

Synthese
neuartiger nanoskalierter
Polyoxomolybdat-Cluster

Der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld
vorgelegte Dissertation
zur Erlangung
des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

von Eike Beckmann
aus Bielefeld

Mai 2003

Referent: Prof. Dr. Dr. h. c. mult. A. Müller

Koreferent: Prof. Dr. L. Weber

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Juli 2003

Die vorliegende Dissertation entstand im Zeitraum von Januar 1999 bis März 2003 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Achim Müller.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Achim Müller, danke ich für die Überlassung dieses interessanten Themas, für seine Anregungen und die Bereitstellung von Institutsmitteln.

Für die Durchführung folgender Analysen bzw. spektroskopischer Messungen danke ich Frau B. Michel (C,H,N-Analysen), Herrn Dipl.-Chem. A. Berkle (Natrium-Analysen), Frau U. Stuphorn (UV-VIS-Spektroskopie), Herrn T. Tak (IR- und Raman-Spektroskopie) und ganz besonders Herrn M. Schmidtman und Herrn Dr. H. Bögge (Röntgenstrukturanalysen)

Darüber hinaus gilt mein besonderer Dank für die gute Zusammenarbeit, die freundliche Arbeitsatmosphäre und die ständige Hilfsbereitschaft:

Herrn Dr. B. Botar, Frau Dipl.-Chem. Alice Clapa, Frau Dipl.-Chem. M. Czerwinska, Herrn Dr. E. Diemann, Herrn Dipl.-Chem. D. Fenske, Herrn E. Krickemeyer, Frau K. Lacey, Frau Dr. J. Lepp, Herrn Bernd Ostheider, Herrn Dipl.-Chem. S. Roy, Herrn Dipl.-Chem. J. Schemberg, Herrn Dr. K. Schneider, Herrn Dr. S. Talismanov, Herrn Dipl.-Chem. L. Toma, Herrn Dr. S.-Q. Nazir-Shah, Herrn Dr. C. Kuhlmann, Herrn Dr. A. Pohlmann, Herrn Dr. L. Allousche, Frau Dipl.-Chem. M. Talismanova, Herrn Leroy Cronin (PhD), Herrn S. Das (PhD), Herrn Dr. P. Richardt, Frau Dr. C. Rosu, Herrn Dr. A. Botar, Herrn Prof. Dr. W. Plass und Herrn Dr. A. Bockholt.

*Für meine Mutter.
In Erinnerung an meinen Vater.*

Inhalt

1. Einleitung	1
2. Die Chemie der Polyoxometallate	5
2.1 Bildung von Polyoxomolybdaten in wäßriger Lösung	5
2.2 Synthese und Struktur gemischtvalenter Polyoxomolybdate	6
2.2.1 Die Strukturelemente	7
2.2.2 Übersicht über die nanoskalierten Polyoxomolybdat-Cluster	10
2.3 Einteilung der nanoskalierten Polyoxomolybdate in unterschiedliche Struktur-Gruppen	19
3. Die Chemie der Keplerate	22
3.1 Austausch der Acetat-Liganden gegen Phosphat-Liganden	25
3.1.1 Austausch der Acetat-Liganden gegen Phosphat-Liganden bei pH=5	25
3.1.2 Austausch der Acetat-Liganden gegen Phosphat-Liganden bei pH=2	27
3.1.3 ³¹ P-Festkörper- NMR-Spektren	31
3.1.4 Abhängigkeit der Austauschreaktion vom pH-Wert	32
3.2 Mechanismus des Ligandenaustausches	33
4. Die Oxidation des {Mo₁₃₂(CH₃COO)}-Clusters 5a	35
4.1 Oxidation des {Mo ₁₃₂ (CH ₃ COO)}-Clusters 5a mit H ₂ O ₂	36
4.2 Oxidation des {Mo ₁₃₂ (CH ₃ COO)}-Clusters 5a mit H ₂ O ₂ in Gegenwart von Co(CH ₃ COO) ₂	40
4.3 Einfluß der Acetat-Liganden auf die Entstehung von Defekten in der Clusterstruktur	43
4.4 Einlagerung von Metallkationen in die Ringstruktur	43

5. Die Synthese von Molybdänblau-Clustern in schwefelsaurer Lösung	45
5.1 Synthese eines neuartigen Molybdänblau-Clusters	46
5.1.1 Aufbau der Clusterstruktur	49
5.1.2 Aufbau des zentralen Strukturteils	52
5.1.3 Aufbau der „Kappen“	54
5.1.4 Die Verknüpfungsmuster und die Symmetrie	55
5.2 Diskussion der Synthesebedingungen	56
5.2.1 Vergleich der Synthese des $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Clusters 24a mit der Synthese des $\{\text{Mo}_{154}\}$ -Clusters 8a	56
5.2.2 Vergleich der Synthese des $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Clusters 24a mit der Synthese des $\{\text{Mo}_{142}\}$ -Clusters 9a	58
5.2.3 Vergleich der Synthese des $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Clusters 24a mit der Synthese des $\{\text{Mo}_{248}\}$ -Clusters 15as	59
5.3 Einordnung der Clusterstrukturen	61
6. Zusammenfassung und Ausblick	65
7. Literatur	69
8. Experimenteller Teil	73
8.1 Experimentelle Methoden	73
8.2 Synthesevorschriften	75
9. Anhang	
I. Kristallographische Daten	I
II. IR- und Raman Spektren	X

1. Einleitung

Die Polyoxometallate der Übergangselemente finden heute Anwendung in den verschiedensten Bereichen von Wissenschaft und Technik wie zum Beispiel in der Elektrochemie, der Katalyse und in der Medizin.^{[1][2][3]} Neue Forschungsarbeiten konzentrieren sich dabei zunehmend auf den Aufbau von Hybridmaterialien aus Polyoxometallaten und organischen Molekülen.^{[4][5][6]} Die Kombination verschiedener Systeme erlaubt es, neue Materialien zu entwickeln, die die Eigenschaften der Komponenten in sich vereinen oder ganz neue Substanzeigenschaften aufweisen. Die Substanzklasse der Polyoxometallate zeichnet sich dabei vor allem durch eine große Variationsbreite im strukturellen Aufbau aus. Diese reicht von den sogenannten Keggin-Ionen bis hin zu Verbindungen, die aus über 100 Metallzentren bestehen.^[7] Es ist daher nach wie vor von großem Interesse, neue Polyoxometallate zu synthetisieren und Erkenntnisse über die Strukturbildungsprozesse dieser Cluster zu erlangen.

Die ersten Versuche, den strukturellen Aufbau von Polyoxometallaten zu verstehen, basierten auf der von A. Werner entwickelten Koordinationstheorie. Auf deren Grundlage entstand Anfang des letzten Jahrhunderts die sogenannte Miolati-Rosenheim Theorie. Der Aufbau des $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ -Ions wurde zum Beispiel von einer zentralen $[\text{SiO}_6]^{8-}$ -Einheit abgeleitet, deren sechs Sauerstoffatome formal durch $[\text{W}_2\text{O}_7]^{2-}$ -Gruppen ersetzt sind. Die $[\text{W}_2\text{O}_7]^{2-}$ -Einheiten sind dabei aus zwei über Ecken verknüpften WO_4 -Tetraedern aufgebaut.^{[8][9]} Das Konzept sah damit lediglich eine vierfache Koordination der Metallzentren vor. L. Pauling merkte dagegen 1929 an, daß die Ionenradien von Mo^{6+} und W^{6+} auch eine oktaedrische Koordination von sechs O^{2-} -Ionen ermöglichen würden. Er entwickelte daraufhin einen entsprechenden Strukturvorschlag, in dem er die Strukturen der Heteropolysäuren des Molybdäns und des Wolframs, die aus 12 Metallzentren und einem Heteroelement X wie Silicium oder Phosphor bestehen, als aus einem zentralen XO_4 -Tetraeder und 12 MoO_6 - bzw. WO_6 -Oktaedern aufgebaut beschrieb. Er nahm dabei eine generelle Eckenverknüpfung aller Koordinationspolyeder an.^[10] 1933 gelang J.K. Keggin die Strukturaufklärung der Verbindung $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Dabei wurde L. Paulings Annahme, daß das Anion aus WO_6 -Oktaedern aufgebaut ist, bestätigt. Es zeigte sich aber, daß die Metall-Sauerstoff-Polyeder sowohl über Ecken als auch über Kanten verknüpft sind.^[11]

1. Einleitung

Diese grundlegenden Strukturprinzipien und die Weiterentwicklung der Röntgenkristallographie führten im Lauf der Jahre zur Strukturaufklärung weiterer Polyoxometallat-Cluster. Die verbesserte Detektionstechnik und die Entwicklungen im Bereich der Datenverarbeitung ermöglichen immer kürzere Meß- und Rechenzeiten und es gelingt daher zunehmend auch die Röntgenstrukturanalyse großer, komplex aufgebauter Polyoxometallate. Dabei sorgte vor allem die Strukturaufklärung von Polyoxomolybdat-Clustern, aus denen das vielbeschriebene Molybdänblau besteht, durch A. Müller et al. für große Aufmerksamkeit.^{[12][13]} Neben dem hochsymmetrischen Aufbau sind diese ringförmigen, gemischtvalenten Cluster auch wegen ihres Durchmessers von 3-4 nm von besonderem Interesse.^[14] Die Größe dieser Polyoxomolybdat-Strukturen stößt damit in den Bereich der Nanochemie vor. Dieses Forschungsgebiet hat in den letzten Jahren eine große Bedeutung erlangt und befaßt sich mit den unterschiedlichsten nanoskalierten Strukturen: von sogenannten Nanopartikeln auf der Basis von organischen Polymeren oder Metalloxiden bis hin zu nano- und mesoporösen Materialien wie zum Beispiel Zeolithen. Materialien dieser Größenordnung werden zum Beispiel als Katalysatoren oder Katalysatorträger eingesetzt, spielen eine entscheidende Rolle in der Entwicklung der Halbleitertechnik oder dienen zur Speicherung bzw. kontrollierter Aufnahme und Abgabe von Substanzen.^[15] Strukturvariationen von nanoskalierten anorganischen Verbindungen zu erreichen und den Aufbau von komplexen Strukturen zu verfolgen und gegebenenfalls entsprechend zu steuern, bildet daher einen grundlegenden Schwerpunkt des Forschungsinteresses.

Im Bereich der Polyoxomolybdat-Chemie gelangen unserer Arbeitsgruppe in den letzten sieben Jahren neben der Synthese der bereits erwähnten ringförmigen Molybdänblau-Cluster die Darstellung weiterer strukturverwandter Polyoxomolybdate derselben Größenordnung. Für den Aufbau einer Struktur-Bibliothek gelten allgemein zwei Voraussetzungen: Zum einen müssen monomere Bausteinen oder verknüpfbare Einheiten vorhanden sein, aus denen die Verbindungen aufgebaut werden können, zum anderen muß ein allgemeines Reaktionsprinzip existieren, auf dem die Bildung der Verbindungen basiert. In mehreren Publikationen werden die Eigenschaften der nanoskalierten Polyoxomolybdat-Cluster und des Reaktionssystems, innerhalb dessen sich diese komplexen Strukturen bilden, beschrieben.^{[16][17]}

1. Einleitung

Der Aufbau der Polyoxomolybdat-Cluster läßt sich allgemein durch die Verknüpfung von Metall-Sauerstoff-Polyedern beschreiben. Der Vergleich der einzelnen Clusterstrukturen zeigt, daß in unterschiedlichen Verbindungen vergleichbare Strukturmuster auftreten. In der Reaktionslösung liegen damit unter den jeweiligen Synthesebedingungen Polyoxomolybdat-Einheiten vor, durch deren Aufbau die Struktur des gebildeten Clusters determiniert wird. Die allgemeine Synthesevorschrift für die gemischtvalenten Polyoxomolybdate enthält dabei jeweils zwei grundlegende, direkt aufeinander folgende Syntheseschritte: zum einen das Änsauern der wäßrigen Molybdat-Lösung und zum anderen die partielle Reduktion der Molybdänzentren. Die Baueinheiten bzw. die Cluster bilden sich entsprechend durch Kondensationsreaktionen unter Wasserabspaltung. Eine entscheidende Eigenschaft dieses Reaktionssystems ist dabei, daß zum Aufbau der Polyoxomolybdate keine aufwendigen Mehrstufensynthesen notwendig sind. Die Cluster lassen sich nach dem Einstellen der Synthesebedingungen aus der jeweiligen Reaktionslösung isolieren.

Des weiteren muß ein Reaktionssystem für den Aufbau einer Struktur-Bibliothek Syntheseparameter aufweisen, durch deren Variation man die Bildung der jeweiligen Verbindung beeinflussen kann. Dazu gehören im Fall der Polyoxomolybdate die Ausgangskonzentration an Molybdat, der pH-Wert der Reaktionslösung und die Variation der Reduktionsmittelmenge, um eine unterschiedliche partielle Reduktion der Molybdänzentren zu erreichen. Die letzten beiden Faktoren ermöglichen es, die Ladung der in der Reaktionslösung enthaltenen Polyoxomolybdate zu verändern und so die Bildung der jeweiligen Clusterkomponenten zu beeinflussen. Das System bietet somit eine hohe Flexibilität hinsichtlich der Strukturbildung. Die Art der Synthese beinhaltet die Möglichkeit, Aggregate aufzubauen und daraus unter entsprechenden Bedingungen größere Strukturen zu formen. Das Reaktionssystem bietet zudem prinzipiell die Möglichkeit, den Strukturbildungsprozess durch Template zu kontrollieren. Reaktionen dieser Art sind aus der Polyoxovanadat-Chemie bekannt; dabei wird die Geometrie des Polyoxovanadats durch ein als Templat fungierendes Anion bestimmt, das innerhalb des Polyoxometallat-Käfigs eingeschlossen wird.^{[18][19]}

Die existierenden Strukturen bilden die Basis für die Erweiterung des Systems hin zu einer Struktur-Bibliothek von Verbindungen, die jeweils durch eine bestimmte Variation der Syntheseparameter dargestellt werden können.

1. Einleitung

Die Weiterentwicklung des Systems setzt die strukturelle Analyse der dargestellten Polyoxomolybdate und den Vergleich der jeweiligen Synthesebedingungen voraus. Auf diesem Weg kann man Informationen darüber erhalten, welche Variation der jeweiligen Parameter zu welcher Art von Cluster führt. Auf dieser Grundlage können dann entsprechend weitere Kombinationen der Reaktionsparameter getestet werden. Neben der detaillierten Analyse des bekannten Parameter besteht eine andere Weiterentwicklungsmöglichkeit darin, zusätzliche Faktoren aufzufinden, die es ermöglichen, Einfluß auf das System zu nehmen und so weitere Strukturvariationen zu erreichen.

Im Rahmen dieser Arbeit soll daher an ausgewählten Reaktionen die Variation von Reaktionsparametern wie pH-Wert und Reduktionsmittel-Menge untersucht werden. Das beschriebene Reaktionssystem umfasst verschiedene Strukturtypen von Polyoxomolybdaten. In Hinblick auf den Bildungsprozeß dieser nanoskalierten Cluster ist die Flexibilität der Strukturbildung für die vollständige Charakterisierung des Systems von Interesse. Da bisher nur die direkte Synthese der einzelnen Strukturtypen betrachtet wurde, soll des weiteren untersucht werden, ob die Möglichkeit besteht Cluster durch die Wahl geeigneter Reaktionsparameter in einander umzuwandeln. Neben der gezielten Änderung der bekannten Reaktionsparameter soll zudem untersucht werden, ob weitere Faktoren wie zum Beispiel die Koordination unterschiedlicher Liganden die Strukturbildung beeinflussen.

2. Die Chemie der Polyoxometallate

Für die Chemie der Elemente Molybdän, Wolfram und Vanadium ist die Bildung von Polyoxoanionen besonders charakteristisch. Die Metalle weisen in den höheren Oxidationsstufen ein günstiges Verhältnis von Ladung und Ionenradius und die Möglichkeit zur Bildung von $d\pi$ - $p\pi$ -Metall-Sauerstoff Bindungen auf. Die Kombination dieser beiden Eigenschaften ermöglicht die Erweiterung der Koordinationszahl von 4 auf 6 (bzw. 7), was entscheidend für die Strukturvielfalt dieser Verbindungsklasse ist.^[20]

Isopolyanionen stellen dabei Metall-Sauerstoff-Cluster dar, die nur aus Atomen eines Metalls aufgebaut sind. Sie bilden sich im einfachsten Fall durch Ansäuern einer Lösung der monomeren MO_4^{x-} -Ionen durch Kondensation unter Wasserabspaltung. Enthält der Cluster dagegen ein Heteroatom wie z.B. As, P etc., so wird dieser oft als Heteropolyanion bezeichnet.^[20]

Die Strukturen der Polyanionen werden allgemein in Analogie zu Festkörperstrukturen durch metallzentrierte MO_n -Polyeder beschrieben, die über Ecken, Kanten oder seltener Flächen verknüpft sind. Das Zentralatom ist dabei nicht exakt in der Mitte des Polyeders positioniert, sondern ist zur Peripherie des Moleküls d.h. entweder zu einer Ecke oder zu einer Kante des jeweiligen Polyeders hin verschoben. Die Verknüpfung der Polyeder folgt dabei in den meisten Fällen einem von W. N. Lipscomb formulierten Strukturprinzip, nach dem Polyoxoanionen keine Koordinationspolyeder mit mehr als zwei terminalen Sauerstoffen aufweisen.^[21] Es sind allerdings einige sogenannte Anti-Lipscomb-Strukturen bekannt.^[22]

2.1 Bildung von Polyoxomolybdaten in wässriger Lösung

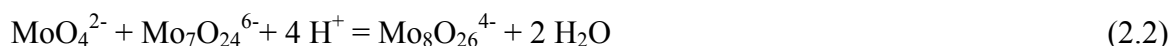
Für das Element Molybdän in der Oxidationsstufe +VI sind aus wässriger Lösung Polyoxomolybdate bei unterschiedlichen pH-Werten isoliert und charakterisiert worden. Bei einem gegebenen pH-Wert stoppt der Kondensationsprozeß, wenn die Basizität der terminalen Sauerstoffatome soweit abgenommen hat, daß keine Protonierung mehr stattfinden kann. Die Erhöhung der H^+ -Konzentration führt zu einer weiteren Kondensation und hat damit die Bildung eines größeren Teilchens zur Folge. Wird die H^+ -Konzentration jedoch zu hoch, so fällt aus der Lösung hydratisiertes Molybdän(VI)oxid aus.

2. Die Chemie der Polyoxometallate

Das monomere Anion MoO_4^{2-} **1a** ist tetraedrisch gebaut und in wässriger Lösung bei hohen pH-Werten stabil ($\text{pH} \gg 7$). Das Ansäuern der Lösung führt nach Glg. (2.1) zur Bildung des Heptamolybdates $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ **2a**



Dieses Molybdän(VI)-Oxoanion stellt bis zu einem pH-Wert von $\text{pH}=3$ das einzige bekannte Kondensationsprodukt dar und besteht im Gegensatz zum MoO_4^{2-} -Ion **1a** aus kantenverknüpften MoO_6 -Oktaedern. Wird der pH-Wert der Lösung weiter erniedrigt, so bildet sich zwischen $\text{pH}=2$ und $\text{pH}=3$ wahrscheinlich ein Gemisch aus protoniertem Heptamolybdat und Octamolybdat. Letzteres erhält man formal durch die Kondensation von Molybdat und Heptamolybdat nach Ggl. (2.2)



Das Octamolybdat-Ion wurde aus wässriger Lösung als β - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ **3a** kristallisiert und ist ebenso wie das Heptamolybdat-Ion **2a** aus kantenverknüpften MoO_6 -Einheiten aufgebaut.^{[20][23][24]}

Bei einem pH-Wert von $\text{pH}=1$ konnte das bisher größte bekannte Molybdän(VI)-Oxoanion $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$ **4a** isoliert werden. Die Struktur dieses Clusters ist in Lösung und im Festkörper identisch und enthält neben MoO_6 -Oktaedern auch pentagonal bipyramidale MoO_7 -Einheiten.^{[25][26]}

2.2 Synthese und Struktur gemischtvalenter Polyoxomolybdate

Für das Wachstum eines diskreten, nanoskalierten Clusters in wässriger Lösung darf die Basizität der terminalen Sauerstoffatome jeweils nur soweit erhöht werden, daß das aus den weiteren Kondensationsreaktionen resultierende Polyoxoanion in Lösung verbleibt. Zu diesem Zweck kann die Gesamtladung des Anions zum Beispiel durch die partielle Reduktion der Metallzentren oder durch die Einführung eines weiteren Metalls in einer niedrigeren Oxidationsstufe in die Clusterstruktur erhöht werden.

2. Die Chemie der Polyoxometallate

Unserer Arbeitsgruppe gelang in den letzten Jahren die Synthese verschiedener gemischtvalenter Polyoxometallat-Cluster, die sowohl durch ihre hohe Anzahl an Metallzentren als auch durch ihren symmetrischen Aufbau große Aufmerksamkeit hervorriefen. Besonders hervorzuheben ist dabei die erstmalige Kristallisation und vollständige Charakterisierung von Verbindungen, die das vielbeschriebene „Molybdänblau“ bilden. [27]

Die Strukturen dieser nanoskalierten Cluster sind auf den ersten Blick sehr komplex. Vergleicht man aber den Aufbau der verschiedenen Cluster, so erkennt man zum Teil übereinstimmende Strukturmuster. Diese ermöglichen die Definition einer Anzahl von Strukturelementen, aus denen man die Cluster formal zusammensetzen kann. Die Struktureinheiten erlauben aber keine Aussage über die in Lösung existenten Zwischenprodukte der Kondensationsreaktionen. Im folgenden soll zuerst ein Überblick über diese Struktureinheiten gegeben werden.

2.2.1 Die Strukturelemente

Die Strukturelemente werden als Molybdän-Sauerstoff-Polyeder beschrieben. Die je nach Clustertyp unterschiedliche Anzahl an Protonierungen und reduzierten Molybdänzentren der einzelnen Baugruppen wird an dieser Stelle nicht diskutiert. Des Weiteren muß berücksichtigt werden, daß die Baueinheiten in den unterschiedlichen Polyoxomolybdaten über Mo-O-Mo-Brücken verknüpft sind. Die Gesamtzahl der in einem Cluster enthaltenen Sauerstoffatome ergibt sich daher nicht durch Addition der Sauerstoffatome der aufgeführten Strukturelemente. Die Farben der Polyeder richten sich nach der in dieser Arbeit gewählten Farbgebung für die Polyoxomolybdat-Strukturen.

I. {Mo₁}-Einheit

Das kleinste Strukturelement ist die sogenannte {Mo₁}-Einheit. Diese entspricht formal einem einfachen MoO₆-Oktaeder.



Abb. 1: {Mo₁}-Einheit

2. Die Chemie der Polyoxometallate

II. $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheit

Das nächst größere Strukturelement ist die $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheit. In diesem Strukturelement sind zwei MoO_6 -Oktaeder entweder kanten- ($\{\text{Mo}_2\}^*$ -Einheit) oder eckenverknüpft ($\{\text{Mo}_2\}$ -Einheit).



Abb. 2: **a)** $\{\text{Mo}_2\}^*$ -Einheit mit Kantenverknüpfung der MoO_6 -Oktaeder. **b)** $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheit mit Eckenverknüpfung der MoO_6 -Oktaeder

III. $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Einheit

Neben der oktaedrischen ist die pentagonal bipyramidale Koordination der Molybdänzentren strukturbestimmend, da aus dieser Art der Koordination eine fünfzählige Symmetrie des Strukturelementes resultiert. Die zentrale MoO_7 -Einheit des Strukturelementes ist mit 5 MoO_6 -Oktaedern über Kanten verknüpft. Die $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Einheit wird im folgenden aufgrund der Symmetrie als „pentagonale Einheit“ oder vereinfacht als „Pentagon“ bezeichnet.



Abb. 3: $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Einheit: pentagonale MoO_7 -Bipyramide türkis, MoO_6 -Oktaeder blau.

IV. $\{\text{Mo}_8\}$ -Einheit

Die $\{\text{Mo}_8\}$ -Einheit entsteht formal aus der pentagonalen $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Einheit. Vier der MoO_6 -Oktaeder sind zusätzlich jeweils paarweise mit einer weiteren MoO_6 -Einheit über Ecken verknüpft.



Abb. 4: $\{\text{Mo}_8\}$ -Einheit: pentagonale MoO_7 -Bipyramide türkis, MoO_6 -Oktaeder der $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Einheit blau, die zwei äußeren MoO_6 -Oktaeder rot.

V. {Mo₁₁}-Einheit

Fügt man zur {Mo₈}-Einheit noch drei weitere MoO₆-Oktaeder hinzu, so erhält man ein Strukturelement, das aus 11 Molybdänzentren besteht und eine fünfzählige Symmetrie aufweist.



Abb. 5: {Mo₁₁}-Einheit: pentagonale MoO₇-Bipyramide türkis, MoO₆-Oktaeder der {(Mo)Mo₅}-Einheit blau, die fünf äußeren MoO₆-Oktaeder rot.

VI. ({Mo₈}{Mo₁})-Einheit

Diese Baueinheit ist eine Kombination aus einer {Mo₈}- und einer {Mo₁}-Einheit. Man kann diese beiden Einheiten beim Aufbau der Cluster auch getrennt betrachten. Die Definition als ein Strukturelement erleichtert aber das Verständnis einiger Strukturen.

Die {Mo₁}-Einheit ist dabei nicht mit zwei MoO₆-Oktaedern der pentagonalen Einheit über Ecken verknüpft, sondern ist versetzt zu diesen angeordnet. Es entsteht dabei eine Kantenverknüpfung sowohl mit den beiden äußeren Oktaedern als auch mit der pentagonalen MoO₇-Bipyramide.

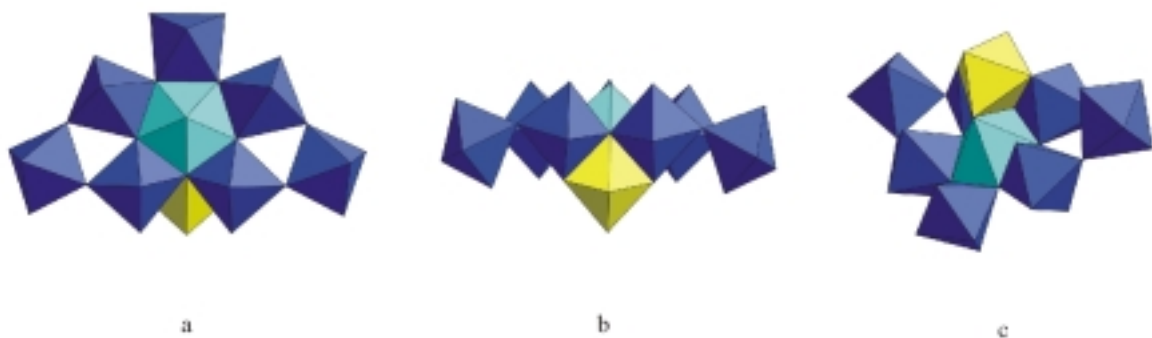


Abb. 6: ({Mo₈}{Mo₁})-Einheit: pentagonale MoO₇-Bipyramide türkis, MoO₆-Oktaeder der {Mo₈}-Einheit blau, {Mo₁}-Einheit gelb. **a)** Ansicht von oben. **b)** Seitenansicht. **c)** Ansicht von schräg unten.

VII. $\{\text{Mo}_{11}\}^*$ -Einheit

Aus der $(\{\text{Mo}_8\} \{\text{Mo}_1\})$ -Einheit erhält man durch hinzufügen von zwei MoO_6 -Oktaedern ein weiteres Strukturelement, das aus 11 Molybdänzentren besteht. Dieses weist aber im Gegensatz zur $\{\text{Mo}_{11}\}$ -Einheit eine C_s -Symmetrie auf.



Abb. 7: $\{\text{Mo}_{11}\}^*$ -Einheit (Ansicht von oben): pentagonale MoO_7 -Bipyramide türkis, MoO_6 -Oktaeder der $\{\text{Mo}_8\}$ -Einheit blau, zwei der äußeren MoO_6 -Oktaeder rot, $\{\text{Mo}_1\}$ -Einheit gelb.

2.2.2 Übersicht über die nanoskalierten Polyoxomolybat-Cluster

Im folgenden soll ein Überblick über einige bekannte Verbindungen gegeben werden. Da mittlerweile eine Vielzahl an Strukturen existiert, werden im Rahmen dieser Arbeit nur Polyoxomolybdat-Cluster vorgestellt, die neben Molybdän kein weiteres Metallatom enthalten. Die Cluster werden in bezug auf ihren Aufbau, ihre Symmetrie und ihren Reduktionsgrad beschrieben. Dieser ist dabei definiert als prozentualer Anteil an Molybdän(V)-Zentren bezogen auf die Gesamtzahl an Molybdänatomen des jeweiligen Clusters. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird im folgenden für den entsprechenden Cluster jeweils eine Kurzform definiert, die nur die Anzahl der Molybdänatome angibt. Weisen zwei Polyoxomolybdate die gleiche Zahl an Molybdänzentren auf, wird eine entsprechende Unterscheidungskriterium wie zum Beispiel ein Ligand mit angegeben. Die Cluster werden mit **Xa** bezeichnet.

1. Cluster des {Mo₁₃₂}-Typs

1998 gelang unserer Arbeitsgruppe die Isolierung eines großen, kugelförmigen Clusters aus 132 Molybdänatomen.^[28] Die Darstellung von Verbindung **5** erfolgt durch Reduktion einer wässrigen Lösung von Ammoniumheptamolybdat mit Hydraziniumsulfat in Gegenwart von Ammoniumacetat. Nach der Zugabe des Reduktionsmittels wird der pH-Wert der Reaktionslösung mit Essigsäure auf einen pH-Wert von pH=4 eingestellt.

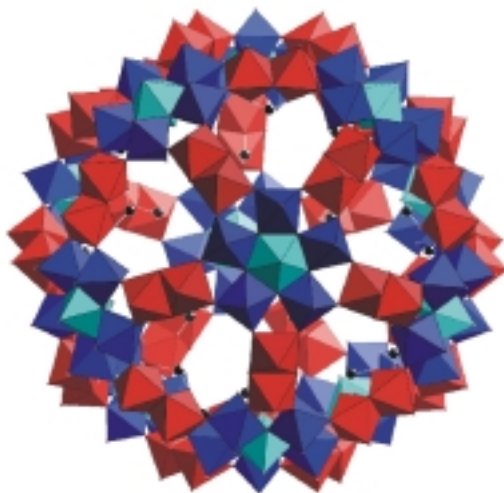
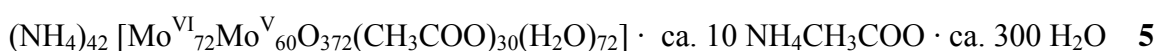
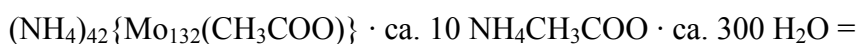
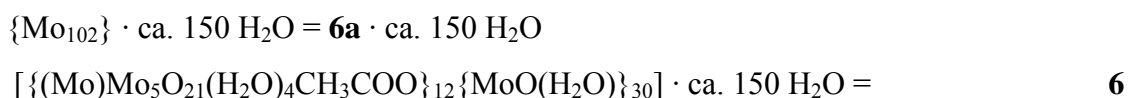


Abb. 8: {Mo₁₃₂(CH₃COO)}-Cluster **5a**: {Mo₁₁}-Einheiten in Polyeder-Darstellung: pentagonale MoO₇-Bipyramiden türkis, MoO₆-Oktaeder der {(Mo)Mo₅}-Einheiten blau, die fünf äußeren MoO₆-Oktaeder rot; Acetat-Liganden in Kugel/Stab-Darstellung: C-Atome schwarz.

Der 3.2 nm große, anionische Cluster **5a** ist aus zwölf {Mo₁₁}-Einheiten mit C₅-Symmetrie aufgebaut und weist insgesamt Ikosaedersymmetrie auf. Das Anion gehört aufgrund der Reduktion der jeweils äußeren Molybdänzentren der {Mo₁₁}-Einheiten zu Molybdän(V) nach der Einteilung für gemischtvalente Verbindungen von Robin und Day zur Klasse I und zeigt entsprechend eine charakteristische rotbraune Farbe.^[29] Mit 60 reduzierten von insgesamt 132 Molybdänzentren weist der Cluster einen hohen Reduktionsgrad von 45.5 % auf. Auf die Erstsynthese des Clusters **5a** mit Acetat-Liganden folgte die Darstellung weiterer Cluster des {Mo₁₃₂}-Typs mit unterschiedlichen Liganden.^{[30][31]}

2. Kugelförmige Molybdänblau-Cluster

Durch Oxidation des $\{\text{Mo}_{132}(\text{CH}_3\text{COO})\}$ -Clusters **5a** in salzsaurer Lösung bei einem pH-Wert $\text{pH} < 1$ mit Luftsauerstoff konnte ein weiterer kugelförmiger Cluster erhalten werden, der aber einen kleineren Durchmesser von 2.5 nm aufweist.^[32]



Der Cluster **6a** besteht aus zwölf pentagonalen $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Einheiten, die durch 30 $\{\text{O}=\text{Mo}^{\text{V}}(\text{H}_2\text{O})\}^{3+}$ -Linker ($\{\text{Mo}_1\}$ -Einheiten) verknüpft sind. Zusätzlich zu diesen Molybdän(V)-Zentren sind noch sechs weitere Elektronen über die 12 pentagonalen Einheiten delokalisiert. Der Cluster weist daher im Gegensatz zum größeren $\{\text{Mo}_{132}(\text{CH}_3\text{COO})\}$ -Anion **5a** eine blaue Farbe auf und gehört zur Robin-Day-Klasse II.^[29] Der Reduktionsgrad des Clusters **6a** ist entsprechend der Synthese niedriger als beim strukturverwandten $\{\text{Mo}_{132}(\text{CH}_3\text{COO})\}$ -Cluster **5a** und beträgt 35.3 %.

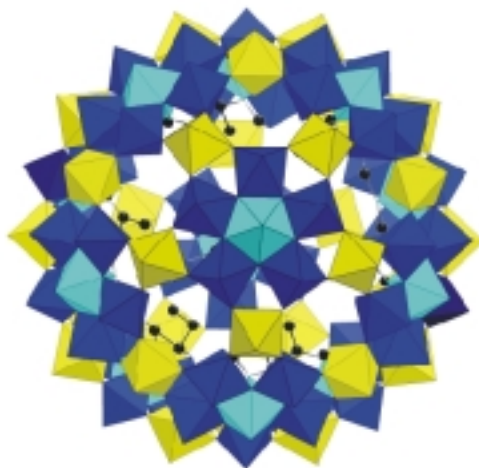
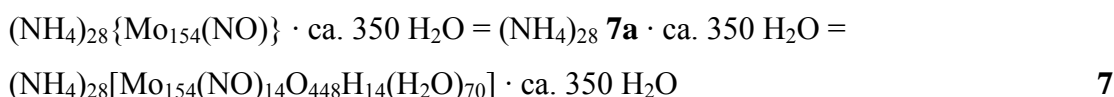


Abb. 9: $\{\text{Mo}_{102}\}$ -Cluster **6a**: in Polyeder-Darstellung: $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Einheiten: pentagonale MoO_7 -Bipyramiden türkis, MoO_6 -Oktaeder blau, $\{\text{Mo}_1\}$ -Einheiten gelb; Acetat-Ligand in Kugel/Stab-Darstellung: C-Atome schwarz.

Die terminalen Sauerstoffatome der $\{\text{Mo}_1\}$ -Einheiten weisen im Gegensatz zu denen der pentagonalen Einheiten in das Innere des Clusters. Durch die Koordination von insgesamt 12 Acetat-Liganden an die $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Einheiten ist der Cluster **6a** ladungsneutral.

