

Ein Gadolinium-verbrückter Polywolframarsenat(III)-Nanocluster: [Gd₈As₁₂W₁₂₄O₄₃₂(H₂O)₂₂]^{60−}***

Firasat Hussain,* Franziska Conrad und Greta R. Patzke*

Polyoxometallate (POMs: molekulare Oxocluster von Übergangsmetallen in hohen Oxidationsstufen)^[1–3] weisen eine bislang unübertroffene Strukturvielfalt und Bandbreite möglicher Anwendungen auf, z.B. in Medizin, Katalyse, multifunktionaler Materialentwicklung, Diagnostik, Bio- und Nanotechnologie.^[4–16] Unter den unzähligen POMs zeichnen sich die lanthanoidhaltigen Vertreter durch ihre besonders interessanten Eigenschaften aus, unter anderem im Hinblick auf Magnetismus, Lumineszenz und Lewis-saure Katalyse oder in der Entwicklung von Kontrastmitteln für die Magnetresonanztomographie (MRT) auf der Basis von Gd-POMs.^[17] Zur Herstellung neuer Polyoxometallat-Komplexe mit einer hohen Zahl an Metallzentren oder ausgedehnter Metall-Sauerstoff-Gerüstverbindungen ist die folgende Synthesestrategie besonders geeignet: Ein lakunares POM-Fragment kann seine stark basischen Sauerstoffatome großen, oxophilen Lanthanoidkationen effizient zur Verfügung stellen.

Die Entdeckung der ersten lanthanoidhaltigen POMs im Jahre 1971^[18] löste daher rege Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet aus, die weiterhin andauern (ausgewählte Arbeitsgruppen: Pope, Müller, Francesconi, Yamase, Krebs, Gouzerh, Sécheresse und Kortz; eine detailliertere Übersicht ist in Tabelle S1 der Hintergrundinformationen zu finden).^[19] Das größte bekannte Polyoxowolframatom ist das von Pope et al. hergestellte, Cer-haltige Polywolframarsenat(III)^[20] [Ce₁₆As₁₂(H₂O)₃₆W₁₄₈O₅₂₄]^{76−}, gefolgt von einer dimethylzinnhaltigen W₁₀₈-Spezies, die von einem der Autoren publiziert wurde.^[21] Diese Rangfolge ändert sich nun mit der vorliegenden Arbeit: Hier berichten wir über das zweitgrößte

bislang charakterisierte Polyoxowolframatom, den lanthanoidhaltigen Nanocluster [Gd₈As₁₂W₁₂₄O₄₃₂(H₂O)₂₂]^{60−} (**1**).

Auch die größten Polyoxowolframatom-Spezies sind jedoch hinsichtlich ihrer Zahl von Metallzentren den von Müller entdeckten molybdänhaltigen Keplerat-POMs, deren charakteristisches Bauelement {(Mo)Mo₅}-Einheiten mit fünfzähliger Symmetrie sind, deutlich unterlegen.^[22] Pentagonale Elemente sind allgemein unverzichtbar für die Konstruktion großer molekularer Spezies mit gekrümmten Flächen. Daher bleibt die Suche nach hochmolekularen Polyoxowolframaten, deren Ausmaße jene der Keplerat-Polyoxometallate erreichen, eine schwierige Aufgabe. Diesem Ziel rückten vor kurzem Müller et al. ein großes Stück näher, als sie ein hier als {W₇₂Mo₆₀} abgekürztes POM entdeckten, das unter den Tausenden bislang charakterisierten Polyoxowolframaten als erstes die {(W)W₅}-Schlüsseleinheiten enthält.^[19] Das wichtigste Bauprinzip unter den monosubstituierten lanthanoidhaltigen POMs sind jedoch Fragmente des Keggin-Typs, aus denen eindimensionale Ketten, zweidimensionale Schichten oder auch Sandwich-POMs konstruiert werden können.^[14,19h,j] Daher untersuchten wir systematisch die Reaktivität der mittleren und späten Lanthanoidkationen gegenüber dem dilakunaren Polyoxowolframatom [As₂W₁₉O₆₇(H₂O)]^{14−}, das über ein freies Elektronenpaar verfügt.^[23–25]

