

Ionothermalsynthese von Polyoxometallaten

Ejaz Ahmed und Michael Ruck*

Funktionsmaterialien · Ionische Flüssigkeiten · Ionothermalsynthese · Polyoxometallate · Umweltschonende Synthese

Wegen des hohen Anwendungspotentials in Bereichen wie Katalyse, Gasspeicherung, Trennverfahren, Materialwissenschaften, Nanotechnologie, chemischer Sensorik, Umweldkontamination und Medizin erfahren Design und Synthese von Übergangsmetalloxydclustern oder Polyoxometallaten (POM) außergewöhnliche Aufmerksamkeit.^[1,2] Durch ihre unübertroffene Vielfalt an Strukturmotiven verschiedenster Topologien und Größen sind sie potentielle Bausteine für die Entwicklung von Funktionsmaterialien. Die sich rapide weiterentwickelnde Chemie der POMs reicht von porösen und sich durchdringenden Raumstrukturen über multifunktionelle Nanomaterialien, proteingroße Moleküle und poröse Kapselmaterialien bis hin zu Einzelmolekülmagneten und elektrochromen Substanzen.^[3]

POMs werden im Wesentlichen auf konventionellem Wege aus wässrigen Lösungen oder durch Hydro- bzw. Solvothermalsynthese hergestellt. Die konventionelle Synthese unter Standardbedingungen ist einfach durchzuführen, und die meisten Reaktionen sind gut reproduzierbar. Allerdings begrenzt die Verwendung von Wasser oder organischen Lösungsmitteln (z. B. Acetonitril, Methanol und Pyridin) die Reaktionstemperatur, weshalb hydro- oder solvothermale Methoden für die Herstellung von POMs entwickelt wurden.^[4] Unter diesen Bedingungen bilden sich vielfach metastabile oder intermediäre Spezies, die als kinetisch stabilisierte Substanzen isoliert werden können. Als Folge der unter diesen Bedingungen reduzierten Viskosität und erhöhten Ionizität der Lösungsmittel beschleunigt sich die Diffusion der Reaktanten und erhöht sich deren Löslichkeit. Den klassischen solvothermalen Methoden ist die Erzeugung eines erheblichen Eigendruckes zu eigen, der durch Erhitzen des Reaktionsgemisches in einem geschlossenen Behälter generiert wird. Allerdings unterliegt auch die Solvothermalsynthese erheblichen Einschränkungen, wie etwa der für die Reproduzierbarkeit notwendigen strengen Kontrolle der Reaktionsparameter, der geringen Löslichkeit der Ausgangsstoffe und einer aus Sicherheitsgründen immer noch limitierten Reaktionstemperatur.^[5,6]

Als Konsequenz aus dem wachsenden Interesse an POM-basierten Funktionsmaterialien einerseits und den Grenzen der klassischen Verfahren andererseits richtete sich der Fokus der Forschung auf die Entwicklung neuer Synthesestrategien. Morris et al. führten die Ionothermalsynthese ein – eine effiziente Methode zur Synthese von kristallinen Festkörpern, welche ionische Flüssigkeiten (ionic liquids, ILs) anstelle von Wasser oder organischen Lösungsmitteln verwendet.^[5] Wang et al., Pakhomova et al. und andere haben diese Methode für die Synthese von POMs verwendet, da ILs einen vernachlässigbar geringen Dampfdruck haben, sodass hohe Temperaturen nicht zu einem hohen Eigendruck führen.^[6]