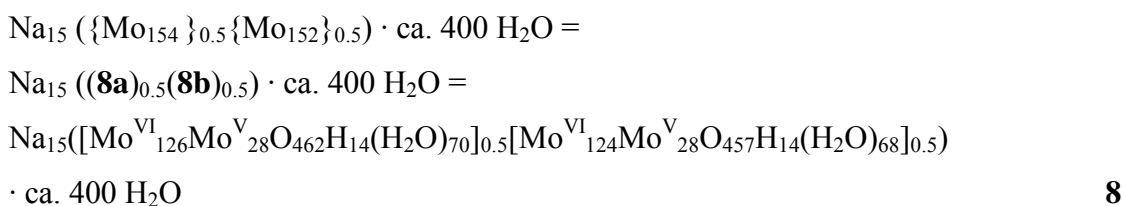
3. Ringförmige Molybdänblau-Anionen: Cluster des {Mo₁₅₄}-Typs

Durch Reduktion einer salzsauren Lösung von Natriummolybdat mit Hydroxylamin-Hydrochlorid bei einem pH-Wert von pH=1 konnte Verbindung **7** erhalten werden.^[12] Die Röntgenstrukturanalyse und Charakterisierung des ringförmigen Anions **7a** stellte 1995 die erste Strukturaufklärung eines der Clusters dar, aus denen das sogenannte Molybdänblau aufgebaut ist.^{[13] [27]}



Der Cluster **7a** ist aus insgesamt 140 MoO₆-Oktaedern und 14 pentagonalen Bipyramiden des Typs (Mo(NO)O₆) aufgebaut. Dabei sind jeweils 7 {Mo₂}- und ({Mo₈(NO)}{Mo₁})-Einheiten zu einer Ringhälfte verknüpft, die in der Clusterstruktur gegeneinander um 360/14° gedreht sind. Der Aufbau des Clusters läßt sich analog durch die Verknüpfung von 14 {Mo₁₁}-Einheiten beschreiben und weist näherungsweise D_{7d}-Symmetrie auf.

Durch die Variation der Reaktionsbedingungen konnte in hoher Ausbeute ein kristallines Produkt erhalten werden, das aus strukturidentischen Cluster-Anionen besteht. Die Reduktion einer salzsauren Lösung von Natriummolybdat mit Natriumdithionit bei einem pH-Wert von pH=1 liefert blaue, blockförmige Kristalle.



Verbindung **8** besteht dabei aus zwei unterschiedlichen diskreten ringförmigen Clustern: einem vollständigen tetradekameren Cluster **8a** und einem lakunaren Cluster **8b**, in dem eine der 14 {Mo₂}-Einheiten fehlt.^{[27] [33]} Die {Mo(NO)}³⁺-Gruppen in den pentagonalen Einheiten des {Mo₁₅₄(NO)}-Clusters **7a** sind in den pentagonalen Einheiten von **8a** und **8b** durch {MoO}⁴⁺-Gruppen ersetzt. In **Abb. 10** ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nur der {Mo₁₅₄}-Cluster **8a** ohne NO-Gruppen abgebildet.

2. Die Chemie der Polyoxometallate

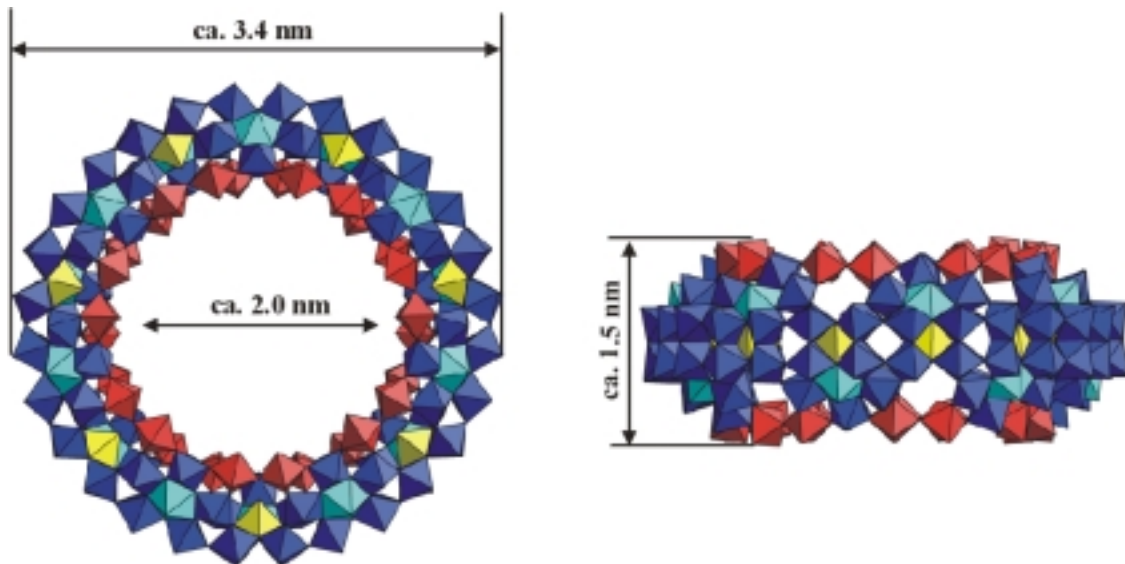
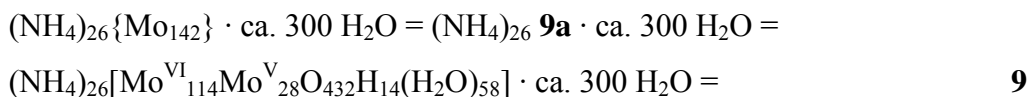


Abb. 10: $\{\text{Mo}_{154}\}$ -Cluster **8a** in Polyeder-Darstellung: $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten rot, $\{\text{Mo}_8\}$ -Einheiten blau mit pentagonalen MoO_7 -Bipyramiden türkis, $\{\text{Mo}_1\}$ -Einheiten gelb. Art der Darstellung nach [14]

Durch die Delokalisation von je zwei 4d-Elektronen über 14 voneinander abgegrenzte Teilstrukturen an der Außenkante des Ringes gehören die ringförmigen Anionen zur Robin-Day-Klasse III und weisen mit 18.2 % einen wesentlich geringeren Reduktionsgrad auf als die bereits beschriebenen kugelförmigen Cluster.^[29]

4. Lakunare Cluster des $\{\text{Mo}_{154}\}$ -Typs.

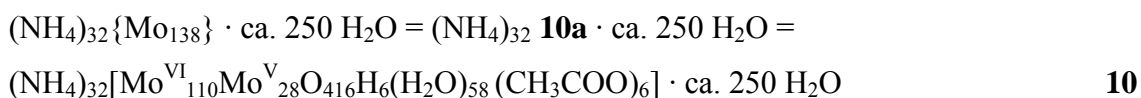
Neben dem beschriebenen lakunaren $\{\text{Mo}_{152}\}$ -Cluster **8b** sind noch andere ringförmige Polyoxoanionen mit einer unterschiedlichen Anzahl an fehlenden Struktureinheiten bekannt. Durch Reduktion einer schwefelsauren Lösung von Natriummolybdat mit Hydraziniumsulfat kann Verbindung **9** dargestellt werden. In dem aus 142 Molybdänatomen bestehenden Cluster **9a** fehlen im Vergleich zum $\{\text{Mo}_{154}\}$ -Cluster **8a** insgesamt 6 der 14 $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten.



Dies hat eine Verzerrung der Clustergeometrie zur Folge, da das Fehlen der am inneren Rand des Ringes lokalisierten $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten die Ringspannung verringert.^[34] Über eine weitere Synthesemöglichkeit für den Cluster **9a** wurde von T. Yamase et al. berichtet.^[35]

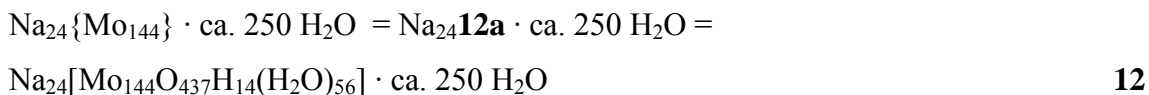
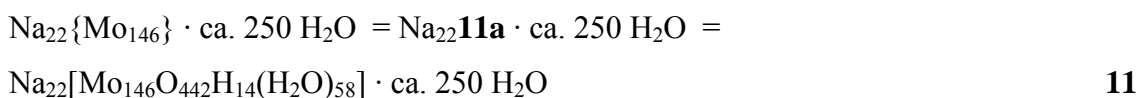
2. Die Chemie der Polyoxometallate

Versuche von C. Lu et al. zeigen zudem, daß sich die Anzahl der fehlenden $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten in den ringförmigen lakunaren Clustern des $\{\text{Mo}_{154}\}$ -Typs auf sieben erhöhen läßt.^[36] Die Reduktion einer essigsauren Lösung von Ammoniumheptamolybdat bei einem pH-Wert von pH=3.5 mit Hydraziniumsulfat liefert dagegen Verbindung **10**. In dieser Defektstruktur fehlen im Vergleich zum $\{\text{Mo}_{154}\}$ -Cluster **8a** 6 $\{\text{Mo}_2\}$ - und 4 $\{\text{Mo}_1\}$ -Einheiten, so daß das ringförmige Anion **10a** nur noch aus 138 Molybdänatomen besteht.^[37] Im Cluster **10a** koordinieren zusätzlich Acetat-Liganden an die Molybdänatome der $\{\text{Mo}_8\}$ - und der $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten.



5. Ketten- und Schichtstrukturen

Außer den diskreten Clustern konnten auch Verbindungen isoliert werden, die aus verknüpften Ringen aufgebaut sind. Die Bildung von Ketten-Strukturen erfolgt über Mo-O-Mo-Brücken. Dabei sind jeweils die Molybdänatome einer $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheit und zwei Molybdänzentren der angrenzenden beiden pentagonalen Einheiten eines Clusters mit den entsprechenden Molybdänatomen der jeweils anderen Ringhälfte des nächsten Anions verknüpft. Die kettenbildenden, ringförmigen Anionen **11a** weisen dabei zudem 4 fehlende $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten und die Cluster-Anionen **12a** 5 fehlende $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten auf.^{[27][33][38]}



Eine weitere Möglichkeit der räumlichen Anordnung der ringförmigen Anionen besteht in der Bildung von Schichten. Jeder der ringförmigen Cluster ist dabei in einer Ebene von vier weiteren Ringen umgeben. Die Verknüpfung erfolgt über die $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten, wobei jeweils nur eine Mo-O-Mo-Brücke zu jedem benachbarten Cluster ausgebildet wird. Es sind Schichtstrukturen aus unterschiedlichen ringförmigen Clustern bekannt.^{[39][40]}

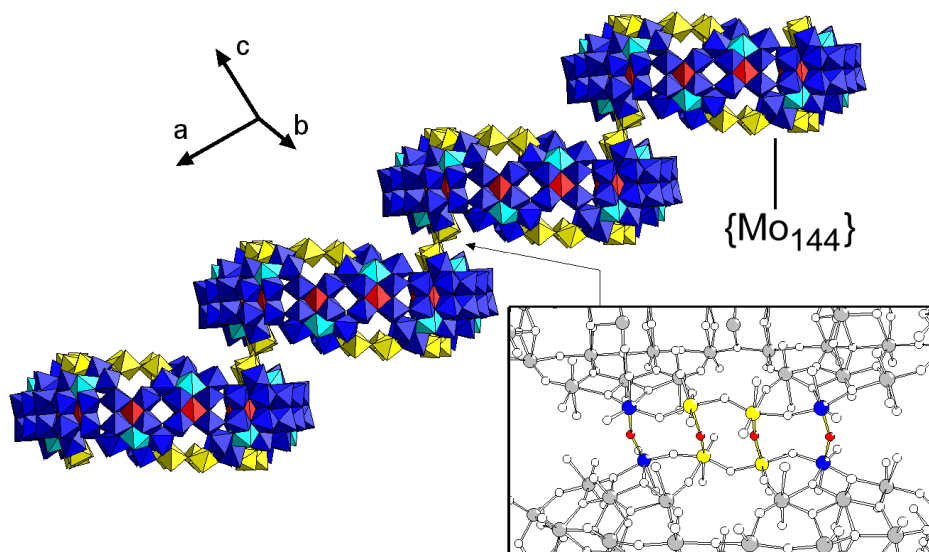
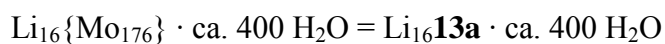


Abb. 11: $\{Mo_{144}\}$ -Kettenstruktur **12a** in Polyeder-Darstellung (Abbildung entnommen aus [38]): $\{Mo_2\}$ -Einheiten gelb, $\{Mo_8\}$ -Einheiten blau mit pentagonalen MoO_7 -Bipyramiden türkis, $\{Mo_1\}$ -Einheiten rot. Ausschnitt in Kugel/Stab-Darstellung: Mo der $\{Mo_8\}$ -Einheiten blau, Mo der $\{Mo_2\}$ -Einheiten gelb, O der Mo-O-Mo-Verknüpfung rot.

6. Ringförmige Molybdänblau-Anionen: Cluster des $\{Mo_{176}\}$ -Typs

Zusätzlich zu der Synthese der tetradekameren Molybdänblau-Anionen gelang auch die Darstellung hexadekamerer Cluster. Dieses ringförmige Anion ist entsprechend aus 16 $\{Mo_2\}$ - und 16 ($\{Mo_8\}\{Mo_1\}$)-Einheiten aufgebaut. Durch die zusätzlichen Einheiten vergrößert sich der Durchmesser des Clusters. Dieser ist durch die daraus resultierende höhere Ringspannung stärker gekrümmt als die kleinere Ringstruktur aus 154 Molybdänatomen. Für diesen Molybdänblau-Cluster existieren zwei unterschiedliche Synthesemöglichkeiten. Durch Reduktion einer salzsauren Lithiummolybdat-Lösung bei pH=1 mit Zinn(II)-Chlorid kann Verbindung **13** isoliert werden. Bei dieser Art der Synthese entstehen allerdings auch amorphe Anteile.^{[14] [27]}



2. Die Chemie der Polyoxometallate

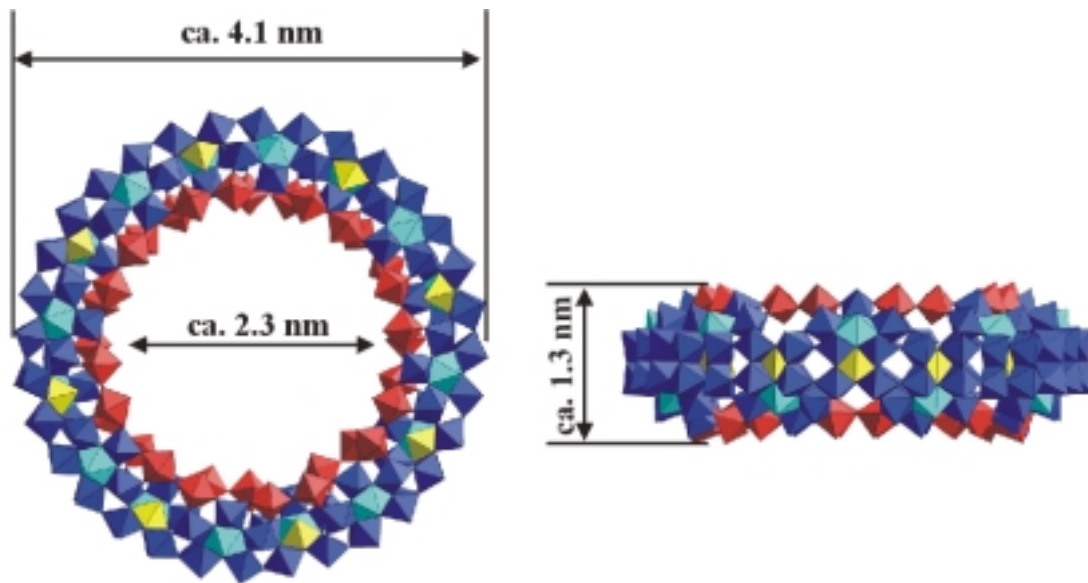
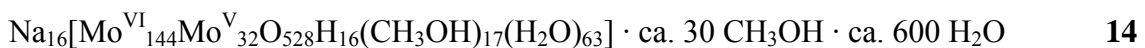
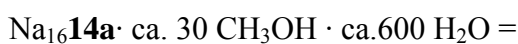
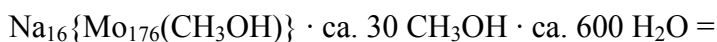


Abb. 12: $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Cluster **13a** in Polyeder-Darstellung: $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten rot, $\{\text{Mo}_8\}$ -Einheiten blau mit pentagonalen MoO_7 -Bipyramiden türkis, $\{\text{Mo}_1\}$ -Einheiten gelb. Art der Darstellung nach [14].

Über eine Darstellung des hexadekameren Molybdänblau-Anions **13a** durch Reduktion einer salzsauren Natriummolybdat-Lösung mit Eisenpulver wurde von S.-W. Zhang et al. berichtet. ^[41] Eine andere Synthesemöglichkeit besteht im Zutropfen einer methanolischen Lösung von MoCl_5 zu einer salzsauren wässrigen Molybdatlösung. Bei dieser Methode koordinieren zusätzlich Methanol-Liganden an den Cluster. ^{[27][34][42]}



Die ringförmigen Anion **13a** und **14a** gehört ebenfalls zur Robin-Day-Klasse III und weisen bei einer Anzahl von 32 Molybdän(V)-Zentren bei insgesamt 176 Molybdänatomen den gleichen Reduktionsgrad von 18.2 % auf wie der $\{\text{Mo}_{154}\}$ -Cluster **8a**. ^[29]

7. Molybdänblau-Cluster mit 248 Molybdänatomen

Durch Reduktion einer salzsauren Molybdat-Lösung mit Ascorbinsäure kann ein weiterer hochreduzierter Molybdänblau-Cluster dargestellt werden. Das Anion **15a** weist einen Cluster vom $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Typ als Basisstruktur auf und ist auf beiden Seiten des Ringes durch zwei $\{\text{Mo}_{36}\}^* = [\text{Mo}^{\text{VI}}_{12}\text{Mo}^{\text{V}}_{24}\text{O}_{96}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^*$ -Einheiten überkappt. Diese sind über Mo-O Bindungen mit den $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten der $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Basisstruktur verknüpft und sind als separates Kondensationsprodukt bisher nicht isoliert worden. Die $\{\text{Mo}_{36}\}^*$ -Einheiten bestehen aus je 2 $\{\text{Mo}_2\}$ - und $\{\text{Mo}_8\}$ -Einheiten, sowie aus 2 $\{\text{Mo}_8\}^*$ -Einheiten, die kein pentagonal bipyramidal koordiniertes Molybdänzentrum enthalten und bisher aus keinem weiteren Cluster bekannt sind. Das aus $176 + (2 \cdot 36) = 248$ Molybdänatomen aufgebaute Molybdänblau-Anion **15a** konnte bisher nur zusammen mit dem $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Clustern **15b** als Kokristallat **15** erhalten werden, das ein 1:1 Verhältnis dieser beiden Anionen aufweist.^[43]

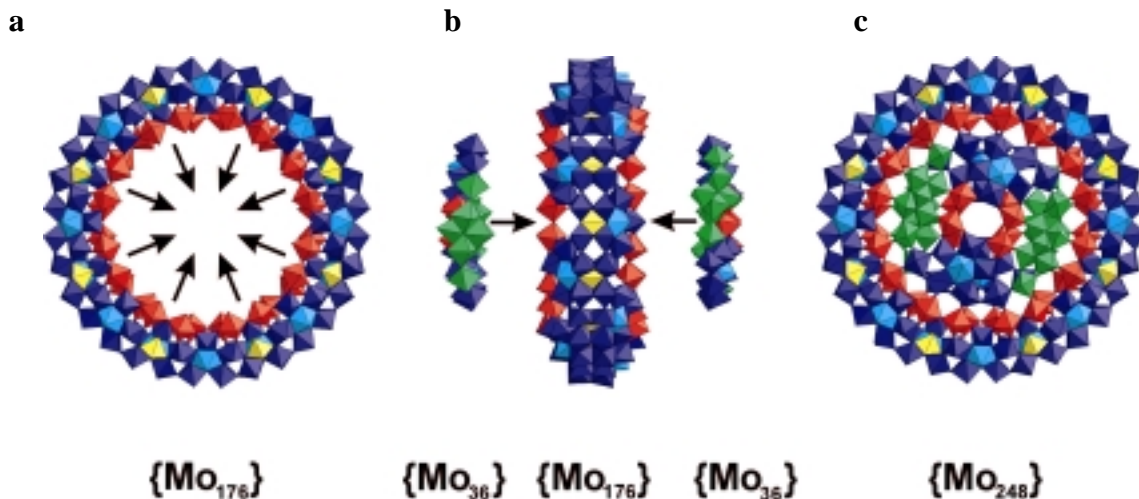
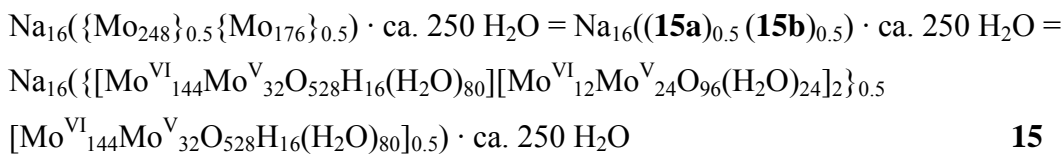


Abb. 13: Zusammenhang zwischen dem Cluster des $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Typs und dem $\{\text{Mo}_{248}\}$ -Cluster **15a** (Abbildung entnommen aus [43]): **a**) $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Cluster (siehe **Abb. 12**). **b**) Hinzufügen der $\{\text{Mo}_{36}\}^*$ -Einheiten (Seitenansicht). **c**) $\{\text{Mo}_{248}\}$ -Cluster **15a**: $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten rot, $\{\text{Mo}_8\}$ -Einheiten blau mit pentagonalen MoO_7 -Bipyramiden türkis, $\{\text{Mo}_1\}$ -Einheiten gelb, $\{\text{Mo}_8\}^*$ -Einheiten grün.

2. Die Chemie der Polyoxometallate

Der $\{\text{Mo}_{248}\}$ -Cluster **15a** weist mit 80 Molybdän(V)-Zentren von insgesamt 248 Molybdänatomen einen hohen Reduktionsgrad von 32,2 % auf. Für die Cluster **15a** und **15b** zusammen ergibt sich entsprechend ein niedrigerer Reduktionsgrad von 22,6 %.

2.3 Einteilung der nanoskalierten Polyoxomolybdate in unterschiedliche Struktur-Gruppen

Die beschriebenen Cluster lassen sich an Hand ihrer Form bzw. Struktur und ihrer Farbe in drei grundlegende Struktur-Gruppen einteilen.

I. Cluster vom Typ des $\{\text{Mo}_{132}(\text{CH}_3\text{COO})\}$ -Clusters **5a**: Die kugelförmigen Cluster stellen aufgrund ihres hochsymmetrischen Aufbaus aus 12 $\{\text{Mo}_{11}\}$ -Einheiten eine eigene Struktur-Gruppe dar. Charakteristisch für Cluster dieses Typs ist zudem die rotbraune Farbe.

II. $\{\text{Mo}_{102}\}$ -Cluster **6a**. Der Cluster hat die sphärische Form mit der Struktur-Gruppe I gemeinsam und ist aus 12 $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Einheiten und 30 $\{\text{Mo}_1\}$ -Einheiten aufgebaut. Der Cluster weist aber aufgrund der partiellen Delokalisation der 4d-Elektronen im Gegensatz zu den Polyoxomolybdaten des $\{\text{Mo}_{132}\}$ -Typs eine blaue Farbe auf.

III. Ringförmige Molybdänblau-Cluster des $\{\text{Mo}_{154}\}$ -Typs, des $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Typs und der $\{\text{Mo}_{248}\}$ -Cluster **15a**: Gruppe III enthält die ringförmigen Cluster, die aus 14 bzw. 16 $\{\text{Mo}_{11}\}$ *-Einheiten aufgebaut sind. Die Cluster weisen zwar analog zum $\{\text{Mo}_{102}\}$ -Cluster **6a** eine blaue Farbe auf, die 4d-Elektronen sind aber über andere Strukturbereiche delokalisiert. Zur Gruppe III gehören entsprechend auch alle ringförmigen Molybdänblau-Cluster mit fehlenden Strukturelementen, sowie die Ketten- und Schichtstrukturen. Der $\{\text{Mo}_{248}\}$ -Cluster **15a** kann aufgrund seiner $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Basisstruktur auch dieser Struktur-Gruppe zugerechnet werden.

Ein weiteres charakteristisches Merkmal der beschriebenen Cluster ist der Reduktionsgrad. In **Abb. 14** sind die drei Struktur-Gruppen zusammen mit dem Reduktionsgrad des jeweiligen Clustertyps gezeigt. Für Gruppe III ist stellvertretend für alle ringförmigen Molybdänblau-Anionen der $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Cluster **13a** aufgeführt. Der Reduktionsgrad der Defektstrukturen ist bei gleicher Zahl an reduzierten Molybdänzentren je nach Anzahl der fehlenden Struktureinheiten um ca. 1-2 % höher.

2. Die Chemie der Polyoxometallate

Da der $\{\text{Mo}_{248}\}$ -Cluster **15a** aufgrund der $\{\text{Mo}_{36}\}^*$ -Kappen innerhalb von Gruppe III einen eigenen Strukturtyp darstellt und einen deutlich höheren Reduktionsgrad als der $\{\text{Mo}_{154}\}$ -Cluster **8a** oder $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Cluster **13a** aufweist, wird dieser mit abgebildet.

Diese Art der Darstellung bietet einen guten Überblick über die existierenden Clustertypen. Sie bezieht sich aber nicht auf die Synthese der einzelnen Cluster. Der angegebene Reduktionsgrad der Polyoxomolybdate ist nicht direkt mit der Menge an zur Reaktionslösung zugegebenem Reduktionsmittel korreliert. Für die Bildung des jeweiligen Clusters sind noch weitere Parameter wie zum Beispiel pH-Wert und Konzentration entscheidend.

2. Die Chemie der Polyoxometallate

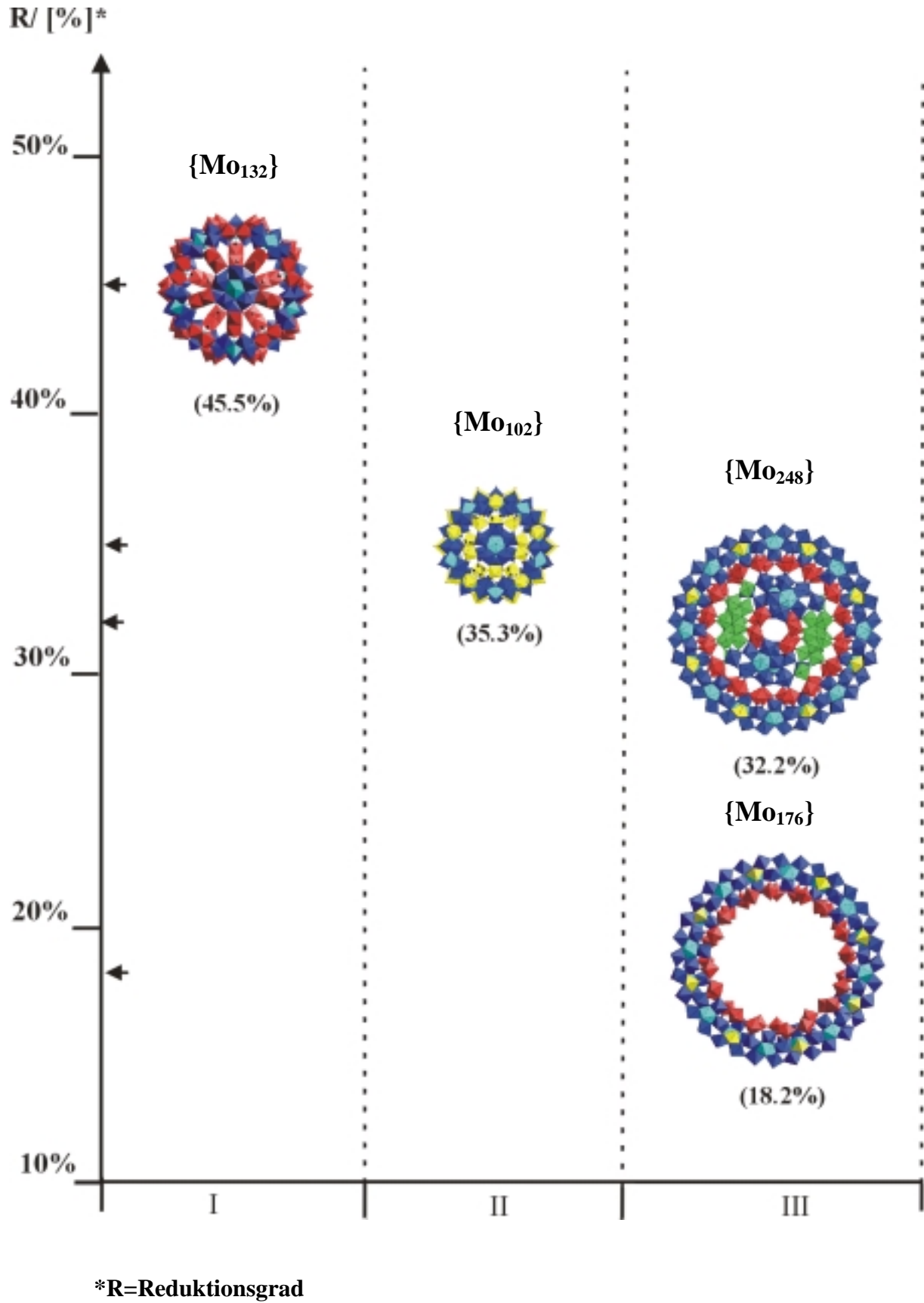
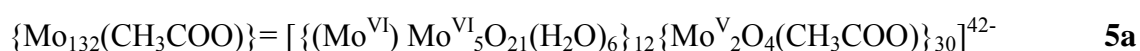


Abb. 14: Übersicht über die Struktur-Gruppen.

3. Die Chemie der Keplerate

In Kapitel 2 (Die Chemie der Polyoxometallate) wurde der kugelförmige, rotbraune $\{\text{Mo}_{132}(\text{CH}_3\text{COO})\}$ -Cluster **5a** vorgestellt. Dieses Cluster-Anion besteht aus mehr als 500 Atomen und weist eine charakteristische, hohe Gesamtsymmetrie auf. Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, gelang nach der Darstellung von Verbindung **5** die Synthese weiterer Cluster dieses Strukturtyps.^{[30][31]} Im folgenden soll der Aufbau dieser Polyoxometallat-Cluster anhand des $\{\text{Mo}_{132}(\text{CH}_3\text{COO})\}$ -Cluster **5a** allgemein beschrieben und die Darstellung dieses Verbindungstyps erläutert werden.



Der Cluster **5a** weist einen Durchmesser von 3.2 nm auf und kann formal in zwölf $\{\text{Mo}_{11}\}$ -Einheiten des Typs $[\{ (\text{Mo}^{\text{VI}}) \text{Mo}^{\text{VI}}_5 \} (\text{Mo}^{\text{V}})_5]$ mit fünfzähliger Symmetrie zerlegt werden. Die fünf äußeren Molybdänatome des Strukturelementes sind in den Clustern des $\{\text{Mo}_{132}\}$ -Typs zu Molybdän(V) reduziert. Betrachtet man nur die Positionen der Molybdänatome der zentralen MoO_7 -Bipyramiden der $\{\text{Mo}_{11}\}$ -Einheiten, so erkennt man die Ikosaedersymmetrie des Clusters. Der durch diese Molybdänatome definierte Ikosaeder liegt dabei innerhalb der kugelförmigen Clusterschale (**Abb. 15b**). In Analogie zu dem von J. Kepler entwickelten Schalenmodell des Kosmos, in dem die Planeten auf fünf durch die platonischen Körpern bestimmten Kugelschalen liegen, ist für Cluster des $\{\text{Mo}_{132}\}$ -Typs von A. Müller die Bezeichnung „Keplerat“ vorgeschlagen worden.^[44]

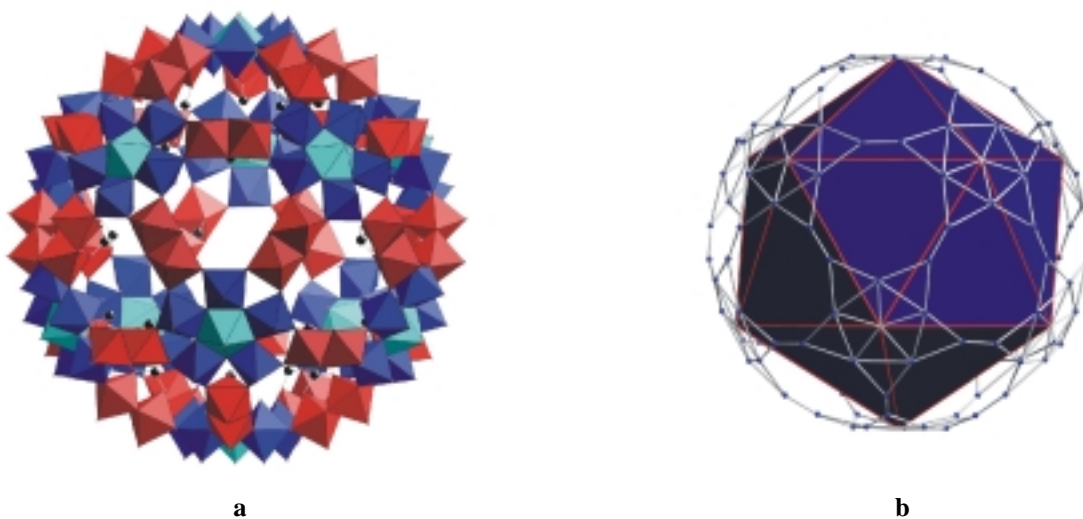


Abb. 15: a) $\{\text{Mo}_{132}(\text{CH}_3\text{COO})\}$ -Cluster **5a** in Polyeder-Darstellung (siehe **Abb. 8**) b) $\{\text{Mo}_{132}(\text{CH}_3\text{COO})\}$ -Cluster **5a** in Kugel/Stab-Darstellung (nur Molybdänatome) mit Ikosaeder im Inneren der Clusterschale.

3. Die Chemie der Keplerate

Betrachtet man anstelle der $\{\text{Mo}_{11}\}$ -Einheiten nur die in diesem Strukturelement enthaltenen pentagonalen $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Einheiten, so ist der Cluster entsprechend aus 12 pentagonalen $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}=[(\text{Mo}^{\text{VI}})\text{Mo}^{\text{VI}}_5\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6]^{6-}$ -Einheiten und 30 $\{\text{Mo}_2\}^*=[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})]^+$ -Einheiten aufgebaut (**Abb. 16**).

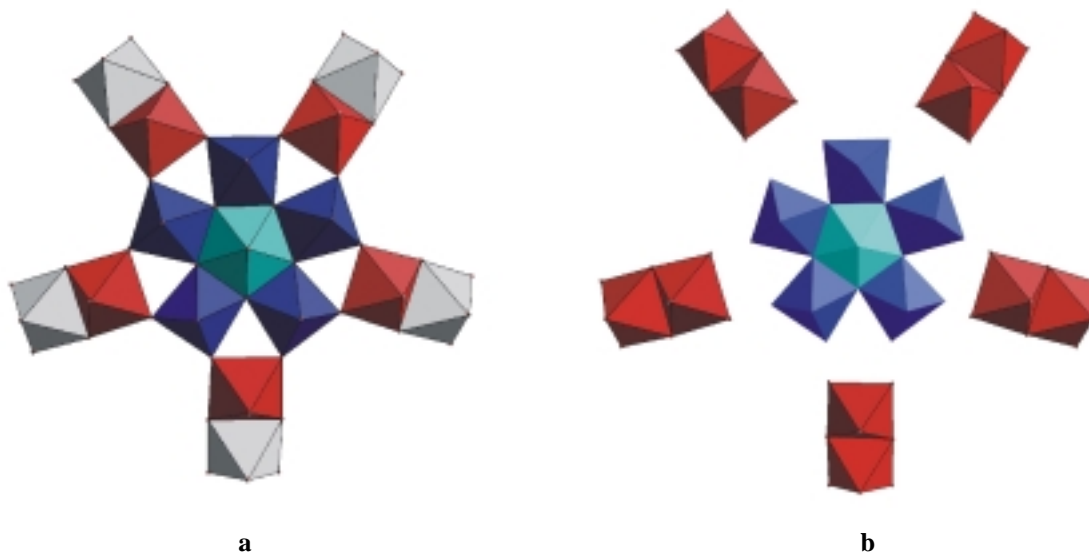


Abb. 16: Zusammenhang zwischen dem Aufbau der Cluster vom $\{\text{Mo}_{132}\}$ -Typ aus $\{\text{Mo}_{11}\}$ -Einheiten und dem Aufbau aus $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ - und $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten. **a)** $\{\text{Mo}_{11}\}$ -Einheit (siehe **Abb. 7**) mit fünf MoO_6 -Oktaedern der benachbarten $\{\text{Mo}_{11}\}$ -Einheiten (grau). **b)** $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Einheit blau (mit pentagonaler MoO_7 -Bipyramide türkis) und 5 $\{\text{Mo}_2\}^*$ -Einheiten rot.