[As₂W₁₉O₆₇(H₂O)]^{14−} ist aus zwei {AsW₉O₃₃}-Untereinheiten aufgebaut, die über ein {WO₆}-Oktaeder miteinander verbunden sind. Dieses Anion geht vielfältige Isomerisierungen in Gegenwart von Alkalimetallkationen bei niedrigen pH-Werten ein.^[23–25] Aus diesem Grunde ist die Kombination des [As₂W₁₉]-Bausteins mit Lanthanoidkationen in konzentrierten natriumhaltigen Lösungen ein vielversprechender Ansatz, gezielt die oft angestrebten, aber nur selten erhaltenen, großen Polyoxowolframatom-Spezies herzustellen, wie vor kurzem veröffentlichte Arbeiten zu Ln-POMs mit {AsW₉}-Einheiten belegen.^[25]

Auf diesem Wege erhielten wir das erste achtkernige gadoliniumhaltige Wolframarsenat(III), [Gd₈As₁₂W₁₂₄O₄₃₂(H₂O)₂₂]^{60−} (**1**), das 124 Wolframzentren enthält (Abbildung 1). Darüber hinaus ist **1** länger als andere lanthanoidhaltige Polyoxowolframatomate, die aus mehr als 100 Wolframatomaten aufgebaut sind. Polyanion **1** wurde in einer einstufigen Umsetzung des dilakunaren POM^[23] K₁₄[As₂W₁₉O₆₇(H₂O)] mit Gd(NO₃)₃·6H₂O im Verhältnis 1:2 in einem 1M NaOAc/CH₃COOH-Puffer bei pH 4.7 als gemischtes Natrium-Kalium-Caesium-Salz mit der empirischen Summenformel Na₃₅K₁₄Cs₁₁[Gd₈As₁₂W₁₂₄O₄₃₂(H₂O)₂₂]ⁿ·nH₂O (*n* ≈ 123) erhalten. Eine alternative Route zu Polyanion **1** besteht in der Reaktion der oben beschriebenen Ausgangsverbindungen in einem 0.5M NaOAc/CH₃COOH-Puffer bei pH 4.7, doch wird dabei eine deutlich niedrigere Ausbeute erhalten.

[*] Dr. F. Hussain, F. Conrad, Prof. G. R. Patzke
Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Zürich
Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 446-356-802
E-Mail: firasat.hussain@aci.uzh.ch
greta.patzke@aci.uzh.ch

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (SNF-Förderungsprofessur PP002-114711/1) und der Universität Zürich unterstützt. Wir danken Dr. B. Spingler (Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich) für hilfreiche Diskussionen zur Kristallographie und S. Weyeneth (Physik-Institut der Universität Zürich) für Unterstützung bei den magnetischen Messungen. Für ihre Hilfe bei den AFM-Untersuchungen danken wir Prof. A. Stemmer sowie R. Enning (Micro and Nano Science Platform, ETH Zürich). Wir danken Dr. R. Wepf (Elektronenmikroskopie ETH Zürich, EMEZ) für Cryo-REM-Analysen, dem Zentrum für Mikroskopie und Bildanalyse (ZMB) der Universität Zürich für Unterstützung und Y. Zhou für Hilfe bei den REM-Untersuchungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200903299> zu finden.

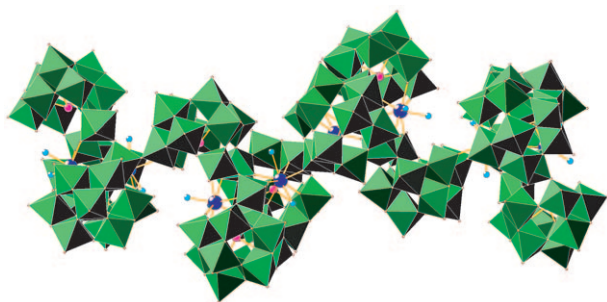


Abbildung 1. Polyeder-Darstellung von $[\text{Gd}_6\text{As}_{12}\text{W}_{124}\text{O}_{432}(\text{H}_2\text{O})_{22}]^{60-}$ (W grün, As pink, Gd blau, O rot, H_2O cyan).

