

aufweisen. Die Auflösung findet nur an den Außenkanten, nicht aber an den Flächen statt. D.h., der Angriff auf eine intakte Fläche ist tatsächlich spezifisch für Polycarbonsäuren. Die gemessenen Winkel an den neu entstandenen Außenkanten dieser Kristalle (Abbildung 5, Kreis) stimmen mit denen überein, die für die zusätzlichen Kanten auf dem mit BSA-Lösung in Kontakt gebrachten Kristall erhalten wurden. Dies stützt die Vorstellung, dass diese Oberflächen und Kanten tatsächlich durch die Wechselwirkungen mit den Lysin-Einheiten von BSA gebildet wurden.

Bei den niedrigen Konzentrationen unserer Experimente wurde in keinem Fall die Adsorption von Polymeren auf der Bruschi-(010)-Oberfläche durch permanente Wechselwirkung ihrer funktionellen Gruppen mit den Gitterionen beobachtet. Stattdessen findet eine hochspezifische Auflösung der Kristalloberfläche statt, und zwar nicht infolge einer Änderung des lokalen pH-Werts oder örtlicher Muster funktioneller Gruppen, wie mit den polymeren unterschiedlichen Molekulargewichts gezeigt werden konnte. Vermutlich reichert sich der polymere Modifikator durch vorübergehende Bindungen dicht am Kristall an und kontrolliert so die Form der Oberfläche, indem er die Auflösung an verschiedenen Stellen mit unterschiedlicher Selektivität unterstützt. Schon die bloße Nähe eines Polymers erniedrigt die Oberflächenenergie der verschiedenen Kristallflächen in unterschiedlichem Ausmaß, was zu verändertem Auflösungs- und Wachstumsverhalten führt. Unsere Experimente stimmen mit den Untersuchungen von Nancollas et al. überein, die fanden, dass das Kristallwachstum von Calciumphosphatoctahydrat mit Polyasparginsäure schon bei scheinbaren Oberflächenbelegungen von 1 % der gesamten Kristalloberfläche wirkungsvoll blockiert wird,<sup>[23]</sup> was keinen Platz lässt für rein statische Erklärungskonzepte.

Die Möglichkeit, selbst die intakte (010)-Ebene anzugreifen, ist offensichtlich eine Funktion des Molekulargewichts des Carboxylatgruppen-haltigen Polymers, und verschiedene funktionelle Polypeptide fungieren als „Schnitzwerkzeuge“, die unterschiedliche Kristallflächen herausarbeiten. Interessanterweise wechselwirkt und modifiziert schon das einfache und wohlbekannte BSA Calciumphosphat auf zwei verschiedene Weisen, indem es entweder über die sauren oder die basischen Aminosäurereste mit der Kristalloberfläche wechselwirkt.

Offensichtlich sind in den vorliegenden Experimenten kinetische Betrachtungen wichtiger als eine potentielle epitaktische Beziehung zwischen der Kristalloberfläche und dem Polymer. Dies macht deutlich, dass ein flexiblerer Ansatz zur kontrollierten Kristallisation oder Biomineralisierung unter Berücksichtigung von Grenzflächenenergien und dynamischen Kristallisations-/Auflösungs-Gleichgewichten vonnöten ist.

Eingegangen am 22. Februar,  
veränderte Fassung am 28. Juni 2001 [Z16668]

- [1] S. Mann in *Biomimetic Materials Chemistry* (Hrsg.: S. Mann), VCH, Weinheim, **1996**, S. 1.
- [2] S. Mann in *Inorganic Materials*, 2. Aufl. (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare), Wiley, New York, **1996**, S. 255.
- [3] S. Weiner, L. Addadi, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 689.
- [4] E. Beniash, L. Addadi, S. Weiner, *J. Struct. Biol.* **1999**, 125, 50.

