



## 1. Einleitung

*Ubi materia, ibi geometria.\**

*(Johannes Kepler, 1571-1630)*

Wie bereits *Kepler* in seinem Werk *Mysterium Cosmographicum* [1] schrieb, hat die Existenz von Materie zwangsläufig die Ausbildung von geometrischer Ordnung zur Folge. Betrachtet man Materie mit den Augen eines Chemikers, wird Keplers Aussage auf vielfältige Weise bestätigt. Organische Moleküle enthalten geometrische Strukturen in Form regelmäßiger Fünf- und Sechsringe (Benzol, Cyclopentadienyl-Anion) und auch die Anordnung von vier Kohlenstoffatomen um ein fünftes folgt geometrischen Regeln und bildet bekannte mathematische Körper, wie z.B. Tetraeder, aus. In der anorganischen Chemie finden sich Einkristalle verschiedenster Substanzen, z.B. Metalle oder Salze, welche ebenfalls eine hohe Symmetrie aufweisen. Auch beim Übergang zu größeren Strukturen, wie beispielsweise in Metallorganischen Netzwerken (MOFs) oder Polyoxometallaten, zeigt sich im Aufbau des Gitters das Bestreben symmetrische Strukturen auszubilden.

Unter Polyoxometallaten versteht man allgemein Verbindungen, welche ein Metall-Sauerstoff-Clusteranion, auch Isopoly- oder Heteropolyanion genannt, enthalten. Diese Art der Verbindung ist seit etwa 200 Jahren bekannt und wurde erstmals 1826 von *Berzelius* in seiner Arbeit *Beitrag zur näheren Kenntniss des Molybdän's* systematisch beschrieben [2]. Er stellte fest, dass Molybdat mit Phosphat oder Arsenat zu gelben Produkten (Heteropolyanionen) reagiert. In den auf diese Arbeit folgenden Jahren wurden viele solcher Verbindungen beschrieben. Jedoch gelang es erst *Keggin* 1933 mit  $[H_3PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$  die erste strukturell aufgeklärte Verbindung vorzustellen [3]. Durch die Weiterentwicklung der Strukturaufklärung im letzten Jahrhundert sind inzwischen hunderte von Verbindungen charakterisiert, welche ein großes Spektrum an unterschiedlichen Eigenschaften aufweisen, wodurch sie in einer Vielzahl von Anwendungen zum Zuge kommen. Klassische Beispiele für die Anwendung von Polyoxometallaten sind neben der Katalyse von Oxidationsreaktionen [4,5,6,7,8] auch die Verwendung als Festelektrolyte, ermöglicht durch die geringe Wechselwirkung der Polyanionen mit den Kationen im Kristall [9,10]. Des Weiteren werden sie neuerdings auch als Antitumormittel in der Medizin eingesetzt [11].

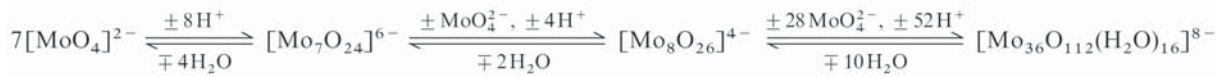
Bei Betrachtung der Molybdän(VI)-Verbindungen zeichnet sich der Bereich der Sauerstoffverbindungen durch eine große Variationsbreite und strukturelle Vielfalt aus.

---

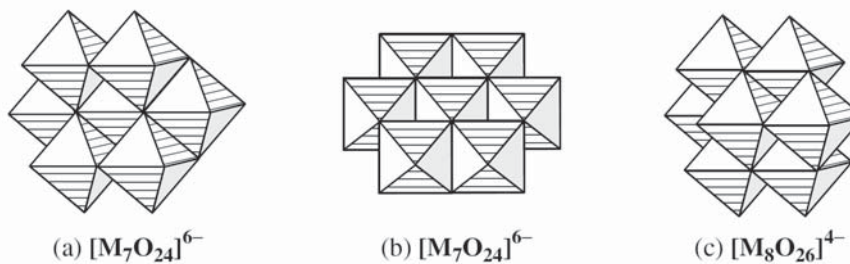
\* Wo Materie ist, da ist Geometrie.



