleküle eindringen können, die größer sind als die physische Apertur selbst.^[169]

Die von definierten Baueinheiten ausgehende Organisation von Materie über große Abstände ist eine zentrale Aufgabe bei der Konstruktion funktioneller Materialien. In diesem Zusammenhang konnten wir kürzlich die spontane und kontrollierbare Entstehung von mikrometergroßen Polyoxometallatröhren aus Kristallen eines Polyoxometallats beschreiben, wenn diese in eine wässrige Lösung mit einer geringen Konzentration eines organischen Kations getaucht werden (Abbildung 27).^[170] Um den Kristall bildet sich sofort eine Membran, aus der dann mikrometergroße Röhren entstehen, die mit sehr hohen Seitenverhältnissen und kontrollierbarer Geschwindigkeit entlang der Oberfläche wachsen, auf der der Kristall abgelegt ist. Die Röhren bestehen aus Polyoxometallat-Anionen und organischen Kationen und sind amorph. Durch die Röhren kann Flüssigkeit geleitet werden, und Wachstumsrichtung sowie Gesamtdurchmesser der Röhren können eingestellt werden. Wir zeigen, dass das Wachstum der Röhren durch einen osmotischen Druck in dem Membransack um den Kristall getrieben wird, der schließlich reißt, um den Druck zu verringern. Diese robusten, selbstständig wachsenden Mikroröhren öffnen Perspektiven auf vielen Gebieten, einschließlich der Erzeugung von Mikrofluidikeinheiten und der Selbstorganisation von halbdurchlässigen Metalloxid-Membranen für vielfältige Anwendungen.

Solche Röhren können aus beinahe jedem beliebigen Polyoxometallat gebildet werden (solange sich die Löslichkeit einstellen lässt), sodass sich mikrometergroße POM-Röhren aus Materialien herstellen lassen, die inhärent funktionell sind (z.B. katalytisch, elektrochemisch oder gastbindend). Beispielsweise versuchen wir, Röhrenstrukturen unter Verwendung des katalytisch aktiven Tetraruthenium-POM^[132,133] $[\text{Ru}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]^{10-}$ herzustellen, um zu

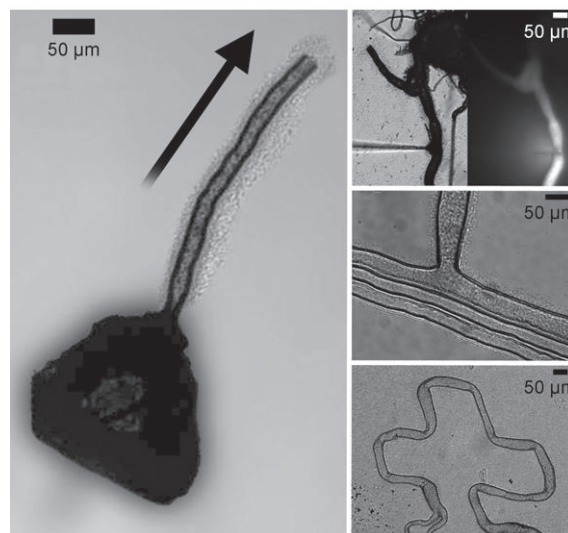
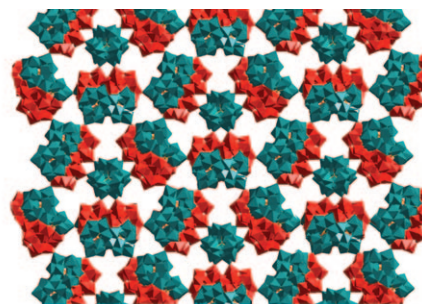


Abbildung 27. Wachstum von POM-Röhren. Oben: Kristallstruktur des Polyoxometallat-Netzwerks aus dreifach und vierfach verknüpften Keggin-Clustern (grün bzw. rot). Unten: Wachstum der Röhre aus dem Kristall über einen Zeitraum von 20 Sekunden (linke Seite), Eignung zur leckagefreien Injektion von Fluid in die Röhren (rechts oben), Eignung zum Zusammenfügen von Röhren (rechts Mitte) und Eignung zum „Zeichnen“ der Röhren in einer bestimmten Form (rechts unten).

