
***Bälle, Ringe, Netze – Synthese, Isolierung
und Charakterisierung großer Polyoxometallate***

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

von Christoph A. R. Kuhlmann
aus Gronau/Leine

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

Korreferent: Prof. Dr. L. Weber

Tag der mündlichen Prüfung: 17.07.2001

Die vorliegende Promotion entstand im Zeitraum von Januar 1998 bis März 2001 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld unter Anleitung von Prof. Dr. Dres. h.c. A. Müller.

Meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. Dres. h.c. A. Müller, danke ich nicht nur für die Überlassung des Themas, seine Anregungen und die Bereitstellung von Institutsmitteln, sondern vor allem für die gewährte Freiheit, außerhalb vorgeschriebener Wege experimentieren zu können und meine präparativen und theoretischen Kenntnisse nicht nur der anorganischen Chemie zu vertiefen.

Meinem zweiten akademischen Lehrer, Herrn Akad. Dir. Dr. E. Diemann, bin ich weit über das normale Maß hinaus für seine ständige Diskussionsbereitschaft und rückhaltlose Unterstützung während der vergangenen Jahre zu großem Dank verpflichtet.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. V.P. Fedin, Nowosibirsk, Herrn Dr. A. Botar, Cluj, Herrn S.K. Das (PhD), Hyderabad, sowie Herrn Dipl.-Chem. M. Baumann, Frau Dipl.-Chem. E. Beckmann, Herrn E. Krickemeyer, Herrn Dr. C. Menke und Herrn Dr. J. Meyer für gemeinsame Diskussionen in Bielefeld und via Internet über den Fortgang der Synthesen.

Für die Durchführung folgender Analysen bzw. Messungen danke ich im einzelnen Frau B. Michel (C,H,N-Analysen), Frau U. Stuphorn (UV-VIS-Messungen), Herrn Dr. M. Letzel (Massenspektrometrie), Herrn F. Hellweg, Herrn T. Tak (IR- und Ramanmessungen), Herrn M. Schmidtman, Herrn Dipl.-Chem. B. Hauptfleisch, Herrn Dr. F. Peters, Herrn Dr. H. Bögge (Röntgenstrukturanalysen) sowie Herrn Dipl.-Chem. A. Berkle (Kalium- und Natriumanalysen). Die Messungen am Bonner Synchrotron (XANES) wurden von Herrn Dipl.-Phys. M. Schindler und Herrn Dr. H. Modrow durchgeführt.

Darüber hinaus gilt mein besonderer Dank allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die Kollegialität, freundliche Arbeitsatmosphäre und ständige Hilfsbereitschaft.

Besonderen Dank schulde ich zahlreichen Schüler- und Blockpraktikanten – insbesondere Herrn M. Grädler (MCSE) - für präparative Arbeiten im Rahmen verschiedener Praktika und Herrn Dipl.-Chem. S.Q.N. Shah für die stets gute Zusammenarbeit und seine uneingeschränkte Hilfsbereitschaft.

Meinen Eltern und Emme.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1	Einleitung	1
Kapitel 2	Einführende Überlegungen zur Verbindungsklasse der Polyoxomolybdate	
2.1	Zur Reaktivität von löslichen Metalloxiden	7
2.2	Molekulare Riesenräder vom Typ {Mo ₁₅₄ } und {Mo ₁₇₆ }	12
2.3	Überlegungen zum Strukturbildungsprozeß der Riesenräder vom Typ {Mo ₁₅₄ }/{Mo ₁₇₆ }	19
Kapitel 3	Funktionalisierung ringförmiger Polyoxomolybdate	
3.1	Strukturierung des inneren Hohlraumes durch multiphile Liganden	32
3.2.	Modifizierung der Ringgröße - Momentaufnahmen der Ringbildung	48
Kapitel 4	Untersuchungen an Kepleraten	
4.1.	[Mo ₁₃₂ O ₃₇₂ (H ₃ CCO) ₃₀ (H ₂ O) ₇₂] ⁴²⁻ - Prototyp der Keplerate	55
4.2.	Variation der inneren Oberfläche	68
4.3.	Substitution der Metallzentren in den pentagonalen Bipyramiden	73
4.4.	Keplerate in der Gasphase	79
Kapitel 5	Neuartige reduzierte Polyoxomolybdate	
5.1.	[Mo ₁₈ O ₅₆ (H ₃ CCOO) ₂] ¹⁰⁻ , [Mo ₄₀ O ₁₂₈] ²⁴⁻ und [Mo ₅₄ O ₁₆₈ (H ₃ CCOO)] ³²⁻ : eine Gruppe korrelierbarer Polyoxomolybdate	91
5.2.	Steuerungsmöglichkeiten bei der Kondensation nukleophiler Polyoxomolybdatfragmente	104
Kapitel 6	Übergang vom Molekül zum Festkörper	
6.1.	Wirt/Gastchemie zwischen Cyclodextrinen und Clustern des Types {Mo ₄₀ } und {Mo ₁₅₄ }	110
6.2.	Zur Bildung kolloidaler Lösungen von Molybdänblau	119
6.3.	Molybdänblauverbindungen in der Gasphase	128
Kapitel 7	Zusammenfassung und Ausblick	131
	Literaturverzeichnis	135
	Anhang	
Anhang I	XANES-Spektroskopie	143
Anhang II	Kolloidchemische Untersuchungsmethoden	147
Anhang III	Erweiterte Diskussion zu Kap. 2.3 und 3.2	154
Anhang IV	Experimenteller Teil	157
Anhang V	Liste der Röntgenstrukturanalysen	169

Einleitung

Vorstoß in die Nanowelt titelte die Max-Planck-Gesellschaft vor einiger Zeit in ihrem Forschungsmagazin,¹ im Mittelpunkt der Beiträge stand dabei die Erforschung von Materialien und biologischen Systemen auf atomarer und molekularer Ebene. Ähnliche Schlagzeilen findet man in den vergangenen Jahren in fast jedem Wissenschaftsjournal, aber auch zunehmend in Wirtschaftszeitungen (vgl. Abb. 1.1). Was verbirgt sich hinter dieser aktuellen Euphorie über die Nanowelt ?



Abb. 1.1 Titelseite der Wirtschaftszeitung Aktiv – Ausgabe vom 26. Mai 2001.

Nanotechnik steht in der Regel als Synonym für den Wunsch nach technischen Lösungen in diesem Größenbereich, also einer fortschreitenden Miniaturisierung mit gleicher Präzision von der Mikrometerskala, dem heutigen Stand der Mikrotechnologie, hin zur korrespondierenden Nanometerskala von einigen hundert Nanometer oder kleiner. Vom technischen Standpunkt aus sollten dabei die gewünschten Eigenschaften nicht wesentlich mit der Größe der Objekte skalieren, d.h. daß sich die zugrundeliegenden physikalischen Gesetzmäßigkeiten nicht ändern und so die Funktionalität der nanodimensionierten Objekte nicht beeinflussen.

Als eine Maßeinheit ansich stellt der Nanometer nichts Neues in der Wissenschaft dar. In einem Festkörper sind die Atome den Bruchteil eines Nanometers voneinander entfernt - eine Tatsache, die seit mehr als hundert Jahren bekannt ist. Atomkerne sind ungefähr 100.000 Mal kleiner, und die obere Grenze, die für den Durchmesser eines Elektrons angegeben wird, beträgt weniger als ein Millionstel eines Nanometers. Weiterhin können

Oszillationen makroskopischer Körper durch Laserinterferenz mit einer Genauigkeit von einem Millionstel eines Nanometers angegeben werden.

Was ist also neu an Nanowelt, Nanoscience und Nanotechnologie ? Die klassische Naturwissenschaft beschäftigt sich vorzugsweise mit relativ kleinen Molekülen mit Molmassen bis 10.000 u. Die technisch so bedeutsame Polymerchemie hat diese Grenze um rund drei Größenordnungen zu größeren Molekülen hin verschoben. Auf der anderen Seite gibt es die Festkörperchemie, die sich mit den Eigenschaften der kondensierten Materie beschäftigt. Hier gehen die Dimensionen der feinsten Strukturen und Pulver mittlerweile herunter bis ca. 500 nm. Dazwischen liegt der Bereich der Nanochemie, deren prominenteste Systeme die Kolloide darstellen.²

Es zeigte sich aber bald, daß im Bereich der nanoskaligen Objekte die Größen der betrachteten Objekte vergleichbar oder sogar kleiner als die relevanten Längenskalen wie z.B. die Kohärenzlänge werden. Physikalisch liegen den meist überraschenden Phänomenen der Nanotechnologie Effekte der Quantenmechanik zugrunde, man beobachtet - ganz allgemein gesprochen - einen Übergang von Verhalten kondensierter Materie hin zu atomaren und molekularen Verhalten. In diesem Bereich erlangen Form und Funktion der gebildeten Aggregate oder Komposite größere Bedeutung als deren chemische Zusammensetzung, man spricht allgemein vom mesoskopischen Bereich.

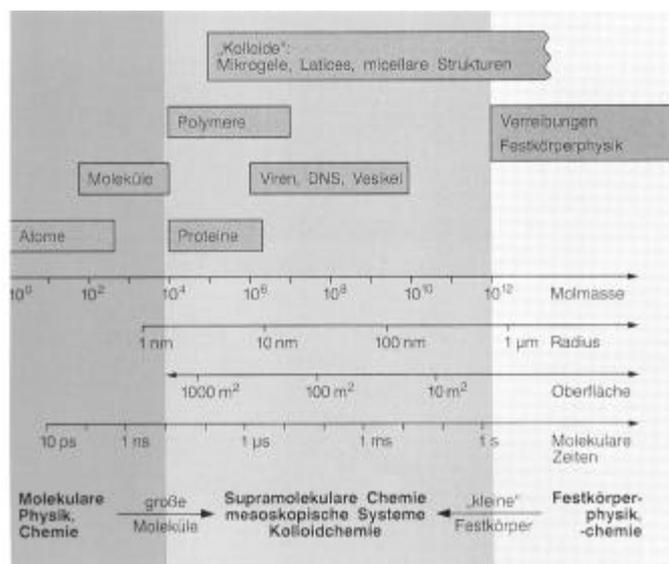


Abb. 1.2 Übersicht über den diskutierten Größenbereich. Molmassen und Größe werden molekularen Zeiten gegenübergestellt; damit sind die charakteristischen Bewegungszeiten (Rotation, Translation) gemeint.³

Die "Nanoforschung" schließt also die Spanne zwischen molekularen Effekten und Festkörpereigenschaften: Fast exklusiv stehen ihr sechs Größenordnungen des Molekulargewichts oder zwei Dekaden der räumlichen Ausdehnung mit allen damit verbundenen neuen Effekten zur Verfügung. Man bezeichnet diesen Bereich auch als "mesoskopisch", was ausdrücken soll, daß die Skala zwischen vertrauten Größenordnungen liegt (Abb. 1.2).

Abbildung 1.2 ist deshalb so informativ, weil sie gleichzeitig ein Forschungsprogramm umreißt. Die besonderen Eigenschaften und Nutzungsmöglichkeiten von Kolloiden beruhen nämlich im Regelfall auf ihrer Mittelstellung zwischen sehr großen Molekülen und sehr kleinen Festkörpern. Verknüpft mit der geringen Größe der Partikel ist zum Beispiel eine enorme spezifische Oberfläche: Sie erreicht pro Gramm leicht die Fläche eines Fußballfeldes. Auch auf der Zeitskala für die inneren Bewegungen in diesen Systemen kommt man in einen Bereich, den man aus der Alltagserfahrung kennt und auch in technischen Prozessen erfahren könnte. Kolloide begleiten den Menschen kulturgeschichtlich und technologisch seit Jahrhunderten, so besteht der rote Farbstoff in Kirchenfenstern aus nanometergroßen Goldpartikeln oder -clustern.

Nanostrukturierte Systeme weisen in vielen Bereichen neuartige Materialeigenschaften auf, die sie sowohl von molekularen Strukturen als auch von makroskopischen Festkörpern drastisch unterscheiden. Aufgrund der Zunahme des Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses mit sinkender Teilchengröße werden die Eigenschaften von Nanomaterialien immer stärker durch die Chemie ihrer Oberflächen bzw. Grenzflächen bestimmt. Eigenschaften wie Härte und Zähigkeit, aber auch Schmelzpunkte und Phasenverhalten werden eine Funktion der Partikelgrößen.

Darüber hinaus entstehen bei Halbleiter- und Metallpartikeln in diesem Größenbereich aus den Molekülorbitalen allmählich die Energiebänder. Diese Veränderung der elektronischen Struktur äußert sich z. B. darin, daß die Farbe von Halbleiterpartikeln allein durch Veränderung der Größe nahezu beliebig eingestellt werden kann. Ein Beispiel zeigt Abb. 1.3a, wo die Fluoreszenz mehrerer kolloidaler CdTe-Proben unterschiedlicher Teilchengröße zu sehen ist.⁴ Ähnliches gelingt mit β -Carotinaggregaten in unterschiedlicher Partikelgröße beim Einfärben von Limonade.

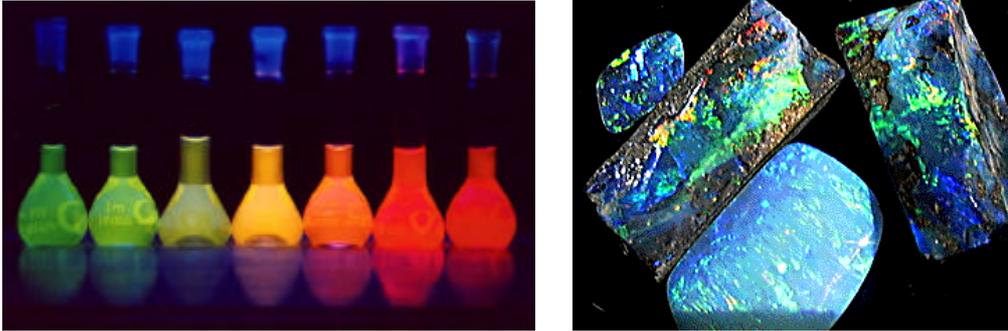


Abb. 3 (a) Fluoreszenz unterschiedlich großer CdTe-Nanopartikel. Mit anwachsender Teilchengröße von ca. 2 auf rund 5 nm geht die Farbe allmählich von Grün in Rot über. (b) Ansicht mehrerer Boulder-Opale. Die unterschiedliche Farbigkeit geht auf die Brechung des sichtbaren Lichtes an den SiO₂-Kolloiden zurück.

Eigenschaften von Primärteilchen in diesen Bereich haben z.T. auch entscheidenden Einfluß auf die Eigenschaften und Funktionalität makroskopischer Objekte. Betrachtet man z.B. einen Opalkristallit - ein Objekt, das eindeutig dem Makrokosmos zugehört – genauer, so stellt man fest, daß das auffällige Farbspiel auf eine Substruktur bestehend aus vielen nanometergroßen sphärischen SiO₂-Kolloiden (Abb. 1.3b) zurückzuführen ist.

Zu den grundlegenden Phänomenen in der Natur gehört die Bildung von geordneten Strukturen. So nehmen z.B. röhrenförmige molekulare Strukturen in der Natur verschiedenste biologische Funktionen wahr, exemplarisch seien hier nur ihre Bedeutung beim Aufbau des Gerüsts der Mikrotubuli des Cytoskeletts, bei der Verpackung viraler Hüllproteine oder beim Transport von Molekülen erwähnt. Beim Aufbau solcher tubulärer Strukturen nutzen biologische Systeme ausgiebig Selbstassoziation und Selbstorganisation entsprechender molekularer Einheiten.

Man muß also nicht wie R.C. Merkle⁵ oder J. F. Stoddart⁶ von molekularen Maschinen träumen, um die Möglichkeiten einer Nanotechnologie oder Nanochemie zu erfassen: Hinter der Entwicklung sich selbst zusammenbauender Aggregate steht die Vision einer Chemie jenseits des Moleküls, die auf Wechselwirkungen zwischen räumlich und bindungsmäßig aufeinander abgestimmten Strukturen beruht. Pioniere in diesem Sinne waren und sind J.-M. Lehn, G. Whitesides oder S. Mann und die mit diesen Namen verknüpften Begriffe der Supramolekularen Chemie und Selbstorganisation ("self-assembly") stehen gleichzeitig auch für einen Paradigmenwechsel hinsichtlich der Planung, Synthese, Analyse und Charakterisierung nanodimensionierter Partikel. Einer der Erfinder des Rasterkraftmikroskops, H. Rohrer, faßte die neue Sicht- und Herangehensweise in folgenden Satz zusammen: "Dealing with nano-individuals requires working to nanometer and subnanometer precision. The first aspect is that of seeing, measuring, and understanding."⁷

Selbstorganisationsprozesse sind natürlich nicht nur auf organische und biologische Systeme beschränkt, sondern auch in der anorganischen Chemie beobachtet man z.B. bei Polyoxometallaten entsprechende Aufbaureaktionen zu größeren Aggregaten und molekularen Clustern. Von Vorteil ist dabei, daß die Zahl der Einfluß/Steuerungsgrößen im Vergleich zu biologischen Systemen deutlich geringer ist und man den experimentellen Gang vom isolierten Molekül (Mikrokosmos) über Molekül-Assoziate oder Cluster zum Festkörper (Makrokosmos) anhand einzelner isolierbarer Zwischenprodukte verfolgen und studieren kann.

In diesem Zusammenhang stellen insbesondere die jüngst im Arbeitskreis von A. Müller isolierten ring- und kugelförmigen Polyoxomolybdate ein in mehrfacher Hinsicht interessantes Modellsystem dar.⁸ Dabei handelt es sich um nanometergroße anionische Cluster, die unter reduktiven Bedingungen in einem solchen *self-assembly*-Prozess entstehen. Die Synthesen beruhen auf klassischen konservativen Kondensationsreaktionen, führen aber – bei entsprechender Reaktionsführung - in relativ hoher Ausbeute zu einem Produkt. Hieraus ergeben sich folgende Fragestellungen, die im Kontext dieser Arbeit untersucht werden:

- Kann man den molekularen Bildungsprozess genauer beschreiben und daraus Rückschlüsse auf die hohe Selektivität bezüglich der gebildeten Produkte, nämlich exklusiv Cluster des {Mo₁₅₄}- resp. {Mo₁₇₆}-Typs, ziehen ?
- Lassen sich in einem zweiten Schritt diese Clusteranionen resp. deren Oberflächen modifizieren und somit funktionalisierte supramolekulare Bausteine herstellen?

Mittelfristig wird - nach Ansicht H Rohrer's - der aktuelle Prozess der Miniaturisierung klassischer Materialien/Stoffe/Verbindungen abgelöst von einer systematischen Konstruktion neuer Materialien aus molekularen Bausteinen. Diese neue, alternative Herangehensweise zum Aufbau größerer supramolekularer Architekturen wird oft auch als LEGO-Chemie bezeichnet.

- Gelingt es, die ring- und kugelförmigen Cluster in diesem Sinne als Bausteine in supramolekularen Verbindungen zu verwenden resp. zum Aufbau entsprechender Netzwerke zu nutzen ?

Ähnliche Gedanken verfolgt M. Antonietti hinsichtlich der Kolloidchemie, er sieht diese langsam in die Lage kommen, durch geeignete funktionalisierte Kolloide Materialien mit einer Strukturhierarchie zu erzeugen. Aus der Literatur weiß man, daß Molybdänblau auch kolloidale Lösungen bildet und frühere Arbeiten von A. Müller und Mitarbeitern zeigen, daß ringförmige Polyoxomolybdatcluster wesentliche Bestandteile des sog. löslichen Molybdänblaus sind.⁹ Insofern ergibt sich – entsprechen dem skizzierten Gang vom Mikro- zum Makrokosmos – zwangsläufig folgende Fragen:

- Gelangt man durch Lösen der entsprechender Clusterverbindungen zu kolloidalen Lösungen und was liegt in diesen Lösungen als Kolloid vor ? Kann man durch entsprechende Untersuchungen an diesen Lösungen Einblick in die ablaufenden Selbstorganisationsprozesse erhalten ?

Die Untersuchung solcher (konservativer) Selbstorganisationsprozesse stellt nicht nur eine Voraussetzung für gezielte Formulierung und Lösung von Problemstellungen zahlreicher interdisziplinärer Forschungsgebiete aus Chemie, Physik, Biologie und Materialwissenschaften dar, man kann dieses Herangehen gleichsam als Definition für eine (moderne) Sicht der Chemie ansich verstehen. J.F. Stoddart hat diese Sicht vor einigen Jahren in einem Übersichtsartikel prägnant so beschrieben:¹⁰

Chemistry can be likened to "language". The atoms are the letters. The molecules are the words. Assemblies of molecules make up the sentences. The set of assembled molecules or supermolecules are the paragraphs. The way in which molecular assemblies and supramolecular arrays contain and express information are the chapters. The manner in which this information is conveyed at both molecular level is the book. Ultimately, chemistry has to tell a story. [...] The modern languages are about to evolve. Material science and the life sciences will be the beneficiaries.

Versuchen wir – mit Stoddart gesprochen – diese Sprache zu (er-)lernen !

Kapitel 2.1 Zur Reaktivität von löslichen Metalloxiden

Die wäßrige Chemie der Oxoanionen des Vanadin, Molybdän und Wolfram in hohen Oxidationsstufen wird von polynuklearen Metallsauerstoffverbindungen dominiert. Je nach Zusammensetzung der Lösungen und Reaktionsführung entstehen Isopolyanionen (d.h. Metall-Sauerstoff-Verbindungen, die kein Heteroatom im Clusterverband enthalten) oder Heteropolyanionen (d.h. Anionen, die ein entsprechendes Heteroatom im Metall-Sauerstoff-Cluster enthalten) unterschiedlicher Größe und Komplexität. Prinzipiell gelangt man durch schrittweises Ansäuern einer entsprechend konzentrierten Lösung monomerer Oxoanionen über die Verbindungsklasse der Polyoxometallate zu polymeren Festkörperstrukturen und letztendlich den entsprechenden Metalloxiden (Abb.2.1.1).

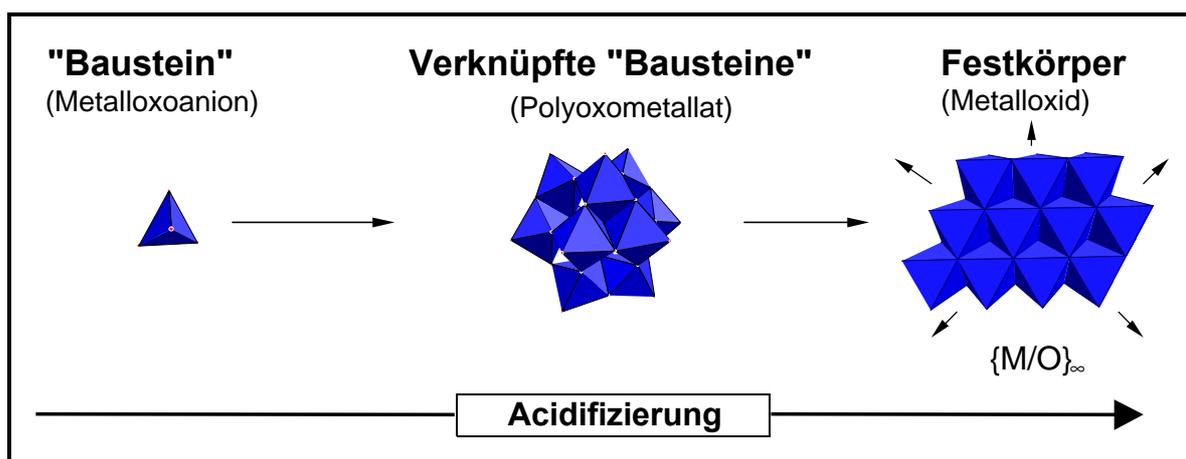


Abb. 2.1.1 Übergang vom mononuklearen Oxometallat zum polymeren Metalloxid.

Man kann also am Beispiel der Polyoxometallate den einleitend skizzierten Gang vom isoliertem Molekül, hier Monomer, über Molekülassoziate oder Cluster bis hin zum Festkörper experimentell untersuchen. Ein entscheidender Vorteil gegenüber vergleichbaren Untersuchungen an Metallclustern und -kolloiden (z.B. $\{Au_{55}\}$ / G. Schmid¹¹ oder $\{Pd_{531}\}$ / I. Moiseev¹²) ist dabei die definierte Anzahl an Atomen pro Molekül/Molekülassoziat und die (relativ) gute Isolierbarkeit einzelner Produkte.

Im Ugi'schen Sinne handelt es sich bei den Bildungsreaktionen der Polyoxometallate um Multikomponentenreaktionen¹³, wobei die wesentlichen Einflußgrößen oder Parameter bei der Synthese neben der Konzentration der Reaktanden der pH-Wert, der Reduktionsgrad und die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels sind. Die im Rahmen dieser Arbeit

untersuchten Reaktionen laufen alle als sog. Eintopfreaktion in wäßrigen Systemen unter Normalbedingungen ab, d.h. im physikalischen Sinne handelt es sich also um geschlossene Systeme.

Die Verknüpfung kleinerer Basisfragmente erfolgt dabei durch konzertierte Abfolge von Additions- und Eliminierungsreaktionen im Rahmen konservativer Selbstorganisationsprozesse. So entstehen aus einfachen, mononuklearen Vorstufen allein durch geeignete Wahl einzelner Systemparameter wie des pH-Wertes oligo- oder polynukleare Baueinheiten, die im Rahmen einer optimalen Ladungskontrolle über weitere Reaktionen zu größeren Gebilden verknüpft werden können.¹⁴ Die Kondensationsschritte finden unter Ladungsausgleich statt, d.h. die Gesamtladung eines Polyanions (als Funktion der Zahl der terminalen Sauerstoffpositionen) reduziert sich entweder durch Protonierung oder in Kondensationsschritten mehrerer Oxoanionen unter Protonierung und Wasserabspaltung. Betrachtet man z.B. wäßrige Molybdatlösungen bei $\text{pH} \gg 7$, so ist die dominierende Spezies das MoO_4^{2-} -Anion, also das Monooxomolybdat. Säuert man eine solche Lösung sukzessive an, führt dies zu protonierten und aggregierten Isopolyoxomolybdatspezies wie dem Hepta- oder dem Oktamolybdat. Mit zunehmendem Aggregationsgrad nimmt dabei die Ladung der gebildeten Fragmente und damit gleichzeitig auch die Basizität der äußeren Sauerstoffatome ab. Unter nichtreduzierenden Bedingungen stellt das Anion $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$ das größte bislang isolierte/beobachtete Polyoxomolybdat dar. Weitere Protonenzufuhr führt letztendlich zur Bildung von polymeren hydratisierten Molybdäntrioxid ($\text{MoO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$).

Was erfordert also ein weiteres Wachstum dieser Primärfragmente? Wie bereits gesagt, reduzieren Kondensationsreaktionen und Protonierungen die Gesamtladung des sich in Lösung befindenden Fragmentes. Weiteres Wachstum durch Kondensationsschritte oder Addition von Elektrophilen setzt primär eine Erhöhung der Ladung (und damit der Basizität und Nukleophilie der Oberflächengruppen) voraus. Reduktion der Metallzentren oder Addition entsprechend geladener Heteroelemente wären also geeignete Reaktionen, um die negative Ladung bzw. die Nukleophilie eines Polyoxomolybdatfragments in Lösung zu erhöhen. Dabei erlaubt die vielseitige Redox-Chemie dieser Verbindungsklasse auch eine *partielle Reduktion* der Molybdänzentren, sodaß man je nach Reduktionsgrad gemischtvalente Verbindungen der Robin-Day-Klassen I bis III erhält.

Im Bereich der Polyoxomolybdate sind diesem Syntheseprinzip folgend in den letzten Jahren zahlreiche Verbindungen isoliert und charakterisiert worden. Um die erhaltenen komplexen Strukturen topologisch zu beschreiben, wählt man im allgemeinen den Weg

der Zerlegung in Fragmente oder kleinere, sich in der Struktur wiederholende Baueinheiten, die es dem Betrachter ermöglichen, Analogien zu finden und daraus Strukturprinzipien zu formulieren. Im Bereich der Metall-Sauerstoff-Cluster hat sich dabei zusätzlich der Gebrauch von Koordinationspolyedern als zweckmäßig herausgestellt. Mit Hilfe dieser Koordinationspolyeder kann die unmittelbare Umgebung einzelner Metallatome gut beschrieben werden; größere Bauverbände lassen sich als Verbund solcher Polyeder auffassen. Diese Art der Beschreibung geht auf A. Werner aus dem Jahre 1909 zurück, und wurde vor allem von L. Pauling aufgegriffen, der dies als generelles Strukturprinzip dieser Verbindungsklasse formulierte.¹⁵ Man kann so - laut Pauling - die auffällige strukturelle Vielfalt der Polyoxometallate auf dieses Architekturprinzip zurückführen, das – anders ausgedrückt - in der Kanten-, Ecken- und (äußerst selten) Flächenverknüpfung unterschiedlicher, teilweise verzerrter Metall-Sauerstoff-Polyeder besteht.

Die Antwort auf die Frage, wieso gerade die vorderen *d*-Block-Elemente so viele unterschiedliche Polyoxoanionen bilden, liegt in der Größe der $M^{5/6+}$ -Kationen und deren π -Akzeptor-Eigenschaften begründet. Die energetische Lage der unbesetzten 4d- und 5d-Orbitale an den Metallzentren ermöglicht partielle π -Bindungen mit den terminalen Sauerstoffzentren, die generell zu einer Verstärkung dieser M-O-Bindungen und zu verringerten Bindungslängen, d.h. zu Abweichungen der Metallzentren von der exakten Zentralposition (im entsprechenden Koordinationspolyeder) in Richtung der terminalen Sauerstoffliganden, und damit in Richtung der Oberfläche der Polyoxoanionen, führen. Die Oberflächen von zahlreichen Polyanionen bestehen deshalb vornehmlich aus schwach basischen, mehrfach gebundenen Sauerstoffatomen. Strukturen mit $\{MO_6\}$ -Einheiten, die drei terminale Sauerstoffe aufweisen – sog. *anti*-Lipscomb-Einheiten, benannt nach W.N. Lipscomb, der die Labilität von Verbindungen mit solchen terminalen Sauerstoffanordnungen als erster beschrieb (sog. *Lipscomb proposal*)¹⁶ – neigen zu weiteren Reaktionen, da die terminalen Sauerstoffatome von $\{MoO_3\}$ -Einheiten basischer, also nukleophiler als die entsprechender $\{MoO_2\}$ - oder $\{MoO\}$ -Einheiten sind.¹⁷ Polyoxometallate stellen wegen der so nahezu kontinuierlich variierbaren bindenden Wechselwirkungen wichtige Modelle für das Verständnis der biologischen – mit Bezug zur aktuellen Medizin– und katalytischen Wirkung von Metallchalkogenidcluster dar. Beschreibungen verschiedener Iso- und Heteropolyanionen des Molybdän oder des Wolfram findet man in entsprechenden Reviews.¹⁸

Am Beispiel des Isopolyoxomolybdatanion $\{Mo_{36}\} \equiv [Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}]^{8-}$, das aus einer Vielzahl unterschiedlicher Koordinationspolyeder aufgebaut ist, soll kurz in die sog. Baugruppensystematik eingeführt werden, wobei an dieser Stelle nochmals darauf hingewie-

sen sei, daß es sich hierbei im wesentlichen um eine topologische Beschreibung handelt. Das Anion wurde zuerst von O.Glemser und Mitarbeitern isoliert und charakterisiert.¹⁹ Man kann das Anion gedanklich zunächst in zwei $\{\text{Mo}_{17}\} \equiv \{\text{Mo}_{17}\text{O}_{60}(\text{H}_2\text{O})_2\}$ -Einheiten, welche über zwei $\text{cis-}\{\text{MoO}_2\}^{2+}$ -Gruppen miteinander verbunden sind, zerlegen (vgl. Abb. 2.1.2). Diese $\{\text{Mo}_{17}\}$ -Einheiten lassen sich wiederum auf $\{\text{Mo}_8\}$ -Einheiten zurückführen, wobei innerhalb einer $\{\text{Mo}_{17}\}$ -Einheit zwei dieser $\{\text{Mo}_8\}$ -Einheiten über acht Sauerstoffe und ein zusätzliches Molybdänzentrum miteinander verknüpft sind. Abb. 2.1.2 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen Gesamtstruktur und den benannten Baugruppen.

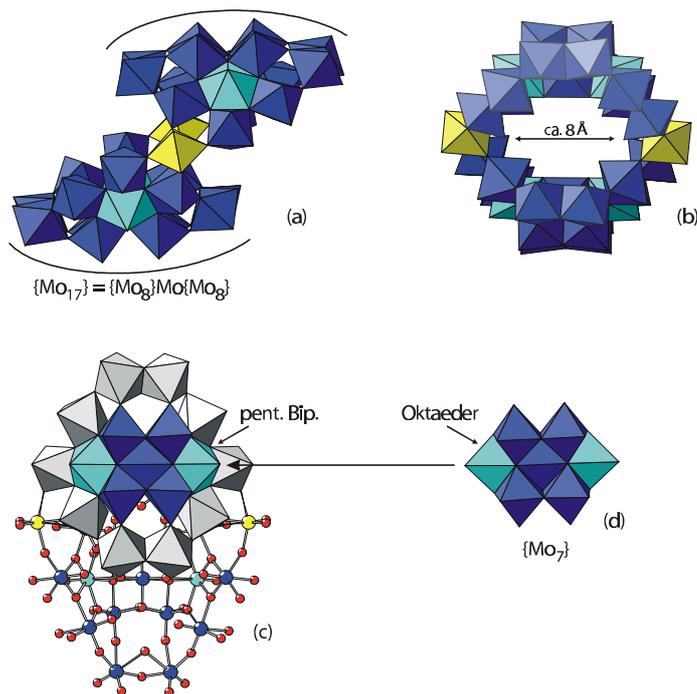


Abb. 2.1.2 (a) Polyederdarstellung der Struktur des Clusteranions $\{\text{Mo}_{36}\}$. Zwei $\{\text{Mo}_{17}\}$ -Einheiten sind über zwei $\{\text{MoO}_2\}$ -Gruppen (gelb) miteinander verknüpft. (b) Ansicht des Hohlraumes innerhalb des Anions. (c) Identifizierung eines „modifizierten“ Heptamolybdatfragmentes innerhalb des Clusteranions (blau/hellblau) mit zwei pentagonalen $\{\text{MoO}_7\}$ -Bipyramiden. (d) Zum Vergleich die Struktur des Heptamolybdatanions, das nur aus $\{\text{MoO}_6\}$ -Oktaedern aufgebaut ist.

Ersetzt man die $\{\text{MoO}\}^{4+}$ -Gruppen durch $\{\text{MoNO}\}^{3+}$ -Gruppen, so führt dies zum korrespondierenden Anion $\{\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\} \equiv [\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{12-}$, das vermutlich bereits 1931 von Jakóbc und Jezowska isoliert wurde. Im Vorgriff auf eine spätere Diskussion sei an dieser Stelle auf die strukturelle Ähnlichkeit zwischen dem Heptamolybdatanion und einem Teilmotiv der $\{\text{Mo}_{17}\}$ -Untereinheit hingewiesen (vgl. Abb 2.1.2 (c) und (d)).

Im Unterschied zu den meisten anderen großen Polyoxometallatstrukturen basieren beide Clusteranionen auf einem Basisfragment, welches als solches bisher nicht isoliert werden

konnte. Diese $\{\text{Mo}_8\}$ -Einheit ($\equiv \{\text{Mo}_7\text{Mo}(\text{L})\text{O}_{22}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ mit $\text{L}=\text{O}, \text{NO}$), die als besonderes Merkmal eine pentagonale Bipyramide als Koordinationspolyeder enthält, ist allerdings bereits aus polymeren Festkörperstrukturen (Abb. 2.1.3)²⁰, die katalytisch aktiv sind, bekannt. Hieraus erwächst ein zusätzliches Interesse an diesen Systemen im mesoskopischen Bereich.

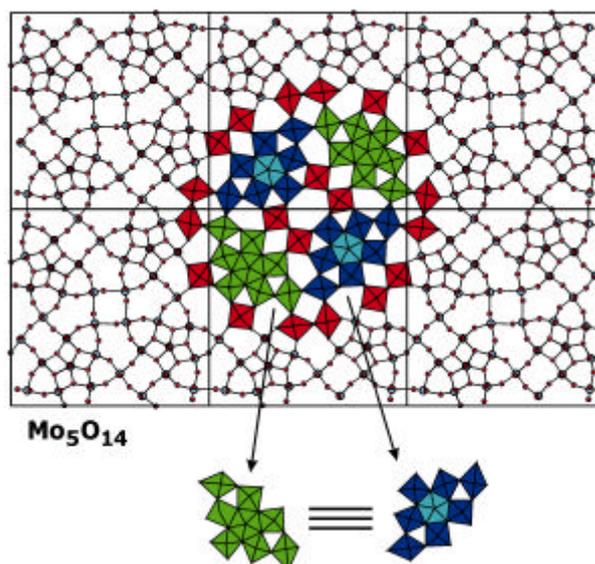


Abb.2.1.3 Ansicht des Kristallgitters des $[\text{Mo}_5\text{O}_{18}]$. Farblich hervorgehoben sind Ausschnitte, die den $\{\text{Mo}_8\}$ -Baugruppen topologisch ähneln.

In den vergangenen Jahren hat sich der Arbeitskreis von A. Müller verstärkt auf die Synthese und Untersuchung von großen Polyoxometallaten konzentriert. Die dabei erzielten Ergebnisse sollen im folgenden kurz zusammengefasst werden, um die Ausgangssituation für die eigenen Arbeiten zu erläutern.

Kapitel 2.2 Molekulare Riesenräder vom Typ $\{\text{Mo}_{154}\}$ und $\{\text{Mo}_{176}\}$

Reduktion saurer, wässriger Molybdatlösungen führt zu tiefblau gefärbten Lösungen mit amorphen Niederschlägen, die allgemein als lösliches Molybdänblau bezeichnet werden. Mitte 1996 gelang es im Arbeitskreis von A. Müller erstmals aus solchen Lösungen dunkelblaue Kristalle zu isolieren. Die anschließende Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle zeigte, daß es sich dabei um die Salze eines großen ringförmigen Clusteranions mit der Formel $\{\text{Mo}_{154}(\text{NO})_{14}\} \equiv [\text{Mo}_{154}(\text{NO})_{14}\text{O}_{434}(\text{OH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{28-}$ handelte.²¹ Dieses Clusteranion sollte sich quasi als Prototyp für eine ganze Reihe weiterer Verbindungen erweisen.

Das toroidale Anion besteht aus insgesamt 140 $\{\text{MoO}_6\}$ -Oktaedern und 14 $\{\text{Mo}(\text{NO})\text{O}_6\}$ Bipyramiden. Seine Form erinnert stark an die eines Autoreifens, dessen Hohlraum im Äquator des Anions aufgeweitet ist und einen zugänglichen Durchmesser von ca. 20 Å besitzt.

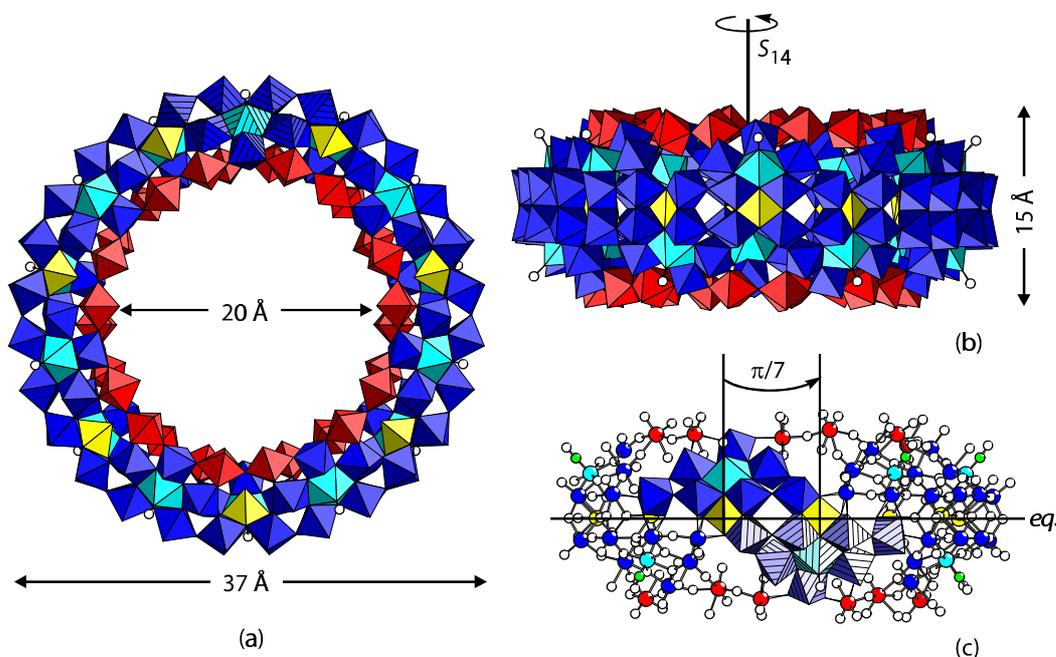


Abb. 2.2.1 Struktur des Clusteranions $\{\text{Mo}_{154}(\text{NO})_{14}\}$ (a) Ansicht entlang der angenäherten S_{14} -Achse. (b) Ansicht senkrecht zu S_{14} -Achse. (c) Ober- und unterhalb der Äquatorebene sind jeweils sieben $\{\text{Mo}_8\}$ -Gruppen gegeneinander um $\pi/7$ (bezogen auf die S_{14} -Achse) versetzt angeordnet. Die beiden $\{\text{Mo}_8\}$ -Einheiten sind über zwei Mo-Zentren zu $\{\text{Mo}_{18}\}$ -Fragmenten verknüpft. Farbcode: $\{\text{Mo}_8\}$ -Einheiten in blau (pentagonale Bipyramiden cyan); $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten in rot; $\{\text{Mo}_1\}$ -Einheiten in gelb.²²

Im Bild der bereits andiskutierten Baugruppen kann der Cluster wie folgt beschrieben werden: Jeweils 7 $\{\text{Mo}_8\}$ -Einheiten sind ober- und unterhalb der Äquatorebene des Clusters angeordnet, wobei die Einheiten jedoch um $\pi/7$ um die angenäherte C_7 -Achse gegeneinander versetzt (Abb 2.2.1 c) und über zwei zusätzliche Molybdänzentren miteinander verbunden sind. Die benachbarten $\{\text{Mo}_8\}$ -Einheiten ober- und unterhalb der äquatorialen Ebene sind direkt über μ_3 -Sauerstoffzentren verknüpft. Abb. 2.2.2 verdeutlicht nochmals obige Beschreibung anhand der topologischen Baugruppen.

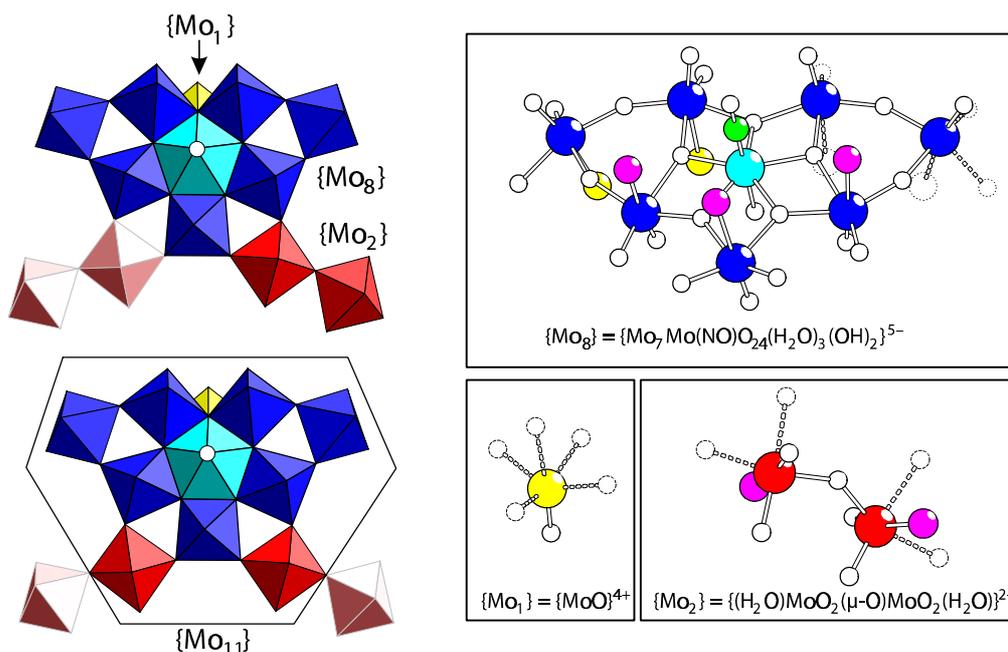


Abb. 2.2.2 Darstellung der Basisfragmente der ringförmigen Clusteranionen. In der $\{\text{Mo}_8\}$ -Einheit weisen alle terminalen Wasserliganden (violett) in eine Richtung (nach außen), während in den $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten die bevorzugte alternierende Anordnung ($\text{O}/\text{H}_2\text{O}-\text{Mo}-\text{O}/\text{OH}_2$) gut zu erkennen ist.

Man kann also alternativ das Clusteranion auch als Tetradekamer mit näherungsweise D_{7d} -Symmetrie auffassen, übertragen in die Kurzschreibweise des Baukastenprinzips entspräche dies $[\{\text{Mo}_8\}\{\text{Mo}_2\}\{\text{Mo}_1\}]_{14} \equiv [\text{Mo}_{154}(\text{NO})_{14}\text{O}_{420}(\text{H}_2\text{O})_{70}(\text{OH})_{28}]^{28-}$. Weitere Charakteristika dieses Anions sind der außergewöhnlich hohe Protonierungsgrad aufgrund des (ebenfalls) hohen Reduktionsgrades und die ebenfalls hohe Zahl direkt an das Clustergestütz gebundener Wasserliganden.

Ersetzt man die $\{\text{Mo}(\text{NO})\}^{3+}$ -Gruppen in den Bipyramiden durch $\{\text{MoO}\}^{4+}$ -Gruppen, so vermindert sich die negative Ladung des Gesamtclusters um 14 Einheiten. Bei der Darstellung entsprechender Polyoxomolybdate *ohne* NO-Gruppen wurden zunächst vielfach lakunare Strukturen mit variablem Besetzungsgrad der $\{\text{Mo}_2\}$ -Gruppen erhalten, d.h. im

Bild des skizzierten Baukastenprinzips also Verbindungen des Typs $[\{Mo_8\}_{14}\{Mo_2\}_{14-x}\{Mo_1\}_{14}]$.

Dabei begünstigt die verminderte Ladungsdichte der Clusteranionen (scheinbar) eine Verknüpfung, in deren Verlauf sich polymere Ketten oder Schichten aus $\{Mo_{154-y}\}$ -Riesenclustern bilden können.²³ So wurden Verbindungen des Typs $\{Mo_{144}\}_n \equiv \{[Mo_{144}O_{423}(OH)_{14}(H_2O)_{56}]^{24-}\}_n$ isoliert, wobei sich durch die relativ große Anzahl unbesetzter $\{Mo_2\}$ -Gruppen ($\{Mo_8\}_{14}\{Mo_2\}_{14-x}\{Mo_1\}_{14}$ mit $x=6$, d.h. mehr als 35%) die Geometrie der Ringe von kreisförmig zu ellipsoid (mit 37.5 Å langer und 36 Å kurzer Achse) verzerrt. Die Verknüpfung der Ringe erfolgt jeweils über vier Mo–O–Mo-Brücken zu einem benachbarten Clusteranion (vgl. Abb. 2.2.3).

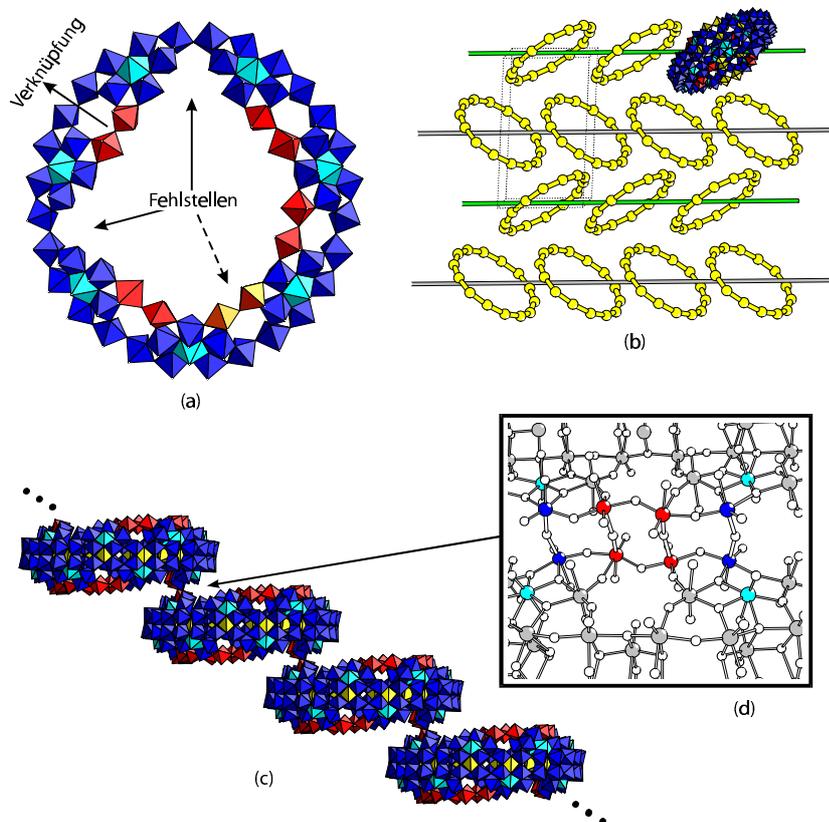


Abb. 2.2.3 Darstellung des Aufbaus des polymeren Clusteranions. (a) Polyederdarstellung der Hälfte eines „monomeren“ Clusteranions ($\{Mo_1\}$ -Einheiten nicht gezeigt). An den gekennzeichneten Stellen fehlen die im „Stammcluster“ vorhandenen $\{Mo_2\}$ -Einheiten. Die gesondert gekennzeichnete Position ist nur zur Hälfte mit einer $\{Mo_2\}$ -Einheit besetzt. Die Einheiten rechts und links der verknüpfenden Zentren fehlen komplett. (b) Schematische Darstellung der von den beiden kristallographisch unabhängigen Clusteranionen gebildeten Ketten. Die Verknüpfungsrichtung wird durch die Stäbe symbolisiert. Der Übersicht halber sind nur die äquatorialen $\{Mo_1\}$ -Einheiten dargestellt. (c) Seitenansicht einer Clusteranionenkette. (d) Die Ringe werden an den gekennzeichneten Stellen über vier Mo–O–Mo-Brücken verknüpft.

Die verknüpfenden Mo-Zentren werden dabei von einer kompletten $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheit und den rechts und links daran angrenzenden Mo-Zentren der $\{\text{Mo}_8\}$ -Einheit gebildet. Die direkt benachbarten $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten des Ringes fehlen regelmäßig.

Eine noch "ausgedehntere" Verknüpfung der Ringe untereinander findet man in Form einer Schichtstruktur mit der Formel $\{\text{Mo}_{152}\}_n \equiv \{[\text{Mo}_{152}\text{O}_{443}(\text{OH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{66.5}]^{16-}\}_n = \{\text{Mo}_8\}_{14}\{\text{Mo}_2\}_{14-x}\{\text{Mo}_1\}_{14}$ (mit $x=1$).²⁴ Die Verknüpfung der Anionen untereinander erfolgt in diesem Fall über $\{\text{Mo}-(\text{OH}_2)-\text{Mo}\}$ -Brücken, deren Mo-Zentren den erwähnten, unterbesetzten $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten angehören (2.2.4 b). Auf diese Weise bilden sich durchdringende, parallele Schichten von untereinander in einer Ebene verknüpften Clusteranionen (c-e). Besonders erwähnenswert ist die Ausbildung von entlang der Schicht verlaufenden, durch die Clusterhohlräume aufgespannten Kanäle (vgl. 2.2.4 c). Sie sind im Kristall mit Kristallwasser und Kationen gefüllt und besitzen einen (rechnerisch) zugänglichen Innendurchmesser von ca. 17 Å

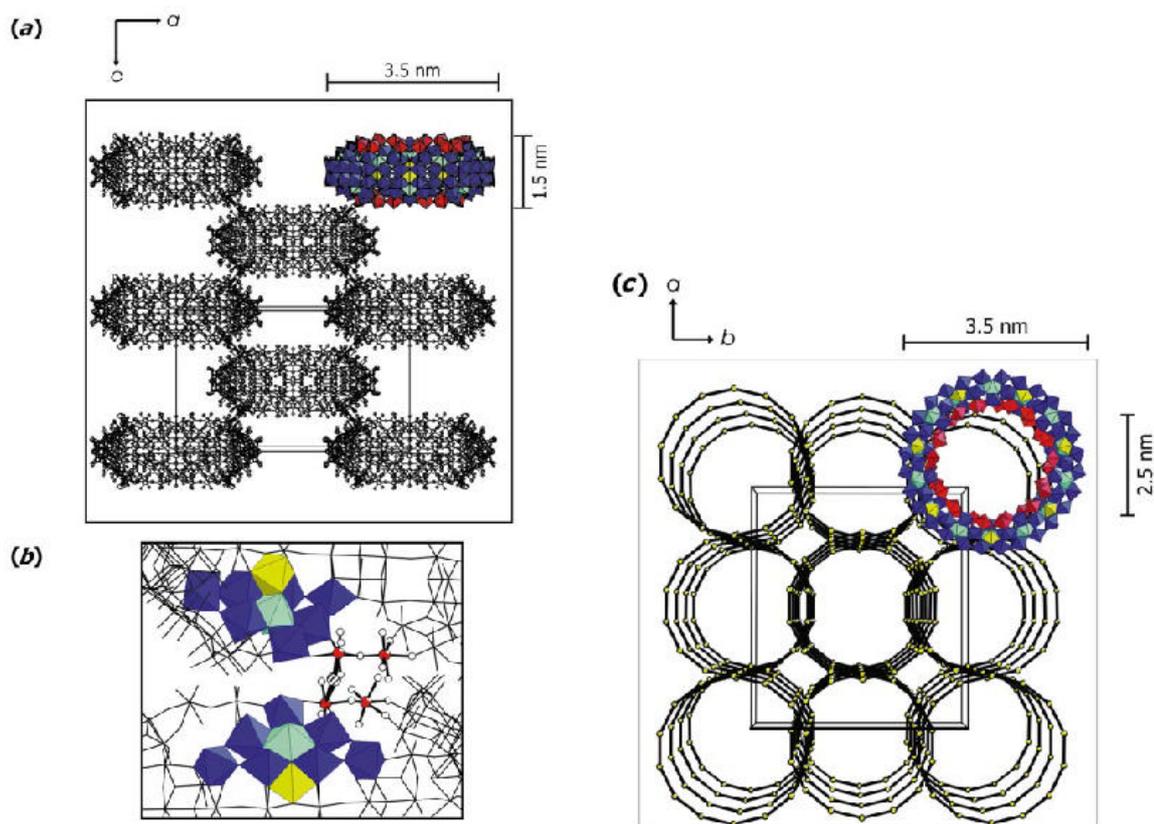


Abb. 2.2.4 (a) Ansicht der Packung der (entlang der b -Achse) verknüpften Ringe im Kristallgitter von $\text{Na}_{16}[\text{Mo}_{152}\text{O}_{443}(\text{OH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{66.5}] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x \gg 300$) ($\{\text{Mo}_{152}\}$) (Ball-and-Stick-Darstellung). (b) Ausschnittsvergrößerung der Verknüpfungsstelle. Jeder Ring ist mit den umliegenden Ringen über Mo–O–Mo Brücken verknüpft. (c) Blick entlang der kristallographischen c -Achse.

Neben Verbindungen des Typs $\{\text{Mo}_{154}\}$ wurden auch analoge Hexadecamere – im Baukastensystem $\{\text{Mo}_8\}_x\{\text{Mo}_2\}_x\{\text{Mo}_1\}_x$ -Spezies mit $x = 16$ – isoliert.²⁵ Diese besitzen einen größeren Außen- und Innendurchmesser als die Cluster des $\{\text{Mo}_{154}\}$ -Types (Abb. 2.2.5). Wie im Falle der $\{\text{Mo}_{154}\}$ -Cluster sind dabei die Hälfte der in der Äquatorebene liegenden μ_3 -Sauerstoffzentren protoniert.

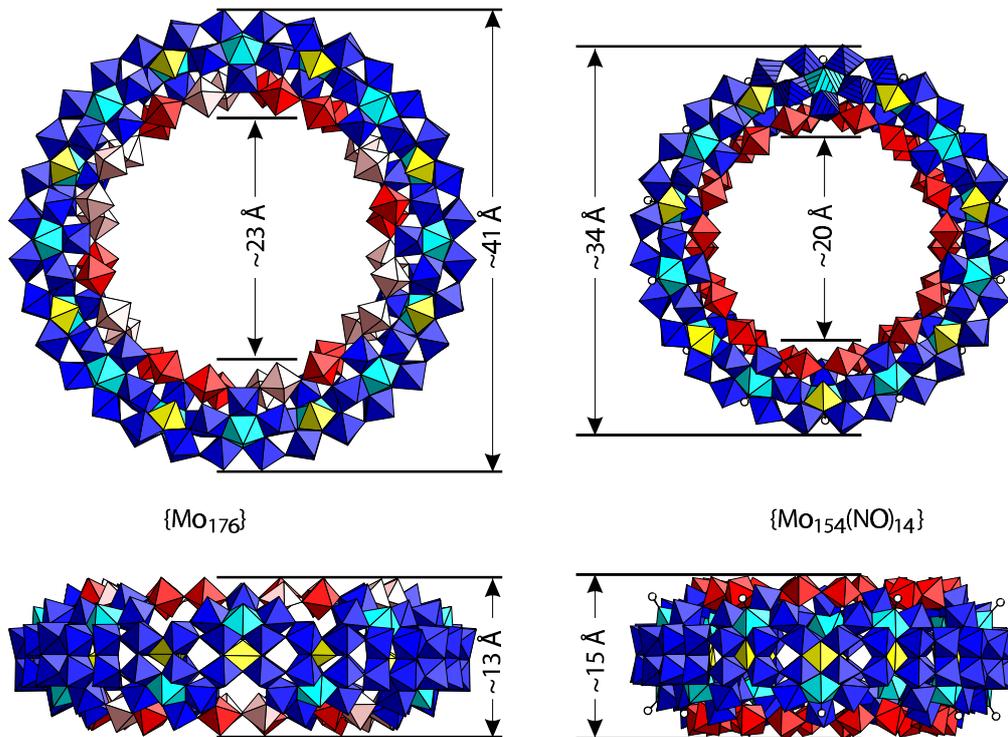


Abb. 2.2.5 Darstellung des hexadekameren Polyoxomolybdatclusters $\{\text{Mo}_{176}\}$ (links) und Vergleich mit dem analogen $\{\text{Mo}_{154}\}$ -Anion (rechts). Trotz des größeren Durchmessers von 4.1 nm besitzt der größere Cluster im Vergleich zum kleineren Polyoxomolybdat eine geringere „Wanddicke“.

Molybdänblau – ein 200 Jahre altes Rätsel wird gelöst²⁶

"This is a substance or group of substances about which there has been much discussion", liest man in einem etwas älteren Standardlehrbuch der Anorganischen Chemie. N.V. Sidgwick bezieht diese Aussage auf ein blaues (in der Regel amorphes) Material, das bereits von C.W. Scheele erwähnt wurde und heute als "löslichen Molybdänblau" bekannt ist. Erste Angaben zu Zusammensetzungen finden sich bei Berzelius, seither haben sich viele Arbeitsgruppen mit diesem Material beschäftigt, und viele Generationen von Studierenden haben den "Molybdänblau-Test" als Schnelltest zum Nachweis von Molybdän benutzt. Die Konstitution dieser Verbindungen blieb dennoch unklar.

Anhand eines Vergleiches der Resonanz-Raman-Spektren der auf unterschiedlichen Reaktionswegen erhaltenen Lösungen des Molybdänblau mit denen der $\{Mo_{154}\}$ - resp. $\{Mo_{176}\}$ -Cluster konnte gezeigt werden, daß diese Verbindungen offensichtlich archetypisch für jene Gruppe von Verbindungen sind, die allgemein als "amorphes Molybdänblau" bezeichnet werden. Aufgrund der Kenntnis der ringförmigen Grundstruktur war es nun möglich, einige der ungewöhnlichen Eigenschaften zu verstehen:

Der amorphe Charakter des überwiegenden Teils der erhaltenen Proben kann auf die prinzipielle Schwierigkeit zurückgeführt werden, die extrem großen Anionen regelmäßig zu einem Kristallverband zu packen. Baufehler im Kristallkeim können im Gegensatz zu Verbindungen wie Kochsalz nicht "geheilt", d.h. durch Reorganisation beseitigt, werden und führen unweigerlich zu amorphen Substanzen.

Die große hydrophile Oberfläche der Clusteranionen, die unter anderem die gute Wasserlöslichkeit dieser Verbindungen erklärt, und die hohe Anzahl Kristallwasser bedingen ein weiteres Problem bei der röntgenographischen Untersuchung dieser Verbindungsklasse. Beim Entnehmen aus der Mutterlauge verlieren die Kristalle relativ schnell größere Mengen Kristallwasser und büßen so gleichzeitig ihren Kristallinität ein. Abb. 2.2.6 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen Nah- und Fernordnung und beobachteten Trachten.

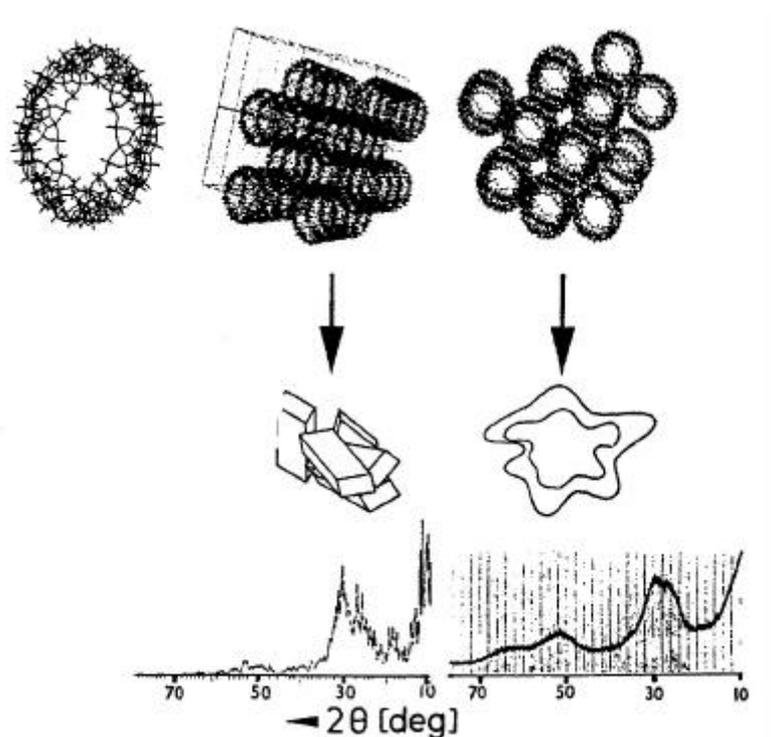


Abb. 2.2.6 (oben v.l.n.r.) Stabmodell eines ringförmiges Clusteranion des Types $\{Mo_{154}\}$, Packung dieser Anionen, die zur Bildung plättchenförmiger monokliner Kristalle führt (Mitte links) sowie leicht gestörte Packung der Anionen, die zu teilkristallinen oder amorphen Feststoffen führt (Mitte rechts). Die untere Zeile stellt diesen die jeweils zugehörigen Pulverdiffraktogramme gegenüber (Cu-K α Strahlung, links die berechneten Intensitäten aus Messungen am Einkristall, rechts die experimentell erhaltenen Daten einer nichtkristallinen Probe).²⁷

Experimenteller Fortschritt und neue Herausforderungen

Einen wesentlichen Fortschritt hinsichtlich der angedeuteten Präparationsproblematik erzielte in unserem Labor *S.K. Das*, indem er Dithionit als Reduktionsmittel verwendete. So gelang es ihm – im Falle der später gemeinsam optimierten Reaktion innerhalb von 2 d²⁸ – in relativ hoher Ausbeute nur kristallines Material einer Sorte zu erhalten.²⁹ Dabei handelt es sich um eine Verbindung, in der sowohl ein kompletter {Mo₁₅₄}-Ring sowie ein lakunares Clusteranion, d.h. mit einer fehlenden {Mo₂}-Gruppe – in Baugruppensystematik {Mo₁₅₂} (=({Mo₈})₁₄{Mo₂})_{14-x}{Mo₁})₁₄ mit x=1) – nebeneinander im Kristallverband vorliegen. Weitere Versuche mit anderen Reduktionsmittel und Kochsalz zeigten, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Synthese – resp. genauer bei der Kristallisation – die Zerstörung der die Cluster umgebenden Hydrathülle war. Durch Zusatz von zusätzlichen Elektrolyt konnte die Löslichkeit der ringförmigen Clusteranionen herabgesetzt und entsprechende Verbindungen in relativ hohen Ausbeuten isoliert werden.

Somit war es nunmehr möglich, systematisch das Geschehen in Lösung und den zu diesem Zeitpunkt noch immer ungelösten Bildungsvorgang der ringförmigen Cluster zu untersuchen und gezielt Derivatisierungen an den Metallsauerstoffgerüsten durchzuführen.

Kapitel 2.3 Überlegungen zum Strukturbildungsprozeß der Riesenräder

Sollte ein Weg besser als ein anderer sein, so kannst Du sicher sein, daß dies der Weg der Natur ist.

Aristoteles

Wenn man hochmolekulare Gebilde wie die ringförmigen Clusteranionen betrachtet, stellt man unweigerlich die Frage nach dem Bildungsprinzip. Wie bewerkstelligt es die Natur in Sekundenschnelle mit großer Sicherheit immer wieder Riesenräder zu bauen ? Wollte man solche Spezies im Sinne eines molekularen Engineering systematisch aus monomeren Bausteinen sukzessive zusammensetzen, geriete man schnell in Schwierigkeiten. Sucht man nach vergleichbaren Reaktionssystemen, so stellt man sehr bald fest, daß die Natur fast ausschließlich Eintopfreaktionen zum Aufbau größerer (komplexer) molekularer Systeme benutzt, wobei diese immer gezielt, also selektiv, zu einem Produkt führen. Betrachtet man entsprechende biologische Systeme, so findet man zudem mannigfaltige Beispiele für sog. Selbstorganisationsprozesse, die zu *regelmäßigen* Gebilden führen. So haben z.B. Mikrotubuli die bemerkenswerte Fähigkeit, sich selbst aufbauen zu können. Sind alle Komponenten vorhanden, so formieren sie sich, - ohne eine Formvorlage (Templat), ohne ein Gerüst oder zusätzliche Informationen, und auch ohne einen Chemiker.

Information als Einflußgröße

Schon um 1950 hatte H.P. Crane hinsichtlich der subzellulären Strukturen eine helikale oder sphärische Form vorhergesagt, nicht, weil Helices und Kugeln notwendigerweise am besten funktionieren, sondern weil diese mit besonders einfachen Instruktionen zusammengebaut werden können.³⁰ So kann eine Helix (wie eine Ziegelsteinmauer) aus identischen Grundeinheiten zusammengesetzt werden, wobei alle Untereinheiten in exakt derselben Weise eingebaut werden.

Der Nobelpreisträger G. Beadle benutzte in diesem Zusammenhang zur Veranschaulichung des Begriffes der Evolution folgendes Beispiel: Eine Person sitzt an

einer Schreibmaschine und tippt immer wieder dieselbe Seite eines Manuskripts ab. Jede Kopie wird nach Fehlern durchsucht, tritt ein Fehler auf, wird die Kopie weggeworfen – außer in dem selteneren Fall einer Verbesserung des Schreibstils. Dann dient diese Kopie als neue Vorlage. Zufällige Fehler erzeugen also nicht-zufällige Veränderungen, und an keiner Stelle bedarf es einer Voraussicht oder eines Planens.³¹

Eine ähnliche Erklärung kann man auch für die Bildung der ringförmigen Polyoxomolybdate heranziehen. Man muß dazu gedanklich nur die Bildung des Clusters in zwei Prozesse oder Teilschritte zerlegen: Ausgehend von monomeren Molybdationen werden sich – analog den in Kap. 2.1 beschriebenen Reaktionen – zunächst Oligomere bilden. In einer zweiten Reaktion werden sich diese Oligomere dann zu größeren Clustersystemen verknüpfen. Dieser Schritt stellt dann/somit die eigentliche Bildungsreaktion der radförmigen Clusteranionen dar. Läßt sich diese Modellvorstellung durch experimentelle Beobachtungen erhärten ?

Klassische Aufbaureaktionen größerer molekularer Systeme sind Polymerisationen und Polykondensationen. Ein Charakteristikum von Polymerisationsreaktionen ist eine (mehr oder weniger) breite Produktverteilung, d.h. die Kontrolle über das Endprodukt ist nicht streng. Dies widerspricht aber den experimentellen Beobachtungen bei der Synthese der Molybdänblaucluster, wonach im Ergebnis nur zwei Typen an Clusteranionen gefunden werden. Polymerisierungen sind in vielen Fällen zudem auch Gleichgewichtsreaktionen, so daß die bei der Reaktion abgespaltenen niedermolekularen Verbindungen entweder aus den Reaktionsgemischen entfernt werden müssen oder durch gezielte Variation der Systemparameter eine Rückreaktion verhindert wird. Eine entsprechende Diskriminierung der Reaktionsführung durch Entfernen von Monomeren findet im Falle der Molybdäncluster – es handelt sich bei den Reaktionslösungen wie einleitend gesagt um geschlossene Systeme - ebenfalls nicht statt, sodaß also eine Polymerisationsreaktion als Erklärung ausscheidet.

Unter Polykondensation versteht man eine zu kettenförmigen, verzweigten oder vernetzten Polykondensaten (Kondensationspolymeren) führende Polyreaktion, bei der Kondensationen zwischen bi- oder höherfunktionellen Monomeren stattfinden.³² Die Polykondensation verläuft als typische Stufenreaktion in voneinander unabhängigen Einzelreaktionen; im Englischen hat sich deshalb auch der Begriff *step-growth polymerization* für diese Art der Reaktion eingebürgert. Auch hier entsteht eine Produktverteilung, die *per se* eine Diskriminierung zugunsten der ringförmigen Cluster noch nicht erklärt. Ein wesentlicher Unterschied gegenüber der Polymerisation besteht

allerdings in der prinzipiellen Möglichkeit zur Rückreaktion, die bei vielen Polykondensationen – wenngleich oftmals auch nur eingeschränkt – beobachtet wird.

Im Fall der Polyoxomolybdate zeigen Untersuchungen, daß zwischen zunächst gebildeten Primärfragmenten oder Oligomeren permanent weitere Aufbau-, aber auch Abbaureaktionen ablaufen. Dabei handelt es sich im wesentlichen um Kondensationsreaktionen, d.h. eine Änderung/Erniedrigung des pH-Wertes führt zur Protonierung von Oxogruppen und anschließenden Bildung von Hydroxo- oder Oxobrücken unter gleichzeitiger Eliminierung von Wasser. Durch solche Kondensationsreaktionen entstehen größere Fragmente (oder Oligomere der Primärfragmente), die aber unter den Reaktionsbedingungen ebenso wieder dissoziieren können.

Wie in einem großen Modellbaukasten werden dabei alle möglichen Arten der Verknüpfung ausprobiert. Dies kann über Bildung von größeren Oligomeren neben beliebig geformten Gebilden auch zu Vorstufen einer ringförmigen Verbindung führen (vgl. Abb. 2.3.1).

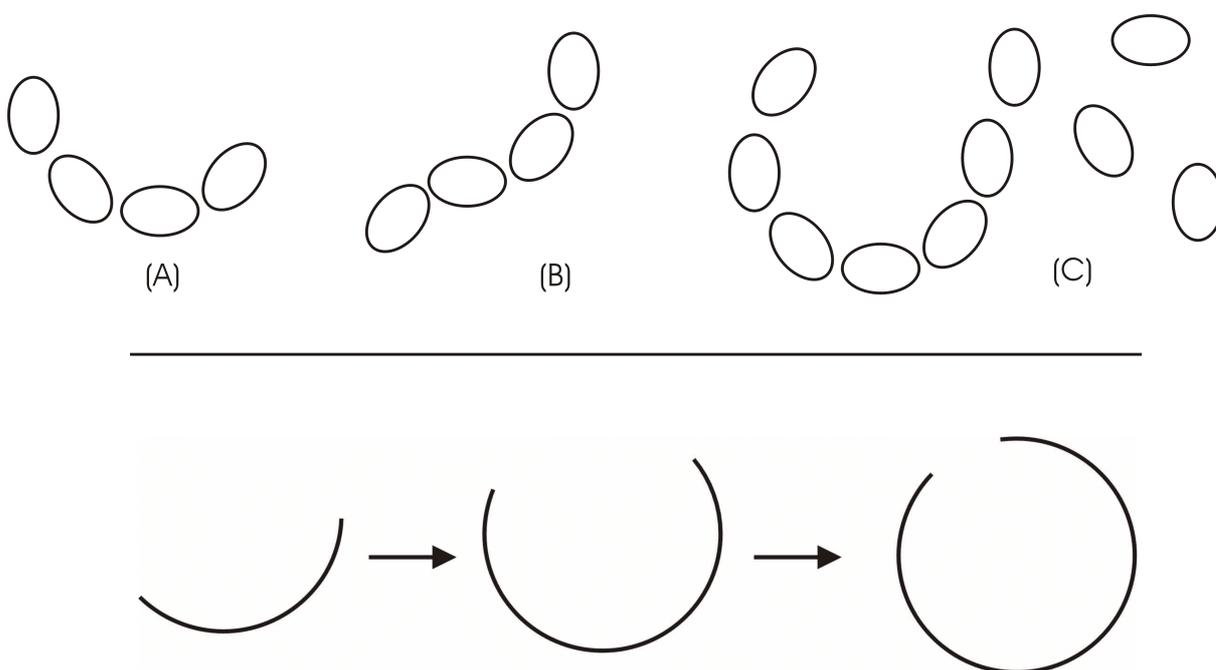


Abb. 2.3.1 Verschiedene Stadien bei der Kondensation von Oligomeren zu größeren Clustern.

Im Prinzip handelt es sich dabei um ein ungezieltes Ausprobieren verschiedener Kombinationen entlang einer flachen Energiehyperfläche, die - solange keine besonderen sterischen Anforderungen während der Kondensation auftreten – im Prinzip beliebig viele Kondensations- und Dekondensationsschritte erlaubt. Als eines der Produkte kann sich

auch eine ringförmige Spezies bilden. Um den Ring letztendlich zu schliessen – also der letzte Reaktionsschritt, müssen allerdings bestimmte Kriterien erfüllt sein:

Die Vororientierung der Fragmente muß diesen Ringschluß ermöglichen, d.h. die beiden terminalen Hydroxy- oder Aquogruppen der Oligomerenkette (vgl. Abb. 2.3.1 unten) müssen relativ präzise zueinander orientiert sein. Man kann davon ausgehen, daß die Annäherung durch Wasserstoffbrücken bestimmt wird, sodaß die Vororientierung im Bereich von wenigstens etwa 3 Å erfolgen muß. Eine größere Abweichung würde - in Analogie zu Abb 2.3.2 – den effektiven Ringschluß unmöglich machen.



Abb. 2.3.2 Präzision bei der Orientierung der beiden Enden (im Modell).

Hat sich jedoch einmal der Ring geschlossen, ist die Rückreaktion, also die Dekondensationsreaktion, relativ unwahrscheinlich geworden.

Bei der dazu notwendigen Dekondensation müssen mehrere verbrückende Sauerstoffatome protoniert werden, um unter zusätzlicher Addition von Wasser Mo-O-Mo-Brücken zu öffnen. Im Falle einer ringförmigen Verbindung müssen (ohne einen entropischen Gewinn oder Ausgleich) – durch Protonierungen gezielt bestimmte, benachbarte Bindungen synchron gelöst werden, um den Ring zu öffnen. Das Ergebnis wäre im Falle des Ringes eine Kette, im Falle einer Kette handelt es sich hingegen bei den Brücken zunächst um nichtentartete Sauerstoffatome und als Produkt der erfolgreichen Reaktion bilden sich zwei Fragmente, d.h. es handelt sich im Vergleich um eine entropisch günstigere Variante. Diese andiskutierten Sauerstoffbrücken im toriodalen Cluster sind – gegenüber der kettenförmigen Anordnung – zusätzlich sterisch schwerer zugänglich. Die Rückreaktion, also die Dekondensation, ist daher vom Grundsatz her zwar möglich, jedoch relativ unwahrscheinlich.

