

in den großen Kristallen (Pd-Pd-Abstände: 0.278–0.322 nm). Das reguläre Polyeder und die chemisch plausiblen Bindungslängen unterstützen diese Strukturbestimmung. Wir versuchten die Strukturbestimmung zu wiederholen, ohne das Beugungsbild des Partikelkerns wegzulassen, aber wegen der starken Mehrfachstreuungen konnten keine eindeutigen Elektronendichten in der invers Fourier-Transformierten festgestellt werden.

#### Experimentelles

Die Verbindung  $\text{Pd}_4\text{B}_6\text{Cl}(\text{PBu}_3)_4$ <sup>[4]</sup> die als Vorstufe für die Kolloidpartikel diente und auf einem Träger aus Aktivkohle aufgebracht war (ca. 2 Gew.-% Pd), wurde im Vakuum auf 350–950 °C erhitzt. Die Palladiumcluster, die anfangs eine Größe von 2 nm aufwiesen, bildeten größere Partikel und reagierten, wenn die Temperatur erhöht wurde. Bei 850 °C bildeten sich nanometergroße Kohlenstoffkapseln. Die Größenverteilung der Partikel, die höheren Temperaturen ausgesetzt wurden, war breit, die meisten Partikel wiesen aber Größen zwischen 10 und 30 nm auf. Die Verwendung von Nanosondentechnik durchgeführte EDXS- und EELS-Analysen ergaben für die meisten Partikel die Zusammensetzung  $\text{Pd}_3\text{P}$ . Oberhalb 500 °C reagierten die anfangs 2 nm großen Cluster nur mit den Phosphorzentren des Liganden, denn weder Bor noch Kohlenstoff konnte in den größeren Partikeln nachgewiesen werden. Die Proben, die das Palladiumphosphidkolloid enthielten, wurden auf Kohlenstofffilmen auf einem Kupfernetz in einem JEM-4000EX-Elektronenmikroskop untersucht, das mit 400 kV Spannung betrieben wurde und eine Auflösung von ca. 0.16 nm erreicht ( $C_s = 1.0 \text{ mm}$ ,  $C_c = 2.7 \text{ mm}$ , Fokusbreite ca. 60 Å und halber Öffnungswinkel 0.50 mrad). Die Kristallstrukturaufnahmen wurden bei ca. 300 000facher Vergrößerung (3.4 Pixel pro 1.7 Å) mit einer Slow-scan-CCD-Kamera (Gatan-694) gemacht. Zwei in unterschiedlichen Richtungen aufgenommene Partikel sind in Abbildung 1 gezeigt. In allen Fällen wurden die Aufnahmen innerhalb des linearen Bereichs der CCD-Kamera gemacht (0–12 000 Graustufen). Die Partikel sind zu klein, um durch Kippen des Objektisches ausgerichtet werden zu können, wenn das Mikroskop im Beugungsmodus ist, so daß richtig angeordnete Partikel unter den zufällig orientierten herausgesucht werden müssen.

Eingegangen am 4. Dezember 1997 [Z 11230]

**Stichwörter:** Kolloide • Elektronenmikroskopie • Palladium • Phosphor • Strukturbestimmung

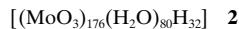
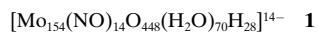
- [1] S. Hovmöller, A. Sjögren, G. Farrants, M. Sundberg, B.-O. Marinder, *Nature*, **1994**, 311, 238.
- [2] T. E. Weirich, R. Ramlau, A. Simon, S. Hovmöller, X. Zou, *Nature*, **1996**, 382, 144.
- [3] K. H. Downing, H. Meisheng, H.-H. Wenk, M. A. O'Keeffe, *Nature*, **1990**, 348, 525.
- [4] G. Schmid, E. Schöps, J.-O. Malm, J.-O. Bovin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1170.
- [5] S. Rundqvist, L.-O. Gullman, *Acta Chem. Scand.* **1960**, 14, 2246.
- [6] B. Aronsson, S. Rundqvist, *Acta Crystallogr.* **1962**, 15, 878.
- [7] E. Stenberg, *Acta Chem. Scand.* **1961**, 15, 861.
- [8] MacTempas v. 1.6.7, Total Resolution, CA, USA.
- [9] W. O. Saxton, *Scanning Microsc. Suppl.* **1988**, 2, 213.