Da die ILs sich einfach aus Ionen zusammensetzen, ist ihre Verdampfungsenthalpie deutlich höher als die von Wasser oder organischen Lösungsmitteln. Diese Eigenschaft ist die Hauptmotivation, ILs als „grüne“ Alternative zu flüchtigen organischen Lösungsmitteln einzusetzen.^[5] ILs haben weitere günstige Eigenschaften, wie hohe chemische und thermische Stabilität, einen breiten Flüssigkeitsbereich und geringe Toxizität, wodurch sie sich ideal als Lösungsmittel in organischen und anorganischen Synthesen eignen.^[7] Aufgrund ihres ionischen Charakters sind sie polare Lösungsmittel, die verschiedenartigste anorganische Ausgangsverbindungen lösen können, was jedoch maßgeblich von der Zusammensetzung der ausgewählten IL abhängt. Viele, insbesondere die von Imidazolium- oder quartären Ammoniumsalzen abgeleiteten ILs ähneln chemisch jenen organischen Kationen, die gemeinhin als strukturdirigierende Agentien oder Template beim Aufbau von Koordinationspolymeren in hydrothermalen Verfahren verwendet werden.

Der Ersatz von Lösungsmittel und organischem Template durch eine einzige IL ist die Grundlage der Ionothermalmethode zur Herstellung fester Materialien.^[5] Über die Wahl der anionischen Komponente der IL lassen sich mit der Ionothermalmethode gezielt unterschiedliche POMs synthetisieren. Bemerkenswerte Beispiele sind ein mehrkerniges, Übergangsmetallsubstituiertes POM, das aus drei $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ -Keggin-Einheiten besteht, die durch einen $\{\text{WFe}_9\}$ -Clusterkern verbunden sind (Abbildung 1),^[6a] oder eine eindimensionale, supramolekulare Struktur, die aus $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ -Anionen aufgebaut ist.^[6b] Mit $[\text{NH}_4]_2[\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}][\text{V}_7\text{O}_6\text{F}_{18}]$, das ein frustriertes magnetisches $\text{Spin-}1/2$ -Kagomé-Netzwerk aus V^{4+} (d^1)-Ionen enthält, wurde ein aussichtsreicher Kandidat für eine Quantenspinflüssigkeit erhalten.^[5b] Darüber hinaus wurden erstmalig zwei- und dreidimensionale POM-basierte metall-organische Gerüstverbindungen (polyoxometalate-

[*] E. Ahmed, Prof. Dr. M. Ruck
Fachrichtung Chemie und Lebensmittelchemie
Technische Universität Dresden, 01062 Dresden (Deutschland)
und
Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe
Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden (Deutschland)
E-Mail: michael.ruck@tu-dresden.de