Das neuartige Polyanion kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und das Vorliegen eines kristallographischen Inversionszentrums führt zu einer nominellen Punktgruppensymmetrie vom Typ C_i . Zwei Untereinheiten der Zusammensetzung $\{\text{Gd}_4\text{As}_6\text{W}_{62}\text{O}_{216}(\text{H}_2\text{O})_{11}\}^{30-}$ (**1a**) sind über das Inversionszentrum miteinander verknüpft und konstituieren so Polyanion **1** (Abbildung 1). Die Untereinheit **1a** kann wiederum als Dimer zweier Trimere mit gleicher Ladung beschrieben werden: $\{\text{Gd}_2\text{As}_3\text{W}_{31}\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_6\}^{15-}$ und $\{\text{Gd}_2\text{As}_3\text{W}_{31}\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_6\}^{15-}$ sind durch W31-O114-W32- und Gd1-O113-W37-Brücken miteinander verbunden (Abbildung 2: W31-O114: 2.19 Å, W32-O114: 1.74 Å, Gd1-O113: 2.41 Å, W37-O113: 1.74 Å). Somit bestehen die Bausteine vom Typ **1a** aus sechs $\{B\text{-}\alpha\text{-As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}\}$ -Fragmenten sowie verzerrten $\{\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{O})_6\text{W}_4\text{O}_9\}^{12+}$ - und $\{\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{O})_5\text{W}_4\text{O}_9\}^{12+}$ -Untereinheiten. Jedes der Trimere ist aus drei trilakunaren $\{\text{AsW}_9\text{O}_{33}\}$ -Fragmenten aufgebaut, die durch zwei $\{\text{WO}_6\}$ -Oktaeder, zwei $\{\text{WO}_5(\text{OH})\}$ -Oktaeder oder ein $\{\text{WO}_5(\text{H}_2\text{O})\}$ -Oktaeder verknüpft sind. Diese Form von Konnektivität wurde bislang nur

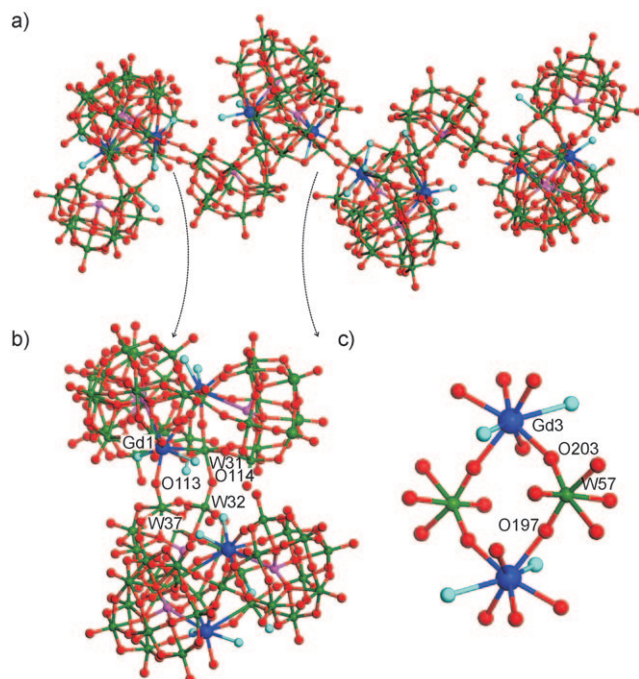


Abbildung 2. a) Kugel-Stab-Modell von $[\text{Gd}_6\text{As}_{12}\text{W}_{124}\text{O}_{432}(\text{H}_2\text{O})_{22}]^{60-}$ (**1**); b) asymmetrische Einheit des Polyanions; c) Zentralteil des Polyanions mit Gd-O-W-Brücken (W grün, As pink, Gd blau, O rot, H_2O cyan).