#### Synthese und Struktur des ringförmigen, reduzierten „Metalloxids“ $[(\text{MoO}_3)_{176}(\text{H}_2\text{O})_{80}\text{H}_{32}]^{**}$

Achim Müller,\* Erich Krickemeyer, Hartmut Bögge, Marc Schmidtmann, Christian Beugholt, Paul Kögerler und Canzhong Lu

Professor Heribert Offermanns zum 60. Geburtstag gewidmet

Nachdem wir vor etwa zwei Jahren über das ringförmige Polyoxometallation **1**<sup>[1]</sup> berichteten, beschreiben wir jetzt die noch größere ringförmige Clusterverbindung **2**. Dabei handelt es sich formal um ein durch konservative Selbstorganisation<sup>[2]</sup> gebildetes, hochsymmetrisches, reduziertes, protoniertes und hydratisiertes molekulares Metalloxid aus 176 Molybdän- und 608 Sauerstoffzentren, das bezogen auf die Zahl der Metallzentren das zur Zeit größte röntgenstrukturanalytisch charakterisierte molekulare anorganische Gebilde ist.<sup>[3]</sup> Der Hohlraum ist mit einem Durchmesser von 2.3 nm so groß, daß sich Perspektiven für eine neuartige Wirt-Gast-Chemie und die supramolekulare Chemie ergeben.



Nach starkem Ansäuern einer relativ hochkonzentrierten, ca. 1 M wässrigen Lithiummolybdatlösung und anschließender Reduktion mit Zinn(II)-chlorid bei Raumtemperatur fallen aus der blauen Reaktionsmischung neben einem Anteil von chemisch nahezu äquivalentem, amorphem Material langsam dunkelblaue Kristalle (rhombisch-bipyramidal, Kristallklasse *mmm*) einer Verbindung aus, die den Cluster **2** enthält. Die blaue Verbindung, in deren Kristallen neben **2** weitere, zum Teil fehlgeordnete Strukturbausteine vorhanden sind (Kristallwassermoleküle sowie geringe Mengen an  $\text{Li}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen), wurde elementaranalytisch (einschließlich cerimetrischer Titration zur Bestimmung der Zahl der  $\text{Mo}^{\text{V}}$ -Zentren), thermogravimetrisch (zur Bestimmung des Kristallwassergehaltes), durch Bindungsvalenzsummen(BVS)-Berechnungen<sup>[4]</sup> (zur Ermittlung der Lage und Zahl von protonierten O-Zentren sowie der Zahl der  $\text{Mo}^{\text{V}}$ -Zentren), spektroskopisch (IR-, Raman-, UV/Vis- und NIR-Spektroskopie), durch Extended-Hückel-Molekülorbital(EHMO)-Rechnungen und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert.<sup>[5]</sup>

Der Cluster **2** weist bemerkenswerterweise die Stöchiometrie eines protonierten, reduzierten molekularen Molybdäntrioxids mit zahlreichen  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden auf. Trotz der signifikant unterschiedlichen Eigenschaften von **1** und **2** fallen beim Strukturvergleich infolge der topologischen Ähnlichkeiten Analogien auf. Einem Baukastenschema<sup>[6]</sup> mit

[\*] Prof. Dr. A. Müller, E. Krickemeyer, Dr. H. Bögge, M. Schmidtmann, Dipl.-Chem. C. Beugholt, Dipl.-Chem. P. Kögerler, Dr. C. Lu  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 100131, D-33501 Bielefeld  
Fax: (+49) 521-106-6003  
E-mail: amueller@cheops.chemie.uni-bielefeld.de

[\*\*] Wir danken Herrn Dipl.-Chem. F. Peters für die Anfertigung der Abbildungen.