- [5] S. Mann, B. R. Heywood, S. Rajam, J. D. Birchall, *Nature* **1998**, 334, 692.
- [6] B. R. Heywood, S. Mann, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 9.
- [7] G. H. Nancollas, W. J. Wu, *J. Cryst. Growth* **2000**, 11, 137.
- [8] P. E. Hillner, A. J. Gratz, S. Manne, P. K. Hansma, *Geology* **1992**, 20, 359.
- [9] P. E. Hillner, S. Manne, A. J. Gratz, P. K. Hansma, *Ultramicroscopy* **1992**, 42, 1387.
- [10] H. H. Teng, P. M. Dove, C. A. Orme, J. J. De Yoreo, *Science* **1998**, 282, 724.
- [11] K. J. Davis, P. M. Dove, J. J. De Yoreo, *Science* **2000**, 290, 1134.
- [12] D. A. Walters, B. L. Smith, A. M. Belcher, G. T. Palocz, G. D. Stucky, D. E. Morse, P. K. Hansma, *Biophys. J.* **1997**, 72, 1425.
- [13] B. L. Smith, G. T. Palocz, P. K. Hansma, R. P. Levine, *J. Cryst. Growth* **2000**, 211, 116.
- [14] M. Sedlak, M. Antonietti, H. Cölfen, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 247.
- [15] J. Stavek, M. Sipek, I. Hirasawa, K. Toyokura, *Chem. Mater.* **1996**, 4, 545.
- [16] E. Matijevic, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, 1, 176.
- [17] S. K. Wolk, G. Swift, Y. H. Paik, K. M. Yocom, R. L. Smith, E. S. Simon, *Macromolecules* **1994**, 27, 7613.
- [18] L. Scudiero, S. C. Langford, J. T. Dickinson, *Tribol. Lett.* **1999**, 6, 41.
- [19] C. A. Beevers, *Acta Crystalllogr.* **1958**, 11, 273.
- [20] A. Tsortos, G. H. Nancollas, *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 209, 109.
- [21] M. Owen, J. T. Triffitt, R. A. Melick in *Hard Tissue Growth, Repair and Remineralization* (Hrsg.: K. Elliott, D. W. Fitzsimons), Elsevier, Amsterdam, **1973**, S. 263.
- [22] T. Peters in *Advances in Protein Chemistry*, Vol. 37 (Hrsg.: C. B. Anfinsen, J. T. Edsall, F. M. Richards), Academic Press, San Diego, **1985**, S. 161.
- [23] E. M. Burke, Y. Guo, L. Colon, M. Rahima, A. Veis, G. H. Nancollas, *Colloids Surf. B* **2000**, 17, 49.
- [24] Diese „Filme“ können im Internet angesehen werden: <http://www.mpikg-golm.mpg.de/kc/anna/>.

## Ein großes, neuartiges Polyoxowolframat: [As<sup>III</sup>W<sub>65</sub>O<sub>217</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>]<sup>26-</sup> \*\*

Ulrich Kortz,\* Masha G. Savelieff, Bassem S. Bassil  
und Michael H. Dickman

Polyoxoanionen sind angesichts ihrer Strukturvielfalt und ihrer interessanten Eigenschaften in den Bereichen Katalyse, Materialwissenschaften und Medizin einzigartige Metall-Sauerstoff-Cluster.<sup>[1-4]</sup> Polyoxometallate wurden erstmals vor mehr als 100 Jahren erwähnt, aber die Strukturen vieler Verbindungen wurden erst in letzter Zeit durch Einkristall-

[\*] Prof. U. Kortz, M. G. Savelieff, B. S. Bassil  
Department of Chemistry  
American University of Beirut  
P.O. Box 11-0236, Riad El Solh Beirut 1107 2020 (Libanon)  
Fax: (+961) 1-744461  
E-mail: [ulrich.kortz@aub.edu.lb](mailto:ulrich.kortz@aub.edu.lb)  
Dr. M. H. Dickman  
Department of Chemistry  
Georgetown University, Box 571227  
Washington, DC 20057-1227 (USA)

[\*\*] U.K. dankt der American University of Beirut für die Unterstützung seiner Forschung durch einen URB-Grant. Wir danken Nebebech Belai für die Messung des NMR-Spektrums. Die Abbildungen 1–4 wurden mit dem Programm Diamond Version 2.1b (Crystal Impact GbR) angefertigt.

Röntgenstrukturanalysen aufgeklärt. Mit dieser analytischen Methode konnten die Strukturen einer Vielzahl von neuartigen Polyoxoanionen unterschiedlicher Form und Größe bestimmt werden.

In den letzten Jahren hat aber nicht nur die Zahl, sondern auch die Größe der beschriebenen Strukturen deutlich zugenommen. Bis vor wenigen Jahren waren das Isopolyanion  $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{8-}$  sowie die Heteropolyanionen  $[\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]^{28-}$  und  $[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{148}]^{33-}$  Beispiele für die größten bis dahin publizierten Polyoxometallate. Dann aber berichteten Müller et al. über eine Klasse von Riesen-Polyoxomolybdatkugeln, -körben und -ringen, die aus bis zu 248 Molybdänatomen aufgebaut sind,<sup>[8]</sup> und Pope et al. über ein Polyoxowolframat mit 148 Wolframatomen,  $[\text{As}_{12}\text{Ce}_{16}(\text{H}_2\text{O})_{36}\text{W}_{148}\text{O}_{524}]^{76-}$ .<sup>[9]</sup>

Der Mechanismus der Bildung von Polyoxometallaten ist noch immer nicht genau verstanden, und der Prozess wird üblicherweise als Selbstorganisation behandelt. Daher ist es gewöhnlich nicht möglich, eine mehrstufige Sequenz für die Synthese eines neuartigen Polyoxometallats zu entwerfen. Das Design neuer Polyoxometallate bleibt daher eine Herausforderung.