sehen, ob eine Wasserspaltung innerhalb der Röhren oder die Verwendung des Materials als Membran zur Trennung von Gas und Lösungsmittel möglich ist. Das gerichtete Wachstum von POM-Röhren auf ITO-Elektroden (um die Packungsdichte des Materials zu maximieren) unter Verwendung eines POM, das Wasser spalten kann, wäre ein schönes Beispiel für ein hierarchisches System, das zum Erreichen eines Ziels mehrere Funktionen nutzt.^[170]

Zuletzt erwähnen wir, dass die Verbindungsklasse der Polyoxometallate bei der Definition des neuen Gebiets der anorganischen Systemchemie wichtig werden könnte. Dieses Gebiet umfasst die Untersuchung von komplexen (selbst-)organisierenden Systemen, insbesondere wenn diese weit vom Gleichgewicht entfernt sind.^[171] Dies liegt daran, dass die supramolekulare Selbstorganisation von Systemen, die dissipative Strukturen bilden können, zu adaptivem chemischen Verhalten und zu funktionellen (Nano)systemen führen kann. Ein Beispiel hierfür ist die Organisation von Polyoxometallat-Bausteinen zu Röhrenstrukturen im Mikrometermaßstab.^[172] Die Kombination von adaptiven Systemen mit Nano- und Mikrostrukturen könnte einen neuen Weg der Organisation

und Entwicklung funktioneller Systeme eröffnen, auf dem die anorganische Chemie „zum Leben erwacht“.

Wir danken dem EPSRC, der University of Glasgow und WestCHEM für ihre Unterstützung sowie Carsten Streb und Johannes Thiel für ihre beratende Mitwirkung.

