

- (s, 2H, H-3, H-3' des Diimins der ersten Generation), 7.28 (dd, 4H, $^2J(\text{H}-5, \text{H}-6) = 6 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H}-5, \text{H}-3) = 1.5 \text{ Hz}$, H-5, H-5' von bu_2bpy), 7.63 (s, 4H, H-3, H-3' von bu_2bpy), 7.76 (d, 2H, $^2J(\text{H}-6, \text{H}-5) = 5 \text{ Hz}$, H-6, H-6' des Diimins der ersten Generation), 8.48 (d, 4H, $^2J(\text{H}-6, \text{H}-5) = 6 \text{ Hz}$, $^3J(\text{Pt}, \text{H}) = 18 \text{ Hz}$, H-6, H-6' von bu_2bpy); FAB-MS: m/z (%): 1329 (10) [M^+], 1269 (100) [$M^+ - \text{Br}$], 1154 (50) [$M^+ - (2\text{Br} + \text{Me})$]. Komplex 5: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.77$ (s, 6H, $^2J(\text{Pt}, \text{H}) = 86 \text{ Hz}$, $\text{Pt}^{\text{II}}-\text{CH}_3$), 1.36 (s, 36H, $t\text{Bu}$), 1.50 (s, 12H, $^2J(\text{Pt}, \text{H}) = 69 \text{ Hz}$, $\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{CH}_3$), 2.80 (s, 4H, $^2J(\text{Pt}, \text{H}) = 100 \text{ Hz}$, $\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{CH}_2$); UV/VIS (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$.
- [14] Komplex 6: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.2-1.37$ (72H, $t\text{Bu}$), 1.12, 1.4-1.6 (36H, $\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{CH}_3$), 2.1-3.0 (12H, $\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{CH}_2$), 8.40, 8.68 (d, jeweils 4H, H-6, H-6' von bu_2bpy), 8.05 (s, 8H, H-3, H-3' von bu_2bpy), 7.28, 7.58 (d, jeweils 4H, H-5, H-5' von bu_2bpy), 5.71 (d, 4H, H-5, H-5' des Diimins der ersten Generation), 6.83 (s, 4H, H-3, H-3' des Diimins der ersten Generation), 8.11 (d, 4H, H-6, H-6' des Diimins der ersten Generation), 6.65 (d, 2H, H-6, H-6' des Diimins der zweiten Generation), 6.48 (s, 2H, H-3, H-3' des Diimins der zweiten Generation). Signale von H-5 und H-5' des Diimins der zweiten Generation sind überlagert. Komplex 7: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 0.65$ (s, $\text{Pt}^{\text{II}}-\text{CH}_3$), 1.1-1.7 (108H, $t\text{Bu}$ und $\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{CH}_3$), 2.5-3.4 (12H, $\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{CH}_2$); UV/VIS (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$.
- [15] Komplex 8: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.0-1.8$ (228H, 144H in $t\text{Bu}$ und 84H in $\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{CH}_3$), 2.5-3.1 (28H, $\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{CH}_2$), 6.0-8.8 (m, 90H, aromatische CH). Zu beachten ist die Abwesenheit einer CH_2Br -Resonanz, die im Falle einer nur teilweise erfolgten oxidativen Addition zu beobachten wäre, und die Abwesenheit einer Metall \rightarrow Ligand-Charge-Transfer-Bande im UV/VIS-Spektrum, die vorliegen würde, falls einige Pt^{II} -Zentren nicht reagiert hätten.
- [16] Die GPC-Analyse wurde in THF unter Verwendung von Polystyren-Standards durchgeführt. Da die verwendeten Standards linear und organisch sind, während 7 und 8 sphärisch und schwermetallhaltig sind, kann nicht erwartet werden, daß die absoluten Molekulargewichte korrekt sind. Trotzdem konnte die Nützlichkeit der GPC-Analyse zur Charakterisierung von Organometall-Dendrimern gezeigt werden.
- [17] Anmerkung der Redaktion: Über Organoruthenium-Dendrimere mit Ru-C-Bindungen berichteten kürzlich Y.-H. Liao und J. R. Moss (*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1993, 1774). Bei diesem Dendrimer sind die Organorutheniumeinheiten jedoch ausschließlich funktionelle Gruppen an der Dendrimeroberfläche.