Beginnend beim Orthomolybdat  $M_2MoO_4$  ( $M$  = Heterometallatom) kann durch Ansäuern und die dadurch hervorgerufenen Kondensationsreaktionen eine Reihe von Molybdat-Clustern erhalten werden, welche schließlich bei weiterem Absenken des pH-Wertes in  $MoO_3$  übergehen.

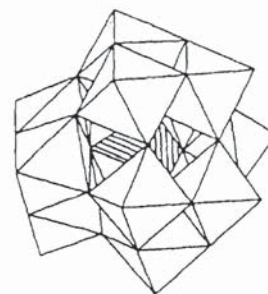


Neben den hier genannten Polymolybdaten sind außerdem Verbindungen mit kleineren Molybdateinheiten bekannt, beispielsweise  $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Mo_2O_7]$  [12], welches  $[Mo_2O_7]^{2-}$  enthält, sowie höhermolekulare Spezies, z.B.  $[Mo_{176}O_{496}(OH)_{32}(H_2O)_{80}]$  [13] oder  $[Mo_{368}O_{1032-x}(OH)_x(SO_4)_{48}(H_2O)_{240}]$  [14], wobei letzteres neben Molybdän(VI) auch Molybdän(V) enthält.



**Abbildung 1:** Polyedermodelle für bekannte Molybdat-Cluster [15].

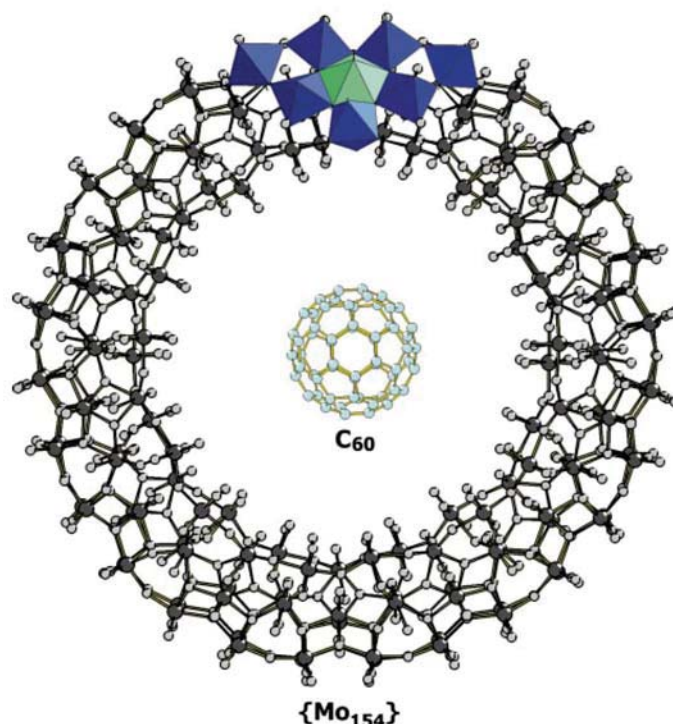
Die Strukturen dieser Verbindungen leiten sich von  $MoO_6$ -Oktaedern ab, welche über Kanten, selten auch über Ecken, zu großen Raumstrukturen verknüpft sind. Einige bekannte Cluster und deren Verknüpfungen sind in Abbildung 1 gezeigt. Als besonders stabil haben sich Cluster der Zusammensetzung  $MMo_{12}O_{40}$  ( $M$  meisten Si oder P) erwiesen. Dieser "gefüllte" Molybdat-Cluster wird nach dem Entdecker der ersten solchen Struktur "Keggin-Cluster" genannt. Abbildung 2 zeigt ein Schema der Struktur eines solchen Clusters. Er besteht zwölf  $MoO_6$ -Oktaedern von denen jeweils drei zu einer Fläche verknüpft sind. Diese Dreiergruppen bilden durch Eckenverknüpfung einen Tetraeder, in dessen Mitte das Heteroatom (Si oder P) eingelagert ist. Verbindungen, die diesen Cluster enthalten, sind sehr zahlreich [16,17].