Eingegangen am 11. Mai 2009

Online veröffentlicht am 3. Februar 2010

Übersetzt von Dr. Thomas Steiner, Neu-Ulm

- [1] a) M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 56–70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34–48; b) A. Müller, S. Roy in *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications* (Hrsg.: C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [2] C. L. Hill, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1–2.
- [3] D.-L. Long, E. Burkholder, L. Cronin, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 105–121.
- [4] B. Hasenknopf, *Front. Biosci.* **2005**, *10*, 275–287.
- [5] *Inorganic Synthesis*, Band 27, (Hrsg.: A. P. Ginsberg), **1990**, S. 71–135.
- [6] X. Fang, T. M. Anderson, C. L. Hill, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3606–3610; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3540–3544.
- [7] B. S. Bassil, M. H. Dickman, I. Römer, B. Kammer, U. Kortz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6305–6308; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6192–6195.
- [8] D.-L. Long, D. Orr, G. Seeber, P. Kögerler, L. J. Farrugia, L. Cronin, *J. Cluster Sci.* **2003**, *14*, 313–315.
- [9] „High Nuclearity Clusters: Iso and Heteropolyoxoanions and Relatives“: L. Cronin in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Band 7 (Hrsg.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier, Amsterdam, **2004**, pp. 1–56.
- [10] D.-L. Long, P. Kögerler, L. J. Farrugia, L. Cronin, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4312–4315; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4180–4183.
- [11] D.-L. Long, L. Cronin, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3698–3706.
- [12] A. Müller, E. Krickemeyer, J. Meyer, H. Bögge, F. Peters, W. Plass, E. Diemann, S. Dillinger, F. Nonnenbruch, M. Randerrath, C. Menke, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2293–2295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2122–2126.
- [13] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, F. Peters, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3567–3571; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3359–3363.
- [14] C. Ritchie, E. Burkholder, P. Kögerler, L. Cronin, *Dalton Trans.* **2006**, 1712–1714.
- [15] C. Ritchie, C. Streb, J. Thiel, S. G. Mitchell, H. N. Miras, D.-L. Long, T. Boyd, R. D. Peacock, T. McGlone, L. Cronin, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6987–6990; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6881–6884.
- [16] C. Fleming, D.-L. Long, N. McMillan, J. Johnston, N. Bovet, V. Dhanak, N. Gadegaard, P. Kögerler, L. Cronin, M. Kadodwala, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 229–233.
- [17] S. Himeno, T. Katsuta, M. Takamoto, M. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 100–105.
- [18] C. Y. Sun, S. X. Liu, D. D. Liang, K. Z. Shao, Y. H. Ren, Z. M. Su, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1883–1888.
- [19] N. Zou, W. L. Chen, Y. G. Li, W. L. Liu, E. B. Wang, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 1367–1370.
- [20] C. Baffert, J. F. Boas, A. M. Bond, P. Kögerler, D.-L. Long, J. R. Pilbrow, L. Cronin, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8472–8483.
- [21] N. Fay, A. M. Bond, C. Baffert, J. F. Boas, J. R. Pilbrow, D.-L. Long, L. Cronin, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3502–3510.
- [22] A. M. Douvas, E. Makarona, N. Glezos, P. Argitis, J. A. Mielczarski, E. Mielczarski, *ACS Nano* **2008**, *2*, 733–742.
- [23] D.-L. Long, Y. F. Song, E. F. Wilson, P. Kögerler, S. X. Guo, A. M. Bond, J. S. J. Hargreaves, L. Cronin, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4456–4459; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4384–4387.
- [24] D.-L. Long, P. Kögerler, A. D. C. Parenty, J. Fielden, L. Cronin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4916–4921; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4798–4803.
- [25] J. Yan, D.-L. Long, E. F. Wilson, L. Cronin, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4440–4444; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4376–4380.
- [26] a) M. Sadakane, K. Yamagata, K. Kodato, K. Endo, K. Toriumi, Y. Ozawa, T. Ozeki, T. Nagai, Y. Matsui, N. Sakaguchi, W. D. Pyrz, D. J. Buttrey, D. A. Blom, T. Vogt, W. Ueda, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3840–3844; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3782–3786; b) A. M. Todea, A. Merca, H. Bögge, T. Glaser, J. M. Pigga, M. L. K. Langston, T. Liu, R. Prozorov, M. Luban, C. Schröder, W. H. Casey, A. Müller, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 524–529; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 514–519.
- [27] a) C. Schäffer, A. Merca, H. Bögge, A. M. Todea, M. L. Kistler, T. B. Liu, R. Thouvenot, P. Gouzerh, A. Müller, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 155–159; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 149–153; b) N. Leclerc-Laronze, J. Marrot, R. Thouvenot, E. Cadot, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5086–5089; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4986–4989.
- [28] G. E. Sigmon, D. K. Unruh, J. Ling, B. Weaver, M. Ward, L. Pressprich, A. Simonetti, P. C. Burns, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2775–2778; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2737–2740.
- [29] *Polyoxometalate Molecular Science* (Hrsg.: J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller, M. T. Pope), Kluwer, Dordrecht, **2003**.
- [30] R. P. Bontchev, M. Nyman, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6822–6824; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6670–6672.
- [31] J. Y. Niu, P. T. Ma, H. Y. Niu, J. Li, J. W. Zhao, Y. Song, J. P. Wang, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8739–8748.
- [32] R. Tsunashima, D.-L. Long, H. N. Miras, D. Gabb, C. P. Pra-deep, L. Cronin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 117–120; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 113–116.
- [33] C. A. Ohlin, E. M. Villa, J. C. Fetting, W. H. Casey, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5716–5718; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5634–5636.
- [34] E. V. Chubarova, M. H. Dickman, B. Keita, L. Nadjo, F. Miserque, M. Mifsud, I. W. C. E. Arends, U. Kortz, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9685–9689; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9542–9546.
- [35] M. Pley, M. S. Wickleder, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4262–4264; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4168–4170.
- [36] C. L. Hill, *Nature* **2008**, *455*, 1045.
- [37] 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.
- [38] T. M. Anderson, R. Cao, E. Slonkina, B. Hedman, K. O. Hodgson, K. I. Hardcastle, W. A. Neiwert, S. X. Wu, M. L. Kirk, S. Knottenbelt, E. C. Depperman, B. Keita, L. Nadjo, D. G. Musaev, K. Morokuma, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11948–11949.
- [39] R. Cao, T. M. Anderson, P. M. B. Piccoli, A. J. Schultz, T. F. Koetzle, Y. V. Geletii, E. Slonkina, B. Hedman, K. O. Hodgson, K. I. Hardcastle, X. Fang, M. L. Kirk, S. Knottenbelt, P. Kögerler, D. G. Musaev, K. Morokuma, M. Takahashi, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11118–11133.
- [40] a) R. Cao, T. M. Anderson, D. A. Hillesheim, P. Kögerler, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9520–9522; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9380–9382; b) U. Kortz, U. Lee, H.-C. Joo, K.-M. Park, S. S. Mal, M. H. Dickman, G. B. Jameson, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9523–9524; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9383–9384.
- [41] E. Poverenov, I. Efremenko, A. I. Frenkel, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, G. Leitus, L. Konstantinovski, J. M. L. Martin, D. Milstein, *Nature* **2008**, *455*, 1093–1096.