$[\text{Mo}_{57}\text{Fe}_6(\text{NO})_6\text{O}_{174}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{15-}$: über einen hochsymmetrischen Riesencluster mit ungewöhnlichem Hohlraum und die Möglichkeit der Positionierung von paramagnetischen Zentren auf extrem großen Clusteroberflächen**

Achim Müller*, Winfried Plass, Erich Krickemeyer, Stephan Dillinger, Hartmut Bögge, Anja Armatage, Anna Proust, Christian Beugholt und Ulf Bergmann

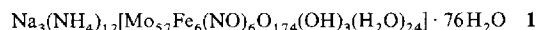
Professor Otto Scherer zum 60. Geburtstag gewidmet

Wie gelingt es, immer noch größere molekulare Gebilde wie Cluster in einem Bereich, den wir hier als mesoskopisch bezeichnen wollen, zu synthetisieren? Sicherlich wäre es von erheblicher Bedeutung, wenn man durch eine Art konservativen Selbstorganisationsprozeß^[1] relativ große Intermediate erhalten könnte, die sich dann als quasi präorganisierte Bausteine weiter zu Riesenmolekülen verknüpfen lassen würden, was natürlich

eine extreme Detailkenntnis des Systems voraussetzt. In diesem Zusammenhang ist von Bedeutung, daß außergewöhnliche und neuartige Eigenschaften – z.B. magnetische oder elektronische – bei mesoskopischen Verbindungen zu erwarten sind, und dies in besonderem Maße, wenn die relevanten Verbindungen keinen Ausschnitt aus einer Festkörperstruktur darstellen.

Folgender neuer Weg kann hierzu beschritten werden: Werden höher positive durch weniger positive Metallzentren M' ersetzt – z.B. Molybdän(vi)- durch Vanadium(iv)-Zentren in Oxometallaten vom Typ des α -Keggin-Anions $[\text{Mo}_{12}\text{XO}_{40}]^{3-}$ ($X = \text{P}, \text{As}$) –, erhält man hoch negativ geladene (d.h. nucleophile) Intermediate. Diese lassen sich durch kationische Spezies entweder stabilisieren oder (wie hier) zu größeren Einheiten verknüpfen. Im speziellen Fall von $[\text{Mo}_{12}\text{AsO}_{40}]^{3-}$ läßt sich das entsprechend dem obigen Formalismus entstehende intermediäre $[\text{Mo}_8^{\text{VI}}\text{V}_4^{\text{IV}}\text{As}^{\text{VO}}_{40}]^{11-}$ in wäßriger Lösung z.B. durch As^{3+} unter Bildung des $[\text{As}_2^{\text{III}}\text{Mo}_8^{\text{VI}}\text{V}_4^{\text{IV}}\text{As}^{\text{VO}}_{40}]^{5-}$ -Clusters stabilisieren, wobei eine weitere Kondensation in Abwesenheit von Arsen, das also das α -Keggin-Ion stabilisiert, erfolgt^[2]. Es bildet sich intermediär – wie beabsichtigt – ein großes Polymolybdat als Zwischenprodukt, das sich quasi als reaktiver, hochnegativ geladener Ligand über Metallkationen M' oder kationischen Gruppen (z.B. $\text{VO}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{MoO}_2^{2+}$) zu sehr großen molekularen Gebilden verschiedenartig verknüpfen läßt. Man kommt auf diese Weise zu Riesen(metall)clustern mit zum Teil offenen d-Schalen oder neuartigen Bandstrukturen und wahrscheinlich auch zu Verbindungen mit ungewöhnlichen Materialeigenschaften.