Wir berichten hier über die Synthese und die Strukturbestimmung des bislang größten Wolframatoarsenats(III),  $[\text{As}_6^{\text{III}}\text{W}_{65}\text{O}_{217}(\text{H}_2\text{O})_7]^{26-}$  **1**. Dieses neuartige Polyoxoanion wird aus saurer Lösung (pH 2) in guter Ausbeute (71 %) isoliert. Ebenso konnten wir die analoge Antimon(III)-Verbindung,  $[\text{Sb}_6^{\text{III}}\text{W}_{65}\text{O}_{217}(\text{H}_2\text{O})_7]^{26-}$  **2**, in sehr guter Ausbeute (90 %) synthetisieren und FT-IR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch charakterisieren.

Die kompakte Struktur von **1** mit idealisierter  $C_{2h}$ -Symmetrie (Abbildung 1 und 2) ist aus vier inneren ( $\beta$ - $\text{AsW}_9\text{O}_{33}$ )-

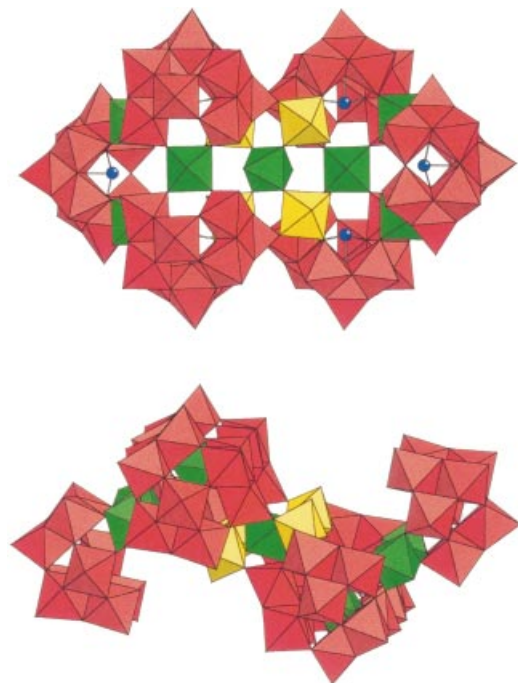


Abbildung 1. Polyederdarstellung von  $[\text{As}_6^{\text{III}}\text{W}_{65}\text{O}_{217}(\text{H}_2\text{O})_7]^{26-}$  **1**: Aufsicht (oben) und Seitenansicht (unten). Die Arsenatome sind blau und alle  $\text{WO}_6$ -Oktaeder der ( $\text{AsW}_9\text{O}_{33}$ )-Fragmente rot dargestellt, die verbleibenden  $\text{WO}_6$ -Oktaeder entweder gelb ( $\text{cis-O}_2\text{W}(\mu_2\text{-O})_4$ ) oder grün ( $\text{trans-O}(\text{H}_2\text{O})\text{W}(\mu_2\text{-O})_4$ ).

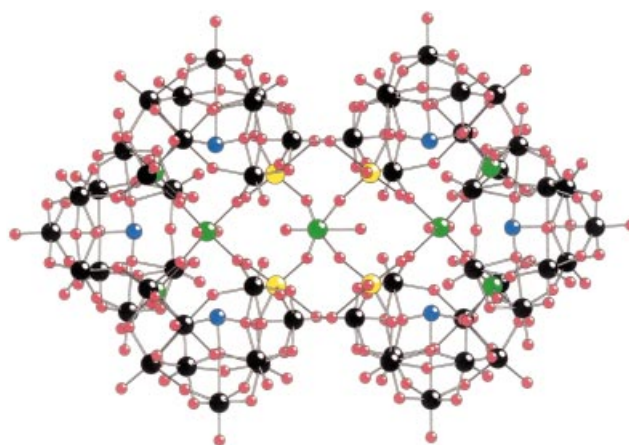


Abbildung 2. Kugel-Stab-Darstellung von **1**. O: rot, As: blau, W-Atome der ( $\text{AsW}_9\text{O}_{33}$ )-Fragmente: schwarz; weitere W-Atome: gelb ( $\text{cis-O}_2\text{W}(\mu_2\text{-O})_4$ ) oder grün ( $\text{trans-O}(\text{H}_2\text{O})\text{W}(\mu_2\text{-O})_4$ ).

und zwei äußeren ( $\alpha$ - $\text{AsW}_9\text{O}_{33}$ )-Fragmenten aufgebaut, die über insgesamt elf eckenverknüpfte  $\text{WO}_6$ -Oktaeder miteinander verbunden sind, sodass **1** mit der Formel  $[(\beta\text{-AsW}_9\text{O}_{33})_4(\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{33})_2(\text{WO}_2)_4\{\text{WO}(\text{H}_2\text{O})\}_6\text{WO}_5(\text{H}_2\text{O})]^{26-}$  beschrieben werden kann. Die Anordnung der sechs ( $\text{AsW}_9\text{O}_{33}$ )-Einheiten ähnelt einem Cyclohexanring in Sesselkonformation.