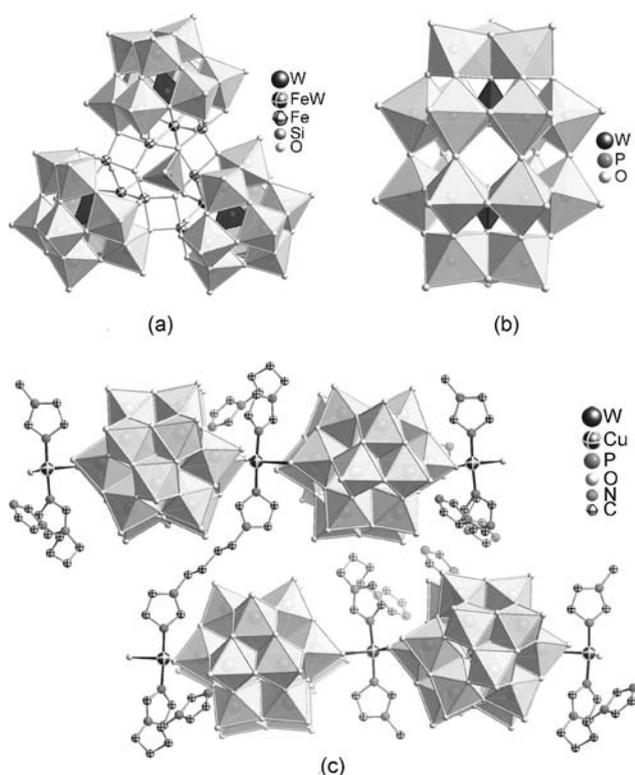


Abbildung 1. Struktur von Heteropolyoxometallaten, die durch eine Ionothermalmethode synthetisiert wurden: a) Ein neuartiges Polyoxoanion, gebildet aus drei $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ Keggin-Einheiten, die durch $\{\text{WFe}_9\}$ -Cluster verbunden sind, in $[\text{Emim}]_8\text{Na}_9[\text{WFe}_9(\mu_3\text{-O})_3(\mu_2\text{-OH})_6\text{-O}_4\text{H}_2\text{O}(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_3]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Emim = 1-Ethyl-3-methylimidazolium); b) $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ -Anion, das eine supramolekulare Kette aufbaut, in $\text{H}_3\text{-}(\text{Tea})(\text{Bmim})_3[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Tea = Triethylamin, Bmim = 1-Methyl-3-ethylimidazol); c) eine Schicht von verknüpften Clustern in $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Bbi})_{1.5}(\text{H}_2\text{Bbi})_2[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ (Bbi = 1,1-(1,4-Butandiy)l-bis(imidazol)).

based metal–organic frameworks, PMOFs) mit dieser Methode isoliert.^[6b]

Die Ionothermalsynthese bietet zahlreiche weitere Vorteile:^[6c]

- Die schwach koordinierenden Eigenschaften von ILs begünstigen die Selbstorganisation der POMs.
- Die erhöhte Löslichkeit anorganischer Vorstufenverbindungen in ILs kann die Reaktivität der Spezies in der Reaktionsmischung erheblich steigern, was durch die herkömmliche Hydro- oder Solvothermalsynthese nicht erreicht werden konnte.
- Im Unterschied zu Hydro- oder Solvothermalsynthesen werden in der Ionothermalsynthese nahezu keine konkurrierenden Reaktionen zwischen Lösungsmittel und Netzwerken beobachtet, wodurch die Komplexität des Reaktionsgeschehens gemindert wird. Die Aktivität des Wassers, das auch in ILs fast immer in Spuren enthalten ist, ist nur gering.
- Es wird vermutet, dass die Anwesenheit von Spuren an hydratisierten Halogenidionen in ILs die Bildung offener Netzwerke begünstigt.
- Die Azidität der ILs kann angepasst werden, um die erforderlichen pH-Bedingungen für die Synthese unterschiedlicher POMs zu realisieren.

- Neue Funktionsmaterialien können hergestellt werden, wenn die kationischen Anteile der ILs mit den POMs kombiniert werden. Derartige Materialien sind prädestiniert für mögliche Anwendungen als Bio- oder Elektrokatalysatoren oder als Festschmierstoffe.^[6c,8]

Dieser sich entwickelnde Ansatz unterstreicht nicht nur die Vorteile der Verwendung von ILs als Lösungsmittel bei der Herstellung neuer Arten von POMs und PMOFs, sondern gestattet auch eine effizientere Synthese. Das wichtigste Merkmal der Ionothermalsynthese ist, dass sie nicht auf poröse Feststoffe wie POMs und PMOFs beschränkt ist, sondern Anwendungspotential für fast jedes Material bietet, das unter Verwendung von „sanfter“ Chemie in Lösung hergestellt wird. ILs werden oft als „Designer-Lösungsmittel“ betrachtet; ILs, z. B. auf der Basis von Bbi-Kationen,^[6b] könnten weiterentwickelt werden, um PMOFs mit neuartigen Topologien und interessanten Eigenschaften zu synthetisieren. Gleichmaßen können ILs auch verwendet werden, um die Redoxchemie von Metallen zu steuern. Sie können eine bestimmte Oxidationsstufe oder eine Kombination von Oxidationsstufen stabilisieren, die sonst nur schwer zugänglich wären. Besonders hohe Oxidationsstufen sollten z. B. die Bildung von mehrdimensionalen Netzwerken begünstigen. Außer in der Synthese lassen sich ILs auch für das Screening von elektroaktiven Systemen nutzen.