- [42] D. Barats, G. Leitus, R. Popovitz-Biro, L. J. W. Shimon, R. Neumann, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 10056–10060; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9908–9912.
- [43] B. S. Bassil, S. S. Mal, M. H. Dickman, U. Kortz, H. Oelrich, L. Walder, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6696–6697.
- [44] L. K. Yan, X. López, J. J. Carbó, R. Sniatynsky, D. C. Duncan, J. M. Poblet, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8223–8233.
- [45] B. Hasenknopf, K. Micoine, E. Lacôte, S. Thorimbert, M. Malacria, R. Thouvenot, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5001–5013.
- [46] Y. Q. Lan, S. L. Li, Z. M. Su, K. Z. Shao, J. F. Ma, X. L. Wang, E. B. Wang, *Chem. Commun.* **2008**, 58–60.
- [47] C. Streb, D.-L. Long, L. Cronin, *Chem. Commun.* **2007**, 471–473.
- [48] H. Y. An, E. B. Wang, D. R. Xiao, Y. G. Li, Z. M. Su, L. Xu, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 918–922; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 904–908.
- [49] Y. Q. Lan, S. L. Li, X. L. Wang, K. Z. Shao, D. Y. Du, Z. M. Su, E. B. Wang, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9999–10006.
- [50] D.-L. Long, P. Kögerler, L. J. Farrugia, L. Cronin, *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 352–357.
- [51] H. N. Miras, E. F. Wilson, L. Cronin, *Chem. Commun.* **2009**, 1297–1311.
- [52] D.-L. Long, C. Streb, Y. F. Song, S. Mitchell, L. Cronin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1830–1832, zit. Lit.
- [53] H. N. Miras, D.-L. Long, P. Kögerler, L. Cronin, *Dalton Trans.* **2008**, 214–221.
- [54] H. N. Miras, J. Yan, D.-L. Long, L. Cronin, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8548–8551; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8420–8423.
- [55] 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.
- [56] E. F. Wilson, H. Abbas, B. J. Duncombe, C. Streb, D.-L. Long, L. Cronin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13876–13884.
- [57] Y. F. Song, D.-L. Long, S. E. Kelly, L. Cronin, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9137–9139.
- [58] M. T. Ma, T. Waters, K. Beyer, R. Palamarczuk, P. J. S. Richardt, R. A. J. O'Hair, A. G. Wedd, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 598–606.
- [59] C. A. Ohlin, E. M. Villa, J. C. Fetting, W. H. Casey, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8375–8378; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8251–8254.
- [60] T. B. Liu, E. Diemann, H. L. Li, A. W. M. Dress, A. Müller, *Nature* **2003**, *426*, 59–62.
- [61] G. Liu, T. B. Liu, *Langmuir* **2005**, *21*, 2713–2720.
- [62] A. Proust, R. Thouvenot, P. Gouzerh, *Chem. Commun.* **2008**, 1837–1852.
- [63] Z. H. Peng, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 948–953; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 930–935.
- [64] J. Hao, Y. Xia, L. S. Wang, L. Ruhlmann, Y. L. Zhu, Q. Li, P. C. Yin, Y. G. Wei, H. Y. Guo, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2666–2670; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2626–2630.
- [65] Y. L. Zhu, L. S. Wang, J. Hao, P. C. Yin, J. Zhang, Q. Li, L. Zhu, Y. G. Wei, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3076–3080.
- [66] Y. F. Song, D.-L. Long, L. Cronin, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3974–3978; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3900–3904.
- [67] Y. F. Song, N. McMillan, D.-L. Long, J. Thiel, Y. L. Ding, H. S. Chen, N. Gadegaard, L. Cronin, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2349–2354.
- [68] J. Li, I. Huth, L. M. Chamoreau, B. Hasenknopf, E. Lacôte, S. Thorimbert, M. Malacria, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2069–2072; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2035–2038.
- [69] 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.
- [70] L. F. Piedra-Garza, M. H. Dickman, O. Moldovan, H. J. Breunig, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 411–413.