Es gibt auch alternative Möglichkeiten, die Struktur von **1** zu beschreiben. Die dimere Natur von **1** könnte durch die Formel  $[\text{WO}(\text{H}_2\text{O})\{\text{As}_3\text{W}_{32}\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2]^{26-}$  wiedergegeben werden. Man sollte sich aber vergegenwärtigen, dass **1** aus  $[\text{As}_2\text{W}_{19}\text{O}_{67}(\text{H}_2\text{O})]^{14-}$  synthetisiert wurde, und solche Fragmente können sehr leicht in der Struktur von **1** identifiziert werden (Abbildung 2 und 3). Allerdings ist das dilacunare Polyanion  $[\text{As}_2\text{W}_{19}\text{O}_{67}(\text{H}_2\text{O})]^{14-}$  aus zwei ( $\alpha$ - $\text{AsW}_9\text{O}_{33}$ )-Untereinheiten aufgebaut, die durch eine  $\text{WO}(\text{H}_2\text{O})$ -Gruppe verbunden sind. Dies wird am besten durch die Formel  $[\text{WO}(\text{H}_2\text{O})(\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{14-}$  wiedergegeben (Abbildung 4). In der Struktur von **1** können zwei Typen von

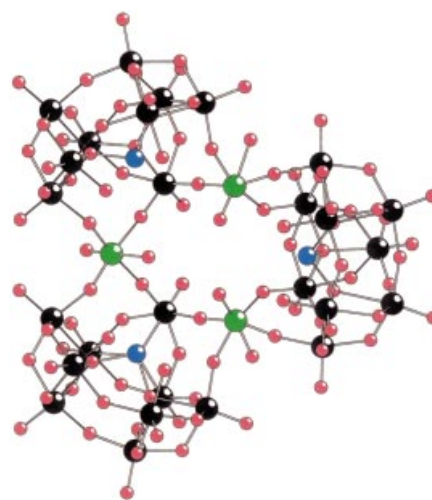


Abbildung 3. Kugel-Stab-Darstellung einer trimeren, cyclischen Unter-einheit von **1**. Das ( $\alpha$ - $\text{AsW}_9\text{O}_{33}$ )-Fragment (rechts) und die beiden ( $\beta$ - $\text{AsW}_9\text{O}_{33}$ )-Fragmente (links) sind über drei  $\text{trans-O}(\text{H}_2\text{O})\text{W}(\mu_2\text{-O})_4$ -Gruppen miteinander verknüpft. Gleicher Farbcode wie in Abbildung 2.

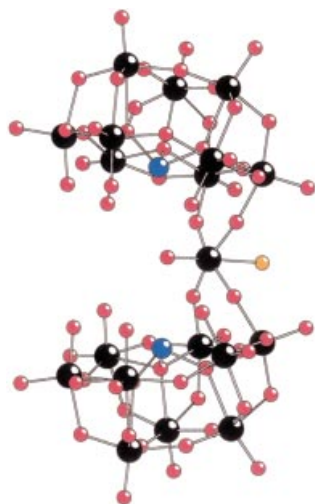
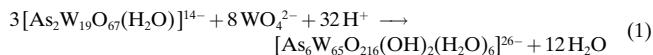


Abbildung 4. Kugel-Stab-Darstellung der Struktur von  $[\text{As}_2\text{W}_{19}\text{O}_{67}(\text{H}_2\text{O})]^{14-}$  im Kristall von  $\text{K}_{6,25}\text{NaNi}[\text{As}_2\text{W}_{19}\text{O}_{67}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 31,5\text{H}_2\text{O}$ . W: schwarz, As: blau, O: rot. Das Wassermolekül (O: orange) ist an das Wolframatom gebunden, welches die beiden  $(\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{33})$ -Fragmente verbrückt.

$[\text{As}_2\text{W}_{19}\text{O}_{67}(\text{H}_2\text{O})]^{14-}$ -Fragmenten identifiziert werden,  $[\text{WO}(\text{H}_2\text{O})(\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{33})(\beta\text{-AsW}_9\text{O}_{33})]^{14-}$  und  $[\text{WO}(\text{H}_2\text{O})(\beta\text{-AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{14-}$ , weshalb die Bildung von **1** als Kondensation von  $[\text{WO}(\text{H}_2\text{O})(\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{14-}$ -Polyanionen beschrieben werden kann, die mit einer  $60^\circ$ -Rotation von Gruppen kantenverknüpfter  $\text{WO}_6$ -Oktaeder einhergeht. Es könnte auch hilfreich sein, die Synthese von **1** durch Gleichung (1) wiederzugeben.