selten in POM-Strukturen beobachtet; als einige der wenigen Vertreter seien hier die Anionen $[\text{Ho}_5(\text{H}_2\text{O})_{16}(\text{OH})_2\text{As}_6\text{W}_{64}\text{O}_{220}]^{25-}$, $[\text{P}_2\text{W}_{19}\text{O}_{69}(\text{OH})_2]^{14-}$ und $[\text{Si}_2\text{W}_{23}\text{O}_{77}(\text{OH})]^{9-}$ erwähnt.^[19g,26,27] Jede der trimeren Komponenten von **1** enthält zwei achtfach koordinierte Gd^{III} -Ionen mit Gd-O-Bindungslängen von 2.214–2.467 Å. Diese Gadoliniumionen weisen eine lineare Anordnung auf, und jedes ist von zwei terminalen Aqualiganden koordiniert. Die Berechnung der Bindungswinkelsummen (BVS)^[28] ergibt, dass keines der Sauerstoffatome in den insgesamt sechs $\{\text{AsW}_9\text{O}_{33}\}$ -Einheiten innerhalb des $\{\text{Gd}_4\text{As}_6\text{W}_{62}\text{O}_{216}(\text{H}_2\text{O})_{11}\}^{30-}$ -Fragments **1a** protoniert ist, und es wurden drei terminale Dihydroxoliganden in *trans*-Stellung zueinander an drei verschiedenen Wolframzentren lokalisiert. Da keine der W-O-W- oder Gd-O-W-Brücken ein- oder mehrfach protoniert ist, beträgt die Gesamtladung des Polyanions **1**, $[(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_{12}\text{Gd}_8(\text{H}_2\text{O})_{16}\{\text{WO}_5(\text{H}_2\text{O})\}_6]^{60-}$, somit –60 und wird im festen Zustand durch Alkalimetallkationen kompensiert. Wie weiter oben im Detail ausgeführt, ist **1** ein Dimer wiederum dimerer Baueinheiten der Zusammensetzung $\{\text{Gd}_4\text{As}_6\text{W}_{62}\text{O}_{216}(\text{H}_2\text{O})_{11}\}^{30-}$ (**1a**): Dieses hierarchische Bauprinzip macht **1** zum bislang längsten bekannten Polyoxowolframat, mit einer molekularen Ausdehnung von ca. 4.8 nm. Zusammenfassend kann Polyanion **1** als Dimer zweier Polyanionen **1a** aufgefasst werden, die durch terminale Sauerstoffatome der $\{\text{AsW}_9\text{O}_{33}\}$ -Einheit sowie solche an Gd3 über zwei elongierte Gd3-O203-W57-Brücken verbunden sind.

Die Längen der Bindungen zwischen den beiden Dimeren lassen darauf schließen, dass **1** an dieser „Bruchstelle“ in verdünnten Lösungen in seine Konstituenten zerfallen könnte (siehe Abbildung 2: 1.76 Å, Gd3-O203: 2.33 Å, W57-O197: 1.78 Å, Gd3-O197: 2.33 Å). Die Untersuchung der Stabilität großer Polyoxowolframate in Lösung ist generell ein schwieriges Unterfangen, und so scheiterten unsere ersten Versuche, mithilfe der ^{183}W -NMR-Spektroskopie an den beträchtlichen benötigten Probenmengen sowie an Löslichkeitsproblemen. Daher nutzten wir ein weites Spektrum elektronenmikroskopischer Methoden zur Untersuchung von **1**, darunter auch rasterelektronenmikroskopische (REM-) und rasterkraftmikroskopische (AFM-)Messungen.^[29]

Die REM-Untersuchung von Proben nach einem ca. dreiwöchigen Alterungsprozess zeigte die Gegenwart von Agglomeraten mit Durchmessern um 400 nm. Aus den REM/EDXS-Resultaten (Abbildung 3 a und Abbildung SI-5 in den Hintergrundinformationen; EDXS: energiedispersive Röntgenspektroskopie) ist ersichtlich, dass diese aus kleineren Aggregaten von 30–40 nm Größe bestehen. Die beobachteten Elementverhältnisse sind im Einklang mit der aus Elementaranalysen ermittelten Summenformel von **1** im festen

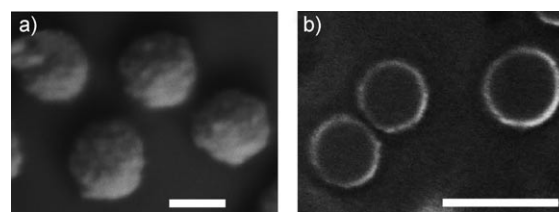


Abbildung 3. a) REM- und b) Cryo-REM-Untersuchungen an Aggregaten aus $[\text{Gd}_6\text{As}_{12}\text{W}_{124}\text{O}_{432}(\text{H}_2\text{O})_{22}]^{60-}$ -Lösungen (Maßstab: 200 nm).

Zustand. Cryo-REM-Analysen (Abbildung 3b) an Lösungen von $\text{Na}_{35}\text{K}_{14}\text{Cs}_{11}[\text{Gd}_8\text{As}_{12}\text{W}_{124}\text{O}_{432}(\text{H}_2\text{O})_{22}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 123$) zeigen darüber hinaus ebenfalls deutlich die Bildung sphärischer Cluster.