- [71] D.-L. Long, H. Abbas, P. Kögerler, L. Cronin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13880–13881.
- [72] D.-L. Long, O. Brucher, C. Streb, L. Cronin, *Dalton Trans.* **2006**, 2852–2860.
- [73] A. H. Ismail, M. H. Dickman, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1559–1565.
- [74] C. P. Pradeep, D.-L. Long, P. Kögerler, L. Cronin, *Chem. Commun.* **2007**, 4254–4256.
- [75] a) X. K. Fang, P. Kögerler, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8243–8246; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8123–8126; b) X. K. Fang, P. Kögerler, *Chem. Commun.* **2008**, 3396–3398.
- [76] F. Hussain, R. W. Gable, M. Speldrich, P. Kögerler, C. Boskovic, *Chem. Commun.* **2009**, 328–330.
- [77] M. N. Sokolov, V. S. Korenev, N. V. Izarova, E. V. Peresypkina, C. Vicent, V. P. Fedin, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1805–1807.
- [78] S. S. Mal, M. H. Dickman, U. Kortz, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9851–9855.
- [79] C. P. Pradeep, D.-L. Long, C. Streb, L. Cronin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14946–14947.
- [80] M. Ibrahim, M. H. Dickman, A. Suchopar, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1649–1654.
- [81] S. Uchida, R. Kawamoto, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5136–5144.
- [82] T. Akutagawa, D. Endo, F. Kudo, S. I. Noro, S. Takeda, L. Cronin, T. Nakamura, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 812–816.
- [83] J. L. Xie, B. F. Abrahams, A. G. Wedd, *Chem. Commun.* **2008**, 576–578.
- [84] E. Coronado, C. Giménez-Saiz, C. Martí-Gastaldo, *Eng. Cryst. Mater. Proper.* **2008**, 173–191.
- [85] H. Abbas, C. Streb, A. L. Pickering, A. R. Neil, D.-L. Long, L. Cronin, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 635–642.
- [86] Y. F. Song, H. Abbas, C. Ritchie, N. McMillan, D.-L. Long, N. Gadegaard, L. Cronin, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1903–1908.
- [87] C. Streb, C. Ritchie, D.-L. Long, P. Kögerler, L. Cronin, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7723–7726; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7579–7582.
- [88] T. Arumuganathan, S. K. Das, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 496–507.
- [89] J. Thiel, C. Ritchie, C. Streb, D.-L. Long, L. Cronin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4180–4181.
- [90] A. X. Tian, J. Ying, J. Peng, J. Q. Sha, H. J. Pang, P. P. Zhang, Y. Chen, M. Zhu, Z. M. Su, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 3717–3724.
- [91] M. Jiang, T. F. Jiao, M. H. Liu, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 959–965.
- [92] M. Xu, Y. C. Li, W. Li, C. Q. Sun, L. X. Wu, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *315*, 753–760.
- [93] T. Ito, H. Yashiro, T. Yamase, *Langmuir* **2006**, *22*, 2806–2810.
- [94] T. Akutagawa, R. Jin, R. Tunashima, S. Noro, L. Cronin, T. Nakamura, *Langmuir* **2008**, *24*, 231–238.
- [95] S. Y. Gao, R. Cao, C. P. Yang, *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *324*, 156–166.
- [96] D. G. Kurth, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2008**, *9*, 014103.
- [97] S. Q. Liu, H. Mohwald, D. Volkmer, D. G. Kurth, *Langmuir* **2006**, *22*, 1949–1951.
- [98] Y. Nagaoka, S. Shiratori, Y. Einaga, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4004–4010.
- [99] G. Bazzan, W. Smith, L. C. Francesconi, C. M. Drain, *Langmuir* **2008**, *24*, 3244–3249.
- [100] Y. F. Song, N. McMillan, D.-L. Long, S. Kane, J. Malm, M. O. Riehle, C. P. Pradeep, N. Gadegaard, L. Cronin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1340–1341.
- [101] L. Cronin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3656–3658; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3576–3578.
- [102] J. Zhang, Y. F. Song, L. Cronin, T. B. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14408–14409.
- [103] H. L. Li, H. Sun, W. Qi, M. Xu, L. X. Wu, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1322–1325; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1300–1303.