Es handelt sich bei dem ringförmigen Clusteranion also um eine *kinetisch* stabile Verbindung. Dies entspricht vom physikalischen Standpunkt aus einem lokalen Minimum auf der Energie-Hyperfläche, wobei dieses Minimum von energetischen bzw. entropischen Barrieren umgeben ist, die hoch genug sind, um eine Zerfallsreaktion oder eine Umwandlung in eine andere Struktur innerhalb eines relevanten Zeitraumes zu vereiteln.³³ Gibt es experimentelle Hinweise, die auf den oben diskutierten Verknüpfungsweg hindeuten? Und wie sehen die skizzierten entropischen Barrieren genau aus?

Kurzlebige – relativ zur Meßdauer des Experiments – reaktive Intermediate in Lösung zu detektieren, ist nicht nur in der Polyoxometallatchemie und speziell bei der Aufklärung der ablaufenden Reaktionsschritte mit konventionellen Spektrometern ein ungelöstes Problem. Eine eindeutige Strukturbestimmung allein aus schwingungsspektroskopischen Daten ist zudem aufgrund der zahlreichen, wenig gekoppelten $\{M_n-(\mu_n-O)\}$ -Schwingungen komplexer Clusterstrukturen kaum möglich. Dennoch konnten aus den Raman-Untersuchungen wertvolle Informationen über Änderungen im beobachteten Gesamtsystems erhalten werden.

Wie einleitend beschrieben, stellt der pH-Wert für Polyoxometallate einen wichtigen Reaktionsparameter dar. Er determiniert primär den Protonierungsgrad der in der Lösung vorhandenen Fragmente, in Folge damit aber auch den durch Kondensationsreaktionen hervorgerufenen Aggregationsgrad des Systems. Durch Reduktion kann die negative Ladungsdichte einzelner Fragmente und damit auch die repulsiven elektrostatischen Wechselwirkungen erhöht werden. Präformierte, polynukleare Fragmente, also die als Primärfragmente bezeichneten Oligomere, werden durch eine größere Hydratation stabilisiert und können durch Anlagern weiterer elektrophiler Fragmente weiterwachsen.

Separiert man gedanklich beide Prozesse, nämlich Reduktion = Elektronenübertragung (dadurch höhere Nukleophilie), und protonenkontrollierte Kondensation und verändert die Reaktionsführung dahingehend, zunächst nukleophile Primärfragmente aufzubauen und dann zu kondensieren, also beide Prozesse statt gleichzeitig nacheinander ablaufen zu lassen, so gelangt man zu folgender Reaktionssequenz:

(1) Lösen des Natriummolybdates in Wasser, (2) Reduzieren z.B. durch Zugabe von Dithionit, (3) Zugabe möglicher Liganden (vgl. Kap. 3.1), (4) Ansäuern der Reaktionslösung durch Zugabe der entsprechenden Säure z.B. 1 M Salzsäure.

Wie die folgenden Kapitel zeigen werden, handelt es sich dabei um eine für dieses Reaktionssystem allgemeine Reaktionsvorschrift. Gegenüber den zunächst publizierten Methoden saure Molybdatlösungen zu reduzieren, bietet die obige Reihenfolge sowohl höhere Ausbeuten, als auch eine größere Zuverlässigkeit hinsichtlich der Einheitlichkeit und Qualität der kristallinen Produkte.

Ein erster Anhaltspunkt über das Aggregations- oder Kondensationsverhalten der nichtreduzierten Reaktionslösungen erhält man, indem man diese sukzessive ansäuert und parallel den pH-Wert verfolgt. Entsprechende Untersuchungen sind bereits mehrfach in der älteren Literatur beschrieben und wurden am aktuellen Reaktionssystem reproduziert. Man erhält so eine Titrationskurve der Reaktionslösung (Abb 2.3.3).

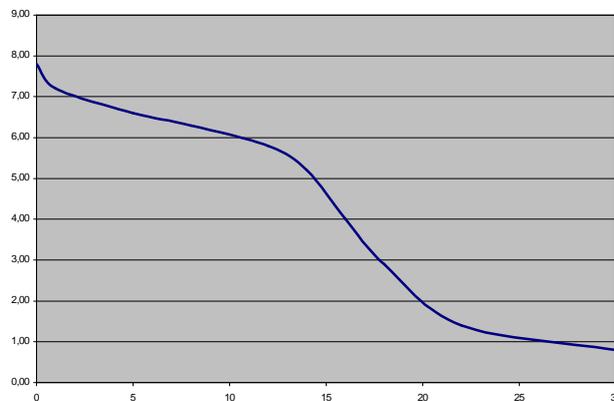


Abb. 2.3.3 Titrationskurve (pH-Wert der Lösung gegen Menge der zugegebenen 1 M Salzsäure (in ml)) .

Man beobachtet also den klassischen Verlauf der Titration einer schwachen Base mit einer starken Säure, wobei der Äquivalenzpunkt bei pH 4.0 liegt. Gleiche Versuche mit reduzierten Lösungen ergeben einen identischen Kurvenverlauf, was darauf hindeutet, daß analoge Kondensationsreaktionen ablaufen. Verfolgt man die Kondensation zusätzlich mittels Ramanspektroskopie, so ergibt sich folgendes Bild:

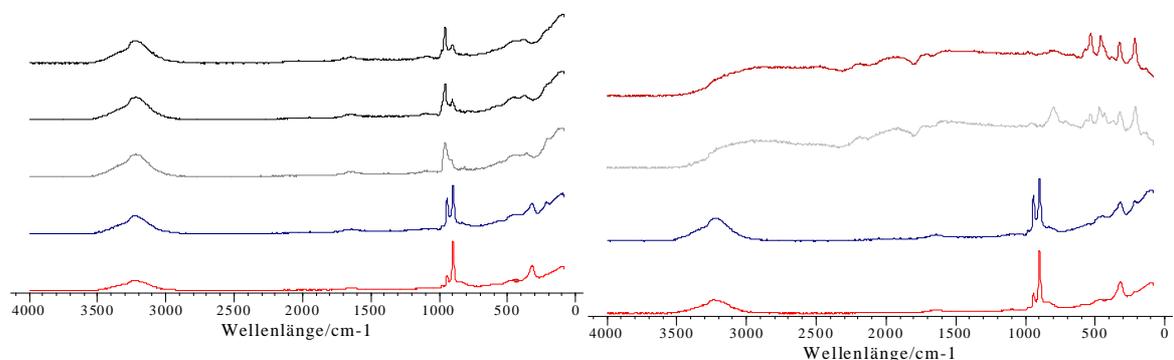


Abb. 2.3.4 Ramanspektren der nichtreduzierten Lösung (links) und der reduzierten Lösung (rechts) (links nach Zugabe von 1, 5, 18, 22, 30 ml 1 M HCl, rechts nach Zugabe von 1, 5, 18, 30 ml 1 M HCl (jeweils von unten nach oben)).

Die Ramanspektren der reduzierten und nichtreduzierten Lösung sind identisch bis zum Äquivalenzpunkt, dann beobachtet man im Falle der reduzierten Lösung die typischen Banden der ringförmigen Clusteranionen – man beachte zusätzlich die starke Fluoreszenz ! –, während sich bei der nichtreduzierten Lösung keine wesentlichen Änderungen der Bandenlagen ergeben.

Wie sehen nun die gebildeten Primärfragmente aus ? In der älteren Literatur wird zur Beschreibung der gebildeten Oligomere das Verhältnis von Protonen zu Molybdänzentren, abgekürzt als Z herangezogen. Aus der Titration ergibt sich das Verhältnis am Äquivalenzpunkt zu $Z = 18.5 \text{ mmol} / 12.5 \text{ mmol} = 1.5$. Vergleicht man zusätzlich die Werte 5 % vor und nach dem Äquivalenzpunkt ($Z_{\text{vor}} = 1.25$ resp. $Z_{\text{Nach}} = 1.6$) mit den tabellierten Werten, so stellt man fest, daß es sich bei diesen Verbindungen um Hepta- und Oktamolybdate handelt.³⁴

Unabhängige Untersuchungen mittels ^{17}O -NMR³⁵ und Röntgenbeugung³⁶ an wässrigen nichtreduzierten Molybdatlösungen zeigen, daß beim schrittweisen Ansäuern von Molybdatlösungen ausgehend von Monooxomolybdat, dem MoO_4^{2-} , zunächst Heptamolybdationen ($[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$) entstehen (pH 4-6). Erhöht man weiterhin die Protonenkonzentration, bildet sich zunächst $[\text{Mo}_8\text{O}_{28}]^{8-}$, das schnell unter Wasserabspaltung zu $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ transformiert.

Im pH-Bereich zwischen 2.9 und 4 beobachtet man keine Änderung im ^{17}O -NMR, was daraufhin deutet, daß das gebildete Oktamolybdat unter diesen Bedingungen nicht (weiter) protoniert wird. Unterhalb von pH= 2.8 beobachteten Howarth und Mitarbeiter eine deutliche Änderung der NMR-Signale, die sie der Bildung einer $\{\text{Mo}_{36}\}$ -Spezies zuordneten.⁷

Eigene massenspektrometrische Untersuchungen an nichtreduzierten und reduzierten Lösungen (vgl. auch Kap. 4) im pH-Bereich von 4.0 mittels Elektrosprayionisation (ESI) zeigen die Anwesenheit von Hepta-, Okta- und Nonamolybdaten. Man kann also zusammenfassend davon ausgehen, daß es sich bei den gebildeten Primärfragmenten um Derivate des Heptamolybdates handelt.

T. Yamase hat Anfang 1991 photochemische Untersuchungen an Heptamolybdatlösungen durchgeführt und dabei einen zweielektronenreduzierten Cluster mit der Formel $(\text{NMe}_4)_2(\text{NH}_4)_8[\text{Mo}_{14}\text{O}_{46}] \times 8 \text{ H}_2\text{O}$, bestehend aus zwei über zwei Mo-O-Mo-Brücken verknüpften $\{\text{Mo}_7\text{O}_{23}\}$ -Einheiten, isolieren können.³⁷ Dieses Clusteranion zeigt eine

strukturelle Ähnlichkeit mit Ausschnitten aus den Ringsystemen. Wie bereits bei der Einführung in die Baugruppensystematik am Beispiel des $\{\text{Mo}_{36}\}$ gezeigt, ist die Konnektivität entlang des äußeren „Reifenprofils“ identisch mit der dieses "Dimers". In beiden Fällen sind die Einheiten über zwei fast lineare Mo-O-Mo-Brücken miteinander verbunden. Die weitere Konnektivität des Ausschnitts - bis auf die pentagonale Bipyramide - aus dem Ring-Anion ähnelt der einer $(\text{Mo}_7\text{O}_{23})$ -Einheit aus dem Dimer. (Abb. 2.3.5)

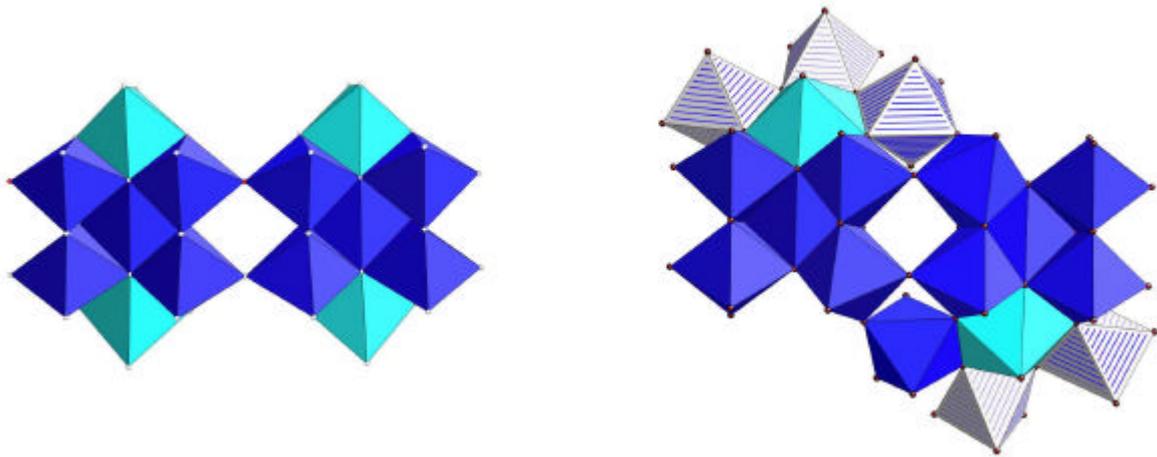


Abb. 2.3.5 Ausschnittsvergleich zwischen dem Dimer, bestehend aus zwei $\{\text{Mo}_7\text{O}_{23}\}$ -Einheiten, (a) und einem Segment aus einem $\{\text{Mo}_{154}\}$ -Cluster (b).

Deshalb lag der Gedanke nahe, aus mehreren dieser "Dimeren" einen vollständigen Ring zu bauen und diesen mit den beiden Molybdänblau-Anionen zu vergleichen. Um einen Ring zu konstruieren, wurde dazu folgende geometrischen Annahmen gemacht:
 Das Dimer spannt eine der n Seiten (mit der Länge d) eines in einen Ring mit dem Radius r eingeschriebenen Vielecks auf. Also ergibt sich der (unbekannte) Radius dieses Ringes über den Sinus des Winkels $\alpha/2$, wobei sich α aus der Anzahl der angenommenen Seiten zu $\alpha=360^\circ/n$ ergibt (vgl. Abb 2.3.6). Als Maß für die Seitenlänge d dient der Abstand zwischen einem terminalen und einem der beiden μ_2 -verbrückenden Sauerstoffatome des Dimers ($d = 7.696 \text{ \AA}$).

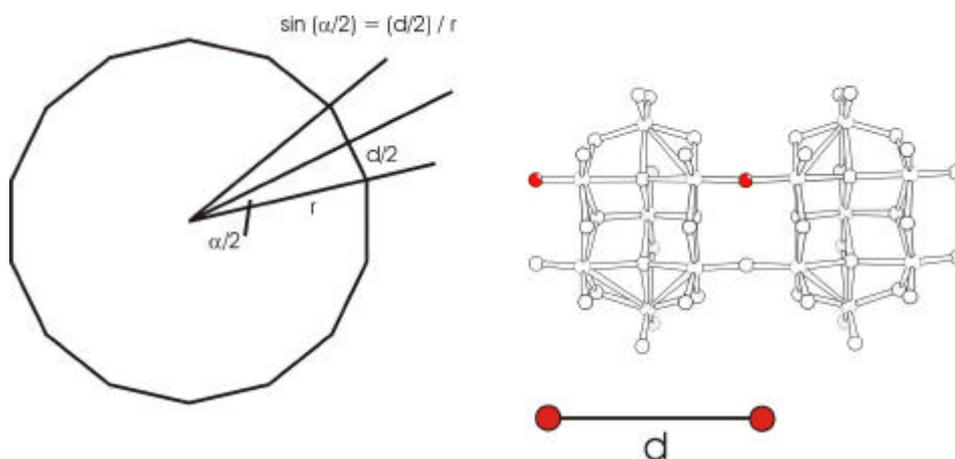


Abb. 2.3.6 Geometrische Modellannahme (links) und Ball-and-Stick-Darstellung des $[\text{Mo}_{14}\text{O}_{46}]^{10-}$. Rotmarkiert sind die im Text angesprochenen Sauerstoffatome (rechts).

Im Falle für $n = 14$ erhält man so für den (theoretischen) Radius $r = 17.3 \text{ \AA}$ im Falle $n = 16$ ergibt sich r zu 19.7 \AA . Um diese Werte mit denen der röntgenstrukturanalytisch gewonnenen Daten, also dem Abstand zwischen zwei verbrückenden μ_2 -Sauerstoffen im tetradekameren resp. hexadekameren Molybdänblaucluster zu vergleichen und eine Abschätzung für die Qualität der Annahme zu erhalten, wird zusätzlich der Umfang berechnet. Man stellt fest, daß die Abweichungen nur ca. 2 % beträgt ($r_{\text{exp}}(\text{Mo}_{154}) = 16.9 \text{ \AA}$, $r_{\text{exp}}(\text{Mo}_{176}) = 19.3 \text{ \AA}$), und bezogen auf den Umfang ($2\pi r$) liefert also das einfache Modell mit 108.7 \AA zu 106.2 \AA (Mo_{154}) resp. mit 123.8 \AA zu 121.3 \AA (Mo_{176}) etwas größere Werte, wobei man allerdings berücksichtigen muß, daß es sich im Falle des "Dimers" laut Bindungswertsumme bei den terminalen Sauerstoffatomen um Oxoliganden handelt. Die Werte liegen allerdings innerhalb der selbstgesetzten Größe für konstruktive Wechselwirkungen zwischen den Enden eines präorientierten Oligomeren (etwa 3 \AA vgl. oben).

Vergleicht man nunmehr als zweite Meßgröße den Winkel, der durch die in einer Ebene liegenden terminalen Sauerstoffatome der beiden $\{\text{Mo}_7\}$ -Untereinheiten des Dimers gegenüber einer der μ_2 -Sauerstoffbrücken aufgespannt wird (also Winkel (O-O-O)), mit denen zwischen den verbrückenden μ_2 -Sauerstoffatomen zweier entsprechender Segmente (vgl. Abb. 2.3.5 b) aus Clustern des Typs $\{\text{Mo}_{154}\}$ resp. $\{\text{Mo}_{176}\}$, so stellt man fest, daß dieser Winkel rund 6° resp. 9° kleiner ist als der im "Dimer". Man darf dabei allerdings nicht übersehen, daß dieser Winkel den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse entnommen wurde. Die Orientierung/Anordnung der Untereinheiten des Dimers zueinander wird im Festkörper wesentlich durch die Kationen des Kristallgitters beeinflusst. Im Falle des diskutierten "Dimers" wird die quasi lineare Anordnung durch ein zwischen beiden Untereinheiten lokalisiertes Ammonium-Kation

erzwungen. Molecular Modelling – Untersuchungen am isolierten Clusteranion zeigen, daß dieser Winkel im freien Dimer bei ca. 158° liegen würde.

Man kann den Ringschluß also als eine innerhalb des Gesamtzahl möglicher Reaktionen ansich nicht sehr wahrscheinliche Kondensationsreaktion größerer Oligomere auffassen. Sobald sich der Ring geschlossen hat, entfällt der erhaltene Torus aus dem Kreis der potentiellen Reaktanden und beginnt, nachdem sich genügend davon in Lösung angereichert hat, zu kristallisieren.

Wie kann man sich nunmehr die Bildung zweier Ringgrößen erklären ? Die Entscheidung zugunsten einer der beiden Ringgrößen muß bereits während der Kondensation fallen. Die beiden Prototypen unterscheiden sich nämlich nicht nur im Durchmesser, sondern - wie bereits in Kap. 2.2 gezeigt - auch in der Dicke des Torus.

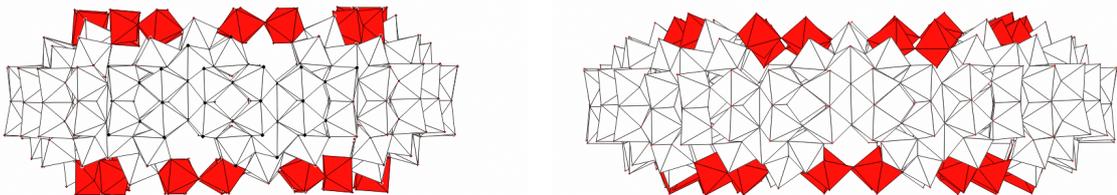


Abb. 2.3.7 Vergleich der beiden Ringstrukturen (links $\{Mo_{154}\}$ -Clusteranion, rechts $\{Mo_{176}\}$ -Clusteranion in Polyederdarstellung) Zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Orientierungen sind die $\{Mo_2\}$ -Gruppen rot hervorgehoben.

Betrachtet man die Konnektivität der beiden Ringsysteme, stellt man fest, daß diese identisch ist. Die $\{Mo_2\}$ -Gruppen sind allerdings im Falle des $\{Mo_{154}\}$ -Clusters (gegenüber der Clusterwandung) nach oben gewölbt und bilden eine kranzförmigen Anordnung (vgl. Abb. 2.3.7), während die $\{Mo_2\}$ -Einheiten im $\{Mo_{176}\}$ -Clusteranion in den Clusterinnenraum geneigt sind, sodaß dieser flacher erscheint. Um diese Krümmung zu quantifizieren, muß man gedanklich die Ringe in äquivalente Segmente des Types $\{Mo_2\}_{1/2}\{Mo_8\}\{Mo_1\}\{Mo_2\}_{1/2}$ (vgl. Abb. 2.3.8) zerlegen. Vergleicht man diese Segmente miteinander, so fällt auf, daß die $\{Mo_2\}$ -Einheiten im Falle des kleineren Torus ($\{Mo_{154}\}$ -Clusteranion) oberhalb der von den μ_3 -Sauerstoffen der $\{Mo_8\}$ -Einheit aufgespannten Ebene, im Fall des größeren Torus diese $\{Mo_2\}$ -Gruppen unterhalb dieser Ebene (in Abb. 2.3.8 als rote Linie dargestellt) liegen.

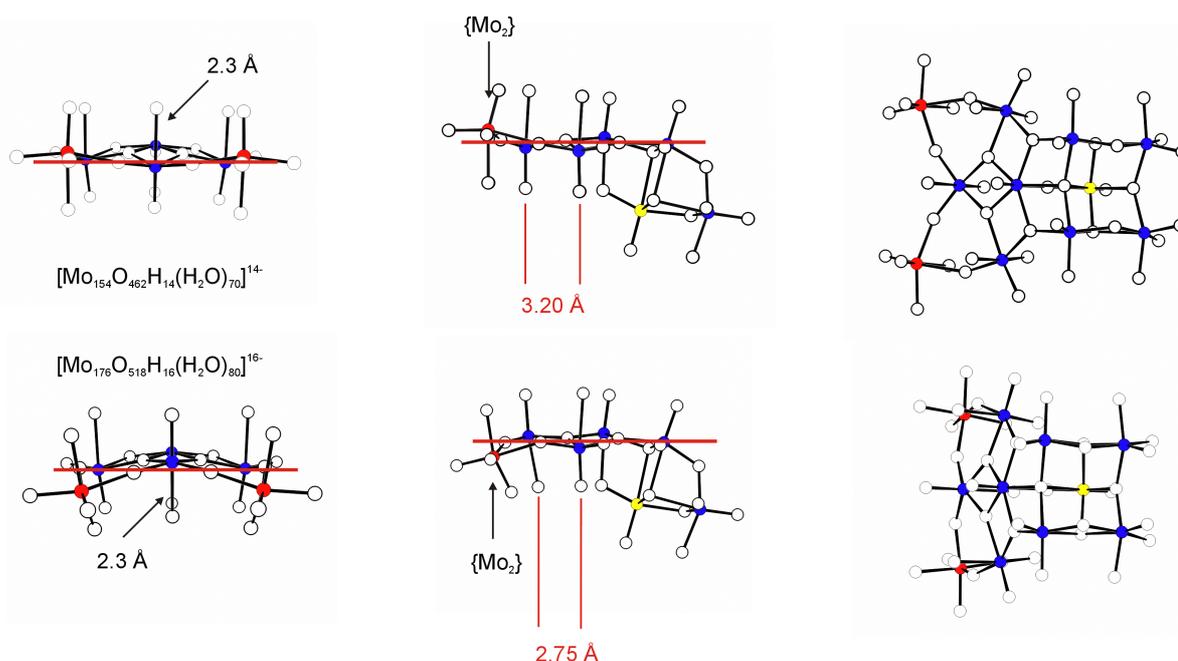


Abb. 2.3.8 Ansicht des gleichen Segmentes aus dem $\{Mo_{154}\}$ - (obere Hälfte) resp. $\{Mo_{176}\}$ -Anion (untere Hälfte); Ansichten jeweils orthogonal zueinander (Darstellung in ball-and-stick-Modus; Farbcode: weiß Sauerstoffatome, blau Molybdänzentren der $\{Mo_8\}$ -Baueinheit, rot Molybdänzentren einer $\{Mo_2\}$ -Baueinheit).

Vergleicht man zusätzlich an zwei ausgewählten Beispielen[#] die Längen der Mo-O-Bindungen an dem zu den $\{Mo_2\}$ -Gruppen benachbarten Molybdänzentrum (zur $\{MoMo_5\}$ -Gruppe gehörig), so stellt man fest, daß bei beiden Clusteranionen der Oxoligand *trans* zu den $\{Mo_2\}$ -Gruppen angeordnet ist.

Wie kann man sich nunmehr den Ringbildungsschritt aus den postulierten Oligomeren/Primärfragmenten vorstellen? Oder gibt es mehrere Gleichgewichtslagen, die zwar nicht einzeln die Symmetrien des Endproduktes besitzen, wohl aber in Summe? Hängt es nur von Zufällen bei der Kondensation ab, welche Ringgröße entsteht? Dies ist allerdings natürlich nicht der Fall, da man durch gezielte Wahl der Reaktions-/Start-/Rahmenbedingungen beide Ringtypen getrennt voneinander isolieren kann.

Wenn man nun davon ausgeht, daß im Ring eine bestimmte symmetrische Anordnung eines Segmentes vorhanden ist und deswegen daraus folgert, daß dieses im Gleichgewicht bevorzugt gebildet wird, macht/zieht man einen Umkehrschluß und erhebt die Intuition zu einem Prinzip. Gottfried W. Freiherr von Leibniz nannte eine solche Kausalität oder Umkehrschluß das *Prinzip vom Zureichenden Grunde*: Wenn es keinen Grund für eine Abweichung nach rechts oder links (hier Anordnung oberhalb oder

[#] Als Muster wurden die Verbindungen $Li_{16}[Mo_{176}O_{528}H_{16}(H_2O)_{80}]$ und $Na_{14}[Mo_{154}O_{462}H_{14}(H_2O)_{42}(L\text{-Valin})_{14}]$ verwendet. Die angegebenen Werte beziehen sich auf diese Cluster. Eine Übertragbarkeit auf weitere Molybdänblaucluster kann nur eingeschränkt vollzogen werden.

unterhalb der skizzierten Ebene) gibt, wird eine solche nicht auftreten. Nun beobachtet man aber eine entsprechende Diskriminierung im Produkt – wieso ?

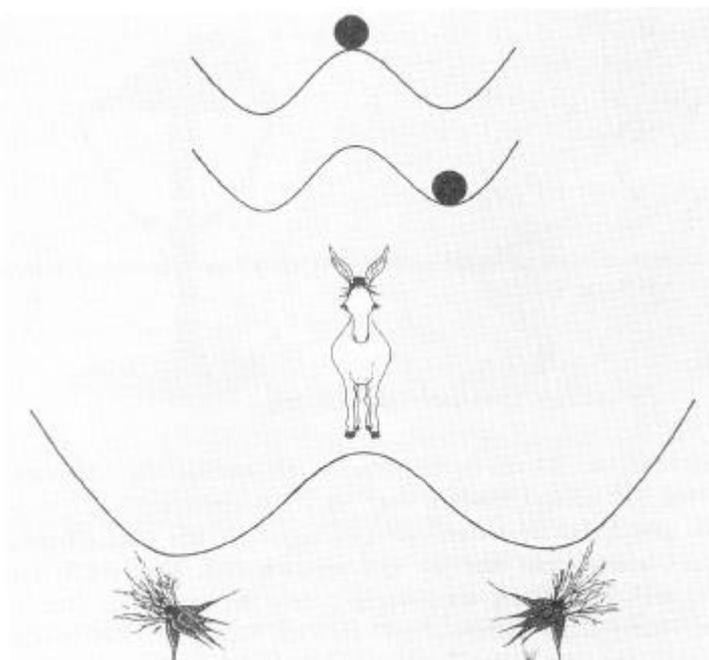


Abb. 2.3.9 Der Versuch (oben), eine Kugel im Symmetriepunkt abzulegen, muß scheitern. (Unten) Um nicht in der Mitte zwischen zwei Heuhaufen zu verhungern, muß Buridans Esel die Symmetrie brechen. Dies geschieht i.d.R. dadurch, daß er den Kopf einem der beiden Heuhaufen zuwendet und somit dieser Attraktor (=Heuhaufen) größer/stärker wird.³⁸

Man kann sich die Situation vielleicht am Beispiel eines um die senkrechte Achse drehsymmetrischen Flaschenbodens vorstellen, wobei in unserem Falle die beiden beschriebenen Segmente, also quasi Strukturisomere, durch die Mulden symbolisiert würden. Abb. 2.3.9 zeigt einen Querschnitt einer solchen Anordnung. Versucht man nunmehr eine Kugel im Symmetriepunkt abzulegen, wird dies mißlingen. In welche Richtung aber die Kugel rollen wird, kann man normalerweise nicht vorhersagen.

Erweitert man diesen Gedanken auf unser Problem, so kann man sich vorstellen, daß in Lösung beide Strukturtypen nebeneinander existieren und beliebig miteinander kondensieren. Dies führt zu unterschiedlichen Kombinationen mit Unterschieden bezüglich der Krümmung, wobei sich nur für wenige dieser Kombinationen die Möglichkeit zum Ringschluß ergibt. Man kann sich jetzt überlegen, bei welchen Kombinationen eine Ringbildung erfolgreich wäre, aber ist relativ klar, daß man normalerweise bevorzugt Ringsysteme bestehend aus einheitlichen Segmenten (vgl. Cranes Gedanken zur Helix), entweder des $\{Mo_{154}\}$ - oder des $\{Mo_{176}\}$ -Types, isoliert. Wählt man jedoch eine gleichgroße Zahl beider Segmente, gelingt auch ein Ringschluß wie eine genauere

Betrachtung von $(\text{NH}_4)_{32}[\text{Mo}_{138}\text{O}_{416}\text{H}_{16}(\text{H}_2\text{O})_{58}(\text{CH}_3\text{COO})_6] \times \text{ca. } 250 \text{ H}_2\text{O}$ (vgl. Kap. 3.2) zeigt. Ein erster Fingerzeig auf dieses postulierte Nebeneinander der beiden Strukturisomere zeigt sich auch bei der Darstellung der in Kap. 2.2 andiskutierten Verbindung mit der Formel $\text{Na}_{15}[\text{Mo}_{154}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]_{0.5} \cdot [\text{Mo}_{154}\text{O}_{457}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{68}]_{0.5} \times \text{ca. } 400 \text{ H}_2\text{O}$. Neben Kristallen dieser Verbindung fallen immer – bereits bei kleinen Abweichungen von der Originalvorschrift – auch eine gewisse Zahl an Kristallen des hexadekameren, also $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Clusteranions an.

Zusammenfassend kann man die Ringbildung also als ein mögliches Ergebnis zahlreicher Kondensationsreaktionen oligomerer Polyoxomolybdatfragmente auffassen, wobei der Ring als Reaktionsprodukt nicht selektiv oder gezielt gebildet wird. Man kann nur deswegen quantitative Mengen der toridalen Cluster isolieren, weil der Ring, sobald er sich einmal gebildet hat, unter den vorherrschenden Reaktionsbedingungen nur noch bedingt für Rückreaktionen zur Verfügung steht. Im Gegensatz zu linearen Oligomeren wäre für eine "Dekondensation", d.h. Abbau resp. Aufbrechen der Ringstruktur, gezielt das synchrone Öffnen benachbarter, allerdings über den gesamten Ring entarteter Mo-O-Mo-Brücken notwendig. Insofern reichern sich diese Clusteranionen in Lösung an, bis Kristallisation einsetzt.

Kapitel 3.1 Strukturierung des inneren Hohlraumes durch multiphile Liganden

Die bemerkenswerten Funktionen tubulärer Strukturen in der Biologie regten in der letzten Zeit zu umfangreicher Forschung an mit dem Ziel, einfachere synthetische Röhren zu konstruieren, die z.B. als spezifische Ionensensoren, als leicht maßzuschneidende molekulare Reaktionsgefäße, als Molekularsiebe oder als fluide Transportsysteme im Nanomaßstab dienen können. In ähnlich intensiven Bemühungen versucht man sich derzeit, den biologischen Systemen abgeschauten Designprinzipien auf die Konstruktion funktioneller röhrenförmiger Materialien anzuwenden, zu denen man kein biologisches Analogon kennt. Wie Beispiele aus Kap. 2.2 zeigen, können ringförmige Clusteranionen der Typen $\{\text{Mo}_{154}\}$ und $\{\text{Mo}_{176}\}$ als molekulare Bausteine im Festkörper so angeordnet werden, daß sich Röhren bilden.

Um zu wirklich nanostrukturierten Systemen zu gelangen, gilt es - den Gedanken aus der Einleitung aufgreifend - Form und Funktion beim Nanoengineering zu berücksichtigen. Form kann in diesem Zusammenhang z.B. bedeuten, daß die Clusteranionen untereinander entsprechend orientiert werden müssen, während Funktion eine unterschiedliche Strukturierung des resultierenden Supermoleküls z.B. durch Einführung von Liganden an definierten Zonen der Clusteroberfläche meinen kann.

Frühere Versuche von *M. Koop*, *E. Krickemeyer* und *S.Q.N. Shah* aus dem Arbeitskreis von A. Müller zeigten, daß es möglich ist, partiell Wasserliganden auf der äußeren Clusteroberfläche gegen Methanolliganden auszutauschen.³⁹ Es sollte jedoch auch möglich sein, im Clusterinnenraum entsprechende Substitutionen durchzuführen. Bereits 1906 beschreiben *E.J. Millard* und Mitarbeiter Reduktionen von salzsauren Molybdatlösungen mit hypophosphoriger Säure, aus denen sie einen blauen, amorphen Feststoff isolierten, dessen Elementaranalyse neben einem Metallsauerstoffgerüst auf die Anwesenheit von Hypophosphit hindeutete.⁴⁰ Neuere Versuche von *S. Das* zeigten, daß in der Tat auch in diesem Fall ringförmige Polyoxomolybdate des beschriebenen $\{\text{Mo}_{154}\}$ -Typus vorliegen, die in Form tiefblauer, fast wasserunlöslicher Kristalle isoliert werden konnten.⁴¹ Wie eine Einkristallstrukturanalyse an solchen Kristallen zeigte, liegen die $\{\text{Mo}_{154}\}$ -Clusteranionen im Festkörper über kovalente Mo-O-Mo-Brücken zu einer Schicht verknüpft vor. Die hypophosphorige Säure fungiert unter diesen Reaktionsbedingungen jedoch nicht nur als

Reduktionsmittel, sondern auch als Ligand. Man findet sieben der vierzehn an die $\{Mo_2\}$ -Gruppen gebundenen Wasserliganden durch H_2PO_2 -Liganden / Hypophosphit ersetzt. Es handelte sich dabei um das erste Beispiel einer Derivatisierung der ringförmigen Cluster mittels eines zweizähligen Liganden. Daran anknüpfend wurde gezielt nach anderen Reduktionsmitteln mit ähnlichen Funktionalitäten gesucht.

Es ist bekannt, daß Cystein in saurer Lösung ebenfalls reduzierende Eigenschaften aufweist. Dies führte zur Idee, daß auch Cystein in der Lage sein sollte, Molybdat zu reduzieren und eventuell als Ligand zu wirken. Tatsächlich führt die Reaktion einer wäßrigen salzsauren Natriummolybdatlösung mit Cystein(hydrochlorid) innerhalb von 4 d zur Bildung von tiefblauen Kristallen, deren Einkristallstrukturanalyse die Anwesenheit des tetradekameren Clusteranions, $\{Mo_{154}\}$, bestätigte.

Die Verbindung mit der Formel $Na_3[Mo_{154}O_{462}H_{14}(H_2O)_{48}(HO_2C-(NH_3)-HC-CH_2-S-S-CH_2-CH(NH_3)-COO)_{11}] \times ca. 250 H_2O$ kristallisiert in der Raumgruppe $C2/m$, wobei die ringförmigen Clusteranionen – im Gegensatz zur Hypophosphitverbindung – isoliert im Kristallverband vorliegen und die Tori eine dichteste Packung entlang der ab -Ebene bilden. Wie im Falle der Hypophosphitverbindung werden an den $\{Mo_2\}$ -Gruppen teilweise Wasserliganden durch zweizählige Liganden ersetzt (vgl. Abb. 3.1.1). Laut der gefundenen Elektronendichte handelt es sich dabei um Carboxylatgruppen, wobei sich allerdings in der Nähe der Carboxylatkohlenstoffatome nur teilweise Elektronendichte lokalisieren läßt, die man weiteren Atomen des Liganden zuordnen kann. Somit war aber eine eindeutige Identifizierung des Liganden anhand der gefundenen Elektronendichte nicht möglich.

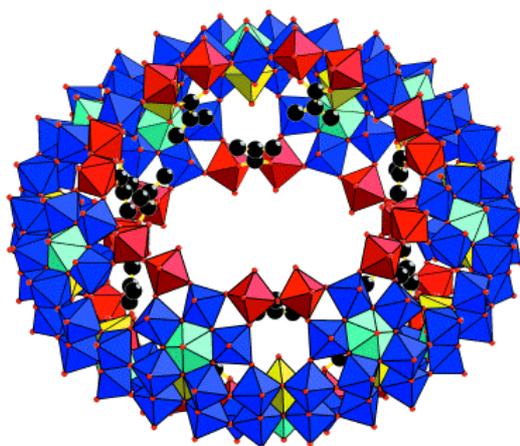


Abb. 3.1.1 Ansicht des ringförmigen Clusteranions mit den koordinierenden Liganden (Darstellung Metallsauerstoffgerüst als Polyeder-, Liganden in Ball-and-Stick-Darstellung; Farbcode: $\{Mo_8\}$ Einheiten blau (mit $\{MoO_7\}$ -Polyeder in cyan), $\{Mo_2\}$ -Gruppen in rot, $\{Mo_1\}$ in gelb, Kohlenstoff- und Sauerstoffatome der Liganden schwarz).

Es stellte sich also die Frage, welche Verbindung als Ligand an den $\{\text{Mo}_2\}$ -Gruppen koordiniert. Denkbar wären mehrere Möglichkeiten: (a) wie im Falle des Hypophosphits nicht reagiertes Cystein, (b) das als Kopplungsprodukt bei der Reaktion gebildete Dimer des Cysteins, also Cystin, oder (c) das Produkt einer Fragmentierung ?

Elementaranalytisch konnte gezeigt werden, daß innerhalb der Verbindung das Verhältnis Schwefel zu Kohlenstoff zu Stickstoff 1:3:1 beträgt, also Möglichkeit (c), eine denkbare Fragmentierung des Cysteins oder Cystins, quasi ausgeschlossen werden kann. Gleichzeitig deuteten die Elementaranalysen, insbesondere die Natriumanalysen, daraufhin, daß neben Natriumionen auch Aminosäuren als Kationen fungieren. Weiterhin bestand allerdings die Frage, ob es sich bei den koordinierenden Liganden um (a) Cystein oder (b) Cystin handelt.

Normalerweise würde man zur Klärung dieser Frage die Schwingungsspektroskopie heranziehen, da S-S-Gruppen charakteristische Schwingungsfrequenzen zwischen 450 und 550 cm^{-1} sowie SH-Gruppen bei etwa 2600 cm^{-1} zeigen. In diesem Fall kann auf diesem Wege die Frage nicht eindeutig beantwortet werden, da einerseits die Mo-O-Gerüstschwingungen im Bereich von 400-900 cm^{-1} dominieren und die Banden der S-H-Schwingungen schon im Normalfall eine geringe Intensität haben, man also bei Beobachtung einer solchen Bande zwar von der Anwesenheit dieser Gruppe im Molekül ausgehen kann, ihr Fehlen aber nicht zwangsläufig als Beweis für die Abwesenheit dieser funktionellen Gruppe gedeutet werden kann.

Es stellte sich also die Frage nach einer Untersuchungsmethode, die Informationen über die lokale Umgebung des Schwefelatomes liefert, insbesondere, ob es sich bei den nächsten Nachbarn um Schwefel oder Wasserstoff handelt. Dabei bot sich als Methode die EXAFS-Spektroskopie an, die genau diese Informationen liefert. In Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Hormes wurden deshalb am Bonner Synchrotron entsprechende EXAFS-Experimente durchgeführt.

Im Falle der zu untersuchenden Molybdänblauverbindungen ergaben sich allerdings aufgrund der chemischen Zusammensetzung der Proben Schwierigkeiten bei der Auswertung der EXAFS-Untersuchungen. Die Schwefel K-Kante und die Molybdän L_{III} -Kante liegen bei 2472 eV resp 2525 eV, sodaß man die Oszillationen aufgrund der Interferenzen nicht weit genug auswerten kann, um eine Aussage über die erste Koordinationssphäre des Schwefels machen zu können.

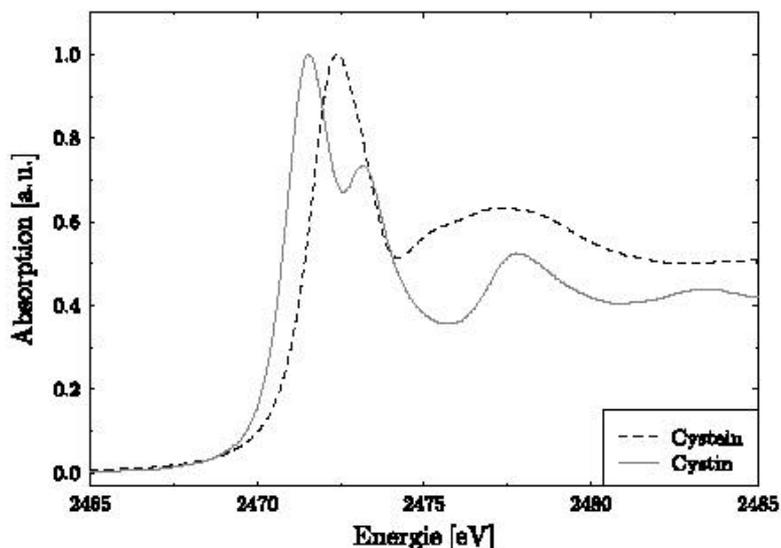


Abb. 3.1.3 EXAFS- und XANES-Spektren von Cystein und Cystin an der Schwefel K-Kante.

Allerdings zeigte sich, daß die Nahkantenstruktur der Schwefel K-Kante hingegen unge­stört einer Untersuchung zugänglich war.¹ Die parallelen Untersuchungen an Cys­tein/Cystin zeigten zudem, daß sich nicht nur die EXAFS-, sondern auch die XANES-Spektren beider Verbindungen signifikant unterscheiden und man also auch die Aufspal­tung der sog. White-Line[#] als Indiz für die Anwesenheit von S-S-Bindungen deuten kann (vgl. Abb. 3.1.3).

Daher wurden zur Klärung der skizzierten Fragestellung, ob Cystin- oder Cysteinliganden an die Polyoxomolybdatcluster koordinieren, Spektren folgender Verbindungen an der Schwefel K-Kante aufgenommen:

- (a) die zu untersuchende Substanz, die wie bereits beschrieben, mit Cystein als Redukti­onsmittel dargestellt wurde.
- (b) Verbindungen des Typs $\{Mo_{154}\}$, wobei das Clustergerüst durch Reduktion einer Mo­lybdatlösung mit Dithionit hergestellt wurde und anschließend Cystin als potentieller Li­gand der Reaktionslösung beigefügt wurde. (Anm. das Produkt wurde nur als amorphes Pulver erhalten)
- (c) $Na_2[Mo_2O_4(Cys)_2]$ (Cys=Cystein) als Beispiel für eine Molybdänverbindung mit koordi­nierenden Cysteinliganden.

¹ Erweiterte Informationen zum theoretischen Hintergrund von XANES und den durchgeführten Experimenten siehe Anhang.

[#] Mit dem Begriff Whiteline bezeichnet man den (meist) sehr intensiven Peak, der die eigentliche Absorptionskante überlagert und der auf Übergänge in nicht besetzte Orbitale unterhalb der Ionisationspotentials zurückzuführen ist. „White“ deshalb, weil die früher übliche photographische Aufnahme an dieser Stelle hell blieb.

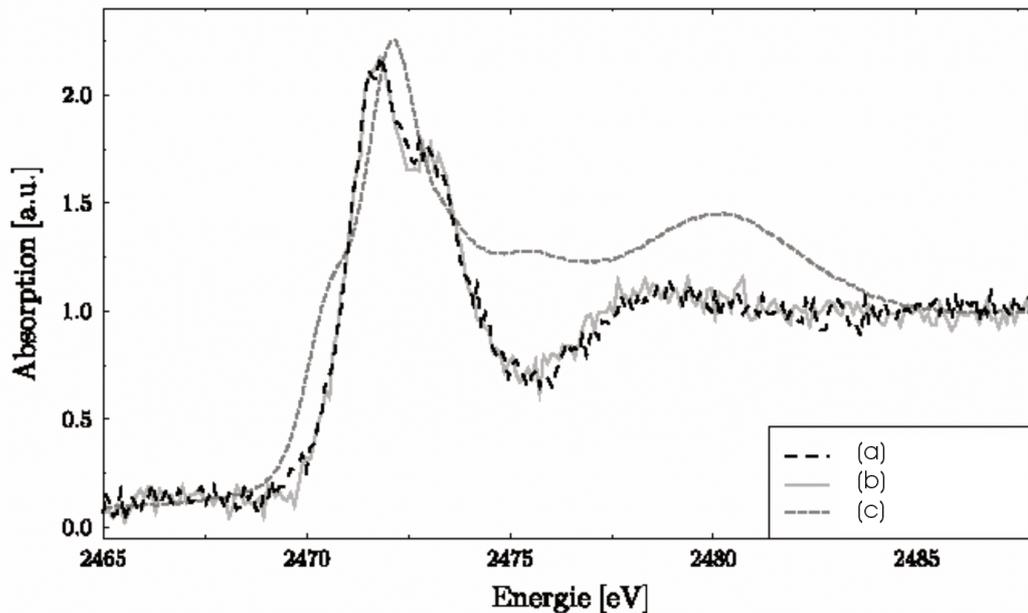


Abb. 3.1.4 XANES-Spektren der beiden $\{Mo_{154}\}$ -Cluster. Im Vergleich dazu ein Molybdänzweikernkomplex mit Cystein als zweizähligen, koordinierenden Liganden.

Wie Abb. 3.1.4 zeigt, sind die XANES-Spektren der Proben (a) und (b) an der Schwefel K-Kante völlig identisch. Der Schwefel liegt demnach in beiden Verbindungen in der gleichen chemischen Umgebung vor. Das relativ schlechte Signalrauschverhältnis hängt mit dem geringen Schwefelgehalt beider Proben zusammen. Die Aufspaltung der Whiteline und der Vergleich mit den Spektren von Cystein/Cystin legt nahe, daß es sich in beiden Fällen um Cystinliganden handelt.

Um mögliche Einflüsse von Molybdänzentren auszuschliessen, wurde als Referenz für eine Molybdän/Cysteinverbindung der Molybdänzweikernkomplex $Na_2[Mo_2O_4(Cys)_2]$ (Cys = $HO_2C-(NH_2)-HC-CH_2-S-S-CH_2-CH(NH_2)-COOH$) synthetisiert. Dieser zeigt keine Aufspaltung der White-Line, verhält sich im Bereich der Schwefel K-Kante also identisch zu reinem Cystein. Auf welche Übergänge können also die beobachteten Absorptionen im Falle der Molybdänblauverbindung zurückgeführt werden ?

Die Absorptionen um 2472 eV entsprechen Anregungen von Elektronen aus dem Schwefel 1s Niveau in die ersten unbesetzten Orbitale des Gesamtsystems. Im Polyoxometallatgerüstes gibt es unbesetzte Elektronenzustände, die im wesentlichen im Molybdän-Sauerstoffgerüst der "Lauffläche" lokalisiert sind. Allerdings sind aufgrund der räumlichen Trennung der Cystinliganden und der Molybdänzentren des Clusteranions das LUMO des Liganden und das entsprechende LUMO des Clusteranions ebenfalls deutlich voneinan-

der separiert. Daher sind Elektronenübergänge innerhalb des Liganden als Erklärung wahrscheinlicher als Übergänge zwischen Ligand und Clusteranion.

Die Unterschiede zwischen den XANES-Spektren der $\{Mo_{154}\}$ -Cluster mit Cystin und der Cysteinreferenz ist überdies so groß, daß man unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen dieser Spektroskopiemethode davon ausgehen kann, daß mind. 95 % der vorliegenden schwefelhaltigen Liganden als Cystin vorliegen. Es handelt sich also im Fall der vorliegenden Molybdänblauverbindung bei den Liganden um Cystin, das unter den gegebenen Reaktionsbedingungen als Cystiniumdikation, d.h. beide Aminofunktionen sind protoniert, koordiniert, wobei die Bindung an die $\{Mo_2\}$ -Einheit über eine der beiden Carboxylatgruppen erfolgt.

Der Cystinligand übernimmt in diesem Sinne also zwei Funktionen, einerseits verringert/reduziert jeder koordinierende Ligand die Gesamtladung des Gesamtclusters und generiert durch die verschiedenen funktionellen Gruppen (des Liganden) eine neue Oberfläche innerhalb des Rades / Hohlraum des Rades. Der so gebildete Innenraum bietet im Gegensatz zur im Pearsonschen Sinne harten Oberfläche des Polyoxomolybdates nunmehr Koordinationsstellen auch für weiche Säuren. Man kann sich vorstellen, daß solche modifizierten Räder mit definierten Hohlräumen und Oberflächen Anwendungen im Bereich Sensorik oder Analytik finden. Vorversuche mit Nickel- und Bleisalzlösungen zeigen eine erhöhte Affinität der Metallkationen gegenüber dem funktionalisierten Polyoxomolybdat.

Unbeantwortet bleiben noch mehrere Fragen:

(a) Wieso werden nicht an allen vierzehn denkbaren Positionen Wasserliganden durch Cystin- oder Hypophosphitliganden substituiert und (b) wie kann man sich den Aufbau dieser neuen inneren Oberfläche vorstellen? Wie sind die Kohlenstoffketten ("backbone") der Cystinliganden im Clusterinnenraum angeordnet und wieso findet man in der Strukturanalyse keine korrespondierende Elektronendichte der auf das α -Kohlenstoffatom folgenden Schwefelatome und aller übrigen Atome?

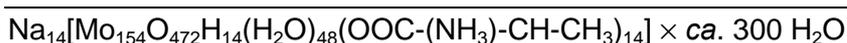
Um Antworten auf diese Fragen zu finden, wurden gezielt andere Liganden in den Ring eingebaut. Frühere Versuche, durch Zugabe von Liganden (z.B. Aminosäuren) zu Molybdänblaulösungen diese in den Cluster zu integrieren, führten zu unbefriedigenden Ergebnissen. Nach Zugabe der Aminosäuren fielen teilweise sofort Gemische unterschiedlicher resp. wechselnder Zusammensetzung, teilweise in Form blauer amorpher Feststoffe an.

Proben einheitlicher Zusammensetzung und insbesondere für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse taugliche Kristalle konnten auf diese Weise nicht isoliert werden.

Nutzt man hingegen die im vorherigen Kapitel erläuterte Synthesemethode und fügt die Liganden vor Zugabe der Säure der Reaktionslösung bei, so lassen sich relativ leicht verschiedene Aminosäuren in den Ring als Ligand einführen und entsprechende Verbindungen in relativ hohen Ausbeute kristallisieren. Die Auswahl der verwendeten Aminosäuren richtete sich dabei nach den oben skizzierten Fragestellungen:

(a) Zunächst sollte geklärt werden, ob die Koordination anderer Aminosäuren mit kürzeren Seitenketten zu den selben Resultaten führt wie im Falle des Cystins. Insbesondere war es dabei von Interesse, ob diese Liganden röntgenographisch erfaßt werden können, d.h. ob es möglich ist, weitere Elektronendichte Atompositionen neben denen der Carboxylatgruppe und des α -Kohlenstoffatom zuzuordnen.

(b) Außerdem sollte durch die unterschiedliche Länge und Verzweigung der Seitenkette der Einfluß des Raum/Platzbedarf der Aminosäureliganden untersucht werden, um so über die Differenz zwischen der theoretischen Zahl (14) und der gefundenen Ligandenanzahl Aussagen über einen denkbaren Einfluß des sterischen Platzbedarfes der Liganden zu erhalten. Neben den üblichen Charakterisierungsmethoden wie Schwingungs- und Elektronenanregungsspektroskopie, Elementaranalysen und Redox titrationen sowie Thermogravimetrie wurden auch Einkristallstrukturanalysen an Kristallen aller im folgenden beschriebenen Verbindungen durchgeführt.



Die Clusterverbindung mit L-Alanin als Liganden kristallisiert (wie die L-Cystin-Verbindung) in der Raumgruppe $C2/m$. Das Kristallgitter wird von den diskreten Clusteranionen und Natrium-Kationen (neben den kristallographisch nicht lokalisierbaren Kristallwassermolekülen) aufgespannt. Die Anionen bilden eine dichteste Packung in der bc -Ebene, sodaß jedes Clusteranion von sechs weiteren Clustern umgeben ist. Entlang der kristallographischen a -Achse sind diese Schichten so versetzt zueinander angeordnet, daß die Tori jeder 2. Schicht übereinanderliegen (Abb. 3.1.5). In Anlehnung an Kugelpackungen kann man von einer ABAB-Folge einer hexagonal dichtesten Packung sprechen.

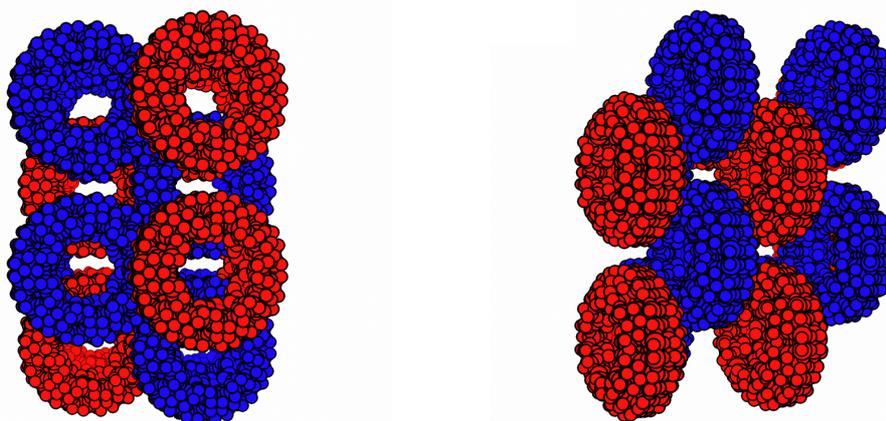


Abb.3.1.5 Ansicht des Kristallpackung von $\text{Na}_{14}[\text{Mo}_{154}\text{O}_{472}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2)_{14}] \times \text{ca. } 300 \text{ H}_2\text{O}$ entlang der *a*-Achse (links) und *c*-Achse (rechts). Man erkennt deutlich die röhrenförmige Anordnung der Polyoxometallatringe.

Aus dieser Anordnung resultiert eine Schichtstruktur mit einer großen Zahl an kanalartigen Hohlräumen entlang der kristallographischen *a*-Achse, wobei die effektiven Kanaldurchmesser durch die versetzten Schichten verkleinert werden. Die Kavitäten finden sich sowohl innerhalb der übereinandergestapelten Anionen als auch in den Räumen zwischen den Anionen.

Schwingungsspektroskopisch beobachtet man neben den charakteristischen Banden, die dem Polyoxometallatgerüst zugeordnet werden können, sowohl N-H, als auch C-H-Schwingungen der Alaninliganden. Die Aminogruppen der L-Alaninliganden liegen unter den Reaktionsbedingungen protoniert vor, sodaß die Gesamtladung des Cluster durch die Liganden (Zwitterion) formal nicht beeinflusst wird. Die Elementaranalysen belegen die Anwesenheit der erwarteten 14 Natriumkationen, von denen aber röntgenographisch aufgrund von Fehlordnungen nur zwei pro Clusteranion lokalisiert werden können. Die gefundenen Natriumionen koordinieren jeweils trans zu den Aminosäureliganden an eine $\{\text{Mo}_2\}$ -Gruppe und deuten in Richtung des benachbarten Polyoxomolybdaturus, ohne jedoch diese zu verbrücken (Abb. 3.1.6).

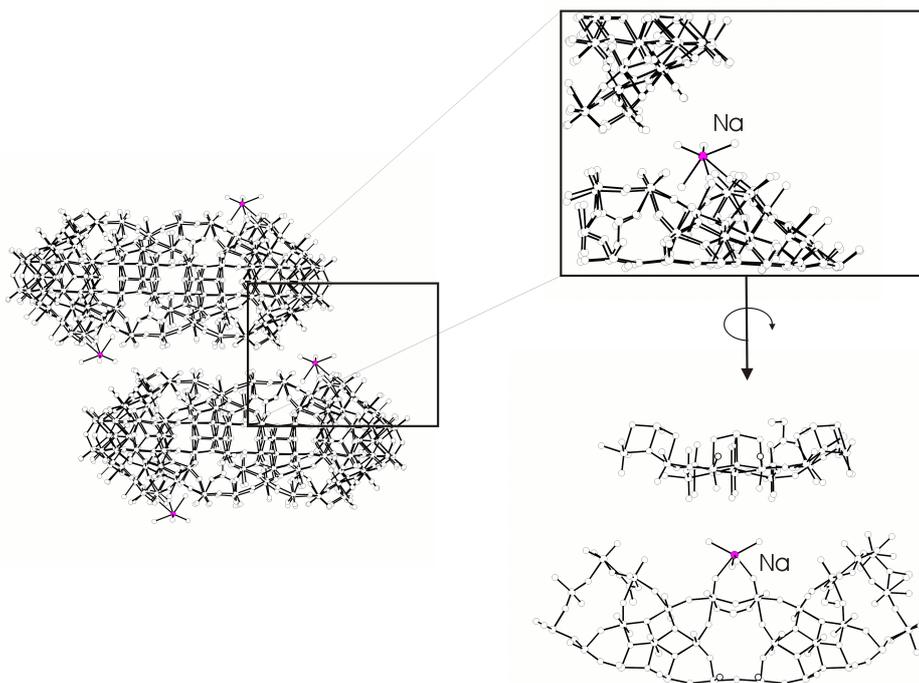
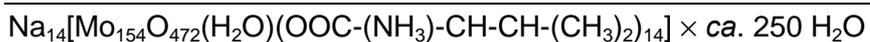


Abb. 3.1.6 Ansicht der lokalen Anordnung eines der beiden röntgenstrukturanalytisch gefundenen Natriumionen (Farbcode Natrium violett, Sauerstoff und Molybdän weiß). Das Natriumkation ist verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei die Bindungsabstände gegenüber den terminalen Sauerstoffen des Polyoxomolybdates leicht verkürzt sind.

Man erkennt deutlich die *trans*-Anordnung des Natriumkations zu einem an die $\{Mo_2\}$ -Einheit koordinierenden Aminosäureliganden. In der Röntgenstrukturanalysen findet man die zugehörige Elektronendichte der mit den $\{Mo_2\}$ -Gruppen verknüpften Carboxylatfunktionen sowie des α -Kohlenstoffatom, aber das Stickstoffatom der Aminogruppe ist mit dem Kohlenatom der Methylgruppe über zwei Positionen fehlgeordnet. Summiert man die Elektronendichte über alle fehlgeordneten Positionen auf, erhält man rechnerisch ca. 12-14 Liganden pro Clusteranion. Die Ergebnisse der C,H,N-Analysen und der Thermogravimetrie ergeben 14 ± 1 L-Alaninliganden pro Clusteranion.



Die Clusterverbindung mit L-Valin als Liganden kristallisiert ebenfalls in der Raumgruppe $C2/m$. Die Anordnung der Tori im Festkörper variiert leicht gegenüber den beiden anderen Verbindungen, führt aber ebenfalls zu einer hexagonalen Packung der Cluster in einer Ebene.

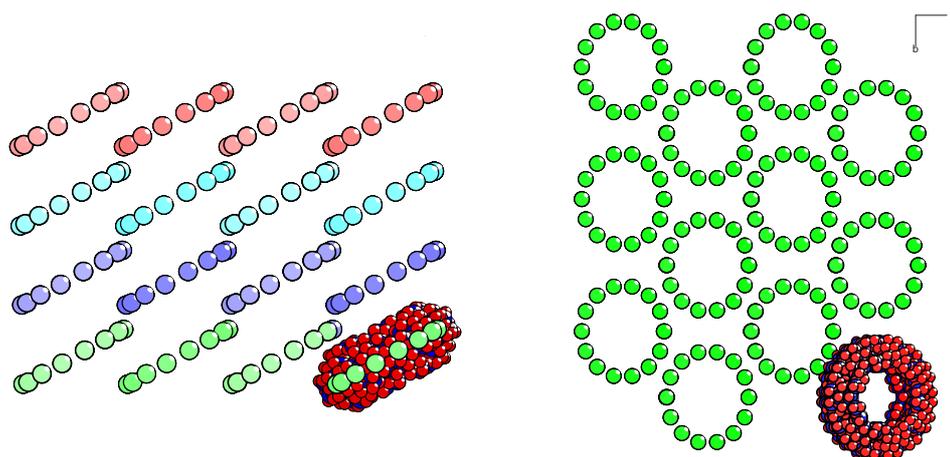


Abb. 3.1.7 Packung der Polyoxomolybdatcluster. Zur Verdeutlichung sind nur die $\{Mo_1\}$ -Zentren dargestellt (links entlang der kristallographischen b -Achse, rechts entlang der korrespondierenden c -Achse).

Auch in diesem Fall ist das Stickstoffatom der Aminogruppe mit dem 1. Kohlenstoffatom der Seitenkette röntgenographisch fehlgeordnet. Die übrigen Kohlenstoffatome der Seitenkette können daher röntgenographisch nicht aufgelöst werden. Elementaranalysen belegen aber auch in diesem Fall die Anwesenheit von 14 L-Valin-Molekülen pro Clusteranion. Weitere Versuche mit anderen kleinen Aminosäuren (L-Glycin, L-Lysin) führen ebenfalls zu mikrokristallinen Materialien, deren Elementaranalysen jeweils ebenfalls 14 Aminosäureliganden pro Clusteranion nahelegen.

Geht man davon aus, daß die Anordnung der Aminosäureliganden idealerweise innerhalb eines Torus überall gleich ist und daß die Aminosäureliganden (bedingt durch die Koordination an die $\{Mo_2\}$ -Gruppen mit der Seitenkette ins Innere des Clusterhohlraumes deuten, ergibt sich (im idealen Fall) eine regelmäßige Orientierung der Aminosäureliganden. Untersuchungen von Ranganathan und Mitarbeitern an aromatischen Cyclodepsipeptiden, die ebenfalls zylindrische Aggregate bilden, zeigen, daß die treibende Kraft die (alternierende) Stapelung der Seitenketten ist, die ineinander greifen und reißverschlußartige Strukturen bilden.⁴²

Im Gegensatz zu den Cyclodepsipeptiden ist allerdings im Fall der Aminosäure/ $\{Mo_{154}\}$ -Verbindungen der für die Aminosäureliganden zur Verfügung stehende Platz durch das Metallsauerstoffgerüst limitiert, sodaß eine denkbare orthogonale reißverschlußartige Anordnung innerhalb eines Ringes bedingt durch die Wechselwirkung Seitenkette/Polyoxomolybdatoberfläche resp. Aminogruppe/Clusteroberfläche sterisch unmöglich ist und eher eine in Abb. 3.1.8 schematisch als Schaufelrad dargestellte gleichsinnige diagonale Orientierung anzunehmen ist.

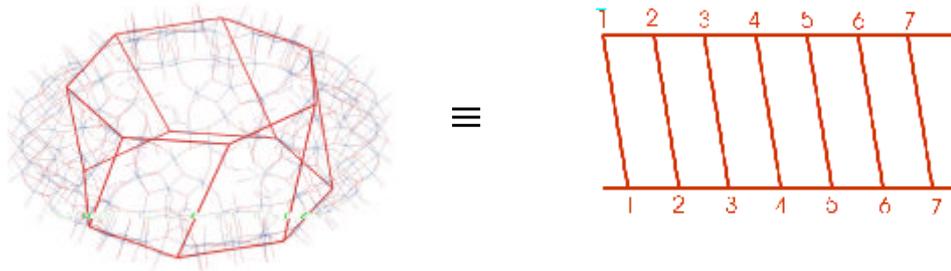


Abb. 3.1.8 Regelmäßige Anordnung der Aminosäureliganden, symbolisiert durch die roten diagonalen Striche. (links) Modell des Clusteranions mit eingeschriebenen Polyeder, (rechts) der gleich Polyeder aufgeschnitten und in eine Ebene gelegt. Die Nummern symbolisieren die $\{Mo_2\}$ -Einheiten an der oberen resp. unteren Ringhälfte, die diagonalen Striche je zwei Aminosäureliganden.

Die Elektronendichteverteilung als primäres Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse stellt natürlich nur einen Mittelwert über den gesamten Kristallverband dar. Tori mit gleicher innerer Struktur können unterschiedlich im Kristall angeordnet sein, d.h. die auf der beschriebenen molekularen Ebene angenommene individuellen Anordnungen der Liganden (innerhalb eines Torus) werden sich – soweit die Atompositionen (vgl. Carboxylatgruppe) eben nicht übereinstimmen – durch die z.T. auch direkt komplementären Anordnungen verschiedener Räder innerhalb der statistischen Gesamtheit des Kristalles herausmitteln. Unabhängig von einer zusätzlichen Fehlordnung einzelner Räder werden so neben den Molybdänzentren nur diffuse (Rest-) Elektronendichten für die dem α -Kohlenstoffatom folgenden Atome resultieren.

Dies erklärt die Beobachtung bezüglich der geringen Restelektronendichte bei der Röntgenstrukturanalyse, aber weiterhin stellt sich die Frage, wieso nicht in allen Fällen vierzehn Liganden koordinieren.

Wie bereits angedeutet, besteht im Gegensatz zu den Cyclodepsipeptiden eine weitere beschränkende Größe, das Metallsauerstoffgerüst oder genauer die Oberfläche dessen. Der zur Verfügung stehende Hohlraum muß, um die Anwesenheit von 14 Aminosäureliganden zu ermöglichen, optimal genutzt werden. Je größer also das Volumen der Seitenkette d.h. je sperriger, also ist, desto weniger alternative Möglichkeiten der Orientierung bestehen. Betrachtet man nunmehr eine Radhälfte isoliert, so gibt es für jede $\{Mo_2\}$ -Gruppe zwei mögliche Anordnungen einer koordinierenden Aminosäure ($+\pi/7$ oder $-\pi/7$ relativ zum Rad). Es handelt sich also dabei vereinfacht um einen statistischen Prozess, der zudem in Lösung an mehreren Stellen innerhalb desselben Rades gleichzeitig ablaufen kann. Innerhalb eines Clusteranions können also unterschiedliche Orientierungen der Liganden relativ zur S_7 -Achse (links- oder rechtsläufig) entstehen.

Dies kann dazu führen, daß bei ungünstiger Anordnung eine Besetzung nicht aller $\{Mo_2\}$ -Gruppen mit einem Liganden möglich ist. Abb. 3.1.9 zeigt dies schematisch in einer Ringhälfte anhand dreier möglicher Beispiele. Dabei handelt es sich um den Idealfall einer einheitlichen Orientierung der Dimere (a), eine gegenläufige Anordnung (b) und zwei gegenläufige Anordnungen (c).

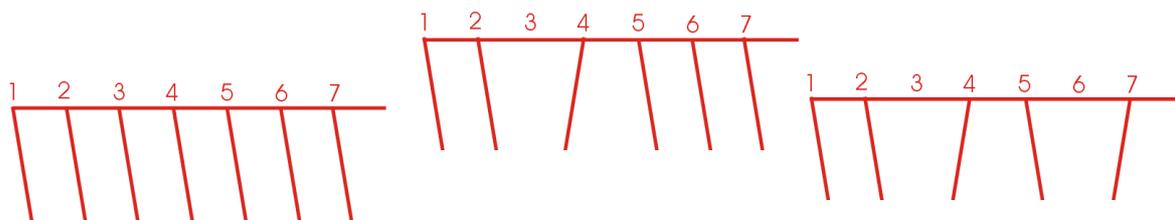


Abb. 3.1.9 Schematische Darstellung dreier möglicher Anordnungen der Liganden an die $\{Mo_2\}$ -Gruppen im Clusterinneren (am Beispiel einer Ringhälfte).

Was bedeutet konkret gegenläufige Anordnungen? Geht man von einem statistischen Einbau der Liganden aus, so stellen Beispiel 2 und 3 (Abb 3.1.9 mitte + rechts) die beiden wahrscheinlichsten Formen dar. Betrachtet man nunmehr die aus einer solchen Anordnung resultierende Verteilung der Seitenketten und berücksichtigt nunmehr die zweite Ringhälfte, so fällt auf, daß im Falle des idealen Falles nur zwei Seitenketten pro Segment zu finden sind, während bei einer gegensinnigen Orientierung zweier Aminosäuren Segmente mit drei Seitenketten resultieren.

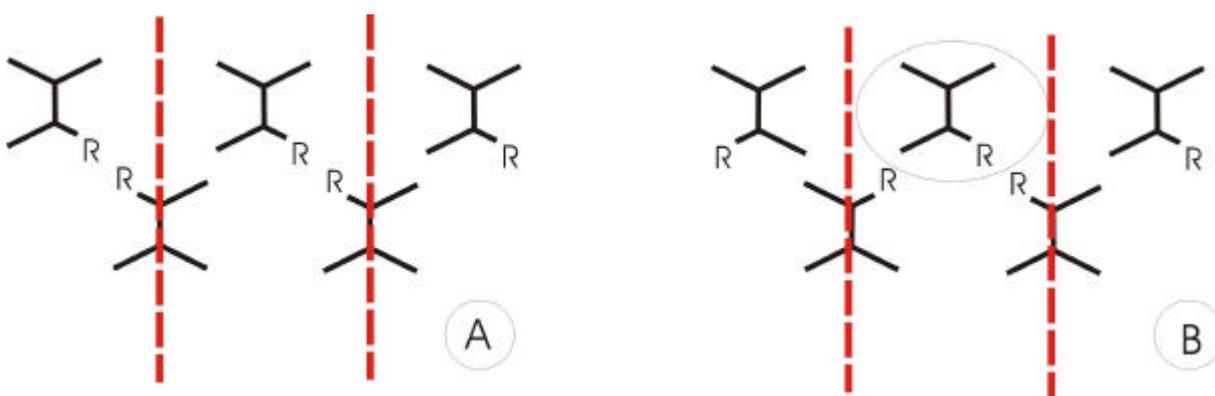


Abb. 3.1.10 Links die ideale Packung, rechts ein Beispiel mit gegensinniger Anordnung zweier Aminosäuren, daraus resultiert, daß in einem Segment (durch die roten Striche symbolisiert) drei Seitenketten Platz finden müssen.

Es scheint so zu sein, daß die anfänglich gewählte "schaufelradartige" Anordnung unter dem Gesichtspunkt der optimalen Platzausnutzung die günstigste Anordnung darstellt. Im

Fälle der kleineren Aminosäureliganden scheint sich die Art der Anordnungen allerdings nicht auf die Anwesenheit der Liganden auszuwirken oder die Liganden nehmen immer die ideale Anordnung ein.

Die molekulare Umgebung und der Platzbedarf der Seitenkette schränkt natürlich die Koordination größerer Aminosäureliganden an die $\{Mo_2\}$ -Einheiten viel stärker ein, daß alternativ denkbare alternierende Anordnungen auch größerer Seitenketten aufgrund dieser Rahmenbedingungen nicht realisierbar sind.

Zum näheren Verständnis dieser Ergebnisse wurden auch Molecular Modelling-Studien durchgeführt. Dabei wurden die Atompositionen für das Polyoxometallatgerüst aus den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse übernommen und im Rahmen der Kraftfeldrechnungen konstant gehalten. Die röntgenographisch gefundenen Carboxylateinheiten wurden jeweils zu den entsprechenden Aminosäuren ergänzt und die Geometrien mittels des MM+-Kraftfeldes (Hyperchem) optimiert.⁴³

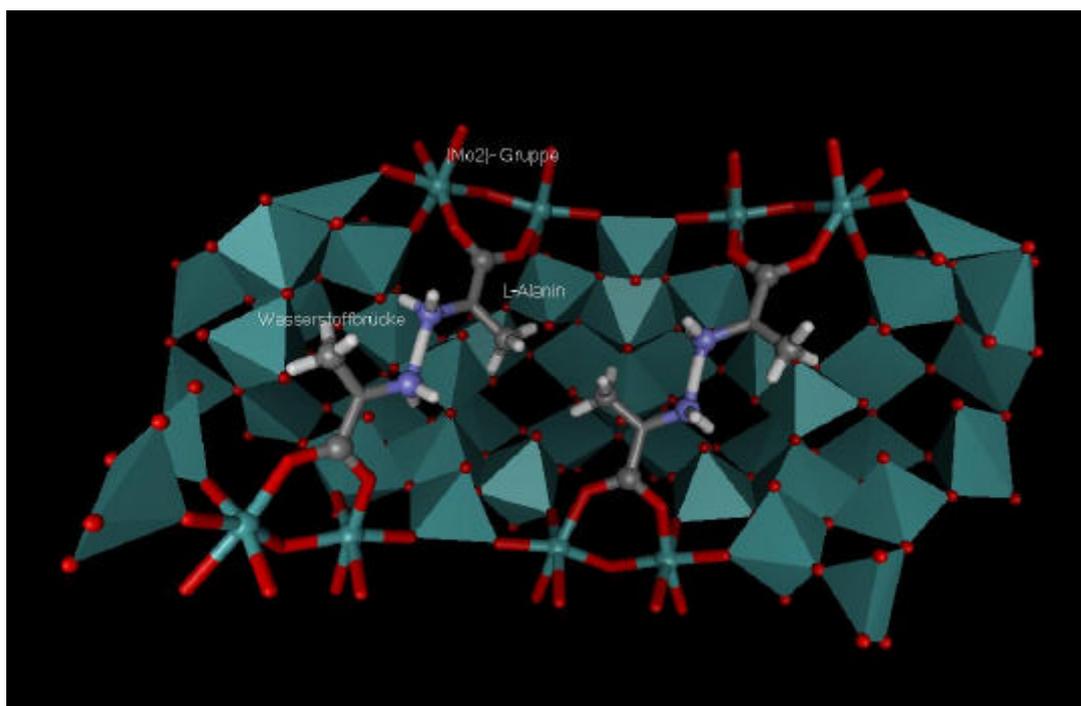


Abb. 3.1.11 Ausschnitt aus dem Clusteranion zur Verdeutlichung der Anordnung der Aminosäureliganden, hier L-Alanin ($\{Mo_2\}$ -Einheiten und Aminosäureliganden in Ball-and-Stick-Darstellung, Polyoxomolybdatgerüst (ohne $\{Mo_2\}$ -Einheiten in stahlgrau, Molybdänatome stahlblau, Sauerstoff rot, Kohlenstoff grau, Stickstoff violett, Wasserstoff weiß).⁴⁴

Interessanterweise zeigte sich bei allen Modellierungen das gleiche Verhalten. Ausgehend vom α -Kohlenstoffatom orientierten sich die protonierten Aminofunktionen der an

den jeweils um $\pi/7$ gegeneinander versetzten $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten koordinierten Aminosäureliganden zueinander. Dies implizierte die Idee einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen den beiden Aminosäuren. Wasserstoffbrückenbindungen tragen insbesondere im biologischen Kontext wesentlich zur Strukturbildung im mesoskopischen Bereich bei (Abb. 3.1.12).