In dieser Beschreibung wird deutlich, dass einige zusätzliche Wolframatom benötigt werden, welche im Verlauf der Reaktion freigesetzt werden müssen, sehr wahrscheinlich als Folge einer Umlagerung von  $[\text{As}_2\text{W}_{19}\text{O}_{67}(\text{H}_2\text{O})]^{14-}$ . Dieses Polyanion entsteht bei pH 6–6,5, und es ist bekannt, dass die beiden lakunaren Positionen beim Ansäuern nacheinander von Wolframatom besetzt werden. Das monolakunare Polyanion  $[\text{As}_2\text{W}_{20}\text{O}_{68}(\text{H}_2\text{O})]^{10-}$  ist im Bereich pH 2–4 stabil, und in sehr saurem Medium (pH 0) dominiert das Polyanion  $[\text{As}_2\text{W}_{21}\text{O}_{69}(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$ . Offenbar ist keines der beiden Polyanionen im Bereich pH 0–2 stabil. Interessanterweise kann **1** nur bei pH 1,5–2,0 synthetisiert werden, wie unsere Ergebnisse zeigen.

Das Anion **1** kann als der größere Verwandte des kronenförmigen Polyanions  $[\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]^{28-}$  betrachtet werden, das vor einiger Zeit von Hervé et al. beschrieben wurde.<sup>[6]</sup> Dieses Anion besteht aus vier  $(\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{33})$ -Fragmenten, die durch vier  $\text{WO}_6$ -Oktaeder verknüpft sind. Die Synthese von  $[\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]^{28-}$  beinhaltet jedoch eine stöchiometrische Reaktion von Wolframat und Metaarsenit bei pH 4. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass die Struktur von **1** geschlossener ist als die von  $[\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]^{28-}$ . Des Weiteren findet man in  $[\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]^{28-}$  nur eine Art von  $(\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{33})$ -verknüpfenden Wolframatom,  $\text{cis-O}_2\text{W}(\mu_2\text{-O})_4$ , wohingegen es in **1**

zwei Arten gibt,  $\text{cis-O}_2\text{W}(\mu_2\text{-O})_4$  ( $4 \times$ ) und  $\text{trans-O}(\text{H}_2\text{O})\text{W}(\mu_2\text{-O})_4$  ( $7 \times$ ; Abbildung 1).

Pope et al. berichteten über das sehr große Polyoxowolframat  $[\text{As}_{12}\text{Ce}_{16}(\text{H}_2\text{O})_{36}\text{W}_{148}\text{O}_{524}]^{76-}$  mit einer kompakten Struktur aus zwölf  $(\text{AsW}_9\text{O}_{33})$ - und vier  $(\text{W}_5\text{O}_{18})$ -Einheiten.<sup>[9]</sup> Diese werden durch zusätzliche 30  $\text{WO}_6$ -Oktaeder und 16  $\text{Ce}^{3+}$ - (oder auch  $\text{La}^{3+}$ -) Ionen zusammengehalten. Es ist erstaunlich, dass diese Verbindung ebenso wie  $[\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]^{28-}$  aus den aufbauenden Elementen statt aus einem vorgeformten Polyoxoanion gebildet wird.

Die protonierten Stellen in **1** wurden durch Berechnung der Bindungswertsummen identifiziert.<sup>[10]</sup> Demzufolge sind 7 der 65 Wolframatom in **1** (grüne Oktaeder in Abbildung 1) an ein terminales Wassermolekül gebunden, welches *trans*-ständig zu einer terminalen Oxogruppe ist. Das zentrale W-Atom (W33) gehört zu dieser Gruppe, denn wie die kristallographische Verfeinerung ergeben hat, ist es über zwei symmetrieverwandte Positionen fehlgeordnet, die dem kristallographischen Inversionszentrum sehr nahe liegen. Daher wird die Koordination von W33 besser durch *trans-O*-( $\text{H}_2\text{O}$ ) $\text{W}(\mu_2\text{-O})_4$  beschrieben als durch *trans*-( $\text{HO}$ ) $_2\text{W}(\mu_2\text{-O})_4$ . Einer Elementaranalyse zufolge werden die 26 negativen Ladungen von **1** durch Kaliumkationen neutralisiert. Jedoch konnte nur die Hälfte aller Kaliumionen durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse identifiziert werden, wahrscheinlich aufgrund von Fehlern. Vier dieser Kationen (K1, K1', K4, K4') befinden sich in den beiden Vertiefungen von **1** und stabilisieren offenbar die Sesselstruktur des Polyanions. Die anderen neun Kaliumionen besetzen externe Positionen und sind mit Oxogruppen benachbarter Polyoxoanionen sowie mit endständigen Wassermolekülen verknüpft.