Erhitzt man eine wäßrige, salzsaure Lösung von Natriummolybdat-Dihydrat und Eisen(III)-nitrat-Nonahydrat zusammen mit Hydroxylammoniumchlorid unter Rückfluß, so bildet sich die Verbindung 1 mit einem hochsymmetrischen ($\bar{6}m2$; D_{3h}) etwa nanometergroßen torusartigen Riesencluster-Anion aus



276 Atomen (ohne H-Atome) und einer Molmasse von 9250.9 Da (Abb. 1). Sechs Fe^{3+} -Zentren und drei (formal) kationische $[\text{Mo}(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})\text{Mo}]^{9+}$ -Einheiten verknüpfen hierbei drei Mo_{17} -Liganden $[\text{Mo}_7^{\text{VI}}(\text{MoNO})_2^3 + \text{O}_{58}(\text{H}_2\text{O})_2]^{20-}$. Hierdurch wird es nunmehr möglich, kationische Zentren M' mit offenen d-Schalen gegeneinander auszutauschen und unter Beibehaltung der Mo_{17} -Einheiten als Spacer zu positionieren.

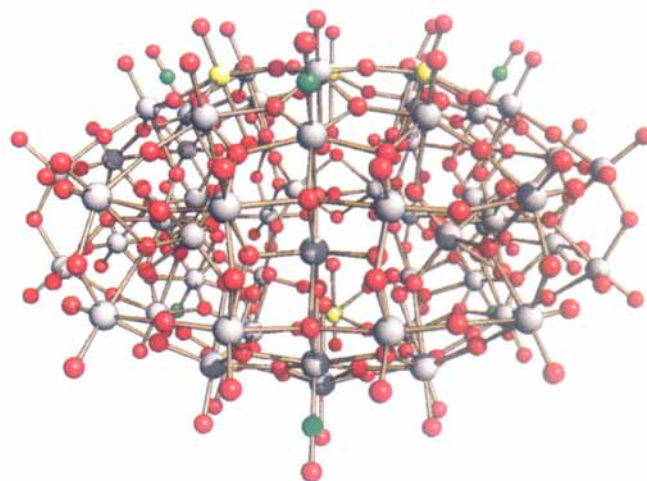
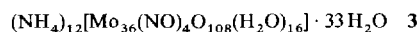
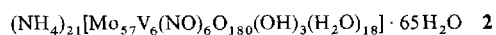


Abb. 1. Kugelstabsmodell des Clusteranions von 1 (ungefähr) entlang einer der $2(C_2)$ -Achsen (äußerer Durchmesser: ca. 2.5 nm; Farbcode: Mo hellgrau, Fe gelb, O rot und N grün).

[*] Prof. Dr. A. Müller, Dr. W. Plass, E. Krickemeyer, Dipl.-Chem. S. Dillinger, Dr. H. Bögge, A. Armatage, Dr. A. Proust, C. Beugholt, U. Bergmann
Fakultät für Chemie der Universität
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I
Postfach 100131, D-33501 Bielefeld
Telefax: Int. + 521/106-6003

[**] Herrn Prof. Dr. A. X. Trautwein und Herrn Dr. M. Lengen, Lübeck, danken wir für die Aufnahme von Mößbauer-Spektren sowie Herrn Prof. Dr. K. Wiegardt und Herrn H. Espey, Bochum, für die Durchführung der magnetischen Messungen.

Die Charakterisierung – vor allem die Bestimmung der Art der Protonierung und der Oxidationsstufen der Metallzentren – erforderte wegen der Größe von **1** die Anwendung zahlreicher Methoden: Elementaranalyse (einschließlich NH_4^+ -Bestimmung nach Kjeldahl), Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[3], Bindungswertsummenberechnung für die Metall- und Sauerstoffatome, Redoxtitration (manganometrisch), Thermogravimetrie, magnetochemische Messungen sowie UV/VIS/NIR-, IR-, Raman-, ^{57}Fe -Mößbauer- und ESR-Spektroskopie^[4]. Beschränkt man sich auf Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse, ergeben sich extreme Fehlermöglichkeiten, wie Arbeiten von Zhang et al.^[5] deutlich belegen. Die Autoren publizierten für die Verbindungen **2** und **3** völlig falsche Ergebnisse:



für **2** wurde eine Clusterladung von 6– statt 21– und falsche Kationen angegeben sowie die Struktur des hochnegativ geladenen Clusters in **3** falsch beschrieben und **3** als Neutralkomplex formuliert^[5]. Dies ist besonders gravierend, da mit den unterschiedlichen Formulierungen auch völlig andere Erwartungen der wichtigen magnetischen und elektronischen Eigenschaften korrelieren.