Erweiterte Modellierungen mit einem verbrückenden Proton zwischen den Aminofunktionen ergeben die in der Tabelle in Abb. 3.1.12 zusammengefaßten Gleichgewichtsabstände:

N-N (klassisch)	theoretisch (in pm)	modelliert (in pm)
N-H	102	
$\text{N-H}^+-\text{N}$		256
$\text{N-H}^+-\text{N}$		129
N (vdW-Radius)	150	-

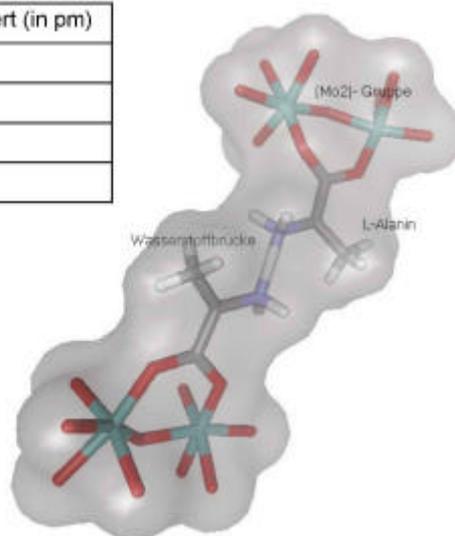


Abb. 3.1.12 Ausschnittsvergrößerung der über eine Wasserbrücke verknüpften Aminosäureliganden aus Abb.3.1.11. Die Tabelle (links) faßt die Ergebnisse der Molecular Modelling Studien zusammen und stellt diesen Literaturwerten gegenüber.⁴⁵

Es ist also anzunehmen, daß im Falle der Cystinliganden die Seitenketten aufgrund der sterischen Wechselwirkungen untereinander (insbesondere der beiden protonierten Aminogruppen) und der van-der Waals Abstoßung durch die Oberfläche des Polyoxomolybdatringes bei einer Anordnung wie in Abb 3.1.9 c) an den isolierten Positionen keinen Platz haben und deshalb eine Koordination eines Cystinliganden an diesen isolierten Positionen nicht stattfinden wird. Nimmt man eine statistische Gleichverteilung der beiden Fälle b (12 Liganden) und c (10 Liganden) an, werden im Mittel genau 11 Liganden koordinieren. Dies stimmt exakt mit der elementaranalytisch gefundenen Zahl überein.

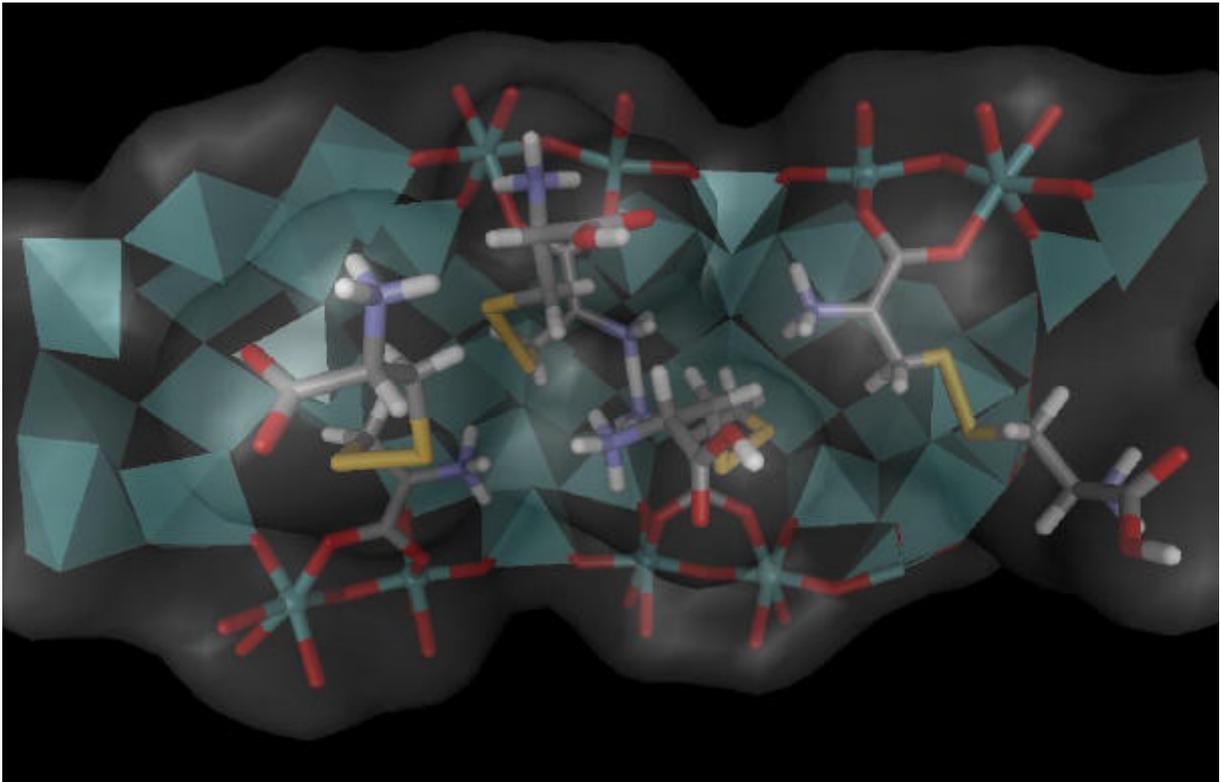


Abb 3.1.13 Ansicht in ein Segment mit einer nicht alternierenden Anordnung der Aminosäureliganden (hier Cystin) entsprechend Modell c ({Mo₂}-Einheiten und Aminosäureliganden in Ball-and-Stick-Darstellung, Polyoxomolybdatgerüst (ohne {Mo₂}-Einheiten in stahlgrau, Molybdänatome stahlblau, Sauerstoff rot, Kohlenstoff grau, Schwefel gelb, Stickstoff violett, Wasserstoff weiß).

Im Zusammenhang mit der diskutierten Bildungsreaktion bleibt noch die Frage offen, wie so bei Reaktionen in Gegenwart von Aminosäureliganden bislang nur vollständige, d.h. ohne Defekte an den {Mo₂}-Einheiten – Clusteranionen gefunden werden. Dies und die die höhere Kristallisationsgeschwindigkeit dieser Verbindungen deutet auf einen generellen Einfluß von zweizähligen Liganden bei der Bildungsreaktion hin, der Anlaß zu weiteren Untersuchungen bietet.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Strukturierung des inneren Hohlraum die Polyoxometallatanionen funktionalisiert, d.h. diese bilden das tragende Gerüst für die eingeschlossenen Liganden. Betrachtet man die van-der-Waals-Oberfläche z.B. der L-Alaninverbindung (Abb. 3.1.14), so wird deutlich, daß durch die Funktionalisierung des innere Hohlraum dieser nicht nur einfach ausgekleidet wurde, sondern daß der Zutritt weiterer Moleküle nunmehr selektiv geschehen kann und muß. Man kann den Hohlraum auch als Nanoreaktor ansehen, der eine gezielte Strukturierung aufweist.

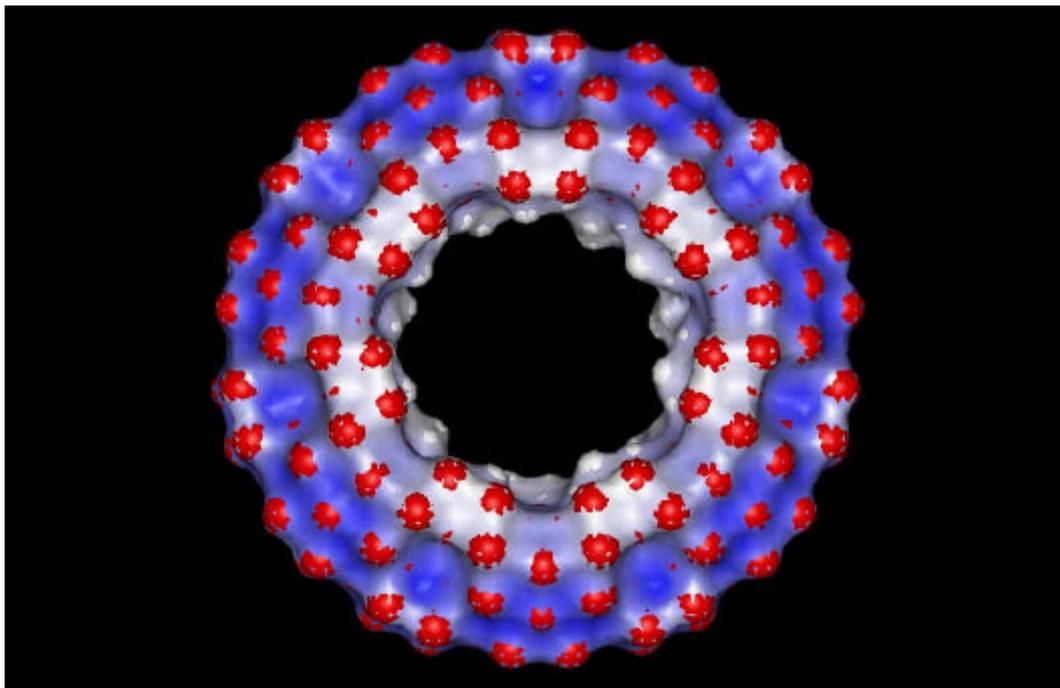


Abb. 3.1.14 Ansicht der sog. Connolly-Surface eines Polyoxomolybdatanions des Types $\{\text{Mo}_{154}(\text{L-Alanin})_{14}\}$ (Durchmesser des Probenmoleküls 2.8 Å).⁴⁴

Vielleicht kann in naher Zukunft ähnliche Chemie in solchen Nanoreaktoren betrieben werden, wie dies D. Cram und Mitarbeiter für die Gruppe der Carceranden bereits beschrieben haben. Auch dort handelt es sich um hohle, sphärische oder zylindrische Moleküle mit kleinen Öffnungen, durch die Gäste eintreten und gezielt zur Reaktion gebracht werden können. Dabei können die Carceranden sowohl als Molekularsiebe, als auch aufgrund der (sterischen) Limitierung des Reaktionsraumes als Nanoreaktor dienen.

Funktionalisierte Röhren bestehend aus Molybdänblauclustern können ihrerseits als strukturbildende Baueinheiten beim Aufbau weiterer mesoskopischer Systeme dienen. So kann man sich vorstellen, daß die funktionalisierten Clusteranionen auf einen Polymerstrang mit komplementären funktionellen Gruppen gefädelt werden. Ähnliche Versuche mit Cyclodextrinen und Cucurbituril wurden von A. Harada⁴⁶ resp. R. Kim⁴⁷ und Mitarbeitern beschrieben und führten (in Abhängigkeit der Reaktionsführung) zu kovalent verknüpften Nanoröhren oder Rotaxanen.

Ein weiterer interessanter Aspekt diese Funktionalisierung könnte der Aufbau anorganischer Analoga von (biologischen) Ionenkanäle sein, die – eingebettet in eine Membran – den gezielten Durchtritt bestimmter Moleküle erlauben. In einen kürzlich erschienenen Übersichtsartikel wird von M.R. Ghadiri über dieses Gebiet am Beispiel organischer Nanoröhren berichtet.⁴⁸ In Kapitel 6 dieser Arbeit wird am Beispiel strukturierter Festkörper nochmals näher auf diese Gedanken eingegangen.

Kapitel 3.2 Modifizierung der Ringgröße - Momentaufnahmen der Ringbildung

Um die Fehlordnung Seitenkette/Aminogruppe bei den Einkristallstrukturanalysen aufzulösen, wurde nach geeigneten Carbonsäuren mit β -Seitenketten gesucht, wobei sich als einfachstes Beispiel β -Alanin ergab. Führt man die in 3.1 beschriebene Reaktion anstelle mit L-Alanin mit β -Alanin durch, kristallisieren zwar binnen 2 d tiefblaue Kristalle, doch bereits die Form der Kristalle unterschied sich deutlich von denen der übrigen Aminosäureverbindungen des Molybdänblautyps. Auch die Löslichkeit der isolierten Kristalle resp. deren Auflösekinetik in Wasser war - im Gegensatz zu allen übrigen Verbindungen dieses Typs – sehr gering/niedrig, was auf einen veränderte Kristallaufbau hindeutete.

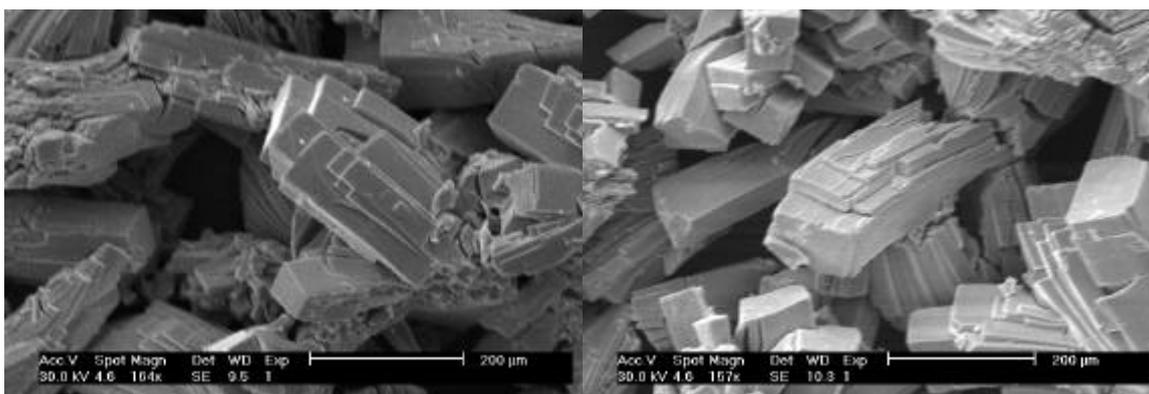


Abb. 3.2.1 SEM-Aufnahmen der Kristalle von $\text{Na}_{12}(\text{H}_3\text{C-CH-NH}_3\text{-COOH})_4[\text{Mo}_{172}\text{O}_{512}\text{H}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{84}(\text{H}_3\text{C-CH-NH}_3\text{-COO})_4] \times \text{ca. } 400 \text{ H}_2\text{O}$. Die übrigen Molybdänblauverbindungen mit koordinierenden Aminosäureliganden kristallisieren in Form von Nadeln oder von rechteckigen Platten.

Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen zeigten das gleiche Bild wie bei den anderen aminosäurefunktionalisierten Polyoxomolybdaten, man beobachtet die charakteristischen Schwingungen des Metallsauerstoffgerüsts sowie schwach jene Banden, die man denen der Aminosäureliganden zuordnen kann. Die Einkristallstrukturanalyse lieferte allerdings einen überraschenden Befund: anstelle der normalerweise isolierten Cluster des $\{\text{Mo}_{154}\}$ -Types bilden Clusterionen des größeren Homologen, also des $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Types, die strukturdirigierende Komponente im Kristallverband.

Die Verbindung mit der Formel $\text{Na}_{12}(\text{H}_3\text{C-CH-NH}_3\text{-COOH})_4[\text{Mo}_{172}\text{O}_{512}\text{H}_1(\text{H}_2\text{O})_{84}(\text{H}_3\text{C-CH-NH}_3\text{-COO})_4] \times \text{ca. } 400 \text{ H}_2\text{O}$ kristallisiert in der Raumgruppe $C2/m$ und weist eine interes-

sante Packung der ringförmigen Anionen auf. In der asymmetrischen Einheit findet man zwei unabhängige Segmente eines Clusteranions, wobei eines der beiden stark fehlgeordnet ist, woraus auch der relativ hohe R -Wert dieser Röntgenstrukturanalyse resultiert.

Die Tori liegen im Kristallverband treppenstufenförmig versetzt gegeneinander, wobei jeder Torus jeweils zu 15% mit dem darunterliegenden Tori überlappt, ohne jedoch kovalente Bindungen einzugehen. Ähnliche Anordnungen wurden bereits früher bei Verbindungen des Typs $\{\text{Mo}_{154}\}$ beobachtet.⁴⁹

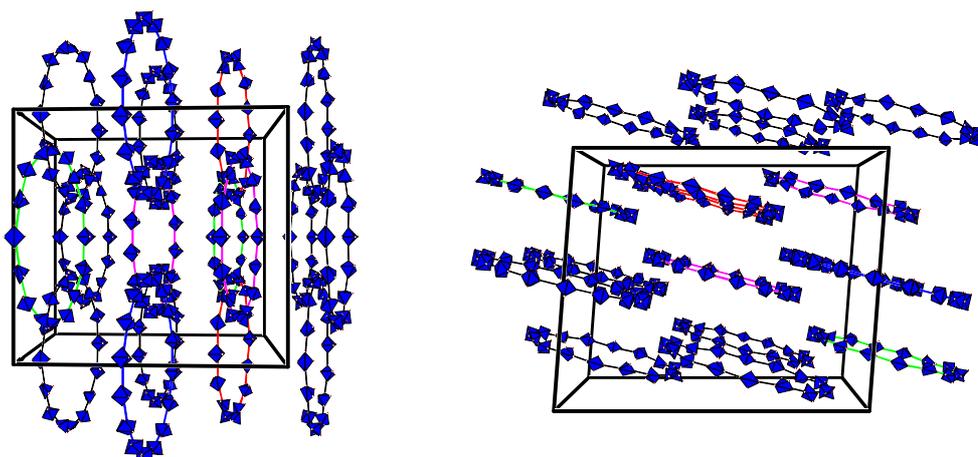


Abb. 3.2.2 Packung von $\text{Na}_{12}(\text{H}_3\text{C-CH-NH}_3\text{-COOH})_4[\text{Mo}_{172}\text{O}_{512}\text{H}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{84}(\text{H}_3\text{C-CH-NH}_3\text{-COO})_4] \times \text{ca. } 400 \text{ H}_2\text{O}$. Ansicht entlang der kristallographischen a -Achse (links) und b -Achse (rechts). Zur Übersichtlichkeit sind nur die äquatorialen $\{\text{Mo}_1\}$ -Einheiten dargestellt.

Es stellt sich logischerweise die Frage wieso sich unter zu den anderen Synthesen identischen Reaktionsbedingungen in Anwesenheit von β -Alanin nunmehr das größere Clusteranion bildet und wo die schwingungsspektroskopisch beobachteten Aminosäureliganden zu finden sind ?

Bedingt durch die röntgenstrukturanalytisch nicht zu verfeinernde Fehlordnung wird in der weiteren Beschreibung der Strukturdetails nur auf den nichtfehlgeordneten Ring zurückgegriffen. Das Clusteranion weist keine Defekte an den $\{\text{Mo}_2\}$ - und $\{\text{Mo}_8\}$ -Baugruppen auf, während man eine Unterbesetzung der $\{\text{Mo}_1\}$ -Positionen findet, die einhergeht mit der Anwesenheit eines (ebenfalls unterbesetzten) Fragments, das der Carboxylatgruppe eines Aminosäureliganden zugeordnet werden kann. Es handelt sich also um das erste Beispiel für eine lakunare Form des hexadekameren Molybdänblauclusters, bislang waren nur intakte Ringverbindungen dieses Typs isoliert worden. Anhand der Elementaranalyse und dem Verhältnis der C/N-Werte von 3 zu 1 entsprechend dem Verhältnis in β -Alanin kann eine Fragmentierung der eingesetzten Aminosäure ausgeschlossen werden. Jeder

β -Alanin-Ligand koordiniert über die Sauerstoffatome der Carboxylatgruppe also an jenes Molybdänzentrum der $\{(Mo)Mo_5\}$ -Einheit, das zwei benachbarte $\{Mo_2\}$ -Einheiten verbrückt, und an das zentrale Molybdänatom der pentagonalen Bipyramide. Die Carboxylatgruppe fungiert somit als μ_2 -verbrückender Ligand zwischen den beiden Molybdänzentren und ersetzt gleichzeitig jeweils einen Wasserliganden.

Wie die analoge Unterbesetzung bereits nahelegt, können Aminosäureligand und $\{Mo_1\}$ -Gruppe dabei aufgrund des sterischen Platzbedarfes nur alternativ auftreten. Abb. 3.2.3 zeigt beide alternativen Anordnungen in einem Ringsegment bestehend aus einer $\{Mo_8\}$ - und einer $\{Mo_1\}$ -Einheit.

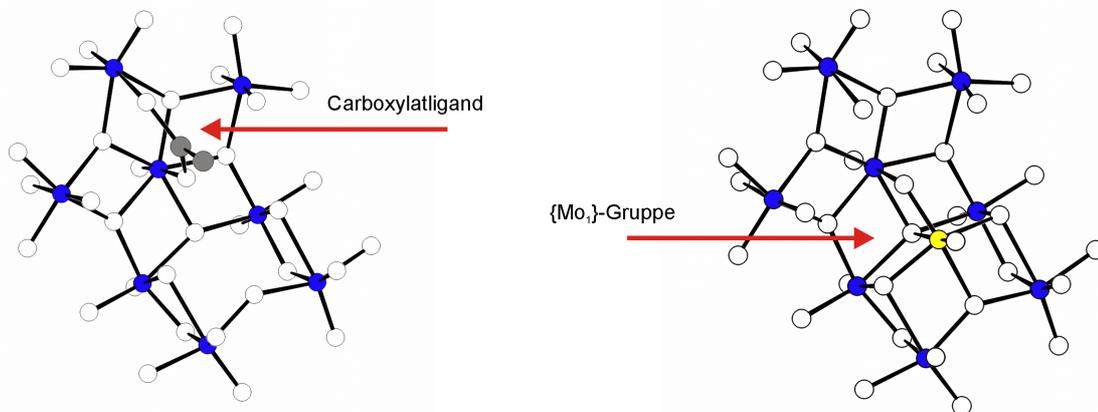


Abb. 3.2.3 Koordination des Carboxylatliganden an die Clusterschale (links) sowie die normalerweise übliche Anordnung mit einer $\{Mo_1\}$ -Gruppe (rechts, Blickrichtung in beiden Fällen aus dem Inneren des Clusters).

Der Aminosäureligand fixiert also den Winkel innerhalb des Ringsegmentes analog der Situation im nicht substituierten Metallsauerstoffgerüst. Entsprechend der Baugruppen-systematik besitzt ein (klassisches) Segment, bestehend aus einer $\{Mo_8\}$ - und einer $\{Mo_1\}$ -Einheit, folgende molekulare Zusammensetzung: $\{Mo^{VI/V}_8O_{26}(\mu_3-O)_2H(H_2O)_3Mo^{VI/V}\}^{3-}$. Formuliert man analog die Zusammensetzung des aminosäuresubstituierten Segments - $\{Mo^{VI/V}_8O_{26}(H_2O)_4H(H_3CCH(NH_3)COO)\}^{3-}$, so stellt sich heraus, daß die Ladung des Gesamtclusters sich nicht ändert, wenn man eine (unter den Reaktionsbedingungen übliche) Protonierung der Aminogruppe annimmt.

Es handelt sich bei dieser Verbindung also um das erste Beispiel für Defekte an Clustern des Typs $\{Mo_{176}\}$. Bislang waren Defektstrukturen nur im Zusammenhang mit dem kleineren Torus gefunden worden, wobei dort Defekte im wesentlichen an den $\{Mo_2\}$ -Gruppen auftraten. Diese konnten zu Verknüpfungen sowohl zur Kette, als auch zur Schicht führen (vgl. Kap. 2.2).

Anhand der röntgenstrukturanalytischen Ergebnisse kann die gefundene Elektronendichte einer Unterbesetzung mit vier Carboxylatgruppen, also entsprechend auch vier Aminosäureliganden, zugeordnet werden.[#] Nimmt man somit aufgrund der Struktur eine Gesamtladung von 16- für das Clusteranion an, stimmt dies nur bedingt mit den gefundenen Analysenwerten für Natrium überein. Elementaranalytische Untersuchungen deuten hingegen auf die Existenz von acht Aminosäureliganden pro Formeleinheit hin, sodaß man davon ausgehen kann, daß diese zusätzlichen vier (röntgenstrukturanalytisch nicht beobachteten) Aminosäuren als positivgeladene Bestandteile des Kristallgitters vorliegen und partiell Natrium als Kation ersetzen.

Ähnliche Defekte an $\{Mo_1\}$ -Einheiten wurden kürzlich in einer Verbindung des Types $\{Mo_{154}\}$ gefunden. Dabei handelt es sich um ein Ammoniumsalz mit der Formel $(NH_4)_{32}[Mo^{VI}_{110}Mo^V_{28}O_{416}H_{10}(H_2O)_{58}(CH_3COO)_6] \times ca. 250 H_2O (= \{Mo_2\}_{12}\{Mo_8\}_{14}\{Mo_1\}_{12})$. Im folgenden soll die im Rahmen dieses Promotionsvorhabens isolierte β -Alaninverbindung dieser von R. Maiti synthetisierten Verbindung gegenübergestellt werden.⁵⁰

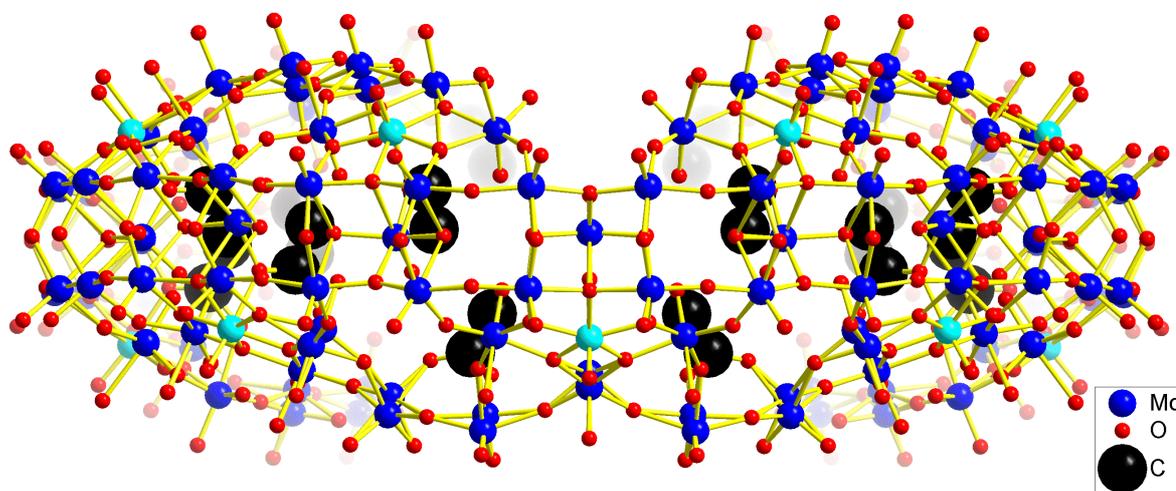


Abb. 3.2.4 Seitenansicht des Clusteranions von $(NH_4)_{32}[Mo^{VI}_{110}Mo^V_{28}O_{416}H_{10}(H_2O)_{58}(CH_3COO)_6] \times ca. 250 H_2O$ in Ball-and-Stick-Darstellung (Farbcode: Molybdänzentren blau/cyan, Sauerstoffatome rot, Kohlenstoff schwarz).

Vergleicht man das Ammoniumsalz mit anderen $\{Mo_{154}\}$ -Clustern, so verwundert zunächst die Deformation des Anions. Zerlegt man den Torus entsprechend der in Kap. 2.3 aufge-

[#] Es handelt sich hierbei um eine Schätzwert mit einer relativ großen Bandbreite, da eine Fehlordnung eines COO-Fragmentes *per se* schwierig quantitativ aufzulösen ist, hier zusätzlich durch die Fehlordnung mit einem $\{MoO\}$ -Fragment zusätzlich die gefundene Elektronendichte zwischen zwei elektronisch nicht äquivalenten "Konformeren" verteilt werden muß.

stellten Regeln in die einzelnen Segmente und vergleicht diese, so stellt man fest, daß der Cluster aus sechs Segmenten der Sorte A (mit der Krümmung, die normalerweise bei Clustern des Typs $\{\text{Mo}_{154}\}$ zu beobachten ist) und acht Segmenten des Types B (mit der analogen Krümmung, die man in Verbindungen des Typs $\{\text{Mo}_{176}\}$ findet) aufgebaut ist (vgl. Abb. 3.2.3). Die Unterscheidung beruht auf der Krümmung, eine hypothetische Modellvorstellung, die diese Krümmung mit der Orientierung der Wasserliganden an den Molybdänzentren der pentagonalen Bipyramide korreliert, findet sich im Anhang A3.

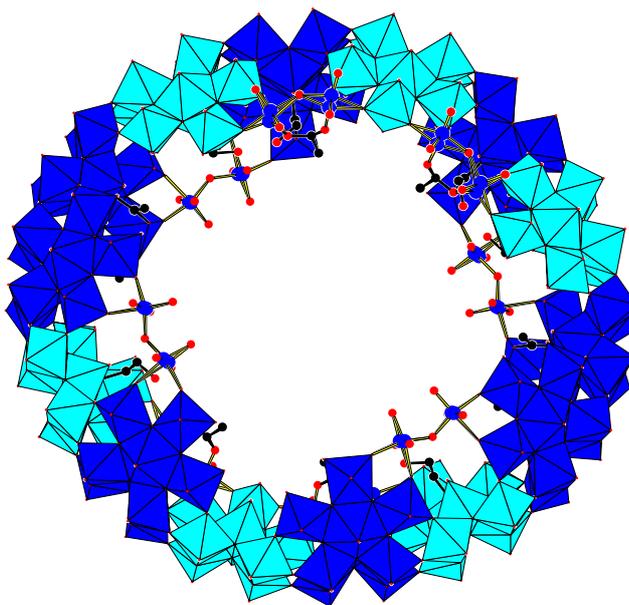


Abb.3.2.5 Ansicht des Clusteranions $[\text{Mo}^{\text{VI}}_{110}\text{Mo}^{\text{V}}_{28}\text{O}_{416}\text{H}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{58}(\text{CH}_3\text{COO})_6]^{28-}$; Unterteilung in Segmente, bestehend aus $\{\text{Mo}_8\}\{\text{Mo}_1\}$ -Gruppen). Farbcode: Typ A (cyan, Krümmung a la $\{\text{Mo}_{154}\}$ -Cluster), Typ B (blau, Krümmung a la $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Cluster) ($\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten in Ball-and-Stick-, Segmente in Polyederdarstellung).

Die Anordnung der $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten kann so anhand der Abfolge der einzelnen Ringsegmente postuliert werden, da - bedingt durch die unterschiedliche Krümmung der beiden Typen - $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten nur zwischen Segmenten der gleichen Sorte eingebaut werden können, somit sollte man pro Ring maximal acht $\{\text{Mo}_2\}$ -Gruppen finden.

Eine Koordination von zweizähligen Liganden kann wiederum nur an den $\{\text{Mo}_2\}$ -Gruppen zwischen Segmenten des Types A erfolgen, da ansonsten die Liganden in Wechselwirkung mit der Clusterinnenseite treten, d.h. maximal vier Acetat-Ionen können als zweizählige Liganden auftreten. Bis zu vier weitere Acetate können - analog der in der β -Alanin-Verbindung gefundenen Weise – an die $\{\text{Mo}_8\}$ -Gruppe koordinieren.

Vergleicht man die experimentellen Ergebnisse mit diesen Vorhersagen, so stellt man fest, daß man im Falle der Typ B-Acetatverbrückung tatsächlich eine entsprechende Unterbesetzung, korrespondierend zu vier Acetatliganden, findet, während die tatsächlich

gefundene Elektronendichte an den Typ A-Segmenten nur eine Koordination von zwei Acetatliganden an den $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten belegt.

An dieser Verbindung kann somit erstmals die zeitgleiche Bildung beider möglicher Krümmungsisomere belegt werden. Ob sich zunächst einheitliche Primärfragmente bilden und dann die Essigsäure (vgl. der Aminosäure) $\{\text{Mo}_1\}$ -Gruppen partiell substituiert oder ob sich bereits früher entsprechend substituierte Oligomere bilden, die dann statistisch in Ringe eingebaut werden, läßt sich gegenwärtig noch nicht sagen. In jedem Fall besitzt die Carboxylatgruppe eine strukturdirigierende Funktion, indem sie den zur Bildung des 2. Segments (Typ B / $\{\text{Mo}_{176}\}$) notwendigen Winkel vorgibt.

Man kann nunmehr diskutieren, inwiefern die Krümmung von Segmenten, also quasi eine Vorspannung, bereits vor dem Kondensationsschritt vorliegt oder durch geeignete Koordination von Kationen oder Liganden an die Metallsauerstoffgruppen eine Krümmung nachträglich induziert wird. Man kann und darf dabei natürlich die Aussagen, die man aus einer Röntgenstrukturanalyse erhält, nicht direkt auf die Situation in Lösung übertragen, doch geben die Strukturanalysen einigen Hinweis auf die in vorliegenden Gleichgewichte (vgl. hierzu Kap. 5.2).

Auffällig ist die Korrelation, daß

- (a) vorwiegend bei den $\{\text{Mo}_{154}\}$ -Clustern die Positionen der Molybdänzentren der $\{\text{Mo}_2\}$ -Gruppen fehlgeordnet sind, was auf eine gewisse Flexibilität des Ringsystems bezüglich dieser Positionen beim Aufbau hindeutet.
- (b) die Anwesenheit von zweizähligen Liganden an $\{\text{Mo}_{154}\}$ -Clustern bei pH-Werten < 1 mit einer Vollbesetzung der $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten einhergeht.
- (c) bei Defektstrukturen, insbesondere der jüngst veröffentlichten Verbindung $\text{Na}_{26}[\text{Mo}_{142}\text{O}_{432}(\text{H}_2\text{O})_{58}\text{H}_{14}] \times \text{ca. } 300 \text{ H}_2\text{O}$ mit sechs fehlenden $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten Kationen im Kristallgitter einen deutlichen strukturdirigierenden Einfluß haben und eine entsprechende Verknüpfung der Segmente stabilisieren.

Nichtsdestotrotz belegt die Existenz dieser gemischten Verbindungen das andiskutierte Bildungsmodell ausgehend von Primärfragmenten. Man könnte nunmehr ausrechnen, wieviele dieser Kombinationen überhaupt stabile ringförmige Cluster ergeben und versuchen, gezielt weitere (z.B. unter Zuhilfenahme von Actatliganden) zu generieren. In jedem Fall gilt die gleiche Einschränkung bezüglich des Ringschluß, nämlich das dieser ohne besondere Schwierigkeiten vonstatten gehen muß, und daß in Abhängigkeit der System-

bedingungen bestimmte Kombinationen der Primärfragmente oder Oligomere bevorzugt kristallisieren.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die in Kap. 2 getroffene Aussage, daß molekulare Riesenräder in einem mehrstufigen Self-Assembly Prozess mittels klassischer Kondensationsreaktionen entstehen, nochmals bestätigt wurde.

Der schrittweise Aufbau verläuft ausgehend von der Bildung von Oligomeren - hier auch als Segmente bezeichnet - die in einem zweiten Schritt u.a. zu radförmigen Polyoxomolybdatclustern kondensieren. Man kann den Reaktionsverlauf dahingehend steuern, daß durch eine geschickte Wahl der Startbedingungen die Reaktion in Richtung eines der beiden Prototypen verläuft. Daneben können aber auch "gemischte" Cluster, d.h. bestehend aus beiden Struktursegmenten, isoliert werden, was den kompetitiven Charakter der Oligomerenkondensation in Lösung belegt.

Der in der Einleitung aufgezeigte Weg vom Molekül über präorganisierte Oligomere, die unterschiedlich verknüpft werden können, zum funktionalisierten Supermolekül konnte somit auch experimentell beschritten werden. Gleichzeitig wurden die bekannten Reaktionssysteme zur Darstellung von ringförmigen Clustern bezüglich Reaktionszeit, Ausbeute und Selektivität der anfallenden Verbindungen optimiert und ein Testsystem zur Modifizierung der inneren Oberflächen vorgestellt. Der Aufbau von weiteren Überstrukturen - ausgehend von den ringförmigen Clustern als Tektonen - stellt den nächsten Schritt in Richtung hierarchisch geordneter Materialien dar.

$$[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{H}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]^{42-}$$
 - Prototyp der Keplerate

Complex adaptive system function best in a regime intermediate between order and disorder.", schreibt Murray Gell-Mann und verweist in seinem Buch *The Quark and the Jaguar* dabei auf die Faszination des Einfachen und Komplexen, insbesondere die Faszination der "Simplicity of Great Unifying Theories".⁵¹ Die Natur bietet unzählige Beispiele für solche Prozesse. Die Idee, Werkstoffe auf diese Weise zu entwerfen, die dank invarianter Informationen ähnlich komplexe Gebilde aufzubauen vermögen, ist bestehend, doch beginnt man sich erst langsam darüber klarzuwerden, welche Grundelemente und Anweisungen (d.h. in unserem Sinne Edukte und Reaktionsführung) diese Idee umsetzen lassen.

In Kapitel 2 wurde bereits auf den Zusammenhang Protonenkonzentration und Reduktionsgrad für die/bei der Synthese größerer Polyoxomolybdate hingewiesen. Der Vergleich der Ramanspektren einer reduzierten und einer nichtreduzierten Molybdatlösung, die sukzessive angesäuert werden, legte nahe, den Bereich des Äquivalenzpunktes (rund um pH = 4.2) experimentell weiter zu untersuchen, da sich im diesem Bereich die bis dahin identischen Ramanspektren der nichtreduzierten und der reduzierten Lösung erstmals signifikant unterscheiden (vgl. Abb.2.3.3).

Versuche aus reduzierten Lösungen entsprechender Protonenkonzentration Verbindungen zu isolieren, führten erstmals Ende 1998 zum Erfolg. Dabei gelang es *E. Krickemeyer* durch Reduktion einer essigsäuren Ammoniumheptamolybdatlösung – mit einem pH-Wert von 4.2 - dunkelbraune, oktaedrische Kristalle zu isolieren und zu charakterisieren. Wie die Einkristallröntgenstrukturanalyse dieser Verbindung zeigte, handelte es sich bei dieser Verbindung um das Ammoniumsalz eines großen sphärischen Polyoxomolybdatanions mit der Formel $(\text{NH}_4)_{42}[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}] \times \text{ca. } 300 \text{ H}_2\text{O} \times \text{ca. } 10 \text{ CH}_3\text{COONH}_4$.⁵²

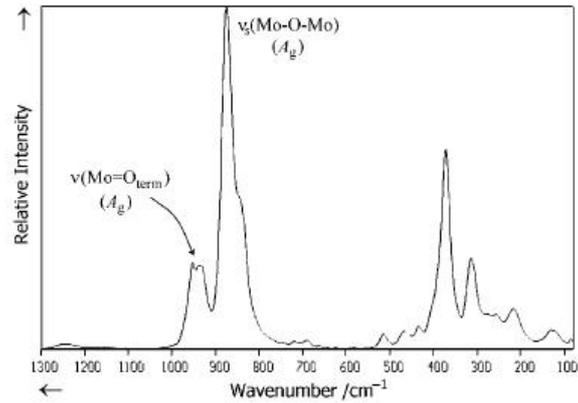
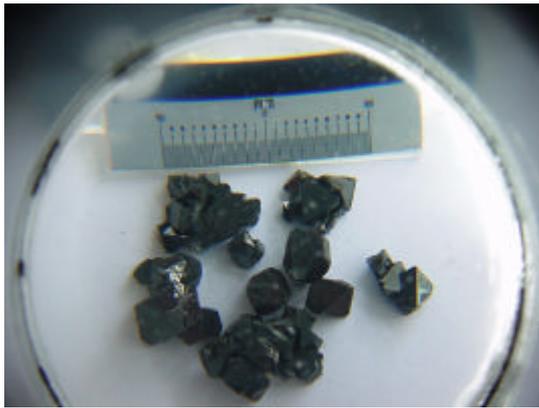


Abb. 4.1.1 (links) Ansicht verschiedener Kristalle von $(\text{NH}_4)_{42}[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{H}_3\text{CCOO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}] \times 10 \text{NH}_4\text{OOCCH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ (zum Größenvergleich oben eine Millimeterskala). Man beobachtet die für diese Raumgruppe so charakteristischen Parallelverwachsungen der oktaedrische Kristalle.⁵³ (rechts) Ramanspektrum des isolierten Polyoxomolybdat (Pulver auf Aluminiumträger). Aufgrund der hohen Symmetrie des Anions beobachtet man ein relativ bandenarmes Ramanspektrum.

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $Fm\bar{3}$, wobei die sphärischen Anionen des Types $\{\text{Mo}_{132}\}$ eine kubisch dichteste Kugelpackung bilden. Das Clusteranion selbst besteht aus mehr als 500 Atomen und setzt sich aus 12 $\{\text{Mo}_{11}\}$ -Fragmenten des Typs $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}\{\text{Mo}^{\text{V}}\}_5$ mit zentraler pentagonal-bipyramidaler Symmetrie zusammen. Im resultierenden kugelförmigen Gebilde spannen die Molybdänzentren der pentagonalen $\{\text{MoO}_7\}$ -Bipyramiden einen Ikosaeder auf, sodaß auch im Clusteranion die fünfzähligen Drehachsen der Fragmente erhalten bleiben. Abb. 4.1.2 veranschaulicht den Bezug zu dem zugrundeliegenden Ikosaeder mit aufgesetzten $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Pentagonen auf den 12 Ecken (a) und verdeutlicht die kugelförmige Gestalt des aus 132 Molybdänzentren aufgespannten Clusteranions (b).

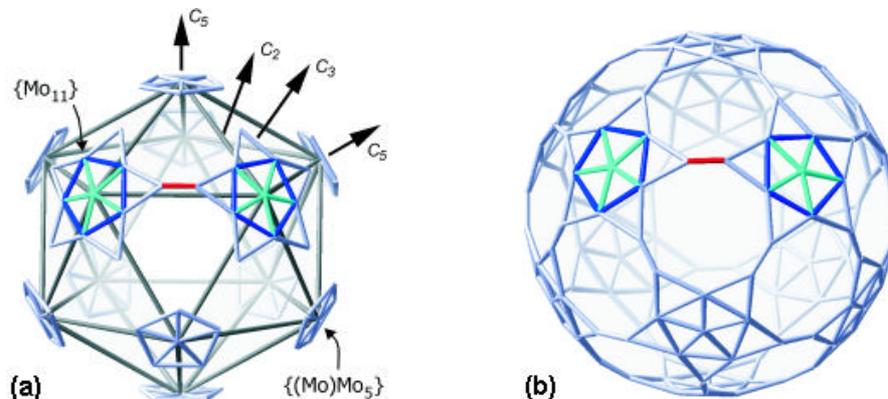


Abb. 4.1.2 Veranschaulichung des aus 132 Molybdänatomen aufgebauten Clusteranions (zur Verdeutlichung des eingeschriebenen Ikosaeders) mit aufgesetzten $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Pentagonen auf den zwölf Ecken (a) und unter Betonung der sphärischen Gestalt (b). (Ansicht des Metallgerüsts in Wireframe-Darstellung, Farbcode: grün/blau: $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Einheiten; rot: $\{\text{Mo}^{\text{V}}_2\}$ -Einheit).

In Übereinstimmung mit der klassischen Eulerschen Formel besteht dieses Gebilde also aus zwölf Pentagonen und 30 Kanten. Im Falle des $\{\text{Mo}_{132}\}$ -Clusters bilden dabei pentagonale Einheiten des Types $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ die Ecken und „klassische“ $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\}$ -Ecken die 30 Kanten des Ikosaeders. Die $\{\text{Mo}_2^*\}$ -Baueinheiten sind im $\{\text{Mo}_{132}\}$ -Cluster so angeordnet, daß sie wiederum ein gekapptes Ikosaeder mit 20 Hexagonen mit C_3 -Symmetrie und 12 Pentagonen bilden. Alternativ kann man die Clusterschale wie folgt beschreiben: 12 $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Einheiten werden über/durch 30, durch zweizählige Acetatliganden stabilisierte $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\}$ -Einheiten so verbrückt, daß sich ein sphärisches Clusteranion mit ikosaedrischer Symmetrie ergibt. Bedingt durch die hohe Symmetrie des Anions beobachtet man ein sehr bandenarmes Ramanspektrum (vgl. Abb. 4.1.1).

Das Clusteranion besitzt einen Außendurchmesser von ca. 32 nm und stellt im Prinzip eine nanoskalige Hohlkugel mit innerer und äußerer Oberfläche dar. Dabei bilden terminale Sauerstoffatome der pentagonalen Baueinheiten des Types $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ und der verbrückenden $\{\text{Mo}_2^*\}$ -Gruppen die äußere Oberfläche des Anions, während die innere Oberfläche einerseits von Wasserliganden der $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Einheiten sowie von den Acetatliganden, die aus Richtung der Clusterinnenraumes an die $\{\text{Mo}_2^*\}$ -Einheiten koordinieren, gebildet wird. Der verbleibende Clusterinnenraum besitzt einen Durchmesser von ca. 15 Å, wobei sich röntgenstrukturanalytisch aufgrund der Fehlorderungen nur einige Wassermoleküle in diesen Hohlraum lokalisieren lassen.

A. Müller schlägt für das Anion, dessen systematischer Name sehr unhandlich wäre, aufgrund der oben skizzierten Schalenbeziehung die Bezeichnung Keplerat vor, in Anlehnung an das Schalenmodell des Kosmos, das J. Kepler in seinem *Opus *Mysterium Cosmographicum** beschreibt.⁵⁴

Ohne nennenswerte Schwierigkeiten gelingt es, das beschriebene Ammoniumsalz mit/in 50% Ausbeute zu isolieren. Im Falle klassischer Synthesen spricht man bei entsprechenden Ausbeuten oftmals von gezielter Synthese und meint damit, daß die Bildungsreaktion nur zu einem (einzigen) Reaktionsprodukt führt. Eigene massenspektrometrische und schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Reaktionslösungen und Mutterlaugen zeigen jedoch, daß neben dem kugelförmigen Clusteranion auf jeden Fall noch weitere (kleinere) Reaktionsprodukte in Lösung vorliegen.

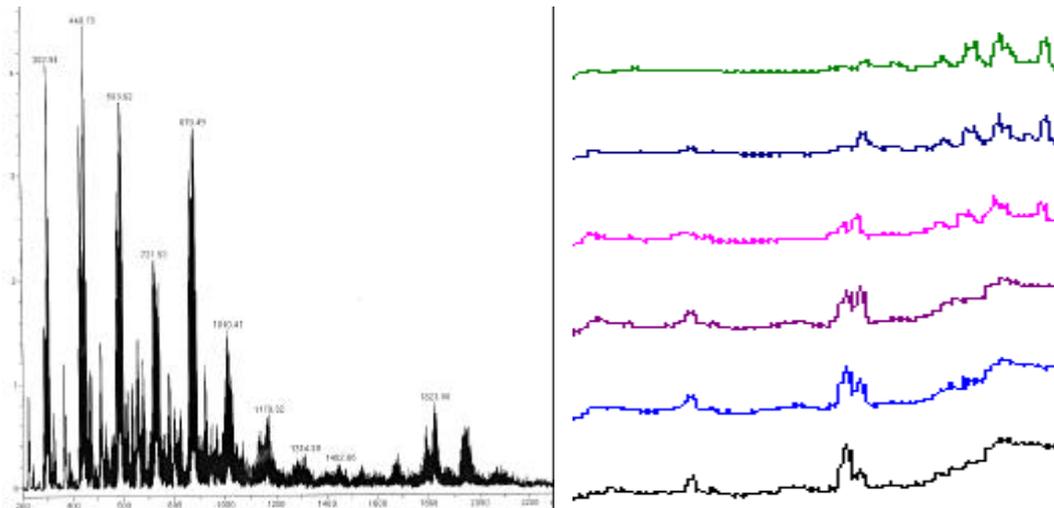


Abb. 4.1.3 (links) ESI-Massenspektren einer Reaktionslösung (nach 2d). Die zu beobachtenden Peaks können anhand des Isotopenmusters einfach oder zweifach geladenen Fragmenten zugeordnet werden. Eine ausführliche Diskussion folgt in Kap. 4.4 (rechts) Ramanspektren der gleichen Reaktionslösung nach 0-10-30-50 ml Zugabe an Essigsäure sowie nach 1 h und 2 h (von unten nach oben). Man beobachtet eine deutliche Änderung des Spektrums während der ersten zwei Stunden der Reaktion.

Verfolgt man die Bildungsreaktion mittels Ramanspektroskopie, so stellt man fest, daß sich das Bandenmuster der Reaktionslösung im wesentlichen nur innerhalb der ersten 2 h ändert und danach relativ konstant bleibt (vgl. Abb. 4.1.3). Zu keinem Zeitpunkt während der Synthese stimmt das Spektrum der Reaktionslösung jedoch mit dem der isolierten Clusterverbindung überein, noch beobachtet man charakteristische Banden des kugelförmigen Clusteranions. Löst man jedoch die isolierte Verbindung, so dominieren auch in Lösung – wie Abbildung 4.1.4 zeigt – die charakteristischen Banden des Clusteranions. Was läßt sich aus diesen Beobachtungen über die Bildung des kugelförmigen Anions aussagen ?

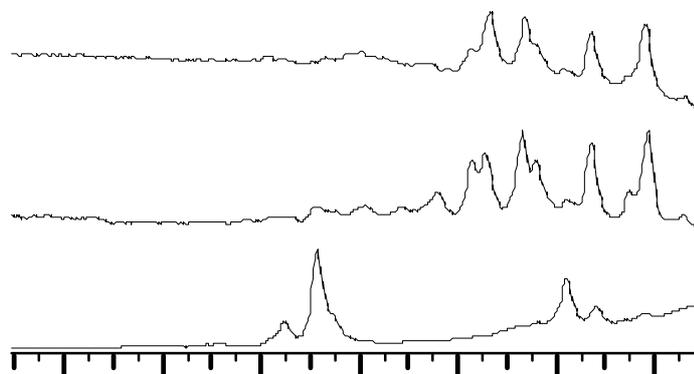


Abb. 4.1.4 Vergleich der Ramanspektren einer Lösung des isolierten $\{Mo_{132}\}$ -Clusters (unten), der entsprechenden Reaktionslösung (mitte) und der Lösung einer Verbindung des Typs $\{Mo_{154}\}$ (oben). Man erkennt deutlich, daß das Spektrum der Reaktionslösung dem der Verbindung des Molybdänblautyps ähnelt.

Der kugelförmige Cluster scheint also unter diesen Reaktionsbedingungen nicht in hohen Konzentrationen in der Reaktionslösung zu existieren, vielmehr dominieren andere Molybdänsauerstoffschwingerungen das Ramanspektrum. Bereits im Zusammenhang mit den Molybdänblauclustern wurde ein kompetitives Nebeneinander von unterschiedlichen Reaktionsprodukten diskutiert, wobei die Bildung der ringförmigen Cluster ein kinetisch bevorzugtes Produkt liefert. Im Gegensatz zu den ringförmigen Clusteranionen scheint die ballförmige Spezies allerdings nicht primär in Lösung vorzuliegen, sondern quasi erst beim Auskristallisieren gebildet zu werden. Der Vorgang der Kristallisation verschiebt also das Gleichgewicht zugunsten der Bildung der sphärischen Anionen, da diese (Phasenübergang!) für eine Rückreaktion nicht zur Verfügung stehen.

Der Vergleich des Bandenmuster der Reaktionslösung mit denen isolierter Molybdänblauclustern deutet zudem auf ähnliche Spezies in Lösung hin. Die in Kap. 3.2. diskutierte Verbindung des Types $\{Mo_{154}\}$ mit Defekten an den $\{Mo_1\}$ -Gruppen wird zudem aus reduzierten Lösungen mit vergleichbarer Molybdatkonzentration, aber bei einem pH von 3.8 isoliert, also aus Lösungen mit einer rund doppelt so hohen Protonenkonzentration. Äußert sich diese Ähnlichkeit der Reaktionswege auch strukturell ?

Vergleicht man die $\{Mo_{154}\}$ - bzw. $\{Mo_{176}\}$ -Strukturtypen mit der Keplerat-Spezies $\{Mo_{132}\}$, so stellt man fest, daß sich beide Strukturklassen topologisch von einem einheitlichen Baustein, nämlich einer $\{Mo_{11}\}$ -Gruppe, ableiten.⁵⁵ Zentrales Element dieser $\{Mo_{11}\}$ -Gruppe ist die pentagonale $\{(Mo)Mo_5\}$ -Gruppe, an die über die äußeren Kanten weitere MoO_6 -Oktaeder eckenverknüpft sind. In Anlehnung an die eingangs gewählte Beschreibung der pentagonalen Fragmente als $\{(Mo)Mo_5\}$ -Gruppen kann die $\{Mo_{11}\}$ -Gruppe damit auch als $\{(Mo)^0(Mo_5)^I(Mo_5)^{II}\}$ beschrieben werden, wobei man $(Mo_5)^I$ und $(Mo_5)^{II}$ dann als erste bzw. zweite Koordinationsschale (oder Mo_5 -Gruppierung) um das strukturegebende pentagonal-bipyramidal koordinierte $(Mo)^0$ -Zentrum auffassen kann. Es soll an dieser Stelle (wie in Kap. 2.1) nochmals betont werden, daß es sich bei einer solchen strukturellen Separierung um rein topologische Überlegungen handelt. Diese müssen deutlich von – an anderer Stelle diskutierten - tatsächlichen Reaktionsintermediaten unterschieden werden.

Während die fünf äußeren Mo-Positionen im Fall des $\{Mo_{132}\}$ -Clusters identisch sind (sie entsprechen formal je einer Hälfte der $\{Mo_2^V\}$ -Linkergruppen) und damit eine C_5 -symmetrische, leicht gewölbte $\{Mo_{11}\}$ -Baugruppe vorliegt, unterscheiden sich die äußeren Molybdänpositionen in den $\{Mo_{154}\}$ - bzw. $\{Mo_{176}\}$ -Ringsystemen: vier der äußeren MoO_6 -Oktaeder (zwei davon entsprechen den äußeren Positionen der $\{Mo_8\}$ -Gruppe, zwei den formalen Hälften der beiden angebondenen $\{Mo_2\}$ -Gruppen) liegen näherungsweise in

einer Ebene, wohingegen der fünfte, nämlich der der $\{\text{Mo}_1\}$ -Einheit entsprechende MoO_6 -Oktaeder, aus dieser Ebene zur pentagonalen Bipyramide hin abgeknickt über drei Polyederkanten angebunden ist. Es resultiert eine C_5 -symmetrische $\{\text{Mo}_{11}\}$ -Gruppe (Abb. 4.1.5).

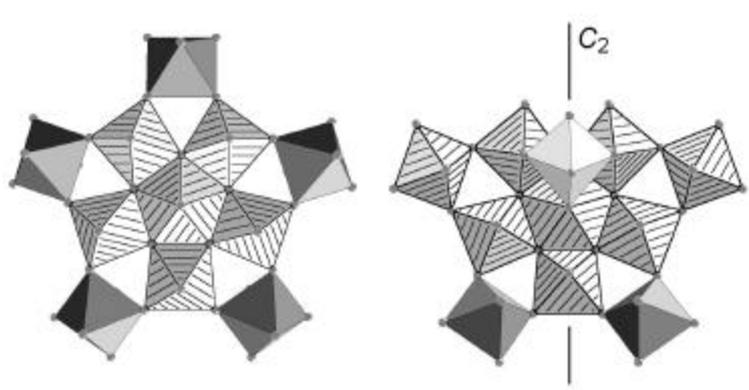


Abb. 4.1.5 (links) Struktur des $\{\text{Mo}_{11}\}$ -Bausteins vom C_5 -Typ (wie etwa in der Keplerat-Struktur $\{\text{Mo}_{11}\}_{12} = \{\text{Mo}_{132}\}$ präsent). Die Polyeder der $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Gruppe sind schraffiert, die $(\text{Mo}_5)^{\text{II}}$ -Polyeder dunkelgrau dargestellt. Rechts: $\{\text{Mo}_{11}\}$ -Baustein aus den $\{\text{Mo}_{11}\}_n$ ($n = 14, 16$)-Clustern des C_5 -Typs (mit C_2 -Achse). Die $\{\text{Mo}_8\}$ -Gruppe als Untereinheit der $\{\text{Mo}_{11}\}$ -Struktur ist schraffiert dargestellt, die beiden dunkelgrauen $(\text{Mo})^{\text{II}}$ -Oktaeder entsprechen den Hälften von zwei $\{\text{Mo}_2\}$ -Gruppen, das hier nach oben abgeklappte helle $(\text{Mo})^{\text{II}}$ -Oktaeder entspricht einer $\{\text{Mo}_1\}$ -Einheit.

Unter Berücksichtigung dieser strukturellen Besonderheiten des $\{\text{Mo}_{11}\}$ -Bausteins können die $\{\text{Mo}_{154}\}$ - und $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Cluster also als $\{\text{Mo}_{11}\}_{14}$ bzw. $\{\text{Mo}_{11}\}_{16}$ und der Kepleratcluster $\{\text{Mo}_{132}\}$ als $\{\text{Mo}_{11}\}_{12}$ klassifiziert werden (Abb. 4.1.6).

Die Unterschiede in der Symmetrie der $\{\text{Mo}_{11}\}$ -Strukturen dokumentieren somit die verschiedenen Reaktionsbedingungen, unter denen die jeweiligen Polyoxomolybdatverbindungen gebildet werden: im Falle des Kepleratclusters $\{\text{Mo}_{132}\}$ ist die Reaktionslösung ($\text{pH} = 4$) hoch reduziert, ergo werden alle äußeren $(\text{Mo}_5)^{\text{II}}$ -Positionen einheitlich (zu Mo^{V} -Zentren) reduziert, und die C_5 -Symmetrie des $\{(\text{Mo})^0(\text{Mo}_5)^{\text{I}}\}$ -Fragments bleibt unter diesen Bedingungen erhalten. Dahingegen sind Reaktionslösungen, aus denen Clusteranionen des Typs $\{\text{Mo}_{176}\}$ und $\{\text{Mo}_{154}\}$ isoliert werden können ($\text{pH} \sim 1-4$), weniger stark/hoch reduziert. Entsprechend wird nur ein Teil der $(\text{Mo}_5)^{\text{II}}$ -Positionen zu Mo^{V} umgesetzt, wodurch die C_5 -Symmetrie des $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Fragments aufgehoben wird. Gleichzeitig führt die höhere Protonierung zu einer stärkeren Krümmung der Clusterschale.

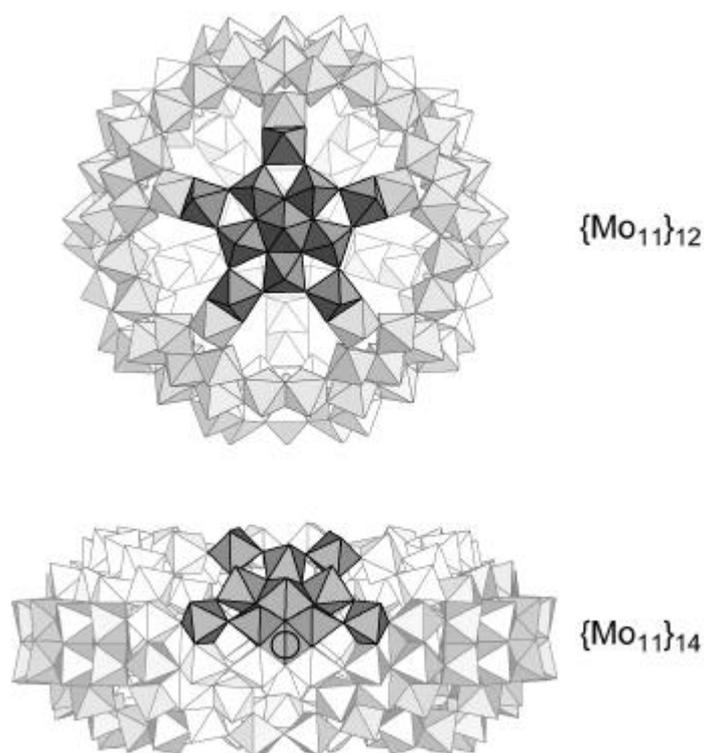


Abb. 4.1.6 Struktur des $\{\text{Mo}_{11}\}$ -Bausteins im Keplerat-Anion des Typs $\{\text{Mo}_{132}\}$ (oben) und im Ringanion des Typs $\{\text{Mo}_{154}\}$ mit eingekreister, aus der $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Ebene abgeknickter $(\text{Mo})^{\text{II}}$ -Einheit (unten).

Jüngst gelang es *E. Beckmann* durch Oxidation des $\{\text{Mo}_{132}\}$ -Clusters mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Cobaltsalzen Verbindungen des Typs $\{\text{Mo}_{176}\}$ darzustellen und zu kristallisieren.⁵⁶ Diese Reaktion legt nahe, daß sich intermediär ähnliche Fragmente in Lösung bilden resp. befinden, die dann entsprechend dem Reduktionsgrad der Lösung kondensieren. In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, daß sich auf diesem Wege nur Cluster des größeren Homologen, also des Typs $\{\text{Mo}_{176}\}$, bilden.

Neben der Ästhetik solcher Produkte werden aber auch – insbesondere im Bereich des Mesokosmos - praktische Funktionalitäten und Erwartungen mit der erhaltenen/jeweiligen geometrischen Form verbunden, es sei an dieser Stelle nochmals auf das in der Einleitung anskizzierte Wertepaar Form/Funktion verwiesen. Es ist deshalb nicht nur von rein akademischen Interesse, daß sowohl auf molekularer als auch auf makroskopischer Ebene bestimmte Strukturen, z. B. sphärische Gebilde aus Fünfecken und Sechsecken - offensichtlich einem allgemeinen Organisationsprinzip folgend - wiederkehren. Die 1986 von Kroto, Rice und Smalley sowie Heath entdeckten Buckminsterfullerene bilden eine Gruppe ebenfalls sphärisch geformter Moleküle aus dem Bereich der Kohlenstoffchemie. Abb. 4.1.7 stellt die beiden ikosaedrischen Verbindungen gegenüber.

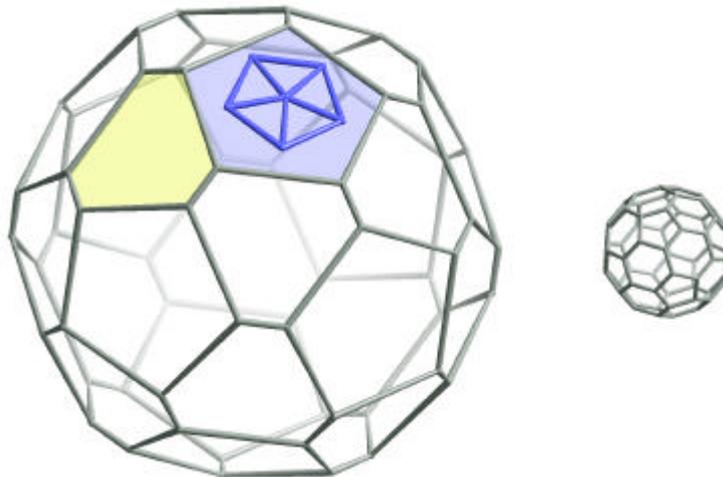


Abb. 4.1.7 Metallskelett des von den 30 $\{\text{Mo}^{\text{V}}_2\}$ -Linkergruppen (kurze Kanten) aufgespannten gekappten Icosaeders (links). Die langen Kanten der Hexagone grenzen an die pentagonalen $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Gruppen, von denen eine in ihrem Metallskelett dargestellt ist. An jedes Pentagon (blau) grenzen je fünf Hexagone – woraus sich die typische Fußballstruktur ergibt. Rechts der Vergleich zu dem regulären Analogon mit gleichen Kantenlängen, eine Geometrie, die etwa im Fulleren C_{60} (rechts, gleicher Maßstab) realisiert ist.

Viren hingegen sind gängige Beispiele für sphärische Nanoobjekte aus der Biologie. Sie sind ebenfalls aus kleineren Basiseinheiten regelmäßig aufgebaut, d.h. nicht nur in dieser Hinsicht ähneln Viren Kristallen organischer Moleküle oder den hier besprochenen Clusteranionen. Manchmal spricht man auch scherzhaft von Viren als "packaged chemicals". In diesem Zusammenhang ist auch der erkennbare topologische Bezug zu den Strukturen der sphärischen Proteinhüllen (Capside) von ikosaederförmigen Viren und den kugelförmigen Clusteranionen des Typs $\{\text{Mo}_{132}\}$ von Interesse. Capside setzen sich - ähnlich den hier vorliegenden Verhältnissen - aus Untereinheiten zusammen, wobei - analog den sich auf die Entwürfe des Architekten Buckminster Fuller für geodätische Kuppeln beziehenden Regeln von Caspar und Klug⁵⁷ - eine sphärische Hülle mit ikosaedrischer Symmetrie bevorzugt wird (für eine ausführliche Diskussion dieses Punktes vgl. Lit. 55).

"Eine Fähigkeit," - so schreibt Linus Pauling in seinem 1958 erschienen Buch *Chemie-Eine Einführung* über die ersten elektronenmikroskopischen Untersuchungen an Tomaten Bushy Stunt Viren (TBSV) - *"die Virusmolekeln mit gewöhnlichen, kleinen Molekülen teilen, ist die Fähigkeit zu kristallisieren. Die Molekeln eines Virus können Kristalle bilden, weil sie alle in Größe und Form im wesentlichen übereinstimmen und sich deshalb in der regelmäßigen Anordnung zusammenlegen können, die einen Kristall ausmacht."*⁵⁸

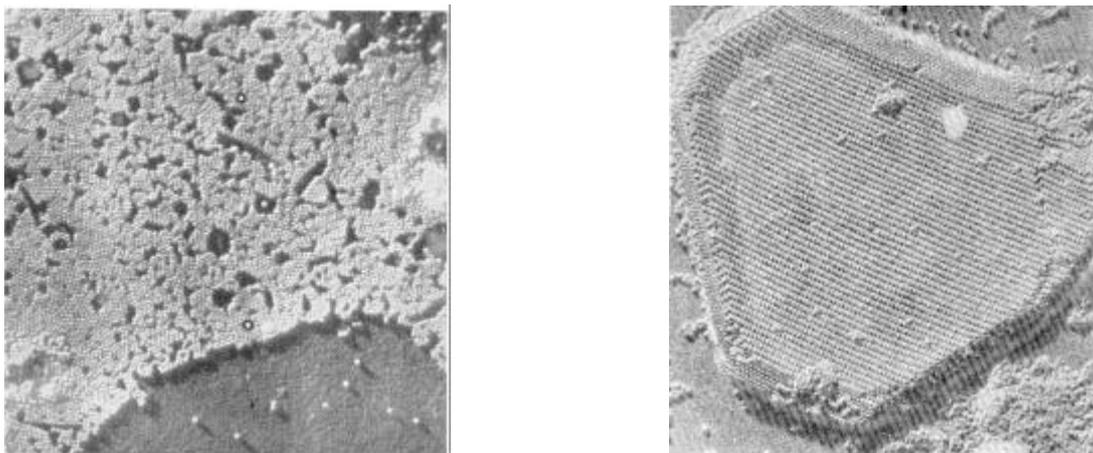


Abb. 4.1.9 (links) Elektronenmikroskopische Abbildung einer monomolekularen Schicht des Tomaten Bushy Stunt Virus. (Vergrößerung 1:55000)⁵⁹ (rechts) Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristallits des Southern Bean-Virus (Vergrößerung 1:31500)⁶⁰

Ähnliche elektronenmikroskopische Untersuchungen wie an den sphärischen Viren können relativ leicht an Clustern im Bereich 10^3 Å mittels eines SEM durchgeführt werden (vgl. hierzu die Untersuchungen von G. Schmid und H. Schnöckel an entsprechenden Metallkolloiden)⁶¹, will man jedoch jene sphärische Clusteranionen des Typs $\{Mo_{132}\}$ visualisieren, muß man auf Scanning Probe Microscopy (SPM), und dabei insbesondere auf Rastertunnelmikroskopie zurückgreifen. Diese Methode hat – seit ihrer Entdeckung vor rund 15 Jahren - zunehmend an Bedeutung bei entsprechender Untersuchung nanoskaliger Objekte gewonnen. H. Rohrer – einer der Väter dieser Technik - hat in einem seiner Übersichtsartikel davon gesprochen, daß *"Nanoscience is not a science in its own right; there are many different nanosciences. Thus, we could call nanoscience the science of dealing with nano-individuals."*

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals sphärische Cluster des Typs $\{Mo_{132}\}$ mittels eines Rastertunnelmikroskopes (STM) abgebildet. Die Schwierigkeit bei solchen Aufnahmen liegt darin, einerseits Meßartefakte zu vermeiden, andererseits die eigentlichen Nanoobjekte durch die angelegte Tunnelspannung nicht zu verändern. Insbesondere bei AFM[#]-Messungen, aber auch bei STM können die auf Oberflächen deponierten Nanoobjekte zudem durch die Sonde/Nadel bewegt werden.

Man muß deshalb parallel zu den Messungen Überlegungen anstellen, wie sich die zu untersuchenden Objekte auf der Substratoberfläche generell anordnen können. Dabei beobachtet man häufig, daß die gebildeten Filme entsprechend einer klassischen Kristallpackung aufgebaut sind. Im folgenden soll deshalb ein kurzer Abriß der ersten Schritte

[#] Atomic Force Microscope oder Rasterkraftmikroskop

während der Kristallisation (oder genauer der Keimbildung) und der sich daraus ableitenden Konsequenzen für STM-Untersuchungen gegeben werden. Die Grundlage für eine erfolgreiche Kristallzüchtung liefert die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung für den Phasenübergang, der zur Kristallisation ausgenutzt werden soll. Erfahrungsgemäß setzt die Kristallisation an verschiedenen Stellen einer Lösung ein, indem sich dort Kristallkeime bilden. Man unterscheidet bei der Kristallisation diesen Prozess der Keimbildung von dem sich anschließenden Kristallwachstum.

Aus einem Kristallkeim kann bei ungestörtem Wachstum ein ebenflächig begrenzter Körper, ein Polyeder, entstehen. Welche Netzebenen und Gittergeraden dabei in der äußeren Form des (späteren) Kristalles in Erscheinung treten und in welchem gegenseitigen Verhältnis, ist von den äußeren physikalisch-chemischen Bedingungen abhängig. Als elementare Prozesse laufen beim Kristallwachstum wie bei der Keimbildung Diffusionsprozesse und Anlagerungen weiterer molekularer Bausteine an den bereits gebildeten Kristallit ab. Durch die Anlagerungsprozesse verschieben sich die ebenen Begrenzungsflächen des Kristalls in die Richtung ihrer Normalen. Die Geschwindigkeit dieses Vorganges wird oftmals als lineare Kristallisationsgeschwindigkeit bezeichnet. Sie ist um so größer, je geringer die Besetzungsdichte der entsprechenden Netzebene ist. Da sich schnell verschiebende Netzebenen im Verlauf des Wachstumsprozesses kleiner werden (vgl. Abb. 4.1.10), wird der Kristall schließlich durch dichtbesetzte Netzebenen begrenzt.

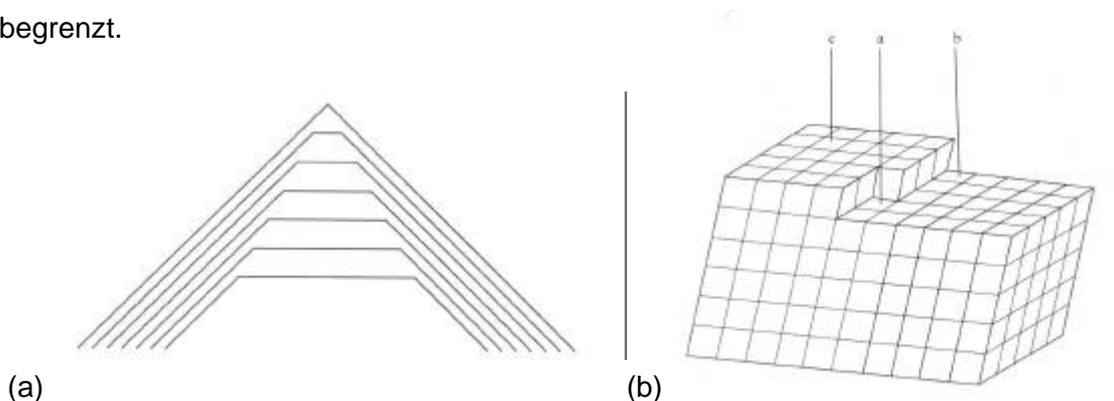


Abb. 4.1.10 (links) Netzebenen, die sich beim Wachsen des Kristalls schnell verschieben, werden dabei kleiner und können ganz verschwinden. (rechts) Möglichkeiten der Anlagerung eines Gitterbausteins an einen Kristall: Fortsetzen einer Kette (a), Anlagern an eine Stufe (b) und Beginn einer neuen Schicht (c).

Idealerweise verwendet man für STM-Untersuchungen monomolekulare Schichten der zu untersuchenden Probe, allerdings ist dies bei Kristallisation resp. Deponieren durch Auftropfen nur schwer zu erreichen. Ein gleichmäßiges Wachstum der Probe auf der Substratoberfläche wird zumeist durch die unterschiedlichen Packungen der Probe und des Substrates zusätzlich erschwert.

Betrachtet man nunmehr das Deponieren kugelförmiger Nanoobjekte auf Graphitträgern, so stellt sich die Frage, ob unter diesem Gesichtspunkt nicht andere Wachstumsverläufe günstiger sind als das ungestörte Wachstum einer ebenen Fläche. Tatsächlich zeigt sich im Falle der STM-Untersuchungen an C_{60} -Molekülen, daß für das Kristallwachstum auch Kristallbaufehler von großer Bedeutung sind und man Abweichungen von der klassischen hexagonalen Packung beobachtet.

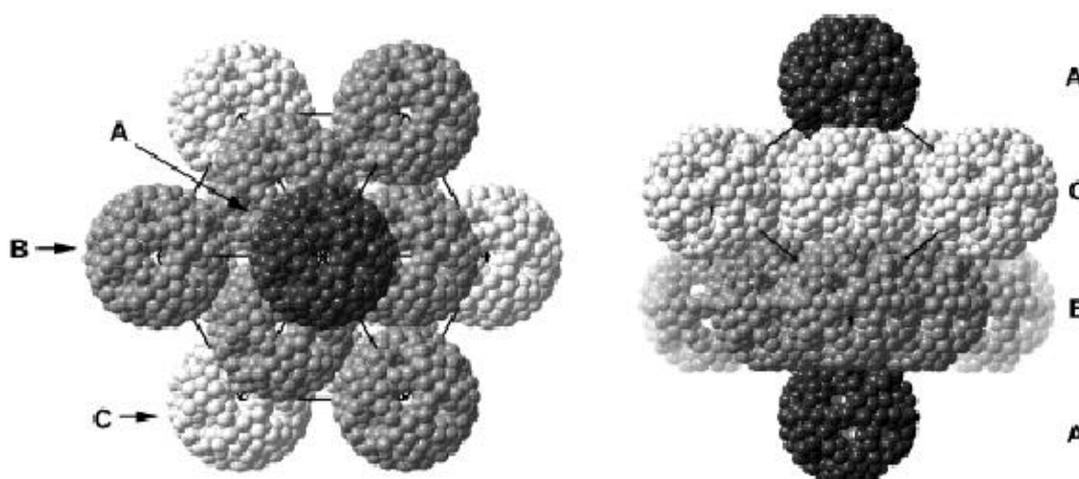


Abb. 4.1.11 Darstellung der Packung des $\{Mo_{132}\}$ -Clusters im Kristallverband (raumfüllende Darstellung mit Blickrichtung entlang $[111]$ (links) sowie senkrecht hierzu (rechts). Die spärliche Anionen bilden eine kubisch dichteste Kugelpackung.

Als ersten Anhaltspunkt für die Bewertung der Abbildungen neben der Größe der Anionen kann bei STM-Untersuchungen die Kristallpackung der jeweiligen Nanoobjekte – hier $Fm\bar{3}$ - dienen. Die spärlichen Polyoxomolybdate bilden im Kristall eine kubisch dichteste Kugelpackung (Schichtfolge ABCA..), wobei die Kantenlänge der Elementarzelle 4.6 nm und damit die der Diagonalen 6.5 nm beträgt (Abb. 4.1.11).

Für die STM-Untersuchungen wurde auf verschiedene Substrate wässrige Lösungen des $\{Mo_{132}\}$ -Clusters aufgetropft und das Lösungsmittel bei unterschiedlicher Umgebungstemperatur verdampft. Anschließend wurden die auf diese Weise erhaltenen dünnen Filme bei Raumtemperatur mittels STM untersucht. Das Ergebnis dieser Untersuchungen auf HOPG-Trägern zeigt Abb. 4.1.12.