Die Ionothermalsynthese bietet ein großes Potenzial, und ein besseres Verständnis der Prinzipien, die den Bildungsmechanismen der POMs zugrunde liegen, sollte deren gezielte Herstellung ermöglichen. Somit bildet dieser moderne Syntheseweg eine Brücke, um Strukturdesign mit den aufkommenden Klassen von Komposit- und Nanomaterialien zu verbinden. Es ist zu erwarten, dass ILs eine wichtige Rolle bei der Synthese von POM-basierten, integrierten Nanosystemen spielen werden.^[9]

Eingegangen am 4. Oktober 2011

Online veröffentlicht am 25. November 2011

- [1] a) M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 56–70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34–48; b) H. N. Miras, G. J. T. Cooper, D.-L. Long, H. Bögge, A. Müller, C. Streb, L. Cronin, *Science* **2010**, *327*, 72–74; c) T. Liu, M. L. K. Langston, D. Li, J. M. Pigga, C. Pichon, A. M. Todea, A. Müller, *Science* **2011**, *331*, 1590–1592.
- [2] a) O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Ed- daoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705–714; b) A. Dolbecq, E. Dumas, C. R. Mayer, P. Mialane, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6009–6048.
- [3] a) D.-L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1780–1803; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1736–1758; b) M. Ishaque Khan, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 105–112.
- [4] a) Z. Shi, S. Feng, L. Zhang, G. Yang, J. Hua, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2930–2935; b) J.-W. Zhao, J. Zhang, S.-T. Zheng, G.-Y. Yang, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10944–10946.
- [5] a) E. R. Cooper, C. D. Andrews, P. S. Wheatley, P. B. Webb, P. Wormald, R. E. Morris, *Nature* **2004**, *430*, 1012–1016; b) F. H. Aidoudi, D. W. Aldous, R. J. Goff, A. M. Z. Slawin, J. P. Attfield, R. E. Morris, P. Lightfoot, *Nature Chem.* **2011**, *3*, 801–806.
- [6] a) S. Lin, W. Liu, Y. Li, Q. Wu, E. Wang, Z. Zhang, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1740–1744; b) H. Fu, Y. Li, Y. Lu, W. Chen, Q. Wu, J.

- Meng, X. Wang, Z. Zhang, E. Wang, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 458–465; c) W. L. Chen, B. W. Chen, H. Q. Tan, Y. G. Li, Y. H. Wang, E. Wang, *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 310–321; d) A. S. Pakhomova, S. V. Krivovichev, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 1463–1465.
- [7] a) P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**; b) E. Ahmed, M. Ruck, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9347–9357; c) E. Ahmed, M. Ruck, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2892–2903.
- [8] Z. Li, Q. Zhang, H. Liu, P. He, X. Xu, J. Li, *J. Power Sources* **2006**, *158*, 103–109.
- [9] D.-L. Long, L. Cronin, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3698–3706.

Neugierig?



Sachbücher von WILEY-VCH



GEORG SCHWEDT

Die Chemie des Lebens

ISBN: 978-3-527-32973-1

September 2011 184 S. mit 33 Abb. Gebunden

€ 24,90

Wie immer vermittelt Georg Schwedt keine trockenen Fakten, sondern Wissen, das lebendig wird durch Geschichte und Geschichten. Schwedt reist in seinem Streifzug durch unseren menschlichen Körper und die Pflanzen- und Tierwelt. Er lehrt uns das Staunen über die Wunder der Natur, blickt zurück auf die Entwicklung der Erde, fächert ein faszinierendes Bild des Lebens von der Entstehung bis heute auf und gibt einen faszinierenden Ausblick auf die synthetische Chemie der Zukunft.

Der Leser erfährt anhand unterhaltsamer Geschichten, dass ohne die Chemie bei Mensch, Tier und Pflanze gar nichts geht. Ob Photosynthese, biochemische Fabrik Magen, Stoffwechsel, Genetik, Zellteilung oder Sexualhormone – alles wird hier anschaulich und vergnüglich erklärt.



Irrtum und Preisänderungen vorbehalten.
Stand der Daten: Juli 2011

Wiley-VCH • Tel. +49 (0) 62 01-606-400
Fax +49 (0) 62 01-606-184
E-Mail: service@wiley-vch.de

www.wiley-vch.de/sachbuch

WILEY-VCH