- [104] B. L. Chen, H. J. Jiang, Y. Zhu, A. Cammers, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4166–4167.
- [105] G. Liu, T. B. Liu, S. S. Mal, U. Kortz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10103–10110.
- [106] P. P. Mishra, J. Pigga, T. B. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1548–1549.
- [107] P. P. Mishra, J. Jing, L. C. Francesconi, T. B. Liu, *Langmuir* **2008**, *24*, 9308–9313.
- [108] A. A. Verhoeff, M. L. Kistler, A. Bhatt, J. Pigga, J. Groenewold, M. Klokkenburg, S. Veen, S. Roy, T. B. Liu, W. K. Kegel, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 066104.
- [109] G. Maayan, R. Popovitz-Biro, R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4968–4969.
- [110] J. Zhang, B. Keita, L. Nadjo, I. M. Mbomekalle, T. B. Liu, *Langmuir* **2008**, *24*, 5277–5283.
- [111] R. Y. Wang, D. Z. Jia, L. Zhang, L. Liu, Z. P. Guo, B. Q. Li, J. X. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 687–692.
- [112] M. Boujtita, J. Boixel, E. Blart, C. R. Mayer, F. Odobel, *Polyhedron* **2008**, *27*, 688–692.
- [113] J. A. Fernández, X. Lopez, C. Bo, C. de Graaf, E. J. Baerends, J. M. Poblet, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12244–12253.
- [114] B. Keita, T. B. Liu, L. Nadjo, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 19–33.
- [115] W. Qi, H. L. Li, L. X. Wu, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 8257–8263.
- [116] Z. Kang, Y. Liu, C. H. A. Tsang, D. D. D. Ma, E. B. Wang, S. T. Lee, *Chem. Commun.* **2009**, 413–415.
- [117] W. Guan, G. C. Yang, C. G. Liu, P. Song, L. Fang, L. K. Yan, Z. M. Su, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5245–5252.
- [118] J. Lehmann, A. Gaita-Ariño, E. Coronado, D. Loss, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 312–317.
- [119] C. J. Calzado, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Arino, N. Suaud, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5889–5901.
- [120] C. Aronica, G. Chastanet, E. Zueva, S. A. Borshch, J. M. Clemente-Juan, D. Luneau, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2365–2371.
- [121] P. Mialane, C. Duboc, J. Marrot, E. Rivière, A. Dolbecq, F. Sécheresse, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1950–1959.
- [122] J. W. Zhao, J. Zhang, S. T. Zheng, G. Y. Yang, *Chem. Commun.* **2008**, 570–572.
- [123] T. Yamase, H. Abe, E. Ishikawa, H. Nojiri, Y. Ohshima, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 138–148.
- [124] B. Botar, P. Kögerler, *Dalton Trans.* **2008**, 3150–3152.
- [125] Q. Wu, Y. G. Li, Y. H. Wang, E. B. Wang, Z. M. Zhang, R. Clerac, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1606–1612.
- [126] C. Ritchie, A. Ferguson, H. Nojiri, H. N. Miras, Y. F. Song, D.-L. Long, E. Burkholder, M. Murrie, P. Kögerler, E. K. Brechin, L. Cronin, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5691–5694; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5609–5612.
- [127] M. A. AlDamen, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, C. Marti-Gastaldo, A. Gaita-Ariño, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8874–8875.
- [128] N. Mizuno, K. Yamaguchi, *Chem. Rec.* **2006**, *6*, 12–22.
- [129] J. Piera, J. E. Bäckvall, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3558–3576; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3506–3523.
- [130] C. L. Hill, *J. Mol. Catal. A* **2007**, *262*, 2–6.
- [131] M. Carraro, A. Sartorel, G. Scorrano, T. Carofiglio, M. Bonchio, *Synthesis* **2008**, 1971–1978.
- [132] A. Sartorel, M. Carraro, G. Scorrano, R. De Zorzi, S. Geremia, N. D. McDaniel, S. Bernhard, M. Bonchio, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5006–5007.
- [133] Y. V. Geletii, B. Botar, P. Kögerler, D. A. Hillesheim, D. G. Musaev, C. L. Hill, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3960–3963; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3896–3899.
- [134] N. V. Maksimchuk, M. N. Timofeeva, M. S. Melgunov, A. N. Shmakov, Y. A. Chesalov, D. N. Dybtsev, V. P. Fedin, O. A. Kholdeeva, *J. Catal.* **2008**, *257*, 315–323.