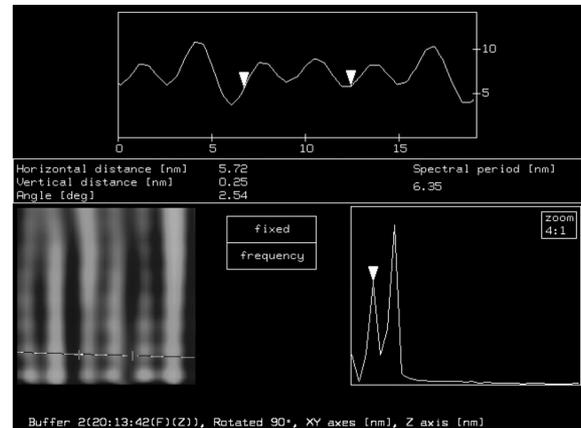
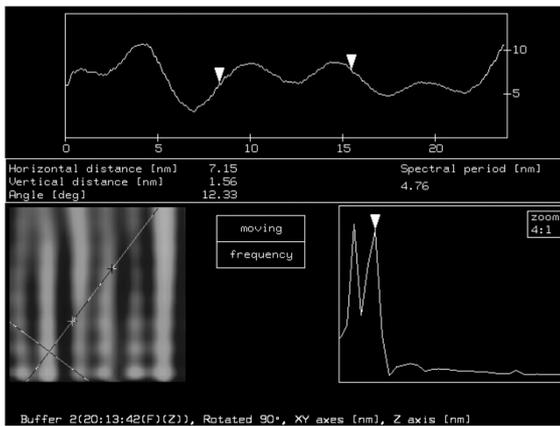
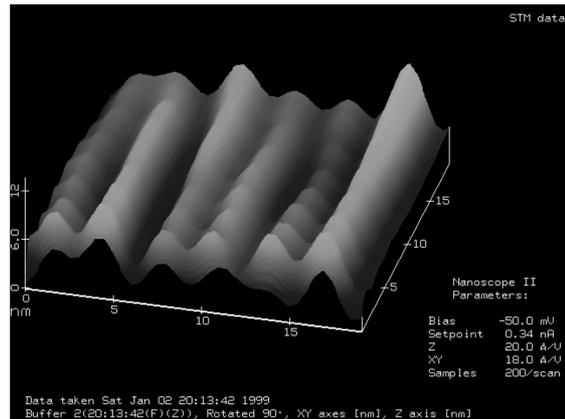
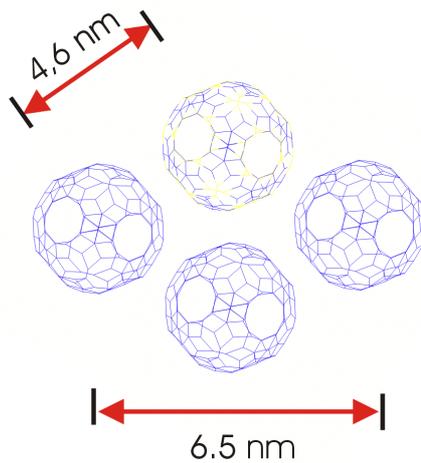


Abb. 4.1.12 STM-Aufnahmen des $\{Mo_{132}\}$ -Cluster auf HOPG (Nanoscope II (Fa. DI), Pt/Ir-Tip, Raumtemperatur, $U_T = -50$ mV, $I_T = 0.34$ nA, 200 Points/Scan, 2D-FFT). Man erkennt deutlich die kugelförmigen Polyoxomolybdate und die (spektrale) Periode stimmt mit den aus den Zelldimensionen berechneten Abständen überein.

Auch auf dem Substrat (hier HOPG) nehmen die sphärischen Anionen also eine leicht verzerrte kubische Packung ein, wobei aber in Abhängigkeit vom Substrat und der Abdampfgeschwindigkeit die Abweichungen gegenüber der Anordnung/Packung im Kristall kleiner oder größer sind. Um Meßartefakte auszuschließen (vgl. Anhang A11), wurden zusätzliche Messungen auf mehreren verschiedenen Substraten (verschiedene HOPG-Träger und Goldfilm) durchgeführt, die im Prinzip vergleichbare Ergebnisse lieferten.

Die Qualität der Aufnahmen hängt bei Clustern dieser Größe wesentlich auch von der Qualität der Nadel (=Geometrie und Größe des Tips) ab. Die ersten Messungen an den Polyoxomolybdaten ergaben grundsätzlich eine zu große spektrale Periode, d.h. zu große Abstände zwischen den spärlichen Gebilden, was einerseits auf eine Überstruktur oder

Probleme bei der Messung des Tunnelstromes hindeutete. Aktuelle Untersuchungen von D. Klyachko an C_{60} Monolagen zeigen, daß man die Halbwertsbreite, d.h. die Breite bei halber Gesamthöhe[#], im wesentlichen die Schärfe, mit der ein Objekt beschrieben werden kann, definiert (vgl. Abb.4.1.13⁶² Im Falle der C_{60} -Moleküle variiert der experimentell bestimmte Durchmesser von 6.5 bis 12 Å (zum Vergleich der aus Einkristallstrukturanalysen bestimmte Durchmesser des C_{60} -Moleküles beträgt 7.1 Å)⁶³

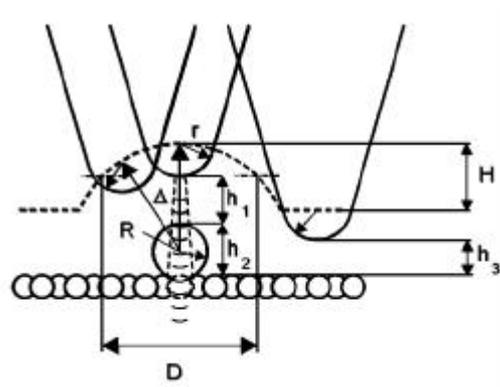


Abb. 4.1.13 Schematische Darstellung des Tunnelkontaktes und des Weges, den die Tunnelspitze über einem sphärischen Objekt nimmt. Der Tunnelkontakt findet seitlich und oberhalb des Clusters mit unterschiedlichen Bereichen der Tunnelspitze statt. ($D = \text{FWHM}$, vgl. Text)

Man kann also nach den ringförmigen, auch die kugelförmige Polyoxomolybdate mittels STM abbilden. Dies eröffnet nunmehr verschiedene Möglichkeiten, diese Cluster oder "molekulare Kugeln" auf Oberflächen zu deponieren, zu bewegen und zueinander zu orientieren. Ein aktuelles Beispiel einer solchen Manipulation mittels STM stellt der molekulare Abacus aus der Gruppe um H. Shigekawa dar.⁶⁴ Dabei handelt es sich um ein Rotaxan bestehend aus mehreren α -Cyclodextrinmolekülen auf einem PEG-Strang, die selektiv mechanisch durch die Tunnelspitze bewegt werden können.

Greift man nunmehr das Zitat von H. Rohrer nochmals auf ("*Thus, we could call nanoscience the science of dealing with nano-individuals.*"), so stellt sich die Frage, wieweit man an dieser Verbindungsgruppe Chemie betreiben kann und dadurch die Eigenschaften des/der jeweiligen "nano-individuals" ändern resp. beeinflussen kann, um so zu neuen Materialeigenschaften zu gelangen.

[#] Auch als FWHM = Full Width at Half Maximum bezeichnet.

Kapitel 4.2 Variation der Inneren Oberfläche

Wie im vergangenen Kapitel beschrieben, stellen die isolierten Nanokugeln des Typs $\{\text{Mo}_{132}\}$ also im Prinzip größere Homologe des Buckminsterfulleren dar. Nachdem die Fullerene durch das Verfahren von Krätschmar und Huffman⁶⁵ größere Mengen dieser Cluster verfügbar waren, wurde sehr bald gezielt versucht, Reaktionen an Fullerenen, insbesondere an C_{60} , durchzuführen. Dies führte zu neuen Verbindungen, wobei insbesondere die *sog.* *exo-* und *endohedralen* Strukturen besonderes Interesse erzeugten/erfuhren.

Logischerweise ergab sich aus der erfolgreichen Synthese des ersten Keplerates zwangsläufig die Frage, ob man auch im Fall des $\{\text{Mo}_{132}\}$ -Clusters beide, d.h. innere und äußere, Oberflächen chemisch modifizieren oder derivatisieren kann. Derivatisierung im Falle der Fullerene beruht im wesentlichen auf der Reaktivität der Doppelbindungen des Fulleren, in vorliegendem Fall gilt es hingegen die Reaktivität der anorganischen Clusterschale mit ihren unterschiedlichen Baueinheiten auszunutzen, um Modifikationen des Grundsystems zu erreichen. So sind $\{\text{Mo}^{\text{V}}_2\}$ -Zweikernkomplexe seit langem bekannt und erste Austauschreaktionen an diesen Komplexen wurden von G. Sykes und Mitarbeitern bereits vor über 20 Jahren studiert. Es sollte sich also mit diesem Wissen ein Austausch der koordinierenden Liganden als relativ einfach erweisen.

Betrachtet man zunächst eine Cornolly-Oberfläche (Abb. 4.2.1), der ein Wassermolekül mit $r = 1.8 \text{ \AA}$ als Probenmolekül zugrundeliegt, wird jedoch schnell deutlich, daß ein direkter Austausch der koordinierenden Liganden durch die Poren des Clusteranions nur relativ eingeschränkt stattfinden kann. Dennoch erwies es sich experimentell als relativ einfach, den inneren Hohlraum selektiv auszukleiden, indem man einer Lösung der $\{\text{Mo}_{132}\}$ -Cluster (mit eingekapselten/koordinierenden Acetatliganden) einen Überschuß geeigneter zweizähliger Liganden zufügt und einen entsprechenden pH-Wert einstellt.

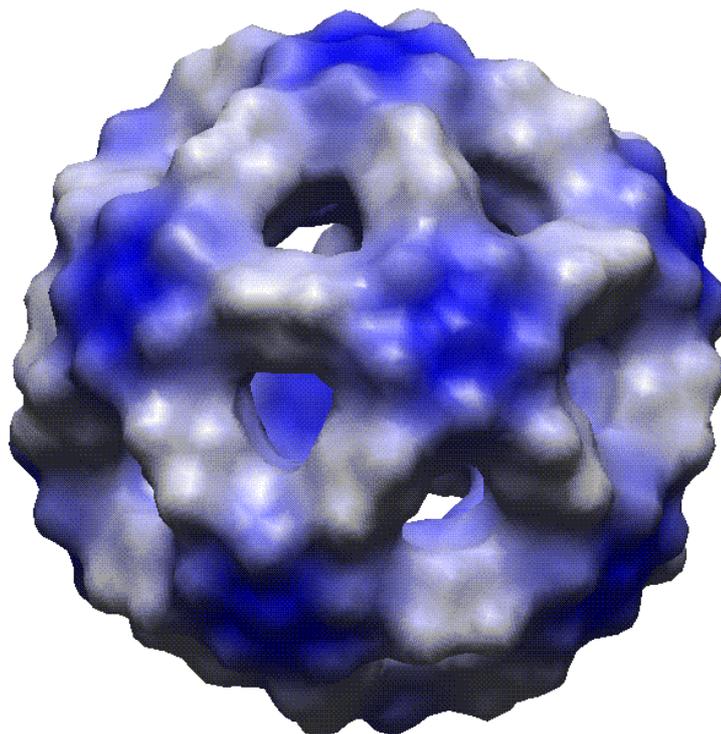


Abb. 4.2.1 Ansicht der Conolly-Oberfläche eines Clusteranions des Typs $\{\text{Mo}_{132}\}$; die Conolly-Oberfläche wurde mit einem Probenmolekül mit $r = 1.8 \text{ \AA}$ generiert.⁶⁶

Sukzessive werden dann Acetatliganden gegen die im Überschuß vorhandenen Liganden ausgetauscht, die dann anstelle der Acetatliganden an die $\{\text{Mo}_2^*\}$ -Gruppen koordinieren. Das Ausmaß des Austausches hängt dabei von der Nukleophilie des zugesetzten Liganden und dem pH-Wert der Lösung ab. Bereits publizierte Beispiele hierfür sind der Austausch von Acetat- gegen Sulfat- oder Hypophosphitliganden.⁶⁷ Auf den zugrundeliegenden Mechanismus soll nicht näher eingegangen werden, nur sei hier angemerkt, daß sich zum Austausch der Liganden die Clusterschale öffnen muß. Eine Modellvorstellung geht dabei von einem molekularen Korb des Typs $\{\text{Mo}_{116}\}$ als Zwischenstufe aus, der in Form eines Natriumsalzes aus Lösungen mit stärker polarisierenden Kationen erhalten werden kann.

Alternativ kann man natürlich bereits bei der Synthese anstelle der Acetate andere Carbonsäuren verwenden und somit die koordinierenden Liganden verändern. Reduziert man Molybdat in Gegenwart von Ameisensäure mit Hydraziniumhydrat, erhält man innerhalb einer Woche rote Kristalle, deren Schwingungsspektren, insbesondere das bandenarme Ramanspektrum, mit denen des analogen Keplerates mit Acetatliganden im wesentlichen übereinstimmen. Die Verbindung mit der Formel $(\text{NH}_4)_{42}[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{HCOO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}] \times 30 \text{ NaOCCH} \times 250 \text{ H}_2\text{O}$ kristallisiert in der Raumgruppe $R3$ und das Kristallgitter wird wie-

derum von den sphärischen Clusteranionen des Typs $\{\text{Mo}_{132}\}$ dominiert. Die kugelförmige Clusterhülle der Anionen wird – wie bei der analogen Verbindung mit Acetatliganden – aus zwölf $\{\text{Mo}_{11}\}$ -Einheiten aufgebaut, die man wiederum in $\{\text{MoMo}_5\}$ -Gruppen sowie fünf $\{\text{Mo}^{\text{V}}_2\}_{1/2}$ -Gruppen zerlegen kann.

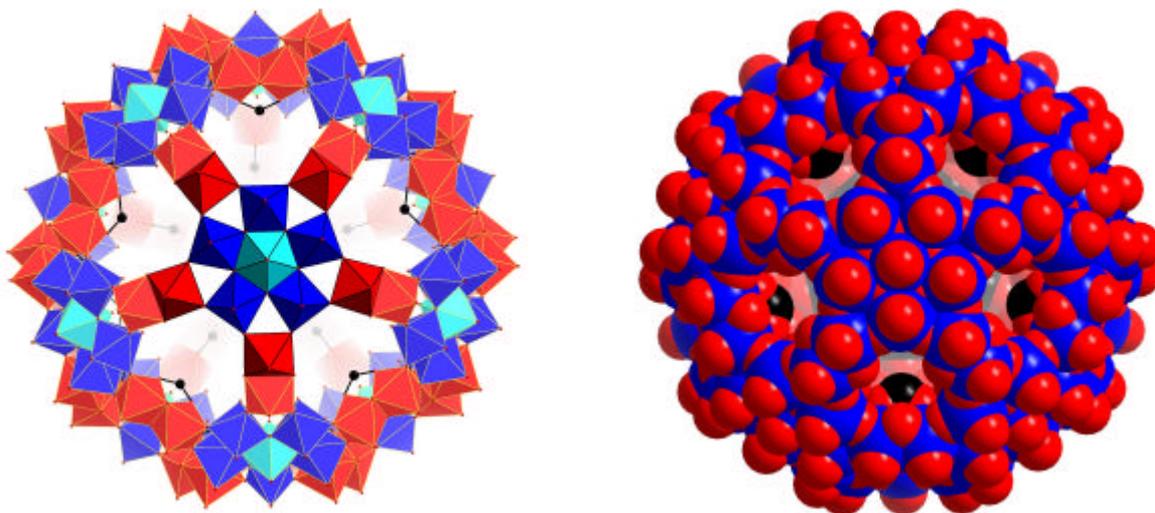


Abb. 4.2.2 (links) Ansicht der Struktur des Clusteranions entlang einer fünfzähligen Achse, wobei eine pentagonale Einheit des Typs $\{\text{Mo}_{11}\}$ hervorgehoben ist. Die zentrale $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Einheit wird über fünf $\{\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4\}^{2+} = \{\text{Mo}^{\text{V}}_2\}$ -Gruppen mit fünf anderen $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Einheiten verknüpft. ($\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Einheiten in blau mit der zentralen $\{\text{MoO}_7\}$ -Bipyramide in cyan; $\{\text{Mo}^{\text{V}}_2\}$ in rot) (rechts) Man erkennt deutlich die sphärische Gestalt des Anions und die Poren im Clustergerüst (Ball-and-Stick-Darstellung, Molybdänatome in blau, Sauerstoffatome in rot).

Interessanterweise ist es im Falle des kleineren Carboxylatliganden möglich, die Lage der Nichtwasserstoffatome im Clusterinneren innerhalb/bei der Röntgenstrukturanalyse aufzulösen. Man beobachtet eine strukturierte Anordnung, die einer Zwiebel ähnelt (vgl. Abb. 4.2.3). Sechs Wassermoleküle[#] mit einer nahezu trigonalprismatischen Anordnung bilden die innerste Schale mit einem (mittleren) Abstand von 3.5 Å vom (nicht besetzten) Mittelpunkt der "Zwiebel". Die zweite Schale ist näherungsweise dichtest gepackt und enthält ca. 35 Wasserliganden (Abstand 6.2 – 6.9 Å), während die dritte Schale – beeinflusst durch die in den Innenraum ragenden Formiatliganden – weniger Wassermoleküle enthält. Man findet diese im wesentlichen im Bereich der Poren ($d = 8.2 - 8.7$ Å). Nimmt man das Metallsauerstoffgerüst der Clusterschale hinzu, so bilden die an die Molybdänzentren koordinierenden Wasserliganden ($n=72$) gemeinsam mit den Formiatliganden ($n=30$, $d =$

[#] Wenn im folgenden von Wassermolekülen gesprochen wird, handelt es sich i.d.R. um die röntgenstrukturanalytisch zuordbare Elektronendichte der Nichtwasserstoffatome, die aufgrund der typischen Abstände untereinander Wassermolekülen zugesprochen wird. Es ist allerdings nicht auszuschließen, daß auch Ammoniumkationen am Aufbau dieses van-der-Waals Clusters beteiligt sind.

ca. 10.5 Å) eine vierte Schale, und die terminalen Sauerstoffliganden spannen wiederum eine eigene Schale mit $n=132$ und $d=$ ca. 14.7 Å auf.

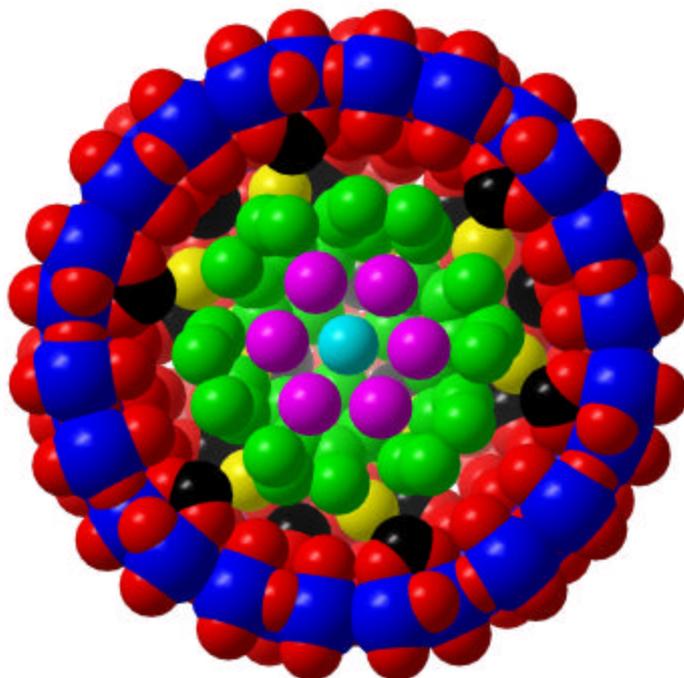


Abb. 4.2.3 Querschnitt durch das Clusteranion mit eingeschlossenen *van der Waals*-Cluster. Zur Verdeutlichung (vgl. voranstehende Fußnote) sind im Clusterinneren nur die lokalisierten Nichtwasserstoffatome dargestellt. Die verschiedenen Schalen werden durch unterschiedlichen Farben codiert, beginnend mit dem (unbesetzten) Zentrum in cyan, über die erste Koordinationsschale in violett ($d=3.5$ Å), die zweite (grün, 6.2 – 6.9 Å) und dritte Schale (gelb, 8.2 – 8.7 Å) bis zum Polyoxomolybdatgerüst (Sauerstoffatome in rot, Kohlenstoffatome der Formiatliganden in schwarz, Molybdänatome in blau).

Eine solche prismatische Anordnung wird auch bei Untersuchungen von Viant und Mitarbeitern an kleinen Wasserclustern beobachtet.⁶⁸ Quantenmechanische Rechnungen von Farrar und Mitarbeitern belegen, daß im Fall von $n=6$ eine trigonalprismatische gegenüber einer oktaedrischen Anordnung aufgrund der Wechselwirkungen bevorzugt wird. Eine Zusammenfassung der neueren Ergebnisse im Bereich der *van der Waals*-Cluster bietet ein Sonderband von *Chemical Reviews*, es sei an dieser Stelle insbesondere auf die dort publizierten Untersuchungen von U. Buck und F. Huisken verwiesen.⁶⁹

Versuche zur Darstellung eines Keplerates mit Chloracetatliganden durch Reduktion einer entsprechenden Lösung von Ammoniumheptamolybdat führten neben relativ viel amorphen Pulver zu wenigen Kristallen, deren Zelldimensionen mit denen der anderen Cluster des Types $\{Mo_{132}\}$ übereinstimmen. Allerdings war die Fehlordnung im Clusterinneren so hoch, daß man über Einkristallstrukturanalysen keinen weiteren Einblick in den Aufbau des eingeschlossenen *van der Waals*-Clusters erhalten konnte.

Der Vergleich der UV/VIS-Spektren dieser Verbindung mit Spektren, die S. Ostrowetsky Anfang 1964 bei Untersuchungen an reduzierten Molybdatlösungen aufgenommen hat, legt den Schluß nahe, daß bereits damals Keplerate synthetisiert und isoliert wurden.⁷⁰ Eine vollständige Aufklärung der molekularen Zusammensetzung war jedoch mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht möglich, dennoch kann der Hinweis im Handbuch für Anorganische Chemie⁷¹ auf eine granatrote Verbindung, die bei pH 4 in Gegenwart von Chloressigsäure entstehen soll, nunmehr retrospektiv als erster Fingerzeig auf die Existenz der Keplerate gewertet werden. Die von S. Ostrowetsky als $[\text{Mo}^{\text{V}}_3\text{Mo}^{\text{VI}}_3\text{O}_{18}\text{H}]^{2-}$ bestimmte elementaranalytische Zusammensetzung der Verbindung weist bei Extrapolation auf die tatsächliche Formel der Cluster des Typs $\{\text{Mo}_{132}\}$ im übrigen nur eine bemerkenswerte kleine/geringe Abweichung hinsichtlich Molybdän/Sauerstoffverhältnis und Reduktionsgrad auf.

Neuere Untersuchungen von *S.K. Das* und *E. Beckmann* zeigen desweiteren, daß bei Substitution der Carboxylatliganden durch Phosphat in Abhängigkeit des pH-Wertes Molybdatfragmente an die Phosphatliganden koordinieren.⁷² Parallel werden derzeit ³¹P-NMR-Untersuchungen an Kepleraten mit Hypophosphitliganden durchgeführt, um weitere Informationen über den Austauschprozess (auch als "Open and Shut" bezeichnet) zu erlangen.⁷³

Kapitel 4.3 Substitution der Metallzentren in den pentagonalen Bipyramiden

Nachdem Cluster des Typs $\{\text{Mo}_{132}\}$ mit verschiedenen koordinierenden Liganden isoliert worden waren und sich im Laufe der STM-Untersuchungen die hohe Stabilität dieser Verbindung herausgestellt hatte, ergab sich konsequenterweise die Frage, inwiefern das Reaktionssystem weitere Variationen dieses sphärischen Prototypes zuläßt. Denkbar wären - neben der bereits beschriebenen Modifizierung der inneren Clusteroberfläche - Variationen resp. Substitutionen im Metallsauerstoffgerüst, wobei sowohl die verbrückenden Einheiten, als auch die sog. pentagonalen Baueinheiten substituiert werden können.

Die Variation der verbrückenden Bausteine (Linker) soll im Rahmen dieser Arbeit nur kurz erwähnt werden. Derzeit prominentestes Beispiel dafür ist der sog. "Eisenball", eine Verbindung, bei der alle verbrückenden $\{\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4\}$ -Gruppen durch Fe(III)-Zentren ersetzt wurden und die mit einem (molekularen) Gesamtspin von $S=30 \times (5/2) = 75$ den größten bislang bekannten molekularen Paramagneten darstellt. Interessanterweise kann diese Verbindung sowohl durch Abbau des $\{\text{Mo}_{132}\}$ in Gegenwart von Fe(III)-chlorid als auch durch eine direkte Synthese dargestellt werden.⁷⁴ Der Ersatz geht einher mit einer Verkleinerung des Kugeldurchmessers, sodaß man zugleich von einem molekularen Sizing sprechen kann. (Abb. 4.3.1)

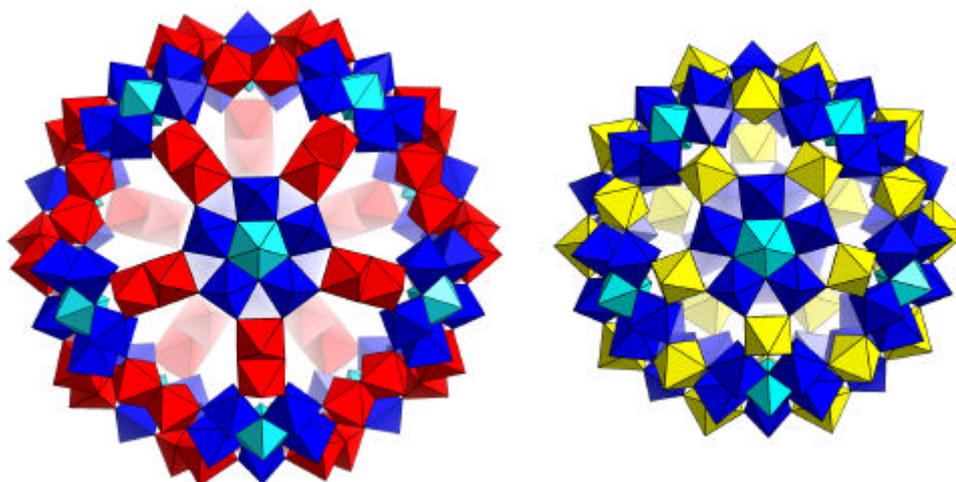


Abb. 4.3.1 Vergleich der beiden Keplerate, links $\{\text{Mo}_{132}\}$ -Clusteranion, rechts $\{\text{Fe}_{30}\text{Mo}_{72}\}$ -Cluster; beide in Polyederdarstellung (Farbcode rot $\{\text{Mo}_2\}$ -Gruppen, gelb Fe(H_2O), blau $\{\text{MoMo}_5\}$ -Gruppen, cyan $\{\text{MoO}_7\}$ pentagonale Bipyramide).

Ergänzend wurden deshalb auch STM-Untersuchungen an diesen Eisenbällen, d.h. Verbindungen des Typs $[\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{254}(\text{CH}_3\text{COO})_{10}\{\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})\}_3(\text{H}_2\text{O})_{87}] \times \text{ca. } 80 \text{ H}_2\text{O}$, durchgeführt (vgl. auch Kap. 4.1). Im Kristallgitter liegen die sphärischen Cluster ebenfalls kubisch angeordnet vor, allerdings besteht im Gegensatz zu den Clustern des Typs $\{\text{Mo}_{132}\}$ die Möglichkeit, daß die diskreten Cluster in einer weiteren Kondensationsreaktion miteinander reagieren können. An der Clusteroberfläche findet man 30 Fe(III)zentren mit koordinierenden Wasserliganden, sodaß in einer intermolekularen Kondensationsreaktion benachbarte Cluster unter Abspaltung von Wasser über Fe-O-Fe-Brücken miteinander verknüpft werden können. Dies führt zu einem zweidimensionalen Netzwerk der kugelförmigen Cluster (vgl. Abb. 4.3.2), das meßtechnisch den Vorteil birgt, daß man nunmehr nicht mit der Tunnelspitze einzelne Cluster bewegen kann.

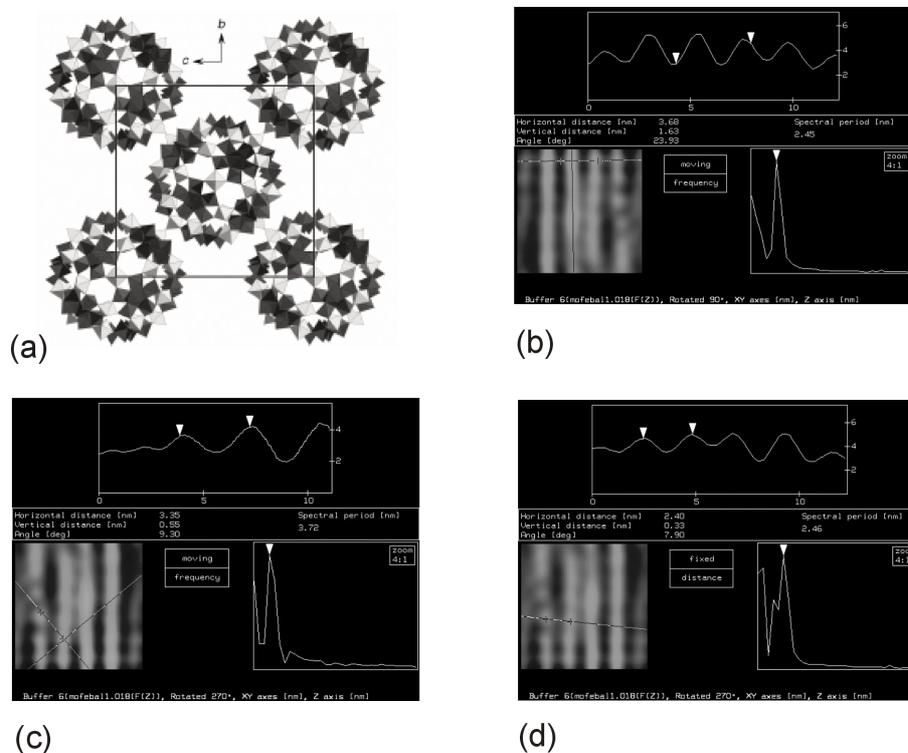


Abb. 4.3.2 (a) Ausschnitt aus dem Kristallverband des neutralen Clusters mit der Formel $[\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{254}(\text{CH}_3\text{COO})_{10}\{\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})\}_3(\text{H}_2\text{O})_{87}] \times \text{ca. } 80 \text{ H}_2\text{O}$ (in Polyederdarstellung)⁷⁵ (b)-(d) STM-Aufnahmen des $\{\text{Fe}_{30}\text{Mo}_{72}\}$ -Cluster auf HOPG (Nanoscope II (Fa. DI), Pt/Ir-Tip, Raumtemperatur, $U_T = -200 \text{ mV}$, $I_T = 0.59 \text{ nA}$, 400 Points/Scan, 2D-FFT). Man erkennt deutlich die kugelförmigen Polyoxomolybdate (b,c) und die (spektrale) Periode stimmt mit den aus den Zelldimensionen berechneten Abständen überein (d).

Abb. 4.3.2 zeigt die Ergebnisse der STM-Messungen an den Clustern des Typs $\{\text{Fe}_{30}\text{Mo}_{72}\}$. Man findet wiederum die Zellparameter der kubischen Packung sowie in der Periodizität (sog. "spectral period" in Abb. 4.3.2) auch die einzelnen Cluster.

Nachdem es relativ schnell klar war, daß die verbrückenden Bausteine variiert werden konnten, war es nur eine logische Frage, ob man dann nicht auch die Mo(VI)-Zentren in den pentagonalen Baueinheiten ersetzen kann. Als möglicher Ersatz kam aufgrund der chemischen Ähnlichkeit nur das höhere Homologe des Molybdäns, also das Wolfram, in Betracht. Wolfram bildet neben den Parawolframatn auch eine ganze Reihe weitere Wolframate, deren Struktur sich vom $\{V_{10}O_{28}\}$ ableiten und die damit strukturell dem bereits beschriebenen Heptamolybdat ähneln und somit eine Substitution der Molybdän(VI)zentren wahrscheinlich machen. Wie kann nun der Einbau von Wolfram in eine solche kugelförmige Verbindung bewerkstelligt werden ?

Dazu wurden zweierlei Wege beschritten. Ausgehend von der Vorstellung, daß sich reduzierte Zweikerneinheiten bilden, die im Falle des Molybdän als Aquaionen isolierbar sind, die analogen Wolframaquaionen hingegen in wäßrigen Medien relativ schnell reoxidieren und zusätzlich der Vergleich der Redoxpotentiale⁷⁶ Mo(V)/Mo(VI) gegenüber W(V)/W(VI) eine Kombination W(V)/Mo(VI) unter den üblichen Reaktions/Systembedingungen nicht erwarten ließ, führten zu dem Gedanken, Molybdat in Gegenwart von Wolframat zu reduzieren und durch Wahl des geeigneten Molenbruch entsprechend Clusteranionen des Types $\{Mo^V_{60}W_{72}\}$ aufzubauen.

Erste Versuche gingen dabei von der Reduktion einer gemischten Molybdat-/Wolframatlösung aus, wobei der Molenbruch der Ausgangslösung bereits entsprechend dem im gewünschten Produkt vorliegenden Verhältnis der Molybdän- und Wolframzentren (60 zu 72) gewählt wurde. Nach mehreren Wochen Kristallisationszeit wurde neben einem amorphen Pulver auch einige wenige rotbraune Kristalle erhalten. Diese Kristalle wurden mechanisch vom Pulver getrennt und beide Fraktionen sowohl schwingungsspektroskopisch, als auch elementaranalytisch untersucht. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen zeigten das gleiche Signalmuster für beiden Proben, allerdings variierte die Intensität der signifikanten Banden bei Pulver und Kristallen z.T. deutlich.

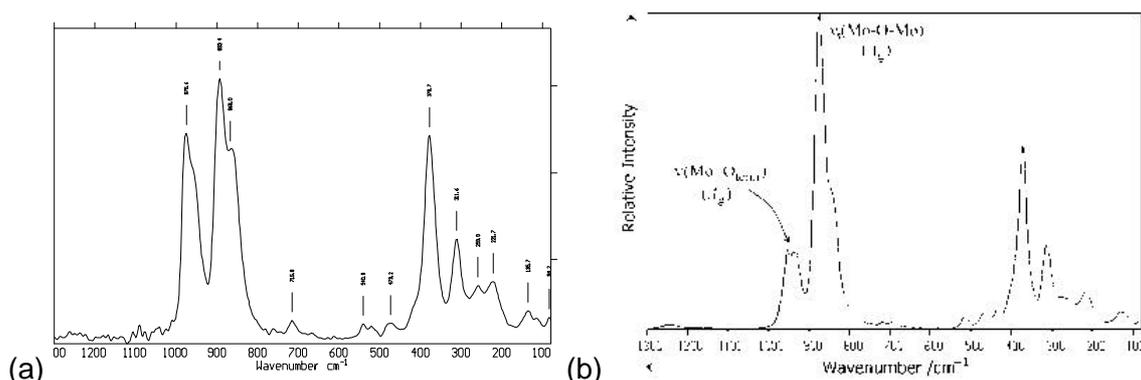


Abb. 4.3.3 Vergleich der Ramanspektren des $\{Mo_{60}W_{72}\}$ (a) sowie des reinen Molybdänkeplerates $\{Mo_{132}\}$ (b).

Man beobachtet gegenüber Verbindungen des Typ $\{\text{Mo}_{132}\}$ eine Verschiebung und Aufspaltung der A_g -Bande bei 960 cm^{-1} und eine Zunahme der Intensität der Schulter bei 980 cm^{-1} , was auf eine partielle Substitution von Mo-O- durch W-O-Bindungen hindeutet.

An den Kristallen wurden zur Aufklärung der Struktur Einkristallröntgenstrukturanalysen durchgeführt. Die Verbindung mit der Formel kristallisiert – wie der reine Molybdätkluster – in der Raumgruppe $Fm\bar{3}$, wobei das Kristallgitter aus diskreten kugelförmigen Polyoxomolybdatanionen des Typs $\{\text{Mo}_{60}\text{W}_{72}\}$, Natriumionen und Wassermolekülen aufgebaut wird. Wie im Fall der reinen Molybdänsauerstoffkeplerates kann man das Clusteranion gedanklich strukturell in verbrückende $\{\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4\}$ -Einheiten und pentagonale $\{\text{MM}_5\}$ -Gruppen (M=Mo;W) zerlegen. Wiederum koordinieren Acetatliganden an die $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten und bilden zusammen mit den 72 an die pentagonalen Einheiten koordinierenden Wasserliganden die innere Oberfläche des Clusteranions. Anhand der mit der Anwesenheit von Wolfram korrespondierenden höheren Elektronendichte und den veränderten M-O-Abständen in den $\{\text{MM}_5\}$ -Einheiten kann gezeigt werden, daß es tatsächlich gelungen ist, Molybdän(VI)-zentren zu substituieren. Ungeklärt bleiben hingegen die Zusammensetzung des rotbraunen Pulvers sowie der Grad der Substitution in den pentagonalen Baueinheiten.

In Zusammenhang mit den XANES-Untersuchungen an den funktionalisierten Molybdänblauclustern bot sich die Möglichkeit, auch Messungen an den verschiedenen Kepleraten durchzuführen. Durch Synthese von Kepleraten, bei denen bestimmte Molybdänzentren durch andere Metalle ersetzt wurden, sollte es möglich, gezielt bestimmte Baueinheiten des Keplerats mittels XANES zu untersuchen. Dies setzt allerdings voraus, daß man beide Baueinheiten – Linker wie z.B. $\{\text{Mo}^{\text{V}}_2\}$ -Gruppen und Pentagone z.B. $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Einheiten – elektronisch separiert betrachten kann. Besonders reizvoll erscheint in diesem Kontext der Vergleich der beiden $\{\text{Mo}_{60}\text{W}_{72}\}$ -Probenfraktionen, insbesondere da die Röntgenabsorptionsspektroskopie eine elementspezifische Methode darstellt, und es im Gegensatz zur Einkristallröntgenstrukturanalyse ermöglichen, auch amorphe Proben zu untersuchen.

Die Wolfram M_{II} -Kante liegt bei 2575 eV , also bei einer um 55 eV höheren Energie als die Molybdän L_{III} -Kante und beeinflusst damit den betrachteten XANES-Bereich nicht. Die übrigen Wolframkanten stören die Messungen der Molybdänkanten ebenfalls nicht, da die Energien der Absorptionskanten nicht mit den hier betrachteten Energien übereinstimmen. Im Falle des $\{\text{Mo}_{60}\text{W}_{72}\}$ sollten also theoretisch nur die $\{\text{Mo}^{\text{V}}_2\}$ -Gruppen zur Nahkan-

tenstruktur an der Molybdänkante beitragen. Abb. 4.3.5 zeigen die Mo-L_{III} Spektren der untersuchten Keplerate.

Man beobachtet, daß die Molybdän L_{III}-Nahkante in zwei Peaks aufgespalten wird, wobei bei den Verbindungen mit sechswertigem Molybdän der erste Peak der White-Line höher ist und bei fünfwertigem Molybdän der zweite Peak dominiert. Im Falle des gemischtvalenten {Mo₁₃₂} -Keplerat sind die Peaks – bedingt durch die fast äquivalente Zusammensetzung - nahezu gleich hoch. Beim Vergleich der beiden untersuchten {Mo₆₀W₇₂}-Proben erkennt man allerdings deutliche Unterschiede zwischen der kristallinen und der amorphen Fraktion des {Mo₆₀W₇₂}, die auf eine unterschiedliche Probenzusammensetzung hindeuten.

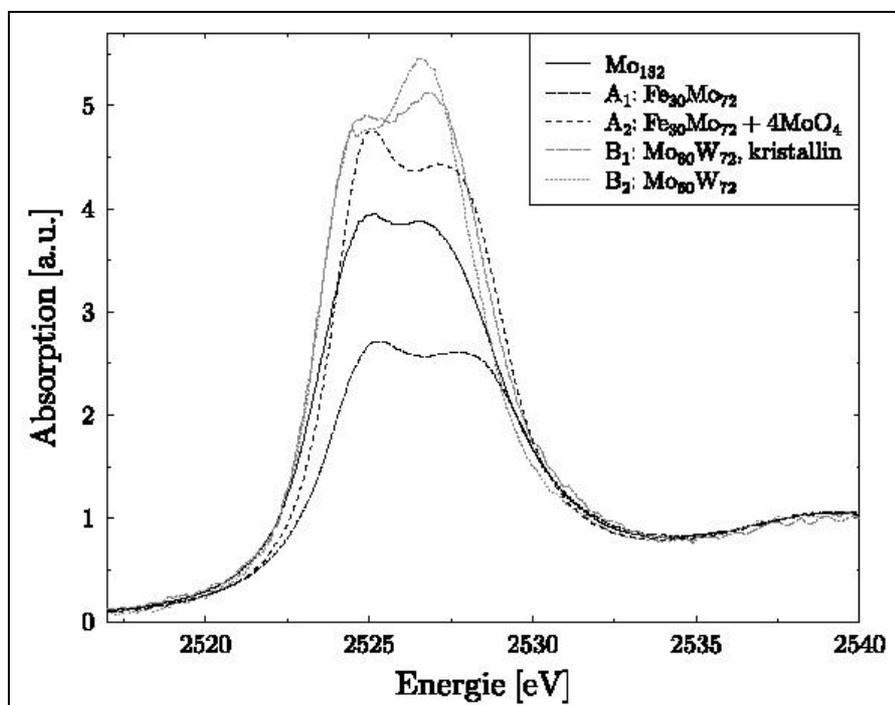


Abb. 4.3.4 Mo L_{III} Absorptionsspektren der beiden Fraktionen von {Mo₆₀W₇₂}, des {Fe₃₀Mo₇₂} und des {Mo₁₃₂} -Clusters.

Die Zunahme an Intensität der Bande bei 2524 eV im Falle der amorphen Fraktion läßt – die obigen Gedanken aufgreifend - auf Verbindungen mit höherem Molybdän(VI)gehalt als Nebenprodukte schließen. Man muß also davon ausgehen, daß neben {Mo₆₀W₇₂} auch andere Spezies des Types {Mo^V₆₀W^{VI}_{72-x}Mo^{VI}_x} vorhanden sind. Röntgenstrukturanalytisch kann ein solcher partieller Einbau von gemischten Wolfram/Molybdän(VI)-Clustern aufgrund der hohen Symmetrie des Anions und der damit verbundenen statistischen Verteilung der entsprechenden Positionen im Kristallgitter nicht detektiert resp. aufgelöst werden.

Um die Clustersynthese zu optimieren, wurden als Alternative zunächst Molybdänzweikernkomplexe der Art $\text{Na}_2\{\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4\text{Cl}_4\}$ hergestellt, die dann in einem zweiten Schritt/Reaktion (wiederum im gewünschten Verhältnis) mit einer Wolframatlösung reagiert wurden. Parallele Versuche zur Darstellung der reinen Molybdänspezies führten auf diesem Weg binnen 3 d zu Kristallen des $\{\text{Mo}_{132}\}$ -Clusters, während die Kristallisationszeiten der gemischten Molybdän/Wolfram-Verbindung zunächst deutlich länger waren. Inzwischen wurden die Reaktionsparameter optimiert, wobei eine Temperaturerhöhung auf 35°C für 3d sowohl zu einer Verringerung des amorphen Anteils, als auch zu einer insgesamt erhöhten Ausbeute an kristallinem Material führte.⁷⁷ Dennoch findet man relativ viel kleine Kristallite, was im Vergleich mit der Darstellung der $\{\text{Mo}_{132}\}$ -Cluster auf Unterschiede bei der Keimbildung hindeutet.

Neuere Versuche von E. Beckmann zur Darstellung von $\{\text{Mo}_{60}\text{W}_{72}\}$ über die kontrollierte Hydrolyse von $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$ in Gegenwart von Wolframat führen ebenfalls zu kristallinen Proben, doch auch bei dieser Methode entstehen relativ viele und kleine Kristalle.⁷⁸ Vergleiche der Ramanspektren der auf diesem Weg erhaltenen kristallinen Feststoffe mit den oben dargestellten zeigen ebenfalls Intensitätsunterschiede einzelner Banden. Deshalb bleibt die Frage weiterhin offen, inwiefern die erhaltenen Substanzen einheitlich hinsichtlich der molekularen Zusammensetzung sind, d.h. inwiefern das (gemittelte) molekulare Bild der Röntgenstrukturanalyse auf die Realität im Molekül und Festkörper zu übertragen ist.

Es konnte gezeigt werden, daß Substitutionen innerhalb des Metallsauerstoffgerüsts sowohl an den verbrückenden, als auch an den pentagonalen Einheiten möglich sind. Versuche an den isolierten Clustern des Typs $\{\text{Mo}_{60}\text{W}_{72}\}$ Austauschreaktionen - wie in Kap. 4.2 beschrieben – oder Derivatisierungsversuche in Richtung eines $\{\text{Fe}_{30}\text{W}_{72}\}$ oder $\{\text{Mo}_{30}\text{W}_{72}\}$ durchzuführen, waren bislang nicht erfolgreich. Trotz des gleichen topologischen Clustergerüsts verhalten sich beide Cluster chemisch unterschiedlich, sodaß sich ein weites Feld für zukünftige experimentellen Arbeiten öffnet.

Kap. 4.4 Keplerate in der Gasphase

Fullerene entstehen, wenn gasförmiger Kohlenstoff in einer Edelgasatmosphäre kondensiert. Gasförmiger Kohlenstoff wird z.B. dadurch erhalten, daß man einen intensiven Laserpuls auf eine Kohlenstoffoberfläche gibt. Die verdampften Kohlenstoffatome werden mit einem Strom Heliumgas gemischt und rekombinieren dabei miteinander, um Cluster einiger Atome zu bilden. Das Gas wird dann in einen Vakuumraum geführt, wohin es expandiert und auf einige Grad über Absolut Null abgekühlt wird. Die entstandenen Kohlenstoffcluster können dann mittels Massenspektrometrie analysiert werden.⁷⁹

So begann die offizielle Begründung des Nobelkomitees anlässlich der Verleihung des Nobelpreis für Chemie für die Entdeckung der Fullerene. Rice, Kroto und Smalley – die Laureaten - führten obiges Experiment erstmals 1985 (zusammen mit J.R. Heath und S.C O'Brien) durch und waren so in der Lage, Cluster mit 60 und 70 Kohlenstoffatomen zu produzieren resp. diese mittels Massenspektrometrie zu detektieren, wobei das Signal für den Cluster mit 60 Kohlenstoffatomen oder kurz C_{60} das häufigste war (Abb. 4.4.1)

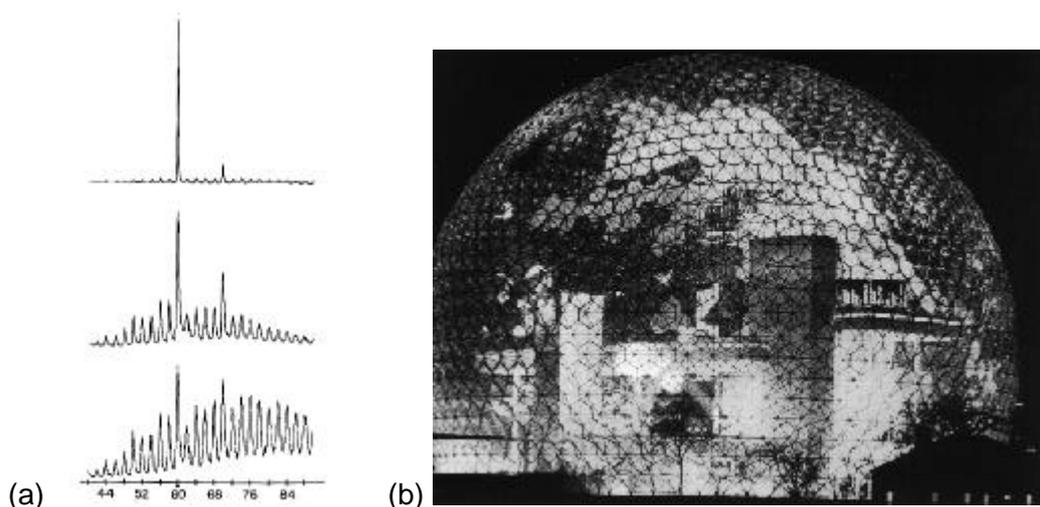


Abb. 4.4.1 (a) Massenspektrometrische Untersuchungen an Fullerenen. Kroto, Smalley und Rice konnten zeigen, daß man mittels der am Einlaßventil herrschenden Temperatur die Größenverteilung der Kohlenstoffcluster beeinflussen kann. Dominierend in allen Massenspektren sind die Signale des C_{60} und des C_{70} .⁸⁰ (b) Ansicht der Kuppel des sog. geodäsischen Doms, den der amerikanische Architekt Buckminster Fuller anlässlich der Weltausstellung in Toronto entwarf, und der H. Kroto zur Namensgebung inspirierte.

Als das erste Keplerat isoliert worden war, entstand – die entsprechenden Fullerenuntersuchungen im Hinterkopf - im Gespräch mit Physikern sehr bald die Frage, ob man nicht auch an diesen Clustern Untersuchungen in der Gasphase durchführen könnte. Einzelmolekülspektroskopie, ESCA-Untersuchungen oder Streuexperimente an diesen Clustern versprechen zahlreiche neue Erkenntnisse über inter- und intramolekulare Wechselwirkungen. Zunächst galt es jedoch zu klären, ob diese Cluster überhaupt intakt in die Gasphase gelangen und gleichzeitig erwuchs aus dem Interesse an einem Monitoring der Kondensations- oder Bildungsreaktion der konkrete Ansatz für massenspektrometrische Untersuchungen an den Kepleraten.

Eine detaillierte Kenntnis der in Lösung vorliegenden Spezies ist zum Verständnis der ablaufenden Selbstorganisationsprozesse unumgänglich. Allerdings stehen für entsprechende Untersuchungen nur wenige Analysentechniken zur Verfügung, da im Falle der reduzierten Polyoxomolybdate z.B. die normalerweise übliche NMR-Spektroskopie nicht anwendbar ist. Die Massenspektrometrie könnte deshalb eine vielseitig einsetzbare Technik sein, da sie im Prinzip keine Einschränkung bezüglich der detektierbaren Elemente zeigt. Auch für Fragestellungen bei der Kristallisation (Nukleation) von Feststoffen aus der Lösung könnte die Massenspektrometrie Einblick in die ablaufenden Primärprozesse liefern. Gelingt es auf diese Weise die während der Kristallisation ablaufenden Prozesse besser zu verstehen, wäre es möglich, gezielt die resultierenden Eigenschaften von Festkörpern, wie Partikelgrößenverteilungen und Morphologien, zu kontrollieren. Überraschenderweise gibt es jedoch bislang nur wenige Veröffentlichungen, in denen die Massenspektrometrie zur Analyse von Kristallitvorstufen in Lösung eingesetzt wurde.

Jüngst konnten F. Schüth und Mitarbeiter an Silikatsystemen zeigen, daß die im ^{29}Si -NMR-Spektrum detektierten Spezies mit denen im ESI-Massenspektrum gefundenen korrelieren, d.h. daß die relativen Intensitäten der den Spezies entsprechenden Peaks für beide Methoden in qualitativer Übereinstimmung sind.⁸¹ Massenspektrometrische Untersuchungen an Polyoxometallaten, insbesondere im Bereich der vorderen Übergangsmetalle, sind relativ selten. Im Bereich der Polyoxomolybdate zeigen frühere Arbeiten von O. Howarth und Mitarbeiter⁸² sowie von Le Quan Tuoi und Muller⁸³, daß in organischer und wäßriger Lösung auch oligomere Molybdat Spezies mit Hilfe der Massenspektrometrie untersucht werden können. Dabei wurde - wie bei den Silikatsystemen - die Elektrosprayionisation (kurz ESI) als "sanfte" Methode zur Probenpräparation und damit zur Untersuchung der Oligomerenverteilung in Molybdatlösungen eingesetzt.

Ausgehend von diesen Arbeiten stellte sich daher die Frage, ob ESI-MS auch im Falle der Kepleratsysteme die geeignete Methode ist, um Einblick in die Verhältnisse in Lösung zu erhalten. Dazu wurde versucht, mittels ESI massenspektrometrisch die Bildungsreaktion des Keplerats, also des Clusteranions $[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{H}_2\text{O})_{72}(\text{H}_3\text{CCOO})_{30}]^{42-}$, zu verfolgen. Ein Problem bei der Messung stellt die meßtechnische Notwendigkeit dar, sehr verdünnte Lösungen (1mg/l Feststoffgehalt) zu untersuchen, d.h. man entfernt sich relativ weit von den eigentlichen Reaktionsbedingungen. Um den Einfluß des Verdünnens möglichst gering zu halten wurden die Lösungen normal angesetzt und erst unmittelbar vor der Messung auf 1mg/l Feststoffgehalt verdünnt. Abb. 4.4.2 zeigt die ESI-Massenspektren einer frisch angesetzten Reaktionslösung und einer Reaktionslösung nach 1d. Messungen an Reaktionslösungen nach 2, 3 und 4 d Tagen zeigen im Prinzip keine Änderungen gegenüber dieser zweiten Lösung.

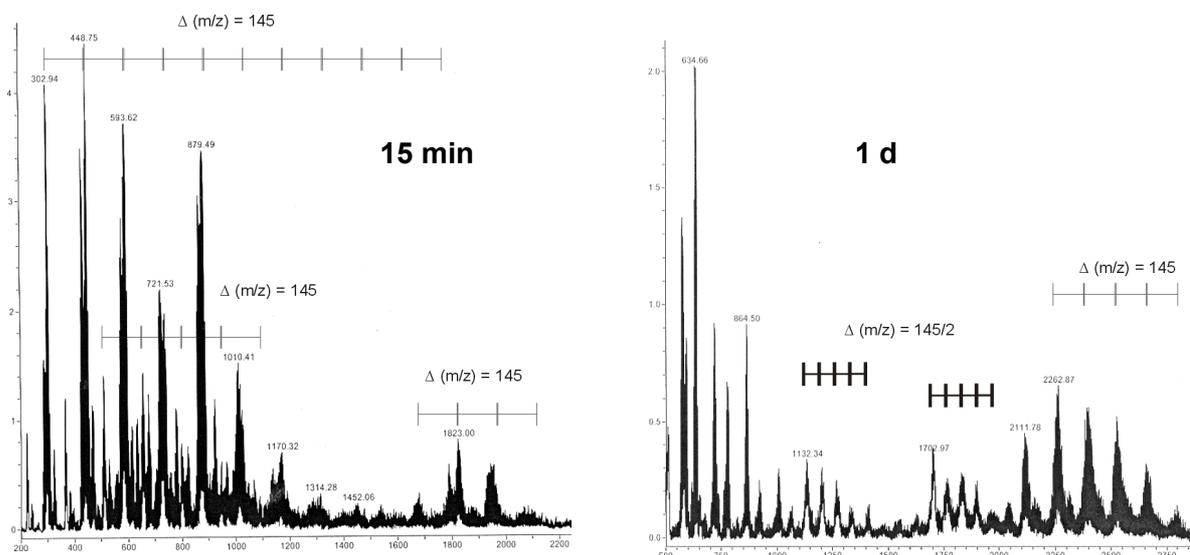


Abb. 4.4.2 Negativ-Ionen-ESI-Massenspektren der reduzierten Reaktionslösung sofort (links) und nach 1d gemessen (rechts) ($CV=-70$ V). Man beobachtet in beiden Fällen periodische Abstände zwischen den Peaks einfach und zweifach geladener Fragmente, im Falle der 1. Reaktionslösung bis zu einem m/z -Wert von 2000, im Falle der 1 d alten Lösung bis m/z 2800. Der Abstand der Peaks beträgt in beiden Fällen $\Delta(m/z) = 145$ resp. $145/2$, dies entspricht einer Baueinheit der Typs $\{\text{MoO}_3\text{H}_x\}$.

Im Falle der frisch angesetzten Reaktionslösung kann ausgehend von einer Spezies mit m/z 303 eine Serie von Peaks mit einer Verschiebung um $\Delta(m/z)$ 145 zu höheren Massen beobachtet werden. Diese Peakserie erstreckt sich bis zu m/z 2000. Ein relatives Maximum beobachtet man bei m/z 1820, dies entspräche formal einer einfach geladenen Spezies des Typs $\{\text{HMoO}_3\}_{12}$ ($m = 1740$) mit zusätzlich koordinierenden Acetatliganden. Allerdings ist die Intensitätsverteilung bei ESI-MS abhängig von der Corespannung und dem verwendeten Massenspektrometer (vgl. Lit. 81), so daß man nicht von tatsächlichen Frag-

Fragmentverhältnissen sprechen kann. Anhand der Verschiebung $\Delta(m/z)$ 145 und des Isotopenmusters lassen sich diese Peaks im wesentlichen einfach geladenen Spezies zuordnen, d.h. man beobachtet also im wesentlichen Hexa-, Hepta-, Okta- und Nonamolybdatanionen in der Reaktionslösung.

Die Messung an der zweiten Lösung - nach 1 Tag Reaktionszeit - zeigt ein anderes Peakmuster mit zu höheren Massen verschobenen Signalen einfach geladener Fragmente (m/z 2800 entspricht ungefähr $(\text{HMoO}_3)_{20}$ oder rund 1/6 des "nackten" Clusteranions, d.h. des reinen Molybdänsauerstoffgerüstes). Außerdem beobachtet man mehrere Serien zweifach geladener Spezies, beginnend mit m/z 1132 resp. m/z 1700, dies bedeutet Molekülmassen im Bereich von 3400 – 4000 amu oder umgerechnet auf $\{\text{HMoO}_3\}_n$ Spezies mit $n=23-28$ Molybdänzentren. Spezies oberhalb m/z 3000 konnten in beiden Fällen nicht detektiert werden.

E. I. von Nagy-Felsobuki, R.C. Burns und Mitarbeitern haben 1998 ebenfalls Untersuchungen an essigsäuren (nichtreduzierten) Molybdatlösungen (bei pH 4.0) durchgeführt, wobei sie den pH-Wert bei der Eindüsung durch Zumischen einer Essigsäure/Acetatpufferlösung konstant* hielten.⁸⁴ Die australische Gruppe erzielte im gleichen pH-Bereich ein deutlich besseres Signal/Rauschverhältnis und postuliert unter den eingestellten Bedingungen die Existenz auch höher geladener Spezies (Abb. 4.4.3).

Höhergeladene Spezies konnten wir (auch bei Messungen an vergleichbaren nichtreduzierten Lösungen) nicht beobachten, der Vergleich der Isotopenmuster der jeweiligen Peaks zeigte bei den vor Ort durchgeführten Experimenten deutlich, daß es sich um einfach- oder zweifach geladene Fragmente handelte. Insofern kann ein direkter Vergleich zwischen nichtreduzierter und reduzierter Lösung nicht gezogen werden, obgleich sich im Auftreten größerer Spezies, die gleichzeitig nicht hoch geladen sind, der in Kapitel 2.2 skizzierte Gedanken der komplementären Beziehung Reduktion (=Erhöhung der Nukleophilie) und Kondensation (=Wachstum unter Ladungsminimierung) widerspiegelt.

* Anm. Der pH-Wert während des Sprühvorganges kann intrinsisch nicht bestimmt resp. gesteuert werden, da eine Kontrolle über den pH-Wert bei abnehmender Zahl an Wassermolekülen (Expansion ins Vakuum) nicht möglich ist. Man variiert durch Zugabe einer Pufferlösung im Prinzip nur den Feststoffgehalt der Probe.

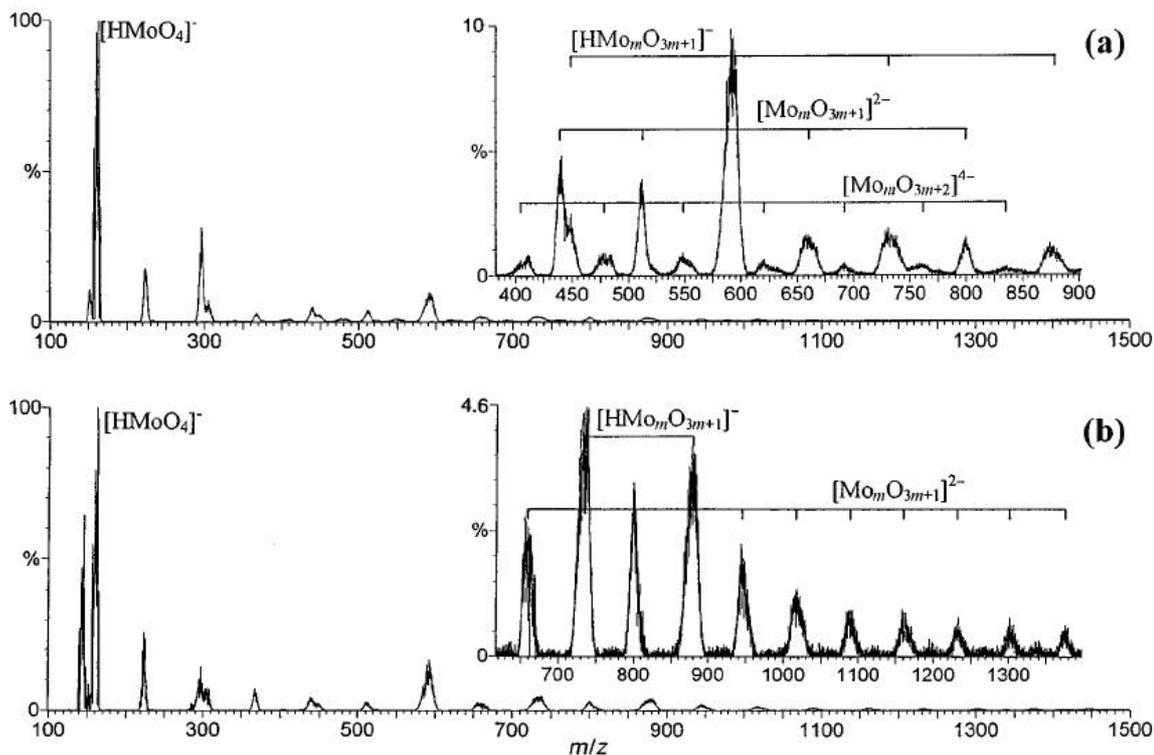


Abb. 4.4.3 Negativ-Ionen-ESI-Massenspektrum einer Ammoniummolybdatlösung bei pH 4.5 (a) Core Voltage CV=-20V (b) CV = -60V. (entnommen Lit. 84) Man beobachtet – aus Sicht der Autoren – Serien von einfach-, zweifach- und vierfachgeladenen Spezies.

Die Unterschiede in den Ergebnissen können u.U. auch auf eine unterschiedliche Geometrie des Gerätes, eine andere Probenpräparation resp. Probeninjektion oder eine falsche Zuordnung des Ladungszustandes und damit der Massen zurückgeführt werden. Eine letztendliche Antwort könnte nur eine genaue Analyse des Isotopenmusters ergeben, die aber wegen fehlender Originalspektren nicht erfolgen konnte.⁸⁵ Die zitierte Untersuchung von F. Schüth an Silikatsystemen zeigte auch, daß bei Verdünnung die höherkondensierten Spezies verschwinden. Vielleicht ist dies der Grund, wieso wir keine Molekülpeaks des Keplerates gefunden haben resp. diese nicht korrekt zugeordnet haben.

Als Ergebnis der Untersuchungen an den Reaktionslösungen ergibt sich zwar ein Einblick in die Verhältnisse in Lösung, allerdings beobachtet man keine Signale, die eindeutig dem Keplerat zugeordnet werden können. Versuche an wäßrigen Lösung des Keplerates zeigen im Prinzip ähnliche Spektren, wobei aber aufgrund der hohen Zahl an Peaks im Massenbereich von m/z 300 bis 4000 eine Zuordnung der Signale anhand des Isotopenmusters oder der Abstände unmöglich ist. Signale, die dem Molekülpeak zugesprochen werden können, wurden nicht beobachtet. Ob man davon ausgehen muß, daß die sphärischen Clusteranionen unter den Meßbedingungen nicht stabil sind und fragmentieren,

viele unterschiedlich hochgeladene Cluster entstehen oder ob das Eindüsen aufgrund des verdampfenden Wassers zu sehr hohen Protonenkonzentrationen in den Tröpfchen führt und dadurch der Cluster zerstört wird, bleibt daher ungeklärt.

Ähnliche Probleme findet man allerdings auch bei massenspektrometrischen Untersuchungen an Proteingemischen. Auch dort lassen sich manche Fragestellungen nicht eindeutig mittels ESI-MS beantworten. Neben ESI gibt es aber noch eine Reihe anderer "sanfter" Ionisierungsmethoden, die im Bereich hochmolekularer Verbindungen eingesetzt werden wie z.B. MALDI.

Matrix-Assisted Laser (beam) Desorption/Ionization (MALDI) Time of Flight (TOF)-Massenspektrometrie bedeutet Laserablation einer sog. Matrix, bestehend aus einem Kokristallat des Probenmaterials mit einem (deutlichen) Überschuß einer zweiten Substanz, die einen hohen molekularen Absorptionskoeffizienten gegenüber der Wellenlänge des Lasers besitzt. Diese wird einen Großteil der Energie bei der Laserablation absorbieren, dabei fragmentieren und gleichzeitig das eigentliche Probenmaterial sanft ionisieren. Die weitere Detektion erfolgt dann in einem TOF-Massenspektrometer.

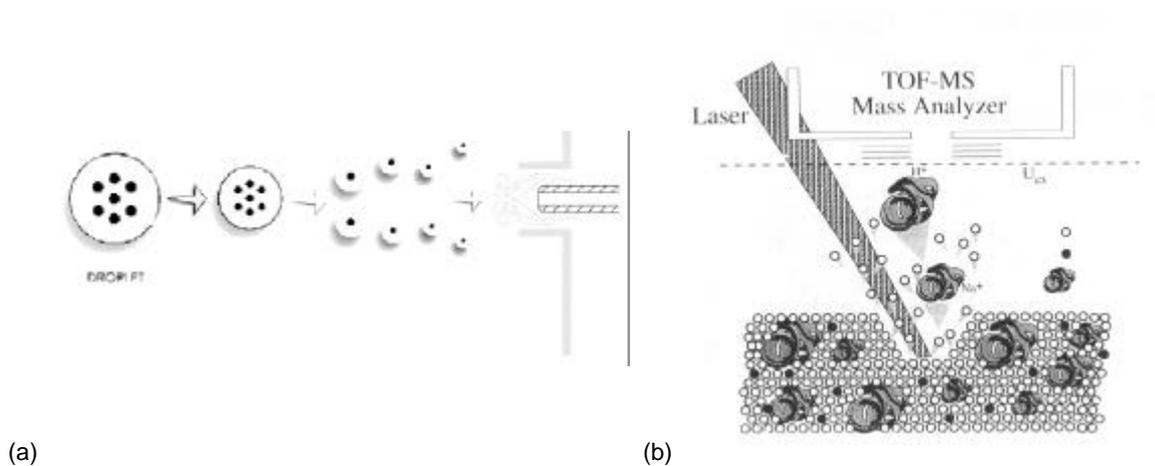


Abb. 4.4.4 Schematische Darstellung eines ESI-MS-Experiments (a). Die (wäßrige) Probe wird eingedüst, das Lösungsmittel verdampft, bis das sog. Rayleighlimit erreicht ist (Coulombabstoßung der Ladung vs. Oberflächenspannung). Weiteres Verdampfen von Lösungsmittelmolekülen führt zur sog. Coulombexplosion, die die Bildung kleinerer geladener "Tochertropfen" mit sich führt. Iterativ fortgesetzt führt dies zu $[M+H]^{n+}$ Ionen ($n=1,2,\dots$), die dann im Massenspektrometer analysiert werden. (b) Schema des MALDI-Prozesses. Probenmoleküle werden mit einer zweiten Substanz kokristallisiert. Bei Laserbeschuss der festen Matrix wird diese verdampft, wobei das Matrixmolekül bevorzugt fragmentiert und das eigentliche Probenmolekül ionisiert. Danach werden Probenmolekül sowie Fragmente in einem TOF (Time of Flight) Massenspektrometer analysiert. Der Vorteil der sanften Ionisierung ergibt sich aus dem Überschuß an Matrixmolekülen, die eine hohen molaren Absorptionskoeffizienten bezüglich der Wellenlänge des Lasers besitzen und somit den Hauptteil der Energie des Laserpulses aufnehmen.

ESI und MALDI-Technik werden ungefähr gleich häufig bei der/zur Proteinanalytik eingesetzt. Bedingt durch die unterschiedliche Probenhandhabung stellen die Methoden allerdings komplementäre Ansätze bei der Analytik makromolekularer Substanzen dar. Während man mittels ESI –MS kontinuierlich messen kann ("continuous flow"), handelt es sich – bedingt durch die Kokristallisation der Probe mit einem Matrixmaterial - bei MALDI-Untersuchungen immer um Einzelexperimente. Somit können keine *in situ* oder Online-Messungen durchgeführt werden. Vorteile gegenüber ESI weist MALDI allerdings bezüglich der Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen wie z.B. Puffern oder Salzen auf, diese stören während der Verdampfung den Aufladungsvorgang bei ESI empfindlich, bei MALDI hingegen die Laserablation kaum. MALDI führt im wesentlichen zu einfach geladenen Spezies, während unter ESI-Bedingungen höhere (Auf)Ladungen der Fragmente üblich sind.

Um MALDI-Messungen an den großen Polyoxomolybdaten durchzuführen, mußte deshalb zunächst ein geeignetes Matrixmaterial gefunden werden. Als erfolgsversprechend erwies sich ein Kokristallisat des Clusters mit Sinapinsäure. Dieses Kokristallisat wurde mittels Laserablation ins TOF-Massenspektrometer injiziert und lieferte erste Spektren (Abb. 4.4.5).

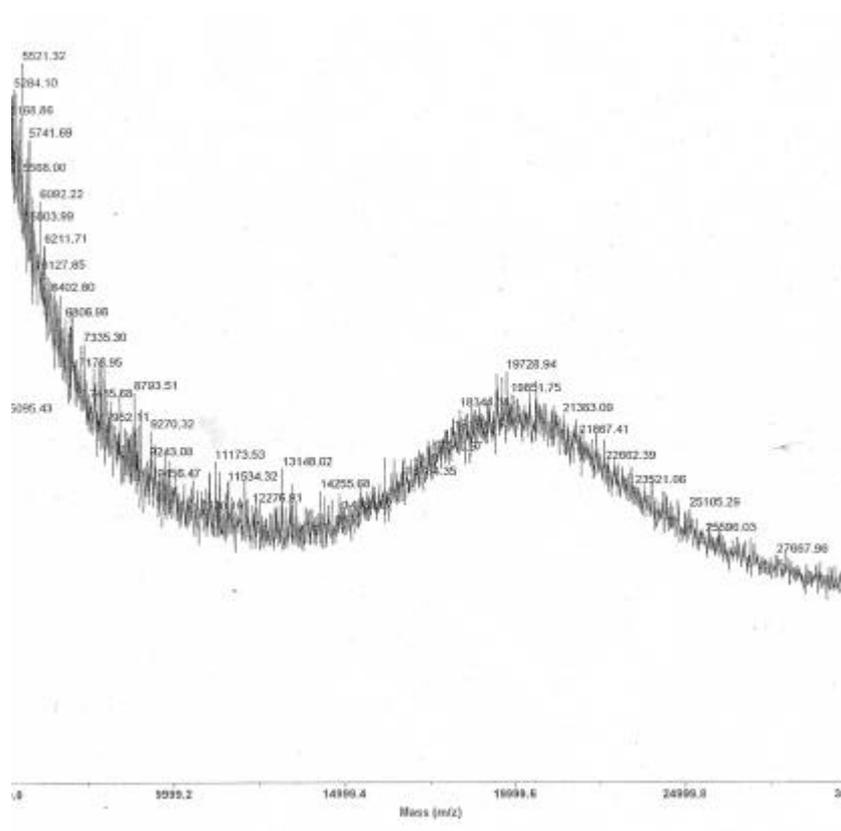


Abb. 4.4.5 Positiv-Ionen-MALDI-TOF-Spektren von $(\text{NH}_4)_{42}[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{H}_2\text{O})_{72}(\text{H}_3\text{CCOO})_{30}]$ mit Sinapinsäure als Matrixmaterial.

Zunächst ist der erste Eindruck dieser Massenspektren enttäuschend, man beobachtet im Gegensatz zu den ESI-Messungen keine scharfen Peaks, sondern vielmehr ein exponentiell zu höheren Massen abfallendes Quasikontinuum an Peaks, wobei sich im Bereich zwischen m/z 14000 und 26000 anhand der relativ erhöhten Intensität der Banden das Vorhandensein eines Peaks andeutet. Beobachtet man also nur die Fragmentierung des Keplerates ?

Berechnet man die Masse, die dem "nackten/reinen" Molybdänsauerstoffgerüst des Cluster-anions – ein Fragment mit der Formel $[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}]$ – entspräche und simuliert das korrespondierende Massenspektrum für $z=1$, so erkennt man, daß der Molekülpeak (in Abhängigkeit der zur Ladungskompensation notwendigen Kationen) bei rund $18600+x$ amu liegt sollte (Abb. 4.4.6).

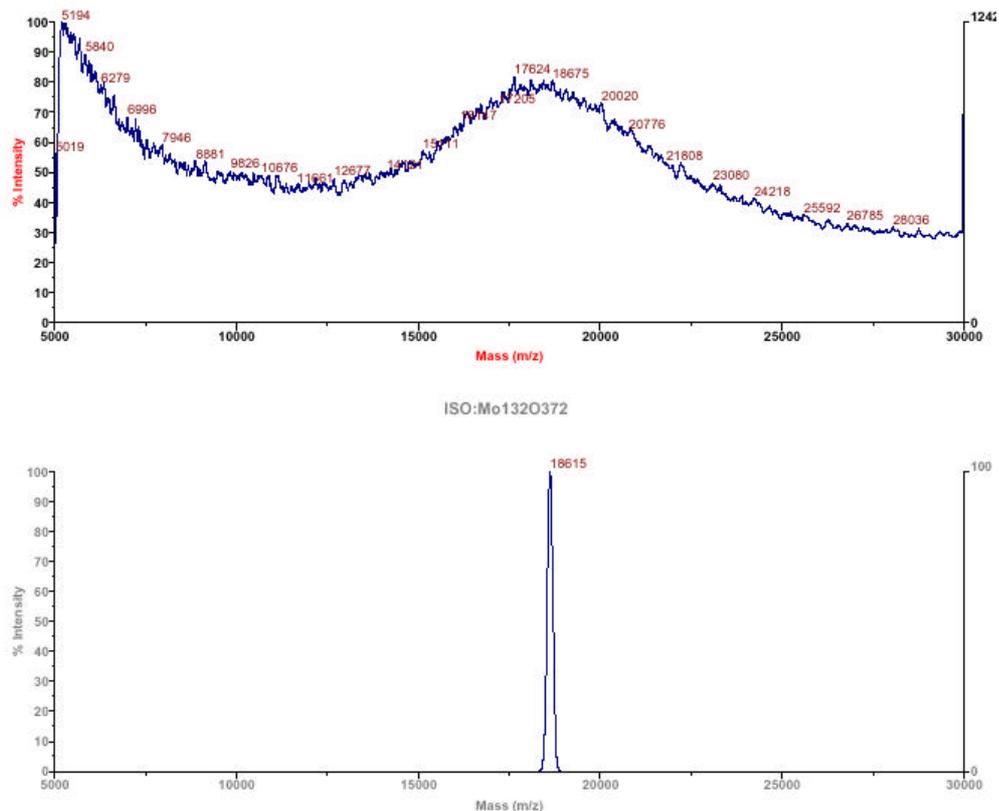


Abb. 4.4.6 (oben) Experimentell gemessenes Negativ-Ionen-MALDI-Massenspektrum von $(\text{NH}_4)_{42}[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{H}_2\text{O})_{72}(\text{H}_3\text{CCOO})_{30}]$ und dazu (unten) Simuliertes Massenspektrum des reinen Metallsauerstoffgerüsts mit der Formel $\{\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}\}$ mit $z=1$.

Das Massenspektrum liefert also den ersten Beweis, daß es möglich ist, auch diese Cluster unzerstört in die Gasphase zu transferieren. Um die tatsächliche Peakform zu bestimmen, könnte man noch eine Basislinienkorrektur durchführen, dies würde jedoch angesichts des schwachen Signales das vorliegende Datenmaterial überfordern. Wie kann man sich nun diese Peakform resp. Signalverbreiterung erklären ?

Massen höher als das reine Molybdänsauerstoffgerüst ergeben sich durch unterschiedliche Zahlen an koordinierenden Acetatliganden, Wasserliganden oder Fragmenten der Sinapinsäure an das Molybdänsauerstoffgerüst. Schwieriger wird eine Erklärung der höheren Intensität der Massenpeaks zwischen m/z 12000 und m/z 18600, also links des angenommenen Maximum/Signales. Betrachtet man das Profil genauer, so stellt man fest, daß man (im Falle des Positiv-Ionen- etwas schwächer, im Falle des Negativ-Ionen-MALDI-MS-Spektrum deutlicher) ein weiteres lokales Maximum mit einem Massenpeak bei ca. $m/z = 16400$ findet. Dies entspräche der Masse des Molybdänsauerstoffgerüsts des sog. *Korbes*, d.h. einer Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Mo}_{116}\text{O}_{331}(\text{H}_3\text{CCOO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{56}]^{46-}$, die sich von dem $\{\text{Mo}_{132}\}$ -Cluster durch Entfernen eines Fragmentes des Typs $\{\{\text{MoMo}_5\}\{\text{Mo}_2\}_5\}$ ableitet und als Zwischenstufe bei dem Austausch der zweizähligen Liganden in Lösung postuliert wird. Dennoch erklärt auch diese zweite Spezies nicht ausreichend das quasi kontinuierliche Band an Peaks in betrachteten Massenbereich.