Da **1** diamagnetisch ist, lag es nahe, seine Eigenschaften in Lösung  $^{183}\text{W}$ -NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Festes  $\text{LiClO}_4$  wurde einer wässrigen Lösung des Kaliumsalzes von **1** zugegeben, um dessen Löslichkeit zu erhöhen. Wenn die Festkörperstruktur von **1** in Lösung erhalten bleibt, dann erwartet man 18 Signale im Intensitätsverhältnis 4:4:4:4:4:4:4:4:4:4:4:4:4:4:2:2:1. Das  $^{183}\text{W}$ -NMR-Spektrum (12,5 MHz, Bruker-AM-300WB-Spektrometer) zeigt die erwartete Zahl von Signalen zwischen  $\delta = -80$  und  $-230$ . Viele der Signale liegen jedoch sehr dicht beieinander, und wegen Signalüberlappungen ist eine detailliertere Interpretation nicht möglich. Interessanterweise hatten Pope et al. mit  $[\text{As}_{12}\text{La}_{16}(\text{H}_2\text{O})_{36}\text{W}_{148}\text{O}_{524}]^{76-}$  das gleiche Problem, da mindestens 15 der 21 erwarteten  $^{183}\text{W}$ -NMR-Signale in einem sehr ähnlichen Bereich zwischen  $\delta = -60$  und  $-260$  auftraten.<sup>[9]</sup> Eine detaillierte Studie der chemischen und physikalischen Eigenschaften von **1** und **2** ist Gegenstand laufender Arbeiten.

### Experimentelles

Das Kaliumsalz von **1** wurde ausgehend von  $\text{K}_{14}[\text{As}_2\text{W}_{19}\text{O}_{67}(\text{H}_2\text{O})]$  synthetisiert. Die Existenz des dilakunaren Polyanions  $[\text{As}_2\text{W}_{19}\text{O}_{67}]^{14-}$  wurde bereits vor vielen Jahren von Tourné et al. vorgeschlagen, aber die Synthesebedingungen wurden lediglich qualitativ beschrieben, und bis jetzt ist dessen Struktur nicht durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt worden.<sup>[11]</sup>

Zur Synthese von  $\text{K}_{14}[\text{As}_2\text{W}_{19}\text{O}_{67}(\text{H}_2\text{O})]$  wurden  $\text{As}_2\text{O}_3$  (0,89 g, 4,5 mmol),  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (18,8 g, 57 mmol) und KCl (0,67 g, 9,0 mmol) in 50 mL

H<sub>2</sub>O bei 80 °C unter Rühren gelöst. Danach wurde ein pH-Wert von 6.3 durch tropfenweise Zugabe von 12 M HCl eingestellt. Die Lösung wurde 10 min bei 80 °C gehalten und dann filtriert. Schließlich wurden 15 g KCl zugegeben, und die Lösung wurde 15 min gerührt. Der erhaltene, weiße Niederschlag wurde abfiltriert und bei 80 °C getrocknet, wobei 15.4 g Produkt (Ausbeute 95 %) erhalten wurden, das laut FT-IR-Spektrum rein war. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 941, 892, 803, 742, 629, 504, 462, 442 cm<sup>-1</sup>.

Einkristalle eines gemischten Kalium-Natrium-Nickel-Salzes von [As<sub>2</sub>W<sub>19</sub>O<sub>67</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>14-</sup> erhielten wir aus einer Natriumacetat-Pufferlösung (0.5 M, pH 5.5): K<sub>6.25</sub>NaNi[As<sub>2</sub>W<sub>19</sub>O<sub>67</sub>(H<sub>2</sub>O)] · 31.5 H<sub>2</sub>O. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigte das erwartete dilakunare Polyanion (Abbildung 4).<sup>[12]</sup> Die Struktur im Festkörper (und sehr wahrscheinlich auch die in Lösung) wird durch die Kaliumionen stabilisiert. Der Röntgenstrukturanalyse zufolge ist ein Kaliumion über die beiden lakunaren Positionen fehlgeordnet (Besetzung jeweils 0.5). Höchstwahrscheinlich sind sterische Gründe dafür verantwortlich, dass jedes Polyanion nur ein Kaliumion umschließen kann. Das Nickelion war über drei Positionen außerhalb der lakunaren Positionen fehlgeordnet (Besetzung jeweils 0.33).