**Abbildung 2:** Schematischer Aufbau eines Keggin-Clusters.



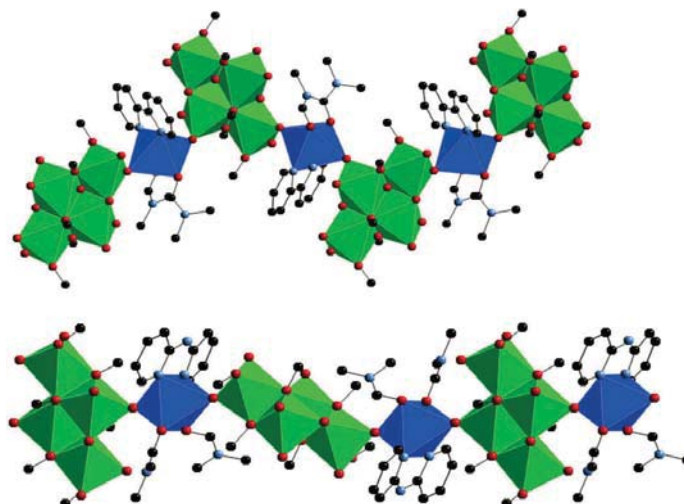
Größere Cluster setzen sich aus kleinen Molybdateinheiten ( $\text{Mo}_8$  bis  $\text{Mo}_{11}$ ) zusammen, die zu Ringen oder kugelförmigen Riesenstrukturen angeordnet sind. In Abbildung 3 ist exemplarisch ein solcher Cluster gezeigt.



**Abbildung 3:**  $[\text{Mo}_{126}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{14-}$  eine  $\text{Mo}_8$ -Baueinheit ist hervorgehoben. ( $\text{C}_{60}$ -Fulleren zum Größenvergleich in der Mitte abgebildet) [18].

Bringt man Molybdate mit Metallsalzen und einem organischen Liganden zur Reaktion, so erhält man Polyoxometallate. Diese Verbindungsklasse zeichnet sich durch eine beträchtliche strukturelle Bandbreite aus, da zusätzlich zur großen Zahl an möglichen Molybdatbausteinen eine große Vielfalt an einsetzbaren Metallen sowie Liganden vorhanden ist. Im Bereich der Metalle findet man meist Elemente der Nebengruppen, wie z.B. Nickel, Zink, oder Cobalt. Typische Liganden sind organische Stickstoffverbindungen, etwa Diethylentriamin oder Pyridin.

Im Polyoxometallat ist nun das Heterometall über mindestens ein Sauerstoffatom an einen oder mehrere Molybdatcluster gebunden. Die verbleibenden Koordinationsstellen werden durch den Liganden abgesättigt, wobei der Ligand sowohl an das Heterometall als auch an Molybdänatome des Cluster binden kann. Wie in Abbildung 4 zu erkennen, hat die Wahl des Liganden ebenfalls großen Einfluss auf die Gesamtstruktur, da sich der sterische Anspruch dirigierend auf die Verknüpfung der anderen Komponenten auswirkt.



**Abbildung 4:** Oben:  $[\{ \text{Cu}(\text{bpy})(\text{DMF})_2 \} \text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OMe})_6]$ , unten:  $[\{ \text{Cu}(\text{bpa})(\text{DMF})_2 \} \text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OMe})_6]$  [19].

Obwohl sich die beiden Liganden lediglich um eine Aminfunktion unterscheiden, beeinflussen sie die Wahl der Koordinationsstellen, wodurch im gezeigten Beispiel zwei unterschiedliche Konformationen der gebildeten Kette ermöglicht werden. Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgt meist über Hydrothermalsynthese aus einfachen Edukten wie Natriummolybdat oder Molybdänoxid, jedoch zeigen die Arbeiten von *DeBurgomaster et al.* [19] (Reaktion bei Raumtemperatur in einem Gemisch aus DMF und Methanol) und *Chen et al.* [20] (Reaktion in einem Wasser / DMSO Gemisch, ebenfalls bei Raumtemperatur), dass auch andere Synthesewege möglich sind.