Weitere MALDI-Experimente an/mit Clustern des Typs $\{\text{Mo}_{60}\text{W}_{72}\}$ liefern ähnliche Massenmassenspektren, wobei das Maximum der Positiv-Ionen-MALDI-MS-Spektren wiederum bei leicht höheren Massen als das im Negativ-Ionen-MALDI-Massenspektrum liegt. Geht man zusätzlich davon aus, daß als Nebenprodukt bei der Synthese Clusteranionen mit unterschiedlichen Molybdän/Wolframverhältnis entstanden sind, also Cluster des Types $\{\text{Mo}_{60}\text{W}_{72-x}\text{Mo}_x\}$ (vgl. Kap. 4.3), könnte man die Peakform in diesem Fall mit einem Nebeneinander entsprechender Verbindungen erklären.

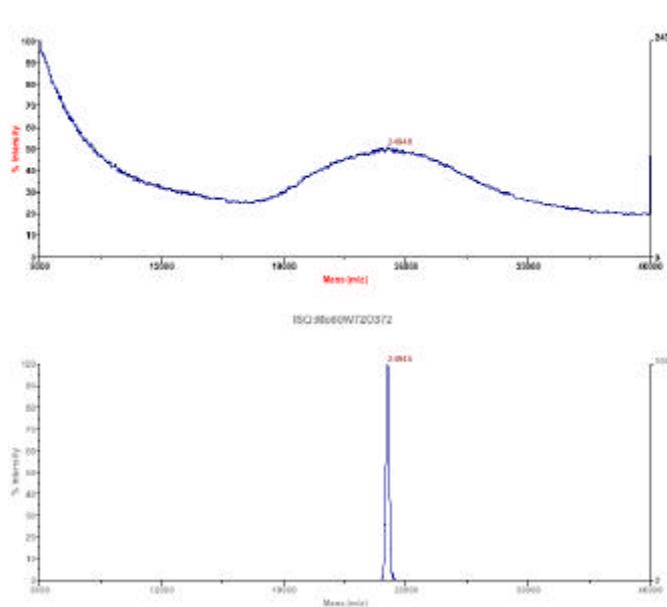


Abb. 4.4.7 (oben) Negativ-Ionen-MALDI-MS-Spektrum des $\{\text{Mo}_{60}\text{W}_{72}\}$ -Clusters mit Sinapinsäure als Matrixmaterial (unten) das simulierte Massenspektrum des korrespondierenden Metallsauerstoffgerüsts $\{\text{Mo}_{60}\text{W}_{72}\text{O}_{372}\}$.

Kokristallisiert man Verbindungen des Typs $\{\text{Fe}_{30}\text{Mo}_{72}\}$ mit Sinapinsäure und führt mit dieser Matrix wiederum MALDI-Experimente durch, so erhält man folgendes Massenspektrum (Abb. 4.4.6), Man beobachtet (wiederum) ein schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis, allerdings sticht nicht der Molekülpeak des Metallsauerstoffgerüstes bei m/z 16200, sondern ein Peak bei m/z 8100 hervor.

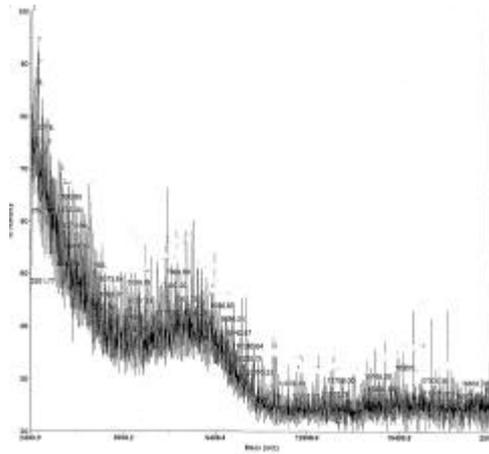


Abb. 4.4.8 Positiv-Ionen-MALDI-Massenspektrum des $\{\text{Fe}_{30}\text{Mo}_{72}\}$ -Clusters.

Dabei handelt es sich entweder um einen zweifach (positiv) geladenen Cluster oder ein Fragment mit entsprechendem m/z -Wert. Wiederholt man die Messung unter leicht veränderten Präparationsbedingungen der Matrix und akkumuliert mehr Laserschüsse, findet man nunmehr auch den Molekülpeak mit $z=1$ im Negativ-Ionen-MALDI-Spektrum (Abb. 4.4.9).

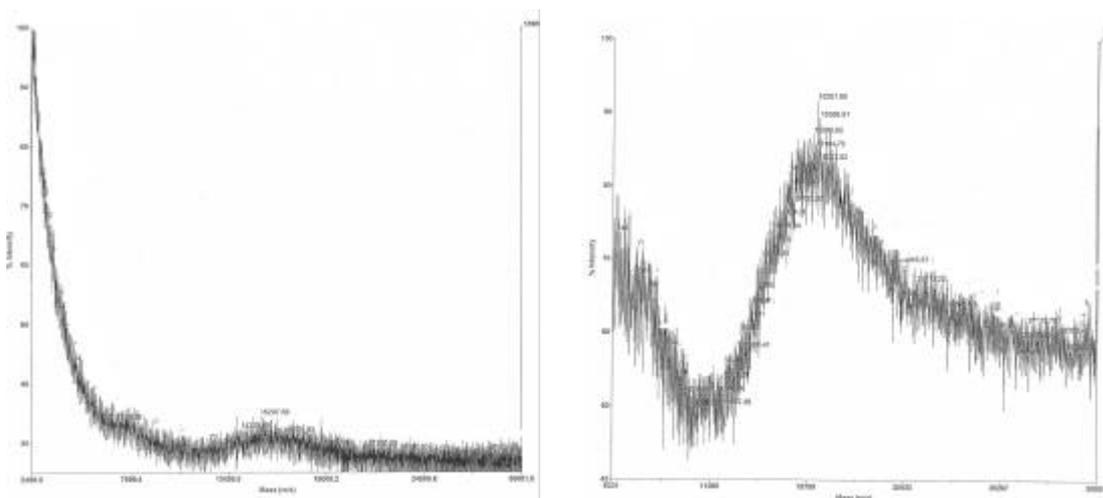


Abb. 4.4.9 Negativ-Ionen-MALDI-TOF-Spektrum des $\{\text{Fe}_{30}\text{Mo}_{72}\}$ -Clusters mit DCTB als Matrixmaterial.

Massenspektrometrische Untersuchungen mittels MALDI hängen – wie dieses Beispiel zeigt - wesentlich von der Homogenität des Matrix und den Eigenschaften des Matrixmoleküls bei der Ablation ab. Aktuelle Untersuchungen im Arbeitskreis Mattay führten zu

neuen Matrixmaterialien, wobei sich DCTB oder 2-[(2E)-3-(4-tert-butylphenyl)-2-methylprop-2-enyliden]malonsäurenitril als besonders leistungsfähiges Matrixmaterial erwies.⁸⁶ DCTB generiert einerseits kaum eigenen Massensignale (vgl. Abb. 4.4. a), und ermöglicht es, Probenmoleküle - wie Untersuchungen an Fullerenderivaten in diesem Matrixmaterial zeigen - sanft zu ionisieren. Im Falle der zuerst untersuchten Fullerenderivate ist es sogar in der Lage, entsprechende Radikalkationen resp. Radikalanionen zu erzeugen.

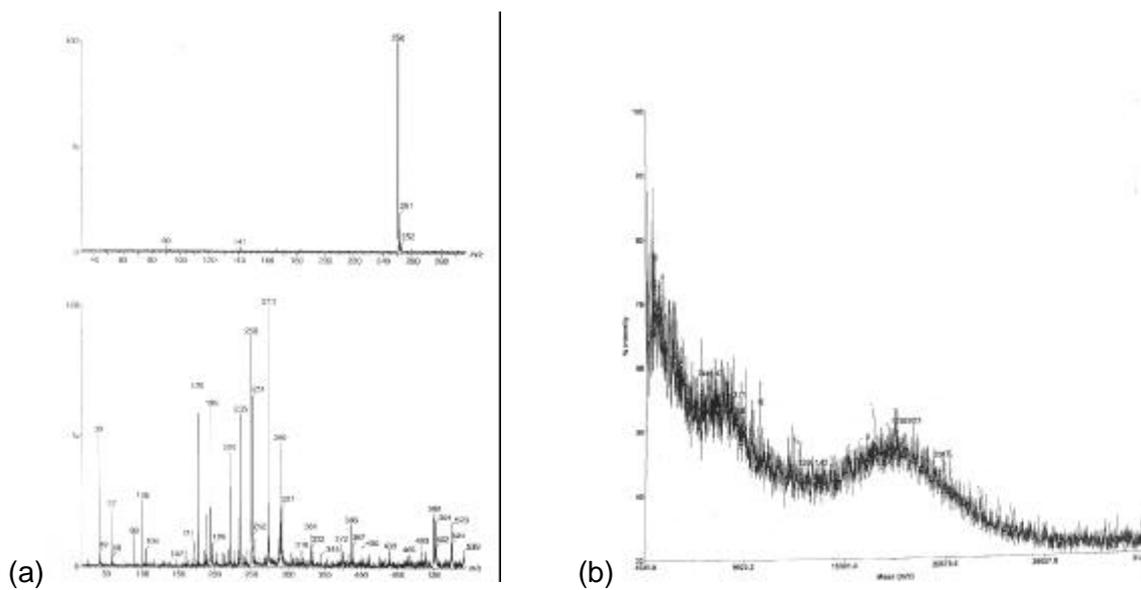


Abb. 4.4.10 (a) MALDI-TOF-Spektren des DCTB, oben positive, unten negative Polarität. (b) Negativionen-MALDI-TOF des $\{Mo_{132}\}$ -Clusters mit DCTB als Matrixmaterial

Man erkennt in Abb. 4.4.10 b, daß der Wechsel des Matrixmaterials (von Sinapinsäure zu DCTB) das Signal/Rauschverhältnis im Falle des $\{Mo_{132}\}$ -Clusters deutlich verbessert. Interessanterweise beobachtet man neben dem (jetzt deutlich asymmetrischen) Molekülpeak ($z=1$) wie im Falle des Eisenballes ein zusätzliches Signal bei m/z 8900. Die Signalform dieses Peaks ist deutlich schmaler als die des Molekülpeaks und kann deshalb ebenfalls einer doppelt ($z=2$) geladenen Spezies zugeordnet werden.

Normalerweise beobachtet man unter MALDI-Bedingungen fast ausschließlich einfach geladene Spezies. Bei der Ablation und dem Einschleusen in das Vakuum des Massenspektrometers lösen sich aber auch (unterschiedlich viele) Liganden vom starren Polyoxyometallatgerüst. Dies trägt mit hoher Wahrscheinlichkeit zur Peakverbreiterung bei. Bedenkt man zusätzlich, daß die zu untersuchenden Cluster negativ geladen (Clusteranionen des Typs $\{Mo_{132}\}$ resp. $\{Mo_{60}W_{72}\}$) sind und entfernt (dieser Arbeitshypothese folgend) gedanklich die koordinierenden Wasserliganden und Acetationen, so reduziert sich aber nicht nur die Masse des Clusters, sondern auch die Gesamtladung des verblei-

benden Metallsauerstoffgerüsts (im Grenzfall formal auf $z=-12$). Im Fall des isolierten Eisenballes führt ein sukzessives Entfernen der koordinierenden Acetatliganden hingegen zu positiv geladenen Clusterkationen. Man kann also annehmen, daß die Polyoxometallatcluster bereits *per se* eine Ladung tragen, die nunmehr durch das Matrixmolekül mehr oder weniger äquilibriert wird.

Neuere Untersuchungen an $\{\text{Fe}_{30}\text{Mo}_{72}\}$ -Clustern unter veränderten Matrixbedingungen (DCTB) führen zu den erwarteten Massenspektren mit relativ scharfen Peaks (Abb. 4.4.10). Man beobachtet unter diesen Bedingungen allerdings nicht nur Signale für den einfach resp. zweifach geladenen (diskreten) Cluster, sondern auch für das entsprechende Dimer $[2\text{M}+\text{H}]^+$ (m/z 26000) sowie für ein zweifach geladenes Trimer $[3\text{M}+\text{H}]^{2+}$ (m/z 19500).

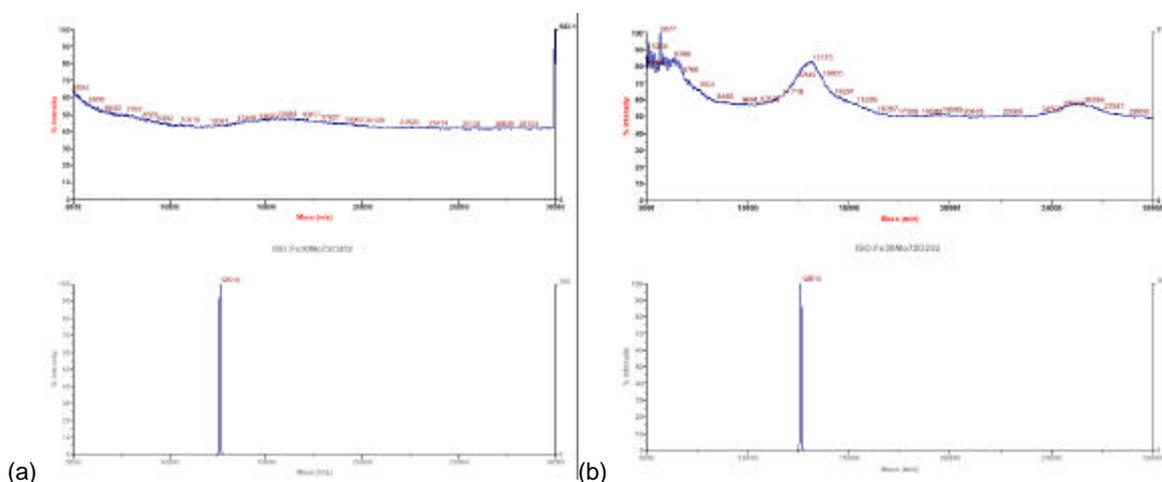


Abb. 4.4.11 (a) und (b) Negativ-Ionen-MALDI-Massenspektrum des diskreten $\{\text{Fe}_{30}\text{Mo}_{72}\}$ -Clusters (oben), unten simuliertes Spektrum des $\{\text{Fe}_{30}\text{Mo}_{72}\text{O}_{272}\}$. Man erkennt bei (b) deutlich, daß neben dem Signal für $z=1$ auch ein Peak bei m/z 19500 und deutlicher bei $m/z = 26000$.

Dies stellt ein Novum im Rahmen entsprechender Untersuchungen dar. Neueste Ergebnisse erstrecken sich bis m/z 75000 und zeigen auch Signale ein- und zweifach geladener Tetramere und Pentamere.⁸⁷ Man kann nun spekulieren, ob sich in der Gasphase Kondensationsprodukte, d.h. kovalent miteinander verknüpfte $\{\text{Fe}_{30}\text{Mo}_{72}\}$ -Cluster - vergleichbar jenen in der bereits zitierten Schichtverbindung (vgl. Kap. 4.3) - oder nur Molekülassoziate bilden. Im Bereich der Proteine beobachtet man manchmal Dimerbildung unter MALDI-Bedingungen, aber entsprechende Kondensationen oder Aggregationen eröffnen neue Perspektiven hinsichtlich der Untersuchungen in der Gasphase.

Zusammenfassend kann man der Gasphasenchemie der Fullerene oder um es mit Sir H. Kroto auszudrücken, "*das Molekül, das vom Himmel fiel*", mindestens ebenso spannende erste massenspektrometrische Untersuchungen an Kepleraten gegenüberstellen.

**5.1. $[\text{Mo}_{18}\text{O}_{56}(\text{H}_3\text{CCOO})_2]^{10-}$, $[\text{Mo}_{40}\text{O}_{128}]^{24-}$ und $[\text{Mo}_{54}\text{O}_{168}(\text{H}_3\text{CCOO})]^{32-}$:
eine Gruppe korrelierbarer Polyoxomolybdate**

Versuche zur Darstellung eines Keplerates mit eingeschlossenen Perchloratliganden führten binnen drei Tagen zur Bildung von roten rautenförmigen Kristalle. Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen zeigten, daß es sich dabei mitnichten, wie angenommen, um eine analoge Verbindung aus der Reihe der Keplerate handelt. Man beobachtet zwar bei 1100 cm^{-1} eine Bande, die man einem Perchloratliganden zuordnen kann, aber die Mo-O-Banden zeigen deutlich, daß das Clustergerüst eine andere Geometrie haben muß.

Weitere Untersuchungen rund um dieses Reaktionssystem folgten und führten zu einer Gruppe reduzierter Polyoxomolybdate mit 18, 40, 48 und 54 Molybdänatomen, deren struktureller Aufbau von $\text{Mo}^{\text{V}}\text{-Mo}^{\text{V}}$ -Bindungen geprägt ist. Interessanterweise leiten sich alle diese Verbindungen vom Heptamolybdatanion ab und man kann unterschiedliche Kombinationen dieser *in situ* generierten Bausteine (dieses Reaktionssystems) in Form von Verbindungen isolieren. Die Reaktionsbedingungen, unter denen diese Verbindungen entstehen, sind praktisch identisch/gleich, die Diskriminierung zugunsten eines Anions erfolgt im wesentlichen über den Reduktionsgrad der Lösung. Deswegen werden im folgenden zunächst die verschiedenen Anionen (in der Reihenfolge der Zahl der Molybdänzentren) und die jeweiligen Kristallpackungen beschrieben, um danach eine Diskussion der Reaktionsführung im Hinblick auf Steuerungsmöglichkeiten bei der Kondensation nukleophiler Polyoxomolybdatfragmente anzuschließen.

$[\text{H}_4\text{Mo}_{18}\text{O}_{56}(\text{H}_3\text{CCOO})_2]^{10-}$ – ein cyclisches reduziertes Polyoxomolybdat

Die Verbindung mit der Formel $\text{Na}_{10}[\text{H}_4\text{Mo}_{18}\text{O}_{56}(\text{CH}_3\text{COO})_2] \times \text{ca. } 36\text{ H}_2\text{O} \times 3\text{ CH}_3\text{COOH}$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/m$, wobei das Kristallgitter von den ringförmige Polyoxomolybdatanionen, die eine dichteste Packung in der *bc*-Ebene bilden, und einem Natrium-Wassernetzwerk aufgespannt wird. Daneben findet man noch Wassermoleküle und Essigsäure als Gäste im Kristallgitter.

Dieses Polyoxomolybdatanion wurde das erste Mal als Nebenprodukt bei der Synthese des "offenen" Keplerates, dem $\{\text{Mo}_{116}\}$ -Cluster, isoliert.⁸⁸ In der Zwischenzeit wurden auch isostrukturelle Verbindungen mit anderen Liganden wie z.B. Aminosäuren synthetisiert.⁸⁹

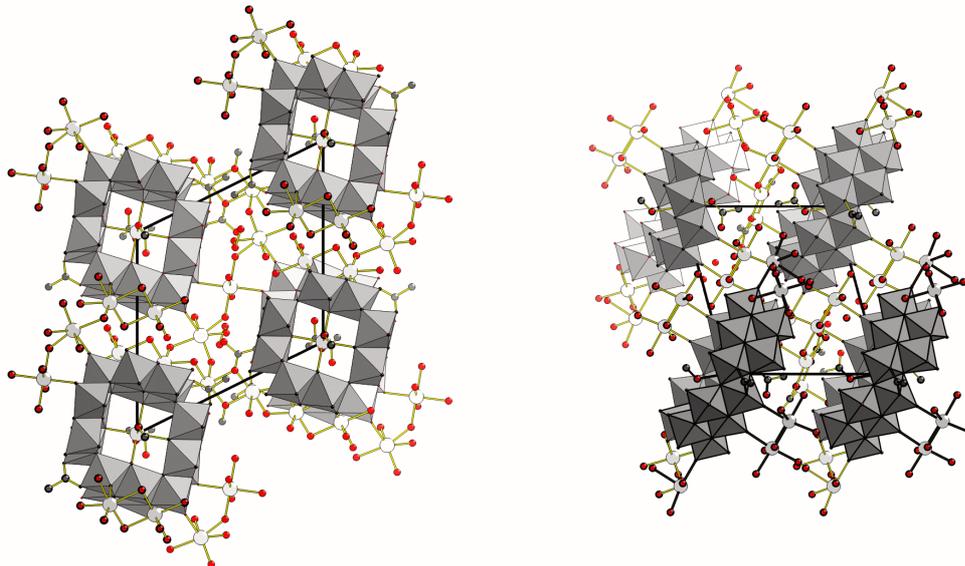


Abb. 5.1.1 Ansicht der Packung von $\text{Na}_{10}[\text{H}_4\text{Mo}_{18}\text{O}_{56}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ entlang der kristallographischen *a*- und *c*-Achse (Polyoxomolybdatanionen in Polyederdarstellung, Natriumionen, Acetatliganden und Kristallwasser in Ball-and-stick-Darstellung; Farbcode Kohlenstoff grau, Natrium weiß, Sauerstoff rot).

Das Anion besitzt C_{2h} Symmetrie und besteht aus zwei symmetrischen Hälften – im folgenden als *cis*- $\{\text{Mo}_9^*\}$ bezeichnet –, die über Kanten und zwei Acetatliganden miteinander verbrückt sind. Der *ca.* $5 \times 5 \text{ \AA}^2$ große innere Hohlraum enthält ein oktaedrisch koordiniertes Natriumkation, wobei die äquatorialen Positionen von Sauerstoffatomen des Clustergerüsts, die apikalen von zwei Acetatliganden gebildet werden. Die Polyoxomolybdatcluster werden über ein Kationengitter, bestehend aus Natriumkationen und Wasserliganden, miteinander verbrückt (vgl. Abb. 5.1.1 und 5.1.2).

Jede Ringhälfte oder *cis*- $\{\text{Mo}_9^*\}$ -Einheit besteht aus jeweils fünf Mo(VI)-Zentren und zwei $\{\text{Mo}_2^*\}$ -Einheiten. Der Index Stern soll im folgenden die Anwesenheit von reduzierten Molybdänzentren andeuten, d.h. des Typs $\{\text{Mo}^V_2\text{O}_{10}\}$, entweder in Form isolierter $\{\text{Mo}_2^*\}$ Gruppe oder als Teil einer $\{\text{Mo}_8^*\}$ oder $\{\text{Mo}_9^*\}$ -Einheit.

Diese vier $\{\text{Mo}_2^*\}$ -Einheiten bilden ein Oxomolybdän(V)fragment mit einem gewellten Gerüst vergleichbar dem des von Darensborough und Mitarbeitern isolierten $\text{Mo}_8\text{O}_{16}(\text{OMe})_8(\text{PMe}_3)_4$.⁹⁰ Das Beispiel des $\{\text{Mo}_{18}\}$ verdeutlicht/belegt die Tendenz auch kleiner reduzierter Polyoxomolybdate gekrümmte oder ringförmige Strukturen anzunehmen.

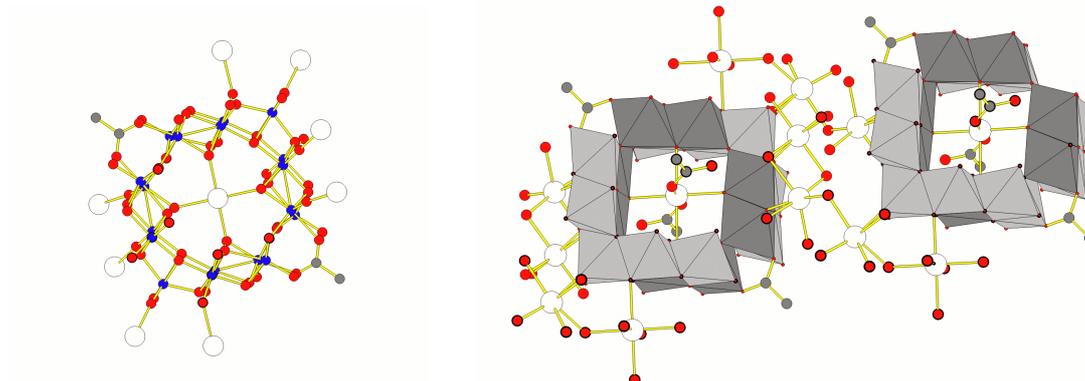


Abb. 5.1.2 Ansicht des Clusteranions (links, in Ball-and-Stick) und inklusive der umgebenden Natriumionen, Acetat- und Wasserliganden (rechts, Clusteranion in Polyederdarstellung, Natriumionen, Wasser- und Acetatliganden in Ball-and-Stick-Darstellung).

$[\text{Mo}_{40}\text{O}_{128}]^{24-}$ - ein ringförmiges Clusteranion mit C_{4v} -Symmetrie

Reduziert man Ammoniumheptamolybdat in wässriger, schwach salz- oder essigsaurer Lösung mit Hydraziniumsalzen oder Natriumdithionit, so bilden sich binnen 6-8 h rote, rautenförmige Kristalle. Die Verbindung mit der Formel $(\text{NH}_4)_{12}\text{Na}_{12}[\text{Mo}_{40}\text{O}_{128}] \times \text{ca. } 70 \text{ H}_2\text{O}$ kristallisiert in zwei unterschiedlichen Raumgruppen, $P2_1/m$ und $Pnma$, wobei die ringförmigen Anionen innerhalb des Kristallgitters Schichten bilden, die jeweils durch die Kationen voneinander getrennt werden. Abhängig von der Orientierung der Anionen zweier Schichten ergibt sich entweder eine ABAB-Packung oder eine ABCABC-Anordnung, die zur monoklinen resp. orthorhombischen Variante führen.

Die ringförmigen Anionen bestehen aus 168 Nichtwasserstoffatomen, d.h. 40 Molybdän- und 128 Sauerstoffzentren, und besitzen (näherungsweise) C_{4v} -Symmetrie. Entsprechend der Symmetrie bilden jeweils sechs $\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_6\}$ - und zwei $\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_6\}$ -Oktaeder eine $\{\text{Mo}_{10}^*\}$ -Einheit, die eine Spiegelebene aufweist. Verkleinert man diese $\{\text{Mo}_{10}^*\}$ -Einheit gedanklich um zwei terminale $\{\text{MoO}_6\}$ -Oktaeder, so führt dies zu einem Fragment, das dem γ -Oktamolybdat ähnelt. Dieses wurde aus essigsaurer Molybdatlösung bei pH 4.2 – sic ! - von T. Yamase als Basisbaustein eines Nonamolybdates isoliert und charakterisiert.⁹¹ Früheren Veröffentlichungen von W.G. Klemperer zufolge stellt dieses γ -Oktamolybdat außerdem eine wichtige Zwischenstufe bei der Isomerisierung von α - zu β -Oktamolybdat dar.⁹²

Es handelt sich bei den Clustern des Typs $\{\text{Mo}_{40}\}$ – wie schon die Farbe der Verbindungen andeutet – um ein reduziertes Polyoxomolybdat des Types III entsprechend der Ro-

bin-Day-Klassifizierung, d.h. die Elektronen sind in Metall-Metall-Bindungen lokalisiert. Nichtiterative EHMO-Rechnungen an den einzelnen Clusteranionen belegen die Lokalisierung der HOMOs an den Molybdänzentren der $\{\text{Mo}_2^*\}$ -Gruppen. Somit stellen diese Verbindungen auch für die Magnetochemie definierte Referenzsysteme für diamagnetische Korrekturen dar.⁹³

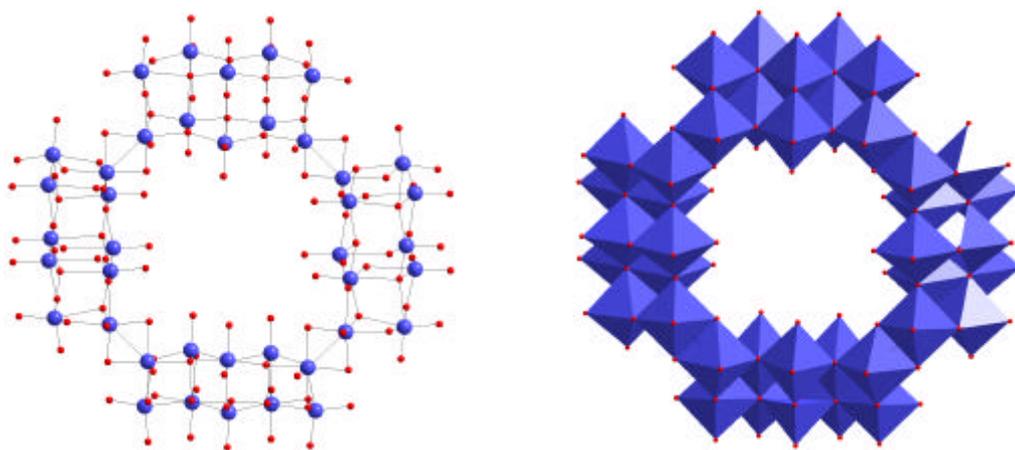


Abb. 5.1.4 Ansicht des Clusteranions in Ball-and-Stick (links) und Polyederdarstellung (rechts).

Eine alternative Strukturbeschreibung geht von den schon im Zusammenhang mit den Kepleraten diskutierten Molybdänzweikernheiten $\{\text{Mo}_2^*\}$ aus. Vier dieser Baugruppen verknüpfen wiederum vier nichtreduzierte $\{\text{Mo}_8\}$ -Gruppen unter Bildung des ringförmigen Clusteranions. Im Gegensatz zu den übrigen Verbindungen dieses Kapitels sind im Falle des $\{\text{Mo}_{40}\}$ die $\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{-Mo}^{\text{V}}\}$ -Gruppen räumlich voneinander separiert (Abb 5.1.4).

Reduziert man analog eine wäßrige, salzsaure Natriummolybdatlösung mit Natriumdithionit (im entsprechenden molaren Verhältnis), so gelangt man zum reinen Natriumsalz. Diese Verbindung mit der Formel $\text{Na}_{24}[\text{Mo}_8^{\text{V}}\text{Mo}_{32}^{\text{VI}}\text{O}_{128}] \times 80 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in der Raumgruppe P4/nmm, wobei die Kristallstruktur aus den diskreten ringförmigen Clusteranionen und einem dreidimensionalen Netzwerk (Natriumionen über Wassermoleküle verbrückt) aufgebaut ist. Die Na^+ -Kationen werden über Wassermoleküle verbrückt, sodaß sie Schichten bilden, die parallel zur *ab*-Ebene verlaufen. Weiterhin besteht eine Verbrückung über $\text{Na}^+\text{-H}_2\text{O}\text{-Na}^+$ -Brücken senkrecht zu dieser Ebene, so daß jedes Natriumion oktaedrisch koordiniert ist und sich ein dreidimensionales Kationennetz, bestehend aus Wassermolekülen und Natriumionen, bildet. Die zuvor erwähnten Polyoxometallatanionen liegen quasi eingekapselt/ eingebettet in diesen kationischen Schichten und bilden Kanäle

senkrecht zu dieser Ebene, so daß man von einem dreidimensionalen molekularen Netz sprechen kann. Abb. 5.1.5 verdeutlicht den Zusammenhang.

Natrium-Wasser-Netzwerk

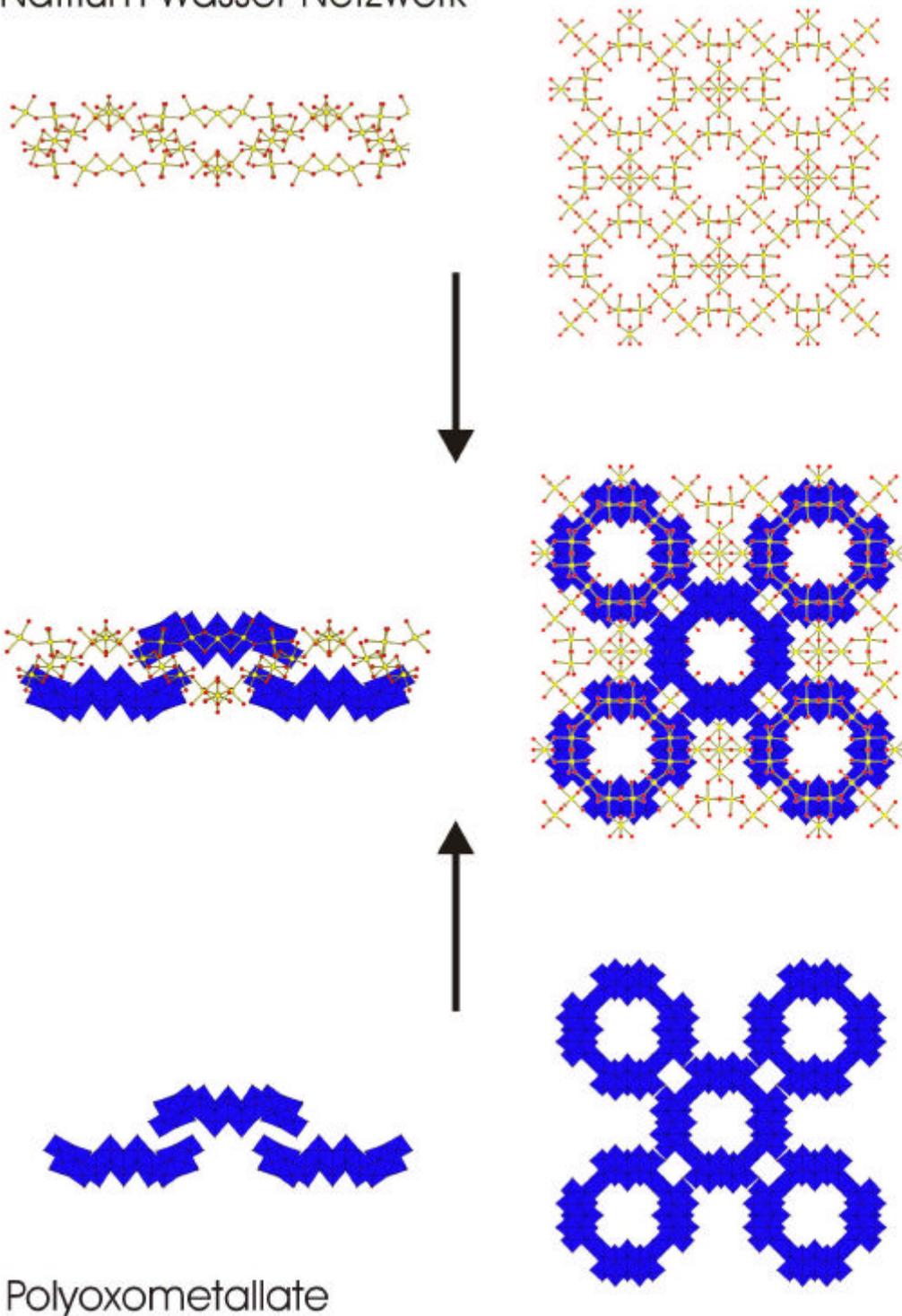


Abb. 5.1.5 Ansicht der Kristallpackung von $\text{Na}_{24}[\text{Mo}_8^{\text{V}}\text{Mo}_{32}^{\text{VI}}\text{O}_{128}] \times 80 \text{H}_2\text{O}$. (oben) Ansicht des Natrium-Wasser-Netzwerk, (unten) Ansicht des Packungsmusters der Polyoxomolybdatcluster.

Führt man die gleiche Reaktion anstelle in Salzsäure, in Perchlorsäure durch (vgl. einleitende Bemerkungen), kann man Kristalle der Verbindung mit der Formel $(\text{NH}_4)_9\text{Na}_{16}[\text{Mo}_{40}\text{O}_{128}(\text{ClO}_4)] \times \text{ca. } 75 \text{ H}_2\text{O}$ isolieren. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Cmcm$, wobei das Kristallgitter von den ringförmigen Polyoxomolybdatanionen, die eine dichteste Packung in der ac -Ebene bilden, und wiederum einem unabhängigen Natrium-Wassernetzwerk aufgespannt wird. Im Zentrum des $\{\text{Mo}_{40}\}$ -Anions findet man ein Perchloratanion, das wiederum von sechs Natriumatomen oktaedrisch umgeben ist, die ihrerseits an Sauerstoffatome des $\{\text{Mo}_{40}\}$ -Grundgerüsts koordinieren. Diese Natriumatome liegen auf den Spiegelebenen des $\{\text{Mo}_{40}\}$ -Grundgerüsts, Bedingt durch die tetraedrische Anordnung der Sauerstoffatome um das Chloratom ergeben sich zwei mögliche Orientierungen des Perchloratanion innerhalb dieses Natriumoktaeders, so daß röntgenographisch das Perchloration auf zwei Positionen im $\{\text{Mo}_{40}\}$ -Anion fehlgeordnet gefunden wird (Abb. 5.1.6).

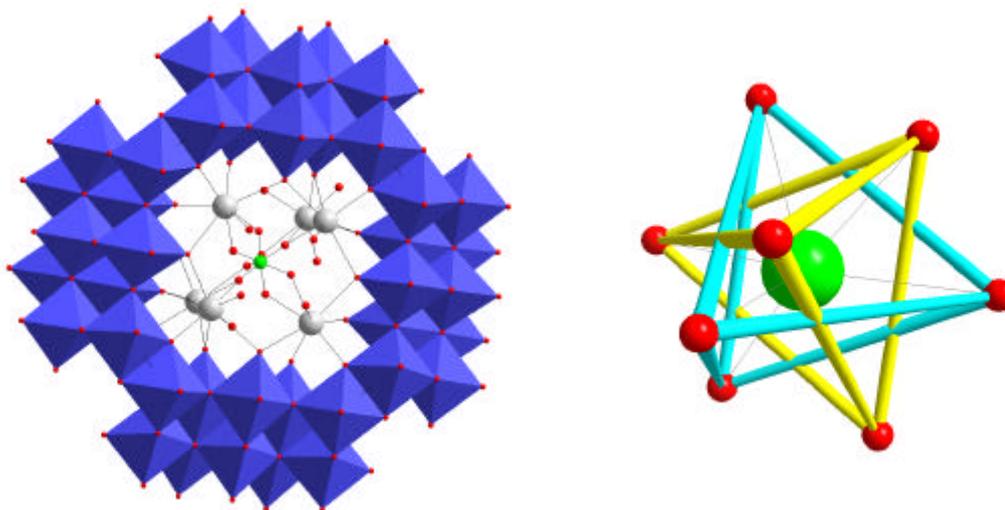


Abb. 5.1.6 (links) Ansicht des $\{\text{Mo}_{40}\}$ -Clusteranion mit eingeschriebenen Perchloration und umgebenden Natriumionen (rechts) Ausschnittsvergrößerung des Perchlorations inkl. aller röntgenographisch gefundener Positionen. Das Perchloratanion ist auf zwei Positionen fehlgeordnet.

Die Anionen liegen/sind parallel zur a - c -Ebene angeordnet und bilden (bezogen auf die Polyoxometallate) eine ABAB-Packung entlang der b -Achse. Dadurch entstehen jeweils Kanäle, in deren Zentren sich die Perchlorattetraeder befinden. Die Kationen und Wassermoleküle befinden sich zwischen den „Lagen“ der Anionen und innerhalb der in b -Richtung verlaufenden Kanäle. Auch hier erkennt man die komplementäre Anordnung der Kationen und ringförmigen Polyoxomolybdatanionen (Abb. 5.1.7).

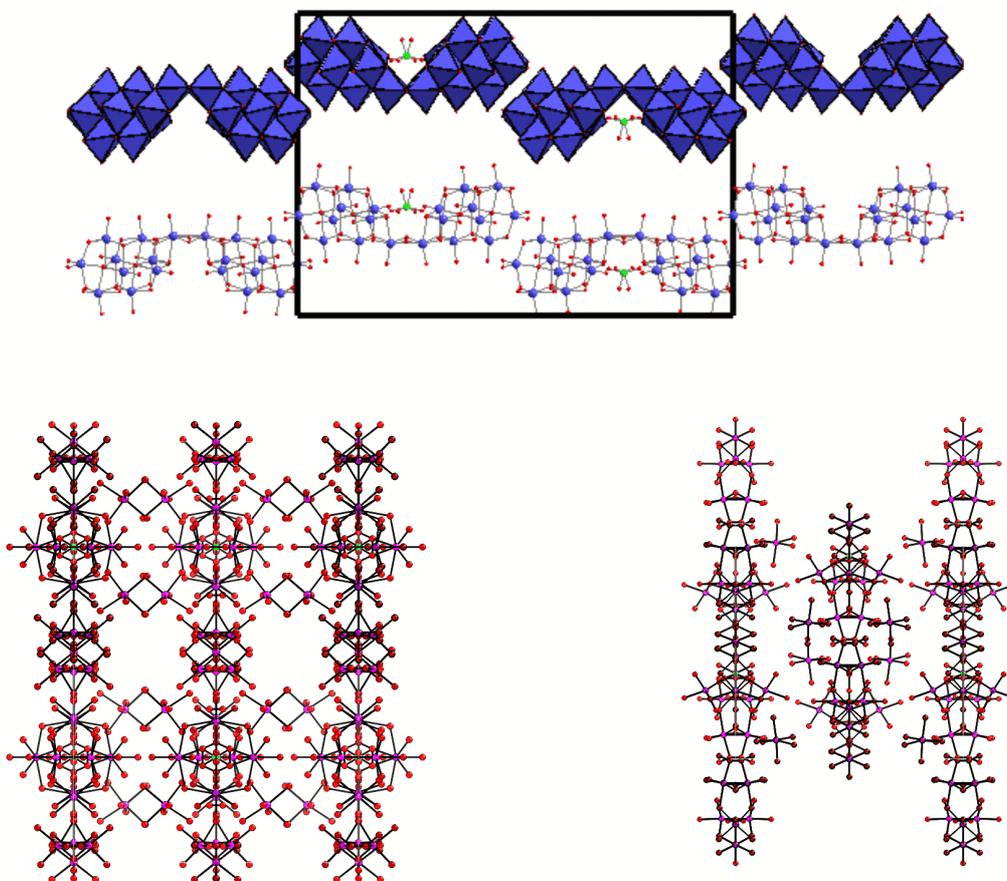


Abb. 5.1.7 Ansicht des Kristallgitter des $(\text{NH}_4)_9\text{Na}_{16}[\text{Mo}_{40}\text{O}_{128}(\text{ClO}_4)] \times \text{ca. } 75 \text{ H}_2\text{O}$. (oben) Blick entlang der kristallographischen a -Achse. (unten) Ansicht des Kationen-Wasser-Netzwerkes (inklusive Perchloratligenanden) entlang der kristallographischen b - und c -Achse. Man erkennt deutlich, daß es sich dabei um ein kontinuierliches Netzwerk handelt. (Ball-and-Stick-Darstellung, Farbcode Molybdän blau, Natrium violett, Sauerstoff rot, Chlor grün)

$\{\text{Mo}_{48}\text{O}_{148}\}^{26-}$ – ein hochreduziertes cyclisches Anion

Aus hochreduzierten Lösungen von Natriummolybdat in verdünnter Perchlorsäure, die eingengt werden, fallen neben Natriumperchlorat und einer dritten nichtidentifizierten Spezies rote kolumnare Kristalle von $\text{Na}_{26}[\text{Mo}_{48}\text{O}_{148}] \times \text{ca. } \frac{1}{2}\text{NaClO}_4 \times \text{ca. } 80 \text{ H}_2\text{O}$ aus. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/m$ und das Kristallgitter wird von den ringförmigen Polyoxomolybdatanionen sowie den Natriumionen gebildet. Im Gegensatz zu den größeren Clustern z.B. des Molybdänblau können hier die Kationen vollständig lokali-

siert werden. Abb. 5.1.8 zeigt den Aufbau des Kristallverbandes entlang der kristallographischen *a*- und *c*-Achse.

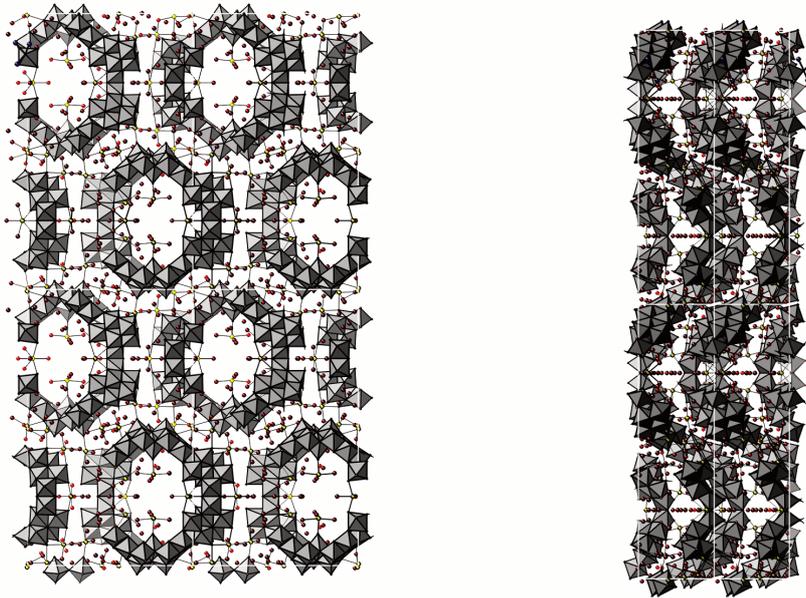


Abb. 5.1.8 Ansicht des Kristallgitters des $\text{Na}_{26}[\text{Mo}_{48}\text{O}_{148}] \times \text{ca. } \frac{1}{2} \text{NaClO}_4 \times \text{ca. } 80 \text{ H}_2\text{O}$ (links) Ansicht des Kristallgitters entlang der *a*-Achse, (rechts) entlang der *c*-Achse.

Die Anionen bilden eine hexagonal dichteste Packung in der *bc*-Ebene und sind entlang der kristallographischen *c*-Achse helikal angeordnet, was sich auch im Phänotypus der Kristalle, also in Form der länglichen Säulen äußert.

Das Anion selbst besteht aus 48 Molybdänatomen, von denen 20 reduziert in $\{\text{Mo}_2^*\}$ -Gruppen vorliegen, sowie aus 148 Sauerstoffatomen. Man kann entsprechend den anderen Clustern auch diese Verbindung in (topologische) Baugruppen zerlegen. Aufgrund der Spiegelsymmetrie bieten sich zweierlei Zerlegungen an, einerseits kann man das Clustergerüst als Kombination zweier $\{\text{Mo}_{12}^*\}$ -Fragmente mit zwei $\{\text{Mo}_{12}^*\}$, bestehend aus jeweils zwei spiegelsymmetrischen $\{\text{Mo}_5\}\{\text{Mo}_2\}\{\text{Mo}_5\}$ -Untereinheiten, auffassen (Abb 5.1.9)

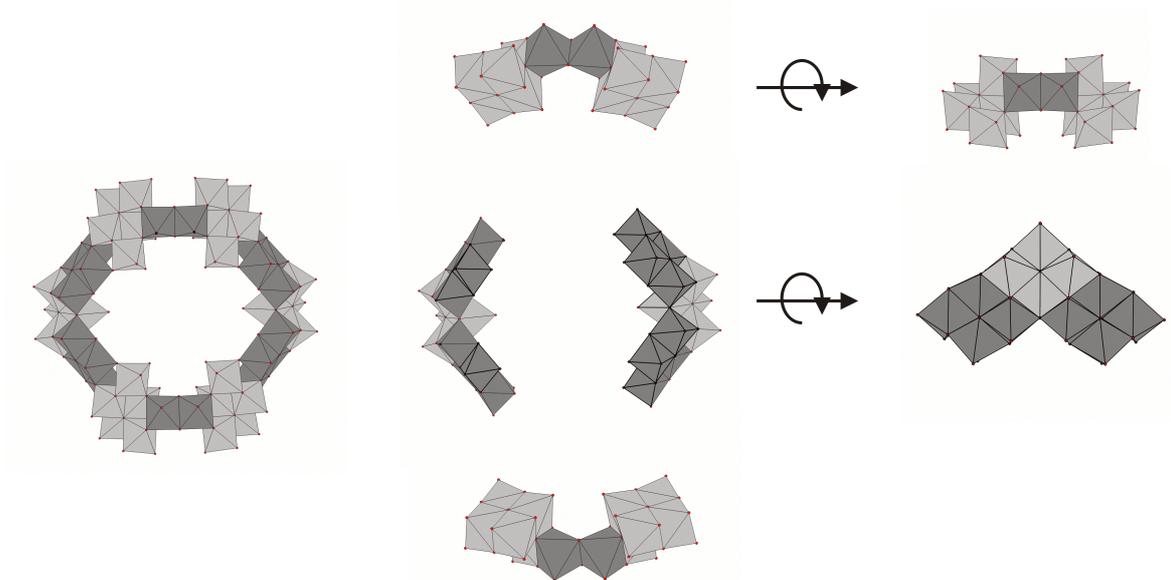


Abb. 5.1.9 Ansicht des Clusteranions (links) und Zerlegung in zwei Baueinheiten (mitte, rechts). Beide Einheiten beinhalten 12 Molybdänzentren, in Falle der oberen Einheit mit einer $\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{-Mo}^{\text{V}}\}$, in der anderen mit vier $\{\text{mo}^{\text{V}}\text{-Mo}^{\text{V}}\}$ -Einheiten (Polyederdarstellung, wobei Oktaeder, die reduzierte Molybdänzentren enthalten, dunkelgrau dargestellt sind.).

Man kann das Clusteranion auch sukzessive durch Hinzufügen bekannter Baugruppen aufbauen und gelangt so zu folgender Zergliederung:

Eine klassischen $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\}$ -Einheit ($=\{\text{Mo}_2^*\}$) verbrückt zwei $\{\text{Mo}_5\}$ -Einheiten, die ihrerseits mit $\{\text{Mo}_4\text{O}_8\}^{4+}$ -Gruppen, wie sie in der Verbindung $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{PO}_4)_2(\text{H}_{1.5}\text{PO}_4)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ vorkommen,⁹⁴ verknüpft sind. Die so erhaltenen $\{\text{Mo}_{20}\}$ -Hälften werden über zwei nichtreduzierte $\{\text{Mo}_4\}$ -Einheiten zum Ring verknüpft.

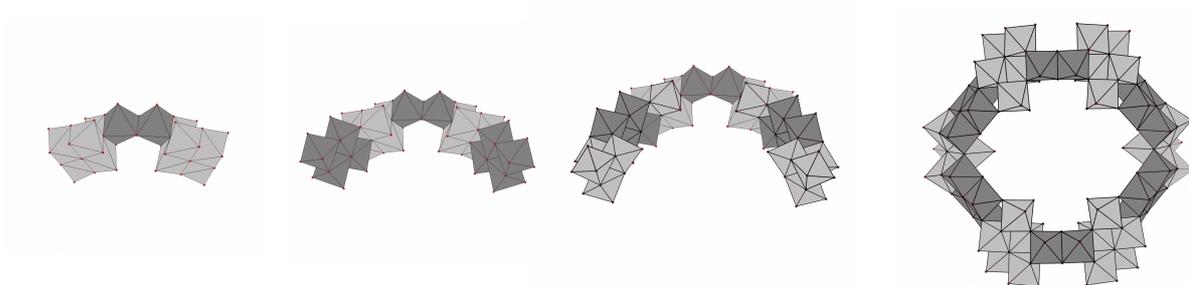


Abb. 5.1.10 Sukzessiver Aufbau des Clusteranions entsprechend der im Text diskutierten Abfolge an Baueinheiten .

Wie im Falle des $\{Mo_{18}\}$ findet man im Falle des $\{Mo_{48}\}$ -Clusters ein Netzwerk bestehend aus Natriumkationen und Kristallwasser, das komplementär zu den Polyoxomolybdatclustern aufgebaut ist und diese miteinander verbindet.

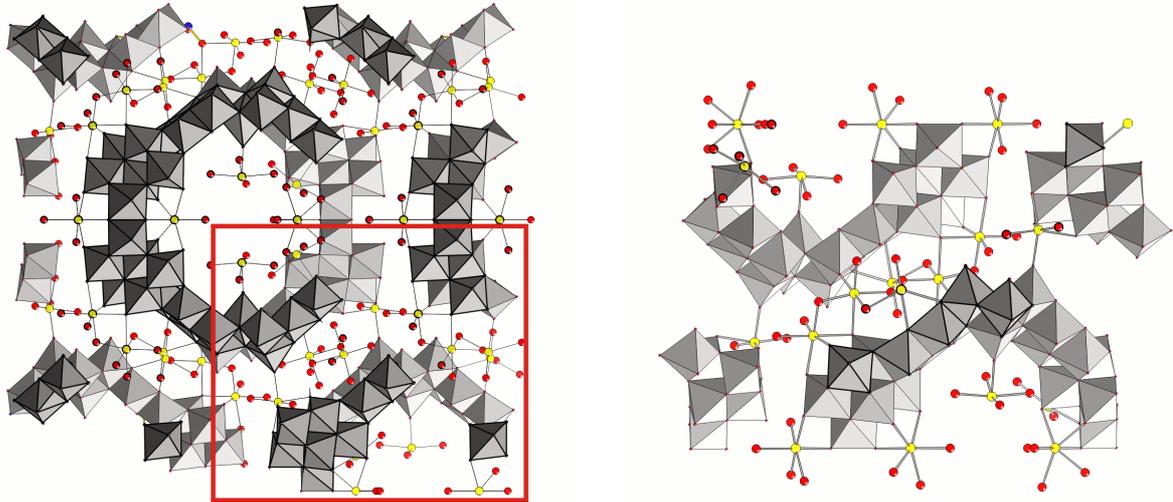


Abb. 5.1.11 Lokale Umgebung ausgewählter Natriumpositionen. Man erkennt deutlich deren komplementäre Anordnung zum Clusteranion. Zwei Polyoxomolybdatcluster sind über Natrium-Wasserbrücken miteinander verknüpft. Gleichzeitig beobachtet man vier verzerrt oktaedrisch koordinierte Natriumionen im Inneren des Metallsauerstoffgerüsts.

Ein neuartiger anorganischer Kronenether – $[H_4Mo_{54}O_{168}(CH_3COO)_4]^{32-}$

Auch in diesem Fall sind mehrere Verbindungen mit diesen Anion isoliert worden. Sowohl Natrium/Ammonium-, als auch die reinen Natriumverbindungen kristallisieren in der Raumgruppe $P1$. Abb.5.1.12 zeigt die Packung der Anionen im Falle des reinen Natriumsalzes. Die Anionen liegen im Kristallgitter zu Ketten gestapelt vor (vgl. Abb. 5.1.12 rechts).

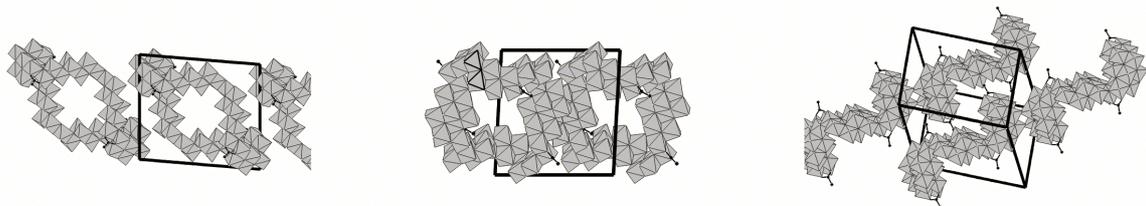


Abb. 5.1.12 Ansicht des Kristallgitters von $Na_{32}[Mo_{54}O_{168}(H_3CCOO)_4] \times 98 H_2O$ entlang der kristallographischen a - (links), c -Achse (mitte) sowie um 45° gegenüber der kristallographischen c -Achse gedreht. (Polyederdarstellung, nur die Clusteranionen sind dargestellt).

Das $\{\text{Mo}_{54}\}$ -Clusteranion besteht aus 238 Nichtwasserstoffatomen. 54 Molybdänatome, von denen 20 formal Mo(V)-Zentren darstellen, bilden mit 176 Sauerstoffatomen und 8 Kohlenstoffen ein ovales Anion, das entlang der Hauptachse der Ellipse verdrillt ist. Die Gesamtsymmetrie des Anions ist C_{2v} , wobei diese im Kristallverband auf i reduziert wird.

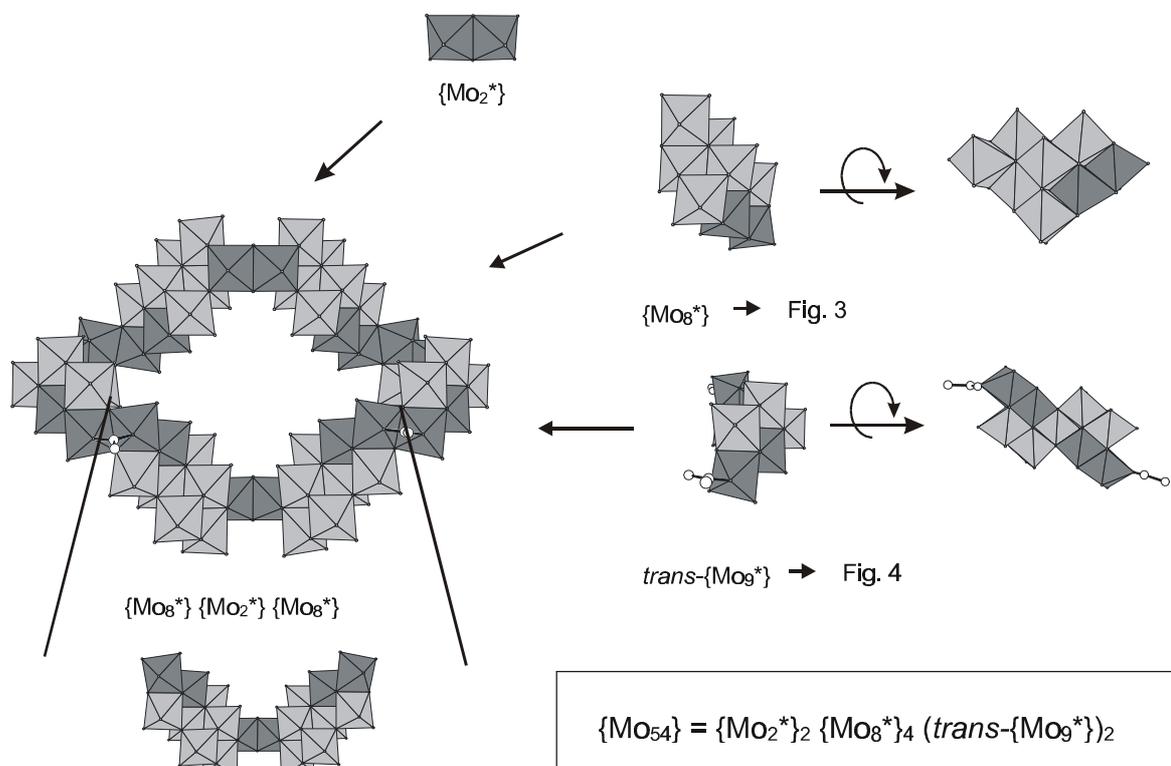


Abb. 5.1.13 Topologische Zerlegung des Anions in drei Baueinheiten $\{\text{Mo}_2^*\}$, $\{\text{Mo}_8^*\}$ und $\text{trans}\text{-}\{\text{Mo}_9^*\}$.

Das Anion kann topologisch in drei Baueinheiten, nämlich $\{\text{Mo}_2^*\}$, $\{\text{Mo}_8^*\}$ und $\text{trans}\text{-}\{\text{Mo}_9^*\}$ zerlegt werden. Man kann die beiden letzteren (zumindest formal) mit Bausteinen des $\{\text{Mo}_{18}\}$ - und des $\{\text{Mo}_{40}\}$ -Clusters korrelieren.

Die $\{\text{Mo}_8^*\}$ -Einheit kann durch eine Zweielektronenreduktion von der isostrukturellen, nichtreduzierten Baueinheit des $\{\text{Mo}_{40}\}$ -Clusters abgeleitet werden. Nichtiterative Hückelrechnungen unterstützen diese Überlegungen, d.h. das LUMO des $\{\text{Mo}_8\}$ -Fragments ist im wesentlichen an den Molybdänzentren der terminalen $\{\text{MoO}_6\}$ -Oktaeder lokalisiert. Eine Reduktion, also ein Elektronenübertrag, würde also bevorzugt an diesen Stellen stattfinden. Abb. 5.1.14 zeigt den strukturellen Zusammenhang.

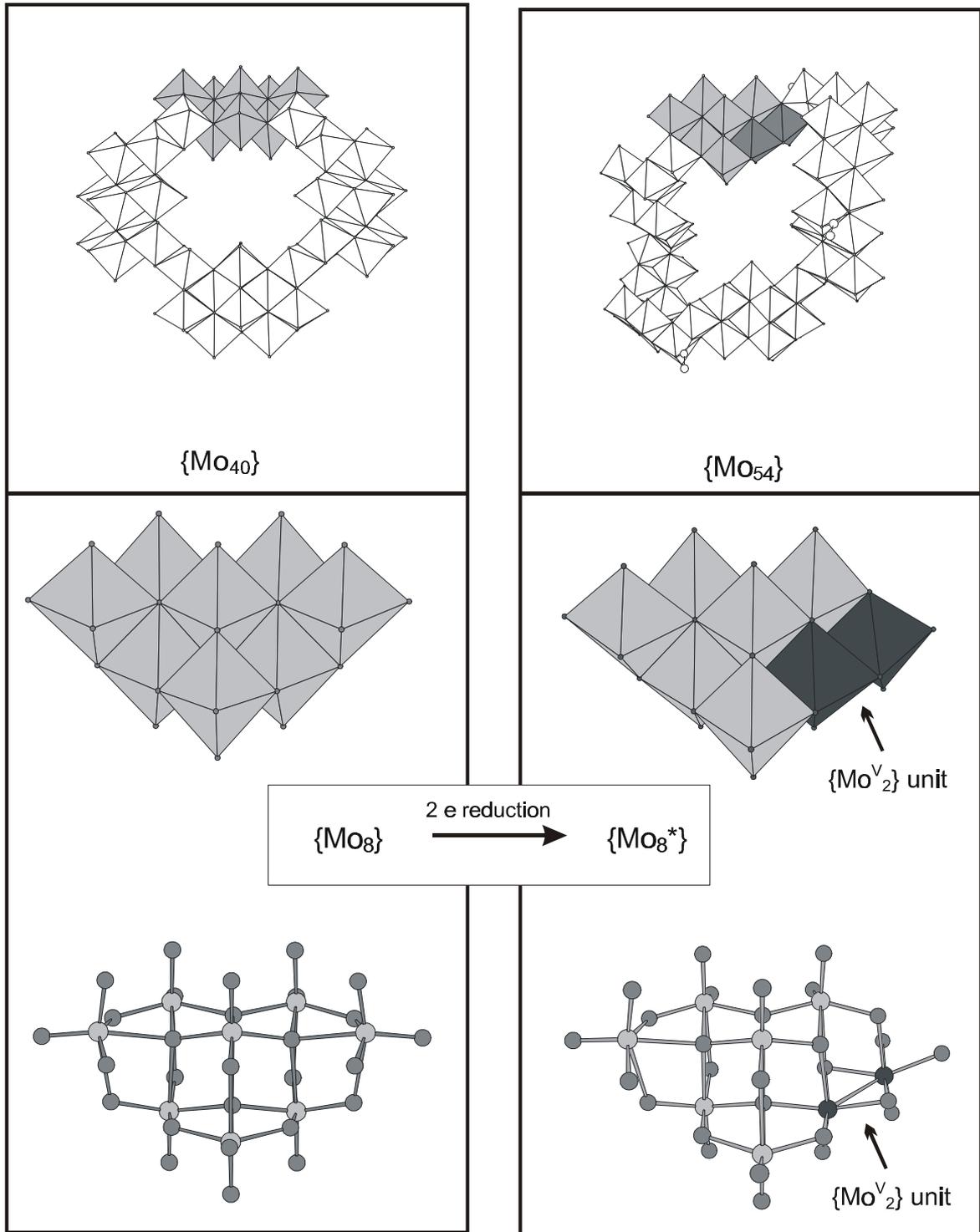


Abb. 5.1.14 Strukturelle Beziehung zwischen den {Mo₈}-Baueinheiten des {Mo₄₀} und {Mo₅₄}

Eine ähnliche Beziehung besteht zwischen dem {Mo₁₈}-Clusteranion resp. dessen *cis*-{Mo₉}-Einheit, und der *trans*-{Mo₉}-Einheit des {Mo₅₄}-Clusteranions. Betrachtet man die Konnektivität beider Baueinheiten, so stellt man fest, daß das zentrale Motiv in beiden Fällen identisch ist. Die Baueinheiten unterscheiden sich durch die Orientierung der {Mo^V₂}-Gruppen zueinander. Nimmt man an, daß die beiden Reduktionen nacheinander

stattfinden, gäbe es zwei Möglichkeiten, die eine führt zum *cis*- $\{Mo_9\}$, die andere zum *trans*- $\{Mo_9\}$, sodaß beide Bausteine quasi die möglichen Kombination beider Reduktionen darstellen. In Abhängigkeit der geometrischen Form können dann nur bestimmte Möglichkeiten zum Ringschluß realisiert werden – in einem Fall der Cluster des $\{Mo_{18}\}$ -Typs und in dem anderen der des $\{Mo_{54}\}$ -Typs.

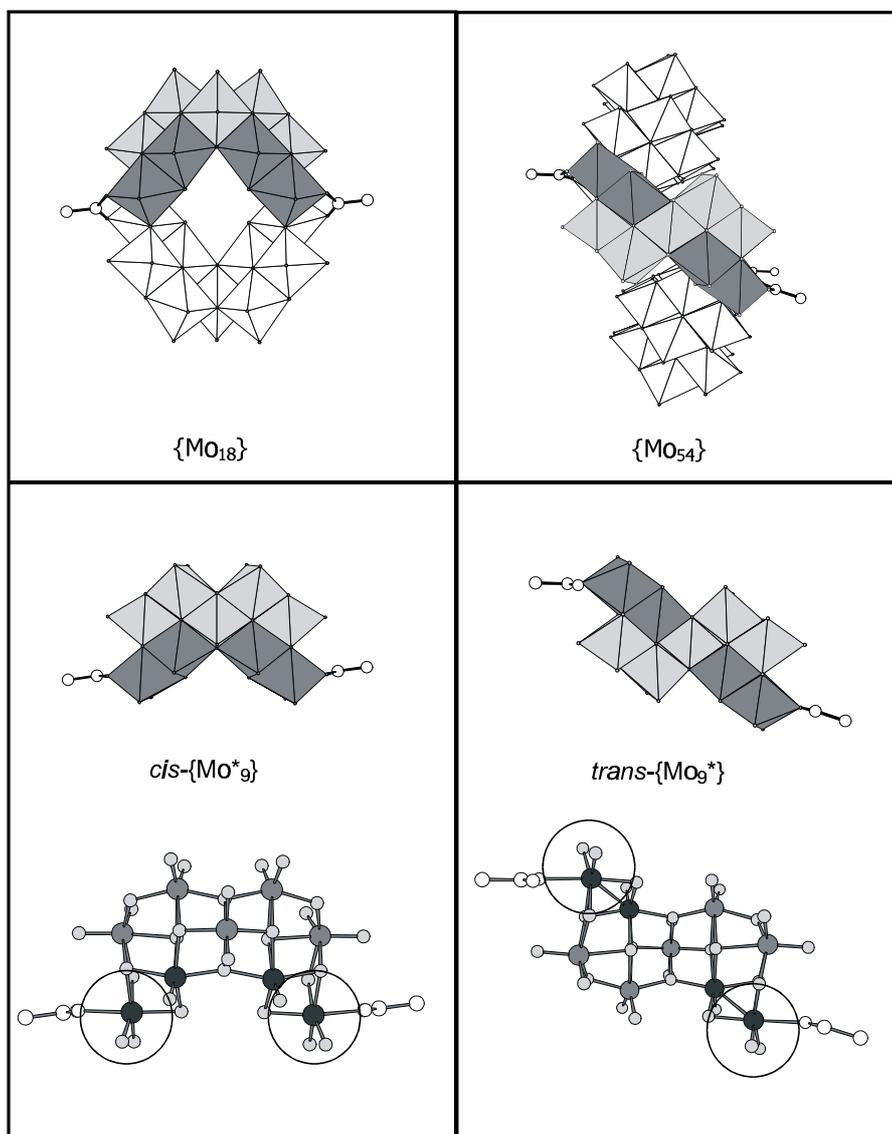


Abb. 5.1.15 Vergleich der beiden $\{Mo_9^*\}$ -Baueinheiten und der diese Baueinheiten enthaltenen Clusteranionen.

Nachdem anhand der resultierenden Verbindungen der Satz der (verknüpfbaren) Basisbaueinheiten aufgezeigt wurde, stellt sich die Frage, inwiefern man die Kondensation in Lösung hinsichtlich eines Produktes steuern kann.

Kapitel 5.2 Steuerungsmöglichkeiten bei der Kondensation nukleophiler Polyoxomolybdatfragmente

Im Gegensatz zur (linearen) Synthesepaltung, die vom schrittweisen Aufbau einer Verbindung ausgeht, nutzt man bei Eintopf-Multikomponentenreaktionen Selbstorganisationsprozesse, deren Ablauf durch die Startbedingungen definiert werden. Deshalb sind einfache Prozesse, die Steuerungsmöglichkeiten zu unterschiedlichen Produkten bieten, von grundsätzlichen Interesse. Es konnte bislang gezeigt werden, daß das im gewählten pH-Bereich auch die Reduktion von wäßrigen Molybdatlösungen gezielt zum Aufbau unterschiedlicher Metallsauerstoffcluster genutzt werden kann.

Unser chemisches Vorstellungsvermögen erfordert zunächst eine Visualisierung auf molekularer Ebene, wenngleich diese Forderung bei dem Schritt in den Mesokosmos vielleicht auch zu detailliert erscheinen mag. Um Einblick in den molekularen Aufbau zu erhalten, ist man im Makro- und Mesokosmos auf abbildende Methoden, seien es direkte oder indirekte, oder im Mikrokosmos im wesentlichen auf Streumethoden, insbesondere Einkristallröntgenstrukturanalysen, angewiesen.

Neben den beschriebenen Reaktionsprodukten gibt es viele weitere (gleichzeitig gebildete) Verbindungen, die diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, d.h. die entweder in Lösung verbleiben oder in Form nichtkristalliner Feststoffe ausfallen. W. Nesper äußerte in diesen Zusammenhang einmal den Gedanken, daß "auf eine 'symmetrische' Verbindung, die man isoliert und charakterisiert, Dutzende weiterer kommen, die als amorphe Bestandteile abgetan und nicht weiter charakterisiert werden."⁹⁵ Deshalb sollte nochmals betont werden, daß die Zahl und Gestalt der charakterisierten Verbindungen nicht unbedingt ein realistisches Bild der in der Reaktionslösung tatsächlich gebildeten Oligomeren resp. der Kondensationsprodukte dieser Oligomeren widerspiegelt, sondern daß dies wesentlich mit den Möglichkeiten zur Erfassung möglicher Produkte zusammenhängt.

Dennoch stellt sich erneut die Frage, wieso sich unter diesen Reaktionsbedingungen wiederum bevorzugt (kleinere) ringförmige Polyoxomolybdate bilden. Auch hier (bei den Bildung dieser Verbindungen) greift das Konzept der Selbstorganisation. Wie bereits bei den Gedanken zur Strukturbildung der Molybdänblaucluster angedeutet, findet zunächst – in Abhängigkeit des pH-Wertes - Bildung von Oligomeren statt, die reduziert werden und in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen unterschiedliche Verknüpfungsmuster bilden können.

Dennoch kann man - ohne im Detail etwas über den exakten molekularen Aufbau der in dieser Lösung vorliegenden Zwischenprodukte sagen zu können – als Startparameter bestimmte Bedingungen einstellen, um letztendlich zu einheitlichen Produkten zu gelangen.

Eigene massenspektrometrische Untersuchungen an entsprechenden, frisch reduzierten Lösungen (pH 4) mittels Elektrospray-Technik (ESI) zeigen das gleiche Bild wie im Falle der Bildungsreaktionen des Keplerates. Man beobachtet eine Zahl diskreter Peaks, die im wesentlichen ein- und zweifachgeladene Fragmente zugeordnet werden und die bei diesen pH-Werten neben kleineren Fragmenten auf Hexa-, Hepta-, Okta- und Nonamolybdate als primäre Spezies in Lösung hindeuten (vgl. Kap. 4.4).⁹⁶ Alle in Kap. 5.1 beschriebenen Verbindungen leiten sich zudem auch strukturell vom Hepta- resp. Oktamolybdat ab. Vergleicht man die topologisch zur Strukturbeschreibung verwendeten Baueinheiten miteinander, wird diese Ähnlichkeit und damit das Potential dieses molekularen Baukastens deutlich.

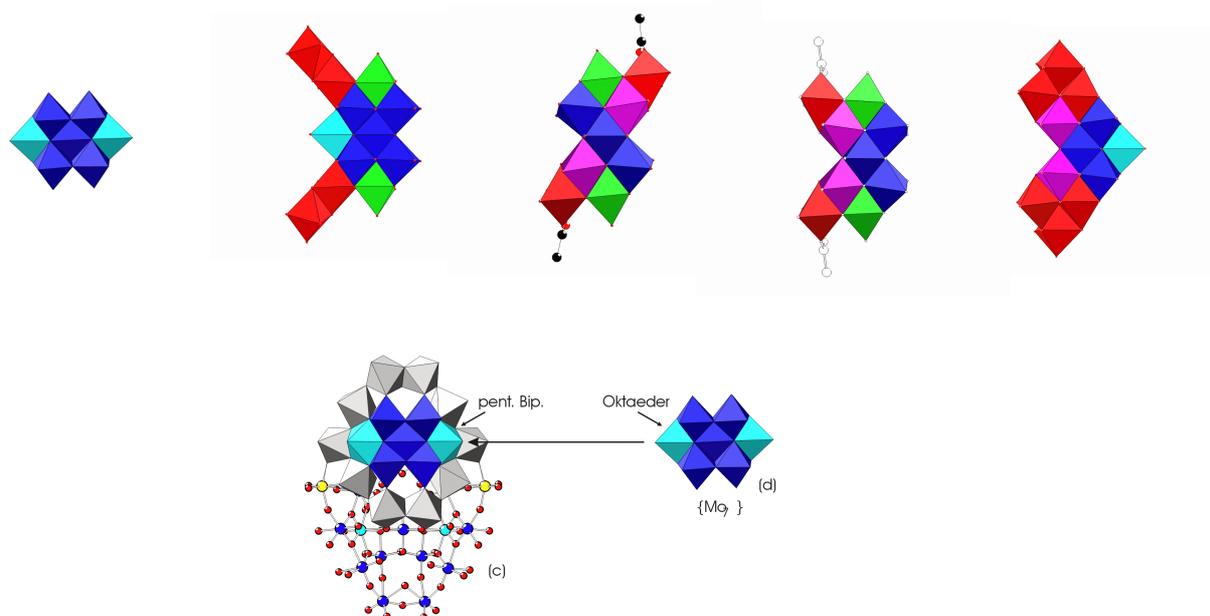


Abb. 5.2.1 Vergleich verschiedener Bausteine aus den in Kap. 5.1 beschriebenen reduzierten Polyoxyomolybdaten (oben v.l.n.r. Heptamolybdat, $\{Mo_2^*\}\{Mo_8\}\{Mo_2^*\}$ (im $\{Mo_{40}\}$ -Cluster), *cis*- $\{Mo_9^*\}$ ($\{Mo_{18}\}$ -Cluster), *trans*- $\{Mo_9^*\}$ (im $\{Mo_{54}\}$ -Cluster), $\{Mo_{12}^*\}$ (im $\{Mo_{48}\}$ -Cluster)) (unten) Vergleich des $\{Mo_{36}\}$ -Anions mit Heptamolybdat. (Farbcode blau/cyan Topologie/Motiv des Heptamolybdat, rot $\{Mo_2^V\}$ -Gruppen. Sollten Atome des Heptamolybdatmotivs zu einer $\{Mo_2^V\}$ -Gruppe gehören, sind diese Polyeder violett eingefärbt.