Zur Synthese des Kaliumsalzes des Titananions **1** wurden 3.0 g (0.57 mmol) K<sub>14</sub>[As<sub>2</sub>W<sub>19</sub>O<sub>67</sub>(H<sub>2</sub>O)] in 40 mL H<sub>2</sub>O gelöst. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 4 M HCl auf 1.9 eingestellt. Die Lösung wurde 15 min zum Sieden erhitzt, anschließend heiß filtriert und in einem geschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur stehengelassen. Der pH-Wert war jetzt 2.1. Am darauffolgenden Tag setzte die Bildung farbloser Kristalle ein, und nach zwei Wochen wurden 1.8 g (Ausbeute 71 %) kristallines Produkt isoliert. Die Synthese des Kaliumsalzes von **1** ist der von Hervé et al. für K<sub>10</sub>[As<sub>2</sub>W<sub>20</sub>O<sub>68</sub>(H<sub>2</sub>O)] beschriebenen sehr ähnlich, und der einzige, aber entscheidende Unterschied besteht im pH-Wert nach dem Ansäuern. Wenn der pH-Wert vor dem Erhitzen niedriger als 1.5 ist, entsteht [As<sub>2</sub>W<sub>20</sub>O<sub>68</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>10-</sup>, liegt er aber im Bereich 1.5–2.0 wird **1** gebildet. K<sub>26</sub>[As<sub>6</sub>W<sub>65</sub>O<sub>217</sub>(H<sub>2</sub>O)] · 15 H<sub>2</sub>O: Elementaranalyse (%): ber. (gef.): K 5.9 (6.7), As 2.6 (2.8), W 69.1 (69.0); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 969, 914, 887, 824, 769, 714, 670, 630, 485, 442 cm<sup>-1</sup>. Kristallstrukturanalyse von K<sub>26</sub>[As<sub>6</sub>W<sub>65</sub>O<sub>217</sub>(H<sub>2</sub>O)] · 76 H<sub>2</sub>O: Kristallabmessungen 0.28 × 0.22 × 0.22 mm, Kristall montiert auf einer Glasfaser; T = 171(2) K; Siemens-SMART-CCD-Einkristall-Diffraktometer, ausgestattet mit Mo-Anode und Graphitmonochromator ( $\lambda$  = 0.71073 Å). Reflexintensitäten einer ungefähren Kugel wurden bis zu einem  $2\theta_{\max}$ -Wert von 56.9° gemessen;  $\omega$ -Scans; Lorentz- und Polarisationskorrektur; semiempirische (SADABS) Absorptionskorrektur ( $\mu$  = 27.183 mm<sup>-1</sup>; min./max. Transmission 0.0138/0.0480); Zahl der gemessenen Reflexe: 58950; unabhängige Reflexe: 32038; R(int) = 0.091; R(sig) = 0.129. Raumgruppe  $P\bar{1}$ ; a = 18.272(3), b = 19.141(4), c = 24.156(5) Å,  $\alpha$  = 100.034(3),  $\beta$  = 106.969(3),  $\gamma$  = 111.885(3)°, V = 7107(2) Å<sup>3</sup>, Z = 1;  $\rho_{\text{ber.}}$  = 4.180 Mg m<sup>-3</sup>; Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung gegen  $|F^2|$  unter Verwendung aller Reflexe, R<sub>1</sub> = 0.076 für 20200 unabhängige Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$  und 988 Parameter, R<sub>w</sub> = 0.184 für alle Reflexe; max. Restelektronendichte 6.74 e Å<sup>-3</sup>. Verwendete Software: Siemens SMART, SAINT, SHELXTL.<sup>[13]</sup> Die Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert.<sup>[12b]</sup>

Zur Synthese des Caesiumsalzes von **2** wurden Na<sub>9</sub>[α-SbW<sub>9</sub>O<sub>33</sub>] · 19.5 H<sub>2</sub>O<sup>[14]</sup> (6.5 g, 2.3 mmol), Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O (0.76 g, 2.3 mmol) und KCl (1.5 g, 20.7 mmol) in 40 mL H<sub>2</sub>O gelöst. Der pH-Wert der Lösung wurde durch Zugabe von 4 M HCl auf 1.0 eingestellt. Danach wurde die Lösung 15 min zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Nach Zugabe von 3.0 g CsCl und 15 min Rühren wurde der ausgefallene, hellgelbe Niederschlag abfiltriert und an der Luft getrocknet; es wurden 6.5 g Cs<sub>26</sub>[Sb<sub>6</sub>W<sub>65</sub>O<sub>217</sub>(H<sub>2</sub>O)] · 50 H<sub>2</sub>O erhalten (Ausbeute 90 %). Elementaranalyse (%): ber. (gef.): Cs 16.7 (17.0), Sb 3.5 (3.9), W 57.9 (56.0); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 965, 894, 814, 746, 716, 677, 628, 533, 437 cm<sup>-1</sup>.

Eingegangen am 3. Mai 2001 [Z17039]

- [1] „Polyoxometalates“: *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1–390.
- [2] *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti Retroviral Activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, **1994**.
- [3] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 56–70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 34–48.
- [4] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, **1983**.
- [5] B. Krebs, I. Paulat-Bösch, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, 38, 1710–1718.
- [6] M. Leyrie, G. Hervé, *Nouv. J. Chim.* **1978**, 2, 233.