1 weist eine Vielzahl verschiedener Koordinationspolyeder auf (Abb. 2). In den Mo_{17} -Einheiten kann man ein zentrales

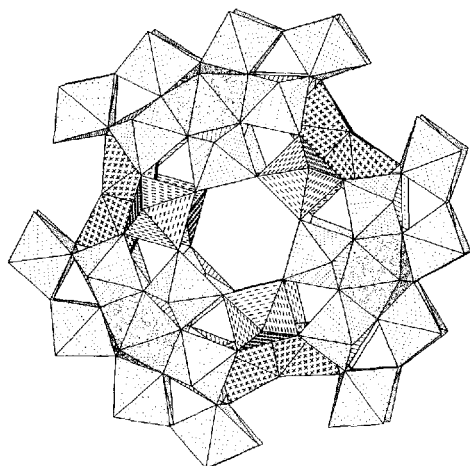
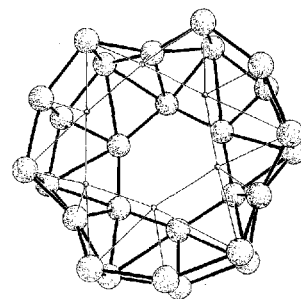


Abb. 2. Polyederdarstellung des Clusteranions von **1** mit der Darstellung der Mo_{17} -Einheiten. Die $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH}_2)_2$ -Oktäeder sind gestrichelt, die $[\text{Mo}(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})\text{Mo}]$ -Einheiten mit Kreuzen, die pentagonalen $\text{Mo}(\text{NO})\text{O}_6$ -Bipyramiden zufällig gepunktet und die MoO_6 -Oktäeder regelmäßig gepunktet dargestellt (ausgewählte Abstände: Mo-N 171.4(11); N-O 126.2(16); Fe-(OH_2)_{term.} 204.1(9), 217.7(9); Fe-O₆, 194.0(7), 195.0(7) pm); die Abstände für Mo=O- und Mo-O-Mo-Einheiten entsprechen den Erwartungswerten.

Heptamolybdatfragment erkennen, das zwei $(\text{MoNO})^{3+}$ -Gruppen als pentagonale Bipyramiden enthält. Ein weiteres interessantes Strukturelement sind zwei zur $\bar{6}(S_3)$ -Achse senkrechte, alternierende Fe-O-Mo-O-Zwölferringe. Im Inneren des Clusteranions befindet sich ein relativ großer Hohlraum, der durch ein zentrales O_{33} -Polyeder aufgespannt wird (Abb. 3). In das O_{33} -Polyeder sind die beiden jeweils unter den Fe-O-Mo-O-Zwölferringen liegenden planaren H_2O -Sechsringe integriert. Da hier ähnliche Strukturelemente wie in einer Eismodifikation vorliegen, kommt den H_2O -Sechsringen möglicherweise eine Templatwirkung für die Bildung der Schalenstrukturen zu. (Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die Beobachtung,

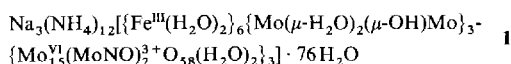
Abb. 3. Charakterisierung des durch das zentrale O_{33} -Polyeder (bestehend aus zwölf terminalen H_2O -Molekülen, drei μ_2 -OH-Gruppen der $[\text{Mo}(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})\text{Mo}]$ -Einheiten und achtzehn μ_2 -O-Atomen) aufgespannten Hohlraums im Clusteranion von **1** (Durchmesser senkrecht zur $\bar{6}(S_3)$ -Achse ca. 0.9 und parallel ca. 0.5 nm bei Nichtberücksichtigung der H-Atome).