Wiederholt man die ESI-Messungen an mehrere Tage alten Lösungen, so zeigt sich ein deutlich verändertes Bild: die Zahl der Signale hat stark zugenommen, man kann eine eindeutige Zuordnung zu diskreten Spezies anhand des Isotopenmusters nicht mehr vorneh-

men, d.h. in der Lösung haben sich Fragmente oder Oligomere mit einer quasi kontinuierlichen Größen/Massenverteilung gebildet.

Welche Konsequenzen für die Syntheseplanung hat also jeweilige Reduktionsgrad der Lösungen ? Reduziert man eine mit Essigsäure angesäuerte Ammoniumheptamolybdatlösung mit Dithionit, so beobachtet man binnen Stunden die Bildung roter rauten- und nadelförmiger Kristalle. Die rautenförmigen Kristalle können als das Natrium/Ammoniumsalz des $\{Mo_{40}\}$ -Clusteranions identifiziert werden, während die Nadeln das Natrium/Ammoniumsalz des $\{Mo_{54}\}$ -Clusteranions darstellen.

Variiert man die Menge des Reduktionsmittels, so kann die Synthese in die Richtung eines der beiden Produkte gesteuert werden, d.h. durch eine höhere Konzentration an Reduktionsmittel erhält man die höher reduzierte Spezies, hier Cluster des $\{Mo_{54}\}$ -Types.

Wie bereits beschrieben, isoliert T. Yamase unter gleichen Reaktionsbedingungen aus nicht-reduzierten Lösungen ein Nonamolybdat, das im Festkörper einen polymeren Aufbau mit alternierenden $\{Mo_8\}$ - und $\{Mo_1\}$ -Gruppen aufweist. Auf die strukturelle Ähnlichkeit zwischen dieser $\{Mo_8\}$ -Baueinheit und einer Baueinheit des $\{Mo_{40}\}$ -Clusteranions wurde bereits hingewiesen.

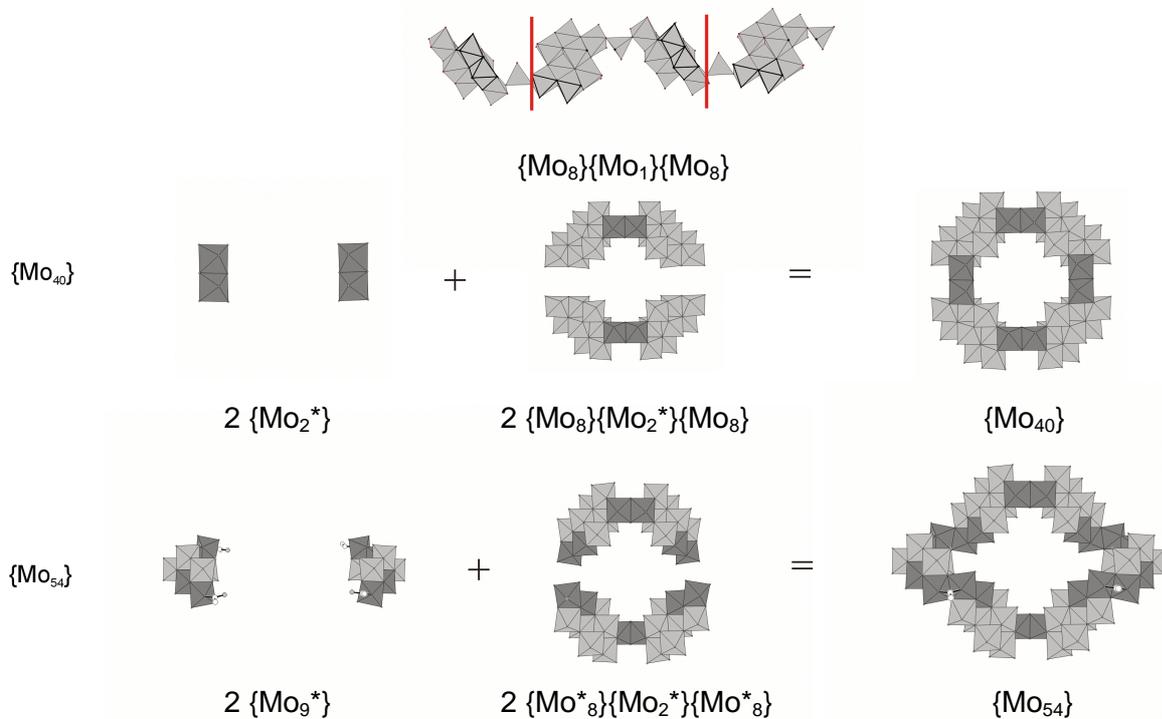


Abb. 5.2.2 Ansicht des von T. Yamase isolierten Nonamolybdates (oben) und im Vergleich dazu die Cluster des Typs $\{Mo_{40}\}$ und $\{Mo_{54}\}$ (von oben nach unten).

Man kann also den Ringschluß, der zum $\{\text{Mo}_{40}\}$ - resp. zum $\{\text{Mo}_{54}\}$ -Clusteranion führt, auch als Terminierung zweier Oligomere des Types $\{\text{Mo}_8\}\{\text{Mo}_2\}\{\text{Mo}_8\}$ resp. der reduzierten Variante $\{\text{Mo}_8^*\}\{\text{Mo}_2^*\}\{\text{Mo}_8^*\}$ durch unterschiedliche Kopfgruppen (in einem Fall zwei $\{\text{Mo}_2^*\}$ -, in dem anderen $\{\text{Mo}_9^*\}$ -Einheiten) auffassen (Abb. 5.2.2). Der Zusatz des Reduktionsmittels hat also – bildlich gesprochen - die repetitive Kettenbildung des Reaktionssystems aufgehoben und durch Reduktion primärer Oligomere neue/alternative Verknüpfungsbausteine generiert.

Höherreduzierte Lösungen führen prinzipiell zu stärker „gekrümmten“ Oligomeren mit einer größeren Zahl reduzierter Molybdänzentren (vgl. Abb. 5.2.1). Die Bildung der Kepleratstrukturen kann in diesem Sinne als Grenzfall bezüglich Zahl der reduzierten Zentren und Krümmung angesehen werden. In Abhängigkeit vom Reduktionsgrad der Lösung wird also u.a. das Verknüpfungsmuster variiert, wobei noch beliebig viele weitere Möglichkeiten denkbar wären, wobei aber auch hier geometrische Restriktionen bezüglich eines *erfolgreichen* Ringschluß gelten. Hier auf der molekularen Ebene kann also allein durch Änderung des Reduktionsgrades die Geometrie und damit die Möglichkeit zur Bildung unterschiedlich großer Clusteranionen beeinflusst werden.

Ähnliches gilt für die Diskriminierung des $\{\text{Mo}_{18}\}$ -Clusteranions gegenüber dem des $\{\text{Mo}_{116}\}$ -Clusters, indem man entweder den Anteil an Reduktionsmittel oder die Temperatur erhöht. Zusätzlich kann die Reaktion über zusätzliche verbrückende Liganden wie z.B. Acetate oder Aminosäuren zugunsten oder zulasten eines Produktes gesteuert werden. So isoliert man in Abwesenheit von Acetat aus dem ersten Reaktionsgemisch in relativ hoher Ausbeute $\{\text{Mo}_{40}\}$ -Clusteranionen, fügt man hingegen der Reaktionslösung zusätzliche Acetatliganden hinzu, isoliert man fast ausschließlich Cluster des Typs $\{\text{Mo}_{54}\}$. Salzt man entsprechende Reaktionslösungen mit Ethanol aus, fallen amorphe Substanzgemische an, die nach den massenspektrometrischen Befunden und den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen neben den beiden bislang charakterisierten Verbindungen noch weitere Verbindungen enthalten.

Inwiefern kann man nicht nur auf der bislang betrachteten molekularen Ebene die verschiedenen Schritte bis zur Isolierung von Kristallen beeinflussen ?

Zunächst muß man dazu gedanklich wiederum die einzelnen Prozesse voneinander separieren, nämlich Oligomerenbildung, Kondensationsreaktionen dieser Oligomeren, Keimbildung und Kristallisation. Jeder dieser Prozesse läuft entsprechend seiner Zugehörigkeit zum Mikro-, Meso- oder Makrokosmos innerhalb der jeweiligen charakteristischen Zeit ab, wobei eine solche Separation weitere Rückkopplungen natürlich nicht berücksichtigt. Geht man

gedanklich den Weg von der Kristallisation zur Oligomerenbildung zurück, durchläuft man gleichzeitig auch die unterschiedlichen Zeitdomänen.

Auf generelle Möglichkeiten, die Kristallisation zu beeinflussen, soll hier nur kurz eingegangen werden, weitergehende Informationen findet man in der entsprechenden Fachliteratur. Allerdings muß man bedenken, daß es sich bei den beschriebenen Systemen um Eintopf-Multikomponenten-Reaktionen im Ugischen Sinne handelt, d.h. jede Variation beeinflusst die ablaufenden Gleichgewichtsreaktionen. Die zunächst langen Zeiten, bis man kristallines Material aus den sog. Molybdänblaureaktionslösungen isolieren konnte, konnten durch gezieltes Aussalzen deutlich reduziert werden. Die Kristallisation einfacher Clustersysteme wie z.B. Verbindungen des $\{\text{Mo}_{40}\}$ -Typs kann durch Kochsalzzugabe binnen weniger Stunden erfolgen.

Betrachtet man die schematische Übersicht in der Einleitung, so fällt auf, daß die Keimbildung zum Bereich des Mesokosmos gehört, d.h. die dafür typische Zeitdomäne in Sekunden und Minuten bemessen wird. Um einen Keim zubilden, muß (lokal) die Konzentration der gebildeten Produkte groß genug sein und diese müssen regelmäßig packbar sein, d.h. an dieser Stelle findet eine Diskriminierung der Reaktionsprodukte zugunsten einer optimalen Anordnung im Festkörper, d.h. der Packung, statt. Ist die zugehörige Energiehyperfläche relativ flach, kann das Verknüpfungsmuster innerhalb gewisser Grenzen variieren, makroskopisch beobachtet man dann Polymorphie (vgl. Cluster des Typs $\{\text{Mo}_{40}\}$). G. Desiraju bezeichnete in einem Review Polymorphie als das supramolekulare Äquivalent von Strukturisomeren bei Molekülen,⁹⁷ d.h. er betrachtet dabei den Kristall in seiner Gänze als Supermolekül im Sinne J.M. Lehns. Wenn man davon ausgeht, daß es sowohl mehrere Reaktionsprodukte, als auch eine endliche Zahl verschiedener Anordnung dieser Produkte im Kristallverband gibt, werden zeitgleich verschiedene Kristallisationskeime gebildet. Betrachtet man die Kristallpackungen der erhaltenen/isolierten Verbindungen, so fällt auf, daß es sich dabei im wesentlichen um ineinander verwobene Netzwerke von kationischen und anionischen Schichten handelt.

Bei der Bildung oligomerer Reaktionsprodukte handelt es sich um Gleichgewichtsreaktionen an der Grenze zwischen Meso- und Mikrokosmos. Der Begriff Gleichgewichtsreaktionen umfaßt natürlich auch die Bildung von Produkten, die sich einer Rückreaktion weitgehendst entziehen. Betrachtet man den Pool der Möglichkeiten, so müssen die letztendlich isolierten Reaktionsprodukte innerhalb der Gleichgewichtsreaktionen nicht die häufigste Spezies sein. Entscheidende Kriterien für die Isolierbarkeit von Oligomeren ist unter diesen Reaktionsbedingungen nicht deren thermodynamische, sondern kinetische Stabilisierung. So werden

verstärkt ringförmige zulaufen kettenförmiger Oligomeren aufgrund der gehinderten/ingeschränkten Möglichkeit zur Rückreaktion (vgl. auch den Teil zur Strukturbildung der Bielefelder Riesenräder) generiert, d.h. die Häufigkeit, mit der ringförmige Verbindungen isoliert werden hat deshalb (a) mit der Produktverteilung der ablaufenden Kondensationsreaktion zu tun, d.h. es handelt sich bei allen Verbindungen um relativ kleine Oligomere, die statistisch mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit gebildet werden, und (b) der Wahrscheinlichkeit einer Rückreaktion, d.h. dem Zerfall oder Abbau eines gebildeten Oligomeren.

J.M. Lehn hat in einem seiner Aufsätze die Bedeutung der Information hervorgehoben, indem er als eine Kerngröße supramolekularer Systeme die Komplexität – definiert als Produkt von (multiplicity)(interaction)(integration) einführte.⁹⁸ Verknüpft man diese Sicht mit den Gedanken von Desiraju, so kann man davon ausgehen, daß ein Reaktionssystem wie das beschriebene ein gutes Testsystem auch für zukünftige Untersuchungen hinsichtlich weiterer Steuerungsmöglichkeiten durch Variation einzelner Parameter ist.

Kap. 6.1 Wirt/Gastchemie zwischen Cyclodextrinen und Clustern des Types $\{Mo_{40}\}$ und $\{Mo_{154}\}$

Das Interesse, das die supramolekulare Chemie in den letzten Jahren gefunden hat, entspringt der Idee, diffizile molekulare Gebilde nach dem Baukastenprinzip zu konstruieren. Anstelle des klassischen schrittweisen Aufbaus von Strukturen mit Hilfe kovalenter Bindungen tritt die gezielte Positionierung großer Bausteine durch nichtkovalente Kräfte. Durch definierte nichtkovalente Bindungen zwischen mehreren Molekülen entsteht so ein sogenanntes Übermolekül, eine supramolekulare Struktur. Wirt-Gast-Strukturen sind wichtige Beispiele dafür; dabei bietet das Wirtmolekül dem Gastmolekül eine geeignete Mikroumgebung, die im allgemeinen die Form einer Cavität hat. Treibende Kraft der Komplexbildung können Coulomb-, Dipol-Dipol-, van der Waals- oder solvatophobe Wechselwirkungen sowie Wasserstoffbrücken zwischen Wirt- und Gast sein.

Wie bereits in Kap. 3.1 andiskutiert, haben in der letzten Zeit vor allem röhrenförmige Assoziate wegen ihrer zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten besonderes Interesse auf sich gezogen. Viele dieser Möglichkeiten ergeben sich aus der Betrachtung entsprechender biologischer Systeme. So dienen röhrenförmige Strukturen in Form von Transmembran-Ionenkanälen zur Weiterleitung chemischer Information⁹⁹ und bilden abgeschlossene Reaktionskammern, wie man anhand der bei der Proteinfaltung beteiligten Chaperonine¹⁰⁰ und der am Proteinabbau beteiligten Enzyme zeigen konnte.¹⁰¹ Die Oberflächen im Innern dieses zylinderförmigen Raums des Proteins sind sehr gut zur Präsentation chemischer Funktionalitäten geeignet, sodaß die Enzymaktivität aufgrund der Komplementarität funktioneller Gruppen und der katalytischen Wirkung gesteigert wird.

Man versucht dabei, den biologischen Systemen abgeschauten Designprinzipien auch auf die Konstruktion funktioneller röhrenförmiger Materialien anzuwenden, zu denen man kein biologisches Analogon kennt. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf nichtkovalenten Prozessen, da ihnen einige Vorteile im Vergleich zu kovalenten Synthesen eigen sind; die wichtigsten Vorteile sind die hohe Konvergenz bei der Synthese, die inhärente Möglichkeit

zur Korrektur von Fehlern, die Steuerung der Assoziation durch Design der Untereinheiten und die hohe Gesamtausbeute.

Prinzipiell gibt es mehrere Wege zum Design offener, röhrenförmiger Strukturen (Abb. 6.1.1). So kann man z. B. ein zweidimensionales schichtförmiges Ausgangsmaterial zusammenrollen und an den gegenüberliegenden Enden miteinander verbinden. Solche Prozesse wurden bei der Bildung von Kohlenstoff-Nanoröhren aus Graphit oder von Vanadiumröhren beschrieben.¹⁰² Ein anderer Ansatz hat sich bei der Herstellung poröser Silicate und verwandter mesoporöser Materialien als ausgesprochen nützlich erwiesen: die Mineralisierung oder Polymerisation aus einer Emulsion.

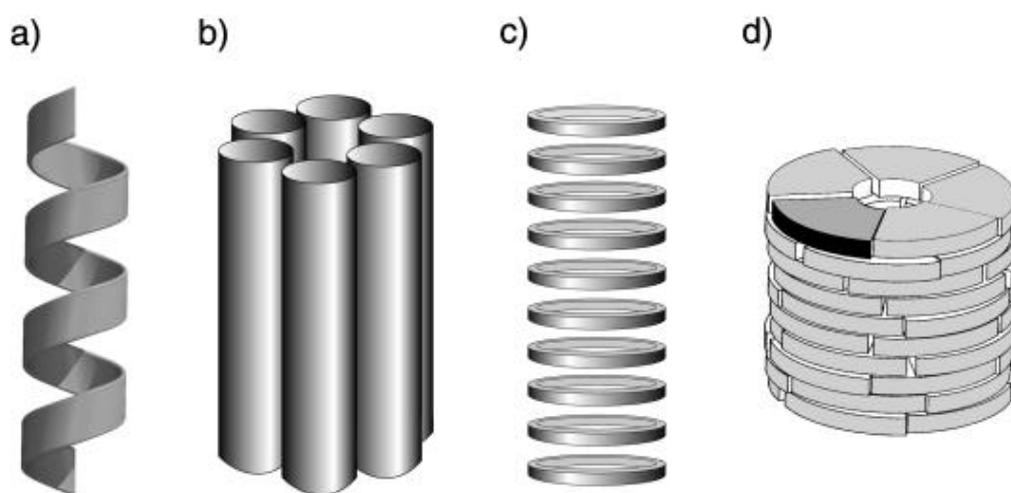


Abb. 6.1.1 Verschiedene Methoden zur Darstellung röhrenförmiger Strukturen (v.l.n.r.) a) Helicale Moleküle können sich winden und dabei hohle, gefaltete Strukturen bilden; b) stabförmige Moleküle können nach Art von Fassdauben aggregieren und Molekülbündel bilden; c) Makrocyclen können sich stapeln und dabei durchgehende Röhren bilden; und d) sektor- oder keilförmige Moleküle können sich zu Scheiben zusammenlagern, die sich dann ähnlich wie die Makrocyclen zu durchgehenden Zylindern stapeln.[#]

In unserem Reaktionssystem bietet sich natürlich die Nutzung der ringförmigen Clusteranionen als Bausteine (entsprechend Methode c) zum Aufbau entsprechender Strukturen an. Dabei prädestinieren ihre Reifenform und die hohe Elektronendichte dieser Synthone geradezu für den gezielten Aufbau von komplexen, mesoporösen Festkörperstrukturen mit genau definierten nanodimensionierten Hohlräumen und Kanälen. Die ungewöhnliche Elektronenstruktur dieser gemischtvalenten Ringbausteine stellt auch ein Potential für katalytische Reaktionen, wie der Aktivierung von an die Clusteroberfläche koordinierten organischen Substraten oder Sauerstofftransfer-Reaktionen mit Olefinen, dar.

[#] Abb. entnommen M.R. Ghadiri et al. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1016.

Cyclodextrine werden ebenfalls gerne als Bausteine für solche Wirt-Gast-Verbindungen eingesetzt, da sie sich gezielt sowohl kovalent, als auch nicht kovalent verknüpfen lassen.¹⁰³ Sie bilden eine homologe Reihe wasserlöslicher und chiraler Wirtsmoleküle, mit denen man schwache Wechselwirkungen modellhaft untersuchen kann. Sie lassen sich weiterhin in sonst schwer zugänglichen molekularen Architekturen wie Catenane oder Röhren umwandeln.

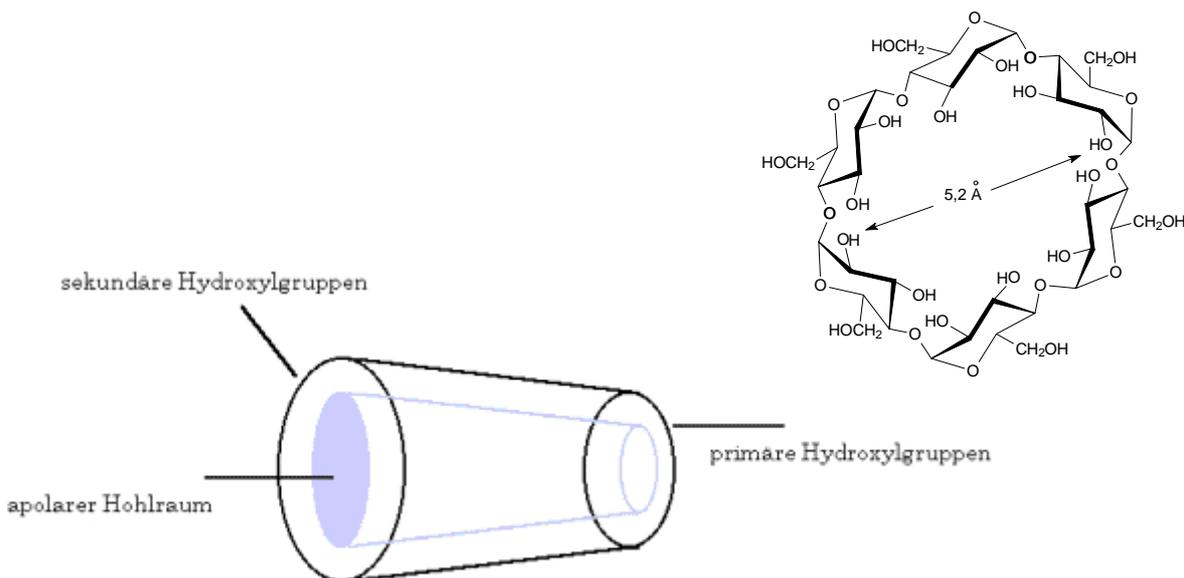


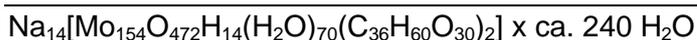
Abb. 6.1.2 Schematische Darstellung von α -Cyclodextrin als Kegelstumpf und in Fischerprojektion.

Cyclodextrine besitzen annähernd C_n -Symmetrie und ähneln einem hohlen Kegelstumpf (Torus) (Abb. 6.1.2). An der engeren Seite des Torus befinden sich die primären, an der weiteren Seite des Torus die sekundären Hydroxygruppen. Der Innendurchmesser nimmt mit der Zahl der Glukosebausteine zu (von $4,9 \text{ \AA}$ (α -) über $6,2 \text{ \AA}$ (β -) bis $7,9 \text{ \AA}$ (γ -Cyclodextrin)), während die Höhe mit $7,9 \text{ \AA}$ relativ konstant bleibt. Vorteile bei der Röntgenstrukturanalyse ist die Rigidität der Cyclodextrine. Alle Glucopyranosebausteine sind relativ starr und liegen in der Sesselkonformation vor. Die sekundären Hydroxygruppen liegen äquatorial, und da der Torus auf der Seite der sekundären Hydroxygruppen doppelt so viele Hydroxygruppen trägt wie auf der primären Seite, resultiert ein relativ starkes Dipolmoment in Richtung der C_n -Achse.

Reaktionen von Cyclodextrinen mit Lösungen von Molybdänblau führen innerhalb von 2 d zur Bildung kleiner blauer Kristalle, die sich (relativ) schlecht in Wasser lösen. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an diesen Kristallen zeigen, daß die Cyclodextrine und ringförmige Polyoxomolybdate nebeneinander im Festkörper vorliegen.

Die charakteristischen Banden für Cyclodextrine liegen im Bereich der C-C und C-H-Schwingungen, wobei diese durch die starke Fluoreszenz mit den charakteristischen Banden der $\{\text{Mo}_{154}\}/\{\text{Mo}_{176}\}$ -Clusteranionen im Festkörperresonanzramanspektrum nicht zu beobachten sind.

Aufgrund der komplexen Gleichgewichte bei der Reaktion können keine Aussagen über eine Präorientierung in Lösung gemacht werden. Einkristallstrukturanalysen an Kristallen des Reaktionsproduktes von α -Cyclodextrin und Molybdänblau zeigen, daß im Kristallverband neben als strukturbildende Spezies ringförmige Polyoxomolybdate des Types $\{\text{Mo}_{154}\}$ neben den Cyclodextrinringen vorliegen. In der Strukturanalyse können Kationen im Kristall aufgrund der hohen Anzahl an Kristallwassermolekülen und Schweratomen nicht lokalisiert werden. Analytische Untersuchungen zeigen jedoch die Anwesenheit von 14 Natriumkationen pro Formeleinheit, entsprechend der üblichen Clusterladung der Molybdatanionen.



Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $C2/m$. Die Polyoxomolybdatanionen bilden im Kristallgitter treppenartige „Stapel“, die mit denen in $\text{Na}_{22}[\text{Mo}_{146}\text{O}_{442}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{58}] \times \text{ca. } 250 \text{ H}_2\text{O}$ ¹⁰⁴ vergleichbar sind. Dabei überlappen sich zwei übereinanderliegende Anionen eines Stapels um ca. 15 Å wobei die einzelnen Anionen jedoch im Gegensatz zur Kettenstruktur nicht miteinander verknüpft sind. Der kleinste Abstand zwischen den Anionen eines Stapels beträgt ca. 3.4 Å (Mo–O...O–Mo).

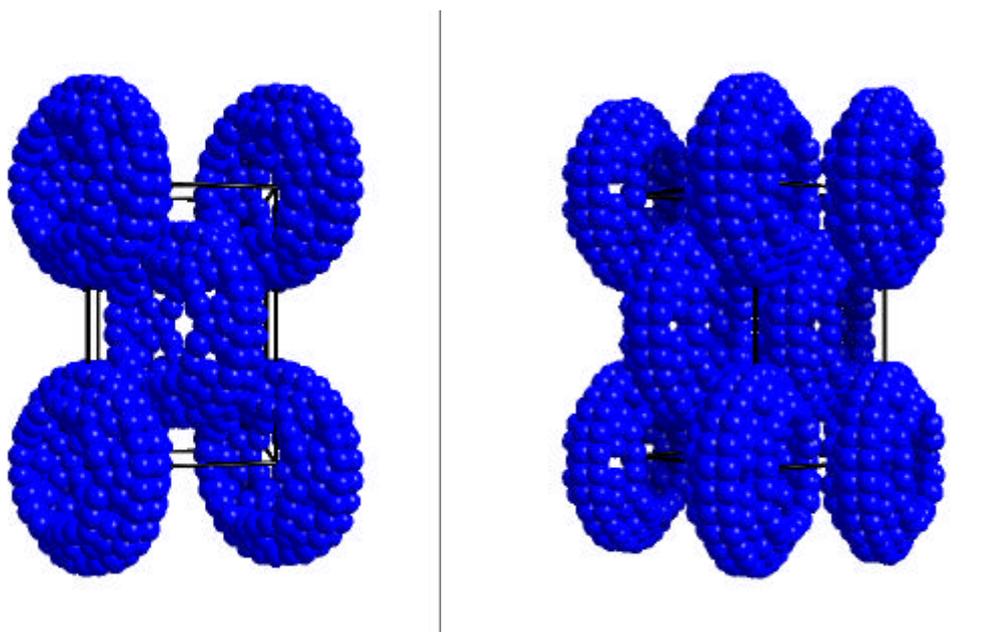


Abb. 6.1.3 Ansicht der Packung der Polyoxomolybdatklaten entlang der kristallographischen c -Achse (links) und um 45° um die b -Achse gedreht (rechts) (zur Verdeutlichung sind nur die Molybdänzentren dargestellt.).

Jeweils senkrecht zu diesem Stapeln sind die Cyclodextrine angeordnet. Die cyclischen Oligosaccharidmoleküle werden aber nicht in die inneren Hohlräumen der ringförmigen Anionen inkorporiert, sondern ordnen sich systematisch um die Tori der Polyoxometallate an.

Jedem Clusteranion lassen sich dabei kristallographisch vier Cyclodextrinringe zuordnen, wobei jedoch nur zwei dieser Cyclodextrine Wasserstoffbrückenbindungen zu den $\{\text{Mo}_{154}\}$ -Clustern ausbilden. Die Cyclodextrinringe stehen dabei nahezu senkrecht zu den $\{\text{Mo}_{154}\}$ -Ringen, sodaß der hydrophobe Innenraum durch die Metallsauerstoffoberfläche eines Torus verschlossen wird. Die verbrückenden OH-Gruppen der Cyclodextrinringe gehören in zwei Fällen zu CH_2OH -Gruppen auf der einen Seite des CD-Ringes und in den beiden anderen Fällen zu $-\text{CH}(\text{OH})-$ Atomen auf der anderen Seite des Ringes.

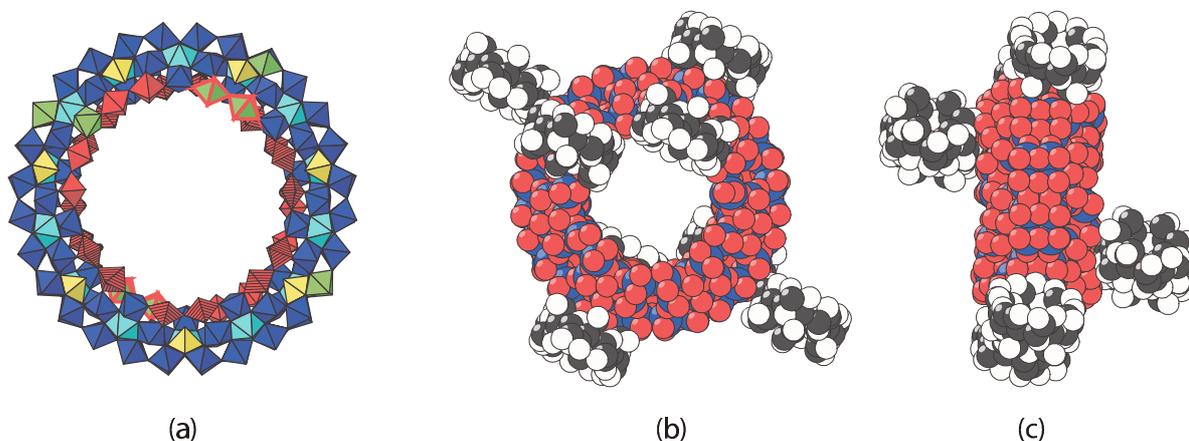


Abb. 6.1.4 Darstellung des Anions (a) Polyederdarstellung entlang der (idealisierten) S_{14} -Achse mit Kennzeichnung der Anknüpfungsstellen der Cyclodextrinringe (grün). (b) Raumfüllende Darstellung entlang S_{14} mit wasserstoffverbrückten Cyclodextrinringen. (c) Raumfüllende Darstellung senkrecht zu S_{14} . Farbcode: (a) Blau = Polyeder der $\{\text{Mo}_8\}$ -Gruppen mit hellblau = pentagonale Bipyramiden, gelb = verbrückende $\{\text{Mo}_1\}$ -Einheiten, rot bzw. rot umrandet = $\{\text{Mo}_2\}$ Einheiten, grün = Anknüpfungspunkte für Cyclodextrinringe; (b, c) blau = Mo, rot = O des Anions, schwarz = C, weiß = O der Cyclodextrinringe.

Betrachtet man nunmehr das gesamte Kristallgitter, so stellt man fest, daß Cyclodextrine und Polyoxomolybdate komplementäre Anordnungen zueinander einnehmen, die sich in einem anisotropen Aufbau des Kristallgitters dokumentieren. Die Cyclodextrinringe ordnen sich entsprechend der obigen Beschreibung entlang der kristallographischen c -Achse an, während die Polyoxomolybdatringe entlang der a -Achse ein röhrenförmiges Netzwerk ausbilden. Die Cyclodextrine (als die kleinere Spezies) übernehmen in diesem Sinne die Rolle eines/des nichtkovalenten Spacers.

Die erhaltene Wirt-Gastverbindung stellt insofern eine Ausgangssubstanz für weitere Studien dar. Der nächste Schritt zu einer Nutzung der beschriebenen Polyoxomolybdattori

im weiteren Sinn als aktives Synthon oder Tekton¹⁰⁵ in einem entsprechenden röhrenförmigen Netzwerk setzt allerdings eine vorherige Funktionalisierung voraus. Man könnte dazu auf die Ergebnisse aus Kapitel 3 zurückgreifen und beispielsweise durch entsprechenden Einbau von Aminosäureliganden im Inneren des Clusteranions Wasserliganden substituieren. Durch Reaktion der substituierten Clusteranionen mit Cyclodextrin kann dann in einem zweiten Schritt ein Kompositmaterial aus Cyclodextrin/{Mo₁₅₄-Aminosäure} aufgebaut werden, dessen Eigenschaften bezüglich eines Stofftransport entlang der Polyoxomolybdatkanäle untersucht werden könnten. Parallele Versuche mit β - und γ -Cyclodextrin führen ebenfalls zu kristallinen Feststoffen, allerdings waren die isolierten Kristalle für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse zu klein.

Molybdänblauverbindungen, als auch Cyclodextrine sind beides normalerweise gut wasserlösliche Verbindungen, die aus beiden Precursoren aufgebaute Kompositverbindung hingegen löst sich nur äußerst langsam. Kann man dies anhand der Kristallpacking erklären ?

Betrachtet man dazu nochmal das Kristallgitter, so fällt auf, daß die Cyclodextrinmoleküle immer paarweise so zueinander orientiert sind, daß die größeren Öffnungen der Kegelstümpfe jeweils gegenüberliegen und gleichzeitig die Kanäle entlang der Polyoxomolybdatcluster verengen. Diese Art der Orientierung führt vermutlich dazu, daß der Zutritt kovalenter Moleküle wie z.B. Wasser gehindert wird und somit die Auflösengeschwindigkeit dieser Verbindung in Wasser deutlich herabgesetzt ist.

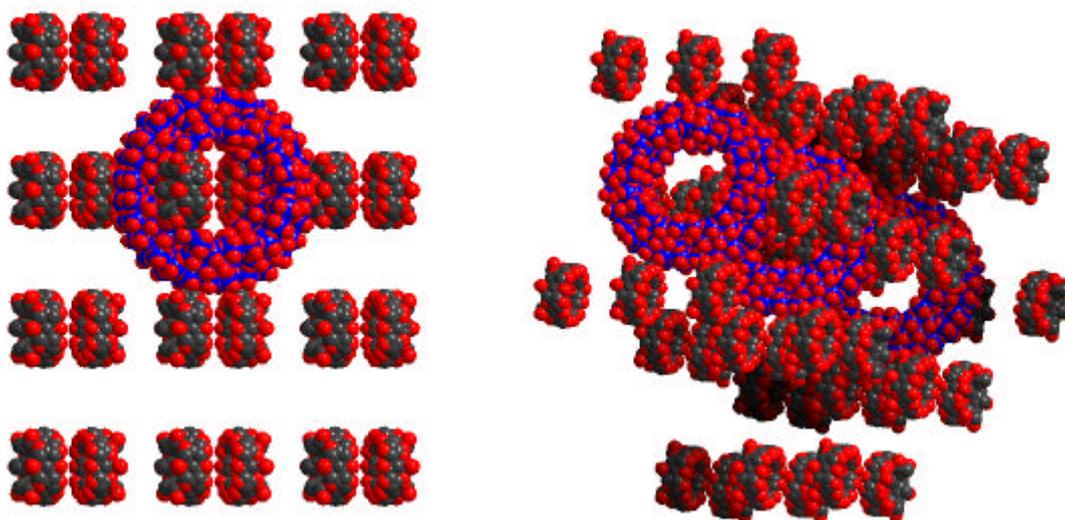
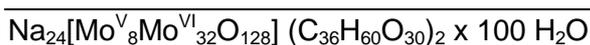


Abb. 6.1.5 Ansicht des Kristallgitters entlang der kristallographischen *a*-Achse (links) und Ansicht um 45° *a*-Achse (Kalottendarstellung; Farbcode Cyclodextrin in grau; Molybdän blau; Sauerstoff rot).



Reduziert man eine wäßrige Molybdatlösung mit Natriumdithionit und fügt zur grünen Reaktionslösung α -Cyclodextrin hinzu, kann man binnen 48 h anstelle der sich normalerweise unter diesen Bedingungen bildenden rautenförmigen Kristallen des $(\text{NH}_4)_{12}\text{Na}_{12}[\text{Mo}_{40}\text{O}_{128}]$ tiefrote, achteckige Kristalle einer neuen Verbindung isolieren.

Die Einkristallstrukturanalyse dieser Kristalle zeigt, daß neben Clusteranionen des Typs $\{\text{Mo}_{40}\}$ Cyclodextrinmoleküle in das Kristallgitter eingebaut sind. Es handelt sich dabei um eine weitere Wirt/Gastverbindung, wobei Polyoxometallatanionen und α -Cyclodextrinmoleküle im stoechiometrischen Verhältnis von 1:2 vorliegen.

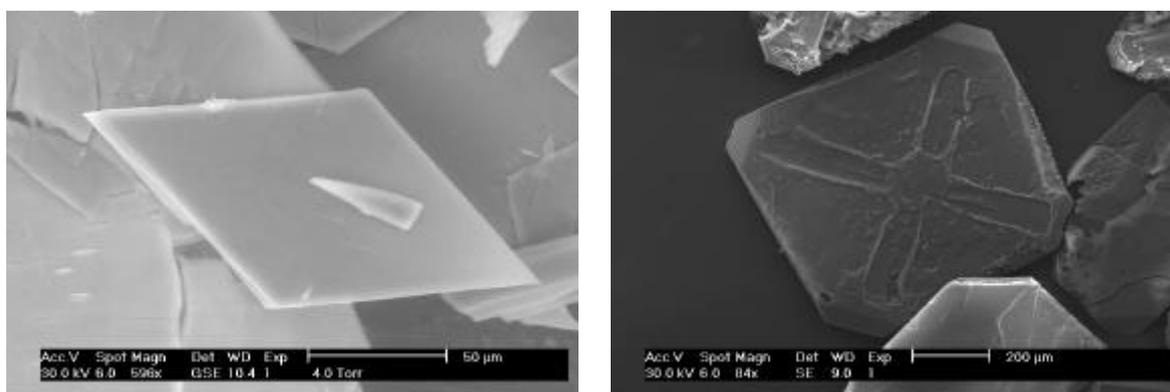


Abb. 6.1.6 SEM-Aufnahmen der Kristalle von $(\text{NH}_4)_{12}\text{Na}_{12}[\text{Mo}_{40}\text{O}_{128}]$ (links) und $\text{Na}_{24}[\text{Mo}_{40}\text{O}_{128}] \times 2 \text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{O}_{30} \times 100 \text{H}_2\text{O}$ (rechts). Man kann deutlich an der Form der Kristalle die vierzählige Symmetrie der Kristallpackung erkennen.

Die röntgenographisch untersuchte Verbindung $\text{Na}_{24}[\text{Mo}_{40}\text{O}_{128}] \times 2 \text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{O}_{30} \times 100 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in der Raumgruppe $I422$ und besteht – neben dem Kristallwassermolekülen – aus den diskreten $[\text{Mo}_{40}\text{O}_{128}]^{24-}$ Clusteranionen, Natriumionen und Cyclodextrinmolekülen. Die Anordnung im Kristallgitter spiegelt die vierzählige Symmetrie des Clusteranions wieder, d.h. senkrecht zur vierzähligen Drehachse sind vier zweizählige Drehachsen vorhanden. Diese beobachtet man auch in der Tracht der Kristalle (vgl. Abb. 6.1.6).

Die Polyoxomolybdatcluster bilden entlang der kristallographischen b -Achse eine kubisch dichteste Packung mit einer ABAB-Folge. Zwischen den Schichten der Polyoxomolybdatanionen findet man die Cyclodextrinmoleküle (vgl. Abb. 6.1.7). Diese bilden Ketten mit alternierender Anordnung der Tori. Die Positionen der Kohlenstoffatome der Cyclodextrine sind allerdings - bedingt durch Fehlordnung - röntgenographisch nicht vollständig aufzulösen.

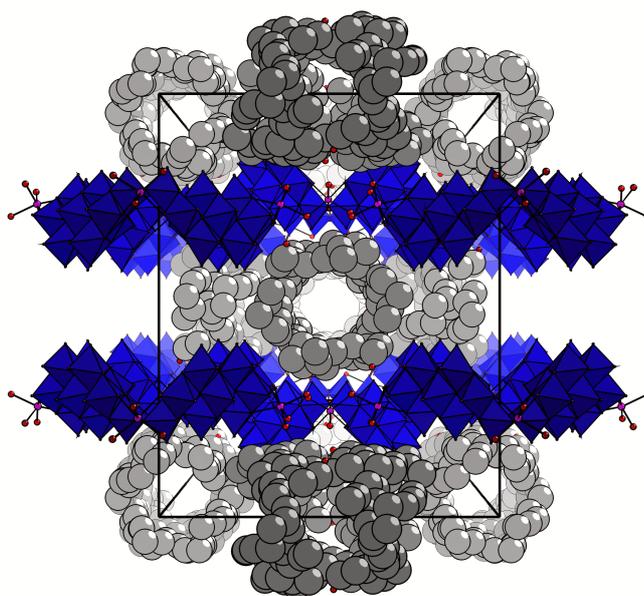


Abb. 6.1.7 Ansicht des Kristallgitters entlang der kristallographischen b -Achse. Polyoxometallatanionen als Polyeder (blau), Cyclodextrinmoleküle als Kalottenmodell in grau, Natriumionen als Ball-and-Stick-Modell.

Abb. 6.1.8 zeigt die Kristallpackung sowie voneinander separiert die Packung der Cyclodextrine relativ zu der der Polyoxometallatanionen. Man erkennt deutlich die komplementäre Anordnung der beiden Bausteine zueinander. Der Vergleich mit den anderen Verbindungen dieses Clusteranions zeigt, daß in diesem Fall das in dieser Verbindungsgruppe übliche Kationenwassernetzwerk (vgl. Kap. 5.1) teilweise durch die Cyclodextrine ersetzt wurde.

Diese Verbindung stellt also ein klassisches Beispiel aus der Festkörperkoordinationschemie dar. Der Grundgedanke ist dabei die während der Nukleation (und später Kristallisation) ablaufende Selbstorganisation der molekularen Partner. Üblicherweise betont man diesen Aspekt nicht, aber die Struktur eines Kristalles wird maßgeblich durch die Mengen- und Größenverhältnisse sowie durch Polarisations-eigenschaften seiner Bausteine festgelegt und steht somit in enger Beziehung zu den vorliegenden chemischen Bindungsverhältnissen. Zu verstehen wie diese die supramolekularen Wachstumsprozesse, insbesondere bei der Keimbildung, beeinflussen, wäre von besonderem Interesse, um gezielt Vorhersagen für Festkörper treffen zu können und so den Zugang für ein wirkliches "*Crystal Engineering*" zu schaffen. J. Maddox faßte 1988 seine Überlegungen zur gezielten Herstellung nanostrukturierter Materialien in folgendem provokanten Statement zusammen: " One of the continuing scandals in the physical sciences is that it remains in general impossible to predict the

structure of even the simplest crystalline solids from a knowledge of their chemical composition." ¹⁰⁶

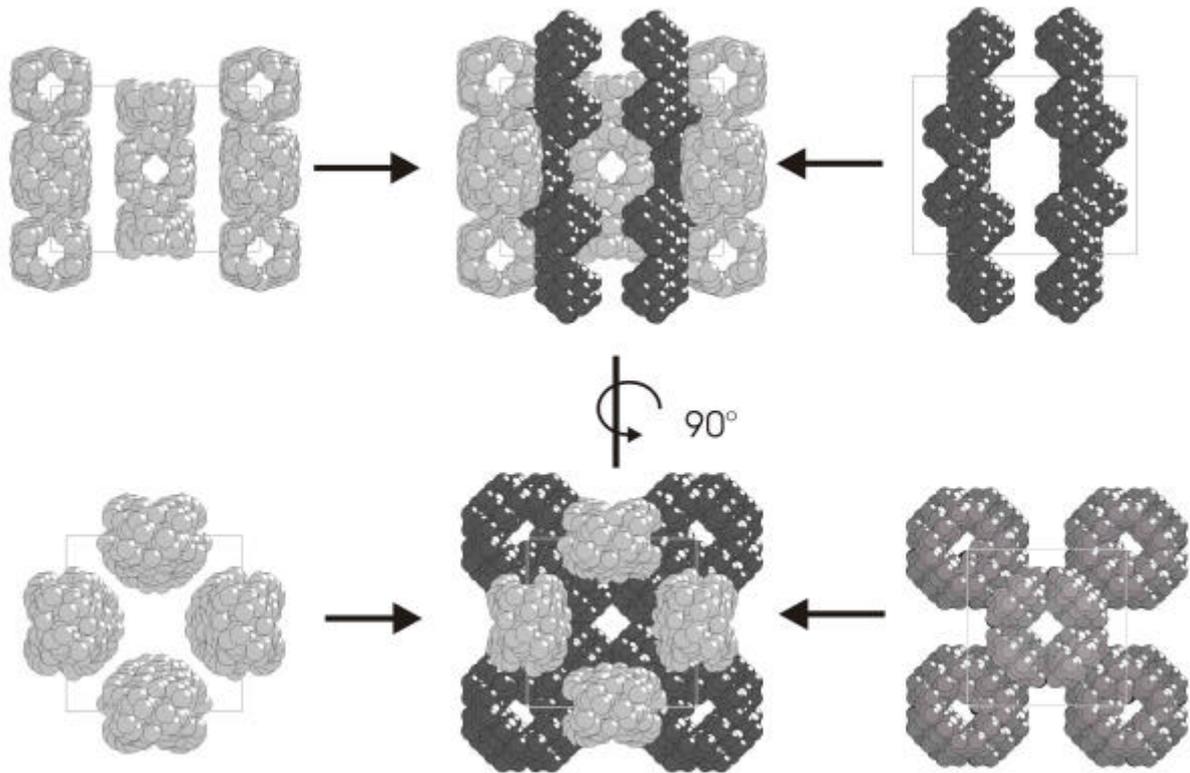


Abb. 6.1.7 Ansicht der Kristallpackung entlang der (oben mitte) und Zerlegung in die anionische Polyoxometallatcluster (jeweils rechts) und das Netzwerk der Cyclodextrin-moleküle (jeweils links) (Kalottendarstellung, Cyclodextrinmoleküle in hellgrau, Polyoxomolybdate in dunkelgrau).

Wird das Kristallgitter aus präformierten Bausteine mit definierten Eigenschaften im Sinne einer molekularen LEGO-Chemie aufgebaut, besteht zumindest die Möglichkeit, anhand dieser Bausteine mögliche Packungen und Wechselwirkungen zu modellieren. Dennoch wird man mittelfristig auf ein entsprechendes Reaktionsmonitoring zurückgreifen müssen, um so weiteren Einblick in die Struktur- und Hierarchiebildung in Lösung und damit für den Keimbildungsprozess zu erhalten. In diesem Sinne stellen die beschriebenen Komposite aus Cyclodextrin und Polyoxomolybdatcluster momentan nur ein weiteres Puzzlestück auf dem Weg vom Molekül hin zum "designten" Funktionsträger dar, aber die Leichtigkeit, mit der dieses Kompositmaterial aufgebaut werden kann, läßt auch Rückschlüsse auf den Strukturbildungsprozess und insbesondere die Bedeutung von Kationen-Wasser-Gitter und Wasserstoffbrücken bei der Kristallisation zu.

Im nächsten Teilkapitel wird ein solcher Hierarchiebildungsprozess am Beispiel der kolloidalen Lösungen der ringförmigen Clusteranionen des Types $\{Mo_{154}\}$ gezeigt.

Kap. 6.2 Zur Bildung kolloidaler Lösungen von Molybdänblau

Unter Selbstorganisation versteht man klassisch jene Erscheinung, daß aus den Komponenten eines Systems durch nichtkovalente Kräfte (auch zwischenmolekulare Kräfte oder chemische Bindung) spontan definierte Strukturen (im vergangenen Kapitel auch supramolekular genannt) entstehen. Selbstorganisation tritt z. B. in flüssigen Kristallen, Micellen, Filmen und porösen Polymeren auf und ist ebenso ein fester Bestandteil der biologischen Welt wie bei der Bildung kondensierter Materie. Das Prinzip der Selbstorganisation stellt somit das wohl wichtigste Prinzip während der chemischen Evolution dar, so falten sich z. B. Aminosäureketten spontan zu Enzymen mit wohldefinierter räumlicher Struktur oder organisieren sich Lipide zu Doppelschichten in den Zellmembranen. Sei es die fraktale Struktur von Schneekristallen, die Selbstähnlichkeit von Schneeflocken oder die Proteinhülle eines Virus, Design ist in der Natur ein Prozess, bei dem zunächst eine gewisse Vielfalt erzeugt wird und dann vorteilhafte Varianten ausgewählt werden.

Im Kap. 5.2 wurde am Beispiel essigsaurer Molybdatlösungen der Einfluß des Reduktionsmittels auf die Oligo- und Polymerenbildung diskutiert und Reduktion = Elektronenübertragung als Möglichkeit zur Bildung diskreter Cluster anstelle sich repetitiv wiederholender Oligo- resp. Polymeren beschrieben. Als Modellsystem wurde dabei auf das von Yamase isolierte Enneamolybdat (vgl. Lit. 91) zurückgegriffen und dieses den unter gleichen Bedingungen - aber durch Zugabe von Reduktionsmittel – isolierbaren ringförmigen Clustern des Typs $\{\text{Mo}_{40}\}$ und $\{\text{Mo}_{54}\}$ gegenübergestellt.

Läßt man jedoch die nichtreduzierte essigsaurer Molybdatlösung zwei Tage unter Sauerstoffausschluß stehen, bilden sich durch Selbstaggregation der entstehenden Kristallite regelmäßige, makroskopische Kugeln. Abb. 6.2.1 zeigt licht- und elektronenmikroskopische Aufnahmen dieser Molybdatkugeln. Betrachtet man die kugelförmigen Aggregate genauer, so stellt man fest, daß diese Kugeln einem Igel ähneln. Sie setzen sich aus stabförmigen Kristalliten, die sich sternförmig um einen Nukleus anordnen, so zusammen, daß im makroskopischen der Eindruck einer Kugel entsteht. Ähnliche Anordnungen polymerer Verbindungen kennt man aus dem Bereich der Polymerchemie, dort werden diese Art der Verbindungen Spherulite genannt.

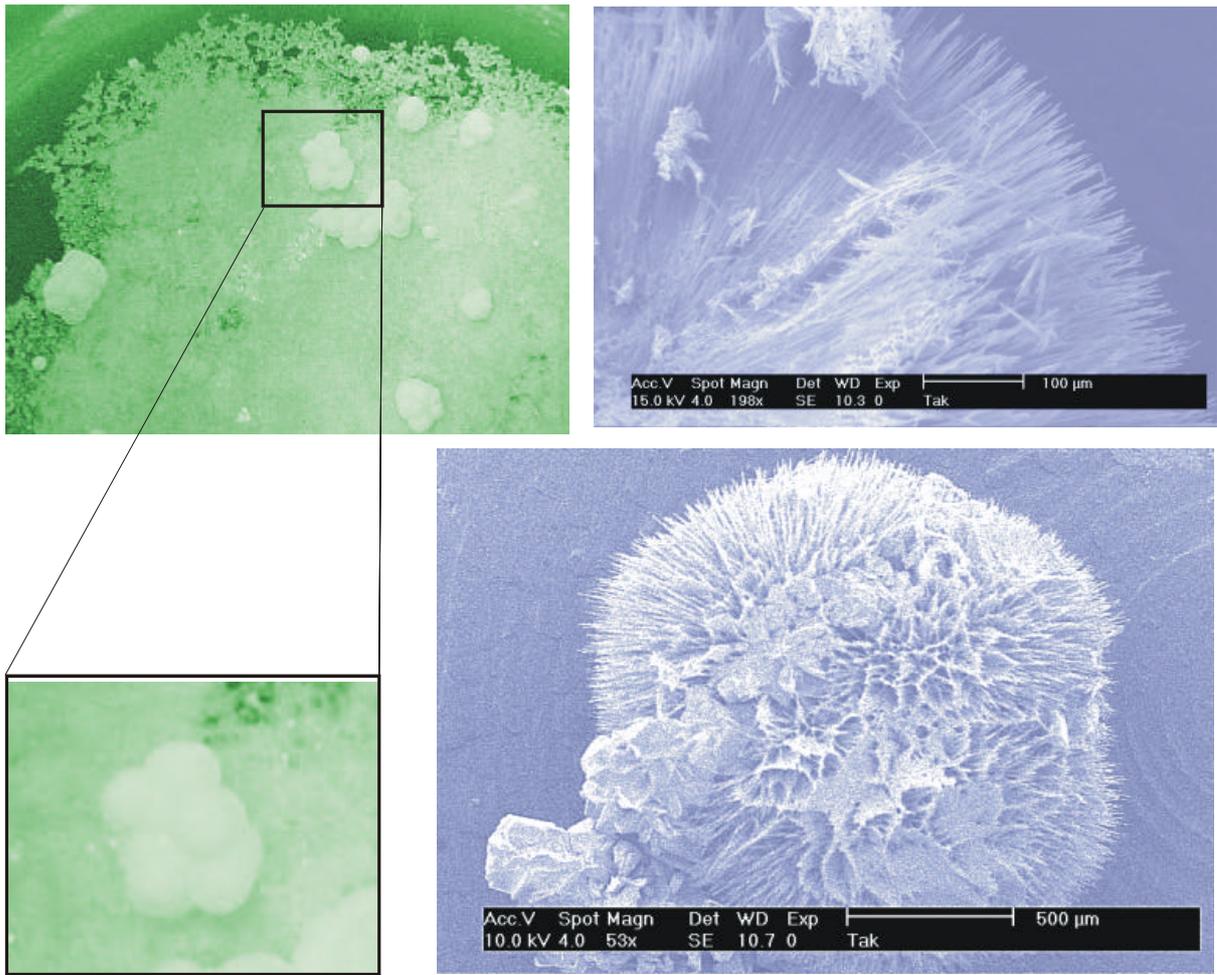


Abb. 6.2.1 (links, grün eingefärbt) Lichtmikroskopische Aufnahmen der Aggregate. (rechts, blau eingefärbt) Elektronenmikroskopische Aufnahmen. Man erkennt den faserigen Aufbau der Kugeln.

In der uns umgebenden Welt findet man zahlreiche weitere Beispiele für sphärische Architekturen mit z.T. extrem unterschiedlicher Größe. Entlang einer (fiktiven) Größenskala sind einfache (hochsymmetrische) Objekte ausgehend vom Dodekahedran (H. Prinzbach)¹⁰⁷ über Proteine, Viren, Organismen, Gebäude (wie z.B. den geodäsischen Domen von Buckminster Fuller) bis zu Spiralnebeln und Sonnensystemen quasi spärlich. In einigen Fällen werden solch hochsymmetrischen Muster aufgrund der relativen kinetischen Inertheit (vgl. Fullers "Tensegrity Principle") gebildet, aber bislang ist unser Wissen über die ersten Schritte in Richtung sphärischer Nanoobjekte noch sehr begrenzt, obwohl die entstehenden Muster und Objekte natürlich Hinweise und Aufschluß über den Entstehungsprozess geben.

Läßt man monochromatisches Licht durch eine verdünnte Molybdänblaulösung fallen, beobachtet man den sog. Tyndallkegel, was auf die Existenz kolloidal verteilter Teilchen in dieser Lösung hinweist. Der Begriff Kolloid leitet sich von griechisch kolla, Leim, ab und

geht auf Thomas Graham zurück.¹⁰⁸ Kolloide sind also keine Substanzklasse, es geht vielmehr um einen Zustand der Materie. Ostwald sprach in diesem Zusammenhang von einer Welt der vernachlässigten Dimensionen.¹⁰⁹ Der heute ebenfalls oft verwendete Ausdruck "colloidal matter" charakterisiert eine Gruppe von Substanzen, die aus kolloidalen Teilchen besteht.

Ein Blick in die Vergangenheit zeigt, daß bereits 1901 erstmals vermutet wurde, daß das sog. lösliche Molybdänblau kolloidale Lösungen bildet.¹¹⁰ Erste systematische Untersuchungen an diesen Lösungen u.a. mit dem von Zsigmondy erfundenen Ultramikroskop zeigten, daß die beobachtete kolloidale Struktur auf Teilchen mit einer Partikelgröße kleiner 1 µm zurückzuführen ist.¹¹¹

Bei späteren Untersuchungen mit einem Rasterelektronenmikroskop (SEM) an Molybdänblaulösungen beobachteten Schirmer und Mitarbeiter nicht nur Primärpartikel mit einer Größe von ca. 10 nm, die eine relativ einheitliche Größe aufwiesen, sondern auch neben nicht näher beschriebenen Flocken – die laut den Autoren die ersten Stufen weiterer Aggregation zu diesen Primärpartikel darstellen – kugelförmige Aggregate in der Größenordnung einiger hundert Nanometer. Allerdings konnten Artefakte aufgrund der Probenpräparation und dem während der Messung notwendigen Hochvakuums innerhalb der Probenkammer des SEM nicht ausgeschlossen werden.

Diese Untersuchungen sowie frühere Arbeiten, in denen über die Bildung ionischer Micellen in Molybdänblaulösungen berichtet wird¹¹², legten angesichts der im ersten Teil der Arbeit dargelegten Korrelation zwischen (dem löslichen) Molybdänblau und den ringförmigen Clusteranionen nahe, entsprechende eigene Untersuchungen an methanolischen Lösungen der ringförmigen Cluster durchzuführen.

Dazu wurden von C. Serain zunächst Lichtstreuexperimente an verdünnten Molybdänblau-Lösungen durchgeführt. Untersuchungen mittels Dynamischer Lichtstreuung bieten sich gerade bei sog. Multikomponentensystemen an, da man so auch mehrere unterschiedliche Teilchengrößen nebeneinander erfassen kann (vgl. Anhang A2). Die ersten Untersuchungen wurden an methanolischen Lösungen von $\text{Na}_{22}[\text{Mo}_{146}\text{O}_{442}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{58}] \times \text{ca. } 250 \text{ H}_2\text{O}$ – also einer Verbindung, in der die Clusteranionen zu einer Kette verknüpft vorliegen – , spätere Experimente an entsprechenden Lösungen von $\text{Na}_{15}[\text{Mo}_{154}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]_{0.5}$ $[\text{Mo}_{152}\text{O}_{457}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{68}]_{0.5} \times \text{ca. } 400 \text{ H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_{28}[\text{Mo}_{154}(\text{NO})_{14}\text{O}_{448}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}] \times \text{ca. } 350 \text{ H}_2\text{O}$ durchgeführt.

Überraschenderweise beobachtet man allerdings in allen Fällen - ob methanolische oder acetonische Lösungen - nur einen Relaxationsprozess, aus dem sich – bei Annahme sphärischer Teilchen gemäß erweiterter Mie-Theorie – ein hydrodynamischen Radius der Teilchen von ca. 40 nm errechnet.

Zudem zeigt die inverse Laplace-Transformation der Intensitätsautokorrelationsfunktion eine geringe Varianz der Größenverteilungsfunktion (vgl. Abb. 6.2.2). Messungen an verschiedenen Molybdänblaulösungen zeigten, daß die Größenverteilung unabhängig von der eingesetzten Molybdänblauspezies relativ monodispers ist.¹¹³ Dies scheint darauf hinzudeuten, daß es sich bei den gebildeten Kolloiden offensichtlich um eine thermodynamisch oder kinetisch bevorzugte Spezies handelt.

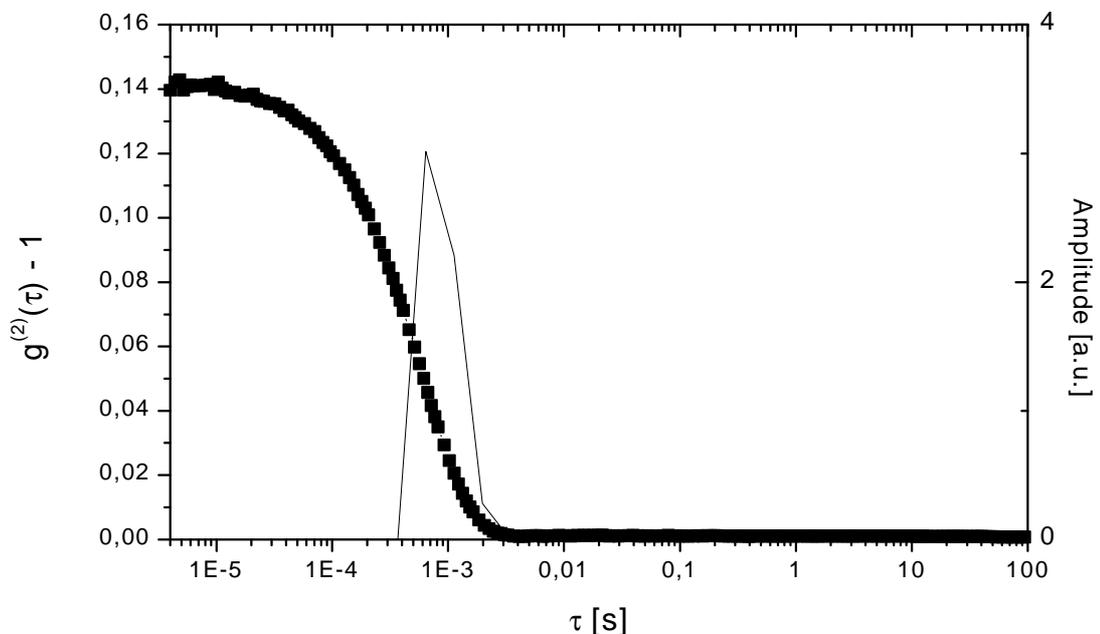


Abb. 6.2.2 Intensitätsautokorrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau) - 1$ und die zugehörige (Größen-)Verteilungsfunktion $G(\Gamma^{-1})$ von $\text{Na}_{22}[\text{Mo}_{146}\text{O}_{442}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{58}] \times \text{ca. } 250 \text{ H}_2\text{O}$ gelöst in Methanol.

Mittels DLS beobachtet man aber auch keinen weiteren, deutlich schnelleren Relaxationsprozess, der mit der Translation monomerer Einheiten in Lösung korrespondieren würde. Vermutlich ist der Beitrag von monomeren Clustern zur Gesamtstreuintensität gegenüber dem der beobachteten größeren Aggregate aufgrund der viel geringeren Streuintensität eines einzelnen Clusters zu vernachlässigen.

Es wurden Modellrechnungen für stäbchenförmige und ellipsoide Teilchen durchgeführt und die entsprechenden Diffusionskoeffizienten nach Perrin berechnet.¹¹⁴ Um Überein-

stimmung mit den experimentellen Daten zu erlangen, muß man – entsprechend diesen Modellrechnungen - entweder sehr lange, dünne Stäbchen mit 4 nm Durchmesser und 300 nm Länge oder nahezu sphärisch geformte Gebilde annehmen.

Zur Erweiterung des Größenmeßbereiches wurden Kleinwinkelröntgenbeugungsexperimente (SAXS) in Kooperation mit Prof. Knöchel am HASYLAB/DESY in Hamburg durchgeführt. Streuexperimente an frischen methanolischen Lösungen ergeben die in Abb. 6.2.3 gezeigte Abstandsverteilungsfunktion (a), die eindeutig die Anwesenheit monomerer "Riesenrädern" - deren Struktur- und Formfaktor aus den entsprechenden Röntgenstrukturanalysen bekannt sind - zeigt. Wiederholt man die Messung nach 2d, beobachtet man deutliche Veränderungen.

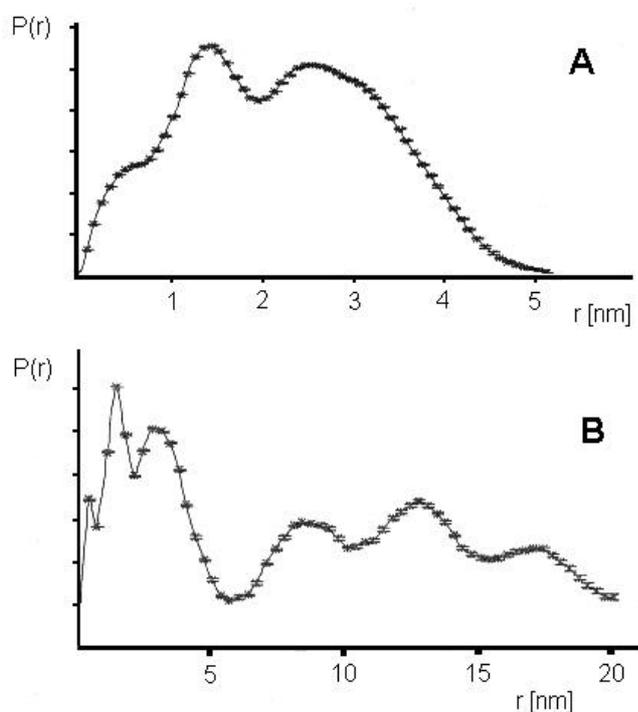


Abb. 6.2.3 (oben) Abstandsverteilungsfunktion einer methanolischen Lösung von $\text{Na}_{22}[\text{Mo}_{146}\text{O}_{442}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{58}] \times \text{ca. } 250 \text{ H}_2\text{O}$ (frisch angesetzt) und (unten) die gleiche Lösung nach 2d gemessen.

Wie man anhand von Abb. 6.2.3 sieht, zeigen sich zugehörigen nach 2d in der Abstandsverteilungsfunktion weitere Maxima bei größeren Distanzen. Dabei scheint es sich – wie erste vorläufige Simulationen zeigen - um eine Kettenbildung mehrerer Clusteranionen zu handeln, wobei in der Funktion (bedingt durch die aktuelle Meßanordnung der SAXS-Apparatur) die Tetrameren dominieren.

Man kann daher davon ausgehen, daß beim Lösevorgang von $\text{Na}_{22}[\text{Mo}_{146}\text{O}_{442}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{58}] \times \text{ca. } 250 \text{ H}_2\text{O}$ zunächst die Kette in diskrete Clusteranionen dissoziiert und somit in Lösung die monomere Einheit die dominierende Spezies ist. Von diesem Clusteranion geht dann ein neuer Wachstumsprozess zu den nach 2d beobachteten Oligomeren aus. Diese Modellvorstellung wird durch experimentelle Beobachtungen bei SAXS-Messungen an Lösungen von $\text{Na}_{15}[\text{Mo}_{154}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]_{0.5}$ $[\text{Mo}_{152}\text{O}_{457}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{68}]_{0.5} \times \text{ca. } 400 \text{ H}_2\text{O}$, wo bereits diskrete Clusteranionen im Festkörper vorliegen, bestätigt. Dort beobachtet man bereits direkt nach dem Lösen der Verbindung den skizzierten zweiten Aggregationsprozess. USAXS-Messungen können helfen, diesen Aggregationsvorgang auch zu noch höheren/größeren Aggregaten zu verfolgen, doch muß dazu die Meßanordnung geändert werden (vgl. Anhang AII), entsprechende Untersuchungen werden derzeit am MPI für Kolloidwissenschaften in Golm vorbereitet.

Um weitere Informationen über die Form der größeren Aggregate zu erlangen, wurden Untersuchungen mit dem Environmental Scanning Electronic Microscope (ESEM) durchgeführt. Abb. 6.2.4 zeigt ESEM-Aufnahmen der Partikel, die durch Verdampfen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum (4 Torr) entstehen.

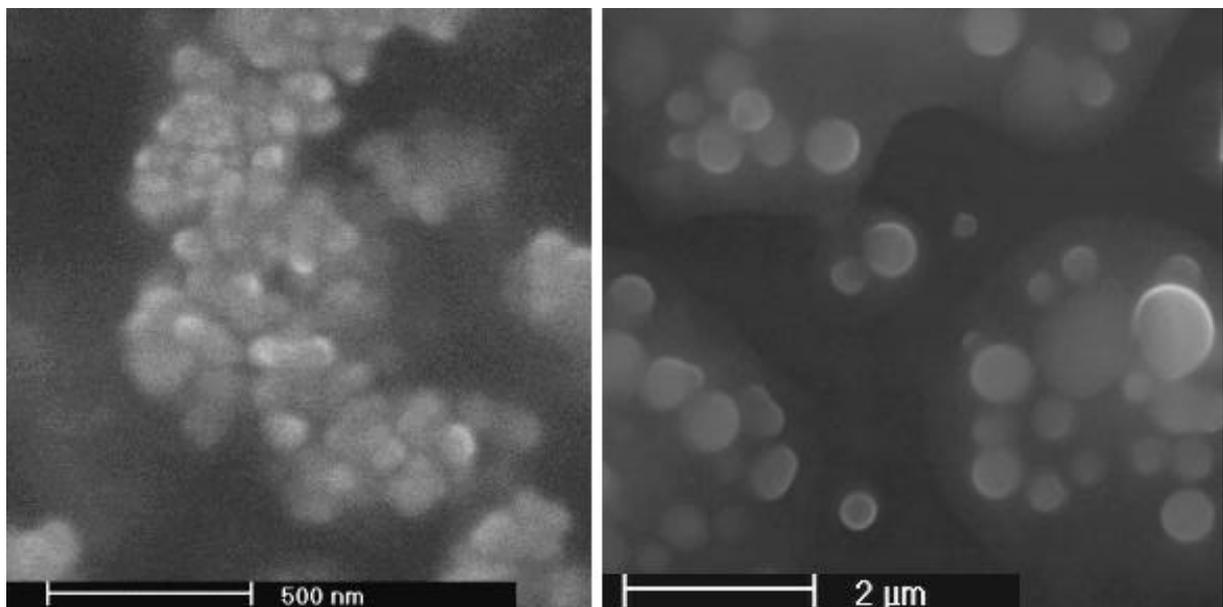


Abb. 6.2.4 ESEM-Aufnahmen der Aggregate, die entstehen, wenn methanolische (links) oder acetonsische (rechts) Molybdänblaulösungen unter ESEM-Bedingungen eindampfen (Trägermaterial Siliciumwafer).

Die sphärischen Teilchen haben im Mittel eine Größe von 80-90 nm Durchmesser, was relativ gut mit den Ergebnissen der Dynamischen Lichtstreuung übereinstimmt. Löst man die Molybdänblauverbindung anstelle von Methanol in Aceton, erhält man größere und deutlich ausgeprägtere Kugeln.

Man kann dies vielleicht darauf zurückführen, daß Aceton die normale Solvatationshülle der Riesencluster stärker stört als Methanol und dadurch eine kooperative Reorganisation der Clusteranionen zu entsprechenden Architekturen mit direkten Cluster-Cluster-Wechselwirkungen erzwingt.

Da man unter ESEM-Bedingungen keine langen Nadeln beobachtet, kann man diese Modellannahme gegenüber der der sphärischen Aggregate vernachlässigen, da diese zudem größtmäßig relativ gut mit den beobachteten Aggregaten übereinstimmt. Die Frage, ob diese Aggregate hohl oder massiv sind, können zukünftige USAXS-Messungen z.B. durch Auftragen der Abnahme der Gesamtstreuintensität gegen den Streuvektor klären. Einen ersten Fingerzeig auf den inneren Aufbau ergaben EDAX-Messungen an diesen Aggregaten. Man findet deutliche Mengen an Kohlenstoff (je nach Probe bis zu 15 %), was mit der Anwesenheit von Aceton in den Aggregaten korreliert. Wechselt man dann vom ESEM-Modus (mit 4 Torr) in den Hochvakuummodus (HV) platzen die sphärischen Aggregate, was eindeutig auf einen Aufbau in Form von Hohlkugeln hindeutet.

Ramanspektren dieser Aggregate auf Aluminiumträger zeigen zwei interessante Phänomene:

- (a) Die sonst das Ramanspektrum dominierende Fluoreszenz wird gequencht, d.h. man kann mit höherer Laserleistung zerstörungsfrei messen. Dies deutet auf eine relativ gute Energieabfuhr innerhalb der Partikel hin.
- (b) Reines Aceton liefert bei 1710 cm^{-1} eine deutliche Bande der CO-Streckschwingung, im Falle der Aggregate ist diese Bande verschwunden oder soweit verschoben, daß sie mit den Schwingungen des Clustergerüst zusammenfällt.

Bemerkenswert ist außerdem die weitere Aggregation der 80 nm Teilchen zu weintraubenartigen Gebilden (vgl. Abb. 6.2.4) oder zu sechs- und achteckigen Ringen, sodaß man mit Fug und Recht von einem schrittweisen Aufbau hierarchisch geordneter Systeme sprechen kann. Berücksichtigt man weiterhin, daß es sich bei den Aggregaten um Systeme handelt, die aus ringförmigen Monomeren und dem Lösungsmittel aufgebaut sind, und somit zur Klasse der sog. "Soft Materials" gehören, würde auch die intrinsisch schlechte Auflösung der ESEM-Bilder und die generelle Schwierigkeit meßbare Proben zu generieren, erklären.

Um einzelne Aggregate besser abbilden zu können, wurde daher auf den Depletionseffekt zurückgegriffen. Wenn man Kolloide zweier unterschiedlicher Größen zusammengibt, erzwingen die kleineren Kolloide eine dichteste Packung der größeren Teilchen. Hierzu wurden SiO_2 -Nanopartikel mit einem Durchmesser von ca. 500 nm durch gezielte Hydro-

lyse von Tetraethylorthosilikat hergestellt und mit einer acetonischen Molybdänblaulösung gemischt. Das Ergebnis dieses Versuches zeigt Abb. 6.2.5. Man erkennt zwischen den sehr gleichmäßig geformten SiO₂-Kolloiden vereinzelt Molybdänblau-Aggregate. Die Identität dieser Aggregate wurde durch EDAX-Messungen sichergestellt.

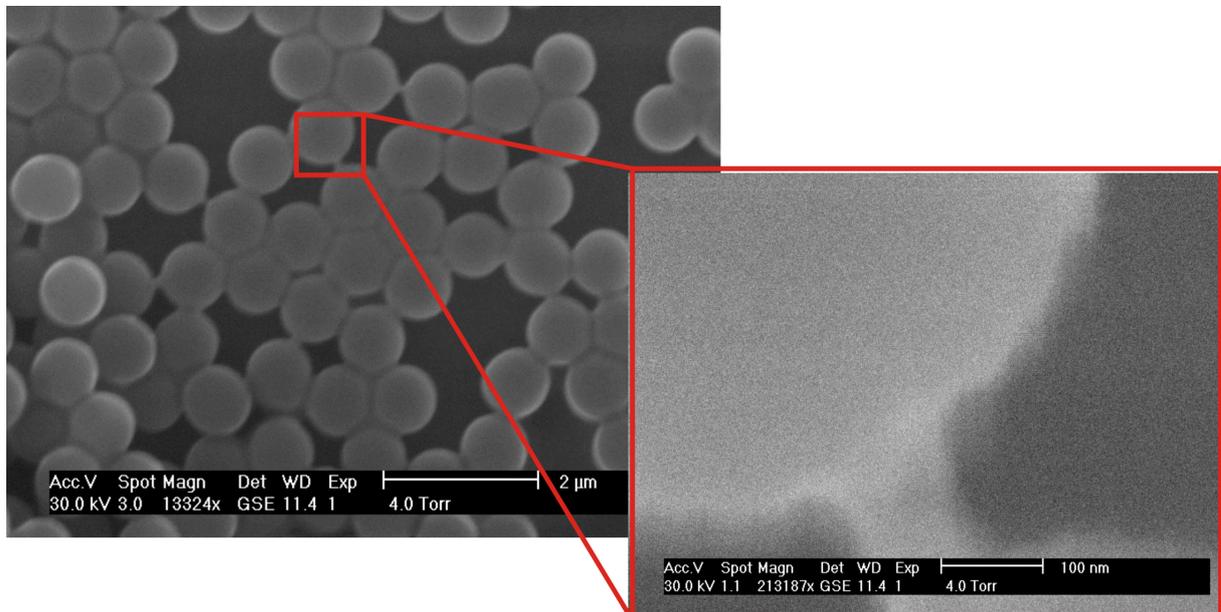


Abb. 6.2.5 SEM-Aufnahmen einer Mischung zwischen SiO₂-Kugeln mit einem Durchmesser von ca. 500 nm und Molybdänblaukolloiden mit einem Durchmesser von ca. 80 nm. In der Ausschnittsvergrößerung erkennt man die Molybdänblaukugel im Vergleich zur SiO₂-Kugel.

In Analogie zu den "Powers of Ten" konnten am Beispiel der reduzierten Molybdäncluster somit Struktur- und Hierarchiebildungsprozesse über drei Zehnerpotenzen beobachtet werden. Man kann die Ergebnisse der Beobachtungen am besten in Form einer schematischen Zeichnung zusammenfassen, die den Gang vom Molekül über die verschiedenen Intermediate bis zum strukturierten Material mit einer Größenskala verknüpft.