der Formulierung  $[\{Mo_2\}\{Mo_8\}\{Mo_1\}]_n = [\{Mo_2^{VI}O_5(H_2O)_2\}\{Mo_8^{VI/V}XO_{25}(OH)_2(H_2O)_3Mo^{VI/V}\}]_n$  folgend kann **1** als Tetradecamer (mit  $n=14$ ;  $X=NO$ ) und **2** als Hexadecamer (mit  $n=16$ ;  $X=O$ ) angesehen werden (Abb. 1).<sup>[7, 8]</sup> So bestätigt sich, daß die  $\{Mo_8\}$ -Einheit, die in **1** und in **2** durch  $\{Mo_1\}$ - und  $\{Mo_2\}$ -Gruppen verknüpft ist, eine in vielen Polyoxomolybdaten auftretende Baueinheit ist.<sup>[1a,b, 6, 8]</sup> Ein detaillierter Strukturvergleich von **1** und **2** zeigt, daß die inneren Bereiche der Ringe, die hauptsächlich durch  $\{Mo_2\}$ -Gruppen gebildet werden, bei **1** stärker unter Spannung stehen als bei **2**, was bei **1** eine größere Dicke des Rings in diesen Bereichen verursacht (Abb. 1). Dies kann bei **1** relativ leicht zur Abspaltung der  $\{Mo_2\}$ -Gruppen und daraus resultierenden Folgereaktionen führen.<sup>[7, 8]</sup> An den relativ fester gebundenen  $\{Mo_2\}$ -Gruppen von **2** sind weitere neuartige Kondensationen unter Beteiligung von Polyoxometallatfragmenten im Inneren des Rings möglich. Diese können vorläufigen Untersuchungen an isolierten Kristallen zufolge durch ein neuartiges molekulares Wachstum zur Bildung radkappenähnlicher Strukturen führen. Im allgemeinen wachsen Polyoxometallatcluster durch Kondensationen nur, wenn dabei die Ionenladung so zunimmt, daß die Ladung pro Mo-Zentrum etwa konstant bleibt. Dies garantiert Löslichkeit und verhindert die Verknüpfung der molekularen Einheiten zu Festkörperstrukturen mit Translationsinvarianz, aber auch die Hydrolyse zu kleineren Gebilden. Der Cluster **2** ist allerdings wegen der großen hydrophilen Oberfläche, d.h. wegen der Anwesenheit zahlreicher  $H_2O$ - und  $OH^-$ -Liganden, in protischen Lösungsmitteln löslich.

EHMO-Rechnungen<sup>[9]</sup> zufolge weisen **1** und **2** sehr ähnliche Elektronenstrukturen mit deutlichen Energieabstufungen der überwiegend molybdänzentrierten Molekülorbitale im HO-

MO-LUMO-Bereich auf: Auf einen ersten Satz von 14 und 16 Molekülorbitalen für **1** bzw. **2**, die zu über 90 % aus Mo(4d)-Atomorbitalfunktionen der 56 bzw. 64 äußersten, der Äquatorebene benachbarten Mo-Positionen<sup>[1a]</sup> aufgespannt werden – dies entspricht im wesentlichen den Ergebnissen der BVS-Berechnungen für die Mo-Zentren mit kleineren BVS(Mo)-Werten zwischen 5 und 6, wobei allerdings auch die 14 bzw. 16 äquatorialen Mo-Zentren ( $\{Mo_1\}$ -Zentren<sup>[8]</sup>) kleinere Werte aufweisen<sup>[4]</sup> – folgen energetisch deutlich separiert Molekülorbitale, in die mit zunehmender Energie auch Mo(4d)-Funktionen der Mo-Positionen der mittleren und äquatorialen Clusterbereiche eingehen. Diese weisen relativ kleine Energieabstände untereinander auf, und die Energie hängt von der Protonierung, d.h. von der Zahl der OH-Gruppen der Spezies ab. Berücksichtigt man den Protonierungsgrad (28 OH- und 70  $H_2O$ -Gruppen in **1**, 32 OH- und 80  $H_2O$ -Gruppen in **2**), so führen die Ergebnisse der EHMO-Rechnung im Falle von **1** auf eine Ladung von –14 bzw. auf einen neutralen Cluster **2**. Diese Ladungen entsprechen 28 bzw. 32 Mo<sup>V</sup>-Zentren, so daß in beiden Fällen der erste Satz an Mozentrierten MOs voll besetzt ist und ein recht hoher HOMO-LUMO-Abstand resultiert. Der Austausch von  $\{MoNO\}^{3+}$ - (wie in **1**) gegen  $\{MoO\}^{4+}$ -Einheiten in den  $\{Mo_8\}$ -Gruppen beeinflußt die überwiegend Mo<sup>V</sup>-zentrierten Grenzorbitale kaum, jedoch signifikant die Ionenladung mit erheblichen Folgen (siehe oben sowie Lit.<sup>[7, 8, 10]</sup>), da die  $\{MoNO\}^{3+}$ -zentrierten Molekülorbitale bei unserer Rechnung Energien von ca. –12 eV aufweisen und wegen ihrer energetischen Lage kaum mit anderen Molekülorbitalen wechselwirken.