daß das Clusteranion in **1** in D_2O als Reaktionsmedium *nicht* zu entstehen scheint.) Darüber hinaus weist die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen der den Hohlraum begrenzenden H_2O -Moleküle einen interessanten Bezug zu Clathraten auf (Abb. 3)^[7]. Clathrate sind nämlich kristalline Gerüsteinschlußverbindungen, deren Wirtsstrukturen so aufgebaut sind, daß isolierte oder verbundene Hohlräume gebildet werden, in die teilweise oder vollständig kleine, in der Regel ungeladene Gäste eingelagert werden können. Da zwischen der Wirtsmatrix und den Gästen meist nur schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen bestehen, kommt es häufig dazu, daß die Gastmoleküle fehlgeordnet sind^[7]. Man kann offensichtlich bei **1** im Zusammenhang mit der möglichen Gegenwart von H_2O -Molekülen^[3] von einem molekularen Modell für Clathrate sprechen.

Magnetische Messungen an der Verbindung **1** ergaben bei Raumtemperatur einen für sechs High-spin-Eisen(III)-Zentren zu erwartenden Wert von $\mu_{\text{eff}} = 15.1 \mu_B$ (erwarteter Spin-only-Wert für sechs $S = 5/2$ -Zentren: $\mu_{\text{eff}} = 14.5 \mu_B$)^[8], wobei die Temperaturabhängigkeit von μ_{eff} im Bereich von Raumtemperatur bis 80 K auf eine schwache, aber signifikante Austauschwechselwirkung in Form eines Antiferromagnetismus mit kleinen Kopplungskonstanten hindeutet. Die Interpretation des bei Raumtemperatur aufgenommenen ESR-Spektrums ist mit der ermittelten schwachen Austauschwechselwirkung vereinbar. Das Vorliegen von Eisen(III)-Zentren läßt sich auch durch die Mößbauer-Daten (bei 100 K: Isomerieverschiebung $\delta = 0.50 \pm 0.02 \text{ mm s}^{-1}$ gegen $\alpha\text{-Fe}$ und Quadrupolaufspaltung $\Delta E_Q = 1.14 \pm 0.01 \text{ mm s}^{-1}$) sowie die Bindungswertsummenberechnung bestätigen.

In den Schwingungsspektren (IR- und Raman-Spektren) von **1** werden die für die Mo_{17} -Einheiten charakteristischen Banden beobachtet^[4] sowie die charakteristische Bande der $\nu(\text{NO})$ -Streckschwingung, die das Vorliegen einer linearen $(\text{MoNO})^{3+}$ -Einheit nachweist^[9]. Aufgrund der erwähnten Daten läßt sich **1** damit wie folgt beschreiben:



Anhand von Bindungswertsummenberechnungen kann die kationische Gruppe näherungsweise als $[\text{Mo}^{\text{VI}}(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})\text{Mo}]$ -Einheit formuliert werden. Dies beinhaltet, daß die 4d-Elektronen nur überwiegend an den relevanten Mo-Zentren lokalisiert sind. Die Ergebnisse weiterer spektroskopischer Untersuchungen, deren Interpretation im Hinblick auf die elektronischen Eigenschaften wegen der Größe des Clusters extrem schwierig ist, sollen später mit interessanten Materialeigenschaften korreliert werden.

Es ist besonders effizient, wenn der für molekulare Materialien interessante Bereich der Nanostrukturen wie hier durch eine Art Selbstorganisationsprozeß zugänglich wird^[10]. Polyoxometallate sind optimale Untersuchungsobjekte, da zwischen dem Grenzfall des „molekularen“ Systems (Typ MO_4^{2-}) und dem der

oxidischen Festkörper mesoskopische Formen mit einer faszinierenden Strukturvielfalt und ungewöhnlichen Materialeigenschaften vorkommen^[11]. Hierbei ist hervorzuheben, daß die beiden zuletzt erwähnten Verbindungstypen bemerkenswerterweise sogar durch den gleichen chemischen Prozeß gebildet werden, nämlich durch Ansäuern der Lösungen von MoO_4^{2-} -Anionen^[11].