An die Molybdänatome der $\{\text{Mo}_2\}^*$ -Einheiten, die einen Abstand von ca. 2.6 Å aufweisen, koordinieren Acetat-Liganden. Die Bildung solcher $\text{Mo}^{\text{V}}\text{-Mo}^{\text{V}}$ -Komplexe ist für die Chemie des fünfwertigen Molybdäns charakteristisch und Verbindungen, in denen $[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4]^{2+}$ -Einheiten durch unterschiedliche, zweizählige Liganden stabilisiert werden, sind in der Literatur beschrieben. ^{[45][46]}

Durch die Verknüpfung der $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Pentagone über die $\{\text{Mo}_2\}^*$ -Einheiten entstehen regelmäßige, ringförmige Öffnungen in der Clusterstruktur, die durch je 9 Molybdän- und 9 Sauerstoffatome begrenzt werden ((Mo_9O_9) -Ringe). Die äußere Oberfläche des Clusters wird durch 132 $\text{Mo-O}_{\text{term.}}$ -Gruppen gebildet. Die zu den terminalen Sauerstoffatomen *trans*-ständigen H_2O -Liganden der Molybdän(VI)-Zentren und die an die $\{\text{Mo}_2\}^*$ -Einheiten koordinierenden Acetat-Liganden weisen in das Innere des kugelförmigen Anions. Der Hohlraum im Inneren des Clusters weist einen Durchmesser von ca. 1.5 nm auf und ist mit ca. 80 H_2O -Molekülen gefüllt. ^[28]

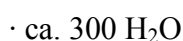
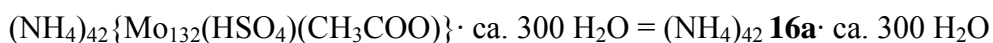
3. Die Chemie der Keplerate

Die Kenntnisse über die Stabilisierung von zweikernigen $[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4]^{2+}$ -Einheiten durch unterschiedliche Liganden führten zur Synthese von weiteren Clustern des $\{\text{Mo}_{132}\}$ -Typs mit Monochloracetat-, Formiat-, Hypophosphit- oder Sulfat-Liganden. Für die Darstellung dieser Polyoxomolybdate existieren zwei verschiedene Synthesewege:

1) Die Verbindung wird direkt synthetisiert d.h. zu einer wäßrigen Lösung von Natriummolybdat bzw. Ammoniumheptamolybdat und dem Liganden wird nach Einstellung eines für die jeweilige Synthese optimalen pH-Wertes (pH=2-4) ein geeignetes Reduktionsmittel wie z.B. Hydraziniumsulfat hinzugegeben.^{[28] [31]}

2) Die Verbindung wird durch einen Austausch der Liganden erhalten, d.h. Verbindung **5** wird zu einer Lösung hinzugegeben, die den neuen Liganden im Überschuß enthält. Der pH-Wert der Lösung wird beim Austausch der Acetat-Liganden gegen Sulfat- bzw. Hypophosphit-Liganden auf pH=2 eingestellt.^[30]

Bei der zweiten Synthesemethode besteht die Möglichkeit, daß die Liganden nur teilweise ersetzt werden. Der Austausch der Acetat-Liganden im Keplerat **5a** gegen Sulfat kann zu einem Cluster führen, in dem die $\{\text{Mo}_2\}$ *-Einheiten sowohl durch Hydrogensulfat- als auch durch Acetat-Liganden stabilisiert werden.^[30]



16

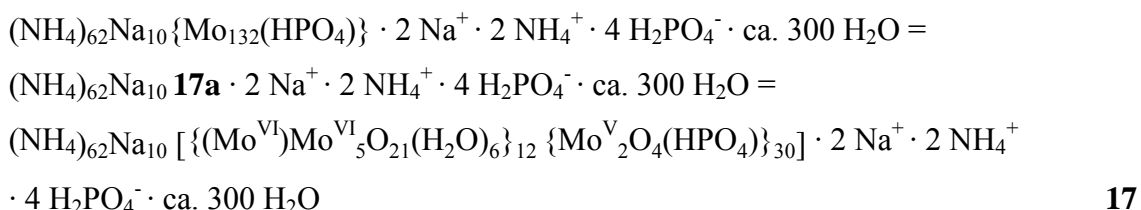
Durch Variation der Synthesebedingungen kann aber auch ein Keplerat erhalten werden, das ausschließlich Sulfat-Liganden enthält. Bei der Durchführung der Reaktion mit Hypophosphit verläuft der Austausch ebenfalls vollständig und es bildet sich ein Keplerat mit 30 $[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{PO}_2)]^+$ -Einheiten.^[30]

3.1 Austausch der Acetat-Liganden gegen Phosphat-Liganden

Versuche von S. Polarz und S. K. Das zeigten, daß sich die Acetat-Liganden im $\{\text{Mo}_{132}(\text{CH}_3\text{COO})\}$ -Cluster **5a** bei einem pH-Wert von pH=4-5 auch durch Phosphat-Liganden ersetzen lassen.^{[30][47]} Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Austausch der Acetat-Liganden im Keplerat **5a** gegen Phosphat-Liganden in Abhängigkeit vom pH-Wert der Reaktionslösung untersucht. Die Verringerung des pH-Wertes von pH=5 auf pH=2 führt dabei zu einem völlig neuen Keplerat. Die bei diesen pH-Werten erhaltenen Cluster konnten erstmals vollständig charakterisiert werden.

3.1.1 Austausch der Acetat-Liganden gegen Phosphat-Liganden bei pH=5

Zuerst wurde der Austausch der Acetat-Liganden im Cluster **5a** gegen Phosphat-Liganden bei einem pH-Wert von pH=5 untersucht. Als Reaktionsprodukt wurde dabei Verbindungen **17** erhalten, die in der Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}$ kristallisiert.



Der Cluster **17a** weist einen zum Keplerat **5a** identischen Aufbau aus 12 $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ - und 30 $\{\text{Mo}_2\}^*$ -Einheiten auf. Die $\{\text{Mo}_2\}^*$ -Einheiten werden anstatt durch Acetat-Liganden vollständig durch verbrückend koordinierende Phosphat-Liganden stabilisiert.

Die Koordination von Dihydrogenphosphat-Liganden an die $\{\text{Mo}_2\}^*$ -Einheiten entspricht theoretisch der Beibehaltung einer konstanten Gesamtladung im Vergleich zum $\{\text{Mo}_{132}(\text{CH}_3\text{COO})\}$ -Cluster **5a**. Die Bestimmung der Kationenanzahl liefert aber im Vergleich zu den bisher bekannten Keplerten überraschend hohe Werte für den Natrium- und Ammoniumgehalt von Verbindung **17**, die darauf schließen lassen, daß der Cluster **17a** ausschließlich Monohydrogenphosphat-Liganden enthält. Das Keplerat **17a** weist damit im Vergleich zu den bisher bekannten Clustern des $\{\text{Mo}_{132}\}$ -Typs eine ungewöhnlich hohe Gesamtladung auf.

3. Die Chemie der Keplerate

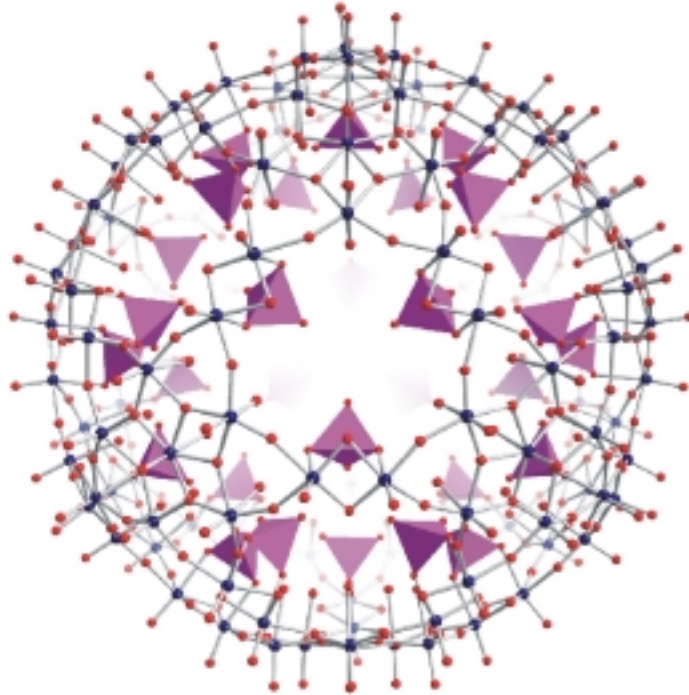


Abb. 17: Cluster **17a**: Clusterschale in Kugel/Stab-Darstellung: Mo blau, O rot; Phosphat-Liganden in Polyeder-Darstellung: pink.

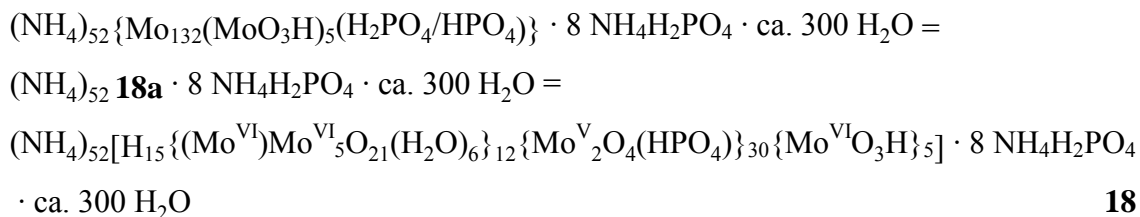
Anhand des Vergleichs der ermittelten Kationenanzahl mit der durch Redox titrationen bestimmten Anzahl an Molybdän(V)-Zentren kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, daß eine sehr geringe Anzahl an Dihydrogenphosphat-Liganden an die $\{\text{Mo}_2\}^*$ -Einheiten koordiniert. Aus den spektroskopischen Daten (siehe 2.1.3 und 2.1.4) konnten aber keine eindeutigen Informationen über eine unterschiedliche Protonierung der Liganden gewonnen werden.

Die Bildung des Clusters **17a** zeigt, daß man die Ladung der Keplerate durch die Einführung eines entsprechenden Liganden in die Clusterstruktur verändern kann. Die Monohydrogenphosphat-Liganden im Cluster **17a** eröffnen zudem die Möglichkeit, die Ligandenaustauschreaktion in Abhängigkeit vom pH-Wert zu untersuchen.

3. Die Chemie der Keplerate

3.1.2 Austausch der Acetat-Liganden gegen Phosphat-Liganden bei pH=2

Der Austausch der Liganden bei einem pH-Wert der Reaktionslösung von pH=2 liefert ein überraschendes Ergebnis. Die erhaltene rotbraune Verbindung **18** kristallisiert in der Raumgruppe $Fm\bar{3}$ und weist eine höhere Anzahl an Molybdänatomen auf als der $\{\text{Mo}_{132}(\text{HPO}_4)\}$ -Cluster **17a**.



Der Aufbau der Clusterschale des Anions **18a** ist mit 12 $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ - und 30 $\{\text{Mo}_2\}^*$ -Einheiten identisch zum Aufbau der Keplerate **5a** und **17a**. Im Inneren des kugelförmigen Clusters **18a** befinden sich aber im Gegensatz zum $\{\text{Mo}_{132}(\text{HPO}_4)\}$ -Cluster **17a** fünf $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{H}]^+$ -Gruppen, die unterhalb der durch die (Mo_9O_9) -Ringe begrenzten Öffnungen lokalisiert sind. Die Molybdänatome dieser $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{H}]^+$ -Gruppen sind jeweils mit drei Phosphat-Liganden, die an die $\{\text{Mo}_2\}^*$ -Einheiten koordinieren, über O-Mo-Bindungen verbunden.

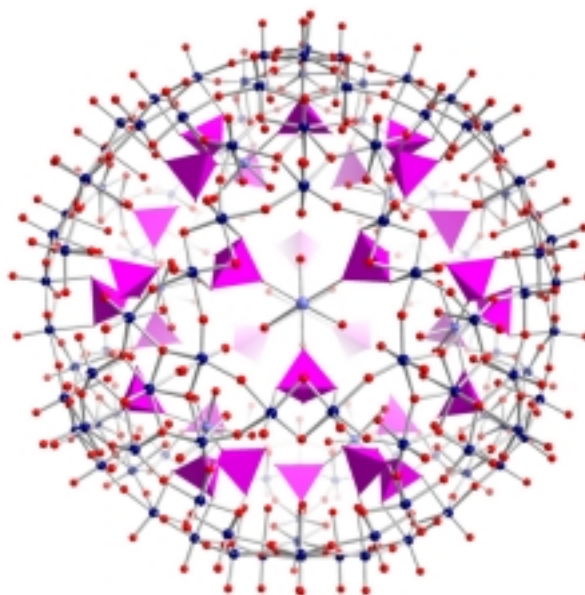


Abb. 18: Cluster **18a**: Clusterschale und $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{H}]^+$ -Gruppen in Kugel/Stab-Darstellung: Mo blau, Mo der $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{H}]^+$ -Gruppe mittelblau, O rot; Phosphat-Liganden in Polyeder-Darstellung: pink.

3. Die Chemie der Keplerate

Der Cluster **18a** konnte auch als Natrium/Ammoniumsalz isoliert werden, das sowohl in der Raumgruppe $Fm\bar{3}$ als auch in der Raumgruppe $R\bar{3}$ kristallisiert. Eine exakte Summenformel kann aber für diese Verbindungen nicht angegeben werden, da die Substanzen einen höheren Anteil an Natrium/Ammoniumdihydrogenphosphat enthalten. Die Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindungen ergab eine Anzahl von sieben zusätzlichen $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{H}]^+$ -Gruppen innerhalb der kugelförmigen Clusterschale. Die Verbindung, die in der rhomboedrische Raumgruppe kristallisiert, weist den Vorteil einer geringeren Fehlordnung auf und ermöglicht so die genauere Analyse der strukturellen Details der $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{H}]^+$ -Gruppen, wie zum Beispiel die Abschätzung der Protonierung der Sauerstoffatome.

Die Betrachtung der Mo-O-Bindungslängen in den „ MoO_3 “-Gruppe zeigt, daß diese mit ca. 1.8 Å zwischen der Bindungslänge von ca. 1.7 Å für eine M-O-Doppelbindung und der Bindungslänge von ca. 1.9 Å für eine Mo-O-Einfachbindung liegen. Aufgrund der Fehlordnung der Sauerstoffatome (bzw. der Fehlordnung der „ MoO_3 “-Gruppen) können die Mo-O-Bindungslängen nicht unterscheiden werden und die Bindungslänge von 1.8 Å stellt einen gemittelten Wert dar. Die „ MoO_3 “-Gruppe weist damit weder drei Mo-O-Einfachbindungen (Mo-OH-Gruppen) noch drei Mo-O-Doppelbindungen auf. Das Vorliegen von „ MoO_3 “-Gruppen mit drei terminalen Sauerstoffen würde zudem einer sogenannten Anti-Lipscomb-Struktur entsprechen. Zu diesem Strukturtyp zählt zum Beispiel der Cluster $[\text{H}_2\text{Mo}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{28}(\text{OH})_{12}(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3)_4]^{6-}$, dessen struktureller Aufbau einem von 4 MoO_3 -Gruppen überkappten ϵ -Keggin entspricht.^[48] Die Stabilisierung dieser Struktur erfolgt aber durch die Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrücken zwischen den terminalen Sauerstoffatomen der MoO_3 -Einheiten und OH-Gruppen, die an den zu den MoO_3 -Gruppen benachbarten Molybdänzentren lokalisiert sind.

Für die „ MoO_3 “-Gruppen im Cluster **18a** folgt daraus, daß ein oder zwei Sauerstoffatome protoniert vorliegen. Der Vergleich der aus den unterschiedlichen Protonierungen resultierenden Ladung für das Anion **18a** mit der ermittelten Kationenanzahl läßt auf ein protoniertes und zwei terminale Sauerstoffatomatome schließen. Für die innerhalb der Clusterschale lokalisierten Molybdänatome ergibt sich somit eine verzerrt oktaedrische Koordination durch näherungsweise zwei terminale Sauerstoffe, eine OH-Gruppe und die drei Sauerstoffatome der Phosphat-Liganden (**Abb. 19**).

3. Die Chemie der Keplerate

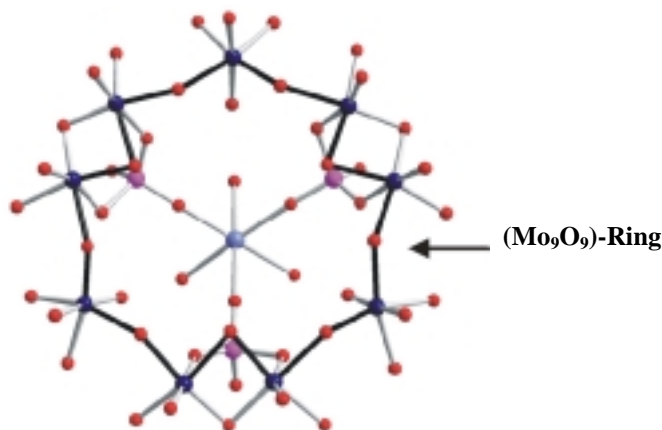


Abb. 19: Ausschnitt aus der Clusterstruktur **18a**. (Mo_9O_9) -Ring (bestehend aus 3 $\{\text{Mo}_2\}^*$ -Einheiten und 3 MoO_6 -Oktaedern der $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Einheiten) und $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{H}^+]$ -Gruppe in Kugel/Stab-Darstellung: Mo blau, O rot, P pink, Mo der $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{H}^+]$ -Gruppe mittelblau; (Mo_9O_9) -Ringes schwarz hervorgehoben.

Anhand der vorliegenden spektroskopischen Daten (siehe 2.1.3 und 2.1.4) kann nicht entschieden werden, ob die Liganden, die nicht mit einer $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{H}^+]$ -Gruppe kondensiert sind, als Dihydrogenphosphat oder als Monohydrogenphosphat vorliegen. Die bestimmte Kationenanzahl läßt korrespondierend zum niedrigeren pH-Wert der Reaktionslösung einen höheren Protonierungsgrad des Clusters erwarten. Bei Vorliegen von Monohydrogenphosphat-Liganden müßte daher aufgrund der ermittelten Kationenanzahl eine Protonierung von Sauerstoffatome der Clusterschale angenommen werden. Dieses ist aber von anderen ebenfalls bei pH=2 synthetisierten Kepleraten bisher nicht bekannt.^[30]

Die $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{H}^+]$ -Gruppen sind über zwanzig Positionen innerhalb des Clusters fehlgeordnet, da die Clusterschale zwanzig durch die (Mo_9O_9) -Ringe begrenzte Öffnungen aufweist. Die Aufsummierung der Elektronendichte über diese Positionen führt zu der angegebenen Anzahl von fünf zusätzlichen Struktureinheiten. Die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **18** liefert jeweils zwei Elektronendichtemaxima für die Position des Phosphoratoms und für die Positionen der zwei Sauerstoffatome, über die der Ligand nicht an die $\{\text{Mo}_2\}^*$ -Einheiten koordiniert, d. h. die Phosphat-Liganden sind im Cluster **18a** nicht genau unter der jeweiligen $\{\text{Mo}_2\}^*$ -Einheit lokalisiert, sondern sind etwas in Richtung der sich an beiden Seiten des Linkers befindenden (Mo_9O_9) -Ringe verschoben. Eine mögliche Interpretation für die Änderung der Position des Liganden ist die Bildung der O-Mo-Bindung mit dem Molybdänatom einer $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{H}^+]$ -Gruppe. Folglich kann jeder Phosphat-Ligand nur eine zusätzliche O-Mo Bindung ausbilden, da dieses sonst zwei unterschiedlich lange O-Mo-Bindungen zur Folge hätte.

3. Die Chemie der Keplerate

Die maximale Anzahl an $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{H}]^+$ -Gruppen wäre damit deutlich geringer als zwanzig, da unter den zu einer Öffnung benachbarten 3 (Mo_9O_9) -Ringen keine weiteren $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{H}]^+$ -Gruppen lokalisiert sein können. Verbindet man die Mittelpunkte der (Mo_9O_9) -Ringe in den Keplerat-Clustern, so spannen diese einen Dodekaeder auf der innerhalb der Clusterschale liegt (**Abb. 20a**). Die Ecken dieses geometrischen Körpers kann man stellvertretend für die $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{H}]^+$ -Gruppen besetzen, um die maximal mögliche Anzahl an Molybdänatomen in der Clusterschale zu ermitteln.

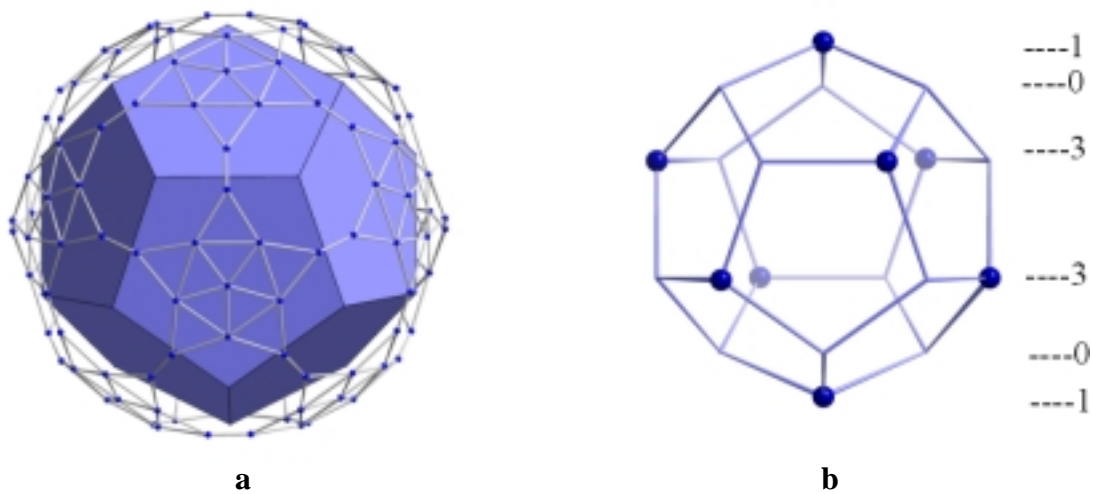


Abb. 20: Bestimmung der maximalen Anzahl an $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{H}]^+$ -Gruppen innerhalb der Clusterschale:

a) Darstellung des Dodekaeders in der Clusterschale, der durch die Mittelpunkte der (Mo_9O_9) -Ringe definiert wird. **b)** Theoretische Verteilung der $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{H}]^+$ -Gruppen. Die rechts in der Abbildung angegebenen Zahlen, geben die Besetzung der Ecken in der zu der Markierung parallelen Ebene an.

Nach **Abb. 20b** ergibt sich folgendes Bild: Besetzt man die Spitze des dargestellten Dodekaeders, dann können folglich auf den angrenzenden drei Ecken keine Markierung positioniert werden. Von den daran angrenzenden sechs Ecken können wiederum nur drei besetzt sein. Für die zweite Hälfte des Dodekaeders ergibt sich eine entsprechende Verteilung. Die Anzahl der im Cluster theoretisch enthaltenen $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{H}]^+$ -Gruppen beträgt demnach maximal acht. Die durch die Röntgenstrukturanalyse bestimmte maximale Anzahl von sieben $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{H}]^+$ -Gruppen korrespondiert zu dieser theoretischen Überlegung.

3.1.3 ^{31}P -Festkörper-NMR-Spektren

Das ^{31}P -Festkörper NMR-Spektrum von Verbindung **17** zeigt zwei Signale bei 1.4 und 4.3 ppm. Desweiteren sind im Spektrum zwei Peaks bei ca. 8.5 und 0.7 ppm erkennbar. Rekristallisationsversuche der Verbindung als Tetrabutylammoniumsalz von L. Allouche zeigten, daß es sich bei den Signalen bei 1.4 und 0.7 ppm um im Kristallgitter lokalisierte Phosphoratome handeln muß, da die Peaks im Spektrum der rekristallisierten Verbindung nicht mehr auftreten.^[49] Bedingt durch die hohe Anzahl an Wassermolekülen im Kristallgitter ist der Kristallwassergehalt der Proben nicht konstant. Das Auftreten von zwei Signalen für die Phosphat-Ionen im Kristallgitter könnte daher durch lokale Unterschiede des Kristallwassergehalt der jeweiligen Probe bedingt sein, da eine Änderung in der Hydratationssphäre einen starken Einfluß auf die chemische Verschiebung der Phosphorkerne hat. Das sehr breite Signal bei 8.5 ppm konnte nicht zugeordnet werden. Eine Abschätzung der Signalflächen ergab, daß es sich dabei im Verhältnis nur um ca. ein Phosphoratom handelt.

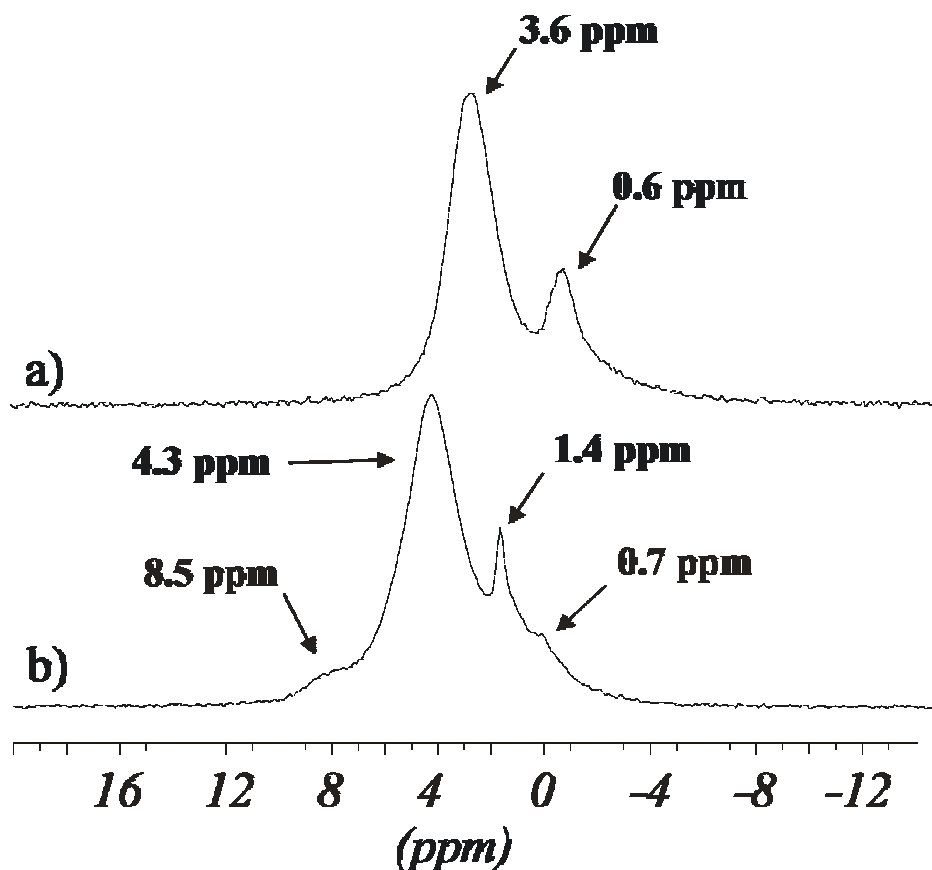


Abb. 21: ^{31}P -Festkörper-NMR-Spektren: a) Verbindung **18**. b) Verbindung **17**.

3. Die Chemie der Keplerate

Für Verbindung **18** sind im ^{31}P - Festkörper NMR-Spektrum zwei Peaks bei 0.6 und 3.6 ppm erkennbar. Das Hauptsignal ist dabei im Vergleich zum Spektrum von Verbindung **17** von 4.3 auf 3.6 ppm verschoben. Diese geringe Hochfeldverschiebung konnte in mehreren Messungen bestätigt werden. Eine Differenzierung der Phosphat-Liganden innerhalb des Clusters hinsichtlich der Koordination an die $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{H}]^+$ -Gruppe war jedoch nicht möglich. Das Signal bei 0.6 ppm wird durch den Vergleich mit dem Spektrum von Verbindung **17** im Kristallgitter lokalisierten Phosphoratomen zugeordnet.

3.1.4 Die Abhängigkeit der Austauschreaktion vom pH-Wert

Die Cluster **17a** und **18a** bilden sich bei zwei unterschiedlichen pH-Werten. Da die bei einem pH-Wert von pH=3 und pH=4 erhaltenen Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet waren, kann keine Aussage darüber gemacht werden, ob sich bereits bei einem höherem pH-Wert als pH=2 $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{H}]^+$ -Gruppen in der Clusterschale befinden. In **Abb. 22** sind die IR-Spektren der bei pH=5 bis pH=2 synthetisierten Verbindungen gezeigt.

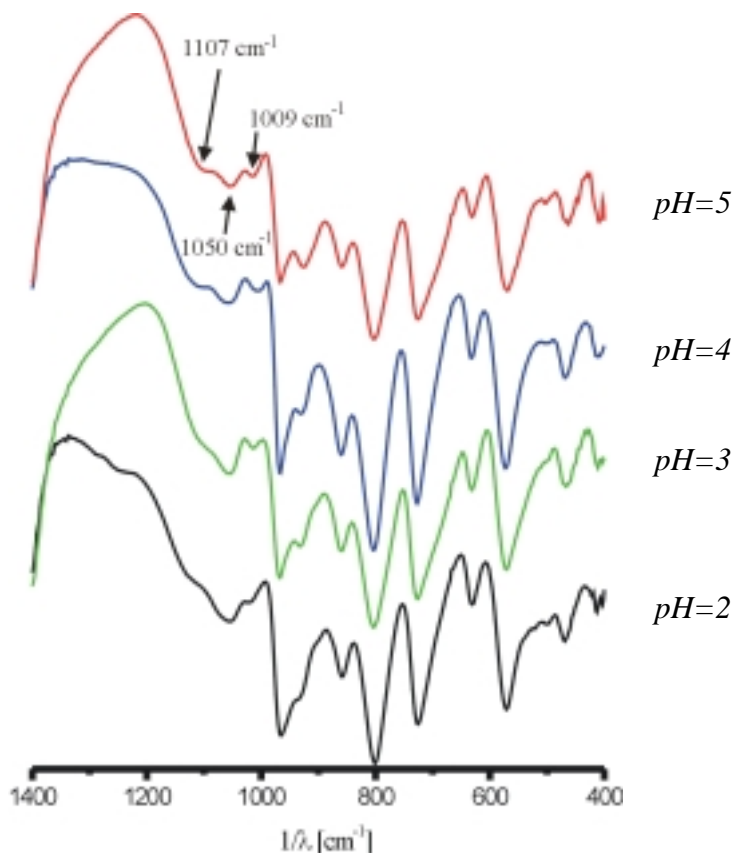


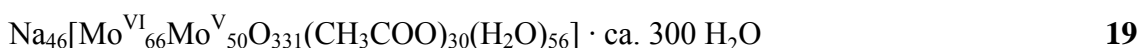
Abb. 22: IR-Spektren der bei pH=5 - pH=2 synthetisierten Keplerat-Cluster (pH=5 Verbindung **17**, pH=2 Verbindung **18**).

3. Die Chemie der Keplerate

In den IR-Spektren ist eine deutliche Veränderung der P-O-Valenzschwingungsbanden zu erkennen. Die Intensität der Bande bei 1050 cm^{-1} nimmt mit sinkendem pH-Wert deutlich zu, während im Gegensatz dazu die Intensität der Banden bei 1107 und 1009 cm^{-1} deutlich schwächer wird. Dieses kann sowohl durch die Protonierung der Liganden als auch durch die Kondensation mit den zusätzlichen $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{H}^+]$ -Gruppen bedingt sein. Eine eindeutige Aussage darüber, ob die Kondensation schon bei höheren pH-Werten beginnt und so die Anzahl der $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{H}^+]$ -Gruppen im Cluster über den pH-Wert gesteuert werden kann, oder ob die Reaktion erst bei einem bestimmten pH-Wert einsetzt, kann auf dieser Grundlage nicht getroffen werden

3.2 Mechanismus des Ligandenaustausches

Der Durchmesser der (Mo_9O_9) -Öffnungen in der Clusterschale ist zu gering, um einen Austausch der Liganden bei vollständig intaktem Cluster zu erlauben. Bisher konnte jedoch erst ein Keplerat-Cluster isoliert werden, der eine defekte Clusterschale aufweist. Der Aufbau des Clusters **19a** läßt sich von der Struktur des Keplerates **5a** ableiten, indem man eine pentagonale Einheit und die angrenzenden fünf $\{\text{Mo}_2\}^*$ -Einheiten entfernt.



Das korbformige Anion **19a** bildet sich bei der Synthese des Natriumsalzes des $\{\text{Mo}_{132}(\text{CH}_3\text{COO})\}$ -Clusters **5a** und kann nach der Kristallisation des intakten Keplerates aus der Reaktionslösung isoliert werden.^[30] Das in der Clusterstruktur fehlende ($\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}\{\text{Mo}_2\}^*_5$)-Fragment konnte dagegen bisher nicht separat erhalten werden. Der Cluster **19a** zeigt, daß sich eine Kepleratstruktur mit fehlenden Strukturelementen bilden kann und legt nahe, daß entsprechende Strukturen eine Rolle beim Austausch der Liganden spielen. Für den Austauschprozeß wäre z.B. folgendes Modell denkbar: Die Clusterstruktur öffnet sich zum Austausch der Liganden partiell an wechselnden Positionen der Clusteroberfläche. Der Cluster befindet sich somit durch Dekondensation und Rekondensation von Teilstrukturen in einem ständigen Ab- und Aufbauprozess. Während dieses Öffnen und Schließen der Clusterstruktur kann der Ligandenaustausch erfolgen.^[30]

3. Die Chemie der Keplerate

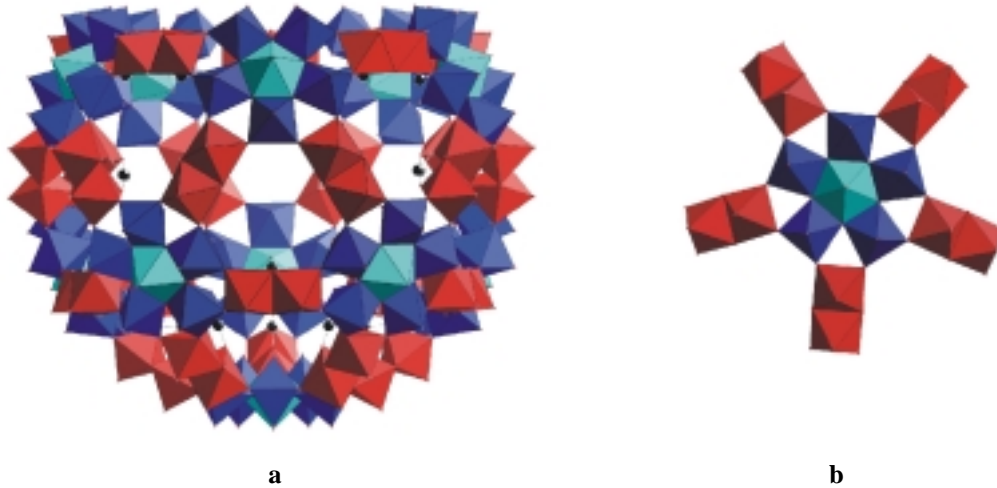


Abb. 23: **a)** $\{\text{Mo}_{116}\}$ -Cluster **19a**: in Polyeder-Darstellung: $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Einheiten blau mit pentagonalen MoO_7 -Bipyramiden türkis, $\{\text{Mo}_2\}^*$ -Einheiten rot; Acetat-Liganden in Kugel/Stab-Darstellung: C-Atome schwarz. **b)** $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}(\text{Mo}_2)_5^*$ -Fragment: $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Einheit blau mit pentagonaler MoO_7 -Bipyramide türkis, $\{\text{Mo}_2\}^*$ -Einheiten rot.