Bei der Charakterisierung von Verbindungen dieser Art tritt ein generelles Problem auf.<sup>[12]</sup> Kristalle, die extrem große Cluster enthalten, sind häufig nur durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse – eventuell aber auch wie im vorliegenden Fall wegen ihrer Kristallform – von solchen Kristallen zu unterscheiden, die ebenfalls extrem große Cluster aus gleichen, aber in verschiedener Zahl vorhandenen Baugruppen aufweisen, da sich die spektroskopischen (z.B. die Schwingungsspektren<sup>[13, 14]</sup>) und analytischen Daten nicht signifikant genug unterscheiden. Dieses Problem wurde bereits in einer früheren Arbeit über das sogenannte (amorphe) lösliche Molybdänblau folgendermaßen beschrieben: „Prinzipiell kann *allein* aus Pulverdiffraktometerdaten oder IR- und Raman-Spektren das Vorliegen anderer und auch größerer, ringförmiger Spezies mit der allgemeinen Zusammensetzung

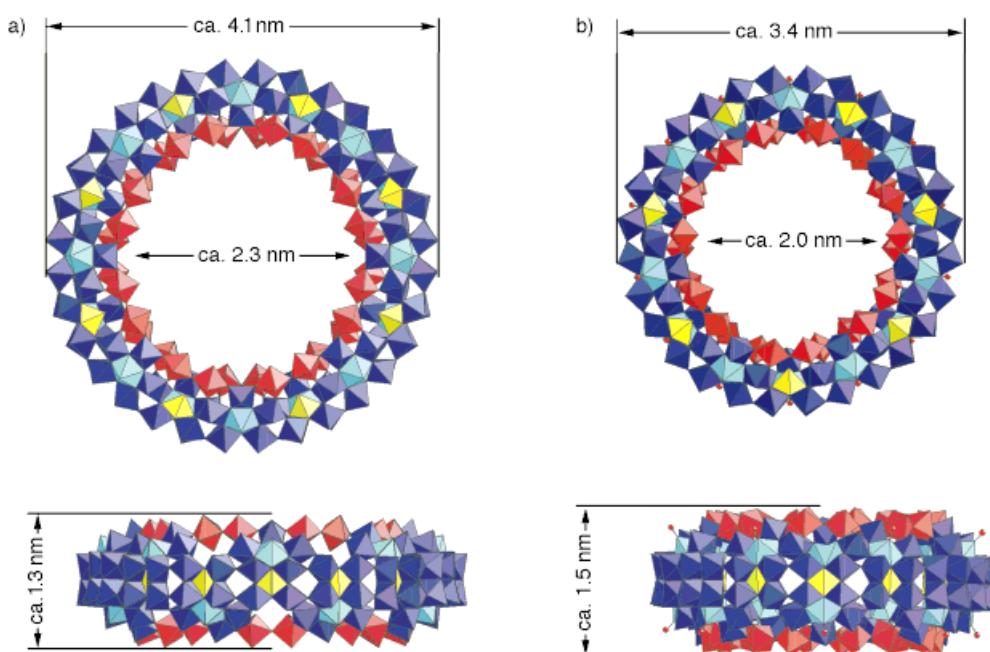


Abb. 1. a) Polyhedraldarstellung der Struktur von **2**. Ansicht entlang der approximierten  $C_8$ -Achse (oben) und senkrecht dazu (unten). **2** besteht aus sechzehn  $\{Mo_8\}$ -Einheiten (blau, mit zentraler pentagonaler  $MoO_7$ -Bipyramide in hellblau) und je sechzehn der „verknüpfenden“ Einheiten des Typs  $\{Mo_2\}$  (rot) sowie  $\{Mo_1\}$  in der Äquatorebene des Ringes (gelb); b) Polyhedraldarstellung von **1**. Ansicht (oben) und Seitenansicht (unten). Zur Verdeutlichung der strukturellen Unterschiede [Farben der Polyeder wie in a)]. Zu erkennen sind der Durchmesser und die durch Ringspannung und lockere Anbindung der flexiblen  $\{Mo_2\}$ -Gruppen bedingte größere Dicke von **1**.

$(\text{MoO}_3)_m(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_p$  nicht völlig ausgeschlossen werden.<sup>[14a]</sup> Es ist daher interessant, daß der neue Cluster **2**, der zur Klasse der löslichen Molybdänblauspezies gehört, tatsächlich diese Zusammensetzung aufweist ( $m=176$ ,  $n=80$ ,  $p=32$ ), die von uns schon früher als charakteristisch für diese Verbindungsklasse bezeichnet wurde.<sup>[14a, 17]</sup>

Ob diese Art der Clustersynthese in der Polyoxometallatchemie beim Versuch, immer größere Moleküle zu synthetisieren, in eine Sackgasse führt, ist nicht leicht zu beantworten, da extrem große Cluster des vorliegenden Typs vorwiegend in amorphen Materialien entstehen, die sich nur schwer genau charakterisieren lassen.<sup>[15]</sup> Obwohl die Zusammenhänge zwischen den Reaktionsbedingungen und der Größe des entstehenden Clusters noch nicht vollständig verstanden sind, zeigt sich, daß sich extrem große Polyoxometallatcluster wie **2** bei sehr niedrigen pH-Werten und hohen Molybdatkonzentrationen bilden und grundsätzlich auch isoliert werden können. Interessant ist dabei der Einfluß der Clusterladung und des Reduktionsgrades auf das Molekülwachstum, das sich z. B. durch einen denkbaren sukzessiven Austausch von  $[\text{MoNO}]^{3+}$ -Gruppen durch  $[\text{MoO}]^{4+}$ -Fragmente steuern läßt.