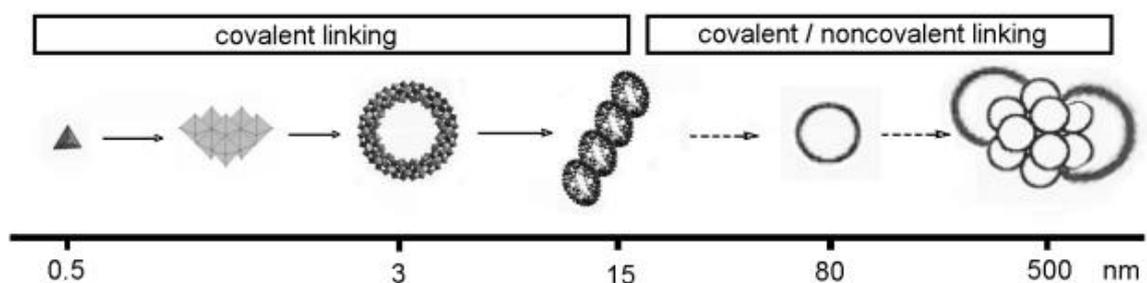


Abb. 6.2.6 Der Weg vom Molekül zum nanostrukturierten Material am Beispiel des Molybdänblau.

Dabei handelt es sich nicht um ein rein singuläres, akademisches Beispiel wie aktuelle Untersuchungen an anderen Übergangsmetallchalkogeniden zeigen. Ein ähnliches Bild liefern z.B. aktuelle Ergebnisse/Untersuchungen von Jiang und Li an Eisenoxidnanopartikel.¹¹⁵ Sie beobachten bei der Darstellung nanoskaliger Eisenoxidpartikel ebenfalls einen zweistufigen Aggregationsprozess, zunächst die Bildung von ca. 6.0 nm großen Fe_3O_4 -Nanopartikeln, die sich in einem zweiten, reversiblen Prozess zu Nanosphären mit einem Durchmesser von ca. 150 nm zusammenlagern. TEM-Aufnahmen dieser Nanokugeln zeigen deutlich die Substruktur dieser Aggregate (Abb. 6.2.7).

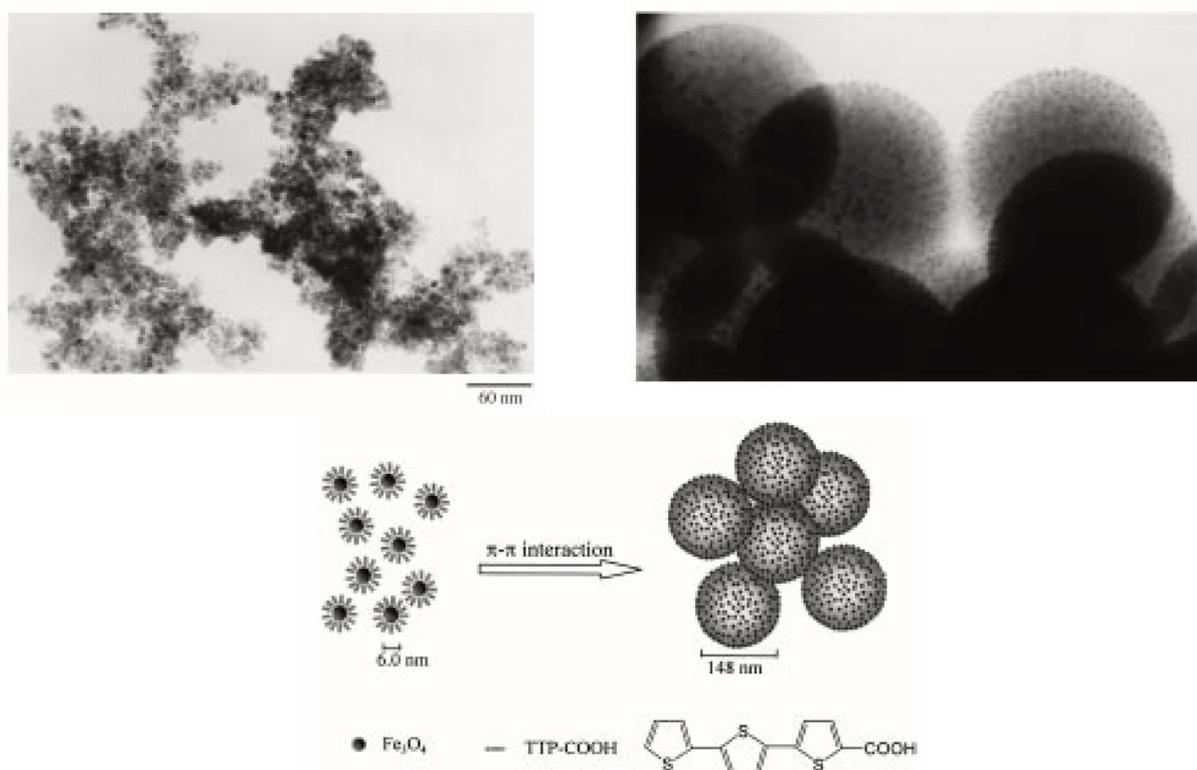
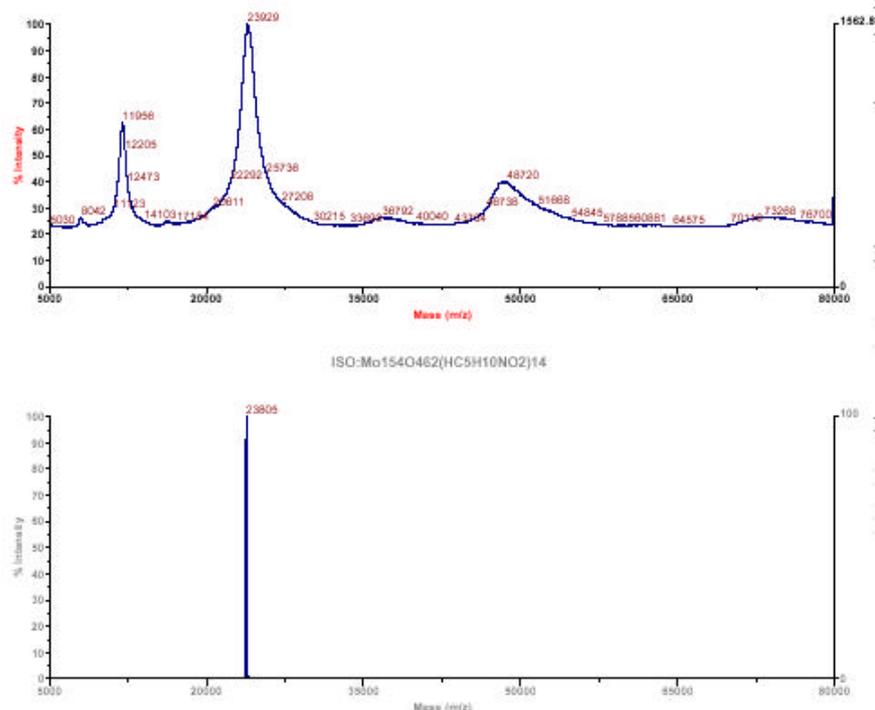


Abb. 6.2.7 (oben links) Ansicht der Fe_3O_4 /TTP-COO-Primärpartikel. (unten mitte) Schematische Darstellung des Aggregationsprozesses. (rechts) Ausschnittsvergrößerung der im zweiten Schritt gebildeten Fe_3O_4 -Nanokugeln. Durch Ultraschallbehandlung können diese Aggregate wieder zerstört werden. TTP-COO = [Grafik entnommen Lit. 115]

Kap. 6.3 Molybdänblauverbindungen in der Gasphase

Molybdänblau ist ein Material, über das es lange Zeit viel Ungewißheit und Diskussion gegeben hat. Seitdem es zuerst von C.W. Scheele 1778 erwähnt wurde, gab es zahlreiche Versuche seinen molekularen Aufbau zu ergründen. Wie bereits skizziert, haben Untersuchungen unseres Arbeitskreises anhand des Vergleiches spektroskopischer Daten gezeigt, daß ein oder der wesentliche Bestandteil des sog. "löslichen" Molybdänblauen ringförmige Polyoxomolybdate des Types $\{Mo_{154}\}$ oder $\{Mo_{176}\}$ sind. Einige weitere Eigenschaften der wäßrigen Lösungen wurden im vorherigen Kapitel näher untersucht.

Angeregt durch die Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchungen an den Kepleraten wurden dann auch MALDI-Untersuchungen an Clustern des Typs $\{Mo_{154}\}$ durchgeführt. Als Verbindung wurde dazu ein mit L-Valin substituiertes Molybdänblaucluster mit der Formel $Na_{14}[Mo_{154}O_{462}H_{14}(H_2O)_{56}(C_5H_{11}NO_2)_{14}] \times ca. 300 H_2O$ verwendet, der mit DCTB als Matrixmaterial kokristallisiert wurde. Laserablation des entsprechenden Kokristallisates führte zu folgendem Massenspektrum:



Man erkennt nicht nur deutlich den Molekülpeak mit $m/z = 23800$, sondern auch das Signal des doppelt geladenen ($z=2$) Clusteranions ($m/z 11900$) sowie mehrere Peaks bei höheren Massen. Besonders auffällig ist das Signal mit $m/z 48720$, das deutlich asymmetrisch geformt ist. Die Form des Signale resultiert – wie bereits bei den Kepleraten andiskutiert – einerseits aus dem Ladungszustand, und andererseits aus den möglichen Kombinationen des nackten Metallsauerstoffgerüsts mit koordinierenden Wasser-, Aminosäureliganden oder Fragmenten des Matrixmaterials. Im Gegensatz zu den ersten MALDI-MS-Spektren der Keplerate stellt der Wert für das intakte Metallsauerstoffgerüst hier eine untere Grenze eines Peaks dar.

Man kann also diese Peaks ein- oder zweifach geladenen Aggregaten oder Oligomeren mehrerer radförmiger Cluster zuordnen, im Falle von $m/z = 48700$ einem einfach geladenen Dimer, das Signal bei $m/z = 73000$ dem entsprechenden einfachgeladenen Trimer. Die deutlich schwächeren Peaks mit $m/z = 8000$ entspräche einem dreifachgeladenen Monomeren und im Falle des Peaks mit $m/z = 38000$ kann man davon ausgehen, daß es sich um ein doppelt geladenes Trimer handelt (Abb. 6.3.2).

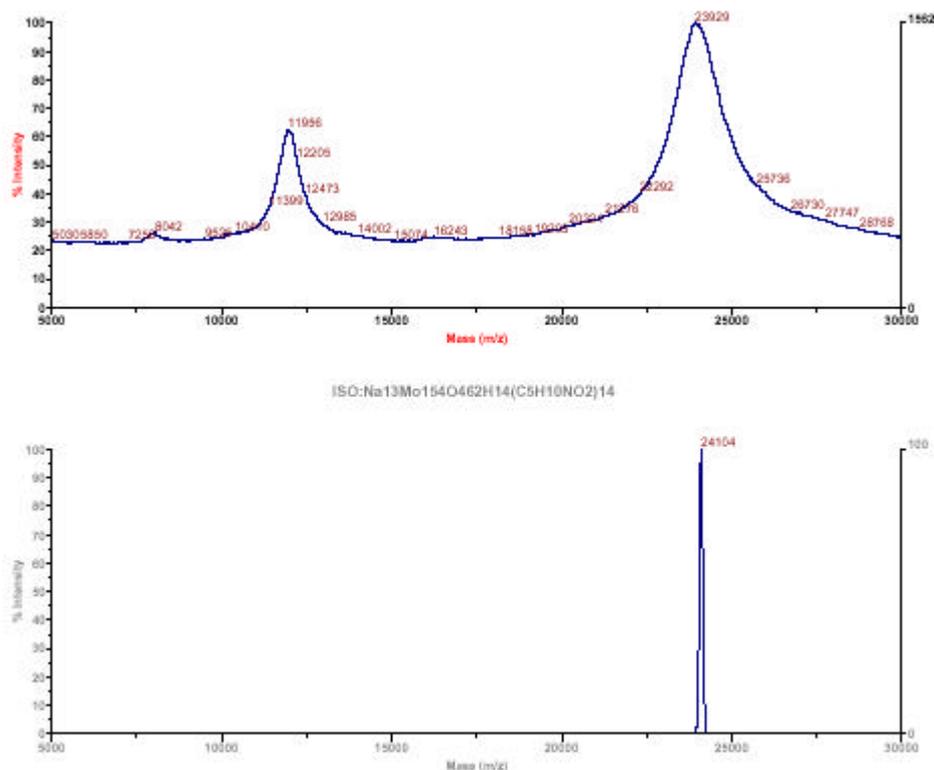


Abb. 6.3.2 (oben) Ausschnittsvergrößerung des Negativ-Ionen-MALDI-TOF-Massenspektrum von $\text{Na}_{14}[\text{Mo}_{154}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{42}(\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}(\text{NH}_3)\text{COO})_{14}] \times \text{ca. } 300 \text{ H}_2\text{O}$, (unten) das simulierte Massenspektrum des einfach negativgeladenen Clusters $\{\text{Na}_{13}[\text{Mo}_{154}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}(\text{NH}_3)\text{COO})_{14}]\}$.

Es ist also auch im Fall der Molybdänblaucluster gelungen, diese mittels Laserablation intakt in die Gasphase zu befördern. Das Signal/Rauschverhältnis ist dabei deutlich besser als im Fall der Keplerate und ermöglicht vielleicht auch zukünftig, lakunare und nichtlakunare Spezies nebeneinander nachzuweisen. Zugleich ist damit die für einen supramolekularen Baustein geforderte Rigidität dieser Cluster auch unter rauheren Bedingungen nochmals bestätigt worden.

Selbstorganisation in Lösung fasziniert seit jeher Naturwissenschaftler, die Schönheit und Ästhetik von Schneeflocken wurde bereits im vergangenen Kapitel angesprochen. Ausgehend von diesen Ergebnissen der massenspektrometrischen Untersuchungen an Molybdänblauclustern eröffnen sich in mehrerer Hinsicht neue Perspektiven:

- Analog zu dem mittels SAXS in Lösung beobachteten Aggregationsprozess einzelner Räder zu größeren Aggregaten beobachtet man auch Oligomere der Molybdäncluster in der Gasphase. Eine der ersten Fragen, die zu klären sein wird, ist, ob diese bereits als Oligomere aus dem Matrixmaterial stammen oder erst in der Gasphase zu diesen Aggregaten assoziieren. Dies kann anhand der vorliegenden Meßdaten nicht geschehen.
- Es scheint aber so zu sein, daß MALDI-TOF-MS eine besonders leistungsfähige Methode für die Analyse entsprechender Clusterspezies ist und daß man vielleicht anhand dieser Oligomeren den wesentlichen Spezies in nucleierenden, d.h. kristallkeimbildenden Lösungen und damit der Antwort auf die Frage, was ist der Kristallkeim, wieder einen Schritt nähergekommen ist.
- Aggregate nichtsphärischer Teilchen, die zudem als über fünfhundert Atomen aufgebaut sind, in der Gasphase zu beobachten und damit diese Primärassoziate ohne kolligative und/oder kollektive Wechselwirkungen studieren zu können, stellt aber in jedem Fall ein Novum in der Chemie dar.

Zusammenfassung und Ausblick



Ich kenne das Gestern, ich ahne das Morgen.

Inschrift unter einem Januskopf

Im Rahmen dieser Dissertation sollte der systematische Aufbau supramolekularer Architekturen nach dem Baukastenprinzip untersucht werden. Dazu wurden in einem ersten Schritt zunächst die Synthesen der molekularen Bausteine - hier reduzierte Polyoxomolybdatcluster - analysiert und optimiert. Darauf aufbauend wurden neue, funktionalisierte Cluster dargestellt, analysiert und charakterisiert und im dritten Schritt mit diesen Clustern supramolekulare Wirt/Gastverbindungen und Kolloide aufgebaut. Im Anhang V sind alle siebzehn im Rahmen dieser Arbeit erstmals charakterisierten und beschriebenen Verbindungen aufgelistet. Im folgenden werden die dabei gewonnenen neuen Erkenntnisse zusammengefaßt dargestellt, ohne auf einzelne Verbindungen im Detail einzugehen.

Untersuchungen am Molybdänblau - System

Anhand verschiedener experimenteller Beobachtungen und theoretischer Rechnungen wurde ausgehend von den bisherigen Untersuchungen ein Modell für den Bildungsprozess großer ringförmiger Polyoxomolybdate entwickelt, das mit eigenen experimentellen Daten belegt werden konnte. Der Bildungsprozess umfasst demnach zwei Schritte, zunächst eine Verknüpfung monomerer Molybdatanionen zu größeren Oligomeren, die dann zu den ringförmigen Clusteranionen aggregieren. Dabei existieren in Lösung zwei unterschiedliche Struktursegmente, die beliebig miteinander kombinieren (=kondensieren) können. Allerdings führen nur bestimmte Kombinationen dieser Segmente zu einem erfolgrei-

chen Ringschluß, dies sind üblicherweise Kombinationen, die nur aus einem Segmenttyp aufgebaut sind: in dem einem Fall führt dies zu Clustern des Typs $\{\text{Mo}_{154}\}$, in der anderen Variante zu Clustern des Typs $\{\text{Mo}_{176}\}$.

Es konnte desweiteren gezeigt werden, daß es aber auch bestimmte Kombinationen beider Segmenttypen gibt, die einem erfolgreichen Ringschluß erlauben, wie das Beispiel der alternierend aus beiden Struktursegmenten aufgebauten Verbindung mit der Formel $(\text{NH}_4)_{32}[\text{Mo}_{138}\text{O}_{416}\text{H}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{58}(\text{CH}_3\text{COO})_6] \times \text{ca. } 250 \text{ H}_2\text{O}$ zeigt. Anhand dieser Verbindung konnte somit das postulierte Nebeneinander zweier Strukturfragmente experimentell belegt werden. Die sich aus diesen Untersuchungen ableitenden Konsequenzen wurden zur Optimierung der Reaktionsvorschrift hinsichtlich Ausbeute und Reproduzierbarkeit genutzt.

Ausgehend von dieser Vorschrift konnten in einem zweiten Schritt eine Gruppe neuer Verbindungen mit der allgemeinen Formel $\text{Na}_{14}[\text{Mo}_{154}\text{O}_{472}(\text{H}_2\text{O})_{48}\text{H}_{14}\text{L}_x] \times \text{ca. } 400 \text{ H}_2\text{O}$ (mit $\text{L}=\text{L-Valin, L-Alanin, L-Glycin (x=14), L-Cystin (x=11)}$) sowie $\text{Na}_{12}(\text{H}_3\text{C-CH-NH}_3\text{-COO})_4[\text{Mo}_{172}\text{O}_{546}\text{H}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{84}(\text{H}_3\text{C-CH-(NH}_3\text{)-COO})_4] \times \text{ca. } 400 \text{ H}_2\text{O}$ synthetisiert und charakterisiert werden. Durch Kombination von XANES-Spektroskopie und Molecular Modeling Studien konnte dabei die elementar- und röntgenstrukturanalytisch nicht zu klärende Frage der koordinierenden Liganden im Falle der Cystinverbindung gelöst werden. Die so begonnene systematische Modifizierung der inneren Oberfläche mit Aminosäureliganden eröffnet – wie in Kap. 3.1 skizziert - Möglichkeiten für zukünftige Untersuchungen und Einsatzgebiete entsprechender Molybdänblauverbindungen im Bereich der Sensorik.

Die derart optimierte Vorschrift legte also die Grundlage für zukünftige/spätere Synthesepilanungen, die darauf abzielen, Molybdänblaucluster als "molekulare Bausteine" zum Aufbau hierarchisch geordneter Systeme zu verwenden.

Untersuchungen an Kepleraten

Ende 1998 gelang es in unserem Arbeitskreis ein neues reduziertes Polyoxomolybdat – das später als Keplerat benannt wurde - aus Lösungen mit einem pH-Wert von 4.2 zu isolieren. Im Rahmen der Überlegungen zum Bildungsprozesses der ringförmigen Cluster war der pH-Bereich rund um 4.2 als entscheidend für die Bildung entsprechender Oligomeren identifiziert/angesehen worden, sodaß sich neben dem topologischen Vergleich auch ein Vergleich der Reaktionsbedingungen anbot, der eine erste Modellvorstellung zur Bildung des Clusters ermöglichte.

Derivatisierungen sowohl der inneren, als auch äußeren Oberfläche führten zu neuen Verbindungen des Keplerattyps. Im Falle des $(\text{NH}_4)_{42}[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{HCCO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}] \times 250 \text{H}_2\text{O} \times 30 \text{NH}_4\text{OOCH}$ stellt der in der Clusterschale eingekapselte van der Waals Cluster ein interessantes Modell für den Einfluß molekularer Container dar, während die Substitution der Metallzentren in den pentagonalen Baueinheiten zu heterometallischen Kepleraten mit unterschiedlicher Reaktivität führt.

Erste Schritte in Richtung Nanotechnologie waren die Untersuchungen mittels Rastertunnelmikroskopie an den verschiedenen Kepleraten. Nach anfänglichen probenpräparativen Schwierigkeiten gelang es erstmalig, Keplerate des Types $\{\text{Mo}_{132}\}$ und $\{\text{Fe}_{30}\text{Mo}_{76}\}$ auf verschiedenen Substraten mittels STM abzubilden, sodaß auch hierauf aufbauend zukünftige Untersuchungen mit externen Kooperationspartner beginnen können.

Weitere reduzierte, ringförmige Molybdäntcluster und "Crystal engineering"

Die Gruppe neuer reduzierter Molybdänsauerstoffcluster mit 40, 48 resp., 54 Molybdäntzentren erwies sich als weiteres Modellsystem für die Aggregation *in situ* generierter Oligomere. Die Verbindungen bilden eine Gruppe korrelierbarer Polyoxomolybdate, die aus ähnlichen Baueinheiten aufgebaut sind. Bei der Synthese konnten Steuerungsparameter wie Reduktionsgrad und Elektrolytkonzentration identifiziert und genutzt werden, um die komplexen Gleichgewichte in Lösung gezielt in Richtung eines bestimmten Produktes zu verschieben.

Der nunmehr optimierte Aufbau molekularer Bausteine war gewissermaßen Voraussetzung für den in der Einleitung skizzierten Weg zu neuen Materialien, der den zweiten Teil dieser Arbeit umfaßt. Das Interesse, das die supramolekulare Chemie in den letzten Jahren gefunden hat, entspringt der Idee, diffizile supramolekulare Gebilde nach dem Baukastenprinzip zu konstruieren. Anstelle des klassischen schrittweisen Aufbaus von Strukturen mit Hilfe kovalenter Bindungen tritt dabei die gezielte Positionierung großer Bausteine durch nichtkovalente Kräfte. Als Beispiele für ein solches "Kristallengineering" konnten erstmals Verbindungen zwischen Clustern des $\{\text{Mo}_{154}\}$ - resp. $\{\text{Mo}_{40}\}$ -Typs und α -Cyclodextrin dargestellt werden, wobei die toroidalen Bausteine orthogonale, sich durchdringende Netzwerke bilden.

Materialwissenschaften - vom Festkörper zu "soft materials"

Wechselt man von diesen kristallin vorliegenden Verbindungen zu *sog.* "soft materials" wie Kolloiden, so gelingt die Charakterisierung des inneren Aufbaus nicht mehr durch Ein-

kristallstrukturuntersuchungen, sondern man muß auf Kombination verschiedener Meßmethoden zurückgreifen. Die Untersuchungen an Molybdänblaukolloiden zeigen einen schrittweisen Aufbau eines hierarchisch geordneten Materials: zunächst beobachtet man bei den SAXS-Messungen den Aggregationsprozess einzelner Ringe, dann mittels Dynamischer Lichtstreuung die Existenz von Primärpartikeln mit einem Durchmesser von ca. 80 nm und letztendlich im ESEM die Bildung größerer molekularer Aggregate. Für den Aufbau dieser Aggregate wird aufgrund der Ergebnissen der EDAX- und IR-Untersuchungen eine Hohlkugelanordnung postuliert. Laufende SAXS-Messungen bei geänderten Meßwinkel werden in der nächsten Zeit weitere Informationen über diese Aggregate liefern und damit das postulierte Modell veri- oder falsifizieren.

Soccerplaying with giant clusters

Perspektivisch konnten durch die ersten massenspektrometrischen Untersuchungen an Kepleraten und Molybdänblauclustern neue Wege für die Einzelmolekülspektroskopie an den Clustersystemen eröffnet werden. Es gelang mittels MALDI die monomeren Clusteranionen mit einem Masse/Ladungsverhältnis von 20.000 in die Gasphase zu bringen.

Die dabei beobachtete Oligomerenbildung von großen Clustern zu Dimeren, Trimeren und höheren Aggregaten mit m/z -Verhältnissen von bis zu 80.000 stellt in diesem Kontext ein Novum dar und wird sicherlich zu größeren Forschungsaktivitäten führen, die es in der Zukunft ermöglichen werden, weitere Informationen hinsichtlich der ersten Schritte der Bildungs/Aufbaureaktion (Erkennung, Keimbildung usw.) zu erhalten.

Literaturverzeichnis

- 1 MaxPlanckForschung – Das Wissenschaftsmagazin der Max-Planck-Gesellschaft, Ausgabe **3/2000**.
- 2 M. Antonietti, *Internetvorstellung des Max-Planck-Instituts für Grenzflächen und Kolloidchemie*, Golm **2001**. <http://terra.mpikg-golm.mpg.de/>
- 3 BASF, *Topics in Chemistry - Kolloide*, Ludwigshafen **1998**.
- 4 H. Weller, *Internetvorstellung des Lehrstuhles Physikalische Chemie der Universität Hamburg*, **2001**. <http://www.chemie.uni-hamburg.de/pc/Weller/>
- 5 R.C. Merkle, <http://www.zyvex.com>
- 6 J.F. Stoddard, *J. Chem. Soc.* **2000**, 3715. J.F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3484.
- 7 H. Rohrer, *Microelectr. Eng.* **1996**, *32*, 5.
- 8 Einen Überblick bieten (a) A. Müller, P. Kögerler, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 3. (b) A. Müller, P. Kögerler, C. Kuhlmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 1347.
- 9 A. Müller, J. Meyer, E. Krickemeyer, E. Diemann, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 296.
- 10 D. Philip, J.F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242.
- 11 G. Schmid, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1507.
- 12 I. Moissev, T.A. Tromnova, M.N. Vargaftik, *Russ. Chem. Bull.* **1998**, *47*, 777.
- 13 I. Ugi, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 288. A. Domling, I. Ugi, *Angew. Chem. Engl. Int. Ed.* **1993**, *32*, 563. I. Ugi, A. Domling, W. Horl, *Endeavour* **1994**, *18*, 115.
- 14 K.H. Tytko, B. Schönfeld, *Z. Naturforsch.* **1975**, *30b*, 471.
- 15 (a) A. Werner, *Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der Anorganischen Chemie*, **1909**. (b) L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 2868.
- 16 W.N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 132.
- 17 P. Schreiber, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1675.
- 18 (a) A. Müller, F. Peters, M.T. Pope, A. Gatteschi, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 239. (b) A. Müller, M.T. Pope, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 56. (c) M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates in Inorg. Chem. Concepts, Vol.8*, Springer, Berlin, **1983**.
- 19 K.H. Tytko, B. Schönfeld, B. Buss, O. Glemser, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 305.
- 20 L. Kihlberg, *Ark. Kemi* **1963**, *21*, 427.

- 21 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.
- 22 F. Peters, *Dissertation*, Universität Bielefeld **2000**.
- 23 A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, F. Peters, C. Beugholt, J. Meyer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 500. vgl. auch A. Müller, S.K. Das, V.P. Fedin, E. Krickemeyer, C. Beugholt, H. Bögge, M. Schmidtman, B. Hauptfleisch, *Z. anorg. allg. Chem.* **1999**, *625*, 1187.
- 24 A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, C. Beugholt, S.K. Das, F. Peters, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1496.
- 25 A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, C. Beugholt, P. Kögerler, C. Lu, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1278. A. Müller, M. Koop, H. Bögge, M. Schmidtman, C. Beugholt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1501.
- 26 A. Müller, J. Meyer, E. Krickemeyer, E. Diemann, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1296.
- 27 A. Müller, E. Diemann, B. Hollmann, H. Ratajczak, *Naturwissenschaften* **1996**, *83*, 321.
- 28 A. Müller, S.K.Das, E. Krickemeyer, C. Kuhlmann, *Inorg. Synth.*, eingereicht.
- 29 A. Müller, S.K. Das, V.P. Fedin, E. Krickemeyer, C. Beugholt, H. Bögge, M. Schmidtman, B. Hauptfleisch, *Z. anorg. allg. Chem.* **1999**, *625*, 1187.
- 30 H.P. Crane, *Sci. Monthly* **1950**, *70*, 376.
- 31 Zitat entnommen H. Genz, *Gedankenexperimente*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim **1999**, S. 57ff.
- 32 (a) H. Römpp (Begr.), J. Falbe, M. Regitz (Ed.), *Römpp Chemie Lexikon*, 9. Auflage, Thieme, New York, **1992**. (b) H.-G. Elias, *Makromoleküle, Band1*, 5. Aufl., Hüthig-Wepf, Basel/New York, **1990**, S. 218. (c) B. Vollmert, *Polykondensation in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, 4. Auflage, A15, Verlag Chemie, Weinheim, **1978**, S. 183.
- 33 J.C. Schön, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1358.
- 34 M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometallates*, Springer, Berlin **1983**, S. 42 und dort zitierte Literatur.
- 35 (a) O. Howarth, P. Kelly, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1236. (b) O. Howarth, P. Kelly, L. Petersson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 81.
- 36 G. Johansson, L. Pettersson, N. Ingri, *Acta Chem. Scand.* **1979**, *A33*, 305.
- 37 T. Yamase, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 3055.
- 38 H. Genz, *Gedankenexperimente*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim **1999**, S. 57ff.

- 39 (a) A. Müller, M. Koop, H. Bögge, M. Schmidtman, C. Beugholt *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1501. (b) A. Müller, E. Krickemeyer, S.Q.N. Shah, H. Bögge, M. Schmidtman, *Unveröffentliche Ergebnisse* **1999**.
- 40 E.J. Millard, *Pharm. J.* **1888/9**, 19, 585.
- 41 A. Müller, S.K. Das, H. Bögge, C. Beugholt, M. Schmidtman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 1035.
- 42 D. Ranganathan, V. Haridas, R. Gilardi, I.L. Karle, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10793.
- 43 Hypercube, *HyperChem 6.0*, 1999.
- 44 Molecular Simulations, WebLab ViewerPro 3.2, 2000.
- 45 Literaturwerte für vdW-Radien entnommen *CRC Handbook of Physics and Chemistry, 1st Student Edition*, CRC Press Boca Raton **1990**.
- 46 A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature* **1993**, 364, 516.
- 47 S.G. Roh, K.M. Park, G.J. Park, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, K. Kim, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 671.
- 48 D.T. Bong, T.D. Clark, J.R. Granja, M. R. Ghadiri, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1016.
- 49 (a) J. Meyer, *Promotion*, Universität Bielefeld **1998**. (b) B. Hauptfleisch, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld **1998**. (c) A. Müller, S.K. Das, V.P. Fedin, E. Krickemeyer, C. Beugholt, H. Bögge, M. Schmidtman, B. Hauptfleisch, *Z. anorg. allg. Chem.* **1999**, 625, 1187.
- 50 A. Müller, R. Maiti, H. Bögge, M. Schmidtman, S.K. Das, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, eingereicht.
- 51 M. Gell-Mann, *The Quark and the Jaguar*, W.H. Freeman, New York **1994**.
- 52 A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, F. Peters, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3567.
- 53 H.J. Bautsch, J. Bohm, I. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik GmbH, Berlin **1990**.
- 54 J. Kepler, *Mysterium Cosmographicum* **1596**.
- 55 A. Müller, H. Bögge, P. Kögerler, *Struc. Bonding* **2000**, 96, 203.
- 56 E. Beckmann, *Persönliche Mitteilung* **2000**.
- 57 D. L. D. Caspar, A. Klug, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* **1962**, 27, 1.; M. Kemp, *Nature* **1998**, 396, 123.
- 58 L. Pauling, *Chemie – Eine Einführung*, VCH, Weinheim **1964**.
- 59 Price, Williams, R.W.G. Wyckoff, *Arch. Biochem.* **1946**, 7, 145.
- 60 R.W.G. Wyckoff, *Nature* **1955**, 176, 455.
- 61 G. Schmid, R. Pugin, Th. Sawitowski, U. Simon, B. Marler, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1999**, 1303. H. van Kempen, J.G.A. Dubois, J.W. Gerritsen, G. Schmid,

- Physica B*, **1995**, 204, 51. G. Schmid, M. Bäuml, N. Beyer, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 187. ; A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, 387, 379.
- 62 D. Klyachko, D.M. Chen, *Surface Science* **2000**, 446, 98.
- 63 W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature* **1990**, 347, 354.
- 64 H. Shigekawa, K. Miyake, J. Sumaoka, A. Harada, M. Komiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5411.
- 65 W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.W. Huffman, *Nature* **1990**, 347, 354.
- 66 Molecular Simulations, *WebLab ViewerPro 3.2*, **2000**. Der darin enthaltene
- 67 A. Müller, S. Polarz, S.K. Das, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, B. Hauptfleisch, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3439.
- 68 M.R. Viant, J.D. Cruzan, D.D. Lucas, M.G. Brown, K. Liu, R.J. Saykally, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 9032. R. Ludwig, F. Weinhold, T.C. Farrar, *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 499.
- 69 U. Buck, F. Huisken, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3864.
- 70 S. Ostrowetsky, *Bull. Soc. Chim. France* **1964**, 1003. S. Ostrowetsky, P. Souchay, *Compt. Rend.* **1960**, 251, 373.
- 71 H. Katscher, F. Schröder [Eds.], *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Molybdenum*, 8th Ed., *Suppl. B 3a*, Springer, Berlin **1986**, 62.
- 72 A. Müller, S.K. Das, E. Beckmann, H. Bögge, M. Schmidtman, *Unveröffentlichte Ergebnisse* **2001**.
- 73 A. Müller, E. Beckmann, *Unveröffentlichte Ergebnisse* **2001**.
- 74 A. Müller, S. Sarkar, S.Q.N. Shah, H. Bögge, M. Schmidtman, Sh. Sarkar, P. Kögerler, B. Hauptfleisch, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2435.
- 75 A. Müller, E. Krickemeyer, S.K. Das, P. Kögerler, S. Sarkar, H. Bögge, M. Schmidtman, Sh. Sarkar, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1674.
- 76 A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, IUPAC (Marcel Dekker), New York **1985**. Redoxpotential W(VI)/W(V) -0.029 V, Mo(VI)/Mo(V) 0.50 V (in saurer Lösung).
- 77 A. Müller, E. Krickemeyer, C. Kuhlmann, *Unveröffentliche Ergebnisse* **1999**.
- 78 E. Beckmann, *Persönliche Mitteilung* **2001**.
- 79 <http://www.nobel.se/>
- 80 H. W. Kroto, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 98
- 81 P. Bussian, F. Sobott, B. Brutschky, W. Schrader, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4065.
- 82 M.J. Deery, O.W. Howarth, K.R. Jennings, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4783.

- 83 J. Le Quan Tuoi, E. Muller, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1994**, *8*, 692.
- 84 D.K. Walanda, R.C. Burns, G.A. Lawrance, E.I. von Nagy-Felsobuki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 311.
- 85 R.C. Burns, *Persönliche Korrespondenz* **2001**.
- 86 L. Ulmer, J. Mattay, H. G. Torres-Garcia, H. Luftmann, *Eur. J. Mass Spectrom.* **2000**, *6*, 49.
- 87 A. Müller, M. Letzel, C. Kuhlmann, E. Diemann, S.Q.N. Shah, in Vorbereitung **2001**.
- 88 A. Müller, S. Polarz, S.K. Das, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, B. Hauptfleisch, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3439.
- 89 G. Liu, Y.-G. Wei, J. Liu, Q. Liu, S.-W. Zhang, Y.-Q. Tang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1013.
- 90 D.J. Darensbourg, R.L. Gray, T. Delord, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *98*, L39.
- 91 T. Yamase, M. Sugeta, E. Ishikawa, *Acta Cryst.* **1996**, *C52*, 1869.
- 92 W.G. Klemperer, W. Shum, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8291.
- 93 P. Kögerler, *Persönliche Mitteilung* **2000**.
- 94 R.C. Haushalter, L.A. Mundi, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 31.
- 95 W. Nesper, *Anorganisches Kolloquiums*, Bielefeld **1998**.
- 96 A. Müller, E. Diemann, M. Letzel, C. Kuhlmann, *Publikation in Vorbereitung*, Bielefeld **2000/2001**.
- 97 G.R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541.
- 98 J.M. Lehn, *Some Reflections on Chemistry – Molecular, Supramolecular and Beyond in Chemistry for the 21th Century*, (Hrsg. E. Keinan, I. Schechter), VCH-Wiley, Weinheim **2001**, 1.
- 99 B. Eisenberg, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 117.
- 100 P. B. Sigler, Z. Xu, H.S. Rye, S.G. Burston, W.A. Fenton, A.L. Horwich, *Annu. Rev. Biochem.* **1998**, *67*, 581. A.L. Horwich, E.U. Weber-Ban, D. Finley, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, *96*, 11033.
- 101 P. Zwickl, D. Voges, W. Baumeister, *Philos. Trans. R. Soc. London B* **1999**, 354, 1501. D. Voges, P. Zwickl, W. Baumeister, *Annu. Rev. Biochem.* **1999**, *68*, 1015.
- 102 (a) S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56. P.M. Ajayan, T.W. Ebbeson, *Rep. Prog. Phys.* **1997**, *60*, 1025. (b) M. E. Spahr, P. Bitterli, R. Nesper, M. Müller, F. Krumeich, H.U. Nissen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1339. (c) H.-J. Muhr, F. Krumeich, U. P. Schönholzer, F. Bieri, M. Niederberger, L. J. Gauckler, R. Nesper, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 231.
- 103 G. Wenz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 851.

- 104 A. Müller, S.K. Das, V.P. Fedin, E. Krickemeyer, C. Beugholt, H. Bögge, M. Schmidtman, B. Hauptfleisch. *Z. anorg. all. Chem.* **1999**, 625, 1187.
- 105 A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2505.
- 106 J. Maddox, *Nature* **1988**, 335, 201.
- 107 H. Prinzbach, K. Weber, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2329. H. Prinzbach, *Nature* **2000**, 407, 60.
- 108 Zitiert nach D.H. Everett, *Basic Principles of Colloid Science*, RSC, London **1988**, 11.
- 109 W. Ostwald, *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*, Steinkopf, Dresden **1915**.
- 110 M. Guichard, *C.R. Acad. Sci. Paris* **1900**, 131, 419.
- 111 W. Biltz, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1904**, 37, 1095. W. Biltz, W. Geibel, *Nachr. Ges. Wiss. Goett., Math.Phys. Kl.* **1906**, 141.
- 112 J. Duclaux, R. Titeica, *Rev. Gen. Colloides* **1929**, 7, 289.
- 113 S. Serain, W. Eimer, *Unveröffentlichte Ergebnisse*, Universität Bielefeld **1999**.
- 114 J. Perrin, *J. Phys. Radium* **1934**, 5, 497.
- 115 J. Jin, T. Iyoda, C.Cao, Y. Song, L. Jiang, T.J. Li, D.B. Zhu, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2193.

Publikationsliste

1. H. Bögge, E. Diemann, E. Krickemeyer, C. Kuhlmann, C. Menke, A. Müller, *Monats. Chem.* **1996**, 127, 43.
2. K. Breitenstein, C. Kuhlmann, F. Petry, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1998**, 46, 603.
3. H. Bögge, V.P. Fedin, C. Kuhlmann, A. Müller, M. Schmidtman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 927.
4. G. Baum, H. Bögge, V.P. Fedin, H.-D. Fenske, B. Hauptfleisch, C. Kuhlmann, A. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 1189.
5. P. Kögerler, C. Kuhlmann, A. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 1347.
6. S.K. Das, E. Krickemeyer, C. Kuhlmann, A. Müller, *Inorg. Synth.*, angenommen.
7. S.K. Das, E. Diemann, J. Hormes, C. Kuhlmann, H. Modrow, A. Müller, M. Schindler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 655.
8. M. Baumann, H. Bögge, E. Krickemeyer, C. Kuhlmann, A. Müller, M. Schmidtman, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2271.
9. E. Diemann, W. Eimer, A. Knöchel, C. Kuhlmann, A. Müller, P.K. Pranzas, C. Serain, T. Tak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 1928.
10. E. Diemann, C. Kuhlmann, M.C. Letzel, A. Müller, S.Q.N. Shah, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, eingereicht.
11. A. Berkle, H. Bögge, E. Krickemeyer, C. Kuhlmann, A. Müller, M. Schmidtman, *Angew. Chem.*, in Vorbereitung.

Anhang I - XANES-Spektroskopie

Als XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) oder NEXAFS (Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure) wird allgemein der Energiebereich eines Innerschalenphotoabsorptionsspektrums bezeichnet, der sowohl die Resonanzen vor der Absorptionskante, als auch Kontinuumsresonanzen bis zu einer kritischen Energie E_c einschließt. Dabei ist E_c die Energie eines Photoelektrons, dessen de-Broglie-Wellenlänge λ_c gleich dem Abstand d zwischen absorbierendem Atom und seinen nächsten Nachbarn (1. Koordinationsschale) ist. E_c markiert somit die Grenze für einen Einfachstreuprozeß an der ersten Koordinationsschale

$$E_c = \frac{p_c^2}{2m_e} = \frac{h^2}{2m_e} \frac{1}{\lambda_c^2} = 155 \frac{1}{d^2} \text{ eV}$$

Manchmal wird unter XANES nur die Kontinuumsstruktur verstanden und von der Vorkantenstruktur im Bereich unterhalb des Ionisationspotentials unterschieden. Bei $E > E_c$ schließt sich der EXAFS-Bereich an.

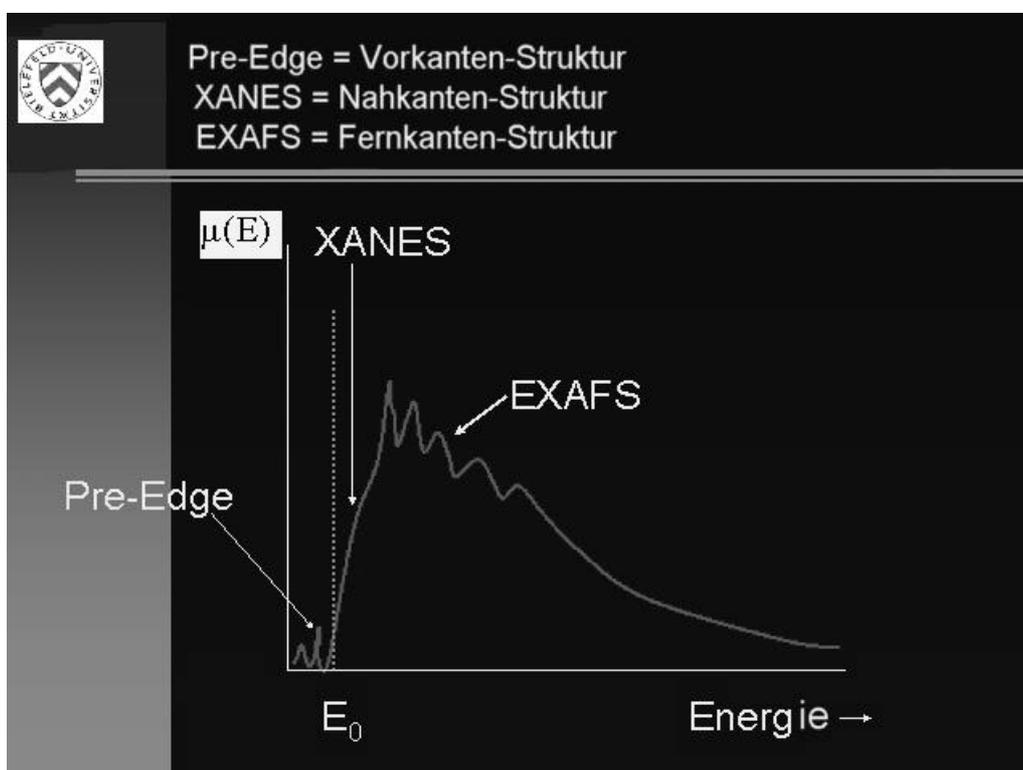


Abb. A1.1 zeigt den betrachteten Energiebereich an einer Absorptionskante

Röntgenabsorptionsspektren von Molekülen enthalten Informationen über die lokale Struktur. Bei der Auswertung von EXAFS-Messungen können vor allem Bindungslängen sehr genau bestimmt werden. Die Bindungslängenkorrelation von Shape-Resonanzen im XANES-Bereich erlaubt mitunter in diesen Fällen eine, wenn auch gröbere, Bestimmung der Bindungslänge, da der Absorptionsquerschnitt der Shape-Resonanzen i.a. wesentlich größer ist als derjenige der EXAFS-Oszillation. Die Nahkantenstruktur enthält aber auch Informationen, die nicht aus EXAFS gewonnen werden können, wie die Koordinationsgeometrie, die Symmetrie unbesetzter elektronischer Zustände und die effektive Ladung des absorbierenden Atoms. Zwei unterschiedliche theoretische Ansätze zur Beschreibung der XANES werden zur Zeit diskutiert, sie entsprechen den beiden Möglichkeiten sich dem XANES-Bereich zu nähern, im ersten Fall wird XANES, ausgehend vom Konzept der effektiven Potentialbarriere, aus quasidiskreten Resonanzen (sog. Shape-Resonanzen) zusammengesetzt, im zweiten wird sie im Rahmen der Mehrfachstreuung beschrieben.

Die Röntgenstrahlungsquelle ELSA und das Strahlrohr BN3

Auf Grund des hohen Photonenflusses und der kontinuierlich durchstimmbaren Photonenenergie eignet sich Synchrotronstrahlung ausgesprochen gut für Röntgenabsorptionsexperimente. Die im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Messungen wurden am Strahlrohr BN3 im Synchrotronstrahlungslabor des Elektronenbeschleunigers ELSA am Physikalischen Institut der Universität Bonn durchgeführt. BN3 ist eines von sechs verfügbaren Strahlrohren des Bonner Synchrotronlabors, an dem der Großteil der in der Arbeitsgruppe Hormes durchgeführten Röntgenabsorptionsexperimente durchgeführt wird.

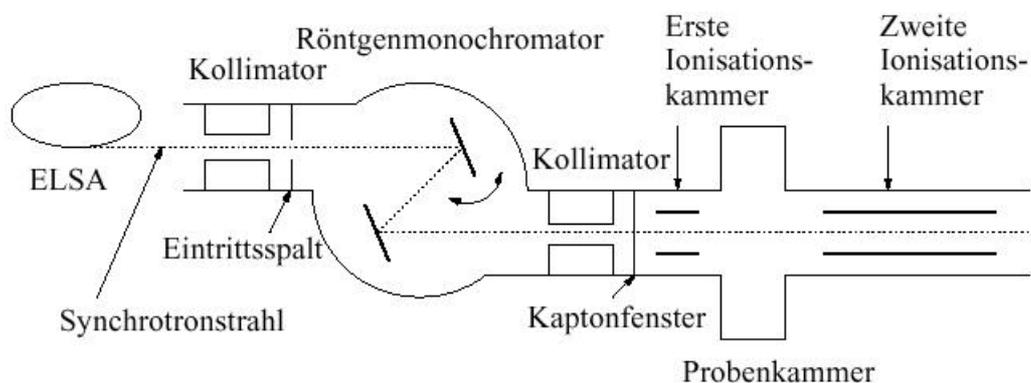


Abb.A1.2 Schematischer Versuchsaufbau des Röntgenabsorptionsexperiments am Strahlrohr BN3

Bei der Ablenkung der Elektronen in ELSAs Ablenkmagnet entsteht sog. weißes Synchrotronlicht, welches ins Strahlrohr BN3 gelangt. Im Monochromator, der nach dem Lemmingerprinzip arbeitet, wird der "weiße Strahl" durch Reflexion an einem Einkristall monochromatisiert.

romatisiert, wobei sich die Wellenlänge der reflektierten Strahlung über das Bragg-Gesetz ergibt. Das Ändern des Braggwinkels ermöglicht es somit, die Wellenlänge und damit die Photonenenergie durchzustimmen.

Auflösung

Allgemein gilt für die Auflösung R einer dispersiven Apparatur:

$$R = \left| \frac{I}{\Delta I} \right| = \left| \frac{n}{\Delta n} \right|$$

Dabei ist ΔI der minimale Wellenlängenabstand zweier Linien, die gerade noch getrennt werden können. An dieser Stelle ist von Interesse, bei welcher Energiedifferenz zwei Strukturen in einem Spektrum noch auflösbar sind. Die Größe der Linienverbreiterung äußert sich in der Linienbreite (Full Width at Half Maximum) der White-Line im Spektrum eines atomaren Gases.

Experimentelle Parameter und Probenpräparation

Die experimentellen Parameter sind in Tabelle A1.1 zusammengefasst. Zu Beginn der Strahlzeit müssen die Kristalle in der Regel gewechselt und justiert werden. Die Strahlage wird durch Strahlaufnahmen mit Photopapier kontrolliert und gegebenenfalls über Kristalljustierung korrigiert.

Absorptionskante	Schwefel K	Molybdän L _{III}	Molybdän L _I	Molybdän K
Elektronenenergie [GeV]	2.3	2.3	2.3	2.7
Kristalle	InSb(111)	InSb(111)	InSb(111)	Ge(422)
$2d_{hkl}$ [Å]	7.481	7.481	7.481 [Rot97]	2.306 [Rot97]
Kantenenergie [eV]	2472 [Bea67]	2520 [Bea67]	2866 [Bea67]	20000 [Bea67]
Braggwinkel [°]	42.1	41.1	35.3	15.6
Energiebereich [eV]	2410-2520	2460-2600	2820-2950	19900-20200
Schrittweite [eV]	0.10	0.10	0.11	2.5
Schrittfolge	5-1-2	5-1-2	5-1-2	1
Messzeit [ms]	300-500	300-500	500-1000	500-1000
Kammergas	Luft (Argon)	Luft (Argon)	Luft (Argon)	Argon
Kammerdruck [hPa]	70-90	70-90	70-90	700-1000
Monitorstrom [mA]	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁸	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁸	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁸	10 ⁻¹⁰ -10 ⁻⁹
Detektorstrom [mA]	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁸	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁸	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁸	10 ⁻⁹
Eichprobe	ZnSO ₄	MoO ₃	MoO ₃	Mo-Folie
Eichpunkt [eV]	Max. 2471.44	WP 2523.84	WP 2872.00	WP 20000

Tab. A1.1 Experimentelle Parameter der XANES-Untersuchungen.

Voraussetzung für exakte und reproduzierbare Absorptionsspektren sind homogene Proben mit der richtigen Dicke. Der Kantenhub μ_d des Spektrums sollte dabei ungefähr 1 betragen. Bei zu dicken Proben kommt es zur Abflachung der ausgeprägten Strukturen, dem sogenannten Dickeneffekt. Für Messungen bei einer Energie um 2.5 keV wurden die Proben gemörstert und anschließend auf eine 20 μm dicke, selbstklebende Kaptonfolie ($\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$) aufgebracht. Bei zu geringem Kantenhub wurden zwei, teilweise auch drei Folien hintereinander geklebt. Dies verringert auch den negativen Einfluss von Löchern in der Probe. Die Folie beeinflusst die Messungen unwesentlich, da sie keines der zu untersuchenden Elemente enthält und sich in den untersuchten Energiebereichen durch eine geringe Eigenabsorption auszeichnet. Bei Messungen an der Molybdän K-Kante (20 keV) benötigt man dickere Proben. Die zu untersuchende Substanz wurde im Gewichtsverhältnis von ungefähr 1:1 mit Polyethylen vermengt und zu einem Pellet gepresst. Für den Pressling, der einen Durchmesser von 13 mm besitzt, wurde in der Probe ein Molybdänanteil von 20 mg benötigt, um den gewünschten Kantenhub zu erzielen. Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Proben wurden in der Glovebox präpariert, mit einem speziellen Probenhalter transportiert und unter Argonatmosphäre gemessen.

Anhang II Kolloidchemische Untersuchungsmethoden

Im folgenden werden die im Rahmen dieser Arbeit angesprochenen kolloidchemischen Untersuchungsmethoden kurz dargestellt, sowie Einschränkungen und Probleme im Hinblick auf die untersuchten Probensysteme andiskutiert.

Dynamische Lichtstreuung

Ein Ergebnis der Theorie der Rayleigh-Streuung ist, daß das von den Hertzschen Dipolen emittierte Streulicht dieselbe Frequenz ν wie das einfallende Licht hat. Bei einer genaueren Vermessung der Frequenz des Streulichtes stellt man jedoch fest, daß neben dem Intensitätsmaximum bei der Frequenz der Anregungsquelle auch Streulicht mit etwas veränderter Frequenz entsteht. Anstelle einer scharfen Intensitätslinie beobachtet man einen Intensitätspeak, dessen Breite je nach Partikelgröße im Bereich zwischen einigen 100 Hz und einigen 1000 Hz liegt.

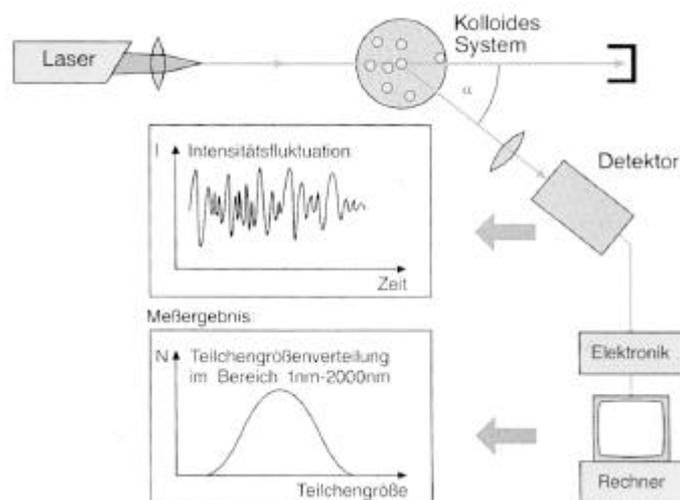


Abb. AII.1 Schematischer Aufbau einer Lichtstreuapparatur.

Diese Linienverbreiterung bezeichnet man als *dynamischen Streueffekt*, weil die Ursache in der Brownschen Bewegung liegt. Die Bewegung der als Strahlungsquelle fungierenden dispergierten Teilchen relativ zum Intensitätsdetektor macht sich im Doppler-Effekt bemerkbar. Die Frequenzverschiebung des Doppler-Effekts äußert sich auch in der Intensitätsänderung des Streulichtes als Funktion der Zeit. Der stochastische Charakter der Be-

wegung bedingt zeitliche Intensitätsschwankungen. Die Intensitätsfluktuationen (vgl. Abb All.1) werden durch die zeitliche Autokorrelationsfunktion $g_{in}(k, \Delta t) = \overline{I(k, t) I(k, t + \Delta t)}$ für die Intensität der Streuwelle beschrieben. $k = (4 \pi n_m / \lambda_0) \sin(\vartheta_s/2)$ ist der Betrag des Wellenvektors, n_m der Brechungsindex des Dispersionsmittels, λ_0 die Wellenlänge des Laserlichts und ϑ_s der Streuwinkel. Der Strich über den Symbolen steht für die statistische Mittelwertbildung. Um den Mittelwert zu erhalten, mißt man zur Zeit t die Intensität $I(k, t)$, danach ermittelt man unter den selben Bedingungen zur Zeit $t + \Delta t$ die Intensität $I(k, t + \Delta t)$ und multipliziert beide Werte miteinander. Diese Messungen werden für gleiche Δt sehr oft wiederholt, um darüber das arithmetische Mittel zu berechnen. Wird diese Prozedur für verschiedene k und Δt durchgeführt, erhält man die ganze Autokorrelationsfunktion $g_{in}(k, \Delta t)$. Man kann diese experimentell durch einen Photonendetektor in Kombination mit dem Autokorrektor bestimmen. Mit Hilfe der Siegert-Relation

$$g_{in}(k, \Delta t) = 1 + [g_e(k, \Delta t)]^2$$

ist daraus die zeitliche Autokorrelationsfunktion $g(k, \Delta t)$ des elektrischen Feldes E der Streuwelle

$$g_e(k, \Delta t) = \frac{\overline{E(k, t) E^*(k, t + \Delta t)}}{\overline{|E(k, t)|^2}} = \frac{S(k, \Delta t)}{S(k)}$$

zugänglich. $S(k, \Delta t)$ ist der dynamische Strukturfaktor und $S(k) = S(k, \Delta t=0)$ der statische Strukturfaktor. Für ein monodisperses System hat $g_e(k, \Delta t)$ die Form einer Exponentialfunktion

$$g_e(k, \Delta t) = e^{-\Gamma \Delta t}$$

Die zeitabhängige Korrelationsfunktion kann über eine Fourier-Transformation in die frequenzabhängigen Korrelationsfunktion umgewandelt werden. Die Exponentialfunktion als Funktion der Zeit Δt entspricht einer Lorentz-Form als Funktion der Frequenz

$$f_L = \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + 4p^2 n^2}$$

mit der Halbwertsbreite $\Gamma = D k^2$, wobei D der Diffusionskoeffizient ist.

Für monodisperse Systeme kann nun über die Stokes-Einstein-Beziehung

$$R_s = \frac{kT}{6\pi\eta D}$$

hieraus der hydrodynamische Radius R_s berechnet werden. Zur Beschreibung anisotrop geformte Teilchen wird ein zusätzlicher Strukturfaktor eingeführt. Dies setzt voraus, daß

man aufgrund anderer Messungen eine Vorstellung über die geometrische Form der Kolloide gewonnen hat.

Außerdem tragen Aggregate in Abhängigkeit der jeweiligen Größe unterschiedlich zum Streuprozess bei, d.h. kleinere Teilchen werden nicht detektiert (untere Erfassungsgrenze). Der Eindruck einer monodispersen Probe bezieht sich, bedingt durch die Wellenlänge des Primärlichtes, auf einen begrenzten Erfassungsbereich. Man kann deshalb nicht ausschließen, daß auch kleinere Teilchen vorhanden sind (vgl. SAXS-Ergebnisse).

Untersuchungen mittels Röntgenkleinwinkelstreuung

Wird ein kolloides System mit Röntgenlicht bestrahlt, so kann in unmittelbarer Umgebung des wiederaustretenden Primärstrahls eine diffuse Streustrahlung beobachtet werden. Mit zunehmender Entfernung vom Primärstrahl, d. h. bei wachsendem Streuwinkel, nimmt die Intensität der Streustrahlung schnell ab. Die Streuung der Röntgenstrahlen hat analoge Ursachen wie die Streuung von sichtbarem Licht und erfolgt an den Elektronen der Atomhüllen.

Wegen der geringen Wellenlänge des Röntgenlichts, die im Bereich zwischen 0.13 und 0.2 nm liegt, befinden sich auf einem Teilchen typisch kolloidaler Größe sehr viele Streuzentren, die kohärentes Streulicht erzeugen. Beachtet man die Interferenzeffekte zwischen den Streuwellen, dann ist die Theorie der Lichtstreuung an großen Teilchen auch für die Röntgenkleinwinkelstreuung anwendbar. Danach wird die Streuintensität

$$I(k) = I_e(k) \rho_{Ne} P(\vartheta_s) \rho_N S(k)$$

durch die Streuintensität eines Elektrons I_e , durch die Teilchenzahldichte der streuenden Elektronen an einem dispergierten Teilchen ρ_{Ne} , durch die Teilchenzahldichte der dispergierten Teilchen ρ_N und durch den Teilchenstrefaktor $P(\vartheta_s)$, der die Interferenzeffekte in Abhängigkeit von der Teilchenform und Teilchengröße beschreibt, bestimmt. Der statische Strukturfaktor $S(k)$ bringt die Wechselwirkungseffekte zwischen den dispergierten Teilchen in die Rechnung ein. Mit wachsendem Verhältnis Teilchenradius/Wellenlänge sinkt $P(\vartheta_s)$ drastisch ab, so daß ausreichende Intensitäten nur bei sehr kleinen Winkel ϑ_s gemessen werden können. Da für die Lichtstreuung dieselben Beziehungen gelten, werden für gleiches k bei der Streuung von sichtbarem Licht und von Röntgenlicht dieselben Effekte erhalten. Wegen des Wellenlängenunterschiedes um den Faktor 4000 kann derselbe Wert von k bei der Röntgenstreuung nur bei extrem kleinen Winkeln erreicht werden. Tatsächlich gibt es einen experimentell zugänglichen Bereich, in dem derselbe Betrag des Wellenvektors sowohl bei der Lichtstreuung als auch bei der Röntgenstreuung realisiert wird.

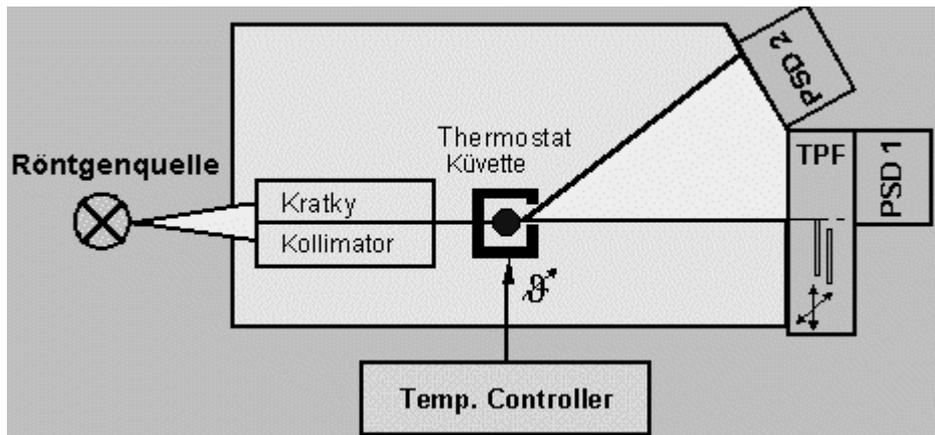


Abb. AII.2 Allgemeiner Meßaufbau einer Streuapparatur (PSD 1 SAXS (Small Angle X-ray Scattering)-Detektor, PSD 2 WAXS (Wide Angle X-ray Scattering) -Detektor, TPF Beam Stop und Filtereinheit).

Um unterschiedliche Domänen zu erreichen, muß der Winkel zwischen Primärstrahl und Detektor variiert werden. Aggregationsprozesse im Nanometerbereich erfordern kleinere Winkel, d.h. man muß mit dem Detektor (PSD1 in Abb AII.2) näher an den Primärstrahl (ohne diesen einzublenden). Dies verlangt eine meßtechnische Änderung des Experimentes, d.h. um kleinere Winkel zu erreichen, muß also der Meßabstand zwischen Probe und Detektor vergrößert werden, was zu einer Abnahme der Intensität führt. Diese kann mit konventionellen Röntgengeneratoren nur eingeschränkt erhöht werden, sodaß man auf Synchrotronstrahlung zurückgreifen muß, um ausreichend Intensität auch bei einem größerem Abstand zu erlangen.

Elektronenmikroskopie

Alle bisher betrachteten Eigenschaften kolloidaler Systeme sind mit der Vorstellung verbunden, daß sehr kleine Teilchen in einem Medium dispergiert sind. Eine wichtige Grundlage dafür bildet die optische Abbildung und Vermessung dieser Teilchen. Abb. AII.3 zeigt die drei Mikroskopgrundtypen

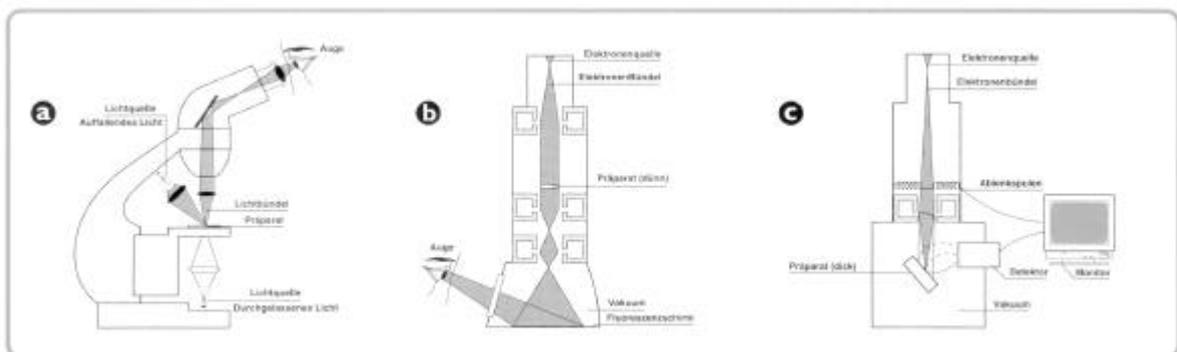


Abb. AII.3 Vergleich eines Lichtmikroskopes (a) mit einem Transmissions- (b) und einem Rasterelektronenmikroskop (c).

Im Prinzip gelten für Lichtmikroskop und Transmissionsmikroskop die gleichen physikalischen Grundlagen bei der Untersuchung von Präparaten. Um ein Abbild eines Objekts im Mikroskop zu erhalten, muß das Teilchen noch so groß sein, daß bei gegebenem Auflösungsvermögen zwei Orte auf dem Teilchen getrennt abgebildet werden können. Für gerade noch auflösbare Bildabstände Δx gilt nach Abbe

$$\Delta x = \frac{\lambda}{n_B \sin a_M}$$

wobei $n_B \sin a_M$ die numerische Apertur, a_M der halbe Öffnungswinkel und n_B der Brechungsindex des Mediums zwischen Objekt und Objektiv sind. Durch Verwendung einer Immersionsflüssigkeit mit einem sehr hohen Brechungsindex ist etwa $\Delta x > \lambda/2$ erreichbar. Die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes liegt zwischen 0.4 μm und 0.8 μm . Im Lichtmikroskop sind deshalb dispergierte Teilchen nur dann als räumlich ausgedehnte Objekte abbildbar, wenn sie größer als etwa 200 nm sind. Durch die Anwendung kurzweiliger Strahlung wie Elektronenstrahlen, deren de-Broglie-Wellenlänge

$$\lambda = h / (2 m_E q_E U_a)^{1/2}$$

genügend klein ist (h_p ist das Plancksche Wirkungsquantum, m_E die Masse und q_E die Ladung eines Elektrons und U_a die Beschleunigungsspannung), wird auch die Abbildung kleinerer Teilchen möglich. Die Wellenlänge kann mit Hilfe der Spannung eingestellt werden.

Im Falle des Rasterelektronenmikroskops (REM oder SEM) erzeugt die Elektronenquelle oben in der Säule (vgl. Abb. All.3) einen Elektronenstrahl, der in einem kleinen Punkt von weniger als 4 nm Durchmesser auf der Probe fokussiert wird. Dieser Strahl wird in einem Rechteckmuster über die Probe geführt, wobei in der Probe – abgesehen von anderen Wechselwirkungsprodukten – Sekundärelektronen erzeugt werden, die von einem geeigneten Detektor aufgefangen werden. Das Detektorsignal wird verstärkt und zur Modulation einer Kathodenstrahlröhre herangezogen, deren Strahl synchron mit dem primären Strahl in der Säule bewegt wird. So ergibt sich ein Zusammenhang zwischen Helligkeit eines Bildpunktes und der Anzahl der an einem Bildpunkt der Probe emittierten Sekundärelektronen. Das Verhältnis zwischen Schirmgröße und der Größe des auf dem Präparat abgerasterten Fläche ist die Vergrößerung. Man kann diese erhöhen, indem man die Fläche des abgerasterten Gebietes verkleinert.

Man muß deshalb auch zwischen der theoretischen Auflösung (ca. 4 nm) und der tatsächlichen Auflösung unterscheiden. Diese hängt in einem hohen Maße von der Natur der Probe ab, da man nur Partikel unterscheiden kann, die einen entsprechenden Kontrast

liefern. Im Falle der von uns untersuchten Proben liegt die tatsächliche Auflösung in der Größenordnung im günstigsten Fall bei 40 nm, dies variiert aber deutlich mit den Proben.

Wie bereits erwähnt, werden durch das Auftreffen des Elektronenstrahles mehrere Prozesse induziert (vgl. Abb. AII.4).

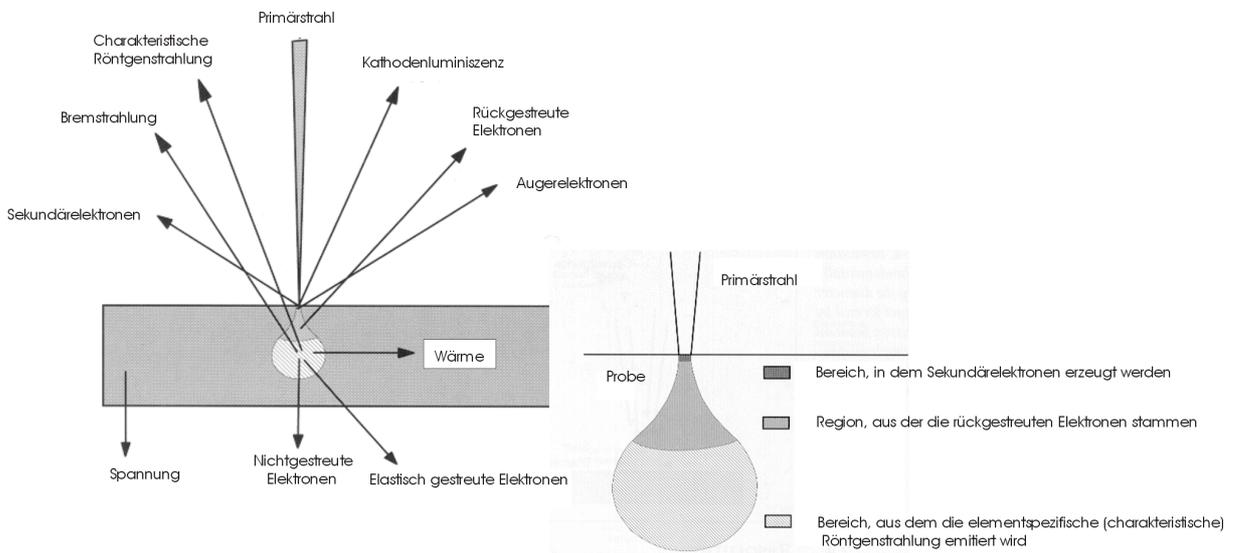


Abb. AII.4 Schema der unterschiedlichen Prozesse beim Auftreffen des Elektronenstrahles auf die Probe.

Von besonderem Interesse ist neben einer Abbildung der Teilchen auch deren Zusammensetzung. Diese kann über die Analyse der emittierten charakteristischen Röntgenstrahlung ermittelt werden. Dazu ist ein stickstoffgekühlter, mit Lithium gedrifteter Siliziumkristall als Detektor montiert, der für jedes Röntgenquant einen energieproportionalen Spannungspuls erzeugt. Diese Spannungspulse werden nach ihrer Höhe in einem Vielkanalanalysator gezählt. Bei einer solchen als „energiedispersiv“ bezeichneten Anordnung (EDAX) erreicht man heute typisch Auflösungen um 130 eV, so daß ein Röntgenspektrum mit großer Zuverlässigkeit sowohl qualitativ (hinsichtlich der verschiedenen Atomsorten) als auch quantitativ (über die erhaltenen Intensitäten und einer empirischen „Eichung“ nach dem ZAF-Verfahren) ausgewertet werden kann. Die Analyse bezieht sich dann immer nur auf die von Elektronenstrahl abgerasterte Fläche, die ja sehr klein sein kann.

Rastertunnelmikroskopie (RTM/STM)

Beim Rastertunnelmikroskop wird eine feine Metallspitze sehr nahe an die Probenoberfläche herangeführt. Meistens beträgt der Abstand etwa 1 nm, also einige Atomlagen. Normalerweise sollte in dieser Zone kein Strom fließen, doch die Elektronen können hindurchtunneln. Legt man nunmehr eine kleine Spannung U_T an, fließt ein Tunnelstrom I_T ,

den man messen kann. Dieser Strom hängt natürlich stark vom Abstand zwischen der Spitze und den Strukturen auf der Oberfläche ab. Fährt man jetzt mit der Spitze über die Oberfläche und hält dabei die Höhe der Spitze oder den Tunnelstrom konstant und registriert dabei den Tunnelstrom resp. die Regelparameter, so erhält man ein dreidimensionales Bild der Oberfläche.

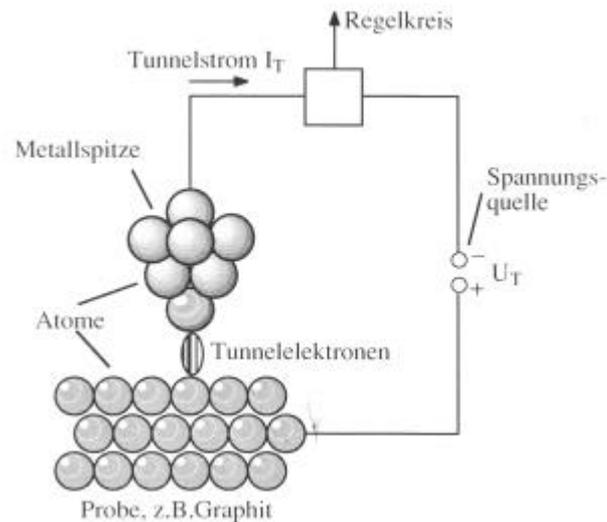


Abb. AII.5 Schematische Darstellung eines Rastertunnelmikroskopes (STM).

Abb. AII.5 zeigt schematisch die Spitze, die Probenoberfläche und den Leerraum dazwischen. Im Stromkreis zwischen Probe und Spitze wird laufend die Stromstärke gemessen (Größenordnung Pikoampere). Mit einem RTM oder STM können also nur leitende Proben untersucht werden, allerdings sind keine hohen Leitfähigkeiten erforderlich, da man (vgl. REM/SEM) die Oberflächenzustände (HOMO/LUMO entsprechend der Ladung der Spitze) abastert. Ein wesentliches Problem sind sog. Überstrukturen des Trägermaterials, die eine n -fach größere Ordnung vortäuschen, und Artefakte, die durch Verunreinigung der Nadelspitze oder durch externe Einflüsse (z.B. Schwingungen) entstehen. Während Meßartefakte nur schwierig zu orten und zu beheben sind, ist die Schwingungsentkopplung der Meßapparatur - im wesentlichen sog. Trittschall - relativ einfach mit Silikondämpfungsplatten zu bewerkstelligen. Im Falle der Keplerate wurden - um entsprechende Meßartefakte, insbesondere Überstrukturen des Probenträgers, auszuschließen - Messungen mit zwei verschiedenen STM und verschiedenen Probenträgern durchgeführt. Besonders bewährt hat sich als Substrat HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) bewährt, aber auch auf Goldoberflächen konnten die Clusteranionen beobachtet werden.

Anhang III Erweiterte Diskussion zu Kap. 2.3 und 3.2

Wie bereits in Kap. 2.3 beschrieben, stellt man bei Betrachten der Konnektivität der beiden Ringe fest, daß diese identisch ist. Wieso sind dann die $\{\text{Mo}_2\}$ -Gruppen im Falle des $\{\text{Mo}_{154}\}$ -Clusters (gegenüber der Clusterwandung) nach oben gewölbt und bilden eine kranzförmigen Anordnung (vgl. Kap. 2.3 Abb. 2.3.7), während die $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten im $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Clusteranion in den Clusterinnenraum geneigt sind, sodaß dieser flacher erscheint.

Zerlegt man gedanklich die Ringe in äquivalente Segmente des Types $\{[\text{Mo}_2]_{1/2}\{\text{Mo}_8\}\{\text{Mo}_1\}\{\text{Mo}_2\}_{1/2}\}$ (vgl. Abb. AIII.1), so kann man diese Krümmung näher beschreiben. Legt man eine Ebene durch die μ_3 -Sauerstoffen der $\{\text{Mo}_8\}$ -Einheit, so fällt auf, daß die $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten im Falle des kleineren Torus ($\{\text{Mo}_{154}\}$ -Clusteranion) oberhalb der so aufgespannten Ebene, im Fall des größeren Torus diese $\{\text{Mo}_2\}$ -Gruppen unterhalb dieser Ebene (in Abb. 2.3.8 als rote Linie dargestellt) liegen.