Über die Art der Entstehung der $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{H}]^+$ -Gruppen in Verbindung **18** kann wenig ausgesagt werden. Das Auftreten der zusätzlichen Molybdänatome im Cluster **18a** deutet aber drauf hin, daß der Austauschprozeß bei einem pH-Wert von pH=2 mit einer Dekondensation des Clusters **5a** verbunden ist.

4. Die Oxidation des $\{Mo_{132}(CH_3COO)\}$ -Clusters **5a**

Für die Charakterisierung des Reaktionssystems und für das Verständnis des Strukturbildungsprozesses der nanoskalierten Polyoxomolybdate ist es von Interesse, ob die in Kapitel 2 (Die Chemie der Polyoxometallate) beschriebenen Cluster durch die Variation der Syntheseparameter ineinander umgewandelt werden können.

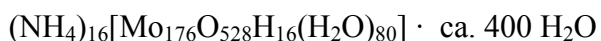
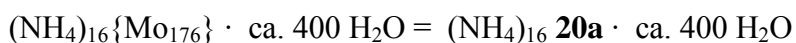
Die Darstellung der Keplerate erfolgt entweder durch Reduktion einer Molybdat-Lösung in Gegenwart des zur Stabilisation des Clusters benötigten Liganden oder durch den Austausch der Liganden. Die zweite Synthesemöglichkeit stellt dabei formal die Umwandlung eines Cluster in einen anderen Cluster derselben Struktur-Gruppe dar.

Die Struktur des $\{Mo_{102}\}$ -Clusters **6a** leitet sich formal von der des $\{Mo_{132}(CH_3COO)\}$ -Clusters **5a** durch Ersetzen der 30 $\{Mo_2\}=[Mo^V_2O_4(CH_3COO)]^+$ -Einheiten durch 30 $\{Mo_1\}=[Mo^VO(H_2O)]^{3+}$ -Einheiten ab. Der kugelförmige Cluster **6a** weist entsprechend einen geringeren Reduktionsgrad auf als das Keplerat **5a** und steht demnach, wie in **Abb. 14** gezeigt, in Bezug auf Struktur und Reduktionsgrad formal zwischen den rotbraunen, kugelförmigen Clustern des $\{Mo_{132}\}$ -Typs und den ringförmigen Molybdänblau-Clustern. Der $\{Mo_{102}\}$ -Cluster **6a** kann bisher ausschließlich durch Oxidation des Keplerates **5a** und nicht auf einem direkten Syntheseweg durch Reduktion einer Molybdat-Lösung erhalten werden.^[32] Diese Synthese stellt damit ein Beispiel für die Umwandlung eines Clusters des einen Strukturtyps in einen Cluster eines anderen Strukturtyps dar.

Der Reduktionsgrad der ringförmigen Molybdänblau-Anionen des $\{Mo_{154}\}$ -Typs bzw. des $\{Mo_{176}\}$ -Typs ist mit 18.2 % wesentlich geringer als der Reduktionsgrad der Keplerate mit 45.5 %. Diese Cluster unterscheiden sich zudem deutlich in Bezug auf ihrem strukturellen Aufbau und ihre Geometrie. Die ringförmigen Molybdänblau-Anionen werden dem allgemeinen Syntheseprinzip folgend durch Reduktion einer wässrigen Molybdat-Lösung dargestellt. Der pH-Wert der Reaktionslösungen liegt dabei überwiegend bei pH-Werten von pH=1; kann aber wie bei der Synthese von Verbindung **10** auch deutlich höher sein (pH=3.5). Auf der Grundlage der angeführten Synthesebedingungen ergibt sich daher die Frage, ob durch Oxidation des $\{Mo_{132}(CH_3COO)\}$ -Keplerates **5a** bei der Wahl geeigneter Reaktionsparameter auch die ringförmigen Molybdänblau-Anionen dargestellt werden können.

4.1 Oxidation des $\{Mo_{132}(CH_3COO)\}$ -Clusters **5a** mit H_2O_2

Im Rahmen dieser Arbeit kann erstmals gezeigt werden, daß sich aus dem kugelförmigen Cluster **5a** durch Oxidation ein ringförmiger Molybdänblau-Cluster darstellen läßt. Die Oxidation des $\{Mo_{132}(CH_3COO)\}$ -Keplerates **5a** in salzsaurer Lösung bei einem pH-Wert von $pH < 1$ mit H_2O_2 liefert nach einem Tag ein Gemisch aus zwei verschiedenen Kristallformen: sehr flachen, rechteckigen, blauen Kristallen des Typs A und blauen blockförmigen Kristallen des Typ B. Die Kristalle des Typ A bestehen aus Verbindung **20**, die in der Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert und das erste Ammoniumsalz der ringförmigen, hexadekameren Molybdänblau-Anionen darstellt.



20

Durch die Verdopplung des Flüssigkeitsvolumens konnte Kristalltyp B separat erhalten werden. Die Qualität der Kristalle vom Typ B war dennoch für eine Röntgenstrukturanalyse zu gering. Das IR-Spektrum zeigt, daß es sich entweder um die ringförmigen Molybdänblau-Anion vom Typ des $\{Mo_{154}\}$ -Cluster **8a** oder des $\{Mo_{176}\}$ -Clusters **20a** handelt. Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Clustertypen ist auf der Basis der vorliegenden Analysedaten nicht möglich.

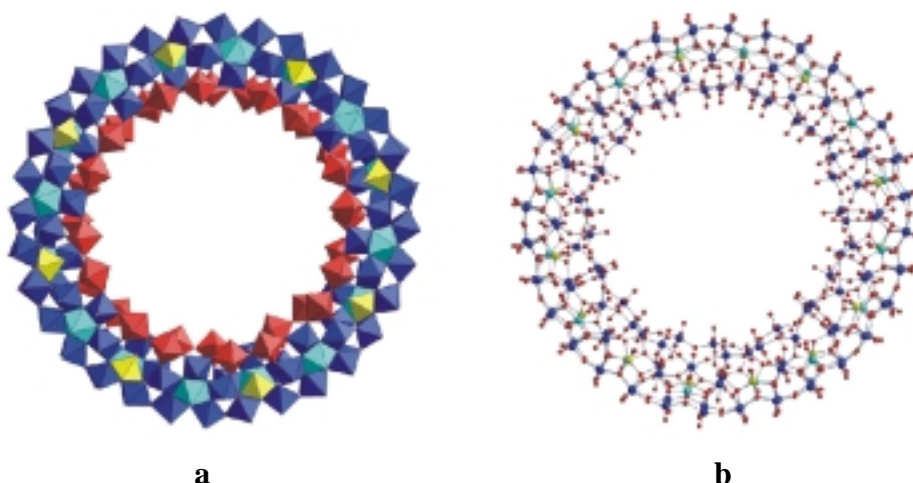


Abb. 24: $\{Mo_{176}\}$ -Cluster **20a**: **a**) Polyeder-Darstellung: $\{Mo_8\}$ -Einheiten blau mit pentagonalen MoO_7 -Bipyramiden türkis, $\{Mo_1\}$ -Einheiten gelb, $\{Mo_2\}$ -Einheiten rot. **b**) Kugel/Stab-Darstellung: Mo der $\{Mo_8\}$ -Einheiten blau mit Mo der MoO_7 -Bipyramiden türkis, Mo der $\{Mo_1\}$ -Einheiten gelb, Mo der $\{Mo_2\}$ -Einheiten blau, O rot.

4. Die Oxidation des $\{Mo_{132}(CH_3COO)\}$ -Clusters 5a

Der $\{Mo_{176}\}$ -Cluster **20a** ist wie beschrieben aus 16 $\{Mo_{11}\}^*$ -Einheiten aufgebaut.^{[41] [43]} Eine analoge Beschreibung der Struktur ergibt sich durch die Zerlegung des Clusters in 16 $(\{Mo_8\}\{Mo_1\})$ - und 16 $\{Mo_2\}$ -Einheiten. In **Abb. 25** ist der strukturelle Zusammenhang zwischen diesen beiden Betrachtungsweisen dargestellt.

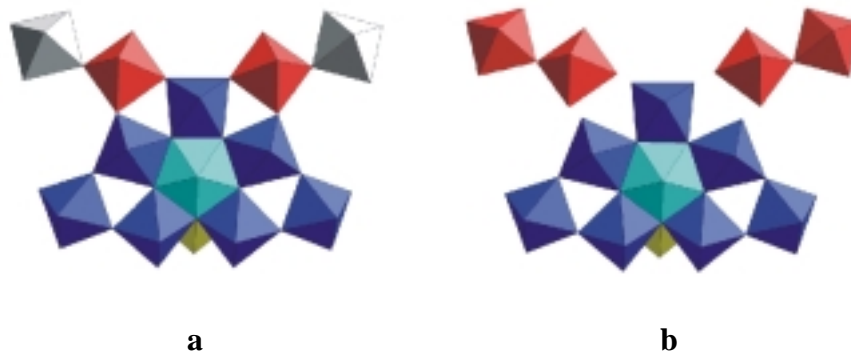


Abb. 25: Zusammenhang zwischen $\{Mo_{11}\}^*$ -Einheit und $(\{Mo_8\}\{Mo_1\})$ -/ $\{Mo_2\}$ -Einheiten: **a)** $\{Mo_{11}\}^*$ -Einheit (siehe **Abb. 7**), mit zwei MoO_6 -Oktaedern der angrenzenden $\{Mo_{11}\}^*$ -Einheiten grau. **b)** $(\{Mo_8\}\{Mo_1\})$ -Einheit (siehe **Abb. 6**) mit zwei $\{Mo_2\}$ -Einheiten rot.

Der Cluster **20a** besteht aus zwei strukturell gleichen Ringhälften, die sich aus 8 $(\{Mo_8\}\{Mo_1\})$ - und 8 $\{Mo_2\}$ -Einheiten zusammensetzen. Die $(\{Mo_8\}\{Mo_1\}) = \{Mo^{VI/V}_8O_{26}(\mu_3-O)_2H(H_2O)_3Mo^{VI/V}\}^{3-}$ -Einheiten sind dabei innerhalb einer Ringhälfte über die äußeren MoO_6 -Oktaeder eckenverknüpft und werden zusätzlich über eine $\{Mo_2\} = \{Mo^{VI}O_2(H_2O)(\mu_2-O)Mo^{VI}O_2(H_2O)\}^{2+}$ -Einheit verbrückt.

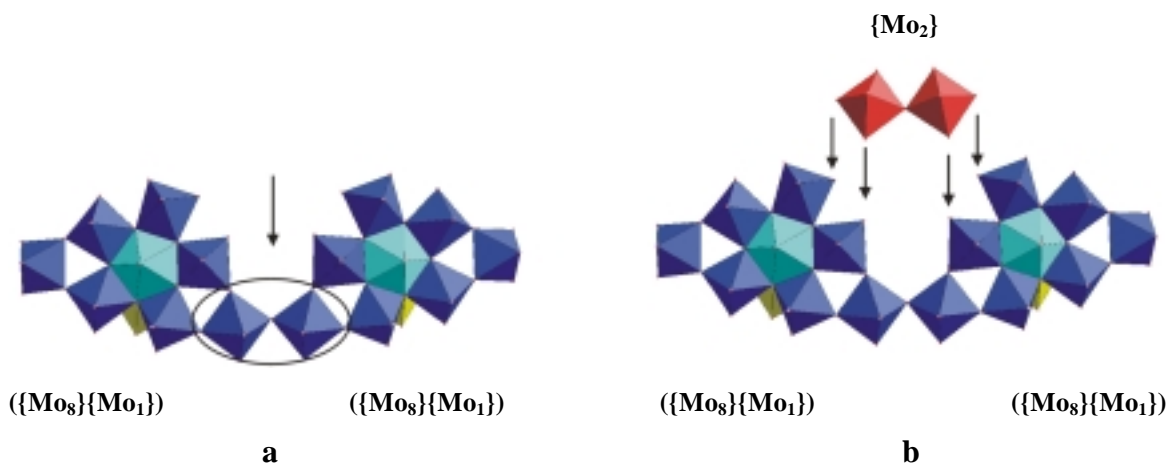


Abb. 26: Aufbau von Cluster **20a**: **a)** Verknüpfung von zwei $(\{Mo_8\}\{Mo_1\})$ -Einheiten: $\{Mo_8\}$ -Einheiten blau mit pentagonalen MoO_7 -Bipyramiden türkis, $\{Mo_1\}$ -Einheiten gelb. **b)** Hinzufügen einer $\{Mo_2\}$ -Einheit: $\{Mo_2\}$ -Einheit rot.

4. Die Oxidation des $\{Mo_{132}(CH_3COO)\}$ -Clusters 5a

Die Ringhälften sind gegeneinander um $(360/16)^\circ$ gedreht. Die $\{Mo_1\}$ -Einheiten der einen Ringhälfte sind daher mit den äußeren MoO_6 -Oktaedern zweier benachbarter ($\{Mo_8\} \{Mo_1\}$)-Einheiten der anderen Ringhälfte verknüpft.

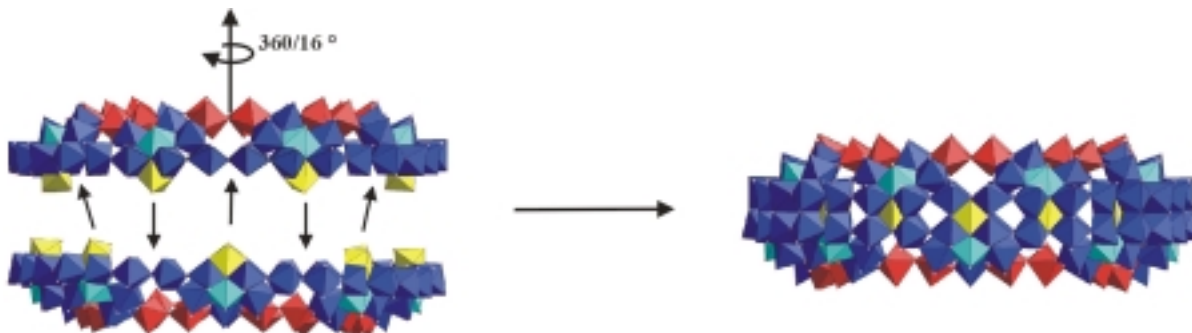


Abb. 27: Verknüpfung der Ringhälften: $\{Mo_8\}$ -Einheiten blau mit pentagonalen MoO_7 -Bipyramiden türkis, $\{Mo_1\}$ -Einheiten gelb, $\{Mo_2\}$ -Einheiten rot.

Durch diese Art der Verknüpfung entsteht jeweils ein $\{Mo_5O_6\}$ -Cuban-Fragment, das durch eine $\{Mo_1\}$ -Einheit und die angrenzenden 4 MoO_6 -Oktaeder gebildet wird. An der Außenseite des Ringes entstehen so insgesamt 16 dieser Strukturmuster.

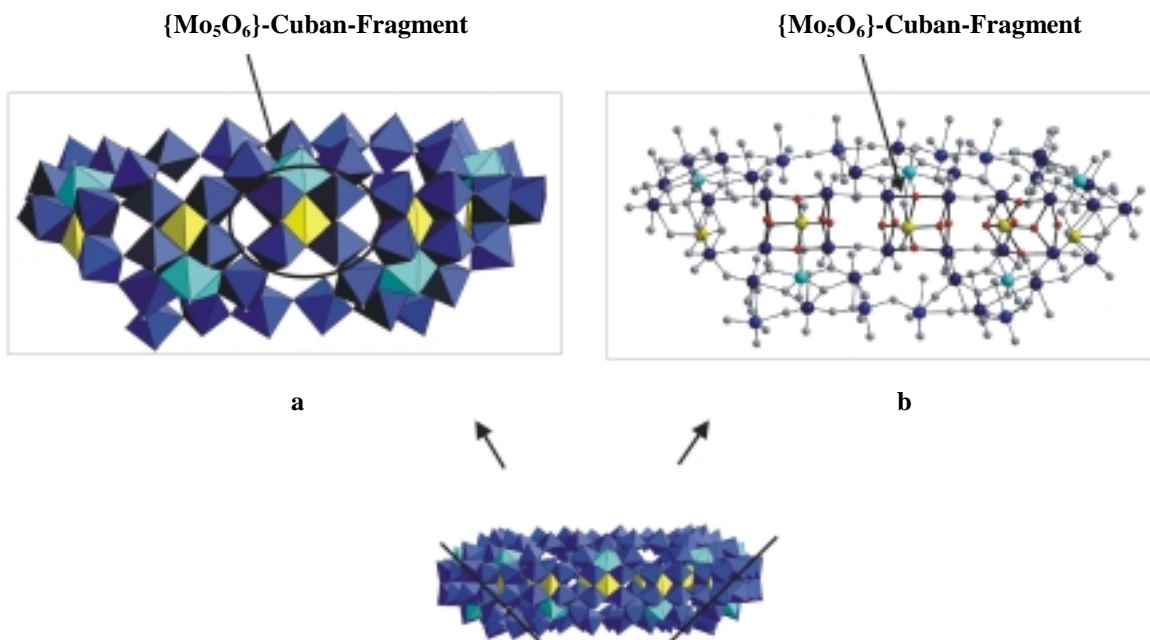


Abb. 28: Ausschnitt aus der Ringstruktur: **a)** Polyeder-Darstellung: $\{Mo_8\}$ -Einheiten blau mit pentagonalen MoO_7 -Bipyramiden türkis, $\{Mo_1\}$ -Einheiten gelb, $\{Mo_2\}$ -Einheiten blau. **b)** Kugel/Stab-Darstellung: Mo der $\{Mo_8\}$ -Einheiten blau mit Mo der MoO_7 -Bipyramiden türkis, Mo der $\{Mo_1\}$ -Einheiten gelb, Mo der $\{Mo_2\}$ -Einheiten blau, O grau, außer O in den $\{Mo_5O_6\}$ -Einheiten rot, Bindungen in den $\{Mo_5O_6\}$ -Einheiten schwarz hervorgehoben. Art der Abbildung nach [27].

4. Die Oxidation des $\{Mo_{132}(CH_3COO)\}$ -Clusters 5a

In **Abb. 28** ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nur ein Ausschnitt aus der Ringstruktur gezeigt. In der Kugel/Stab-Darstellung wird die räumliche Anordnung der Molybdänatome in den $\{Mo_5O_6\}$ -Gruppen deutlich. Die Betrachtung der Molybdän-Bindungsvalenzsummen und die cerimetrische Bestimmung der Elektronenanzahl zeigt, daß über jedes dieser $\{Mo_5O_6\}$ -Cuban-Fragmente zwei 4d-Elektronen delokalisiert sind.^[27]

Zwischen den über den sogenannten Ringäquator verteilten Cuban-Fragmenten befinden sich 16 $\{(\mu_3-O)_2O_2\}$ -Tetraederlücken. Die μ_3 -Sauerstoffatome sind dabei Bestandteil zweier benachbarter $\{Mo_5O_6\}$ -Gruppen. Der Vergleich der Bindungsvalenzsummen der μ_3 -Sauerstoffatome mit der ermittelten Anzahl an Molybdän(V)-Zentren und der bestimmten Kationenanzahl weist darauf hin, daß jeweils nur eines der zwei μ_3 -Sauerstoffatome protoniert vorliegt.^[27]

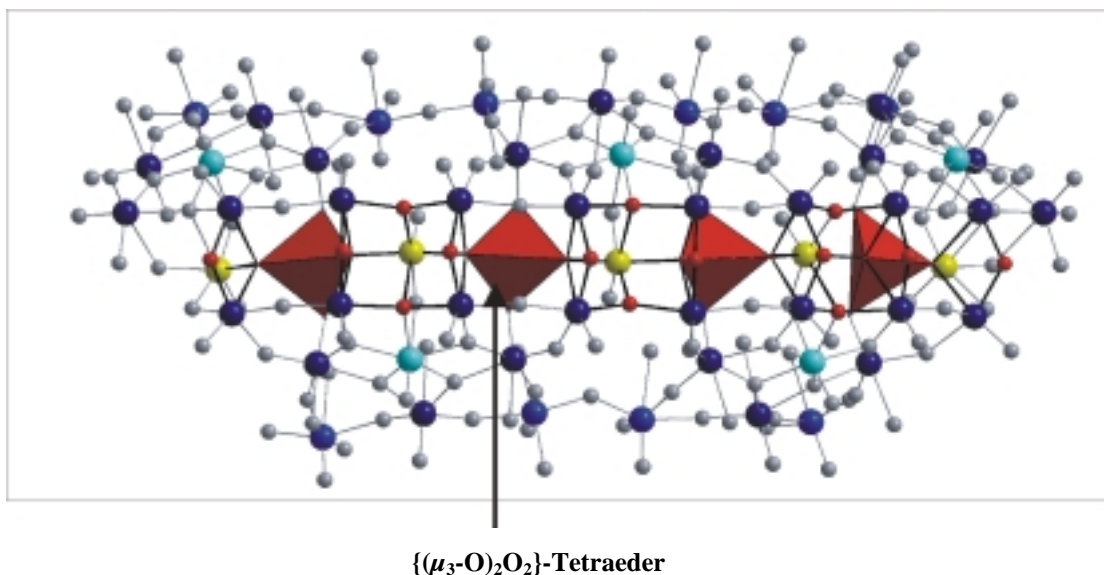
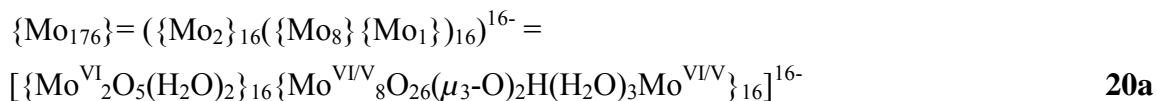


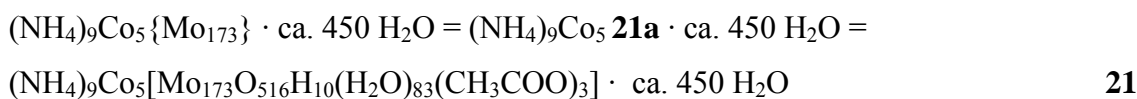
Abb. 29: Ausschnitt aus der Ringstruktur von Cluster **20a**: in Kugel/Stab-Darstellung: Mo der $\{Mo_8\}$ -Einheiten blau mit Mo der MoO_7 -Bipyramiden türkis, Mo der $\{Mo_1\}$ -Einheiten gelb, Mo der $\{Mo_2\}$ -Einheiten blau, O grau, außer O in $\{Mo_5O_6\}$ rot, Bindungen in den $\{Mo_5O_6\}$ -Einheiten schwarz hervorgehoben; $\{(\mu_3-O)_2O_2\}$ -Tetraeder in Polyeder-Darstellung rot.

An die drei Molybdänatome der $(\{Mo_8\} \{Mo_1\})$ -Einheiten, die nicht an der Verknüpfung der Ringhälften beteiligt sind, koordiniert jeweils ein H_2O -Ligand. Die hohe Anzahl von insgesamt 80 H_2O -Liganden erklärt die starke Hydrophilie der ringförmigen Anionen. Die detaillierte Formel des Clusters **20a** ergibt sich somit zu :

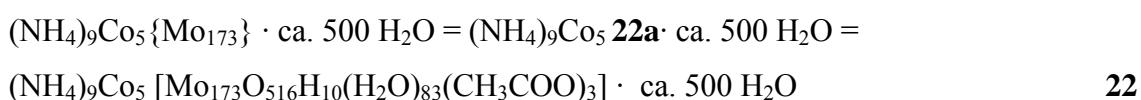


4.2 Oxidation des $\{Mo_{132}(CH_3COO)\}$ -Clusters **5a** mit H_2O_2 in Gegenwart von $Co(CH_3COO)_2$

Um eine einheitliche Kristallisation von Verbindung **21** zu erreichen, wurde der pH-Wert der Reaktionslösung durch Zugabe von Ammoniumacetat variiert. Eine zu hohe Konzentration an Ammonium-Ionen führt aber zur schnellen Bildung einer blauen Substanz. Das IR-Spektrum zeigt, daß das Reaktionsprodukt aus Molybdänblau-Anionen vom Typ des $\{Mo_{154}\}$ -Clusters **8a** oder des $\{Mo_{176}\}$ -Clusters **20a** besteht. Oxidiert man dagegen das $\{Mo_{132}(CH_3COO)\}$ -Keplerates **5a** bei einem pH-Wert von pH=1 in Anwesenheit von Kobalt(II)acetat mit H_2O_2 , so erhält man die Verbindungen **21** und **22**, die sich nur im Kristallwassergehalt unterscheiden. Bei der Synthese entstand dabei kein Kristallgemisch, sondern es konnte entweder die eine oder die andere Kristallform isoliert werden, die sich optisch nur sehr geringfügig unterscheiden. Verbindung **21** kristallisiert in der Raumgruppe Pnma.



Verbindung **22** kristallisiert in der Raumgruppe P2₁/c und enthält den zum Cluster **21a** strukturidentischen Cluster **22a**.



Der Aufbau des neuen Clusters **21a/22a** leitet sich von der Struktur des Anion **20a** ab. Der Molybdänblau-Cluster **21a/22a** stellt im Gegensatz zu diesem Cluster eine Defektstruktur dar, da drei der sechzehn $\{Mo_1\}$ -Einheiten in der Ringstruktur fehlen. Das Anion **21a/22a** weist aber zusätzlich drei an die Molybdän-Zentren koordinierende Acetat-Liganden auf. Aus Clusterstruktur **20a** werden also formal drei $\{MoO_2\}^{2+}$ -Einheiten d.h. die Molybdänatome der $\{Mo_1\}$ -Einheiten, die terminalen Sauerstoffatome der $\{Mo_1\}$ -Einheiten, sowie die μ -Sauerstoffatome, die die pentagonal bipyramidal koordinierten Molybdänatome mit den Molybdänatomen der $\{Mo_1\}$ -Einheiten verbrücken, entfernt.

4. Die Oxidation des $\{Mo_{132}(CH_3COO)\}$ -Clusters 5a

Die freien Koordinationsstellen an den Molybdänatomen der pentagonalen Einheiten werden von den Acetat-Liganden besetzt. Diese koordinieren dabei an das zentrale Molybdänatom (MoO₇-Bipyramiden) und an ein benachbartes Molybdänzentrum der $\{(Mo)Mo_5\}$ -Einheiten und ersetzen so drei H₂O-Liganden. Das Fehlen der $\{Mo_1\}$ -Einheiten und somit der zentralen Molybdänatome in den $\{Mo_5O_6\}$ -Cuban-Fragmenten hat weitere strukturelle Änderung zur Folge. Im Gegensatz zur Einfachprotonierung eines der beiden μ_3 -Sauerstoffatome liegen in den 3 $\{Mo_4O_6\}$ -Einheiten je zwei μ -H₂O-Liganden vor. Formal handelt es sich damit im Vergleich zum Cluster **20a** insgesamt um einen Austausch von 3 $\{\{MoO_2\}^{2+} + H_2O + H^+\}$ gegen 3 $\{CH_3CO_2^- + 3 H^+\}$.

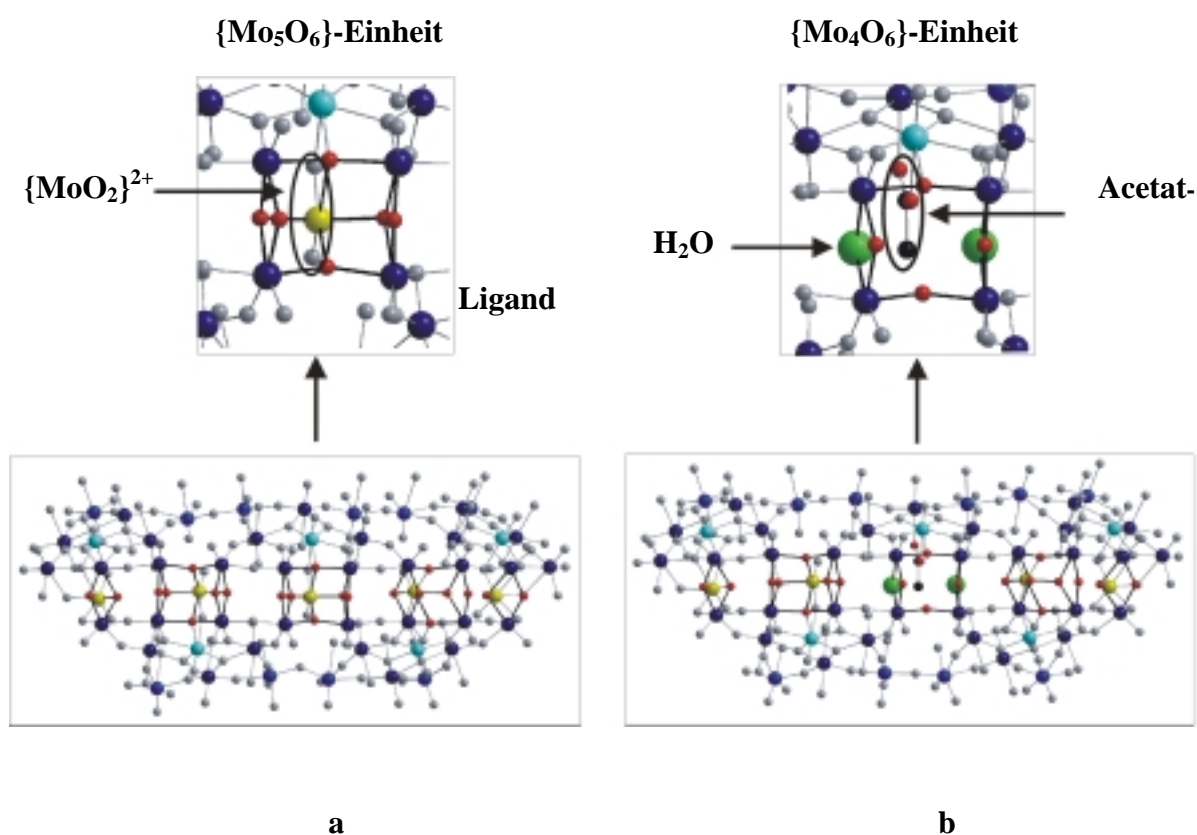
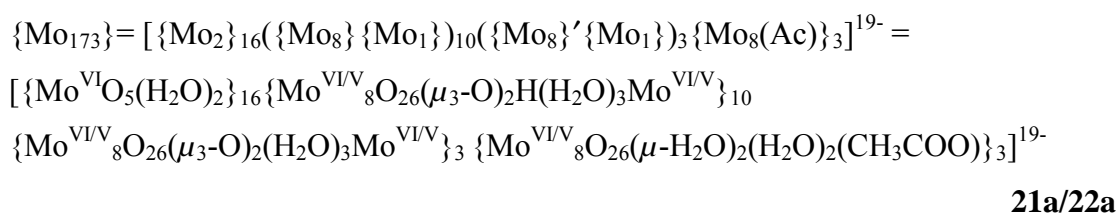


Abb. 30: Vergleich von Cluster **20a** und Cluster **21a/22a** in Kugel/Stab-Darstellung (Ausschnitt aus der Ringstruktur): **a**) $\{Mo_{176}\}$ -Cluster **20a**: Mo der $\{Mo_8\}$ -Einheiten blau mit Mo der MoO₇-Bipyramiden türkis, Mo der $\{Mo_1\}$ -Einheiten gelb, Mo der $\{Mo_2\}$ -Einheiten blau, O grau, außer O in den $\{Mo_5O_6\}$ -Einheiten rot, Bindungen in $\{Mo_5O_6\}$ -Einheit schwarz hervorgehoben; Ausschnitt: $\{Mo_5O_6\}$ -Einheit mit $\{MoO_2\}^{2+}$ -Gruppe. **b**) $\{Mo_{173}\}$ -Cluster **21a/22a**: Mo der $\{Mo_8\}$ -Einheiten blau mit Mo der MoO₇-Bipyramiden türkis, Mo der $\{Mo_1\}$ -Einheiten gelb, Mo der $\{Mo_2\}$ -Einheiten blau, O grau, außer O in den $\{Mo_4O_6\}$ -Einheiten rot, O der μ -H₂O grün, Bindungen in $\{Mo_4O_6\}$ -Einheit schwarz hervorgehoben; Ausschnitt: $\{Mo_4O_6\}$ -Einheit mit Acetat-Ligand: C schwarz, O rot.

4. Die Oxidation des $\{Mo_{132}(CH_3COO)\}$ -Clusters **5a**

Die μ_3 -Sauerstoffatome der an die $\{Mo_4O_6\}$ -Einheiten angrenzenden $\{Mo_5O_6\}$ -Cuban-Fragmente sind nicht protoniert. Von den 32 μ_3 -Sauerstoffatomen im $\{Mo_{176}\}$ -Cluster **20a** sind insgesamt 16 einfach protoniert. Im $\{Mo_{173}\}$ -Cluster **21a/22a** liegen sechs μ -H₂O-Liganden und sechs nicht protonierte μ_3 -Sauerstoffatome, die in den angrenzenden $\{Mo_5O_6\}$ -Gruppen lokalisiert sind, vor. Von den verbleibenden 20 μ_3 -Sauerstoffatomen ist analog zu Cluster **20a** nur jedes zweite einfach protoniert. Für die detaillierte Summenformel des $\{Mo_{173}\}$ -Clusters **21a/22a** folgt daraus, daß 3 $\{Mo_8\}$ -Einheiten ($\{Mo_8\}'$ -Einheiten) formal keine Protonierung zugeordnet wird.



Die Packung der ringförmigen Anionen **21a** und **22a** im Kristall ist nahezu identisch. In **Abb. 31** ist die Anordnung der $\{Mo_{173}\}$ -Cluster **21a** im Kristallgitter gezeigt. Die ringförmigen Anionen bilden dabei Schichten. Innerhalb einer Schicht sind die Cluster dabei versetzt zueinander angeordnet, so daß im Kristall keine aus den Ringen aufgebauten Kanäle entstehen (**Abb. 32b**).