Ein weiterer interessanter Gesichtspunkt des hier zugrundeliegenden Konzepts ist die Möglichkeit, mehrere vor allem auch paramagnetische Metallzentren M' mit Mo_{17} -Einheiten als Liganden oder Spacer definiert platzieren zu können, wobei durch die Wahl von M' grundsätzlich die Topologie oder die Struktur der M' -Polyeder in Folge des unterschiedlichen Koordinationsverhaltens von M' beeinflusst werden kann. Hiermit sind Erkenntnisse über interessante Austauschwechselwirkungen – unter anderem über Polyoxometallatbereiche und speziell über die Mo_{17} -Einheit hinweg – möglich. Dieser Aspekt hat auch Relevanz für vergleichbare Anordnungen von paramagnetischen Metallzentren auf Molybdänoxidoberflächen (vgl. aktuelle Modellfunktion von **1** auch für den Fe^{III} /Polymolybdat-Katalysator, der im Formox-Verfahren industriell zur Oxidation von Methanol zu Formaldehyd eingesetzt wird^[12, 13]).

Zum Schluß sei noch auf die Entwicklungsmöglichkeiten einer interessanten Wirt-Gast-Chemie im Zusammenhang mit dem extrem großen Hohlraum in **1**^[3] – aber auch auf dessen Modellcharakter für Clathrate – hingewiesen. Noch größere Cluster zu erhalten, wird das Ziel einer künftigen Syntheseplanung sein. Da aber mit zunehmender Clustergröße die Löslichkeit (und damit mögliches Wachstum) abnimmt, wird versucht, noch stärker negativ geladene Spezies zu erzeugen, deren Löslichkeit aufgrund einer großen Hydratation erhöht ist.

Experimentelles

Eine Mischung aus 12.00 g (49.6 mmol) $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 9.50 g (23.5 mmol) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 16.00 g (230.2 mmol) $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, 250 mL H_2O und 12.5 mL 3.5proz. HCl wird unter schnellem Rühren zum Rückfluß erhitzt. Der zunächst ausgefallene beigebräune Niederschlag löst sich wieder auf; Farbwechsel von braun über grün, braun, nach grünlichbraun; zeitweise starkes Schäumen bis am oberen Rückflußkühlerausgang braune Dämpfe auftreten (Dauer: ca. 20 min). Der ausgefallene beigebräune Niederschlag wird heiß abfiltriert und das Filtrat nach Abkühlung auf 20 °C zunächst 2 d im offenen 400 mL-Becherglas stehengelassen und erneut filtriert. Aus der Lösung, die im geschlossenen Gefäß bei ca. 5 °C aufbewahrt wird, fallen innerhalb von 3–4 d braune hexagonale Kristalle (Strichfarbe: grünlichbraun) von **1** aus. Ausbeute: 0.6 g (ca. 6.0% bezogen auf eingesetztes Mo).

Eingegangen am 17. September,
veränderte Fassung am 23. Dezember 1993 [Z 6365]

[1] J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, 15, 153.

[2] A. Müller, E. Krickemeyer, S. Dillinger, unveröffentlicht; in diesem Fall entsteht **2**.

[3] Kristallstrukturanalyse: $P6_3/mmc$, $a = 2380.6(5)$, $c = 2763.4(7)$ pm, $V = 13\,563(5) \times 10^6$ pm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.67$ g cm⁻³; Meßtemperatur: 193 K; Lösung mit Direkten Methoden, $R = 0.063$ für 3377 unabhängige Reflexe ($F_o > 4\sigma(F_o)$). Details zur Kristallstruktur und speziell zum komplexen Kationengitter (besonders auffällige und gravierende Fehler bei [5], die in dieser Arbeit nicht diskutiert werden können) von **1** werden ausführlich an anderer Stelle veröffentlicht. Eine wichtige Information ist beispielsweise, daß die Na-Positionen signifikant unterbesetzt sind. Im Inneren des Hohlraums konnte keine signifikante Restelektronendichte lokalisiert werden. Die Frage, ob sich möglicherweise „Wasser“ im Hohlraum befindet, läßt sich weder mit einer Röntgenstrukturanalyse (mögliche Fehlordnung) noch unter Einbeziehung der thermogravimetrischen Daten (Massenanteil pro H_2O -Molekül nur ca. 0.2%) abschließend entscheiden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57983 angefordert werden.