Zur Untersuchung der Stabilität des Polyanions **1** in Lösung führten wir AFM-Untersuchungen an Lösungen von $\text{Na}_{35}\text{K}_{14}\text{Cs}_{11}[\text{Gd}_8\text{As}_{12}\text{W}_{124}\text{O}_{432}(\text{H}_2\text{O})_{22}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 123$) eine Woche nach Beginn der Synthese durch, um mögliche Aggregatbildungen im gelösten Zustand ausschließen zu können. Die flüssigen Proben wurden auf einem Glimmersubstrat immobilisiert, um eine möglichst unmittelbare Einsicht in das Verhalten der Cluster in wässriger Lösung gewährleisten zu können. Die Befunde (Details sind in Abbildung SI-6 in den Hintergrundinformationen zu finden) zeigen klar, dass die POMs zweilagige, halbkugelförmige Filme mit einer Ausdehnung um 3 μm auf dem Probenträger bilden. Darüber hinaus zeigten einige aufgeplatzte Aggregate, dass diese aus zwei Schichten von jeweils ca. 4 nm Höhe bestehen. Diese Größenordnung ist im Einklang mit der Länge von $[\text{Gd}_8\text{As}_{12}\text{W}_{124}\text{O}_{432}(\text{H}_2\text{O})_{22}]^{60-}$ (ca. 4.8 nm), sodass eine Bildung der Filme aus zwei Lagen intakter Polyanionen nicht ausgeschlossen ist.

Die mit den verschiedenen Methoden beobachtete Clustergröße nimmt also in der Reihenfolge AFM > REM > Cryo-REM ab. Dies ist eine Folge der verschiedenen Probenpräparationen, welche die halbkugelförmige Morphologie sehr unterschiedlichen Bedingungen aussetzen: Die kleinsten Clusterdurchmesser (maximal 200 nm) werden nach der Gefriertrocknung beobachtet, die der Cryo-REM-Mikroskopie vorangeht; die nach Lufttrocknung mit konventionellen REM-Analysen untersuchten Aggregate sind hingegen etwa doppelt so groß (ca. 400 nm). Im Unterschied zu diesen beiden Methoden ermöglichen die AFM-Messungen gleichsam die In-situ-Beobachtung der Verhältnisse in Lösung, sodass hier halbkugelförmige Agglomerate im Mikrometerbereich sichtbar werden. Weitere dynamische und statische Lichtstreuungsuntersuchungen werden nun durchgeführt, um den definitiven Stabilitätsnachweis für **1** in Lösung zu erbringen. Erste Befunde lassen auf die Bildung von Clustern vom „Blackberry“-Typ schließen (wie auch die Substruktur der Aggregate in Abbildung 3 andeutet) und sollen an anderer Stelle publiziert werden.

Ein erstes Bild des magnetischen Verhaltens von **1** ergab sich aus der Messung der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität. Dabei wurde gefunden, dass die magnetische Suszeptibilität im Bereich von 5 bis 300 K einem Curie-Verhalten folgt, das unter Ausschluss von Wechselwirkungen zwischen den Gd^{III} -Ionen interpretiert werden kann ($L=0$, $S=7/2$; siehe Abbildung SI-7 in den Hintergrundinformationen). Dies ist in guter Übereinstimmung mit den röntgenographisch ermittelten Gd-Gd-Abständen, die um 5.7 Å liegen.

Zusammenfassend haben wir eine flexible Strategie zur Konstruktion großer POM-Architekturen entwickelt: Das dilakunare $\{\text{As}_2\text{W}_{19}\}$ -Baelement wird effizient durch Gd^{III} -Ionen verbrückt und – unterstützt durch die Templatwirkung der Alkalimetallkationen – zu einem diskreten großen Nanocluster verbunden. Das neuartige $[\text{Gd}_8\text{As}_{12}\text{W}_{124}\text{O}_{432}(\text{H}_2\text{O})_{22}]^{60-}$ -Polyanion **1** wurde im festen Zustand charakte-

risiert. Die Aufklärung seines Verhaltens in Lösung ist eine anspruchsvolle analytische Aufgabe, der wir mit einer Kombination verschiedener mikroskopischer und Lichtstreuungstechniken begegnen. Auf dem Weg zu großen Polyoxowolframatn sind unsere hier vorgestellten Befunde ein wichtiger Schritt, der verschiedene Entwicklungsmöglichkeiten eröffnet:

Zunächst einmal handelt es sich bei **1** um den zweitgrößten bislang bekannten Wolframcluster, der darüber hinaus das erste Beispiel für ein achterniges Gd-POM ist. Dies bereichert die Familie der lanthanoidhaltigen Polyoxometallate um ein neues Mitglied mit vielversprechenden Anwendungsmöglichkeiten. Das Potenzial von Gadoliniumkationen als effizienten Brückenbildnern zur Herstellung großer POMs liegt nun klar auf der Hand. Darüber hinaus ermöglichen die terminalen Aqualiganden an den Gadoliniumzentren neue Derivatisierungsreaktionen, die zu materialwissenschaftlich wie biologisch-medizinisch interessanten Verbindungen führen können. Damit rücken das Design supramolekularer Funktionsmaterialien und deren technologische Implementierung in greifbare Nähe.

Experimentelles

Synthese von $\text{Na}_{35}\text{K}_{14}\text{Cs}_{11}[\text{Gd}_8\text{As}_{12}\text{W}_{124}\text{O}_{432}(\text{H}_2\text{O})_{22}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 123$): Eine definierte Menge $\text{K}_{14}[\text{As}_2\text{W}_{19}\text{O}_{67}(\text{H}_2\text{O})]$ (0.5262 g, 0.10 mmol), synthetisiert nach der Vorschrift von Kortz et al.,^[23c] wurde unter Rühren zu einer Lösung von 0.0903 g (0.20 mmol) $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 25 mL 1 M NaOAc/ CH_3COOH bei pH 4.7 gegeben. Die resultierende Lösung wurde eine Stunde lang auf 80 °C erwärmt und dann abfiltriert. Das farblose Filtrat wurde mit 0.50 mL einer 0.5 M CsCl-Lösung versetzt. Durch langsames Abdampfen bei Raumtemperatur bildete sich binnen 4–6 Wochen ein farbloses, kristallines Produkt. Die Ausbeute an quaderförmigen Kristallen betrug 0.11 g (15 %).

Kristallographische Daten für $\text{Na}_{35}\text{K}_{14}\text{Cs}_{11}[\text{Gd}_8\text{As}_{12}\text{W}_{124}\text{O}_{432}(\text{H}_2\text{O})_{22}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 123$): Ein farbloser Kristall ($0.22 \times 0.18 \times 0.09 \text{ mm}^3$) wurde auf einer Glaskapillare montiert, und die Indizierung sowie die Aufnahme der Intensitätsdaten erfolgten bei 183(2) K mithilfe eines Oxford-Xcalibur-Ruby-CCD-Einkristalldiffraktometers ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$). Von den insgesamt 60812 beobachteten Reflexen ($2\theta_{\text{max}} = 26.37$ (Vollständigkeitsgrad 99.8 %)), waren 37477 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.080$), und 16375 Reflexe wurden als beobachtet klassifiziert ($I > 2\sigma(I)$). Lorentz- und Polarisierungskorrekturen wurden routinemäßig angewendet, und die Absorptionskorrektur wurde mithilfe des ABSCALE-3-Programms durchgeführt.^[30] Die Schweratome wurden mit Direkten Methoden ermittelt (SHELXS-97), und die verbleibenden Atome wurden sukzessive durch Differenz-Fourier-Synthesen (SHELXL-97) lokalisiert.^[31] Kristalldaten: $M_r = 18016.97$, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 19.5812(2)$, $b = 28.0071(3)$, $c = 29.9041(5) \text{ Å}$, $\alpha = 66.2880(10)$, $\beta = 82.9030(10)$, $\gamma = 87.6960(10)^\circ$, $V = 14899.4(3) \text{ Å}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 4.016 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 26.124 \text{ mm}^{-1}$, $R_1 = 0.0677$ und $wR_2 = 0.1743$ für $I > 2\sigma(I)$, $R_1 = 0.1163$ und $wR_2 = 0.1890$ über alle Daten. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) unter der Hinterlegungsnummer CSD-420588 angefordert werden.

IR-spektroskopische Daten, Elementaranalysen und thermogravimetrische Analysen sind den Hintergrundinformationen zu entnehmen. Magnetische Messungen wurden mithilfe eines Quantum-Design-SQUID-Magnetometers durchgeführt (5.5 T-MPMS).