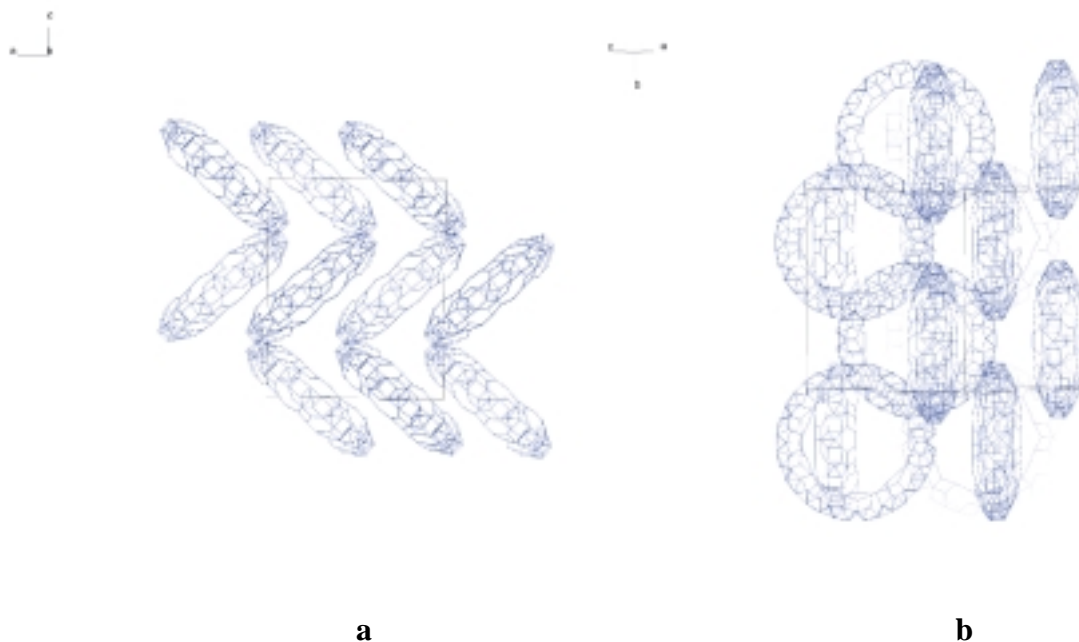


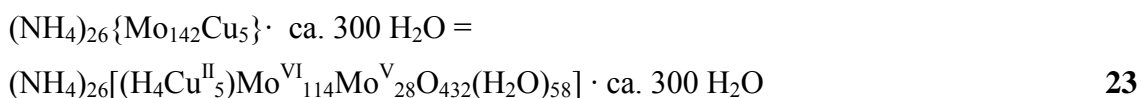
Abb. 31: Ausschnitt aus der Packung der Cluster **21a** im Kristall: **a)** Blick auf die Cluster-Schichten
b) Anordnung der $\{Mo_{173}\}$ -Cluster **21a** innerhalb einer Schicht.

4.3 Einfluß der Acetat-Liganden auf die Entstehung von Defekten in der Clusterstruktur

Von den ringförmigen Molybdänblau-Anionen sind unterschiedliche Defektstrukturen bekannt, deren Aufbau sich wie in Kapitel 2 (Die Chemie der Polyoxometallate) beschrieben vom tetradekameren $\{Mo_{154}\}=[\{Mo_2\}_{14}(\{Mo_8\}_{14}\{Mo_1\})_{14}]^{14-}$ -Cluster **8a** ableiten lassen. In der Clusterstruktur der $\{Mo_{138}\}$ -Clusters **10a** fehlen z.B. 6 $\{Mo_2\}$ -Einheiten und 4 $\{Mo_1\}$ -Einheiten. Die Synthese dieses Clusters wird in essigsaurer Lösung durchgeführt. An den Positionen der Struktur des Clusters **10a**, an denen die $\{Mo_1\}$ -Einheiten fehlen, liegt die zum $\{Mo_{173}\}$ -Cluster **21a/22a** analoge Koordination von Acetat-Liganden vor.^[37] Diese Übereinstimmung in Bezug auf Synthese und Struktur läßt vermuten, daß die Acetat-Liganden einen Einfluß auf die Entstehung dieses Defektes innerhalb der Ringstruktur haben könnten. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß der Defekt durch andere Faktoren bedingt wird und der in der Reaktionslösung vorliegende Ligand nur die freie Koordinationsstelle unter der pentagonalen Einheit besetzt. Die Synthese von Verbindung **10** wird bei pH= 3.5 und die Synthese von Verbindung **21/22** bei pH=1 durchgeführt, so daß ein Einfluß des pH-Wertes auf die Entstehung dieser Art des Defektes weitestgehend ausgeschlossen werden kann.

4.4 Einlagerung von Metallkationen in die Ringstruktur

Durch die Reduktion einer salzsauren Molybdät-Lösung mit Kupferpulver konnte Verbindung **23** erhalten werden.^[50]



Die Struktur des Clusters leitet sich vom tetradekameren $\{Mo_{154}\}$ -Anion **8a** durch Entfernen von 6 der insgesamt 14 $\{Mo_2\}$ -Einheiten ab. In 5 der 14 $\{(\mu_3-O)_2O_2\}$ -Tetraederlücken befinden sich Cu^{2+} -Ionen, die im Vergleich zur Struktur des $\{Mo_{154}\}$ -Cluster **8a** formal H^+ -Ionen ersetzen, die an die μ_3 -Sauerstoffatome gebunden sind.

Das Raumtemperatur ESR Spektrum der Substanz ist vergleichbar mit Komplexen, die CuX_4 - bzw. CuO_4 - Gruppen enthalten und zeigt das Vorliegen der Cu^{2+} -Zentren mit

4. Die Oxidation des $\{Mo_{132}(CH_3COO)\}$ -Clusters **5a**

charakteristischen g-Werten von $g_x=2.07$, $g_y=2.15$ und $g_z=2.37$ und einer Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstante $A_z=125$ G (Kernspin $^{63/65}Cu : I = 3/2$).

Bei der Synthese von Verbindung **21/22** besteht die Möglichkeit andere zweiwertige Metallkationen als Co^{2+} einzusetzen. Durch diese Variation kann überprüft werden, ob das Co^{2+} -Ion einen Einfluß auf die Synthese hat, und zum anderen, ob andere Metallkationen auf diesem Syntheseweg in die Clusterstruktur eingelagert werden können.

Die Synthese von Verbindung **21/22** wurde auch mit einer entsprechenden Menge an Nickel(II)-Acetat, Mangan(II)-Acetat und Zink(II)-Acetat durchgeführt. Nach einer vergleichbaren Zeit wurden ebenfalls blaue, blockförmige Kristalle erhalten. Die Zellparameter der synthetisierten Verbindungen sind mit den Zellparametern von Verbindung **21** identisch. Die zweiwertigen Metallkationen werden damit auf dem gewählten Syntheseweg wahrscheinlich nicht in die Ringstruktur eingelagert, da dies die Ladung des Clusters im Vergleich zum $\{Mo_{173}\}$ -Clusters **21a/22a** verändern und damit auch die Kristallisation der Verbindungen beeinflussen würde. Es zeigt sich zudem, daß die Co^{2+} -Ionen keinen spezifischen Einfluß auf die Reaktion haben und die zweiwertigen Metallkationen entsprechend nur als Gegenionen für den Cluster **21a/22a** dienen.

Über die Darstellung von ringförmige Molybdänblau-Anionen mit zweiwertigen Kationen wie Ni^{2+} , Co^{2+} berichteten Eda et al.^[51] Da aber noch keine Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindungen vorliegt, ist ein Vergleich der angegebenen Darstellungsmethode mit der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthese von Verbindung **21/22** nicht möglich.

5. Die Synthese von Molybdänblau-Clustern in schwefelsaurer Lösung

Die Klasse der Molybdänblau-Cluster umfaßt unterschiedliche Strukturtypen. Eine Struktur-Gruppe stellt dabei der kugelförmige Cluster **6a** dar, der aus 102 Molybdänatomen aufgebaut ist. Die andere Struktur-Gruppe bilden die ringförmigen Anionen **8a** und **13a** und eine Vielzahl von Clustern, die sich strukturell von den beiden Basisstrukturen aus 154 bzw. 176 Molybdänatomen ableiten lassen. Der Aufbau der beiden geometrisch unterschiedlichen Clustertypen unterscheidet sich in der Art und der Verknüpfung der Baueinheiten. Im $\{\text{Mo}_{102}\}$ -Cluster **6a** sind die $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Strukturelemente durch $\{\text{Mo}_1\}$ -Einheiten verknüpft. In den ringförmigen Molybdänblau-Clustern findet man $(\{\text{Mo}_8\}\{\text{Mo}_1\})$ - und $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten. Der Reduktionsgrad des $\{\text{Mo}_{102}\}$ -Cluster **6a** unterscheidet sich mit 35.3 % deutlich von dem der ringförmigen Molybdänblau-Anionen mit 18.2 %. Im vorhergehenden Kapitel konnte gezeigt werden, daß sich neben der bereits bekannten Synthese von Verbindung **6a** auch Molybdänblau-Anionen des $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Typs durch Oxidation des höherreduzierten $\{\text{Mo}_{132}(\text{CH}_3\text{COO})\}$ -Clusters **5a** darstellen lassen. Alle gemischtvalenten Polyoxometallate, die zum Strukturtyp der ringförmigen Molybdänblau-Anionen gehören, sind aus den beschriebenen 14 bzw. 16 $\{\text{Mo}_2\}$ - und $(\{\text{Mo}_8\}\{\text{Mo}_1\})$ -Einheiten aufgebaut oder die Strukturen der entsprechenden Cluster lassen sich durch Entfernen von $\{\text{Mo}_2\}$ - oder $\{\text{Mo}_1\}$ -Baueinheiten von diesen Grundstrukturen ableiten. Eine Ausnahme bildet dabei wie beschrieben der $\{\text{Mo}_{248}\}$ -Cluster **15a**, dessen Struktur formal durch Addition von zwei $\{\text{Mo}_{36}\}$ *-Kappen an einen Cluster vom $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Typ beschrieben werden kann. Der $\{\text{Mo}_{248}\}$ -Cluster **15a** unterscheidet sich in Bezug auf den Reduktionsgrad (32.2 %) nur geringfügig vom $\{\text{Mo}_{102}\}$ -Cluster **6a**. Die beiden Cluster weisen aber keine strukturellen Gemeinsamkeiten auf.

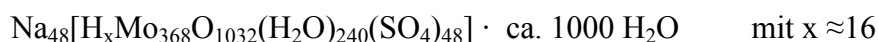
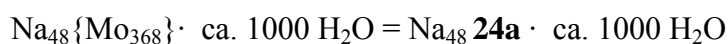
Fast alle Synthesen der Molybdänblau-Anionen erfolgen in salzsaurer Lösung. Ausnahmen bilden die Darstellung des $\{\text{Mo}_{138}\}$ -Clusters **10a**, die in essigsaurer Lösung durchgeführt wird, und die Synthese des $\{\text{Mo}_{142}\}$ -Clusters **9a**, bei der zum Ansäuern der Reaktionslösung Schwefelsäure verwendet wird.^{[34][37]} Das Chlorid-Ion fungiert in Bezug auf die Molybdänzentren der Polyoxometallate nicht als Ligand. Im $\{\text{Mo}_{138}\}$ -Cluster **10a** koordinieren dagegen Acetat-Liganden an die Molybdänzentren der Clusterstruktur.^[37]

5. Die Synthese von Molybdänblau-Clustern in schwefelsaurer Lösung

Der $\{\text{Mo}_{142}\}$ -Cluster **9a** stellt ebenso wie der $\{\text{Mo}_{138}\}$ -Cluster **10a** eine Defektstruktur dar, in der aber im Vergleich zum ringförmigen Anion **10a** nur $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten fehlen. Eine Koordination von Sulfat-Liganden an die pentagonalen Einheiten oder an die $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten tritt im Vergleich zu **10a** nicht auf.^[34] Im Gegensatz dazu besteht aber die Möglichkeit, den Keplerat-Cluster **16a** darzustellen, in dem die $\{\text{Mo}_2\}$ *-Einheiten teilweise durch Hydrogensulfat-Liganden stabilisiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher die Darstellung von Molybdänblau-Clustern in schwefelsaurer Lösung unter Variation der Synthesebedingungen untersucht.

5.1 Synthese eines neuartigen Molybdänblau-Clusters

Die Reduktion einer schwefelsauren Lösung von Natriummolybdat mit Natriumdithionit liefert nach 2-3 Wochen blaue Kristalle mit einer gestreckt hexagonalen Form. Die neuartige Verbindung **24** kristallisiert in der Raumgruppe $I4mm$.^[52]

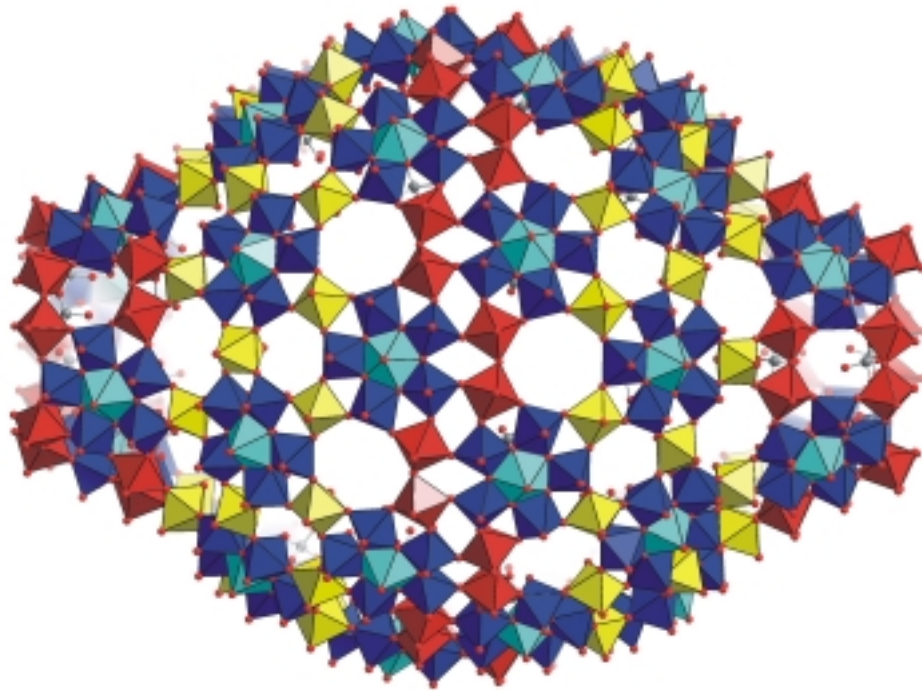


24

Das Anion **24a** ist mit 368 Molybdänatomen das größte bisher bekannte Polyoxometallat und stellt mit insgesamt 1880 Nicht-Wasserstoffatomen außerdem den größten, diskreten anorganischen Cluster dar, der bisher synthetisiert wurde. Der $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Cluster **24a** hat eine Länge von ca. 6 nm und einen Durchmesser von ca. 4.5 nm. Der Hohlraum in Inneren des Molybdänblau-Anions **24a** hat eine Ausdehnung von ca. 2.5 · 4 nm und bietet Platz für ca. 400 H₂O-Moleküle. Die Größe des Clusters ist mit der des Hämoglobins vergleichbar. Die Gestalt dieses großen Anions weckt dabei unterschiedliche Assoziationen. Betrachtet man die Polyeder-Darstellung der Clusters **24a**, dann läßt einen die Form des Clusters an eine Zitrone denken.^[53] Betrachtet man dagegen die Kugel/Stab-Darstellung des Moleküls, dann fühlt am sich durch die hohe Anzahl an terminalen Sauerstoffatomen eher an einen Igel erinnert.^[52] In **Abb. 32** ist der $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Cluster **24a** in beiden Darstellungsformen abgebildet. **Abb. 33** zeigt die Öffnungen an den Seiten des Clusters **24a**.

5. Die Synthese von Molybdänblau-Clustern in schwefelsaurer Lösung

a)



b)

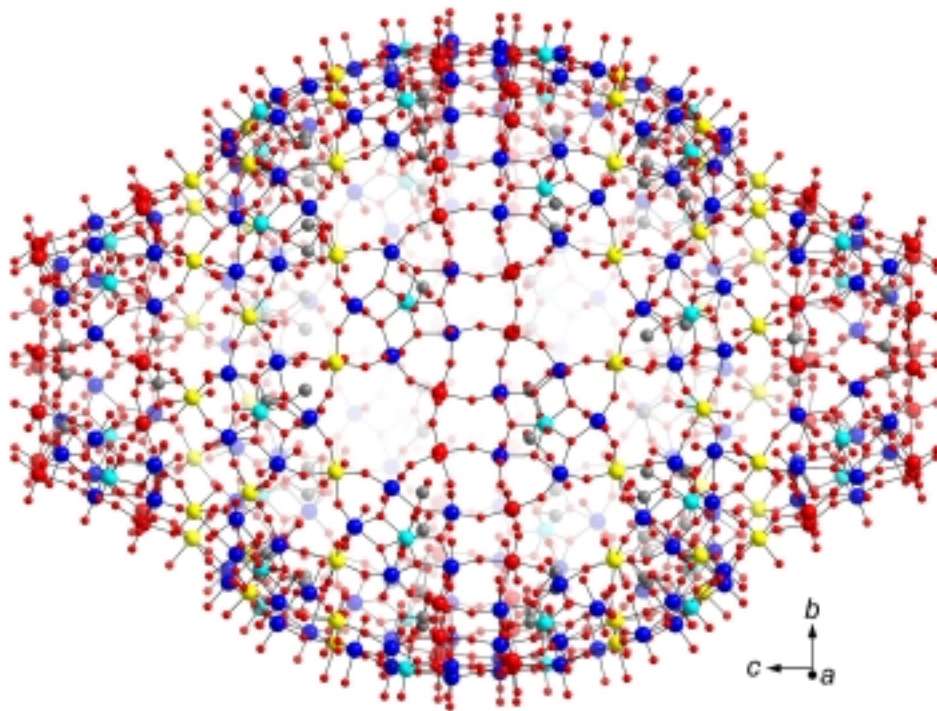
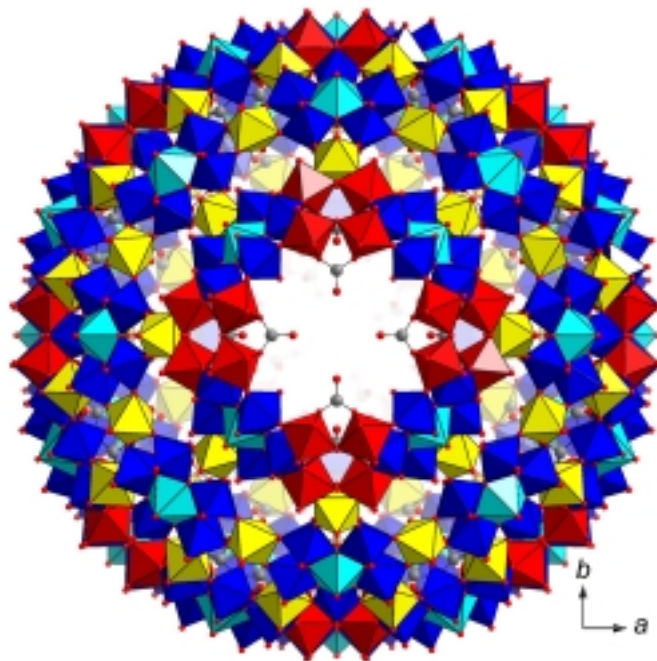


Abb. 32: $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Cluster **24a**: **a)** Polyeder-Darstellung (Sulfat-Liganden in Kugel/Stab-Darstellung): $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Einheiten blau mit pentagonaler MoO_7 -Bipyramide türkis, $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten rot, $\{\text{Mo}_1\}$ -Einheiten gelb, S grau, O rot. **b)** Kugel/Stab-Darstellung: Mo der $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Einheiten blau, mit pentagonaler MoO_7 -Bipyramide türkis, Mo der $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten rot, Mo der $\{\text{Mo}_1\}$ -Einheiten gelb, O rot, S grau.

5. Die Synthese von Molybdänblau-Clustern in schwefelsaurer Lösung

a)



b)

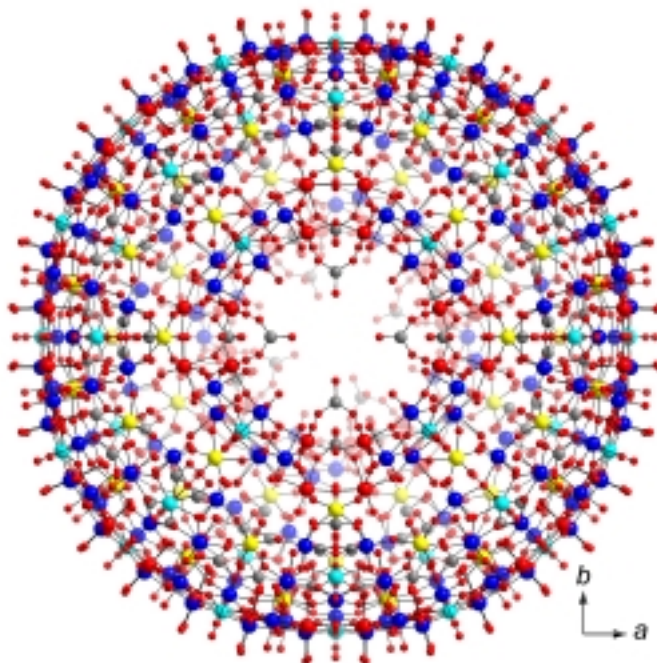
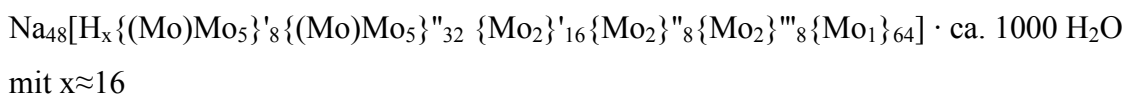
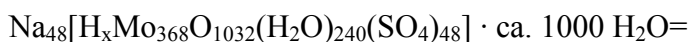


Abb. 33: {Mo₃₆₈}-Cluster **24a**: **a)** Polyeder-Darstellung (Sulfat-Liganden in Kugel/Stab-Darstellung): {(Mo)Mo₅}-Einheiten blau mit pentagonaler MoO₇-Bipyramide türkis, {Mo₂}-Einheiten rot, {Mo₁}-Einheiten gelb, S grau, O rot. **b)** Kugel/Stab-Darstellung: Mo der {(Mo)Mo₅}-Einheiten blau, mit pentagonaler MoO₇-Bipyramide türkis, Mo der {Mo₂}-Einheiten rot, Mo der {Mo₁}-Einheiten gelb, O rot, S grau.

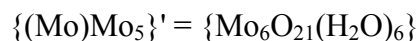
5. Die Synthese von Molybdänblau-Clustern in schwefelsaurer Lösung

5.1.1 Aufbau der Clusterstruktur

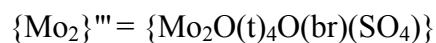
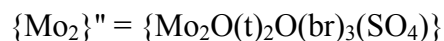
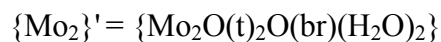
Der $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Cluster **24a** besteht aus insgesamt 64 $\{\text{Mo}_1\}$ -, 32 $\{\text{Mo}_2\}$ - und 40 $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Einheiten. Dabei lassen sich 3 Arten von $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten definieren, die sich in der Zahl der terminalen (t) und verbrückenden (br) Sauerstoffatome und in der Koordination eines Sulfat-Liganden unterscheiden. Die $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Einheiten unterscheiden sich ebenfalls in der Koordination eines Sulfat-Liganden.



mit



mit



und mit



Die Sulfat-Liganden sind im Inneren des Clusters über die gesamte Struktur verteilt. Die Liganden, die an die $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten koordinieren, sind in den Randbereichen des Clusters und an den seitlichen Öffnungen lokalisiert (**Abb. 34**).

5. Die Synthese von Molybdänblau-Clustern in schwefelsaurer Lösung

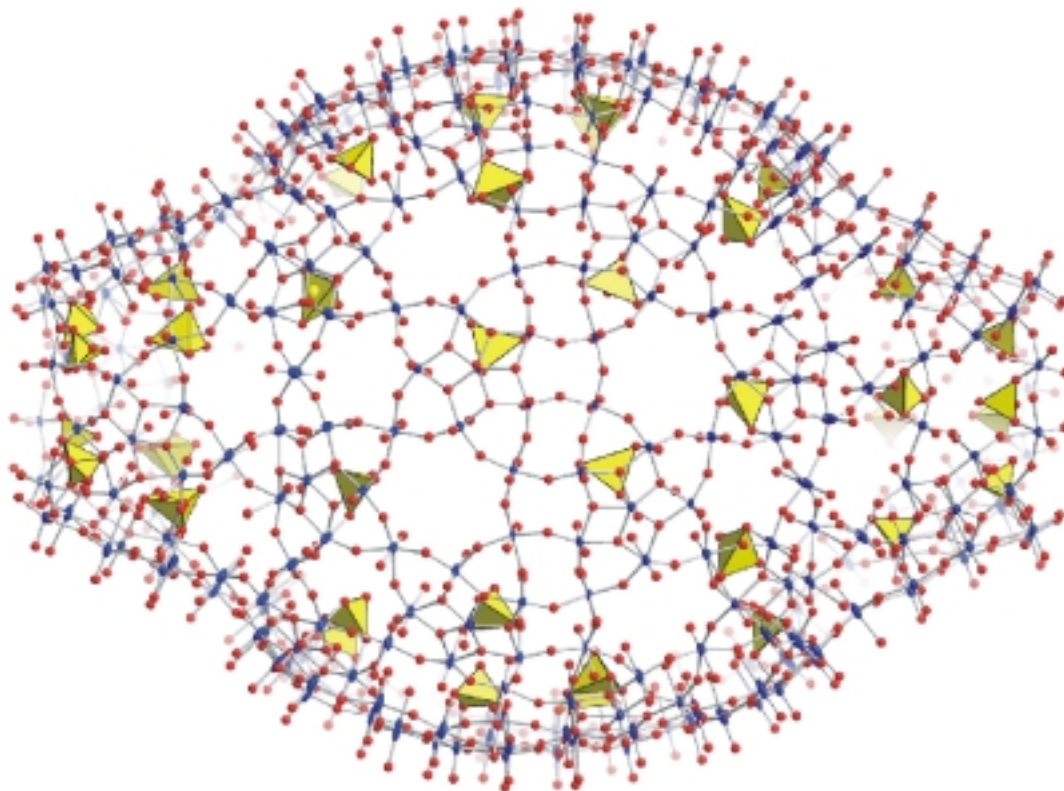


Abb. 34: Verteilung der Sulfat-Liganden im $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Cluster **24a**: Clusterschale in Kugel/Stab-Darstellung: Mo blau, O rot; Sulfat-Liganden in Polyeder-Darstellung: gelb.

Durch die cerimetrische Titration zur Bestimmung der Anzahl an 4d Elektronen wurden 112 Molybdän(V)-Zentren für den Cluster **24a** ermittelt. Die Betrachtung der Molybdän-Bindungsvalenzsumme zeigt, daß es sich bei den insgesamt 64 $\{\text{Mo}_1\}$ -Einheiten um $\{\text{O}=\text{Mo}^{\text{V}}(\text{H}_2\text{O})\}^{3+}$ -Einheiten handelt. Die restlichen 48 4d Elektronen sind über die anderen Strukturelemente delokalisiert. Der Cluster **24a** weist damit einen hohen Reduktionsgrad von 30.4 % auf.

Der $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Cluster **24a** läßt sich in zwei Teilstrukturen mit unterschiedlicher Symmetrie zerlegen. Diese sind aus verschiedenen Baueinheiten aufgebaut, die nur über Ecken miteinander verknüpft sind. Aufgrund der Elektronendelokalisation wird im folgenden keine Ladung für die Teilstrukturen angegeben.

5. Die Synthese von Molybdänblau-Clustern in schwefelsaurer Lösung

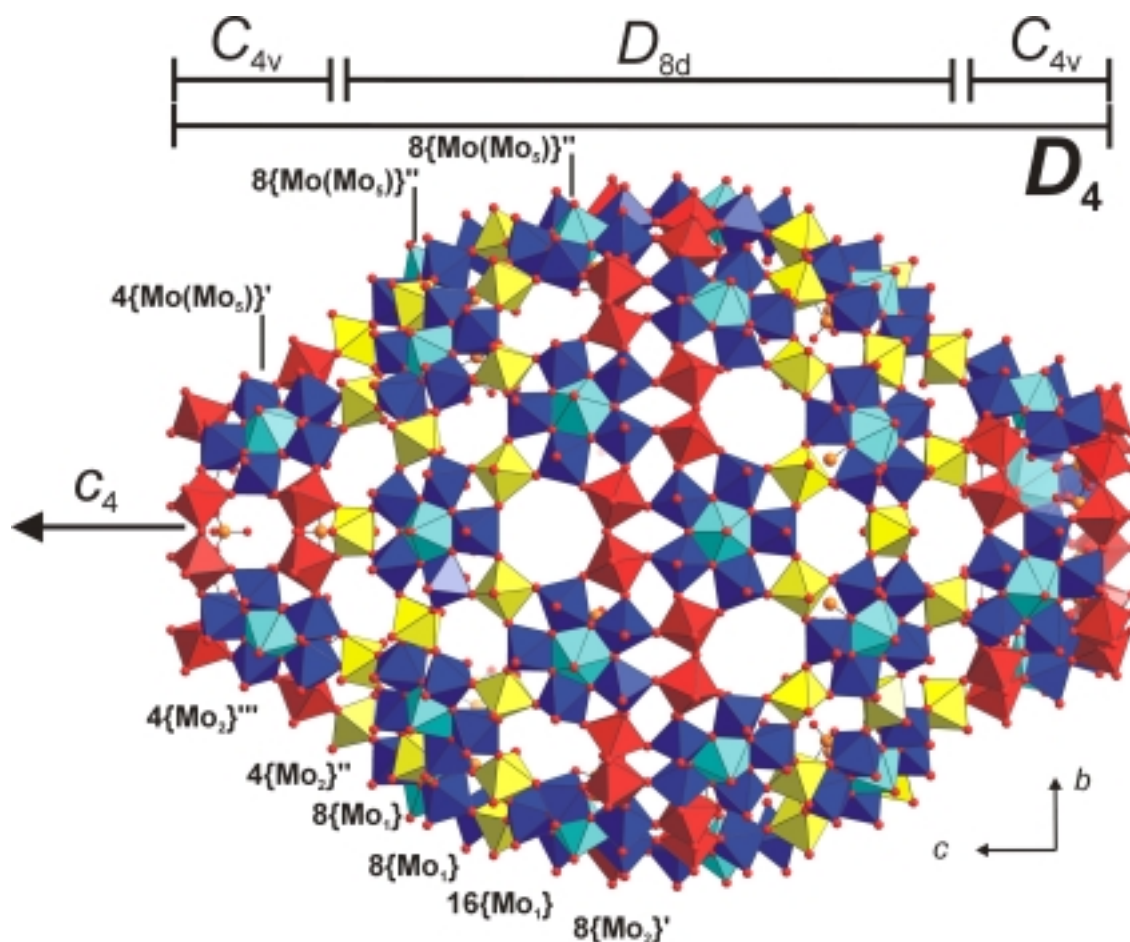
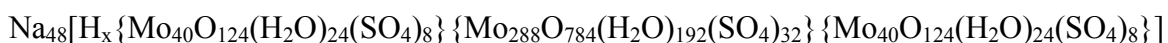
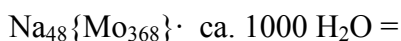


Abb. 35: Einteilung der Struktur des $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Clusters **24a** in Teilbereiche mit unterschiedlicher Symmetrie: Polyeder-Darstellung: $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Einheiten blau, mit pentagonaler MoO_7 -Bipyramide türkis, $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten rot, $\{\text{Mo}_1\}$ -Einheiten gelb; Sulfat-Liganden in Kugel/Stab-Darstellung: S orange, O rot.

Der zentrale Teil, $\{\text{Mo}_{288}\text{O}_{784}(\text{H}_2\text{O})_{192}(\text{SO}_4)_{32}\}$, besitzt eher eine sphärische Form und weist D_{8d} -Symmetrie auf. Die zwei äußeren, ringförmigen $\{\text{Mo}_{40}\text{O}_{124}(\text{H}_2\text{O})_{24}(\text{SO}_4)_8\}$ -Teilstrukturen, die sogenannten „Kappen“, zeigen dagegen C_{4v} -Symmetrie und sind um $360/16^\circ$ gegeneinander gedreht. Die gesamte Clusterstruktur weist D_4 -Symmetrie auf.

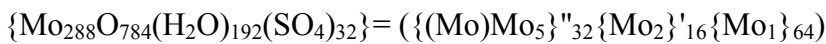


24

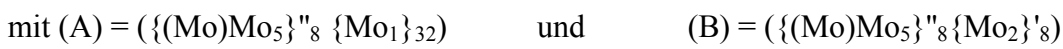
5. Die Synthese von Molybdänblau-Clustern in schwefelsaurer Lösung

5.1.2 Aufbau des zentralen Strukturteils

Die zentrale Teilstruktur ist aus den 32 pentagonalen $\{(Mo)Mo_5\}$ -Einheiten aufgebaut, an die jeweils ein Sulfat-Ligand koordiniert. Im Vergleich zur $\{(Mo)Mo_5\}$ -Einheit werden formal drei der sechs H_2O -Liganden durch einen Sulfat-Liganden ersetzt. Die Verknüpfung dieser pentagonalen Einheiten erfolgt über die $\{Mo_2\}$ -Einheiten und die $\{Mo_1\}$ -Einheiten.



Der zentrale Strukturteil besteht aus zwei gleich aufgebauten Teilen, die gegeneinander um $360/16^\circ$ gedreht sind. Jede Hälfte läßt sich wiederum in zwei Teilstrukturen A und B unterteilen, die sich in der Art der Verknüpfung der pentagonalen Einheiten unterscheiden. So ergibt sich insgesamt ein $\{(A)(B)(B)(A)\}$ -Strukturmuster.



Teilstruktur A besteht aus 8 pentagonalen Einheiten, die über $\{Mo_1\}$ -Einheiten zu einem Ring verknüpft sind. Dieser Strukturbereich ähnelt damit in Bezug auf das Verknüpfungsmusters dem $\{Mo_{102}\}$ -Cluster **6a**. In Teilstruktur B sind ebenfalls 8 pentagonalen Einheiten über $\{Mo_2\}$ -Einheiten zu einem Ring verbunden. Dabei sind je zwei der MoO_6 -Oktaeder der $\{(Mo)Mo_5\}$ -Einheiten paarweise mit einem MoO_6 -Oktaeder der $\{Mo_2\}$ -Einheiten verknüpft. Den Aufbau von Teilstruktur B kann man analog auch durch 8 eckenverknüpfte $\{Mo_8\}$ -Einheiten beschreiben. Dieses Verknüpfungsmuster ähnelt der Anordnung der $(\{Mo_8\}\{Mo_1\})$ -Einheiten in einer Ringhälfte des $\{Mo_{176}\}$ -Cluster **20a**.



Abb. 36: **a)** Verknüpfung von 2 $\{(Mo)Mo_5\}$ -Einheiten über eine $\{Mo_2\}$ -Einheit: $\{(Mo)Mo_5\}$ -Einheiten blau mit pentagonaler MoO_7 -Bipyramide türkis, $\{Mo_2\}$ -Einheiten rot **b)** Verknüpfung von 2 $\{Mo_8\}$ -Einheiten: $\{(Mo)Mo_5\}$ -Einheiten blau, mit pentagonaler MoO_7 -Bipyramide türkis.

5. Die Synthese von Molybdänblau-Clustern in schwefelsaurer Lösung

Durch die Drehung der beiden B Teilstrukturen gegeneinander sind die $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten des einen Ringes mit einer $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Einheit des anderen Ringes eckenverknüpft. Dieses Verknüpfungsmuster ähnelt in Bezug auf die Drehung der Teilstrukturen gegeneinander den ringförmigen Molybdänblau-Anionen. Im $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Cluster **20a** liegt aber unter Einbeziehung der $\{\text{Mo}_1\}$ -Einheit eine Kantenverknüpfung der $\{(\text{Mo}_8)(\text{Mo}_1)\}$ -Einheit vor. Die Verknüpfung der pentagonalen Einheiten von Teilstruktur B mit denen von Teilstruktur A erfolgt über $\{\text{Mo}_1\}$ -Einheiten.