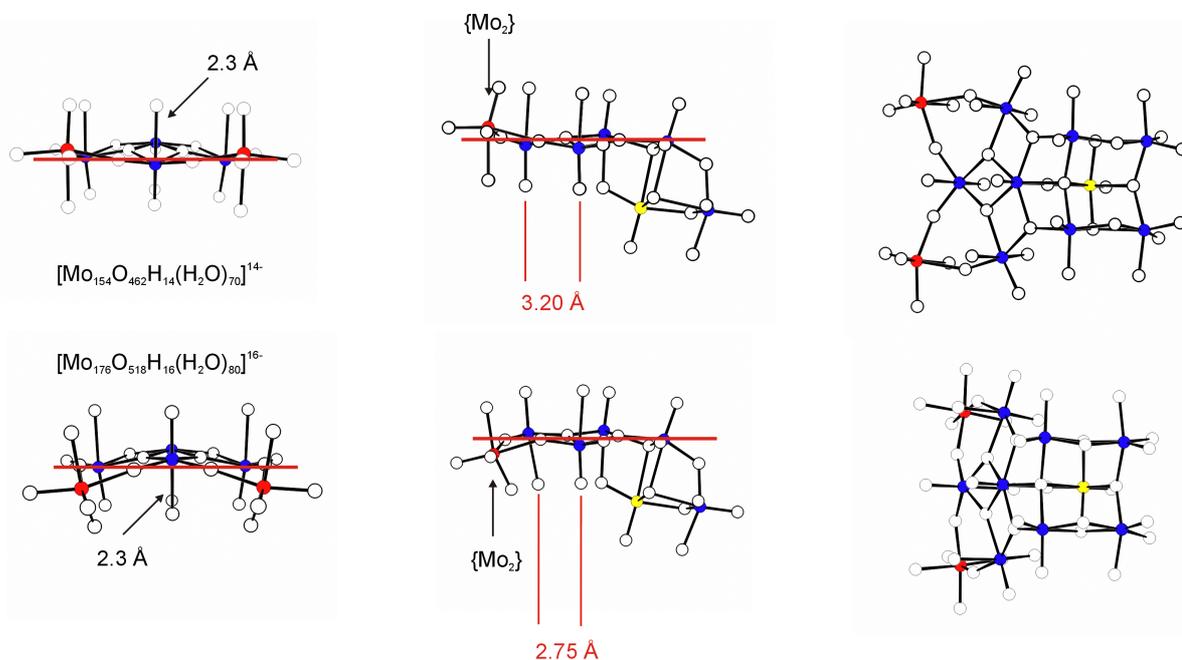


Abb. AIII.1 Ansicht des gleichen Segmentes aus dem $\{\text{Mo}_{154}\}$ - (obere Hälfte) resp. $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Anion (untere Hälfte); Ansichten jeweils orthogonal zueinander (Darstellung in ball-and-stick-Modus; Farbcode: weiß Sauerstoffatome, blau Molybdänzentren der $\{\text{Mo}_8\}$ -Baueinheit, rot Molybdänzentren einer $\{\text{Mo}_2\}$ -Baueinheit)

Vergleicht man zusätzlich an zwei ausgewählten Beispielen[#] die Längen der Mo-O-Bindungen an dem zu den {Mo₂}-Gruppen benachbarten Molybdänzentrum (zur {MoMo₅}-Gruppe gehörig), so stellt man fest, daß bei beiden Clusteranionen der Oxoligand *trans* zu den {Mo₂}-Gruppen angeordnet ist.

Im Fall des {Mo₁₇₆} zeigt der Oxoligand nach außen, während im Falle des {Mo₁₅₄} der Ligand in den Clusterhohlraum deutet. Abb. AIII.2 verdeutlicht die Anordnung schematisch.

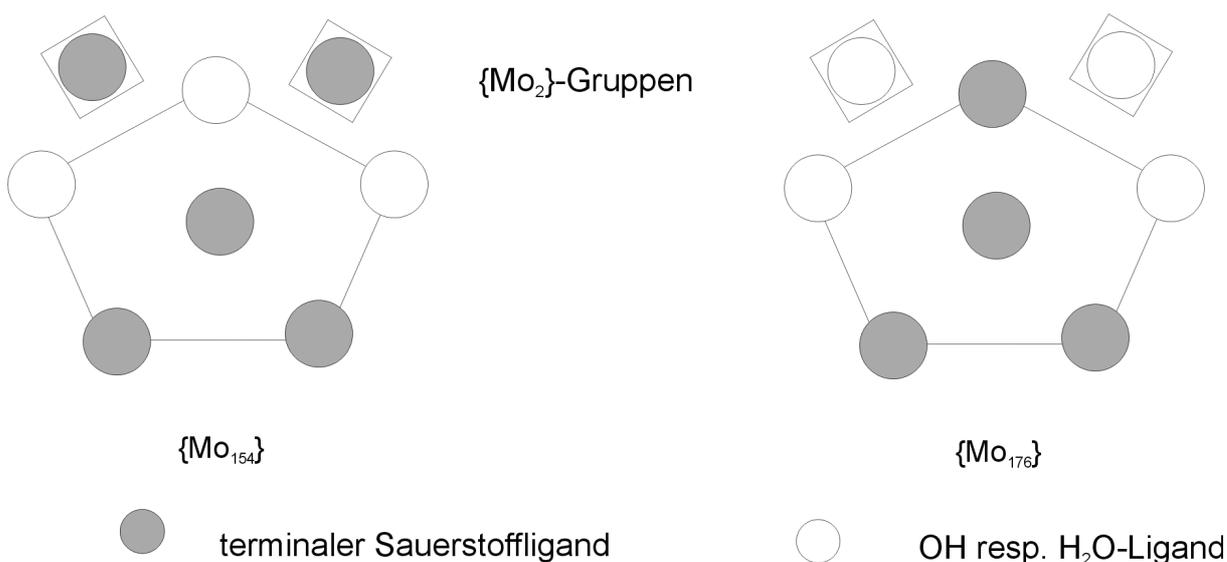


Abb. AIII.2 Anordnung der Sauerstoffliganden an den Molybdänzentren der pentagonalen Bipyramide sowie der verknüpften Molybdänatomen der {Mo₂}-Gruppen (Blick von der Clusteroberfläche) (links {Mo₁₅₄}, rechts {Mo₁₇₆})

Gleichzeitig nimmt der Abstand zwischen den in den Innenraum zeigenden μ_2 -Sauerstoffliganden des Molybdänzentrums der pentagonalen Bipyramide und dem Sauerstoffliganden von 3.2 auf 2.8 Å ab. Sowohl die Wasserstoffbrückenbindung zwischen diesen Sauerstoffen als auch die ungünstige Anordnung von vier benachbarten Wasserliganden (van-der-Waals-Wechselwirkungen) lassen die Clusterschale krümmen, wobei bei dieser Beschreibung nicht eindeutig zwischen Ursache und Wirkung unterschieden werden kann. Man könnte also zunächst postulieren, daß man, um zu größeren Ringen zu gelangen, eine entsprechende Anordnung der Oxo- resp. der Wasserliganden erzielen muß.

Partielle Substitution der Wasserliganden durch sperrigere Liganden wie Methanol oder durch einen zweizähligen Liganden, der von der Clusterinnenseite die Wasserliganden

[#] Als Muster wurden die Verbindungen Li₁₆[Mo₁₇₆O₅₂₈H₁₆(H₂O)₈₀] und Na₁₄[Mo₁₅₄O₄₆₂H₁₄(H₂O)₄₂(L-Valin)₁₄] verwendet. Die angegebenen Werte beziehen sich auf diese Cluster. Eine Übertragbarkeit auf weitere Molybdänblaucluster kann nur eingeschränkt vollzogen werden

verdrängt und somit die Krümmung vorgibt (Bsp. β -Alanin), führt dann zum Aufbau der Clusterschale des größeren Rades.

Es ist bemerkenswert, daß im Fall der α -Aminosäuren oder auch im Fall des Hypophosphits immer intakte – d.h. vollständige – Cluster des Typs $\{\text{Mo}_{154}\}$ isoliert werden. Vielleicht sind an dem Bildungsprozess - umgekehrt gedacht – auch stärker polarisierende Kationen beteiligt, die *trans* zu möglichen Liganden an den $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten koordinieren (vgl. Kap. 3.1 Abb. 3.1.6) und somit die $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten quasi aus der normalen Krümmung" heraushebeln." Diese Überlegungen unterstützen die Befunde von *E. Beckmann*, die bei der partiellen Oxidation der kugelförmigen Cluster des Typs $\{\text{Mo}_{132}\}$ in Gegenwart von zwei- oder dreiwertigen Metallkationen nur Cluster des Typs $\{\text{Mo}_{176}\}$ isoliert.

Anhang IV Experimenteller Teil

Elementaranalysen

C,H,N-Analysen wurden in der Zentralen Analytik der Universität Bielefeld mit Hilfe eines LECO CHNS-932 Elementaranalysators durchgeführt.

Die Bestimmung des Natrium- und Kaliumgehaltes erfolgte mittels Flammenphotometrie (Eppendorf K701-A).

Der Kristallwassergehalt wurde aus den Daten thermogravimetrischer Messungen berechnet. Die Messungen wurden mit einer Thermowaage des Typ TA-50WSI der Firma Shimadzu durchgeführt.

Einkristallstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalysen wurden auf einem Bruker AXS-SMART-Diffraktometer (Mo-K α -Strahlung mit $\lambda = 71.71$ pm) mit einer CCD-Einheit durchgeführt. Kristalldaten, Meß- und Verfeinerungsparameter sind im Anhang wiedergegeben.

Die Elementarzellendimensionen wurden aus den verfeinerten Winkelpositionen von 100 Reflexen ($20 < 2\theta < 30^\circ$) nach der least-square Methode ermittelt. Empirische Absorptions-, Lorentz- und Polarisationskorrekturen wurden angewandt.

Die Lösung der Strukturen erfolgte mit Hilfe des SHELXTL-Programmpaketes. Nachdem die Positionen der Schweratome durch direkte Methoden ermittelt wurden, erfolgt das Auffinden aller weiteren Nicht-Wasserstoffatome mit Hilfe sukzessiver Differenzfouriersynthesen.

Bindungswalenzsummenbetrachtung

Die Bindungswalenzsumme n für ein Atom berechnet sich anhand folgender empirischer

Formel¹
$$n_j = \sum_i n_i = \sum_i \exp\left[\frac{r_{0,jj} - r_{ij}}{B_{ij}}\right]$$

n_j = Bindungswalenzsumme für das Atom j

¹ I.D. Brown in Structure and Bonding in Crystals, Vol. II (Eds.: M. O'Keefe, A. Navrotsky), Academic Press, New York, **1981**.

- $r_{0,ij}$ = Einfachbindungslänge zwischen Atom i und Atom j
 r_{ij} = Abstand zwischen Atom i und Atom j
 B_{ij} = empirischer Parameter für die Atome i und j

Für Wolfram-Sauerstoff, Molybdän-Schwefel- und Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen wurden folgende Parameter $r_{0,ij}$ und B_{ij} verwendet:

- für W-O 1.92 Å $B_{WO} = 0.370$ Å
für Mo-S 1. A, $B_{MoS} = 0.370$ Å
für Mo-O 1.89 Å $B_{MoO} = 0.314$ Å
für C-N 1.44 Å $B_{CN} = 0.370$ Å

Infrarot(IR) - und Ramanspektroskopie

Die Schwingungsspektren wurden mit einem kombinierten FT-IR/Raman-Spektrometer vom Typ Bruker IFS 66/FRA 106 aufgenommen. FT-Infrarotspektren von Proben wurden als KBr-Preßling oder als Nujolverreibung im Bereich 4000-400 cm^{-1} gemessen. FT-Ramanspektren (Anregung mit einem Nd-YAG-Laser ($\lambda_e = 1064$ nm) wurden an Feststoffen entweder direkt als Reinsubstanz oder in Form einer KBr-Verreibung im Glasröhrchen oder auf Aluminiumträger aufgenommen; Lösungen wurden entweder im Glasröhrchen oder in einer verspiegelten Küvette vermessen.

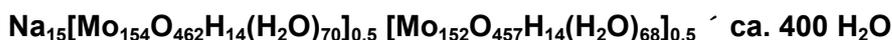
Die Probenpräparation erfolgte standardmäßig unter einer Argonatmosphäre.

Die digitalen Datenfiles sind auf einer gesonderten CD zusammen mit den CIF-Files der entsprechenden Verbindung zusammengefasst.

Elektronenanregungsspektroskopie

Die Aufnahme der Elektronenanregungsspektren in Lösung erfolgte mit einem Spektrophotometer UV-160A der Firma Shimadzu. Festkörperreflexionsspektren wurden unter Verwendung einer Ulbrichtkugel mit Cellulose als Weißstandard (im Bereich 300-800 nm) mit einem Spektralphotometer des Types Beckman Acta M IV aufgenommen.

Synthesevorschriften (in Reihenfolge der Erwähnung)

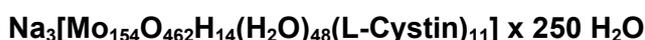


Optimierte Methode

In einem 100 ml Erlenmeyerkolben löst man 3.00 g Natriummolybdat in 10 ml Wasser und fügt 0.20 g Natriumdithionit unter Rühren hinzu. Nachdem sich das Natriumdithionit aufgelöst hat, gibt man 30 ml 1 M Salzsäure hinzu, wobei sich die Lösung spontan tiefblau färbt. Man rührt weitere 5 min, verschliesst den Kolben mit Parafilm und lässt bei Raumtemperatur stehen. Nach 1 d werden die ausgefallenen blauen Kristalle über eine Glasfilternutsche abfiltriert, schnell mit etwas kaltem (!!!) Wasser gewaschen und über CaCl_2 getrocknet.

Ausbeute: 1.2 g (48 % bezügl. Mo)

IR (KBr Preßling): $\tilde{\nu}$ = 1616 (m), 975 (m), 913 (w) (m(Mo=O)), 820 (sh), 750 (s), 630 (s), 555 (s) cm^{-1} . - Resonanzraman (KBr Verreibung, $\lambda_e = 1064 \text{ nm}$): $\tilde{\nu}$ = 802 (s), 535 (m), 462 (s), 326 (s), 215 (s) cm^{-1} . - VIS-NIR (Wasser): $\lambda_{\text{max}} = 745 (1.8 \cdot 10^5)$, $1070 (1.4 \cdot 10^5)$ nm. - Analyse: Na 1.2 % H_2O 18.5 % (calc. Na 1.12 % H_2O 23.3 %) – Redox titration: 28 ± 2 e.



Zu einer Lösung von 3.00 g Natriummolybdat in 35 ml Wasser werden unter Rühren 0.4 g L-Cysteinmonohydrat gegeben und die entstandene Lösung wird weitere 5 min gerührt. Die nach Zugabe des L-Cysteinmonohydrats entstanden gelbe Farbe der Lösung wechselt dabei nach hellgrün. Anschließend wird die Lösung für 2h in einem Ölbad auf 55°C erwärmt (der Erlenmeyerkolben wird dabei mit einem Uhrglas verschlossen) und anschließend wieder auf RT abgekühlt. Der dabei entstandene blaue Feststoff wird nach weiteren 2h bei RT abfiltriert und die tiefblaue Lösung bei $15\text{-}20^\circ\text{C}$ zur Kristallisation stehengelassen.

Nach 2-3 d werden die ausgefallenen blauen Kristalle über eine Glasfilternutsche abfiltriert, schnell mit etwas kaltem (!!!) Wasser gewaschen und über CaCl_2 getrocknet.

Ausbeute: 0.9 g (=37% bezüglich Mo)

IR (KBr Preßling): $\tilde{\nu}$ = 1730 (w) { $\nu(\text{CO})$ }, 1607 (m) { $\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2^-) + \delta(\text{H}_2\text{O})$ }, 1494 (m) { $\delta(\text{NH}_3^+)$ }, 1412 (w), 1346 (w), 1135 (w), 991 (m), 975 (m), 905 (wm) { $\nu(\text{Mo=O})$ }, 861 (w), 755 (bw), 630 (s), 558 (s) cm^{-1} . - Resonanzraman (KBr Verreibung, $\lambda_e = 1064 \text{ nm}$): $\tilde{\nu}$ = 800 (s), 534 (s), 460 (s), 325 (s), 214 (s) cm^{-1} . - VIS-NIR (Wasser): $\lambda_{\text{max}} = 748 (\text{IVCT})$, $1072 (\text{IVCT})$ nm. - Analyse: C 2.7 %, H 2.4 %, N 1.0 %, S 2.4 %, Na 0.3 % (calc. C 2.62 %, H 2.51 %, N 1.02 %, S 2.33 %, Na 0.23 %) – Redox titration: 28 ± 2 e.

Na₁₄[Mo₁₅₄O₄₆₂H₁₄(H₂O)₄₆(H₃CCH(NH₃)COO)₁₂] · 300 H₂O

In einem 100 ml Erlenmeyerkolben löst man 3.00 g Natriummolybdat in 10 ml Wasser und fügt 0.20 g Natriumdithionit unter Rühren hinzu. Nachdem sich das Natriumdithionit aufgelöst hat (leichte Gelbfärbung der Lösung), gibt man 0.10 g L-Alanin hinzu und rührt bis sich die gesamte Menge an Aminosäure aufgelöst hat. Anschließend gibt man portionsweise 30 ml einer 1 M Salzsäure hinzu, wobei sich die Lösung von gelbbraun über grün nach tiefblau verfärbt und die Viskosität der Lösung deutlich zunimmt. Man rührt weitere 5-10 min (Abnahme der Viskosität der Lösung), verschliesst den Kolben mit Parafilm und läßt bei Raumtemperatur stehen.

Nach 3-4 d werden die ausgefallenen blauen Kristalle über eine Glasfilternutsche abfiltriert, schnell mit etwas kaltem (!!!) Wasser gewaschen und über CaCl₂ getrocknet.

Ausbeute: 0.5 g (=15 % bezügl. Mo)

Anm. Man kann die Menge an L-Alanin sukzessive bis auf 0.30 g erhöhen, wobei sich die Kristallisationszeit verkürzt. Bei höheren Mengen L-Alanin entstehen neben kristallinen Material vermehrt auch amorphe Feststoffe.

IR (KBr Preßling): $\tilde{\nu}$ = 1734 (w) { $\nu(\text{CO})$ }, 1609 (m) { $\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2^-) + \delta(\text{H}_2\text{O})$ }, 1504 (m) { $\delta(\text{NH}_3^+)$ }, 1414 (w), 1346 (w), 1135 (w), 994 (m), 975 (m), 911 (wm) { $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ }, 628 (s), 558 (s) cm⁻¹. - Resonanzraman (KBr Verreibung, $\lambda_e = 1064$ nm): $\tilde{\nu}$ = 956 (l), 796 (s), 535 (s), 462 (s), 385 (w), 325 (s), 216 (s) cm⁻¹. - VIS-NIR (Wasser): $\lambda_{\text{max}} = 755$ (IVCT), 1068 (IVCT) nm. - Analyse: C 1.64 %, H 3.8 %, N 0.57 %, Na 1.02 % (calc. C 1.60 %, H 2.81 %, N 0.60 %, Na 1.10 %) – Redox titration: 28 ± 2 e.

Na₁₄[Mo₁₅₄O₄₆₂H₁₄(H₂O)₄₆(C₃H₇CCH(NH₃)COO)₁₂] · 300 H₂O

In einem 100 ml Erlenmeyerkolben löst man 3.00 g Natriummolybdat in 10 ml Wasser und fügt 0.20 g Natriumdithionit unter Rühren hinzu. Nachdem sich das Natriumdithionit aufgelöst hat (leichte Gelbfärbung der Lösung), gibt man 0.50 g L-Valin hinzu und rührt bis sich die gesamte Menge an Aminosäure aufgelöst hat. Anschließend gibt man portionsweise 30 ml einer 1 M Salzsäure hinzu, wobei sich die Lösung von gelbbraun über grün nach tiefblau verfärbt. Man rührt weitere 5 min, verschliesst den Kolben mit Parafilm und läßt bei Raumtemperatur stehen.

Nach 2-3 d werden die ausgefallenen blauen Kristalle über eine Glasfilternutsche abfiltriert, schnell mit etwas kaltem (!!!) Wasser gewaschen und über CaCl₂ getrocknet.

Ausbeute: 0.8 g (=21% bezügl. Mo)

IR (KBr Preßling): $\tilde{\nu}$ = 3404 (br), 1719 (w) { $\nu(\text{CO})$ }, 1614 (m) { $\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2^-) + \delta(\text{H}_2\text{O})$ }, 1506 (m) { $\delta(\text{NH}_3^+)$ }, 992 (m), 974 (m), 910 (wm) { $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ }, 632 (s), 560 (s), 484 (w) cm^{-1} . - Resonanzraman (KBr Verreibung, $\lambda_e = 1064 \text{ nm}$): $\tilde{\nu}$ = 810 (s), 534 (s), 461 (s), 382 (w), 325 (s), 214 (s) cm^{-1} . - VIS-NIR (Wasser): $\lambda_{\text{max}} = 748$ (IVCT), 1072 (IVCT) nm. - Analyse: C 2.7 %, H 3.15 %, N 0.5 %, Na 0.8 % H₂O 14.7 % (calc. C 2.7 %, H 2.9 %, N 0.6 %, Na 1.0 % H₂O 17.5 %) – Redox titration: $28 \pm 2 \text{ e}$.

$\text{Na}_{14}(\text{H}_3\text{C-CH-NH}_3\text{-COO})_4[\text{Mo}_{172}\text{O}_{512}\text{H}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{84}((\text{NH}_3)\text{-H}_2\text{C-CH}_2\text{-COO})_4] \cdot \text{ca. } 400 \text{ H}_2\text{O}$

In einem 100 ml Erlenmeyerkolben löst man 3.00 g Natriummolybdat in 10 ml Wasser und fügt 0.20 g Natriumdithionit unter Rühren hinzu. Nachdem sich das Natriumdithionit aufgelöst hat (leichte Gelbfärbung der Lösung), gibt man 0.10 g β -Alanin hinzu und rührt bis sich die gesamte Menge an Aminosäure aufgelöst hat. Anschließend gibt man portionsweise 30 ml einer 1 M Salzsäure hinzu, wobei sich die Lösung von gelbbraun über grün nach tiefblau verfärbt. Man rührt weitere 5-10 min und verschliesst den Kolben mit der filtrierten Lösung mit Parafilm und läßt bei Raumtemperatur stehen. Nach 2-3 d werden die ausgefallenen blauen Kristalle über eine Glasfilternutsche abfiltriert, der zusätzlich entstandene blauweiße, amorphe Niederschlag mit kaltem Wasser aufgelöst (sic, die Kristalle sind schlecht wasserlöslich) und die isolierten Kristalle werden abschließend über CaCl_2 getrocknet.

Ausbeute 0.3 g (=9 % bezügl. Mo)

IR (KBr Preßling): $\tilde{\nu}$ = 3406 (br), 1730 (w) { $\nu(\text{CO})$ }, 1610 (m) { $\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2^-) + \delta(\text{H}_2\text{O})$ }, 1494 (w) { $\delta(\text{NH}_3^+)$ }, 1406 (w), 1330 (w), 991 (sh), 966 (s), 910 (s) { $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ }, 744 (bw), 632 (s), 562 (s) cm^{-1} . - Resonanzraman (KBr Verreibung, $\lambda_e = 1064 \text{ nm}$): $\tilde{\nu}$ = 795 (s), 528 (s), 459 (s), 325 (s), 212 (s) cm^{-1} . - UV-VIS/NIR (Cellulose)*: $\lambda_{\text{max}} = \text{ca. } 750$ (IVCT), ca. 1070 (IVCT) nm. - Analyse: C 1.1 %, H 3.45 %, N 0.33 %, Na 0.86 % H₂O 23.3 % (calc. C 0.4 %, H 2.90 %, N 0.2 %, Na 0.93 %, H₂O 25.0 %) – Redox titration: $32 \pm 2 \text{ e}$.

Anm. Die Analysenwerte deuten tendenziell auf eine größere Zahl an Aminosäuremoleküle im Kristall hin. Man muß vermutlich ca. 4 β -Alaninmoleküle als röntgenographisch nicht beobachtete kationische Bestandteile des Kristallgitters ergänzen. Die Probe löst sich nur schlecht in Wasser, daher ist Präparation des UV-VIS-Spektrum.

$(\text{NH}_4)_{42}[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{HCOO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}] \cdot \text{ca } 250\text{H}_2\text{O} \cdot \text{x } 30 \text{ HCOONa}$

Man löst 4.24 g Natriumhydroxid und 5.3 g Ammoniumheptamolybdat in 100 ml Wasser und tropft unter Rühren 5 ml Ameisensäure (98%ig) hinzu. Anschließend werden 0.75 g Hydraziniumsulfat zur Reaktionslösung hinzugefügt, worauf die Farbe der Lösung nach

grünblau wechselt. Nach 10 min Rühren wird der pH-Wert der Lösung mit 10%iger Ameisensäure auf 4.2 eingestellt. Die Lösung wird bei Raumtemperatur vier Tage stehengelassen, dann mit 2g Ammoniumchlorid versetzt und für 20 min auf 80°C erhitzt sowie heiß filtriert. Nach weiteren 2d werden die entstandenen rotbraunen Kristalle abfiltriert und mit Ethanol gewaschen.

Ausbeute: 1.90 g (=32% bezüglich Mo)

IR (KBr Preßling): $\tilde{\nu}$ = 1618 (m), 1562 (s), 1401 (s), 1350 (w), 972 (s) 938 (w), 858 (m), 801 (vs), 727 (vs), 633 (w), 572 (s), 474 (w), 414 (w) cm^{-1} . - Raman (Pulver, $\lambda_e = 1064 \text{ nm}$): $\tilde{\nu}$ = 923 (m), 880 (s), 695 (w), 477 (w), 434 (w), 375 (s), 316 (m), 255 (w), 123 (w) cm^{-1} . - VIS-NIR (Wasser): $\lambda_{\text{max}} = 450 (2.2 \cdot 10^4) \text{ nm}$. - Analyse: C 2.45 %, H 2.15 %, N 2.02 %, Na 2.7 %, H_2O 13.6 % (calc. C 2.45 %, H 3.06 %, N 2.07 %, Na 2.26 %, H_2O 15.8 %) – Redoxtitration: $60 \pm 2 \text{ e}$.

$(\text{NH}_4)_{42}[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}\text{O}_{372}(\text{ClCH}_2\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}] \cdot \text{ca. } 250 \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{ca. } 15 \text{ ClCH}_2\text{COONa}$

Man löst 4.00 g NaOH, 9.45 g Monochloressigsäure und 5.00 g Natriummolybdat in 50 ml Wasser und fügt 0.61 g Hydraziniumsulfat unter Rühren hinzu. Nach 10 min Rühren wird der pH-Wert der jetzt cyanblauen Lösung durch tropfenweise Zugabe eine 10% wässrigen Chloressigsäurelösung auf 4.2 eingestellt Man läßt die Reaktionslösung 2d bei Raumtemperatur stehen, filtriert von dem ausgefallenen amorphen Feststoff ab und fügt dem Filtrat danach 50 ml Wasser und 8 g Ammoniumchlorid hinzu .Nach zwei weiteren Tagen trennt man die ausgefallenen, rotbraunen Kristalle per Filtration ab, wäscht diese mit Methanol und trocknet bei Raumtemperatur.

Ausbeute: 1.05 g (= 24 % bez. Mo)

IR (KBr Preßling): $\tilde{\nu}$ = 1758 (w), 1618 (sh), 1579 (s), 1407 (s), 1259 (w), 1172(w), 1085 (w), 969 (s) 938 (sh), 852 (m), 795 (s), 725 (s), 630 (w), 570 (s), 486 (w), 414 (w) cm^{-1} . - Raman (Pulver, $\lambda_e = 1064 \text{ nm}$): $\tilde{\nu}$ = 942 (m), 873 (s), 465 (w), 437 (w), 373 (s), 316 (m), 251 (w), 212 (w), 132 (w) cm^{-1} . - VIS-NIR (Wasser): $\lambda_{\text{max}} = 452 (2.1 \cdot 10^4) \text{ nm}$. - Analyse: C 3.8 %, H 2.6 %, N 2.36 %, Na 1.2 %, H_2O 13.5 % (calc. C 3.63 %, H 3.03 %, N 1.98 %, Na 1.16 %, H_2O 15.1 %) – Redoxtitration: $60 \pm 2 \text{ e}$.

$(\text{NH}_4)_x\text{Na}_y[\text{Mo}_{60}\text{W}_{72}\text{O}_{372}(\text{H}_2\text{O})_{72}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}] \cdot \text{ca. } 350 \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{ca. } 10 \text{ H}_3\text{CCOONa}$

Method A

Eine Lösung von 5.7 g Natriumwolframat, 2.5 g Ammoniumheptamolybdat und 12.0 g Ammoniumacetat in 150 ml Wasser wird unter Rühren nacheinander mit 50 ml 0.1 M Hydraziniumsulfatlösung und 40 ml Eissessig versetzt, 5 min gerührt und anschließend in 400 ml Becherglas (abgedeckt mit einem Uhrglas) auf einer Heizplatte bei 70-75 °C (In-

nentemperatur der Lösung) stehengelassen (langsamer Farbwechsel nach dunkelbraun). Eine geringe Menge eines braunen Niederschlages wird von der heißen Lösung abfiltriert und das Filtrat im offenen Becherglas 3d bei Raumtemperatur zur Kristallisation stehengelassen. Nach 3d werden die dunkelbraunen Kristalle mechanisch von den parallel anfallenden Pulver getrennt, mit 2-Propanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 1.8 g

Method B

Man gibt zu einer Lösung bestehend aus 1.58 g Natriumwolframat, 3.4 g Ammoniumacetat in 66 ml Wasser 25 ml 25%ige wäßrige Essigsäure und 0.87 g des Komplexes $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. Nach 1 Minute Rühren wird die braune Lösung 5 d zur Kristallisation stehengelassen. Man beobachtet während dieser Zeit zunächst einen gelbbraunen Niederschlag und danach Bildung dunkelbrauner Kristalle. Man filtriert ab, trennt die Kristalle mechanisch vom Pulver, wäscht diese mit Ethanol und trocknet sie an Luft.

IR (KBr Preßling): $\tilde{\nu}$ = 3444 (s), 1635 (m) [$\square(\text{H}_2\text{O})$], 1541 (m) [$\square_{\text{as}}(\text{COO}^-)$], 1449 (m), 1418 (m), 973 (m), 877 (m), 813 (s), 737 (m), 660 (w), 577 (m), 518 (w), 472 (w) cm^{-1} . - Raman (Pulver, $\nu_e = 1064 \text{ nm}$): $\tilde{\nu}$ = 979, 957, 897, 862, 380, 311, 259, 220 cm^{-1} . - VIS-NIR (Wasser): $\lambda_{\text{max}} = 202 (1.5 \cdot 10^6)$, 238 ($9.4 \cdot 10^6$), 376 ($4.8 \cdot 10^5$) nm. – Analyse (a): C 4.0 %, H 2.71 %, Na 4.92 %, H_2O % (calc. C 3.91 %, H 2.51 %, Na 4.50 %, H_2O 15.8 % für $\text{Na}_{42}[\text{Mo}_{60}\text{W}_{72}\text{O}_{372}(\text{H}_2\text{O})_{72}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}] \times \text{ca. } 350 \text{ H}_2\text{O} \times 10 \text{ H}_3\text{CCOONa}$) (b) C 3.19 %, H 2.50 %, N 2.40 %, Na 0 % (calc. C 2.75 % H 3.09 % N 2.08 % für $(\text{NH}_4)_{42}[\text{Mo}_{60}\text{W}_{72}\text{O}_{372}(\text{H}_2\text{O})_{72}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}] \times \text{ca. } 350 \text{ H}_2\text{O} \times 10 \text{ H}_3\text{CCOONH}_4$) – Redox titration: $60 \pm 2 \text{ e}$.

Anm. Die erste Analyse bezieht sich auf die Kristalle, deren Röntgenstruktur in Anlage 5 zu finden ist, die zweite Analyse entstammt der Reaktion zwischen präorganisierten $[\text{Mo}_2\text{O}_4]^{2+}$ -Einheiten und einer Wolframatlösung (Vorschrift B).

$\text{Na}_{10}[\text{H}_4\text{Mo}_{18}\text{O}_{156}(\text{CH}_3\text{COO})_2] \times \text{ca. } 75 \text{ H}_2\text{O} \times 3 \text{ H}_3\text{CCOOH}$

Man löst 7.70 g Natriummolybdat, 50 g Natriumacetat und 5 g Natriumchlorid in 300 ml Wasser und gibt 61 ml einer wäßrigen Hydraziniumsulfatlösung (0.1 M) hinzu. Anschließend versetzt man diese Reaktionslösung mit 75 ml Eisessig. Die Lösung wird für 4d auf 35°C erwärmt (langsamer Farbwechsel von grün nach braun), wobei das Volumen der Lösung durch regelmäßige Wasserzugabe konstant gehalten wird. Nach 4d wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wird in einem offenen Becherglas durch langsames Verdampfen auf ca. 130 ml eingengt. Nach ca. 1 Woche trennt man die entstandenen Kristalle durch Filtration ab und trocknet diese über CaCl_2 .

Ausbeute: 2.0 g (30 % bezügl. Mo)

IR (KBr Preßling): $\tilde{\nu}$ = 3440 (s), 3162 (s), 1636 (m) [$d(\text{H}_2\text{O})$], 1541 (m), 1443 (m), 1394 (sh), 1330 (m), 1028 (w), 960 (sh), 935 (s), 898 (m), 712, 636, 565, 498, 411. – Raman ($\lambda_e = 1064$ nm, Pulver): $\tilde{\nu}$ = 966, 930 [$\nu(\text{Mo=O})$], 747, 774, 662, 574, 507, 358, 330, 286, 200, 157 cm^{-1} . – UV/Vis (Cellulose): λ_{max} = ca. 260, ca. 340, ca. 395, ca. 535, ca. 1040 nm. – Analyse: H 2.4 %, C 3.3 %, Na 8.2 %, H_2O 14 % (calc. H 2.39 %, C 3.16 %, Na 7.86 %, H_2O 17.0 %). – Redox titration: 8 ± 1 e.

$(\text{NH}_4)_{12}\text{Na}_{12}[\text{Mo}_{40}\text{O}_{128}] \times \text{ca. } 75 \text{ H}_2\text{O}$

Es werden in einem 100 ml Erlenmeyerkolben in 25 ml Wasser und 3.0 ml 1 M Salzsäure 3,00 g Ammoniumheptamolybdat gelöst. Unter Rühren gibt man 0.20 g Natriumdithionit hinzu. Die Farbe der Lösung ändert sich von farblos nach grün. Nach 5 min fügt man 3.00 g Natriumchlorid hinzu. Nach 15 Stunden werden die roten, rautenförmigen Kristalle über eine Glasfilterfritte (D4) abgesaugt, mit kaltem Aceton-Wasser-Gemisch (1:1) gewaschen und im Luftstrom getrocknet.

Ausbeute 0.35 g (12 % bezügl. Mo)

IR (KBr Preßling): $\tilde{\nu}$ = 3440 (s), 3162 (s), 1617 (m) [$d(\text{H}_2\text{O})$], 1400 (s) [$d_{\text{as}}(\text{NH}_4^+)$], 946 (s) [$\nu(\text{Mo=O})$], 903 (sh), 869 (s), 765 (m), 724 (s), 652 (s), 486 (m) cm^{-1} . – Raman ($\lambda_e = 1064$ nm, Pulver): $\tilde{\nu}$ = 965, 937 [$\nu(\text{Mo=O})$], 909, 989, 842, 774, 723, 489, 375, 347, 276, 203, 143 cm^{-1} . – UV/Vis (Cellulose): λ_{max} = ca. 285, ca. 380 nm. Analyse: H 2.08 %, N 2.22 %, Na 3.8 %, H_2O 14 % (calc. H 2.46 %, N 2.20 %, Na 3.61 %, H_2O 16.5 %). – Redox titration: 8 ± 1 e.

$(\text{NH}_4)_{10}\text{Na}_{15}[\text{Mo}_{40}\text{O}_{128}(\text{ClO}_4)] \times \text{ca. } 80 \text{ H}_2\text{O}$

Methode A: In einem 100 ml Erlenmeyer-Kolben werden in 25 ml Perchlorsäure (0.5 M) unter Rühren nacheinander 3.00 g Natriummolybdat und 0.60 g Ammoniumchlorid gelöst. Nach Zugabe von 0.11 g Hydraziniumsulfat wird die Reaktionsmischung 20 min gerührt (langsamer Farbwechsel über grün nach blau). Anschließend wird mit 4 ml 0.5 M HClO_4 und 3.0 g Natriumperchlorat und die Reaktionslösung im mit Parafilm verschlossenen Kolben zur Kristallisation stehengelassen (langsamer Farbwechsel nach dunkelgrün). Nach 2-3 d werden die ausgefallenen orangebraunen Kristalle über eine Glasfritte (D4) abgesaugt, mit 2-Propanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 0.52 g (21 % bez. Mo)

Methode B: Wie *Methode A* jedoch mit 0.084 g $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ anstelle von $\text{N}_2\text{H}_6 \cdot \text{SO}_4$

Methode C: Es werden in einem 100 ml Erlenmeyerkolben in 25 ml Wasser und 3.0 ml 1 M HClO₄ 3.00 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄ × 4 H₂O gelöst. Unter Rühren gibt man 0.20 g Na₂S₂O₄ hinzu. Die Farbe der Lösung ändert sich von farblos nach grün. Nach 5 min fügt man 3.0g NaClO₄ hinzu. Nach 15 Stunden werden die roten, rautenförmigen Kristalle über eine Glasfilterfritte (D4) abgesaugt, mit kaltem Aceton-Wasser-Gemisch (1:1) gewaschen und im Luftstrom getrocknet.

Ausbeute: 0.69 g (27 % bez. Mo)

IR (KBr Preßling): $\tilde{\nu}$ = 3453 (s), 3194 (s), 1625 (s) [ν (H₂O)], 1401 (s) [ν (NH₄⁺)], 1140 (sh), 1121 (w), 1090 (w), 945 (s) [ν (Mo=O)], 902 (m), 872 (s), 767 (m), 727 (m), 657 (s), 487 (m) cm⁻¹. – Raman (λ_e = 1064 nm, Pulver): $\tilde{\nu}$ = 967, 936 [ν (Mo=O)], 772, 724, 488, 374, 344, 276, 204, 149 cm⁻¹. – UV/Vis (Cellulose): λ_{max} = ca. 275, ca. 335, ca. 390 nm. Analyse: H 2.30 %, N 1.98 %, Na 5.14 % (calc. H 2.31 %, N 2.00 %, Na 4.17 %). – Redoxtitration: 8 ± 1 e.

Na₂₄[Mo₄₀O₁₂₈] x 108 H₂O

Eine Lösung von 12.3 g Natriummolybdat in 75 ml Wasser wird unter Rühren mit 0.54 g Natriumdithionit und 5 ml 8prozentiger Salzsäure versetzt sowie 5 min gerührt. 12.0 g Natriumchlorid werden hinzugegeben und die Reaktionslösung mit 21 ml 8prozentiger Salzsäure auf pH 4.0 eingestellt. Beim Stehenlassen der Lösung im offenen 300ml-Erlenmeyerkolben fallen innerhalb von 3-5d orange Kristalle aus, die abfiltriert, mehrfach mit kaltem 2-Propanol gewaschen und an der Luft getrocknet werden.

Ausbeute 2.0 g (20 % bezogen auf Mo).

IR (KBr Preßling): $\tilde{\nu}$ = 3430 (s), 1622 (s) [ν (H₂O)], 1223 (br), 943 (s) [ν (Mo=O)], 890 (sh), 873 (s), 765 (m), 724 (m), 657 (s), 486 (m) cm⁻¹. – Raman (λ_e = 1064 nm, Pulver): $\tilde{\nu}$ = 967, 932 [ν (Mo=O)], 842, 775, 727, 670, 597, 490, 372, 343, 275, 205 cm⁻¹. – UV/Vis (Cellulose): λ_{max} = ca. 275, ca. 335, ca. 390 nm. Analyse: H 2.30 %, Na 6.8 % H₂O % (calc. H 2.6 %, Na 6.6 % H₂O 23.2 %). – Redoxtitration: 8 ± 1 e.

Na₂₈[Mo₄₈O₁₄₈] x 0.5 NaClO₄ x 81 H₂O

In 140 ml 0.5 M HClO₄ löst man unter Rühren nacheinander 15.2 g Na₂MoO₄, 10.0 g NaCl und 16 g NaClO₄. Nach Zugabe von 0.55 g Hydraziniumsulfat wird die Reaktionslösung 40 min gerührt. Man läßt die Reaktionslösung im Abzug (bitte gutziehenden Abzug verwenden !) auf ein Volumen von 100 ml eindunsten und filtriert den ausgefallenen braunen Niederschlag ab. Aus dem dunkelgrünen Filtrat fallen bei weiterem langsamen Eindunsten auf ein Volumen von 50 ml neben farblosen und kleineren orangebraunen Kristallen auch größere dunkelbraune Kristallsäulen aus, welche mechanisch separiert werden.

Ausbeute 0.3 g (3 % bezogen auf Mo).

IR (KBr Preßling): $\tilde{\nu}$ = 3430 (s), 1626 (s) [$d(\text{H}_2\text{O})$], 1150 (sh), 1120 (br), 972, 945 (br) [$\nu(\text{Mo}=\text{O})$], 893 (sh), 868 (s), 798 (s), 737, 704, 663, 629 (m), 520 (s), 495 (m), 406 cm^{-1} . – Raman ($\lambda_e = 1064$ nm, Pulver): $\tilde{\nu}$ = 972, 940 [$\nu(\text{Mo}=\text{O})$], 890 cm^{-1} . – UV/Vis (Cellulose): $\lambda_{\text{max}} = \text{ca. } 280, \text{ ca. } 340, \text{ ca. } 400$ nm. – Redoxtitration: 20 ± 1 e.

Anm. In Kap. 5.1 wird die Röntgenstrukturanalyse des Natriumsalzes beschrieben – Reproduktionsversuche obiger Vorschrift führen zu Gemengen an verschiedenen Kristalliten, die eine zuverlässige Elementaranalyse ob anhaftender Fremdkristalle vereiteln. Dieses Kokristallisieren mehrerer verschiedener Verbindungen der Typen $\{\text{Mo}_{40}\}$, $\{\text{Mo}_{48}\}$ und $\{\text{Mo}_{54}\}$ deutet auf eine sehr flache lokale Energiehyperfläche hin und belegt das in Kap. 5.2 diskutierte Bildungsmodell.

$\text{Na}_{32}[\text{H}_4\text{Mo}_{54}\text{O}_{168}(\text{CH}_3\text{COO})_4] \cdot \text{ca. } 128 \text{ H}_2\text{O}$

Zu einer Lösung von 4.50 g Natriummolybdat und 1.00 g Natriumacetat in 25 ml Wasser wird unter Rühren 1.00 g (5,75 mmol) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ hinzugegeben. Nach 5 min wird die Lösung mit 3 ml 1M Salzsäure versetzt, 15 min gerührt und zur dann zur Kristallisation stehengelassen. Nach 7 d werden die nadelförmigen, braunen Kristalle über eine Glasfritte (D4) abgesaugt, mit 2-Propanol gewaschen und an der Luft getrocknet.
Ausbeute: 0.37 g (10 % bezügl. Mo)

IR (KBr pellet): $\tilde{\nu}$ = 3459 (s), 1635 (m) [$d(\text{H}_2\text{O})$], 1541 (m) [$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$], 1445 (m), 961 (m), 944 (m) [$\nu(\text{Mo}=\text{O})$], 900 (m), 861 (m), 718 (m), 667 (m), 620 (m), 491 (m) cm^{-1} . – Raman ($\lambda_e = 1064$ nm, Pulver): $\tilde{\nu}$ = 975, 947, 936 [$\nu(\text{Mo}=\text{O})$], 838, 762, 663, 509, 478, 358, 284, 243, 205 cm^{-1} . – UV/Vis (Cellulose): $\lambda_{\text{max}} = \text{ca. } 280, 320, 360$ nm. – Analyse: C 0.88 %, H 2.10 %, Na 6.8 %, H_2O 18 % (calc. C 0.86 %, H 2.44 %, Na 6.60 %, H_2O 20.6 %). – Redoxtitration: 20 ± 1 e.

$\text{Na}_{32}[\text{H}_4\text{Mo}_{54}\text{O}_{168}(\text{CH}_3\text{COO})_4] \cdot \text{ca. } 98 \text{ H}_2\text{O}$

Eine Lösung von 4.50 g Natriummolybdat in 25 ml Wasser wird mit 2.0 ml Acetylaceton versetzt (Farbwechsel nach gelb). Anschließend wird unter Rühren 1.00 g Natriumdithionit hinzugegeben. Nach 5 min wird die Lösung mit 2 ml 100%iger Essigsäure angesäuert und noch 15 min gerührt. Nach 3 d werden die nadelförmigen, braunen Kristalle über eine Glasfritte (D4) abgesaugt, mit 2-Propanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 0.33 g (10 % bezügl. Mo)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3459 (s), 1635 (m) [$d(\text{H}_2\text{O})$], 1541 (m) [$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$], 1445 (m), 961 (m), 944 (m) [$\nu(\text{Mo}=\text{O})$], 900 (m), 861 (m), 718 (m), 667 (m), 620 (m), 491 (m) cm^{-1} . – Raman ($\lambda_e = 1064$ nm,

Pulver): $\tilde{\nu}$ = 974, 952, 936 [$\nu(\text{Mo}=\text{O})$], 765, 661, 491, 380, 357, 280, 242, 204, 182, 150 cm^{-1} . – UV/Vis (Cellulose): λ_{max} = ca. 270, ca. 325, ca. 360 nm. – Analyse: C 1.15 %, H 2.00 %, Na 6.50 %, H_2O 14 % (calc. C 0.90 %, H 2.00 %, Na 6.94 %, H_2O 16.6 %). – Redox titration: 20 ± 1 e.

$\text{Na}_{20}(\text{NH}_4)_{12}[\text{H}_4\text{Mo}_{54}\text{O}_{168}(\text{CH}_3\text{COO})_4] \times \text{ca. } 65 \text{ H}_2\text{O}$

Methode A: Es werden in einem 100 ml Erlenmeyerkolben 2.50 g Ammoniumheptamolybdat in 25 ml Wasser und 0.8 ml 100%iger Essigsäure gelöst. Dazu gibt man unter Rühren 0.30 g Natriumdithionit, worauf die Farbe der Lösung von farblos nach grün umschlägt. Nach 5 min fügt man 3.00 g Natriumchlorid hinzu. Nach 15 Stunden werden die roten, nadelförmigen Kristalle über eine Glasfilterfritte (D4) abgesaugt, mit 2-Propanol gewaschen und im Luftstrom getrocknet.

Ausbeute 0.35 g (11 % bezügl. Mo)

Methode B: Man löst 3.00 g Ammoniumheptamolybdat und 0.5 g Natriumacetat in 25 ml Wasser und säuert mit 3 ml 1 M Salzsäure an. Anschließend fügt man unter Rühren 0.30 g Natriumdithionit hinzu (schlagartiger Farbwechsel nach grün). Nach 5 min gibt man 3.00 g Natriumchlorid zur Reaktionslösung und läßt zur Kristallisation stehen. Nach 15-18 h filtriert man die ausgefallenen roten Kristallnadeln ab, wäscht mit 2-Propanol und trocknet im Luftstrom.

Ausbeute: 0.67 g (=24 % bezügl. Mo)

IR (KBr pellet): $\tilde{\nu}$ = 3459 (s), 1624 (m) [$\nu(\text{H}_2\text{O})$], 1540 (m) [$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$], 1436 (sh), 1402 (s), 962 (m), 944 (m) [$\nu(\text{Mo}=\text{O})$], 899 (m), 860 (m), 716 (m), 660 (m), 624 (m), 490 (m) cm^{-1} . – Raman ($\lambda_e = 1064$ nm, Pulver): $\tilde{\nu}$ = 969, 945, 936 [$\nu(\text{Mo}=\text{O})$], 765, 660, 491, 380, 357, 280, 242, 204 cm^{-1} . – UV/Vis (Cellulose): λ_{max} = ca. 270, ca. 325, ca. 360 nm. – Analyse: C 0.94 % H 2.38 % N 1.68 %, Na 4.3 %, H_2O 11 % (calc. C 0.97 %, H 1.93 %, N 1.68 %, Na 4.63 %, H_2O 11.6 %). – Redox titration: 20 ± 1 e.

$\text{Na}_{14}[\text{Mo}_{154}\text{O}_{472}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}(\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{O}_{30})_2] \cdot 240 \text{ H}_2\text{O}$

In einem 100 ml Erlenmeyerkolben löst man 3.00 g Natriummolybdat in 10 ml Wasser und fügt 0.20 g Natriumdithionit unter Rühren hinzu. Nachdem sich das Natriumdithionit aufgelöst hat (leichte Gelbfärbung der Lösung), gibt man 0.20 g α -Cyclodextrin hinzu und rührt bis sich die gesamte Menge an Aminosäure aufgelöst hat. Anschließend gibt man portionsweise 30 ml einer 1 M Salzsäure hinzu, wobei sich die Lösung von gelbbraun über grün nach tiefblau verfärbt. Man rührt weitere 5 min, trennt ggfls. den entstandenen amorphen Feststoff ab und verschliesst den Kolben mit der filtrierten Lösung mit Parafilm und läßt bei Raumtemperatur stehen.

Nach 2-3 d werden die ausgefallenen blauen Kristalle über eine Glasfilternutsche abfiltriert, schnell mit etwas kaltem (!!!) Wasser gewaschen und über CaCl_2 getrocknet.

IR (KBr Preßling): $\tilde{\nu}$ = 3387 (br), 1718 (w) $\{\nu(\text{CO})\}$, 1616 (m) $\{\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2^-) + \delta(\text{H}_2\text{O})\}$, 1558, 1541, 1521, 1506, 1490, 1458, 1386 (w), 1340 (w), 1151 (w), 1074 (m), 1030 (m), 994 (sh), 976 (m), 910 (wm) $\{\nu(\text{Mo=O})\}$, 632 (s), 557 (s) 482 (w), 459 (w), 430 (w) cm^{-1} . - Resonanzraman (KBr Verreibung, $\lambda_e = 1064 \text{ nm}$): $\tilde{\nu}$ = 801 (s), 654 (m), 534 (s), 461 (s), 384 (w), 325 (s), 214 (s) cm^{-1} . - VIS-NIR (Wasser): $\lambda_{\text{max}} = 755$ (IVCT), 1068 (IVCT) nm. – Analyse: C 3.15 % H 2.65 % Na 4.3 %, H_2O 11 % (calc. C 0.97 %, H 1.93 %, N 1.68 %, Na 4.63 %, H_2O 11.6 %). – Redox titration: 28 ± 1 e.

$(\text{NH}_4)_{12}\text{Na}_{12}[\text{Mo}_{40}\text{O}_{128}] \times 2 (\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{O}_{30}) \times 100 \text{ H}_2\text{O}$

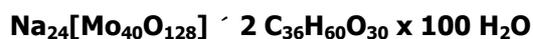
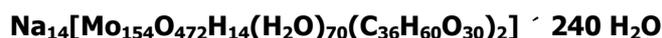
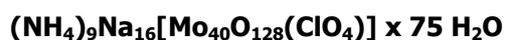
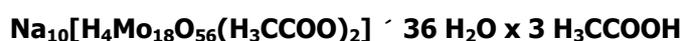
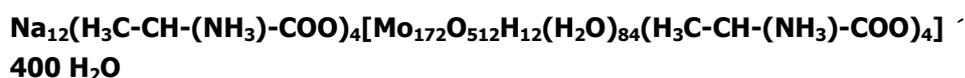
Es werden in einem 100 ml Erlenmeyerkolben in 25 ml Wasser und 3.0 ml 1 M Salzsäure 3.00 g Ammoniumheptamolybdat gelöst. Unter Rühren gibt man 0.2 g Natriumdithionit hinzu. Die Farbe der Lösung ändert sich von farblos nach grün. Nach 5 min fügt man zunächst 0.3 g α -Cyclodextrin (kurz einrühren) und dann 2.00 g (51 mmol) NaCl hinzu. Nach 1d wird werden die roten Kristalle gemeinsam mit dem entstandenen weißen amorphen Kopräzipitat über eine Nutsche mit Papierfilter abgesaugt, die Kristalle von dem weißen Nebenprodukt durch Auflösen desselben mit Wasser befreit und an Luft getrocknet.

Ausbeute 0.3 – 0.4 g (30 % bezogen auf Mo).

IR (KBr Preßling): $\tilde{\nu}$ = 3453 (s), 2925 (w), 2854 (w), 2000-1750 (div. CH-Gerüst der Cyclodextrine), 1629 (s) $[\nu(\text{H}_2\text{O})]$, 1400 (s) $[\nu_{\text{as}}(\text{NH}_4^+)]$, 1155 (sh), 1121 (w), 1080 (w), 1029 (w), 941 (s) $[\nu(\text{Mo=O})]$, 866 (s), 758 (m), 727 (m), 650 (s), 576 (w), 480 (m) cm^{-1} . – Raman ($\lambda_e = 1064 \text{ nm}$, Pulver): $\tilde{\nu}$ = 968, 932 $[\nu(\text{Mo=O})]$, 760, 486, 375, 344, 202 cm^{-1} . – UV/Vis (Cellulose): $\lambda_{\text{max}} = \text{ca. } 410$, ca. 720 nm. Analyse: C 8.43 %, H 3.33 %, N 1.98 %, Na 2.44 % (calc. C 8.50 % H 3.6 %, N 1.7 %, Na 2.7 %). – Redox titration: 8 ± 1 e.

Anm. In Kap. 6.1 wird die Röntgenstrukturanalyse des Natriumsalzes $\text{Na}_{24}[\text{Mo}_{40}\text{O}_{128}] \times 2 (\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{O}_{30}) \times 100 \text{ H}_2\text{O}$ beschrieben – hierbei handelt es sich um eine Variation obiger Vorschrift. Anstelle von Heptamolybdat wurde eine äquimolare Menge an Natriummolybdat verwendet, allerdings ist die Gesamtausbeute an kristallinen Material deutlich schlechter.

Anhang V – Liste der gelösten Röntgenstrukturanalysen



Bei Bedarf können Strukturdetails unter Angabe des Hinterlegungsnamens bei Herrn Dr. H. Bögge, Anorganische Chemie I (hboegge@uni-bielefeld.de), erfragt werden.

Na₃[Mo₁₅₄O₄₆₂H₁₄(H₂O)₄₈(L-Cystin)₁₁] x 250 H₂O

Identification code	nicki	
Empirical formula	C66 H753 Mo154 N22 Na3 O804 S22	
Formula weight	30272.96	
Temperature	183(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/m	
Unit cell dimensions	a = 36.243(2) Å	α = 90°.
	b = 42.788(2) Å	β = 107.8860(10)°.
	c = 31.5410(15) Å	γ = 90°.
Volume	46548.6(39) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.160 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.156 mm ⁻¹	
F(000)	29176	
Crystal size	0.40 x 0.20 x 0.20 mm ³	
Theta range for data collection	0.68 to 27.06°	
Index ranges	-39 ≤ h ≤ 45, -48 ≤ k ≤ 54, -40 ≤ l ≤ 39	
Reflections collected	138023	
Independent reflections	50782 (R(int) = 0.0717)	
Observed reflections (>2σ(I))	25857	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.4912 and 0.4187	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	50250 / 60 / 1986	
Goodness-of-fit on F ²	1.011	
Final R indices (I>2σ(I))	R1 = 0.0654, wR2 = 0.1793	
R indices (all data)	R1 = 0.1517, wR2 = 0.2456	
Largest diff. peak and hole	2.141 and -1.701 e.Å ⁻³	

Na₁₄[Mo₁₅₄O₄₆₂H₁₄(H₂O)₄₆(H₃C-CH-(NH₃)-COO)₁₂] · 300 H₂O

Identification code	alanin	
Empirical formula	C ₃₆ H ₇₉₀ Mo ₁₅₄ N ₁₂ Na ₁₄ O ₈₃₂	
Formula weight	29805.42	
Temperature	183(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/m	
Unit cell dimensions	a = 36.589(2) Å	α = 90°.
	b = 42.921(2) Å	β = 108.4420(10)°.
	c = 31.515(2) Å	γ = 90°.
Volume	46949.3(40) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.108 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.095 mm ⁻¹	
F(000)	28736	
Crystal size	0.30 x 0.25 x 0.20 mm ³	
Theta range for data collection	0.68 to 27.05°	
Index ranges	-46 ≤ h ≤ 38, -54 ≤ k ≤ 39, -38 ≤ l ≤ 40	
Reflections collected	138092	
Independent reflections	51423 (R(int) = 0.0385)	
Observed reflections (>2σ(I))	35204	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	50277 / 24 / 2068	
Goodness-of-fit on F ²	1.109	
Final R indices (I>2σ(I))	R1 = 0.0713, wR2 = 0.1775	
R indices (all data)	R1 = 0.1166, wR2 = 0.2327	
Largest diff. peak and hole	2.969 and -2.367 e.Å ⁻³	

Na₁₄[Mo₁₅₄O₄₆₂H₁₄(H₂O)₄₆(C₃H₇-CH-(NH₃)-COO)₁₂] · 300 H₂O

Identification code	valin	
Empirical formula	C ₈₅ H ₆₈₃ Mo ₁₅₄ N ₁₇ Na O ₇₃₇	
Formula weight	28537.23	
Temperature	183(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/m	
Unit cell dimensions	a = 51.993(2) Å	α = 90°.
	b = 40.9483(13) Å	β = 91.4760(10)°.
	c = 19.9456(7) Å	γ = 90°.
Volume	42450.4(24) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.233 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.298 mm ⁻¹	
F(000)	27374	
Crystal size	0.40 x 0.16 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	0.63 to 27.01°	
Index ranges	-61 ≤ h ≤ 66, -52 ≤ k ≤ 47, -22 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	125730	
Independent reflections	46562 (R(int) = 0.0525)	
Observed reflections (>2σ(I))	29797	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	45604 / 210 / 2138	
Goodness-of-fit on F ²	1.101	
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.0690, wR2 = 0.1645	
R indices (all data)	R1 = 0.1273, wR2 = 0.2216	
Largest diff. peak and hole	2.254 and -2.051 e.Å ⁻³	

Na₁₄[Mo₁₇₂O₅₄₆H₁₂(H₂O)₈₄(H₃C-CH-(NH₃)-COO)₄] · 400 H₂O

Identification code	balani	
Empirical formula	C ₁₂ N ₄ H ₁₀₈₈ Mo ₁₇₂ O ₁₀₅₄	
Formula weight	34558.46	
Temperature	158(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/m	
Unit cell dimensions	a = 63.576(4) Å	α = 90°.
	b = 50.522(3) Å	β = 94.2450(10)°.
	c = 53.750(3) Å	γ = 90°.
Volume	172172.5(161) Å ³	
Z	6	
Density (calculated)	2.000 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.920 mm ⁻¹	
F(000)	100752	
Crystal size	0.40 x 0.30 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	0.63 to 21.01°	
Index ranges	-64 ≤ h ≤ 60, -50 ≤ k ≤ 40, -54 ≤ l ≤ 54	
Reflections collected	264758	
Independent reflections	93646 (R(int) = 0.0792)	
Observed reflections (>2σ(I))	52868	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	91779 / 0 / 3705	
Goodness-of-fit on F ²	1.105	
Final R indices (I>2σ(I))	R ₁ = 0.1446, wR ₂ = 0.3427	
R indices (all data)	R ₁ = 0.2278, wR ₂ = 0.4236	
Largest diff. peak and hole	2.832 and -2.272 e.Å ⁻³	

(NH₄)₄₂[Mo₁₃₂O₃₇₂(H₂O)₇₂(HCOO)₃₀] x 250 H₂O x 30 HCOONa

Identification code	aball	
Empirical formula	H872 C60 MO132 N42 NA30 O814	
Formula weight	28565.78	
Temperature	183(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Hexagonal	
Space group	R-3	
Unit cell dimensions	a = 32.4214(10) Å	α = 90°.
	b = 32.4214(10) Å	β = 90°.
	c = 73.249(3) Å	γ = 120°.
Volume	66679.9(39) Å ³	
Z	3	
Density (calculated)	2.134 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.93 mm ⁻¹	
F(000)	41736.0	
Crystal size	0.25 x 0.20 x 0.15 mm ³	
Theta range for data collection	0.78 to 25.01°	
Index ranges	-38 ≤ h ≤ 30, -38 ≤ k ≤ 38, -87 ≤ l ≤ 84	
Reflections collected	115045	
Independent reflections	26137 (R(int) = 0.1066)	
Observed reflections (>2σ(I))	12308	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.4900 and 0.3036	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	25930 / 0 / 1188	
Goodness-of-fit on F ²	0.992	
Final R indices (I>2σ(I))	R1 = 0.0784, wR2 = 0.2237	
R indices (all data)	R1 = 0.1720, wR2 = 0.3061	
Largest diff. peak and hole	2.629 and -1.367 e.Å ⁻³	

(NH₄)₄₂[Mo₁₃₂O₃₇₂(H₂O)₇₂(ClH₂CCOO)₃₀] x 250 H₂O x 15 ClCH₂COONa

Identification code	chlory	
Empirical formula	C60 H972 Cl30 Mo132 N42 O804	
Formula weight	28880.38	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Cubic	
Space group	Fm-3	
Unit cell dimensions	a = 46.0577(13) Å	α = 90°.
	b = 46.0577(13) Å	β = 90°.
	c = 46.0577(13) Å	γ = 90°.
Volume	97702.8(48) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.963 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.820 mm ⁻¹	
F(000)	56448	
Crystal size	0.18 x 0.18 x 0.18 mm ³	
Theta range for data collection	1.77 to 22.50°	
Index ranges	-49 ≤ h ≤ 49, -26 ≤ k ≤ 49, -48 ≤ l ≤ 44	
Reflections collected	80951	
Independent reflections	5591 (R(int) = 0.0912)	
Observed reflections (>2σ(I))	3059	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.4885 and 0.3987	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5437 / 205 / 519	
Goodness-of-fit on F ²	1.059	
Final R indices (I>2σ(I))	R1 = 0.0890, wR2 = 0.2284	
R indices (all data)	R1 = 0.1616, wR2 = 0.3383	
Largest diff. peak and hole	1.607 and -1.143 e.Å ⁻³	

Na₄₂[Mo₆₀W₇₂O₃₇₂(H₂O)₇₂(H₃COO)₃₀] x 350 H₂O

Identification code	wcube	
Empirical formula	C60 H934 Mo60 Na42 O854 W72	
Formula weight	35285.25	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Cubic	
Space group	Fm-3?	
Unit cell dimensions	a = 46.476(2) Å	α = 90°.
	b = 46.476(2) Å	β = 90°.
	c = 46.476(2) Å	γ = 90°.
Volume	100387.8(79) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.335 Mg/m ³	
Absorption coefficient	9.057 mm ⁻¹	
F(000)	65744	
Crystal size	? x ? x ? mm ³	
Theta range for data collection	1.75 to 22.51°	
Index ranges	-31 ≤ h ≤ 49, -43 ≤ k ≤ 49, -43 ≤ l ≤ 49	
Reflections collected	82736	
Independent reflections	5756 (R(int) = 0.1429)	
Observed reflections (>2σ(I))	3162	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5490 / 180 / 436	
Goodness-of-fit on F ²	1.144	
Final R indices (I>2σ(I))	R1 = 0.0721, wR2 = 0.1839	
R indices (all data)	R1 = 0.1565, wR2 = 0.3074	
Largest diff. peak and hole	2.108 and -1.232 e.Å ⁻³	

Na₁₀[H₄Mo₁₈O₅₆(H₃CCOO)₂] · 36 H₂O x 3 H₃CCOOH

Identification code	hecht	
Empirical formula	C10 H94 Mo18 Na10 O102	
Formula weight	3803.67	
Temperature	183(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 12.1293(5) Å	α = 114.9110(10)°.
	b = 15.2523(6) Å	β = 94.2270(10)°.
	c = 15.2852(6) Å	γ = 101.6470(10)°.
Volume	2471.43(17) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	2.556 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.373 mm ⁻¹	
F(000)	1836	
Crystal size	0.40 x 0.22 x 0.16 mm ³	
Theta range for data collection	1.52 to 30.02°	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -21 ≤ k ≤ 21, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	33526	
Independent reflections	14326 (R(int) = 0.0219)	
Observed reflections (>2σ(I))	12493	
Completeness to theta = 30.02°	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.4932 and 0.4094	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	14326 / 0 / 643	
Goodness-of-fit on F ²	1.080	
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.0356, wR2 = 0.0997	
R indices (all data)	R1 = 0.0425, wR2 = 0.1043	
Largest diff. peak and hole	2.138 and -1.828 e.Å ⁻³	

(NH₄)₁₂Na₁₂[Mo₄₀O₁₂₈] · 70 H₂O

Identification code	texas
Empirical formula	H188 Mo40 N12 Na12 O198
Formula weight	7639.10
Temperature	183(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pnma
Unit cell dimensions	a = 24.5144(15) Å α = 90°. b = 34.940(2) Å β = 90°. c = 23.3214(14) Å γ = 90°.
Volume	19976(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	2.540 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.567 mm ⁻¹
F(000)	14672
Crystal size	0.20 x 0.10 x 0.02 mm ³
Theta range for data collection	1.66 to 26.99°
Index ranges	-30 ≤ h ≤ 31, -44 ≤ k ≤ 43, -29 ≤ l ≤ 26
Reflections collected	115056
Independent reflections	22021 (R(int) = 0.1348)
Observed reflections (>2σ(I))	10726
Completeness to theta = 26.99°	99.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9505 and 0.6278
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	22021 / 0 / 1028
Goodness-of-fit on F ²	1.029
Final R indices (I>2σ(I))	R1 = 0.0643, wR2 = 0.1532
R indices (all data)	R1 = 0.1582, wR2 = 0.2121
Largest diff. peak and hole	2.883 and -1.324 e.Å ⁻³

(NH₄)₁₂Na₁₂[Mo₄₀O₁₂₈] x 74H₂O

Identification code	wels
Empirical formula	H196 Mo40 N12 Na12 O202
Formula weight	7711.17
Temperature	183(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/m
Unit cell dimensions	a = 13.1752(6) Å α = 90°. b = 34.922(2) Å β = 101.3780(10)°. c = 22.0247(10) Å γ = 90°.
Volume	9934.4(8) Å ³
Z	2
Density (calculated)	2.578 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.583 mm ⁻¹
F(000)	7416
Crystal size	0.24 x 0.20 x 0.06 mm ³
Theta range for data collection	0.94 to 27.01°
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 16, -41 ≤ k ≤ 44, -27 ≤ l ≤ 25
Reflections collected	58486
Independent reflections	21761 (R(int) = 0.0383)
Observed reflections (>2σ(I))	16617
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.4912 and 0.3767
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	21719 / 0 / 1175
Goodness-of-fit on F ²	1.025
Final R indices (I>2σ(I))	R1 = 0.0490, wR2 = 0.1272
R indices (all data)	R1 = 0.0698, wR2 = 0.1423
Largest diff. peak and hole	2.916 and -1.582 e.Å ⁻³

Na₂₄[Mo₄₀O₁₂₈] x 108H₂O

Identification code	neon	
Empirical formula	H216 Mo40 Na24 O236	
Formula weight	8383.09	
Temperature	183(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	P4/nmm	
Unit cell dimensions	a = 28.6460(11) Å	α = 90°.
	b = 28.6460(11) Å	β = 90°.
	c = 14.0896(8) Å	γ = 90°.
Volume	11561.8(9) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.408 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.259 mm ⁻¹	
F(000)	8096	
Crystal size	0.24 x 0.24 x 0.22 mm ³	
Theta range for data collection	1.01 to 27.01°	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 36, -36 ≤ k ≤ 35, -17 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	65988	
Independent reflections	6761 (R(int) = 0.0632)	
Observed reflections (>2σ(I))	5541	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.4912 and 0.4045	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6711 / 0 / 379	
Goodness-of-fit on F ²	1.163	
Final R indices (I>2σ(I))	R1 = 0.0584, wR2 = 0.1459	
R indices (all data)	R1 = 0.0764, wR2 = 0.1689	
Largest diff. peak and hole	2.130 and -1.885 e.Å ⁻³	

(NH₄)₉Na₁₆[Mo₄₀O₁₂₈(ClO₄)] x 75H₂O

Identification code	samoa
Empirical formula	H186 Cl Mo40 N9 Na16 O207
Formula weight	7866.47
Temperature	183(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Cmcm
Unit cell dimensions	a = 23.5609(11) Å α = 90°. b = 24.5920(11) Å β = 90°. c = 35.130(2) Å γ = 90°.
Volume	20354.8(16) Å ³
Z	4
Density (calculated)	2.567 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.546 mm ⁻¹
F(000)	15112
Crystal size	0.30 x 0.30 x 0.10 mm ³
Theta range for data collection	1.20 to 27.01°
Index ranges	-29<=h<=18, -31<=k<=31, -42<=l<=44
Reflections collected	59222
Independent reflections	11488 (R(int) = 0.0406)
Observed reflections (>2sigma(I))	9368
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.4912 and 0.3766
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	11471 / 0 / 697
Goodness-of-fit on F ²	1.061
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0405, wR2 = 0.1026
R indices (all data)	R1 = 0.0536, wR2 = 0.1132
Largest diff. peak and hole	2.063 and -0.963 e.Å ⁻³

Na₂₈[Mo₄₈O₁₄₈] x 0.5NaClO₄ x 81H₂O

Identification code	shutup	
Empirical formula	H80 Cl0.50 Mo48 Na28.50 O231	
Formula weight	9054.70	
Temperature	183(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/m	
Unit cell dimensions	a = 11.2570(5) Å	α = 90°.
	b = 41.0955(19) Å	β = 94.0540(10)°.
	c = 24.4810(11) Å	γ = 90°.
Volume	11296.9(9) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.662 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.748 mm ⁻¹	
F(000)	8532	
Crystal size	0.40 x 0.22 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	1.67 to 26.99°	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 14, -48 ≤ k ≤ 52, -30 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	66230	
Independent reflections	24706 (R(int) = 0.0618)	
Observed reflections (>2σ(I))	16135	
Completeness to theta = 26.99°	98.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.4912 and 0.3091	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	24706 / 0 / 1299	
Goodness-of-fit on F ²	1.031	
Final R indices (I>2σ(I))	R1 = 0.0597, wR2 = 0.1640	
R indices (all data)	R1 = 0.0954, wR2 = 0.1758	
Largest diff. peak and hole	3.819 and -1.431 e.Å ⁻³	

Na₃₂[H₄Mo₅₄O₁₆₈(H₃CCOO)₄] · 98 H₂O

Identification code	barsch	
Empirical formula	C8 H212 Mo54 Na32 O274	
Formula weight	10610.22	
Temperature	183(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 17.8483(5) Å	α = 84.0320(10)°.
	b = 18.0932(6) Å	β = 71.5980(10)°.
	c = 21.7368(7) Å	γ = 85.3370(10)°.
Volume	6615.7(4) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	2.663 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.643 mm ⁻¹	
F(000)	5072	
Crystal size	0.20 x 0.14 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	0.99 to 27.02°	
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -23 ≤ k ≤ 23, -27 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	63938	
Independent reflections	28267 (R(int) = 0.0460)	
Observed reflections (>2σ(I))	19328	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.4912 and 0.3930	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	28187 / 0 / 1457	
Goodness-of-fit on F ²	1.048	
Final R indices (I>2σ(I))	R1 = 0.0490, wR2 = 0.1289	
R indices (all data)	R1 = 0.0846, wR2 = 0.1536	
Largest diff. peak and hole	2.825 and -2.107 e.Å ⁻³	

(NH₄)₁₂Na₂₀[H₄Mo₅₄O₁₆₈(CH₃COO)₄] x 64H₂O

Identification code	zander	
Empirical formula	C8 H192 Mo54 N12 Na20 O240	
Formula weight	9938.30	
Temperature	183(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 13.4911(10) Å	α = 67.8270(10)°.
	b = 21.729(2) Å	β = 76.4480(10)°.
	c = 23.149(2) Å	γ = 73.3410(10)°.
Volume	5959.3(8) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	2.769 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.896 mm ⁻¹	
F(000)	4732	
Crystal size	0.22 x 0.06 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	0.96 to 27.01°	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -27 ≤ k ≤ 27, -29 ≤ l ≤ 29	
Reflections collected	57485	
Independent reflections	25402 (R(int) = 0.0685)	
Observed reflections (>2σ(I))	15162	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.4912 and 0.3801	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	25347 / 0 / 1337	
Goodness-of-fit on F ²	0.995	
Final R indices (I>2σ(I))	R1 = 0.0596, wR2 = 0.1446	
R indices (all data)	R1 = 0.1186, wR2 = 0.1767	
Largest diff. peak and hole	3.040 and -1.924 e.Å ⁻³	

Na₁₄[Mo₁₅₄O₄₇₂H₁₄](H₂O)₇₀(C₃₆H₆₀O₃₀)₂ · 240 H₂O

Identification code	zuckli	
Empirical formula	C72 H774 Mo154 Na14 O842	
Formula weight	30213.53	
Temperature	183(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/m	
Unit cell dimensions	a = 34.7527(11) Å	α = 90°.
	b = 50.571(2) Å	β = 105.0580(10)°.
	c = 27.2410(8) Å	γ = 90°.
Volume	46232.0(25) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.170 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.130 mm ⁻¹	
F(000)	29128	
Crystal size	0.40 x 0.25 x 0.15 mm ³	
Theta range for data collection	0.73 to 27.03°	
Index ranges	-42 ≤ h ≤ 44, -52 ≤ k ≤ 64, -34 ≤ l ≤ 34	
Reflections collected	136575	
Independent reflections	50526 (R(int) = 0.0362)	
Observed reflections (>2σ(I))	32555	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	49546 / 0 / 2334	
Goodness-of-fit on F ²	1.082	
Final R indices (I>2σ(I))	R1 = 0.0682, wR2 = 0.1780	
R indices (all data)	R1 = 0.1206, wR2 = 0.2406	
Largest diff. peak and hole	2.919 and -2.962 e.Å ⁻³	

Na₂₄[Mo₄₀O₁₂₈] · 2 C₃₆H₆₀O₃₀ × 100 H₂O

Identification code	stop2
Empirical formula	C72 H320 Mo40 Na24 O288
Formula weight	10184.64
Temperature	183(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Tetragonal
Space group	I422
Unit cell dimensions	a = 29.3068(7) Å α = 90°. b = 29.3068(7) Å β = 90°. c = 36.8052(12) Å γ = 90°.
Volume	31611.6(15) Å ³
Z	4
Density (calculated)	2.140 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.685 mm ⁻¹
F(000)	20000
Crystal size	0.24 x 0.14 x 0.06 mm ³
Theta range for data collection	0.89 to 27.02°
Index ranges	-37 ≤ h ≤ 37, -31 ≤ k ≤ 37, -46 ≤ l ≤ 42
Reflections collected	93065
Independent reflections	17249 (R(int) = 0.0559)
Observed reflections (>2σ(I))	12846
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	17197 / 0 / 730
Goodness-of-fit on F ²	1.458
Final R indices (I>2σ(I))	R1 = 0.0663, wR2 = 0.1978
R indices (all data)	R1 = 0.1018, wR2 = 0.2191
Absolute structure parameter	0.14(9)
Largest diff. peak and hole	1.781 and -0.952 e.Å ⁻³

Lebenslauf

Christoph Alexander Richard Kuhlmann

geboren am 13. Mai 1971 in Gronau/Leine

08/77-06/81	Gemeinschaftsgrundschule Drabenderhöhe, Reg. Bezirk Köln
08/81-06/90	Aggertal gymnasium Engelskirchen, Reg. Bezirk Köln
10/90-11/97	Studium Diplom-Chemie an der Universität Bielefeld Diplomarbeit bei Prof. Dr. Dr. h.c. A. Müller, <i>Synthese und Charakterisierung neuer Metallchalkogenverbindungen</i>
10/92-10/97	Tätigkeiten als studentische Hilfskraft am Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Universität Bielefeld
11/97-03/01	Experimentelle Arbeiten im Rahmen des Promotionsvorhabens zum Thema <i>Bälle, Ringe, Netze - Synthese, Isolierung und Charakterisierung großer Polyoxometallate</i>
11/97-10/00	Wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Universität Bielefeld
03/98-08/99	Bundessprecher des Jungchemikerforums der GDCh sowie <i>ex officio</i> Mitglied im Vorstand der Gesellschaft Deutscher Chemiker
seit 04/01	Leitender Mitarbeiter der Bayer AG, Leverkusen
Stipendien	Studienstiftung Deutsches Volk, Hahn-Meitner-Institut, WE-Heraeus-Stiftung, Graduiertenförderung des Landes NRW
Mitgliedschaften	Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), Deutsche Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie (DECHEMA), Royal Society of Chemistry (RSC), Forum of Young Scientists, Stiftung Lesen