[4] Weitere nicht im Text aufgeführte Charakterisierung von **1**: korrekte Elementaranalyse für $\text{H}_{253}\text{N}_{18}\text{Fe}_6\text{Mo}_{57}\text{Na}_{283}$ (H, N, Fe); IR (KBr-Preßling, einige charakteristische Banden): $\tilde{\nu} = 1600$ (m, $\delta(\text{H}_2\text{O})$ und $\nu(\text{NO})$), 945 (m), 910 (sh), 880 (vs, alle $\nu(\text{Mo}=\text{O})$); charakteristische Banden im Raman-Spektrum ($\lambda = 1064$ nm): 960 (vs), 930 (m), 880 cm⁻¹ (m, alle $\nu(\text{Mo}=\text{O})$). Aus der Redox-titration mit Permanganat folgt das Vorhandensein von (formal) sechs

Mo^{V} - und sechs $(\text{MoNO})^{3+}$ -Zentren. Eine zunehmende Delokalisierung der 4d-Elektronen, die offensichtlich bei großen Verbindungen des Typs **1** vom Kationengitter beeinflusst wird, scheint den Protonierungsgrad der $\mu\text{-OH}$ -Gruppen in den $[\text{Mo}(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})\text{Mo}]$ -Einheiten zu verringern. Der Ladungsausgleich könnte dann durch Erhöhung der Kationenzahl, im vorliegenden Fall durch weitere Besetzung der Na-Positionen^[3], erfolgen.

[5] S. Zhang, G. Huang, M. Shao, Y. Tang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 37; *ibid.* **1986**, 835. Die dort angegebene Verbindung „ $[\text{H}_2\text{O}]_6^{+}[\text{Mo}_{57}\text{V}_6\text{O}_{183}(\text{NO})_6(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{6-} \cdot 89\text{H}_2\text{O}$ “ ist offensichtlich bezüglich dieser Zusammensetzung, Struktur und der Oxidationsstufen der Metallzentren falsch. Auch die Synthese war anhand der Angaben der Autoren nicht reproduzierbar (P. Gouzerh, Université Pierre et Marie Curie, Paris, persönliche Mitteilung). Die richtige Formulierung der von uns erhaltenen Verbindung ist $(\text{NH}_4)_{21}\{[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{H}_2\text{O})]_6[\text{Mo}^{\text{V}}(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})\text{Mo}^{\text{V}}]_{53}[\text{Mo}_3^{\text{VI}}(\text{MoNO})_2]^{3+} \cdot \text{O}_{38}(\text{H}_2\text{O})_{23}\} \cdot 65\text{H}_2\text{O}$ [6]. Die von Zhang et al. als Neutralkomplex (!) formulierte Verbindung $(\text{NH}_4)_{12}[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_2]_2[\text{H}_{12}\text{Mo}_3^{\text{VI}}(\text{MoNO})_2]^{+}\text{O}_{38}(\text{H}_2\text{O})_{23} \cdot 33\text{H}_2\text{O}$, die den gleichen Mo_{17} -Liganden enthält, wurde – anders als **2** – sogar mit falscher Grobstruktur beschrieben.

[6] A. Müller, E. Krickemeyer, S. Dillinger, H. Böge, A. Proust, W. Plass, R. Rohlfing, *Naturwissenschaften*, im Druck (Hier wurde bereits ohne Bezug zu physikalischen Daten und Begründung eine vorläufig korrigierte Formulierung der Verbindungen **2** und **3** erwähnt).

[7] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon, Oxford, **1984**.

[8] Die Mo-Zentren geben im Meßbereich keinen signifikanten positiven Beitrag zum χ -Wert, d. h. es liegt Spinpaarung der 4d-Elektronen wie beim zwei- und vierfach reduzierten Keggin-Ion vor (A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, V. Wittneben, J. Döring, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 88).