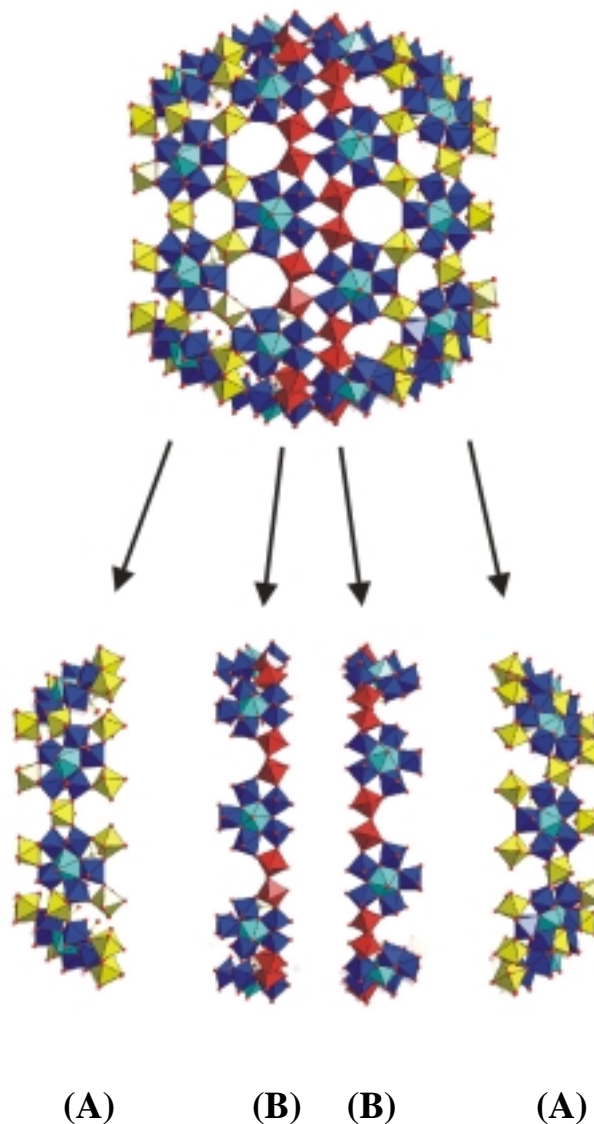
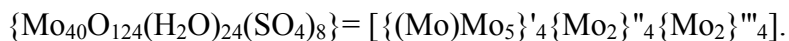


Abb. 37: Aufbau des zentralen Teils ($\{\text{Mo}_{288}\text{O}_{784}(\text{H}_2\text{O})_{192}(\text{SO}_4)_{32}\} = \{(A)(B)(B)(A)\}$) des $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Clusters **24a** in Polyeder-Darstellung: $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Einheiten blau mit pentagonaler MoO_7 -Bipyramide türkis, $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten rot, $\{\text{Mo}_1\}$ -Einheiten gelb; Sulfat-Liganden in Kugel/Stab-Darstellung: S grau, O rot.

5. Die Synthese von Molybdänblau-Clustern in schwefelsaurer Lösung

5.1.3 Aufbau der „Kappen“

Die „Kappen“ sind aus jeweils aus 4 $\{(Mo)Mo_5\}'$ -Einheiten und je 4 $\{Mo_2\}''$ - und $\{Mo_2\}'''$ -Einheiten aufgebaut.



Die pentagonalen $\{(Mo)Mo_5\}'$ -Einheiten weisen im Gegensatz zu den $\{(Mo)Mo_5\}''$ -Einheiten in der zentralen Teilstruktur keine Sulfat-Liganden auf. Die $\{(Mo)Mo_5\}'$ -Einheiten werden jeweils durch eine $\{Mo_2\}''$ - und $\{Mo_2\}'''$ -Einheit verknüpft. Die zwei H_2O -Liganden sind an diesen $\{Mo_2\}''$ -Einheiten im Vergleich zu den $\{Mo_2\}'$ -Einheiten durch Sulfat-Liganden ersetzt. Die Substitution der H_2O -Liganden an den Molybdänatomen der $\{Mo_2\}''$ -Einheiten gegen zweizähligen Liganden ist von den ringförmigen Molybdänblau-Clustern her bekannt. Die $\{Mo_2\}'''$ -Einheiten weisen vier terminale Sauerstoffatome auf und bilden auf diese Weise den äußeren Rand des Clusters. Die an die $\{Mo_2\}'''$ -Einheiten koordinierenden Sulfat-Liganden ragen in die zwei großen Seitenöffnungen hinein, die durch vier $\{Mo_2\}'''$ -Einheiten und vier MoO_6 -Oktaeder der $\{(Mo)Mo_5\}'$ -Einheiten gebildet werden (**Abb. 38b**). Die 4 $\{(Mo)Mo_5\}'$ - und die 4 $\{Mo_2\}''$ -Einheiten können formal auch als 4 $\{Mo_8\}$ -Einheiten aufgefasst werden, die zusätzlich durch die $\{Mo_2\}'''$ -Einheiten verbrückt werden (**Abb. 38a**). Der Aufbau der Kappen ist somit mit Teilstruktur B im zentralen Teil des Clusters vergleichbar und ähnelt dem Aufbau der Ringhälften im $\{Mo_{176}\}$ -Cluster **20a** (siehe **Abb. 26**).

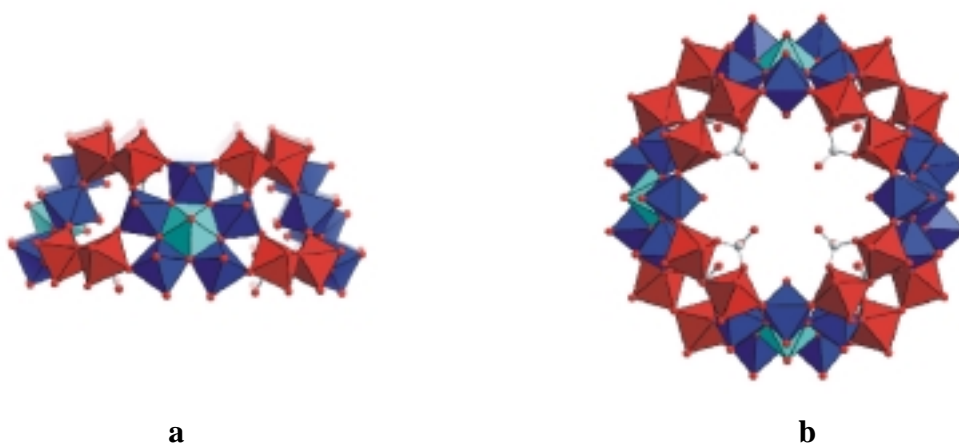


Abb. 38: Aufbau der Kappen des $\{Mo_{368}\}$ -Clusters **24a** in Polyeder Darstellung: $\{(Mo)Mo_5\}'$ -Einheiten blau mit pentagonaler MoO_7 -Bipyramide türkis, $\{Mo_2\}$ -Einheiten rot; Sulfat-Liganden in Kugel/Stab-Darstellung: grau, O rot.

5.1.4 Die Verknüpfungsmuster und die Symmetrie

Die Übergänge zwischen dem zentralen Teil und den „Kappen“ stellen besondere Bereiche der Struktur dar. Die Verbindung zwischen den beiden Strukturteilen erfolgt formal, indem die pentagonalen $\{(Mo)Mo_5\}$ -Einheiten und die $\{Mo_2\}$ -Einheiten der Kappen jeweils mit einer $\{Mo_1\}$ -Einheit des zentralen Teils über Ecken verknüpft werden. Durch die Verknüpfung einer $\{Mo_1\}$ -Einheit mit einer $\{Mo_2\}$ -Einheit entsteht eine Dreiecksanordnung der Molybdänzentren. Dieses Strukturmotiv war aus den bisher synthetisierten Polyoxometallaten nicht bekannt. Betrachtet man nur die Positionen der Molybdänatome auf der Clusterschale, dann erkennt man neben den bereits erwähnten Dreiringen noch weitere Öffnungen mit unterschiedlichen Symmetrien. So weist die Struktur im zentralen Teil Öffnungen mit vierzähliger, sechszähliger und siebenzähliger Symmetrie auf.

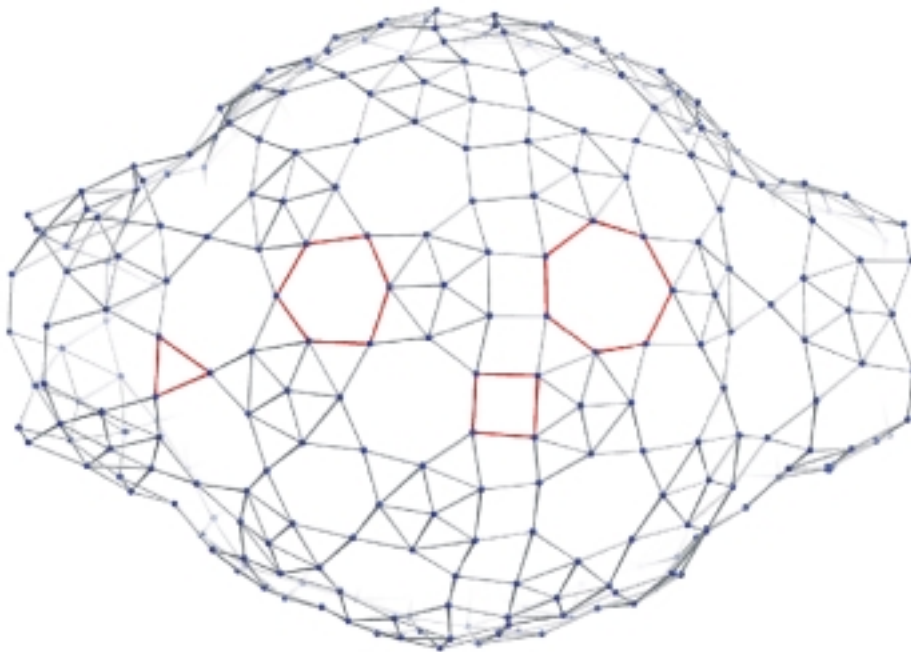


Abb. 39: $\{Mo_{368}\}$ -Cluster **24a** in Kugel/Stab-Darstellung (nur Molybdänatome): Öffnungen rot hervorgehoben.

Der Aufbau von dreidimensionalen Strukturen aus unterschiedlichen Polygonen ist auch von großem mathematischen Interesse.^[52] Die Verknüpfungslinie zwischen dem zentralen Teil und den Kappen bildet aber vor allem den Übergang zwischen den unterschiedlichen Symmetrien dieser beiden Teilstrukturen. Dieser Symmetriewechsel ist ein entscheidendes Merkmal des nanoskalierten Clusters **24a**.

5.2 Diskussion der Synthesebedingungen

Bei der Synthese des $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Clusters **24a** entsteht neben den beschriebenen Kristallen auch ein geringer Anteil an Kristallen ohne regelmäßige Form, die sich nicht röntgenographisch charakterisieren lassen. Das IR-Spektrum des kristallinen Materials weicht nur in geringem Maße vom Spektrum von Verbindung **24** ab. Das Intensitätsverhältnis einiger Banden ändert sich geringfügig. So hat die Intensität der Bande bei 975 cm^{-1} gegenüber der Intensität der Bande bei 954 cm^{-1} abgenommen. Die Intensität der Bande bei 761 cm^{-1} verringert sich ebenfalls im Vergleich zu den vorhergenannten Banden. Ein sehr geringer Anteil an Nebenprodukt kann daher nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Die Synthese erweist sich als empfindlich gegenüber Temperaturschwankungen. Die optimale Kristallisationstemperatur liegt bei 22 °C . Eine Erhöhung der Temperatur um ca. $4\text{-}5\text{ °C}$ hat eine deutliche Verringerung der Ausbeute zur Folge. Bei Temperaturen um $28\text{-}30\text{ °C}$ erfolgt keine Kristallisation mehr. Eine Steigerung der Produktmenge kann durch eine geringe Erhöhung der zuzugebenden Säuremenge erreicht werden (ca. $1\text{-}2\text{ ml}$). Eine Erhöhung der Protonenkonzentration führt aber auch zu einer schnelleren Kristallisation und zu deutlich kleineren Kristallen.

Im folgenden wird die Synthese des $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Clusters **24a** der Darstellung weiterer Molybdänblau-Clustern gegenüber gestellt, mit dem Ziel die Bildung dieses Molybdänblau-Anions, in Bezug auf die Syntheseparameter zu beschreiben und gegebenenfalls eingrenzen zu können. Zum Vergleich der unterschiedlichen Synthesemethoden wurden dazu jeweils einzelne Syntheseparameter variiert. Die Synthese des $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Clusters **24a** ist mit der des $\{\text{Mo}_{102}\}$ -Clusters **6a** nicht direkt vergleichbar, da dieser Cluster durch Oxidation des $\{\text{Mo}_{132}(\text{CH}_3\text{COO})\}$ -Clusters **5a** dargestellt wird.^[32]

5.2.1 Vergleich der Synthese des $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Clusters **24a** mit der Synthese des $\{\text{Mo}_{154}\}$ – Clusters **8a** :

Vergleicht man die Synthese des $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Clusters **24a** mit der Darstellung der ringförmigen ($\{\text{Mo}_{154}\}_{0.5}\{\text{Mo}_{152}\}_{0.5}$)-Anionen **8a/8b** und so stellt man fest, daß sich die Methoden in Bezug auf die Reduktionsmittelmenge (Natriumdithionit) nicht unterscheiden. Der pH-Wert der Reaktionslösung ist allerdings bei der Darstellung der ($\{\text{Mo}_{154}\}_{0.5}\{\text{Mo}_{152}\}_{0.5}$)-Cluster **8a/8b** etwas höher.

5. Die Synthese von Molybdänblau-Clustern in schwefelsaurer Lösung

Die Synthese von Verbindung **8** erfolgt zudem nicht in schwefelsaurer, sondern in salzsaurer Lösung. Führt man die Synthese von Verbindung **8** mit einer entsprechend höheren Menge an Salzsäure durch, so erhält man ein Gemisch aus überwiegend oktaedrischen Kristallen, die aus Clustern des $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Typs, bestehen, und einige Kristallen ohne regelmäßige Form. Das IR-Spektrum dieses kristallinen Substanzanteils entspricht dem Spektrum der ringförmigen Molybdänblau-Cluster vom $\{\text{Mo}_{154}\}$ -Typ bzw. vom $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Typ. (Der Vergleich der Synthesemethoden bezieht sich aufgrund der Abfolge der Reaktionsschritte auf die Darstellung von Verbindung **8** nach [33] nicht auf die Darstellung nach [54]).

Die Cluster des $\{\text{Mo}_{154}\}$ -Typs bzw. des $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Typs weisen aber einen deutlich geringeren Reduktionsgrad auf als der $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Cluster **24a**. Verringert man daher in schwefelsaurer Lösung die zugegebene Menge an Natriumdithionit, so erhält man bei einer Halbierung der Reduktionsmittelmenge und unter direkter Zugabe von 2 g Natriumchlorid zur Reaktionslösung blaue blockförmige Kristalle. Die bestimmten Zellparameter sind dabei identisch zu der $(\{\text{Mo}_{154}\}_{0.5}\{\text{Mo}_{152}\}_{0.5})$ -Verbindung **8**. Im IR-Spektrum der Verbindung sind Banden bei 1209, 1140 und 1064 cm^{-1} erkennbar, die auf Sulfat-Ionen in der Substanz schließen lassen. Da keine Röntgenstrukturdaten vorliegen, kann keine Aussage darüber gemacht werden, ob eine Koordination an die Molybdänzentren des Clusters vorliegt. Ohne die Zugabe von Natriumchlorid erfolgt keine Kristallisation.

Die Zugabe einer entsprechenden Menge an Natriumchlorid zur Synthese des $\{\text{Mo}_{386}\}$ -Clusters **24a** liefert blaue Kristalle mit unregelmäßiger Form. Das IR-Spektrum der Substanz ist identisch zum $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Cluster **24a**.

Zur genaueren Untersuchung wurde die Menge an Natriumdithionit bei gleichzeitiger Zugabe von Natriumchlorid zur schwefelsauren Reaktionslösung stufenweise verringert und vom jeweiligen Reaktionsprodukt ein IR-Spektrum aufgenommen. Dabei zeigt sich, daß die ringförmigen Molybdänblau-Cluster vom Typ der $\{\text{Mo}_{154}\}$ -Clusters **8a** bzw. des $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Clusters **13a** ab einer Verringerung der Reduktionsmittelzugabe auf ca. 2/3 der ursprünglich eingesetzten Menge das Hauptreaktionsprodukt darstellen.

Die Versuche zeigen, daß die Verwendung von Schwefelsäure für die Synthese des $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Clusters **24a** von entscheidender Bedeutung ist, da sich unter vergleichbaren Bedingungen in salzsaurer Lösung die ringförmigen Molybdänblau-Anionen bilden.

5. Die Synthese von Molybdänblau-Clustern in schwefelsaurer Lösung

Die Sulfat-Liganden scheinen damit unter den gewählten Reaktionsbedingungen einen deutlichen Einfluß auf die Strukturbildung zu haben. Die Verringerung der Reduktionsmittelmenge zeigt, daß das Verhältnis der Menge an Molybdat zu der Menge an eingesetztem Reduktionsmittel (bezogen auf das Redoxäquivalent) einen entscheidenden Reaktionsparameter für die Bildung des $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Clusters **24a** darstellt.

5.2.2 Vergleich der Synthese des $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Clusters **24a** mit der Synthese des $\{\text{Mo}_{142}\}$ -Clusters **9a** :

Die einzige weitere Molybdänblau-Verbindung, zu deren Synthese Schwefelsäure verwendet wird, ist Verbindung **9**. Der Aufbau des ringförmigen Anions **9a** läßt sich von der Struktur des $\{\text{Mo}_{154}\}$ -Clusters **8a** formal durch Entfernen von 6 $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten ableiten. Bei der Darstellung von Verbindung **9** dient Hydraziniumsulfat als Reduktionsmittel. Das Redoxäquivalent der eingesetzten Menge an Hydraziniumsulfat ist nach Glg. (5.1) und Glg. (5.2) mit dem Redoxäquivalent der bei der Synthese des $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Clusters **24a** zugegebenen Menge an Natriumdithionit vergleichbar.^[34]



Der pH-Wert der Reaktionslösung liegt aber bei der Darstellung des $\{\text{Mo}_{142}\}$ -Clusters **9a** bei pH=2.4 und die Ausgangskonzentration an Molybdat ist im Vergleich zur Synthese des $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Anions **24a** um ca. 30 % höher.

Setzt man zur Synthese des $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Clusters **24a** anstatt des ursprünglich verwendeten Natriumdithionits eine auf das Redoxäquivalent bezogene Menge an Hydraziniumsulfat ein, so erhält man nach 5 Tagen bei direkter Zugabe von Natriumchlorid zur Reaktionslösung blaue blockförmige Kristalle. Die bestimmten Zellparameter und das IR-Spektrum stimmen dabei nicht wie erwartet mit dem $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Cluster **24a** sondern mit den ringförmigen ($\{\text{Mo}_{154}\}_{0.5}\{\text{Mo}_{152}\}_{0.5}$)-Clustern **8a/8b** überein.

Ohne Zugabe von Natriumchlorid zur Reaktionslösung erfolgt auch nach mehr als 6 Wochen keine Kristallisation. Durch Verwendung von Hydraziniumsulfat kann der $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Cluster **24a** unter den angegebenen Reaktionsbedingungen damit nicht dargestellt werden.

5. Die Synthese von Molybdänblau-Clustern in schwefelsaurer Lösung

Die Tatsache, daß der $\{\text{Mo}_{142}\}$ -Cluster **9a** im Vergleich zum $\{\text{Mo}_{154}\}$ -Cluster **8a** eine Defektstruktur darstellt, kann dadurch begründet sein, daß diese Verbindung erst nach mehr als 3 Wochen kristallisiert. In unterschiedlichen Versuchen zeigt sich bisher, daß das Auftreten von Defekten in Form von fehlenden $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten mit einer längeren Zeitspanne bis zum Beginn der Kristallisation korreliert ist.^[34] Dieses kann zum einen durch den höheren pH-Wert der Reaktionslösung begründet sein. Die Kristallisationszeit wird zum anderen aber auch durch die zeitlich unterschiedliche Zugabe an Natriumchlorid zur Reaktionslösung beeinflusst. Da die für die Kristallisation notwendige Menge an Natriumchlorid bei der Darstellung des $\{\text{Mo}_{142}\}$ -Clusters **9a** erst nach 3 Wochen zur Reaktionslösung hinzugegeben wird, beginnt Verbindung **9** im Vergleich zur direkten Zugabe entsprechend später zu kristallisieren.

5.2.3 Vergleich der Synthese des $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Clusters **24a** mit der Synthese des $\{\text{Mo}_{248}\}$ -Clusters **15a** :

Der $\{\text{Mo}_{248}\}$ -Cluster **15a** weist im Vergleich zum $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Cluster **24a** einen um 2 % höheren Reduktionsgrad auf. Um einen höheren Reduktionsgrad zu erreichen, wurde die Menge an zugegebenen Reduktionsmittel bei der Synthese von Verbindung **24** erhöht. Eine Steigerung der Menge an Natriumdithionit führt zur sofortigen Fällung einer blauen Substanz. Das IR-Spektrum zeigt, daß es sich bei dem Produkt um den $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Cluster **24a** handelt. Eine doppelte Menge an Hydraziniumsulfat (bezogen auf das Redoxäquivalent) liefert dagegen nach ca. 4 Wochen sehr kleine Kristalle. Das IR-Spektrum entspricht dem Spektrum der Substanz **15**, die ein 1:1 Verhältnis des $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Clusters **15b** zum $\{\text{Mo}_{248}\}$ -Cluster **15a** aufweist. Die cerimetrische Titration des Produktes lieferte bezogen auf die zur Bestimmung eingewogene Substanzmenge einen prozentualen Anteil an Molybdän(V)-Zentren von 15.9 %. Dieses entspricht theoretisch dem Anteil an Molybdän(V)-Zentren im Kokristallisat **15**. Aufgrund der geringen Kristallqualität kann über die Reinheit der Probe aber keine gesicherte Aussage getroffen werden.

Um die Reduktionsmittel Hydraziniumsulfat und Natriumdithionit zu vergleichen, wurde die eingesetzte Menge an Hydraziniumsulfat unter direkter Zugabe von Natriumchlorid zur Reaktionslösung schrittweise verringert und vom erhaltenen Reaktionsprodukt ein IR-Spektrum aufgenommen.

5. Die Synthese von Molybdänblau-Clustern in schwefelsaurer Lösung

Dabei zeigt sich, daß sich das ($\{Mo_{176}\}/\{Mo_{248}\}$)-Kokristallisat ab einer Verringerung der Hydraziniumsulfat-Menge auf ca. 75 % nicht mehr aus der Reaktionslösung isolieren läßt. Bei einer Reduktionsmittelmenge von 40-75 % kristallisieren dagegen die ringförmigen Molybdänblau-Clustern. Wurde kein Natriumchlorid zur Reaktionslösung hinzugefügt, so konnten das Kokristallisat des $\{Mo_{176}\}$ -Clusters **15a** und des $\{Mo_{248}\}$ -Clusters **15b** bis zu einer Zugabe von Hydraziniumsulfat von ca. 65 % der Ausgangsmenge erhalten werden. Bei einer weiteren Verringerung der Reduktionsmittelmenge konnte bei der Reaktionsdurchführung ohne Natriumchlorid-Zugabe kein Produkt isoliert werden.

Eine weitere Erhöhung der Hydraziniumsulfat-Menge um 50 % lieferte nach 4 Wochen ein Reaktionsprodukt, dessen IR-Spektrum ebenfalls mit dem Spektrum des Kokristallisats des $\{Mo_{248}\}$ -Clusters **15a** und des $\{Mo_{176}\}$ -Clusters **15b** übereinstimmt. Da keine eindeutige Aussage über die Reinheit der Probe gemacht werden kann, wurde auf die Bestimmung des Anteils an Molybdän(V)-Zentren verzichtet.

Der $\{Mo_{368}\}$ -Cluster **24a** und der $\{Mo_{248}\}$ -Clusters **15a** stellen zwei strukturell sehr unterschiedliche Molybdänblau-Anionen dar, die aber einen ähnlich hohen Reduktionsgrad aufweisen. Der $\{Mo_{248}\}$ -Cluster **15a** bildet sich im Gegensatz zum $\{Mo_{368}\}$ -Cluster **24a** sowohl in salzsaurer als auch in schwefelsaurer Lösung. Das Kokristallisat des $\{Mo_{248}\}$ -Clusters **15a** und des $\{Mo_{176}\}$ -Clusters **15b** bildet sich unter den gewählten Reaktionsbedingungen bei der Verwendung von Hydraziniumsulfat, der $\{Mo_{368}\}$ -Cluster **24a** bei der Verwendung von Natriumdithionit als Reduktionsmittel (bei gleicher Ausgangskonzentration an Molybdat und bei Zugabe der gleichen Menge an Schwefelsäure, Synthese nach [52]). Da aber weder Aufbau noch Redoxpotentiale von Zwischenstufen der Strukturbildungsprozesse der Cluster **15a** und **24a** bekannt sind, ist es aber schwierig, die Bildung dieser beiden komplexen nanoskalierten Cluster in Beziehung zu setzen. Bei der Bildung der gemischtvalenten Polyoxometallate können aber auch die Auflösungs- und die Zerfallsgeschwindigkeit des Reduktionsmittels im Vergleich zur Bildungsgeschwindigkeit potentieller Teilstrukturen der Cluster eine Rolle spielen.

Die Verringerung der Menge an Hydraziniumsulfat bei der Synthese zeigt zudem, daß bei Natriumchlorid-Zusatz zur Reaktionslösung die geringer reduzierten, ringförmigen Molybdänblau-Anionen das bevorzugte Reaktionsprodukt darstellen.

5. Die Synthese von Molybdänblau-Clustern in schwefelsaurer Lösung

Durch die Variation verschiedener Reaktionsparameter kann damit eindeutig Einfluß auf das Reaktionssystem genommen werden kann. Dabei spielt nicht nur die Steuerung der Bildungsprozesse eine Rolle, sondern auch ob man einen Clustertyp durch die Beeinflussung des Kristallisationsprozesses bevorzugt erhalten kann.

5.3 Einordnung der Clusterstrukturen

Der Aufbau des $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Clusters **24a** läßt sich durch die definierten $\{\text{Mo}_1\}$ -, $\{\text{Mo}_2\}$ - und $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Strukturelemente vollständig beschreiben. Alle Struktureinheiten sind dabei ausschließlich über Ecken verknüpft. Die Struktur läßt sich in Teilstrukturen mit unterschiedlicher Symmetrie einteilen. Diese Clusterteile zeigen dabei wie erläutert in bezug auf das Verknüpfungsmuster Ähnlichkeiten mit dem $\{\text{Mo}_{102}\}$ -Cluster **6a** oder den ringförmigen Molybdänblau-Anionen vom $\{\text{Mo}_{154}\}$ -Typ bzw. $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Typ. Im zentralen Strukturteil des $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Clusters **24a** sind die pentagonalen Einheiten teilweise, wie im $\{\text{Mo}_{102}\}$ -Cluster **6a**, durch $\{\text{Mo}_1\}$ -Einheiten verknüpft. Die strukturelle Verwandtschaft mit dem $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Cluster **20a** zeigt sich durch die Verknüpfung der pentagonalen Einheiten durch $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten. Das Verknüpfungsmuster der sogenannten Kappen ähnelt ebenfalls dem des ringförmigen $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Clusters **20a**. Durch die Kombination dieser bekannten Strukturmuster entsteht so formal ein völlig neuer Clustertyp. Das Anion **24a** läßt sich vom strukturellen Aufbau daher eindeutig zwischen dem $\{\text{Mo}_{102}\}$ -Cluster **6a** und den ringförmigen Molybdänblau-Anionen einordnen.

Der Reduktionsgrad des $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Cluster **24a** liegt mit 30.4 % ebenfalls zwischen dem Reduktionsgrad des $\{\text{Mo}_{102}\}$ -Clusters **6a** (35.3 %) und dem des ringförmigen $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Clusters **20a** (18.2 %). In Bezug auf die Verteilung der 4d Elektronen über die Clusterstruktur ähnelt der $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Cluster **24a** aber mehr dem $\{\text{Mo}_{102}\}$ -Cluster **6a**, da neben den äquivalent vorliegenden $\{\text{Mo}_1\}=\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{H}_2\text{O})\}^{3+}$ -Einheiten weitere 4d Elektronen über die anderen Strukturelemente des Cluster delokalisiert sind.

Eine strukturelle Gemeinsamkeit zwischen dem $\{\text{Mo}_{248}\}$ -Cluster **15a** und dem $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Cluster **24a** besteht nur in bezug auf das Verknüpfungsmuster der $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Basisstruktur des $\{\text{Mo}_{248}\}$ -Clusters **15a**. Die den Ring überkappenden zwei $\{\text{Mo}_{36}\}^*$ -Einheiten weisen zwar jeweils zwei $\{\text{Mo}_8\}$ -Einheiten auf, sind aber auch aus zwei nur für diesen Cluster charakteristischen $\{\text{Mo}_8\}^*$ -Einheiten aufgebaut.

5. Die Synthese von Molybdänblau-Clustern in schwefelsaurer Lösung

Die $\{\text{Mo}_8\}^*$ -Einheit enthält keine MoO_7 -Bipyramide. Sie bestehen dagegen aus 6 kantenverknüpften MoO_6 -Oktaedern, die in zwei versetzten Schichten aus je drei Oktaedern angeordnet sind, und zwei äußeren eckenverknüpften MoO_6 -Oktaedern, die die beiden Schichten zusätzlich verbrücken (**Abb. 40b - d**).

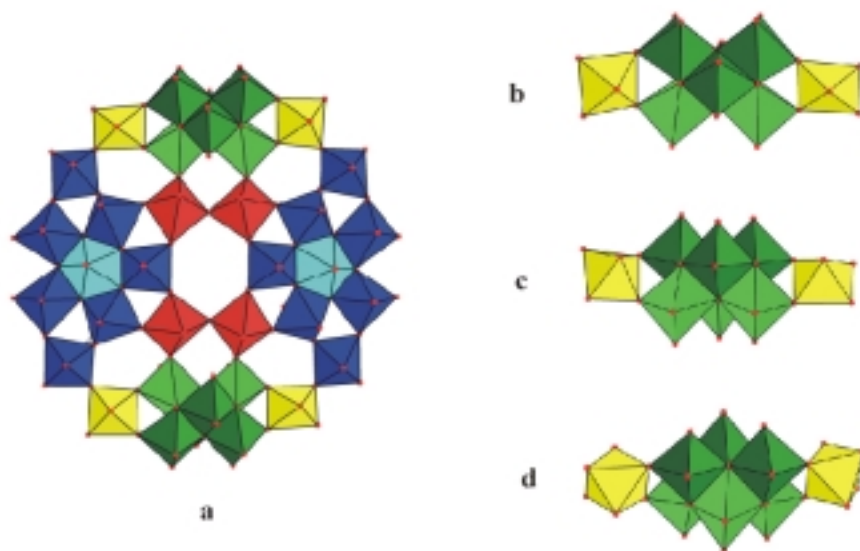


Abb. 40: **a**) $\{\text{Mo}_{36}\}^*$ -Kappe des $\{\text{Mo}_{248}\}$ -Clusters in Polyeder-Darstellung: $\{\text{Mo}_8\}$ -Einheiten blau mit MoO_7 -Bipyramide türkis, $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten rot, $\{\text{Mo}_8\}^*$ -Einheiten: kantenverknüpft MoO_6 -Oktaeder grün, eckenverknüpfte gelb. **b**) $\{\text{Mo}_8\}^*$ - Einheit (Aufsicht): die oberen drei kantenverknüpften MoO_6 -Oktaeder in dunkelgrün. **c**) und **d**) $\{\text{Mo}_8\}^*$ -Einheit : Seitenansicht.

Das Verknüpfungsmuster der $\{\text{Mo}_{36}\}^*$ -Kappen des $\{\text{Mo}_{248}\}$ -Clusters **15a** weist damit keine Ähnlichkeit zu Teilstrukturen des $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Clusters **24a** auf. Die Unterschiede im Aufbau dieser Polyoxomolybdate überwiegen damit gegenüber den strukturellen Gemeinsamkeiten. Der $\{\text{Mo}_{248}\}$ -Cluster **15a** und der $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Cluster **24a** stellen daher trotz des fast gleichen Reduktionsgrades zwei unterschiedliche Clustertypen dar.

Der $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Cluster **24a** bildet damit eine eigene Struktur-Gruppe und ordnet sich sowohl in Bezug auf die Struktur als auch in Bezug auf den Reduktionsgrad zwischen dem $\{\text{Mo}_{102}\}$ -Cluster **6a** und den ringförmigen Molybdänblau-Anionen in die bereits bekannten Cluster ein. Die strukturelle Beziehung zum $\{\text{Mo}_{248}\}$ -Cluster **15a** ist wie beschrieben nicht ganz eindeutig. Der Vergleich zeigt, daß unter den Molybdänblau-Anionen Cluster mit einem ähnlich hohen Reduktionsgrad aber unterschiedlichen strukturellen Details existieren.

5. Die Synthese von Molybdänblau-Clustern in schwefelsaurer Lösung

Welche Reaktionsparameter für die Bildung des jeweiligen Clusters entscheidend sind, muß in diesem Fall noch näher untersucht werden. Nach dem jetzigen Kenntnisstand können folgende Struktur-Gruppen definiert werden:

I Cluster vom Typ des $\{\text{Mo}_{132}(\text{CH}_3\text{COO})\}$ -Clusters **5a**: Die kugelförmigen, rotbraunen Cluster bestehen aus 12 $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ - und 30 $\{\text{Mo}_2\}=\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ -Einheiten, die durch unterschiedliche Liganden stabilisiert werden können.

II $\{\text{Mo}_{102}\}$ -Cluster **6a**: Der kleinere, ebenfalls kugelförmige Cluster ist aus 12 $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ - und 30 $\{\text{Mo}_1\}=\{\text{O}=\text{Mo}^{\text{V}}(\text{H}_2\text{O})\}^{3+}$ -Einheiten aufgebaut und weist aufgrund der partiellen Elektronendelokalisation über die pentagonalen Einheiten eine blaue Farbe auf.

III $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Cluster **24a**: Der Cluster ist aus 40 $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -, 32 $\{\text{Mo}_2\}$ und 64 $\{\text{Mo}_1\}$ -Einheiten aufgebaut. Das Verknüpfungsmuster einiger Strukturbereiche ist identisch zum $\{\text{Mo}_{102}\}$ -Cluster **6a**. Die Verknüpfung der Strukturelemente in anderen Strukturbereichen ähnelt dagegen dem Verknüpfungsmuster der ringförmigen Molybdänblau-Anionen. Der Cluster weist aufgrund der partiellen Delokalisation der 4d Elektronen eine blaue Farbe auf.

IV Ringförmige Molybdänblau-Cluster des $\{\text{Mo}_{154}\}$ -Typs, des $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Typs und der $\{\text{Mo}_{248}\}$ -Cluster **15a**: Die ringförmigen Cluster bestehen aus je 14 bzw. 16 ($\{\text{Mo}_8\}\{\text{Mo}_1\}$)- und $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten. Die 4d Elektronen sind über bestimmte Teilstrukturen der Cluster, die $\{\text{Mo}_5\text{O}_6\}$ -Cuban-Fragmente, delokalisiert. Zu dieser Gruppe gehören ebenfalls alle Defektstrukturen der ringförmigen Molybdänblau-Anionen, sowie Ketten- und Schichtstrukturen. Der $\{\text{Mo}_{248}\}$ -Cluster **15a** ist aufgrund der $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Basisstruktur und der Kokristallisation mit diesem Clustertyp ebenfalls der Gruppe IV zuzurechnen

Abb. 41 zeigt die Struktur-Gruppen und den Reduktionsgrad der jeweiligen Cluster. Für Gruppe IV sind der $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Cluster **20a** und der $\{\text{Mo}_{248}\}$ -Cluster **15a** abgebildet.