- [7] R. Contant, A. Tézé, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4610–4614; R. Contant, *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 104–111.
- [8] A. Müller, S. Q. N. Shah, H. Böge, M. Schmidtman, *Nature* **1999**, 397, 48–50, zit. Lit.
- [9] K. Wassermann, M. H. Dickman, M. T. Pope, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1513–1516; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1445–1448.
- [10] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, 41, 244–247.
- [11] a) C. Tourné, A. Revel, G. Tourné, M. Vendrell, *C.R. Acad. Sci. Ser. III* **1973**, 277, 643–645; b) C. Tourné, G. Tourné, *C.R. Acad. Sci. Ser. III* **1975**, 281, 933–936.
- [12] a) Kristallstrukturanalyse für K<sub>6.25</sub>NaNi[As<sub>2</sub>W<sub>19</sub>O<sub>67</sub>(H<sub>2</sub>O)] · 31.5 H<sub>2</sub>O: Kristallabmessungen 0.24 × 0.16 × 0.06 mm, Kristall montiert auf einer Glasfaser; T = 167(2) K; Siemens-SMART-CCD-Einkristall-Diffraktometer, ausgestattet mit Mo-Anode und Graphitmonochromator ( $\lambda$  = 0.71073 Å). Reflexintensitäten einer ungefähren Kugel wurden bis zu einem  $2\theta_{\max}$ -Wert von 56.6° gemessen;  $\omega$ -Scans; Lorentz- und Polarisationskorrektur; semiempirische (SADABS) Absorptionskorrektur ( $\mu$  = 25.212 mm<sup>-1</sup>; min./max. Transmission 0.147910/0.355847); Zahl der gemessenen Reflexe: 52531; unabhängige Reflexe: 21837; R(int) = 0.079; R(sig) = 0.096. Raumgruppe  $P\bar{1}$ ; a = 11.7468(7), b = 17.4175(11), c = 24.1241(14) Å,  $\alpha$  = 71.2420(10),  $\beta$  = 77.1150(10),  $\gamma$  = 85.7750(10)°, V = 4555.9(5) Å<sup>3</sup>, Z = 2;  $\rho_{\text{ber.}}$  = 4.054 Mg m<sup>-3</sup>; Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung gegen  $|F^2|$  unter Verwendung aller Reflexe, R<sub>1</sub> = 0.059 für 16121 unabhängige Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$  und 748 Parameter, R<sub>w</sub> = 0.136 für alle Reflexe; max. Restelektronendichte 4.73 e Å<sup>-3</sup>. Verwendete Software: Siemens SMART, SAINT, SHELXTL. <sup>[13]</sup> Die Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-411888 (K<sub>26</sub>[As<sub>6</sub>W<sub>65</sub>O<sub>217</sub>(H<sub>2</sub>O)] · 76 H<sub>2</sub>O) und -411889 (K<sub>6.25</sub>NaNi[As<sub>2</sub>W<sub>19</sub>O<sub>67</sub>(H<sub>2</sub>O)] · 31.5 H<sub>2</sub>O) angefordert werden.
- [13] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467–473; SHELXTL Structure Determination Software Programs, Siemens Analytical X-ray instruments, Madison, WI, **1990**; SAINT Users Manual, Version 4.050, Siemens Analytical X-ray instruments, Madison, WI, **1996**.
- [14] M. Bösing, I. Loose, H. Pohlmann, B. Krebs, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1232–1237.

## Die oxidative Öffnung von Cycloalkanolen: ein effizienter Zugang zu $\omega$ -Iodcarbonylverbindungen\*\*

José Barluenga,\* Francisco González-Bobes, Sreenivasa R. Ananthoju, Miguel A. García-Martín und José M. González

Die Entwicklung neuer Zugänge zum Aufbau des Kohlenstoffgerüsts organischer Verbindungen gehört zu den wichtigsten Zielsetzungen in der organischen Synthese. In diesem Sinne ist auch eine allgemein anwendbare Methode zur Überführung leicht zugänglicher cyclischer Alkohole in di-

[\*] Prof. Dr. J. Barluenga, F. González-Bobes, Dr. S. R. Ananthoju, Dr. M. A. García-Martín, Dr. J. M. González  
Instituto Universitario de Química Organometálica „Enrique Moles“  
Unidad Asociada al CSIC, Universidad de Oviedo  
33071 Oviedo (Spanien)  
Fax: (+34) 98-5103450  
E-mail: barluenga@sauron.quimica.uniovi.es

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Educación Superior (DGES) (Förder-Nr. PB97-1271) unterstützt. F.G.-B. dankt der Fundación para el Formento de la Investigación Científica Aplicada y la Tecnología für ein Stipendium.