AFM-Untersuchungen wurden in Flüssigkeit mit einem Asylum-MFP3D-AFM-Gerät im Tapping-Modus unter Verwendung einer Mikromasch-NSC-11-Ti-Pt-AFM-Spitze (oszillierend bei 121.7 kHz)

durchgeführt. Ein Glimmerplättchen wurde mehrfach gespalten, um eine atomar ebene und reine Oberfläche zu erhalten, und in der Probenkammer platziert. Auf der Glimmeroberfläche wurde mithilfe einer Mikrospritze eine frisch hergestellte Lösung (7 d) von $\text{Na}_{35}\text{K}_{14}\text{Cs}_{11}[\text{Gd}_8\text{As}_{12}\text{W}_{124}\text{O}_{432}(\text{H}_2\text{O})_{22}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 123$) langsam immobilisiert.

REM-Untersuchungen erfolgten auf einem Zeiss-SUPRA-50-VP-Mikroskop, und die gelösten Proben wurden direkt auf einen Silicium-Wafer aufgebracht. Die Messungen wurden bei niedriger Beschleunigungsspannung (ca. 1 kV) durchgeführt, um Aufladungseffekte zu vermeiden. Cryo-REM-Messungen erfolgten auf Kohlenstofffilmen (4 nm), aufgezogen auf TEM-Netzchen (TEM: Transmissionselektronenmikroskop) als Probenträger, die zuvor durch Glimmentladung (15 nm) hydrophil gemacht worden waren. Ca. 3 μL einer Lösung von $\text{Na}_{35}\text{K}_{14}\text{Cs}_{11}[\text{Gd}_8\text{As}_{12}\text{W}_{124}\text{O}_{432}(\text{H}_2\text{O})_{22}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 123$) wurden 60 s auf der Oberfläche des beschichteten Kohlenstofffilms belassen, und die überschüssige Lösung wurde vom Probenträger mit einem Filterpapier abgesaugt. Die behandelten Probenträger wurden danach rasch in flüssigem Stickstoff schockgefroren und mithilfe einer LN₂-Schleuse in die Hochvakuum-Gefrierätsanlage (BAF060, Bal-Tec/Leica) transferiert. Dort wurde die Probe 1 h bei -90°C gefriergetrocknet, gefolgt von einer weiteren Stunde bei -80°C . Die gefriergetrockneten Proben wurden daraufhin bei -120°C mit einer dünnen Metallschicht bedampft (2 nm W bei einem Elevationswinkel von 45° und 2 nm bei einer Winkeländerung von 0 – 90°). Die beschichteten Proben wurden im Hochvakuum bei -120°C mithilfe einer Hochvakuum-Tiefemperatur-Schleuse (VCT100 Bal-Tec/Leica) in das Cryo-FE-REM-Mikroskop (Gemini 1530 Zeiss mit Tieftemperaturtisch) überführt. Sekundärelektronenbilder wurden bei -120°C mit verschiedenen Beschleunigungsspannungen mit dem In-Lens-Detektor aufgenommen.

Eingegangen am 18. Juni 2009,

veränderte Fassung am 11. August 2009

Online veröffentlicht am 28. Oktober 2009

Stichwörter: Gadolinium · Nanostrukturen · Polyoxometallate · Selbstorganisation · Wolfram