5. Die Synthese von Molybdänblau-Clustern in schwefelsaurer Lösung

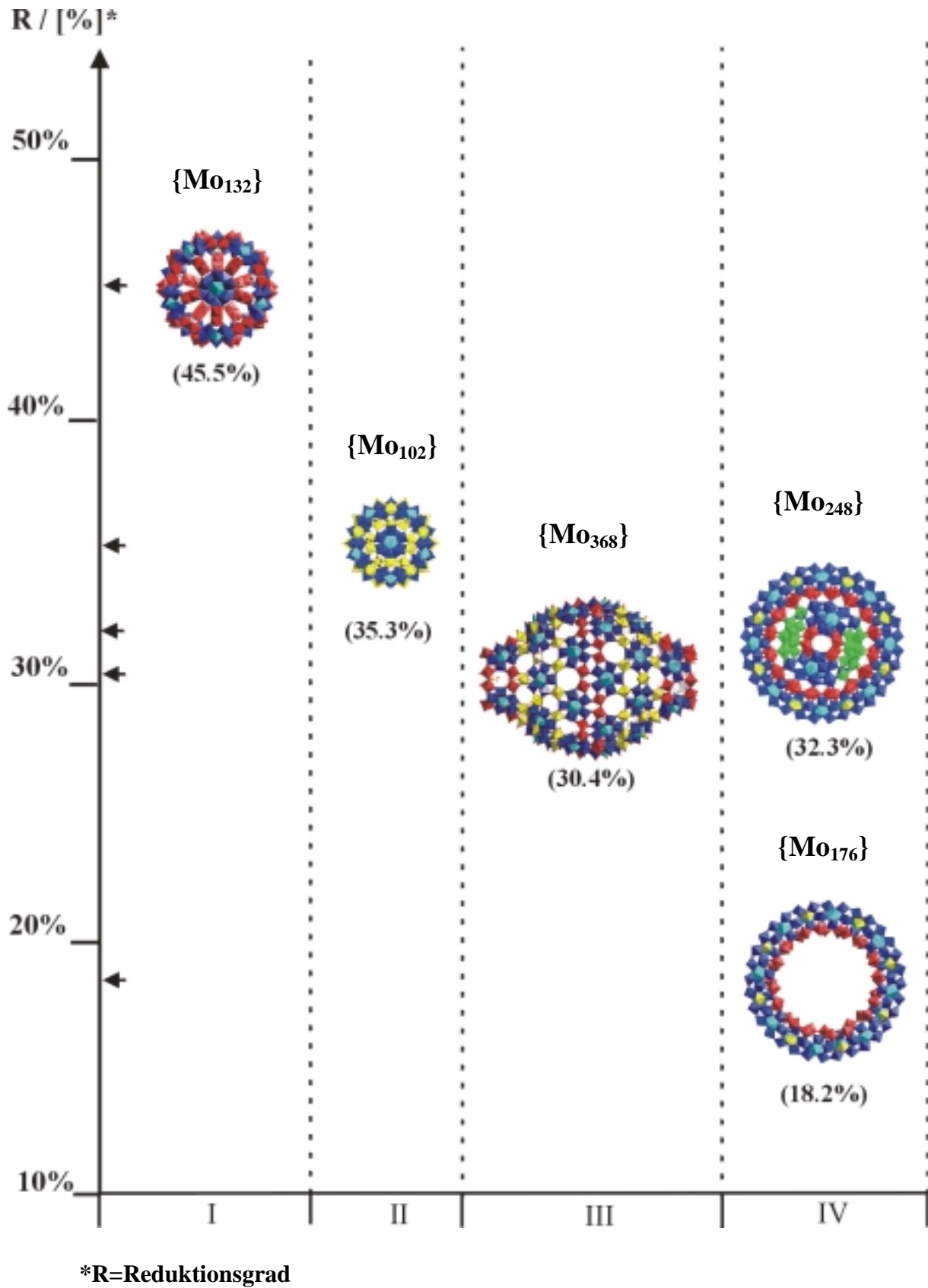


Abb. 41: Übersicht über die Struktur-Gruppen.

6. Zusammenfassung und Ausblick:

Die Verbindungsklasse der gemischtvalenten, nanoskalierten Polyoxomolybdate umfaßt Cluster, die sich in Bezug auf ihre Geometrie, ihren Reduktionsgrad und ihre Farbe deutlich unterscheiden. Der strukturelle Aufbau dieser Cluster erlaubt aber die Definition einer Anzahl an Strukturelementen, durch deren formale Verknüpfung man die unterschiedlichen Polyoxomolybdat-Strukturen vollständig beschreiben kann. Das Prinzip, auf dem die Bildung der gemischtvalenten Cluster basiert, Kondensation kleinerer Polyoxomolybdat-Einheiten unter Wasserabspaltung beim Ansäuern der Reaktionslösung, beschreibt das Reaktionssystem und determiniert die allgemeine Synthesevorschrift für die nanoskalierten Cluster. Die Bildung unterschiedlicher Strukturen basiert dabei auf der Änderung von Syntheseparametern wie pH-Wert, Reduktionsmittelmenge, Temperatur und Konzentration. Im Rahmen dieser Arbeit wurden durch die Variation der Syntheseparameter Strukturänderungen erzielt, wurde die Einstellung bestimmter Syntheseparameter zur Strukturumwandlung genutzt und die Bildung einer völlig neuen Clusterstruktur erreicht.

Eine Struktur-Gruppe der nanoskalierten Polyoxometallate bilden die aus 132 Molybdänatomen bestehenden sogenannten Keplerat-Cluster, die eine braune Farbe aufweisen. Der strukturelle Aufbau der kugelförmigen Cluster-Anionen läßt sich allgemein beschreiben als [(Pentagon)₁₂(Linker)₃₀]. Als Pentagone werden dabei die [(Mo^{VI})Mo^{VI}₅O₂₁(H₂O)₆]⁶⁻-Einheiten bezeichnet und als Linker fungieren [Mo^V₂O₄]²⁺-Einheiten, die durch zweizählige Liganden stabilisiert werden. Von diesem Clustertyp war bereits bekannt, daß sich strukturidentische Cluster durch Austausch der Liganden darstellen lassen. Der Austausch der Acetat-Liganden im [{(Mo^{VI})Mo^{VI}₅O₂₁(H₂O)₆]₁₂{Mo^V₂O₄(CH₃COO)}₃₀]⁴²⁻-Cluster **5a** gegen Phosphat-Liganden bei einem pH-Wert von pH=5 und einem pH-Wert von pH=2 führt zu zwei neuen Clustern innerhalb der Struktur-Gruppe der Keplerate.

Bei einem pH-Wert von pH=5 verläuft der Austausch vollständig, d.h. alle 30 Acetat-Liganden, werden durch Phosphat-Liganden ersetzt. Der erhaltene Cluster [{(Mo^{VI})Mo^{VI}₅O₂₁(H₂O)₆]₁₂{Mo^V₂O₄(HPO₄)}₃₀]⁷²⁻ **17a** enthält Monohydrogenphosphat-Liganden, so daß die Ladung des Cluster **17a** deutlich höher ist als die Ladung des Clusters **5a**. Die Verringerung des pH-Wertes auf pH=2 während des Austausches der Acetat-Liganden des Anions **5a** gegen Phosphat-Liganden führte zu dem neuartigen Cluster [H₁₅{(Mo^{VI})Mo^{VI}₅O₂₁(H₂O)₆]₁₂{Mo^V₂O₄(HPO₄)}₃₀{Mo^{VI}O₃H}₅]⁵²⁻ **18a**.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Der Cluster **18a** weist im Gegensatz zum Cluster **17a** im Inneren der Clusterschale 5 $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{H}]^+$ -Gruppen auf. Die Molybdänatome der $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{H}]^+$ -Gruppen sind dabei über Mo-O-Bindungen mit den Sauerstoffatomen von jeweils drei Phosphat-Liganden mit der Clusterschale verbunden, so daß sich für diese Molybdänatome eine verzerrt oktaedrische Koordination ergibt. Die Bildung des Clusters **18a** im Vergleich zum Cluster **17a** zeigt, daß in Abhängigkeit von Syntheseparametern wie dem pH-Wert Strukturänderungen der nanoskalierten Cluster erreicht werden können.

Neben den Polyoxomolybdaten vom Typ des Clusters **5a** bilden die Cluster, aus denen das sogenannte Molybdänblau aufgebaut ist, weitere wichtige Struktur-Gruppen. Die zwei grundlegenden Strukturtypen der ringförmigen Molybdänblau-Cluster sind dabei aus 154 bzw. 176 Molybdänatomen aufgebaut und weisen mit 18.2% einen geringeren Reduktionsgrad auf als die sphärischen Keplerat-Cluster (45.5%). In dieser Arbeit kann erstmals gezeigt werden, daß der kugelförmige Cluster **5a** in salzsaurer Lösung durch Oxidation mit H_2O_2 in den ringförmigen $[\text{Mo}_{176}\text{O}_{528}\text{H}_{16}(\text{H}_2\text{O})_{80}]^{16-}$ -Cluster **20a** überführt werden kann. Die Zugabe vom $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ zur Reaktionslösung führt bei einem pH-Wert von $\text{pH}=1$ zu dem neuen Cluster $[\text{Mo}_{173}\text{O}_{516}\text{H}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{83}(\text{CH}_3\text{COO})_3]^{19-}$ **21a/22a**. Die Struktur dieser Cluster leitet sich von der Struktur des Clusters **20a** durch Entfernen von 3 Struktureinheiten ab, die jeweils nur ein Molybdänatom enthalten. An die Molybdänzentren des Cluster koordinieren zudem 3 Acetat-Liganden.

Die durchgeführten Reaktionen stellen ein Beispiel dafür dar, daß durch die Variation der Syntheseparameter ein Polyoxomolybdat-Cluster einer Struktur-Gruppe in einen Polyoxomolybdat-Cluster einer anderen Struktur-Gruppe umgewandelt werden kann.

Der Vergleich der verschiedenen Synthesen für Molybdänblau-Anionen zeigte, daß die Synthesen dieser Cluster fast ausschließlich in salzsaurer Lösung durchgeführt werden. Das Chlorid-Ion fungiert aber im Gegensatz zum Sulfat-Ion in Bezug auf die Polyoxomolybdat-Strukturen nicht als Ligand. Die Reduktion einer schwefelsauren Molybdat-Lösung mit Natriumdithionit bei einem pH-Wert von $\text{pH}=1$ führt zur Synthese eines völlig neuen Polyoxomolybdat-Cluster $[\text{H}_x\text{Mo}_{368}\text{O}_{1032}(\text{H}_2\text{O})_{240}(\text{SO}_4)_{48}]^{48-}$ **24a** (mit $x \approx 16$). Das Molybdänblau-Anion **24a** stellt mit 368 Molybdänatomen das größte bekannte Polyoxometallat dar und ist mit insgesamt 1880 Nichtwasserstoffatomen der größte, diskrete, anorganische Cluster. Die äußere Form dieses Polyoxometallats ähnelt dabei einer Zitrone.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Kugel/Stab-Darstellung des Clusters, in der die hohe Anzahl an terminalen Sauerstoffatomen auf der Clusteroberfläche deutlich wird, erinnert dagegen eher an einen Igel. Der Cluster weist eine Ausdehnung von 6 nm · 4.5 nm auf und der Hohlraum im Inneren des Molekül faßt mehr als 400 Wassermoleküle. Die insgesamt 48 Sulfat-Liganden koordinieren innerhalb der Clusterschale an die Molybdänatome. Mit einer Anzahl von 112 Molybdän(V)-Zentren bei einer Gesamtzahl von 368 Molybdänatomen stellt der Cluster **24a** im Vergleich zu dem ringförmigen Cluster **20a** eine hoch reduziertes Molybdänblau-Anion dar. Der Cluster **24a** weist D_4 -Symmetrie auf. Die Struktur des Anions **24a** läßt sich aber in zwei Bereiche mit unterschiedlicher Symmetrie einteilen; in einen zentralen Teil mit D_{8d} -Symmetrie und zwei „Kappen“, die eine C_{4v} -Symmetrie aufweisen. Der Cluster **24a** zeigt damit einen ungewöhnlichen Symmetriewechsel zwischen den beiden Teilstrukturen. Der strukturelle Aufbau des Clusters läßt sich durch die definierten Strukturelemente vollständig beschreiben und weist in den Teilstrukturen Verknüpfungsmuster auf, die mit denen anderer nanoskalierter Cluster vergleichbar sind.

Der Vergleich der Synthese des Clusters **24a** mit den Synthesen bereits bekannter Molybdänblau-Anionen zeigt, daß die Sulfat-Liganden einen Einfluß auf die Bildung dieser nanoskalierten Struktur haben. Desweiteren spielt die eingesetzte Menge an Reduktionsmittel im Verhältnis zur Menge an Molybdän eine entscheidende Rolle für die Clusterbildung. Durch die Variation der Syntheseparameter bzw. durch das Auffinden neuer Syntheseparameter ist es damit möglich, innerhalb des Reaktionssystems die Bildung weiterer völlig neuartiger, nanoskalierter Polyoxomolybdate zu erreichen.

Die durchgeführten Reaktionen zeigen allgemein, daß man durch die gezielte Variation der Syntheseparameter, wie zum Beispiel des pH-Wertes und der Menge an eingesetztem Reduktionsmittel, Strukturänderungen erreichen kann. Die Strukturbildung wird zudem durch die Anwesenheit potentieller Liganden in der Reaktionslösung bestimmt. Zur Entwicklung und Erweiterung einer Struktur-Bibliothek auf der Basis von Polyoxomolybdaten ist es zum einen wichtig, den Einfluß der bekannten Syntheseparameter auf die Strukturbildung genau zu kennen und zum anderen neue Syntheseparameter zu finden, um weitere Strukturvariationen erreichen zu können.

Die gezielte Variation und Kombination der Reaktionsparameter wie pH-Wert, Konzentration, Art des Reduktionsmittel und Anwesenheit von potentiellen Liganden in der Reaktionslösung kann einen Weg zu neuen Clusterstrukturen eröffnen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Zu den potentiellen Eigenschaften einer Bibliothek aus chemischen Verbindungen gehört die Umwandlung einer Verbindung in eine andere Verbindung innerhalb des Reaktionssystems. Weitere Versuche, unterschiedliche Clusterstrukturen durch die Wahl entsprechender Reaktionsparameter ineinander zu überführen, können zusätzliche Informationen über die Strukturbildungsprozesse liefern, da diese Reaktionen einen Einblick in die Flexibilität des Strukturaufbaus ermöglichen.

Welche weiteren Perspektiven bietet die Entwicklung dieses System aus nanoskalierten Clustern? Die gemischtvalenten Polyoxomolybdate haben aufgrund ihres komplexen Aufbaus und ihrer Geometrie viel Aufmerksamkeit hervorgerufen. Die besonderen strukturellen Eigenschaften der Polyoxomolybdat-Cluster eröffnen dabei unterschiedliche Optionen für die Anwendung dieser Materialien, die in Zukunft gezielt getestet werden müssen. P. Ball beschreibt in *Nature online* zum Beispiel die potentiellen Anwendungsmöglichkeiten des $\{\text{Mo}_{368}\}$ -Clusters **24a** (nano-hedgehog) folgendermaßen: “Might the nano-hedgehog be useful? The parent compound MoO_3 acts as a selective oxidation catalyst, and it may be that catalytic reactions performed in the interior cavity of the cluster would show some size- or shape-selectivity of products reminiscent of that exhibited by microporous zeolites. The material might also have optical properties that could be tuned by varying the cluster size. Ligands at the cluster surface might be substituted for ones that could link the nanoscale objects together.”^[54]

7. Literatur

- [1] I.A. Weinstock, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 113-170.
- [2] I.V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 171-198.
- [3] J.T. Rhule, C.L. Hill, D. A. Judd, R. F. Schinazi, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 327-357.
- [4] S. Polarz, B. Smarrky, M. Antonietti, *ChemPhysChem.*, **2001**, 2, 457-461.
- [5] B. Xu, Y. Wie, C.L. Barnes, Z. Peng, *Angew. Chem.*, **2001**, 113, 2353-2356.
- [6] D.G. Kurth, P. Lehmann, D. Volkmer, A. Müller, D. Schwahn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 21, 3989-3998.
- [7] K. Wassermann, M.H. Dickmann, M.T. Pope, *Angew. Chem.*, **1997**, 109, 1513-1516.
- [8] A. Miolati, *J. Prakt. Chem.*, **1908**, 77, 439.
- [9] A. Rosenheim, *Z. anorg. Chem.*, **1916**, 96, 139.
- [10] L. Pauling, *J. Am Chem. Soc.*, **1929**, 51, 2868-2880
- [11] J.K. Keggin, *Nature*, **1933**, 131, 908.
- [12] A. Müller, E. Krickemeyer, J. Meyer, H. Bögge, F. Peters, W. Plass, E. Diemann, S. Dillinger, F. Nonnenbruch, M. Randerath, C. Menke., *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 2293-229.
- [13] A. Müller, J. Meyer, E. Krickemeyer, E. Diemann., *Angew. Chem.*, **1996**, 108, 1296-1299.
- [14] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, C. Beugholt, P. Kögerler, C. Lu, *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 1278-1281.

7. Literatur

- [15] S. Förster, T. Plantenberg, *Angew. Chem.*, **2002**, *114*, 712-139.
- [16] A. Müller, P. Kögerler, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *182*, 3-17.
- [17] A. Müller, P. Kögerler, C. Kuhlmann, *Chem. Commun.*, **1999**, 1347-1358.
- [18] A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, R. Rohlfing, A. Armatage, H. Bögge, *Angew. Chem.*, **1991**, *103*, 1720-1722.
- [19] A. Müller, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 909-912.
- [20] M.T. Pope, *Heteropoly-and Isopolyoxometalats*, Springer Verlag Berlin, **1983**.
- [21] W.N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, **1965**, *4*, 132-134.
- [22] M.T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 34-48.
- [23] Hollemann-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101 Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, **1995**.
- [24] Cotton, Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 4 Auflage, Verlag Chemie Weinheim, Deerfield Beach; Florida, Basel, **1982**.
- [25] K.H. Tytko, B. Schönfeld, B. Buss, O. Glemser, *Angew. Chem.*, **1973**, *85*, 305-307.
- [26] B. Krebs, S. Stiller, K.H. Tytko, J. Mehmke, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1991**, *28*, 883-903.
- [27] A. Müller, C. Serain, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 2-10
- [28] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, F. Peters, *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 3567-3571.

7. Literatur

- [29] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1967**, *10*, 247-422.
- [30] A. Müller, S. Polarz, S. K. Das, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, B. Hauptfleisch, *Angew. Chem.*, **1999**, *111*, 3439-3443.
- [31] A. Müller, V. P. Fedin, C. Kuhlmann, H. Bögge, M. Schmidtman, *Chem. Commun.*, **1999**, 927-928.
- [32] A. Müller, S.Q. Nazir Shah, H. Bögge, M. Schmidtman, P. Kögerler, B. Hauptfleisch, S. Leiding, K. Wittler., *Angew. Chem.* , **2000**, *112*, 1677-1678.
- [33] A. Müller, S. D. Das, V. Fedin, E. Krickemeyer, C. Beugholt, H. Bögge, M. Schmidtman, B. Hauptfleisch., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, *625*, 1187-1192.
- [34] A. Müller, C. Beugholt, M. Koop, S.K. Das, M. Schmidtman, H. Bögge, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, *625*, 1960-1962.
- [35] T. Yamase, P.V. Prokop, *Angew. Chem.*, **2002**, *114*, 484-487.
- [36] W. Yang, C. Lu, X. Lin, S. Wang, H. Zhuang, *Inorg. Chem. Commun.*, **2001**, 245-247.
- [37] A. Müller, R. Maiti, M. Schmidtman, H. Bögge, S. K. Das, W. Zhang, *Chem. Commun.*, **2001**, 2126-2127.
- [38] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, F. Peters, C. Menke, J. Meyer, *Angew. Chem.*, **1997**, *109*, 500-502.
- [39] A. Müller, S. K. Das, H. Bögge, C. Beugholt, M. Schmidtman, *Chem. Commun.*, **1999**, 1035-1036.
- [40] A. Müller, E. Krickmeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, Christian Beugholt, S. K. Das, F. Peters, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 1496-1502.

7. Literatur

- [41] C.-C. Jiang, Y.-G. Wei, Q. Liu, S.-W. Zhang, M.-C. Shao, Y.-Q. Tang, *Chem. Commun.*, **1998**, 1937-1938.
- [42] A. Müller, M. Koop, H. Bögge, M. Schmidtman, C. Beugholt, *Chem. Commun.*, **1998**, 1501-1502.
- [43] A. Müller, S. Q. N. Shah, H. Bögge, M. Schmidtman, *Nature*, **1999**, 397, 48-50.
- [44] J. Kepler, *Mysterium Cosmographicum*, **1596**.
- [45] T. Glowiak, M. Sabat, H. Sabat, M. F. Rudolf, *Chem. Commun.*, **1975**, 712.
- [46] P.C. H. Mitchell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1964**, 26, 1967-1976.
- [47] S. Polarz, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld **1999**.
- [48] M.I. Kahn, A. Müller, S. Dillinger, H. Bögge, Q. Chen, J. Zubieta, *Angew. Chem.*, **1993**, 105, 1811-1814.
- [49] L. Allousche, *persönliche Mitteilung*.
- [50] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, P. Kögerler, C. Rosu, E. Beckmann, *Angew. Chem.*, **2001**, 113, 4158-4161.
- [51] K. Eda, Y. Sato, Y. Iriki, *Chemistry Letters*, **2002**, 952-953.
- [52] A. Müller, E. Beckmann, H. Bögge, M. Schmidtman, A. Dress, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 1162-1167.
- [53] P. Ball, *The blue lemon*, 25 April **2002**, *nature materials*, online publication, www.nature.com/cgi-taf/gateway.taf?g=3&file=/materials/nanozone/news/articles/m020425-6.html.
- [54] A. Müller, S. K. Das, E. Krickemeyer, C. Kuhlmann, *Inorganic Synthesis*, 34 (Ed. J. Shapley), *in press*.

8. Experimenteller Teil

8.1 Experimentelle Methoden

1. Elementar Analysen

C,H,N Analysen wurden an der Universität Bielefeld mit Hilfe eines Leco CHN-932 Elementaranalysator durchgeführt. Die prozentualen Anteil an P und S wurden durch das Mikroanalytische Labor Beller in Göttingen ermittelt.

Na Analysen wurden mit Hilfe eines Flammenemissionsspektrometer des Typs Pye Unicam Sp 1900 durchgeführt.

Der prozentuale Anteil an Co wurde photometrisch als $\text{Co}[\text{SCN}]_4^{2-}$ -Komplex bestimmt.

Die Bestimmung des Reduktionsgrades der Verbindungen wurde durch potentiometrische Titrations unter Schutzgasatmosphäre mit 0.01 M Cersulfat-Lösung bestimmt.

(Pt/ Calomel-Elektrode)

Der Kristallwassergehalt der Verbindungen wurde unter Schutzgasatmosphäre mit Hilfe eines Shimadzu DTG-50 DTA-TG-Instruments ermittelt.

2. Infrarot- und Raman-Spektroskopie

Die Infrarotspektren wurden mit einem Shimadzu FTIR-8300 in einem Bereich von 4000-400 cm^{-1} aufgenommen. Die Probenpräparation erfolgte als KBr-Preßling oder als Nujol-Verreibung unter Schutzgasatmosphäre. Die Raman-Spektren wurden mit einem Spektrometer des Typs Bruker IFS 66/FRA 106 (Nd-YAG-Laser, $\lambda_0=1064\text{nm}$) aufgenommen. Die Probenpräparation erfolgte als KBr-Verreibung.

3. Elektronenanregungsspektroskopie

UV-Vis-/Vis-NIR-Spektren wurden in einem Messbereich von 200 nm bis 1100 nm mit einem Shimadzu UV-160A Spektrometer oder einem Shimadzu UV-3101PC Spektrometer aufgenommen.

8. Experimenteller Teil

4. ³¹P-Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die Festkörper-Spektren wurden mit einem Bruker DSX 500 Spektrometer aufgenommen (11.7 T, H/F-X 4 mm Strahlungsquelle, mit 202 MHz für ³¹P). Das MAS- Experiment wurde mit einer einfachen Excitation-Acquisition Sequence durchgeführt. Die RF Feld-Frequenz betrug 50 kHz und die Spinning-Frequenz betrug 10 kHz. Der repetition delay wurde auf 35 s ($> 5 \times T_1$) eingestellt. Die Spektren wurden gegen (NH₄)(H₂PO₄) referenziert.

5. Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Kristalle der untersuchten Verbindungen wurden aus der Mutterlauge entnommen und sofort bei 153(2)K-183(2)K auf einem Bruker AXS SMART Diffraktometer vermessen. (Dreikreis-Goniometer mit 1K-CCD Detektor, Mo-K α Strahlung, Graphitmonochromator) Mit Hilfe des Programms SADABS wurde eine empirische Absorptionskorrektur auf der Basis symmetrieäquivalenter Reflexe durchgeführt. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit den Programmen SHELXS-97 bzw. SHELXL-93.

Die Berechnung der Bindungswertsummen erfolgte nach der empirischen Formel:

$$s_j = \sum_i \exp\left[\frac{r_{0,ij} - r_{ij}}{B_{ij}}\right]$$

mit s_j = Bindungswertsumme für das Atom j

$r_{0,ij}$ = Einfachbindungslänge zwischen den Atomen i und j

r_{ij} = gemessene Bindungslänge zwischen den Atomen i und j

B_{ij} = empirischer Parameter für die Atome i und j

Hierbei wurden die folgenden Werte für $r_{0,ij}$ und B_{ij} zu Grunde gelegt:

· für Mo-O: $r_{0,MoO} = 1,89 \text{ \AA}$; $B_{MoO} = 0,314 \text{ \AA}$

8.2 Synthesevorschriften

Der Kristallwassergehalt in den angegebenen Summenformeln wurde über das Zellvolumen der Elementarzellen der Verbindungen berechnet. Da die Verbindungen teilweise mit der Zeit deutlich Kristallwasser verlieren, wurde zur Bestimmung der Zusammensetzung der Verbindungen der Wassergehalt der jeweiligen Probe zuvor thermogravimetrisch bestimmt. Die Berechnung der Summenformel erfolgte auf der Grundlage des angegebenen analytisch bestimmten Kristallwassergehalts.

1) Synthese von $(\text{NH}_4)_{42}[\text{Mo}^{\text{VI}}_{72}\text{Mo}^{\text{V}}_{60}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}] \cdot \text{ca.}10 \text{ NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$
· ca.300 H_2O nach [28]

Eine Lösung von 5.6 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (4.5 mmol) und 12.5 g $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ (162.2 mmol) in 250 ml H_2O wird mit 0.8 g $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (6.1 mmol) versetzt und 10 min gerührt. Anschließend werden 83 ml 50 proz. CH_3COOH zugegeben. Die Reaktionslösung wird ohne Rühren im offenen 500 ml-Erlenmeyerkolben bei 20 °C stengelassen. Nach 4d werden die ausgefallenen rotbraunen Kristalle über eine Glasfritte (D2) abgesaugt, mehrfach mit 90 proz. Ethanol, Ethanol und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute 3.3 g (42 % bezogen auf Mo)

Analyse: calc.: N: 2.6 %, C: 3.4 %, Mo(V): 20.1 %, H_2O : 23.4 %

exp.: N: 2.5 %, C: 3.3 %, Mo(V): 19.5 %, H_2O : 22.5 %

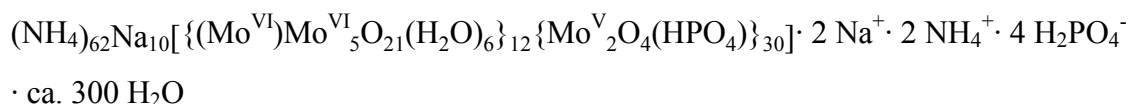
IR (Feststoff, KBr-Preßling, $(1/\lambda)/\text{cm}^{-1}$): 1626m [$\delta(\text{H}_2\text{O})$]; 1546m [$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$]; 1400s [$(\delta_{\text{as}}\text{NH}_4^+)$]; 969s, 936w [$\nu(\text{Mo}=\text{O})$]; 853m, 792s, 723s, 628, 567s

FT-Raman [Feststoff, KBr-Verreibung, $\lambda_0 = 1064\text{nm}$, $(1/\lambda)/\text{cm}^{-1}$] : 935m [$\nu(\text{Mo}=\text{O})$], 875, 374, 314

UV-VIS [H_2O , Absorption, λ/nm]: 450

8. Experimenteller Teil

2) Synthese von Verbindung **17**



In 200 ml Wasser werden 3 g NaH_2PO_4 (25 mmol) und 3 g NH_4Cl (56 mmol) gelöst. Der pH-Wert wird mit 15 ml NaOH (0.1M) auf pH=5 eingestellt. Dann werden unter Rühren 3g $(\text{NH}_4)_{42}[\text{Mo}^{\text{VI}}_{72}\text{Mo}^{\text{V}}_{60}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}] \cdot \text{ca. } 10 \text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{ca. } 300 \text{H}_2\text{O}$ (0.12 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wird für weitere 15 min gerührt und dann in einem offenen Becherglas für 5 Tage zur Kristallisation stehengelassen. Die braunen Kristalle werden abfiltriert und bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 1.5 g (42 % bezogen auf Mo)

Analyse: calc.: Na: 0.9 %, N: 3.0 %, P: 3.5 %, Mo(V): 19.2 %, H_2O : 22.3 %

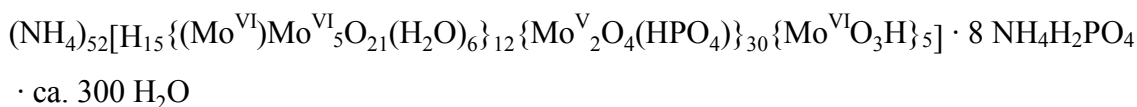
exp.: Na: 0.8 %, N: 3.0 %, P: 3.6 %, Mo(V): 20.5 %, H_2O : 21.5 %

IR (Feststoff, KBr-Preßling, $(1/\lambda) / \text{cm}^{-1}$): 1624m [$\delta(\text{H}_2\text{O})$]; 1400s [$(\delta_{\text{as}}\text{NH}_4^+)$]; 1107, 1050, 1009 [$\nu(\text{P}-\text{O})$]; 966s, 928w [$\nu(\text{Mo}=\text{O})$]; 860m, 800vs, 726vs, 571s

FT-Raman [Feststoff, KBr-Verreibung, $\lambda_0 = 1064\text{nm}$, $(1/\lambda)/\text{cm}^{-1}$]: 939m [$\nu(\text{Mo}=\text{O})$], 875, 375, 305

UV-VIS [H_2O , Absorption, λ/nm]: 450

3) Synthese von Verbindung **18**



In 200 ml Wasser werden 3 g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (26 mmol) und 3 g NH_4Cl (56 mmol) gelöst. Der pH-Wert wird mit 15 ml HCl (1M) auf pH=2 eingestellt. Dann werden unter Rühren 3 g $(\text{NH}_4)_{42}[\text{Mo}^{\text{VI}}_{72}\text{Mo}^{\text{V}}_{60}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}] \cdot \text{ca. } 10 \text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{ca. } 300 \text{H}_2\text{O}$ (0.12 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wird für weitere 15 min gerührt und dann in einem offenen Becherglas für 6 Tage zur Kristallisation stehengelassen. Die braunen Kristalle werden abfiltriert und bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 2.0 g (56.1 % bezogen auf Mo)

Analyse: calc.: N: 3.5 %, P: 3.8 %, Mo(V): 19.2 %, H_2O : 21.7 %

exp.: N: 3.6 %, P: 4.1 %, Mo(V): 20.5 %, H_2O : 21.1 %

8. Experimenteller Teil

IR (Feststoff, KBr-Preßling, $(1/\lambda)/\text{cm}^{-1}$): 1618m [$\delta(\text{H}_2\text{O})$], 1400s [$(\delta_{\text{as}}\text{NH}_4^+)$], 1051 [(vP-O)], 968s, 928w [(v(Mo=O))], 858m, 800vs, 723vs, 569s

FT-Raman [Feststoff, KBr-Verreibung, $\lambda_0 = 1064\text{nm}$, $(1/\lambda)/\text{cm}^{-1}$]: 935m [v(Mo=O)], 882, 371, 302

UV-VIS [H_2O , Absorption, λ/nm]: 450

3a) Synthese des Natrium-/Ammoniumsalzes des Clusters **18a**

In 200 ml Wasser werden 3 g NaH_2PO_4 (25 mmol) und 3 g NH_4Cl (56 mmol) gelöst. Der pH-Wert wird mit 15 ml HCl (1M) auf pH=2 eingestellt. Dann werden unter Rühren 3 g $(\text{NH}_4)_{42}[\text{Mo}^{\text{VI}}_{72}\text{Mo}^{\text{V}}_{60}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}] \cdot \text{ca. } 10 \text{ NH}_4\text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{ca. } 300 \text{ H}_2\text{O}$ (0.12 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wird für weitere 15 min gerührt und dann in einem offenen Becherglas für 8 Tage zur Kristallisation stehengelassen.

Das Natrium-/Ammoniumsalzes kristallisiert in der Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}$. Da die erhaltene Substanz einen höheren Anteil an Natrium-/Ammoniumdihydrogenphosphat aufweist, kann keine exakte Summenformel für die Verbindung angegeben werden (zusätzlich ca. 20-30 Natrium-/Ammoniumdihydrogenphosphat, bei einem ungefähren Verhältnis von $\text{Na}^+ : \text{NH}_4^+$ von 2:1 auf).

Alternative kann durch Zugabe von 3 g NaCl (anstatt Zugabe von 3 g NH_4Cl) zur Reaktionslösung ein Natrium-/Ammoniumsalzes kristallisiert werden, das in der Raumgruppe $\text{R}\bar{3}$ kristallisiert. Die Substanz enthält einen sehr hohen Anteil an Natrium-/Ammoniumdihydrogenphosphat (bzw. Natrium- und Ammoniumchlorid), es kann daher keine exakte Summenformel für die Verbindung angegeben werden.

4) Synthese von Verbindung **20**

$(\text{NH}_4)_{16}[\text{Mo}_{176}\text{O}_{528}\text{H}_{16}(\text{H}_2\text{O})_{80}] \cdot \text{ca. } 400 \text{ H}_2\text{O}$

1.4 g $(\text{NH}_4)_{42}[\text{Mo}^{\text{VI}}_{72}\text{Mo}^{\text{V}}_{60}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}] \cdot \text{ca. } 10 \text{ NH}_4\text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{ca. } 300 \text{ H}_2\text{O}$ (0.056 mmol) werden in 25 ml H_2O gelöst. Dann werden 0.1 g NH_4Cl (1.9 mmol) hinzugefügt und die Lösung anschließend mit 1.2 ml HCl (32 %) angesäuert. Nach Zugabe von 1.5 ml H_2O_2 (3 %) wird die Reaktionslösung noch 15 min gerührt und der Kolben anschließend verschlossen. Nach 5 d erhält man blaue Kristalle.

Ausbeute : 0.7 g Kristallgemisch (48.5 % bezogen auf Mo)

8. Experimenteller Teil

Analyse: calc.: N: 0.65 %, C: 0 %, Mo(V): 9.0 %, H₂O: 25.2 %

exp.: N: 0.64 %, C: 0 %, Mo(V): 9.2 %, H₂O: 24 %

IR (Feststoff, KBr-Preßling, (1/λ)/cm⁻¹): 1618m [δ(H₂O)], 1400s [(δ_{as}NH₄⁺),] 970m, 910wm [(ν(Mo=O)], 820sh, 747s, 669sh, 634s, 559s

Resonanz-Raman [Feststoff, KBr-Verreibung, λ₀ = 1064nm, (1/λ)/cm⁻¹]: 804s, 536m, 465m, 325m, 217m

VIS-NIR [H₂O, Absorption, λ/nm]: 720, 1050

4a) Isolierung von Kristalltyp B

1.4 g (NH₄)₄₂[Mo^{VI}₇₂Mo^V₆₀O₃₇₂(CH₃COO)₃₀(H₂O)₇₂] · ca. 10 NH₄CH₃COO · ca. 300 H₂O (0.056 mmol) werden in 50 ml H₂O gelöst. Dann werden 0.1 g NH₄Cl (1.9 mmol) hinzugefügt und die Lösung anschließend mit 1.2 ml HCl (32 %) angesäuert. Nach Zugabe von 1.5 ml H₂O₂ (3 %) wird die Reaktionslösung noch 15 min gerührt und der Kolben anschließend verschlossen. Nach 10 d erhält man blaue Kristalle.