[9] Die Einheit $(\text{MoNO})^{3+}$ [Elektronenkonfiguration $(\text{MoNO})^*$] hat eine beträchtliche Bildungstendenz in mono- und polynuclearen Chalkogenometallatsystemen: P. Gouzerh, Y. Jeannin, A. Proust, F. Robert, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1363; A. Müller, W. Eltzner, S. Sarkar, H. Böge, P. J. Aymonino, N. Mohan, U. Seyer, P. Subramanian, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 503, 22; A. Müller, W. Eltzner, H. Böge, E. Krickemeyer, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 884; A. Müller, W. Eltzner, W. Clegg, G. M. Sheldrick, *ibid.* **1982**, 21, 555 bzw. **1982**, 21, 535. Einige der hier beschriebenen Verbindungen wurden als Modelle oder als Eichsubstanzen für die erwähnte Titration genutzt.

[10] Ein wesentlicher Aspekt hierbei ist, daß von einem molekularen Bereich ausgehend deutliche Qualitäts- und Eigenschaftsänderungen oder -sprünge (im übrigen ein grundlegendes Problem der Naturwissenschaften) und darüber hinaus auch eine Zunahme der Information im Sinne der Definition C. F. von Weizsäckers einhergehen. Dies gilt um so mehr, wenn die resultierenden Systeme keine Ausschnitte aus typischen Festkörperstrukturen mit noch angenähert erhaltener Translations-Symmetrie darstellen, was auch – entsprechend von Weizsäckers Ansatz – die Zahl der Entscheidungsmöglichkeiten reduziert. Auf den Informationsbegriff in der Definition von Weizsäcker wird hier Bezug genommen, da er in Zukunft für die Einordnung von molekularen Materialien Bedeutung gewinnen wird (C. F. von Weizsäcker: a) „Information ist das Maß einer Menge von Form. ... Materie hat Form ...“ b) „Je mehr Entscheidungen an einem Objekt getroffen werden können, desto mehr „Form“, in einem allgemeinen, nicht notwendigerweise räumlichen Sinne des Worts, kann man an ihm erkennen. Diese Formmenge ist, wie so eben gesagt, Eigenschaft des Objektes ...“ (Aus C. F. von Weizsäcker, *Aufbau der Physik*, 1. Aufl., dtv, Stuttgart, **1988**, S. 167.)). In diesem Zusammenhang ist auch die folgende Aussage von R. Feynman interessant: „I can hardly doubt that when we have some control of the arrangement of things on a small scale we will get an enormously greater range of possible properties that substances can have.“ (zitiert nach: R. W. Siegel, *Phys. Today* **1993**, 46 (Oktober), 64). Die Aussagen haben speziell für Polyoxometallate mit ihrer Struktur- und Funktionalitätsvielfalt besondere Bedeutung im Zusammenhang mit den sich daraus ergebenden zahlreichen Einsatzmöglichkeiten [11].

[11] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 34.

[12] H. Adkins, W. P. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 1512; *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A 11, 5. Aufl., VCH, Weinheim, **1988**, S. 628.

[13] Hier sei darüber hinaus erwähnt, daß entsprechende Untersuchungen bezüglich der Wechselwirkungen der Co^{II} -Zentren von Hydrodesulfurierungs(HDS)-Katalysatoren (nanometergroße Molybdädisulfid-Kristallite mit Co^{II} -Zentren an den Kanten) durchgeführt worden sind, um den elektronischen/magnetischen Zustand des Gesamtkatalysatorsystems im Zusammenhang mit dessen Aktivität zu verstehen. In diesem System sind die Co^{II} - Co^{II} -Abstände bei der für den Katalysator üblichen hohen Absättigung der Kanten-Plätze von der gleichen Größenordnung wie die Fe^{II} - Fe^{II} -Abstände in **1** (H. Topsøe, R. Candia, N.-Y. Topsøe, B. B. Clausen, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1984**, 93, 783). Die Größe der Kristallite des HDS-Katalysators ist bemerkenswerterweise ebenfalls vergleichbar mit der des Clusteranions in **1** [14].

[14] E. Diemann, T. Weber, A. Müller, *J. Catal.*, im Druck.