- [135] A. M. Al-Ajlouni, O. Sağlam, T. Diafla, F. E. Kühn, *J. Mol. Catal. A* **2008**, *287*, 159–164.
- [136] L. L. Liu, C. C. Chen, X. F. Hu, T. Mohamood, W. H. Ma, J. Lin, J. C. Zhao, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 283–289.
- [137] R. H. Ingle, A. Vinu, S. B. Halligudi, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 931–938.
- [138] C. Galli, P. Gentili, A. S. N. Pontes, J. A. F. Gamelas, D. V. Evtuguin, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1461–1467.
- [139] G. Maayan, R. Neumann, *Catal. Lett.* **2008**, *123*, 41–45.
- [140] D. W. Pan, J. H. Chen, W. Y. Tao, L. H. Nie, S. Z. Yao, *Langmuir* **2006**, *22*, 5872–5876.
- [141] E. Cartuyvels, G. Absillis, T. N. Parac-Vogt, *Chem. Commun.* **2008**, 85–87.
- [142] G. Absillis, E. Cartuyvels, R. Van Deun, T. N. Parac-Vogt, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17400–17408.
- [143] A. Alhanash, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, *Catal. Lett.* **2008**, *120*, 307–311.
- [144] H. Hori, A. Yamamoto, K. Koike, S. Kutsuna, M. Murayama, A. Yoshimoto, R. Arakawa, *Appl. Catal. B* **2008**, *82*, 58–66.
- [145] K. Kamata, S. Yamaguchi, M. Kotani, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2441–2444; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2407–2410.
- [146] Y. Kikukawa, S. Yamaguchi, K. Tsuchida, Y. Nakagawa, K. Uehara, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5472–5478.
- [147] V. Mirkhani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, I. Mohammadpoor-Baltork, N. Rasouli, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 2171–2174.
- [148] J. Etteedgui, R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4–5.
- [149] J. Macht, M. J. Janik, M. Neurock, E. Iglesia, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10369–10379.
- [150] K. Inumaru, T. Ishihara, Y. Kamiya, T. Okuhara, S. Yamanaka, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7769–7772; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7625–7628.
- [151] Y. Kikukawa, S. Yamaguchi, Y. Nakagawa, K. Uehara, S. Uchida, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15872–15878.
- [152] Y. B. Xie, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1823–1831.
- [153] A. V. Sankarraj, S. Ramakrishnan, C. Shannon, *Langmuir* **2008**, *24*, 632–634.
- [154] W. B. Kim, T. Voith, G. J. Rodriguez-Rivera, J. A. Dumesic, *Science* **2004**, *305*, 1280–1283.
- [155] A. Ogata, H. Yanagie, E. Ishikawa, Y. Morishita, S. Mitsui, A. Yamashita, K. Hasumi, S. Takamoto, T. Yamase, M. Eriguchi, *Br. J. Cancer* **2008**, *98*, 399–409.
- [156] H. Yanagie, A. Ogata, S. Mitsui, T. Hisa, T. Yamase, M. Eriguchi, *Biomed. Pharmacother.* **2006**, *60*, 349–352.
- [157] S. Mitsui, A. Ogata, H. Yanagie, H. Kasano, T. Hisa, T. Yamase, M. Eriguchi, *Biomed. Pharmacother.* **2006**, *60*, 353–358.
- [158] R. Prudent, V. Moucadet, B. Laudet, C. Barette, L. Lafanechère, B. Hasenknopf, J. Li, S. Bareyt, E. Lacôte, S. Thorimbert, M. Malacria, P. Gouzerh, C. Cochet, *Chem. Biol.* **2008**, *15*, 683–692.
- [159] K. Dan, T. Yamase, *Biomed. Pharmacother.* **2006**, *60*, 169–173.
- [160] S. Shigeta, S. Mori, T. Yamase, N. Yamamoto, N. Yamamoto, *Biomed. Pharmacother.* **2006**, *60*, 211–219.
- [161] M. Inoue, T. Suzuki, Y. Fujita, M. Oda, N. Matsumoto, T. Yamase, *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 1225–1233.
- [162] E. Bae, J. W. Lee, B. H. Hwang, J. Yeo, J. Yoon, H. J. Cha, W. Choi, *Chemosphere* **2008**, *72*, 174–181.
- [163] F. Carn, N. Steunou, M. Djabourov, T. Coradin, F. Ribot, J. Livage, *Soft Matter* **2008**, *4*, 735–738.
- [164] M. Nyman, J. M. Bieker, S. G. Thoma, D. E. Trudell, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *316*, 968–976.
- [165] a) J. Schemberg, K. Schneider, D. Fenske, A. Müller, *Chem-BioChem* **2008**, *9*, 595–602; b) J. Schemberg, K. Schneider, U. Demmer, E. Warkentin, A. Müller, U. Ermler, *Angew. Chem.*