Ausbeute : 0.5g

Analyse: exp.: N: 0.65 %, Mo(V): 9.1 %, H₂O: 23.5 %

Zellparameter: a = 112.3 Å, b = 112.1 Å, c = 29.3 Å, α = 90.1°, β = 90.1°, γ = 119.9°

IR (Feststoff, KBr-Preßling, (1/λ)/cm⁻¹): 1618m [δ(H₂O)], 1400s [(δ_{as}NH₄⁺),] 970m, 910wm [(ν(Mo=O)], 820sh, 747s, 669sh, 634s, 559s

Resonanz-Raman [Feststoff, KBr-Verreibung, λ₀ = 1064nm, (1/λ)/cm⁻¹]: 804s, 536m, 465m, 325m, 217m

VIS-NIR [H₂O, Absorption, λ/nm]: 720, 1050

8. Experimenteller Teil

5) Synthese von Verbindung **21**/ Verbindung **22**

$(\text{NH}_4)_9\text{Co}_5 [\text{Mo}_{173}\text{O}_{516}\text{H}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{83}(\text{CH}_3\text{COO})_3] \cdot \text{ca. } 450 \text{ H}_2\text{O}$ **21**

$(\text{NH}_4)_9\text{Co}_5 [\text{Mo}_{173}\text{O}_{516}\text{H}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{83}(\text{CH}_3\text{COO})_3] \cdot \text{ca. } 500 \text{ H}_2\text{O}$ **22**

A)

1.4 g $(\text{NH}_4)_{42}[\text{Mo}^{\text{VI}}_{72}\text{Mo}^{\text{V}}_{60}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}] \cdot \text{ca. } 10 \text{ NH}_4\text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{ca. } 300 \text{ H}_2\text{O}$ (0.056 mmol) werden in 25 ml H_2O gelöst. Dann werden 1 g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (4 mmol) hinzugefügt und die Lösung anschließend mit 1.2 ml HCl (32 %) angesäuert. Nach Zugabe von 1.5 ml H_2O_2 (3 %) wird die Reaktionslösung noch 15 min gerührt und der Kolben anschließend verschlossen. Nach 5 d erhält man blaue Kristalle.

B)

1.4 g $(\text{NH}_4)_{42}[\text{Mo}^{\text{VI}}_{72}\text{Mo}^{\text{V}}_{60}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}] \cdot \text{ca. } 10 \text{ NH}_4\text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{ca. } 300 \text{ H}_2\text{O}$ (0.056 mmol) werden in 15 ml H_2O gelöst. Dann werden 1 g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (4 mmol) hinzugefügt und die Lösung anschließend mit 12.5 ml HCl (1M) angesäuert. Nach Zugabe von 1.5 ml H_2O_2 (3 %) wird die Reaktionslösung noch 15 min gerührt und der Kolben anschließend verschlossen. Nach 5 d erhält man blaue Kristalle.

Ausbeute : 0.4 g (26 % bezogen auf Mo)

Analyse: calc. **21**: N: 0.36 %, C: 0.21 %, Co: 0.84 %, Mo(V): 8.7 %, H_2O : 27 %

calc. **22**: N: 0.35 %, C: 0.20 %, Co: 0.82 %, Mo(V): 8.5 %, H_2O : 29 %

exp.: **21/22**: N: 0.48 % C: 0.34 %, Co: 1.2 %, Mo(V): 9.5 %, H_2O : 26 %

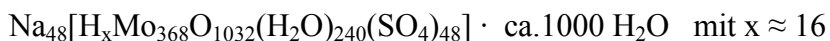
IR (Feststoff, KBr-Preßling, $(1/\lambda)/\text{cm}^{-1}$): 1618m [$\delta(\text{H}_2\text{O})$], 1400s [$(\delta_{\text{as}}\text{NH}_4^+)$], 970m, 910wm [$\nu(\text{Mo}=\text{O})$], 820sh, 747s, 669sh, 634s, 559s

Resonanz-Raman [solid (KBr), $\lambda = 1064\text{nm}$, $(1/\lambda)/\text{cm}^{-1}$] : 804s, 536m , 465m, 325m, 217m

VIS-NIR [H_2O , Absorption, λ/nm]: 720, 1050

8. Experimenteller Teil

6) Synthese von Verbindung **24**



3 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (12.4 mmol) werden in 10 ml H_2O gelöst. Die Lösung wird mit 35ml H_2SO_4 (0.5M) angesäuert. Dann werden 0.15 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (0.86 mmol) als Reduktionsmittel unter Rühren hinzugefügt. Die Lösung wird für weitere 10 min gerührt und dann in einem geschlossenen Kolben aufbewahrt. Nach 20 d erhält man blaue Kristalle.

Ausbeute : 80 mg (3 % bezogen auf Mo)

Analyse: calc.: Na: 1.4 %, S: 1.9 %, Mo(V): 13.5 %, H_2O : 28 %

exp.: Na: 1.5 %, S: 2.3 %, Mo(V): 14.5 %, H_2O : 22 % ($\approx 900 \text{ H}_2\text{O}$)

IR (Feststoff, KBr-Preßling, $(1/\lambda) / \text{cm}^{-1}$): 1618m [$\delta(\text{H}_2\text{O})$], 1191w, 1122w, 1060[$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_4)$] 975/ 954s[$\nu(\text{Mo}=\text{O})$], 761s, 669sh, 627w, 555m, 464w

Raman [Feststoff, KBr-Verreibung, $\lambda_0 = 1064\text{nm}$, $(1/\lambda)/\text{cm}^{-1}$]: 810s, 680m, 460m,

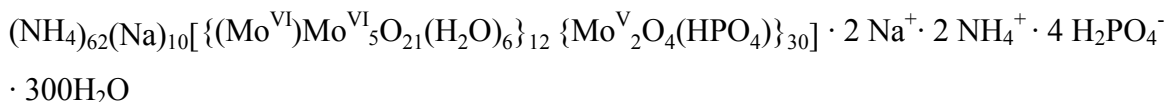
VIS-NIR [H_2O , Absorption, λ/nm]: 740 (sehr breit)

9. Anhang

9. Anhang

A) Kristallographische Daten

I. Kristallographische Daten für Verbindung **17**



Empirical formula	H1038 Mo132 N64 Na12 O880 P34
Formula weight	30015.89
Temperature	183(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Cubic
Space group	Fm-3
Unit cell dimensions	a = 45.6162(12) Å α = 90° b = 45.6162(12) Å β = 90° c = 45.6162(12) Å γ = 90°
Volume	94919.9(43) Å ³
Z	4
Density (calculated)	2.100 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.862 mm ⁻¹
F(000)	58848
Crystal size	0.24 x 0.24 x 0.24 mm ³
Theta range for data collection	0.77 to 25.02°
Index ranges	-53 ≤ h ≤ 54, -31 ≤ k ≤ 54, -54 ≤ l ≤ 50
Reflections collected	120764
Independent reflections	7311 (R(int) = 0.0578)
Observed reflections (>2σ(I))	4974

9. Anhang

Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5530 / 0 / 537
Goodness-of-fit on F ²	1.253
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.0832, wR2 = 0.1860
R indices (all data)	R1 = 0.1464, wR2 = 0.3945
Largest diff. peak and hole	1.316 and -1.715 e.Å ⁻³

II. Kristallographische Daten für Verbindung **18**

a) (NH₄)₅₂[H₁₅{(Mo^{VI})Mo^{VI}₅O₂₁(H₂O)₆}₁₂{Mo^V₂O₄(HPO₄)₃₀{Mo^{VI}O₃H₅}₅]} · 8 NH₄H₂PO₄
 · ca. 300 H₂O

Empirical formula	H1050 Mo137 N60 O911 P38
Formula weight	30795.64
Temperature	183(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Cubic
Space group	Fm-3
Unit cell dimensions	a = 45.6587(12) Å α = 90° b = 45.6587(12) Å β = 90° b = 45.6587(12) Å β = 90°
Volume	95185.5(43) Å ³
Z	4
Density (calculated)	2.149 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.925 mm ⁻¹
F(000)	60328

9. Anhang

Crystal size	0.24 x 0.24 x 0.24 mm ³
Theta range for data collection	0.77 to 25.03°
Index ranges	-54<=h<=53, -54<=k<=53, -36<=l<=54
Reflections collected	118119
Independent reflections	7327 (R(int) = 0.0643)
Observed reflections (>2sigma(I))	5296
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5757 / 0 / 565
Goodness-of-fit on F ²	1.264
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0883, wR2 = 0.1993
R indices (all data)	R1 = 0.1371, wR2 = 0.3673
Largest diff. peak and hole	1.701 and -1.782 e.Å ⁻³

b) Kristallographische Daten für das Natrium-/Ammoniumsalz des Clusters **18a**

Temperature	183(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Rhombohedral
Space group	R-3
Unit cell dimensions	a = 32.7416(8) Å α = 90° b = 32.7416(8) Å β = 90° c = 73.942(2) Å γ = 120° .
Volume	68647.1(33) Å ³
Z	3

9. Anhang

Crystal size	0.25 x 0.25 x 0.20 mm ³
Theta range for data collection	0.77 to 27.02°
Index ranges	-41 ≤ h ≤ 40, -41 ≤ k ≤ 38, -88 ≤ l ≤ 94
Reflections collected	136283
Independent reflections	33182 (R(int) = 0.0303)
Observed reflections (>2σ(I))	25412
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	32259 / 0 / 1502
Goodness-of-fit on F ²	1.124
Final R indices (I>2σ(I))	R1 = 0.0542, wR2 = 0.1468
R indices (all data)	R1 = 0.0815, wR2 = 0.1953
Largest diff. peak and hole	2.431 and -2.033 e.Å ⁻³

III. Kristallographische Daten für Verbindung **20**

(NH₄)₁₆[Mo₁₇₆O₅₂₈H₁₆(H₂O)₈₀] · ca. 400 H₂O

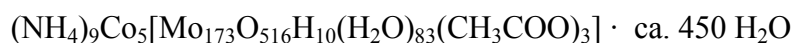
Empirical formula	H1040 Mo176 N16 O1008
Formula weight	34285.92
Temperature	183(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 24.395(2) Å α = 90° b = 57.452(5) Å β = 99.0880(10)° c = 77.329(6) Å γ = 90°

9. Anhang

Volume	107018.9(144) Å ³
Z	4
Density (calculated)	2.128 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.100 mm ⁻¹
F(000)	66432
Crystal size	0.35 x 0.30 x 0.02 mm ³
Theta range for data collection	0.64 to 20.05°
Index ranges	-23<=h<=23, -55<=k<=47, -74<=l<=54
Reflections collected	281608
Independent reflections	99954 (R(int) = 0.1366)
Observed reflections (>2sigma(I))	51954
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	98817 / 0 / 4973
Goodness-of-fit on F ²	1.098
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.1374, wR2 = 0.2960
R indices (all data)	R1 = 0.2336, wR2 = 0.3634
Largest diff. peak and hole	2.169 and -1.949 e.Å ⁻³

9. Anhang

IV. Kristallographische Daten für Verbindung **21**



Empirical formula	C6 H1121 Co5 Mo173 N9 O1055
Formula weight	35100.39
Temperature	153(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pnma
Unit cell dimensions	a = 43.131(3) Å α = 90°. b = 48.601(3) Å β = 90°. c = 53.447(3) Å γ = 90°.
Volume	112035.7(116) Å ³
Z	4
Density (calculated)	2.081 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.050 mm ⁻¹
F(000)	68244
Crystal size	0.30 x 0.30 x 0.10 mm ³
Theta range for data collection	0.61 to 20.03°
Index ranges	-38 ≤ h ≤ 41, -46 ≤ k ≤ 28, - 51 ≤ l ≤ 51
Reflections collected	307672
Independent reflections	53256 (R(int) = 0.1225)
Observed reflections (>2σ(I))	29522
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²

9. Anhang

Goodness-of-fit on F^2	1.141
Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0959$, $wR_2 = 0.2297$
R indices (all data)	$R_1 = 0.1907$, $wR_2 = 0.3660$
Largest diff. peak and hole	2.789 and -2.282 e.Å ⁻³

V. Kristallographische Daten für Verbindung **22**

(NH₄)₉Co₅ [Mo₁₇₃O₅₁₆H₁₀(H₂O)₈₃(CH₃COO)₃] · ca. 500 H₂O

Empirical formula	C ₆ H ₁₂₂₁ Co ₅ Mo ₁₇₃ N ₉ O ₁₁₀₅
Formula weight	36000.39
Temperature	163(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 48.200(2) Å α = 90° b = 51.618(3) Å β = 93.3110(10)° c = 47.086(2) Å γ = 90°
Volume	116954.5(95) Å ³
Z	4
Density (calculated)	2.063 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.985 mm ⁻¹
F(000)	70936
Crystal size	0.50 x 0.30 x 0.18 mm ³
Theta range for data collection	0.71 to 22.52°
Index ranges	-51 ≤ h ≤ 49, -55 ≤ k ≤ 52, - 50 ≤ l ≤ 35

9. Anhang

Reflections collected	487862
Independent reflections	153084 (R(int) = 0.1054)
Observed reflections (>2sigma(I))	77943
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix-blockleast-squares on F ²
Goodness-of-fit on F ²	1.085
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0934, wR2 = 0.2213
R indices (all data)	R1 = 0.1935, wR2 = 0.3062
Largest diff. peak and hole	2.979 and -2.578 e.Å ⁻³

VI. Kristallographische Daten für Verbindung **24**

Na₄₈[H_xMo₃₆₈O₁₀₃₂(H₂O)₂₄₀(SO₄)₄₈] · ca.1000 H₂O mit x ≈ 16

Empirical formula	H2496 Mo368 Na48 O2464 S48
Formula weight	79888.16
Temperature	183(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Tetragonal
Space group	I4mm
Unit cell dimensions	a = 43.4648(13) Å α = 90°. b = 43.4648(13) Å β = 90°. c = 69.393(3) Å γ = 90°.
Volume	131097.1(79) Å ³
Z	2
Density (calculated)	2.023 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.856 mm ⁻¹

9. Anhang

F(000)	77920
Crystal size	0.20 x 0.15 x 0.10 mm ³
Theta range for data collection	0.66 to 20.03°
Index ranges	-37<=h<=41, -41<=k<=41, -65<=l<=66
Reflections collected	211056
Independent reflections	32441 (R(int) = 0.1326)
Observed reflections (>2sigma(I))	23699
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	32047 / 1 / 1845
Goodness-of-fit on F ²	1.070
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0768, wR2 = 0.1795
R indices (all data)	R1 = 0.1233, wR2 = 0.2328
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	32047 / 1 / 1845

B) IR- und Raman-Spektren :

I. IR- und Raman-Spektren von Verbindung 17

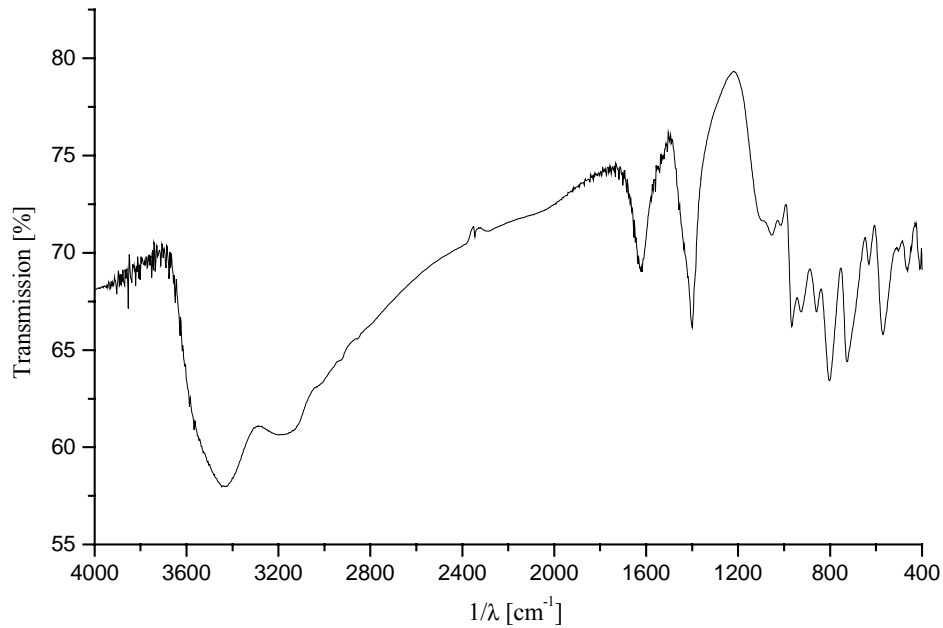
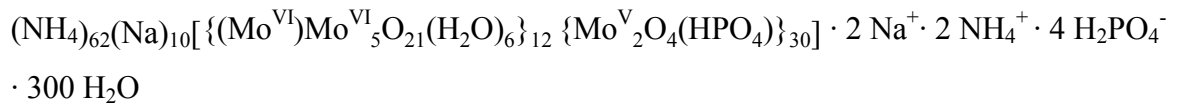


Abb. Ia: IR-Spektrum von Verbindung 17

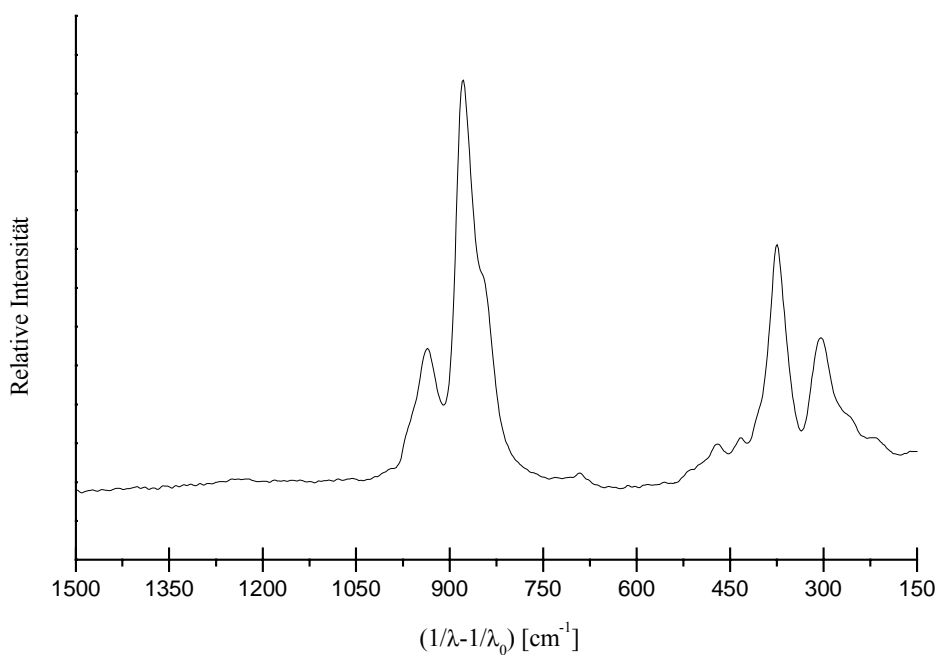


Abb. Ib: Raman-Spektrum von Verbindung 17

9. Anhang

II. IR- und Raman-Spektren von Verbindung **18**

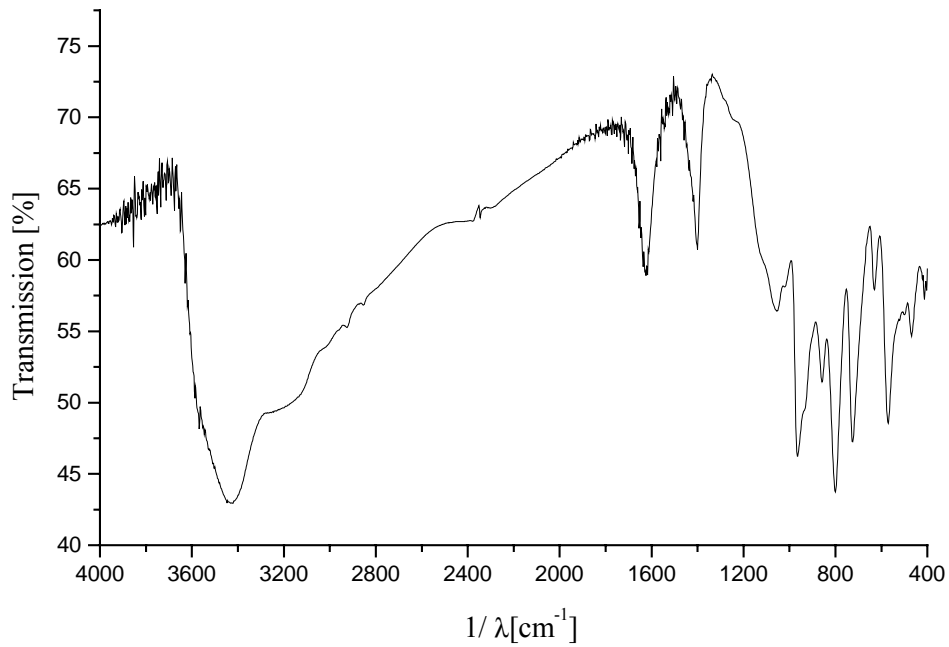
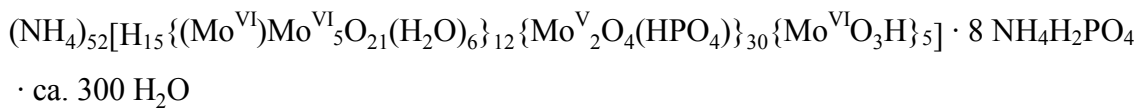


Abb. IIa: IR-Spektrum von Verbindung **18**

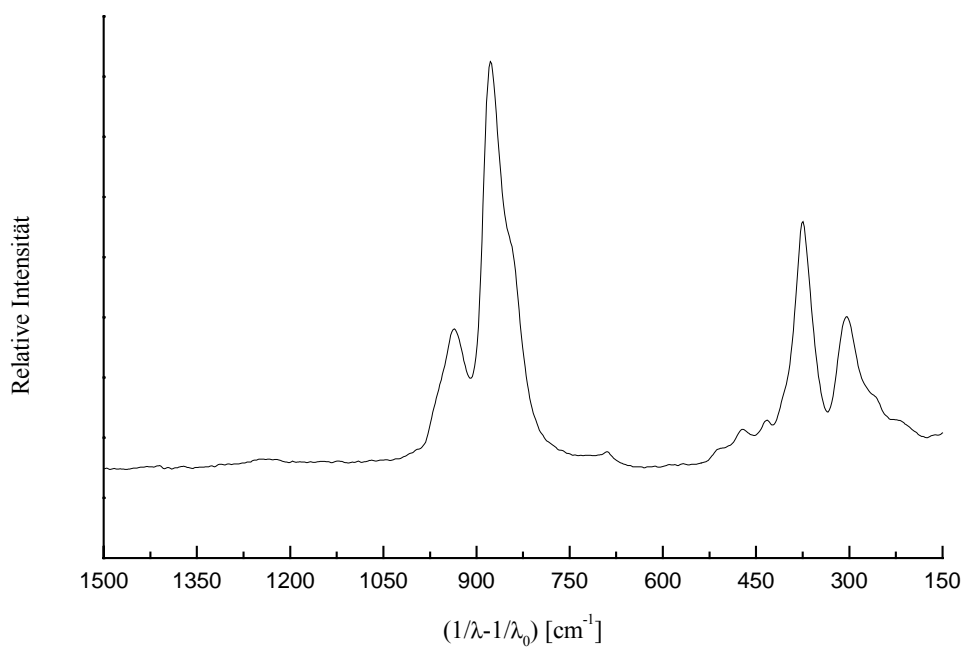


Abb. IIb: Raman-Spektrum von Verbindung **18**

III. IR- und Raman-Spektren von Verbindung **20**

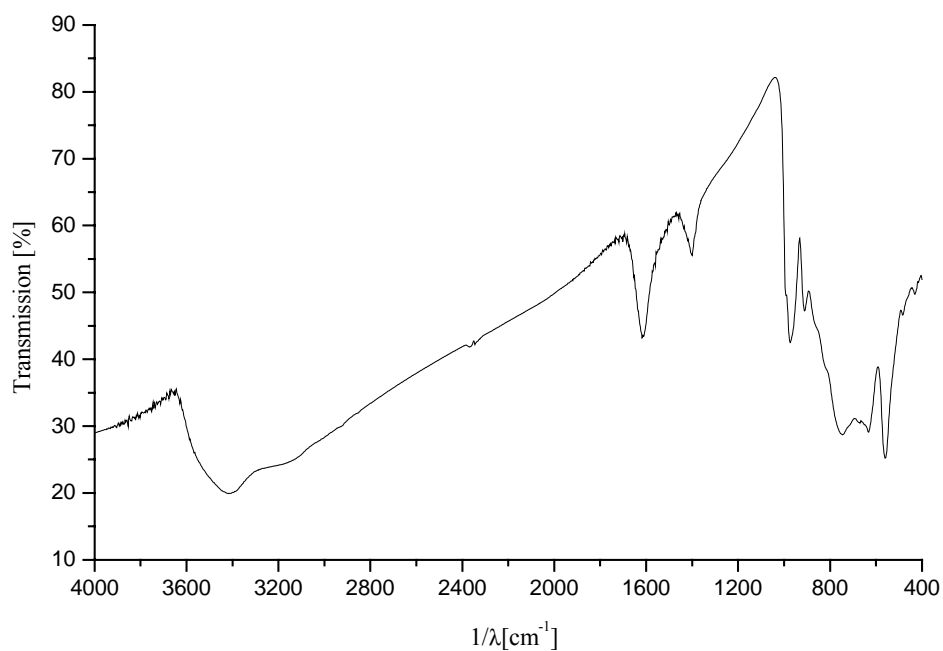
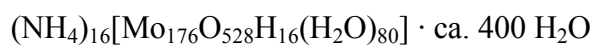


Abb. IIIa: IR-Spektrum von Verbindung **20**

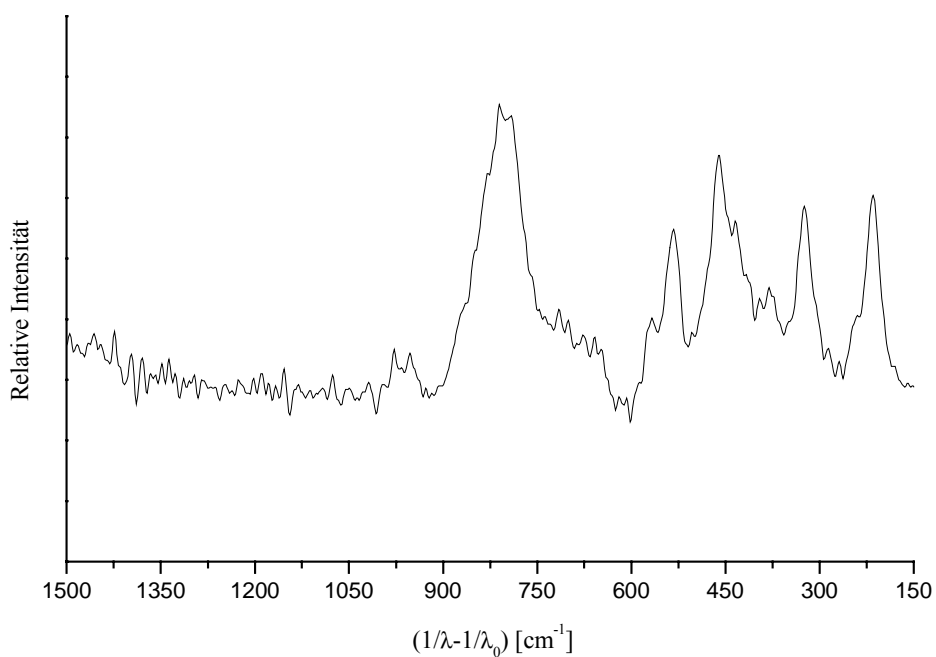


Abb. IIIb: Raman-Spektrum von Verbindung **20**

9. Anhang

IV. IR- und Raman-Spektren von Verbindung **21** (identisch mit Verbindung **22**)

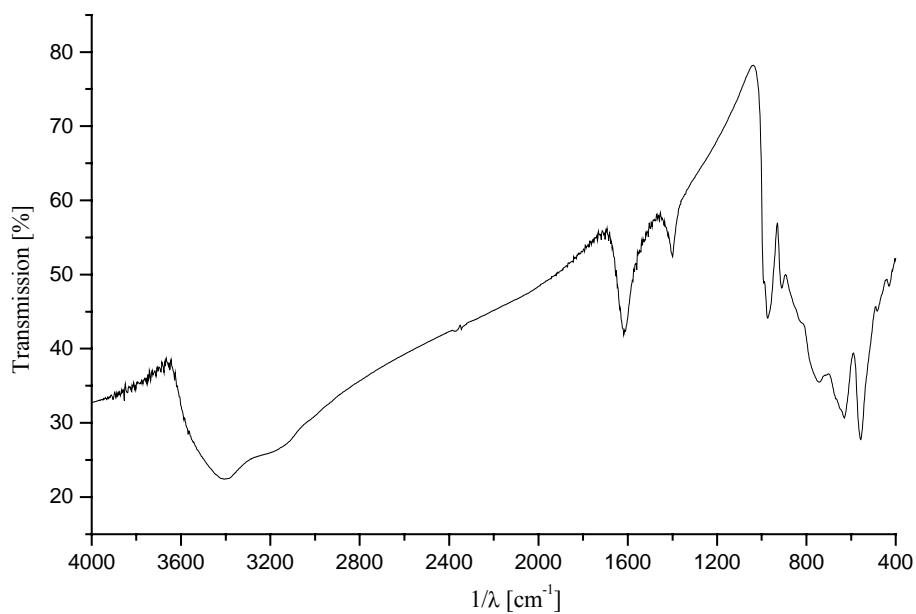
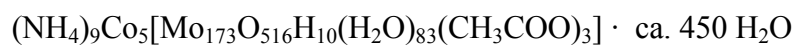


Abb. IVa: IR-Spektrum von Verbindung **21**

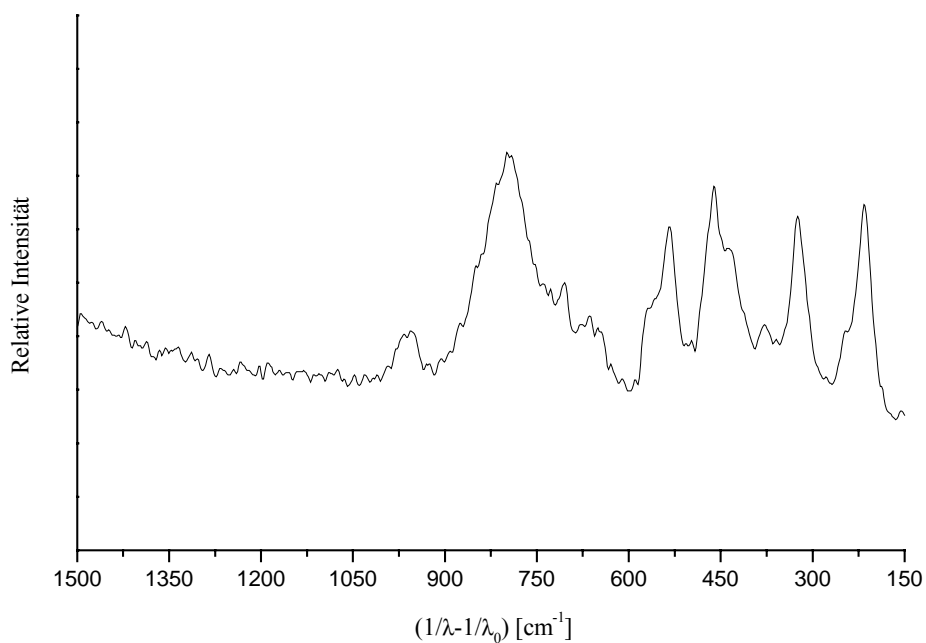


Abb. VIb: Raman-Spektrum von Verbindung **21**

9. Anhang

V. IR- und Raman-Spektren von Verbindung 24

$\text{Na}_{48}[\text{H}_x\text{Mo}_{368}\text{O}_{1032}(\text{H}_2\text{O})_{240}(\text{SO}_4)_{48}] \cdot \text{ca.}1000 \text{ H}_2\text{O}$ mit $x \approx 16$

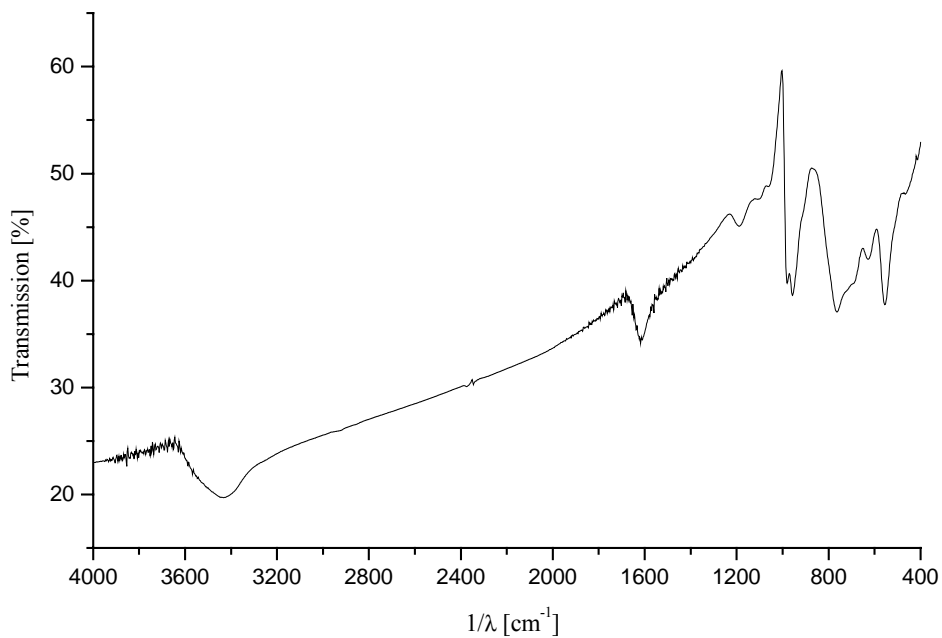


Abb. Va: IR-Spektrum von Verbindung 24

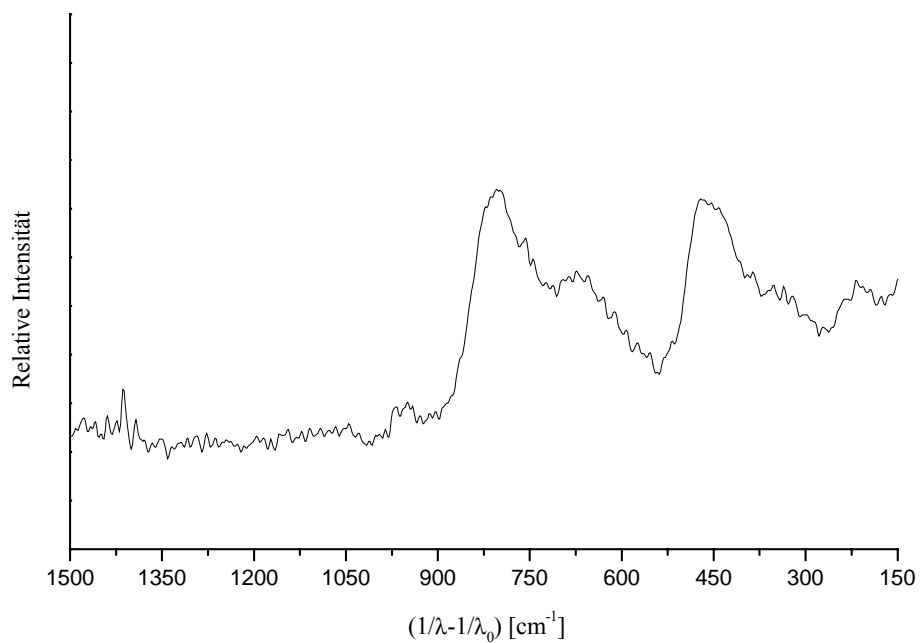


Abb. Vb: Raman-Spektrum von Verbindung 24