- [1] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, **1983**.
- [2] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 56–70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34–48.
- [3] M. T. Pope, *Compr. Coord. Chem. II* **2003**, *4*, 635–678.
- [4] C. L. Hill, *Compr. Coord. Chem. II* **2003**, *4*, 679–759.
- [5] L. Cronin, *Compr. Coord. Chem. II* **2003**, *7*, 1–56.
- [6] *Polyoxometalate Molecular Science* (Hrsg.: J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller, M. T. Pope), Kluwer, Dordrecht, **2004**.
- [7] B. Hasenknopf, *Front. Biosci.* **2005**, *10*, 275–287.
- [8] *Polyoxometalates: from Platonic Solids to Antiretroviral Activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, **1994**.
- [9] Sonderausgabe über Polyoxometallate: *Chem. Rev.* (Hrsg.: C. L. Hill), **1998**, *98*, 1–389.
- [10] *Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self-Assembly to Applications* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, **2001**.
- [11] *Polyoxometalate Chemistry for Nano-Composite Design* (Hrsg.: T. Yamase, M. T. Pope), Kluwer, Dordrecht, **2002**.
- [12] J. Berzelius, *Poggendorff's Ann. Phys.* **1826**, *6*, 369.
- [13] a) J. F. Keggin, *Nature* **1933**, *131*, 908–909; b) J. F. Keggin, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1934**, *144*, 75–77.
- [14] C. L. Hill, C. M. Prosser-McCarthy, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 407–455.
- [15] J. Li, I. Huth, L. M. Chamoreau, B. Hasenknopf, E. Lacôte, S. Thorimbert, M. Malacria, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2069–2072; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2035–2038.
- [16] A. Dolbecq, J. D. Compain, P. Mialane, J. Marrot, F. Sécheresse, B. Keita, L. R. B. Holze, F. Miserque, L. Nadjjo, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 733–741.
- [17] L. Zhongfeng, L. Weisheng, L. Xiaojing, P. Fengkui, L. Yingxia, L. Hao, *Magn. Reson. Imaging* **2007**, *25*, 412–417.
- [18] R. D. Peacock, T. J. R. Weakley, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1836–1839.
- [19] a) *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Vol. B3a, 8. Aufl., Molybdenum Suppl., **1987**, S. 339, und *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Vol. 836 **1989**, S. 19–22; b) B. S. Bassil, M. H. Dickman, I. Römer, B. von der Kammer, U. Kortz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6305–6308; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6192–6195; c) R. C. Howell, F. G. Perez, S. Jain, W. D. Horrocks, Jr., A. L. Rheingold, L. C. Francesconi, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4155–4158; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4031–4034; d) G. L. Xue, J. Vaissermann, P. Gouzerh, *J. Cluster Sci.* **2002**, *13*, 409–421; e) K. Fukaya, T. Yamase, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 678–682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 654–658; f) X. Fang, T. Anderson, C. Benelli, C. L. Hill, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 712–718; g) D. Drewes, M. Piepenbrink, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 534–536; h) B. S. Bassil, M. H. Dickman, B. von der Kammer, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2452–2458; i) C. Zhang, R. C. Howell, K. B. Scotland, F. G. Perez, L. Todaro, L. C. Francesconi, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7691–7701; j) F. Li, L. Xu, Y. Wei, G. Gao, L. Fan, Z. Li, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 3795–3799; k) P. Mialane, A. Dolbecq, J. Marrot, F. Sécheresse, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 740–742; l) C. Schäffer, A. Merca, H. Bögge, A. M. Todea, M. L. Kistler, T. Liu, R. Thouvenot, P. Gouzerh, A. Müller, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 155–159; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 149–153.
- [20] K. Wassermann, M. H. Dickman, M. T. Pope, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1513–1516; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1445–1448.
- [21] U. Kortz, F. Hussain, M. Reicke, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3839–3843; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3773–3777.
- [22] A. Müller, S. Roy, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4673–4677.
- [23] a) C. Tourné, A. Revel, G. Tourné, M. Vendrell, C. R. Seances Acad. Sci. Ser. C **1973**, *277*, 643–645; b) C. Tourné, G. Tourné, C. R. Seances Acad. Sci. Ser. C **1975**, *281*, 933; c) U. Kortz, M. G. Savelieff, B. S. Bassil, M. H. Dickman, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3488–3491; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3384–3386.
- [24] F. Robert, M. Leyrie, G. Hervé, A. Tézé, Y. Jeannin, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1746–1752.
- [25] a) F. Hussain, R. W. Gable, M. Speldrich, P. Kögerler, C. Boskovic, *Chem. Commun.* **2009**, 328–330; b) F. Hussain, B. Spingler, F. Conrad, M. Speldrich, P. Kögerler, C. Boskovic, G. R. Patzke, *Dalton Trans.* **2009**, 4423–4425.
- [26] C. M. Tourné, G. F. Tourné, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2411–2420.
- [27] A. Tézé, M. Michelon, G. Hervé, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5666–5669.
- [28] a) I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 244–247; b) A. Trzesowska, R. Kruszynski, T. J. Bartczak, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2004**, *60*, 174–178.
- [29] a) S. Kasas, A. Ikai, *Biophys. J.* **1995**, *68*, 1678–1689; b) M. J. Rosenbluth, W. A. Lam, D. A. Fletcher, *Biophys. J.* **2006**, *90*, 2994–3003.
- [30] *CrysAlis Pro software system*, Version 171.32, Oxford Diffraction Ltd., Oxford, **2007**.
- [31] a) G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**; b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.