- 2007**, *119*, 2460–2465; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2408–2413.
- [166] G. Zhang, B. Keita, C. T. Craescu, S. Miron, P. de Oliveira, L. Nadjio, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 11253–11259.
- [167] H. Wille, M. Shanmugam, M. Murugesu, J. Ollesch, G. Stubbs, J. R. Long, J. G. Safar, S. B. Prusiner, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 3740–3745.
- [168] J. Sloan, G. Matthewman, C. Dyer-Smith, A. Y. Sung, Z. Liu, K. Suenaga, A. I. Kirkland, E. Flahaut, *Acs Nano* **2008**, *2*, 966–976.
- [169] a) A. Ziv, A. Grego, S. Kopilevich, L. Zeiri, P. Miro, C. Bo, A. Müller, I. A. Weinstock, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6380–6382; b) C. Schäffer, H. Bögge, A. Merca, I. A. Weinstock, D. Rehder, E. T. K. Haupt, A. Müller, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8195–8200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8051–8056; c) A. Müller, F. L. Sousa, A. Merca, H. Bögge, P. Miró, J. A. Fernández, J. M. Poblet, C. Bo, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6048–6051; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5934–5937; d) Lit. [26b].
- [170] a) C. Ritchie, G. J. T. Cooper, Y. Song, C. Streb, H. Yin, A. D. C. Parenty, D. A. MacLaren, L. Cronin, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 47–52; b) G. J. T. Cooper, L. Cronin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8368–8369.
- [171] H. N. Miras, G. J. T. Cooper, D.-L. Long, H. Bögge, A. Müller, C. Streb, L. Cronin, *Science* **2010**, *327*, 72–74.
- [172] L. Cronin, N. Krasnogor, B. G. Davis, C. Alexander, N. Robertson, J. H. G. Steinke, S. L. M. Schroeder, A. N. Khlobystov, G. J. T. Cooper, P. M. Gardner, P. Siepmann, B. J. Whitaker, D. Marsh, *Nat. Biotechnol.* **2006**, *24*, 1203–1206.
-