## Experimentelles

**2 · ca. 400 H<sub>2</sub>O · ca. 20 Li<sup>+</sup> · ca. 20 Cl<sup>-</sup>:** Zu einer Suspension von 4.50 g Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (25.9 mmol; Johnson Matthey) in H<sub>2</sub>O (25 mL) werden unter Röhren 14.8 mL 10proz. Salzsäure gegeben (dabei löst sich das Lithiummolybdat fast vollständig) und anschließend ebenfalls unter Röhren portionsweise 0.61 g (2.7 mmol) feingemörsertes SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (p.A.) – die Menge ist theoretisch ausreichend um 20 % der Mo<sup>VI</sup>- zu Mo<sup>V</sup>-Zentren zu reduzieren. Das Reaktionsgemisch mit dem gebildeten dunkelblauen Niederschlag wird bei 20 °C in einem 100-mL-Erlenmeyer-Kolben (weithals, bedeckt mit einem Uhrglas) zur Verbesserung der Kristallisation erschütterungsfrei stehengelassen. Innerhalb von ca. 6 Wochen fallen aus der blauen Reaktionslösung größere dunkelblaue rhombisch-bipyramidal Kristalle der obigen Zusammensetzung aus. Auch entstehen neben weniger kristallinem und amorphem Material<sup>[15]</sup> im Verlauf der Reaktion, d.h. bei niedrigeren Molybdatkonzentrationen, in der Reaktionslösung in geringerer Menge dunkelblaue pinakoidale sowie rautenförmige Platten<sup>[16]</sup> sowie ein farbloser Niederschlag eines Salzes mit dem Anion [Mo<sub>36</sub>O<sub>112</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>16</sub>]<sup>8-</sup>. Die rhombisch-bipyramidalen Kristalle, die den Cluster **2** enthalten, werden in der Mutterlauge mechanisch separiert und nach Behandlung mit filtrierter Mutterlauge auf Filterpapier an der Luft getrocknet (Ausbeute: 0.2–0.3 g, 4–6 % bezogen auf eingesetztes Molybdat). Eine mechanische Trennung ist erforderlich, da sich die rhombisch-bipyramidalen Kristalle nicht signifikant durch ihre Löslichkeit von den pinakoidalen und rautenförmigen Platten unterscheiden. Die Verbindung **2** verliert an der Luft einen Teil ihres Kristallwassers.<sup>[17]</sup>

**Charakterisierung von 2 · ca. 400 H<sub>2</sub>O · ca. 20 Li<sup>+</sup> · ca. 20 Cl<sup>-</sup>:** Cerimetrische Titration: 32 ± 2 Mo<sup>V</sup>-Zentren in der Formeleinheit; Elementaranalysen: ca. 0.4 % Li und ca. 2.0 % Cl;<sup>[12]</sup> Thermogravimetrie: ca. 20 % Gewichtsverlust entsprechend ca. 400 H<sub>2</sub>O; IR (KBr-Preßling, unter Argon präpariert, einige charakteristische Banden):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 1616 (m,  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ ), ca. 991(sh) 972(m), 911(w-m) ( $\nu(\text{Mo=O})$ ), ca. 820(sh) 742(s), ca. 675(sh) 632(s), 558(s); Festkörper-Vis/NIR-Spektrum (KBr-Preßling, in Transmission):  $\lambda$  [nm] ≈ 700, 1000.

Ein eingegangen am 30. Juli 1997 [Z 10756]

**Stichwörter:** Molybdän · Molybdänblau · Polyoxometallate · Supramolekulare Chemie

[1] a) 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*, 2293–2295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2122–2124 (vgl. dort Hinweis in Lit. [12]); b) siehe auch: A. Müller, C. Beugholt, *Nature* **1996**, *383*, 296–297; c) H. Plenio,

*Angew. Chem.* **1997**, *109*, 358–360; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 348–351.

- [2] Der Begriff (konservative) Selbstorganisation scheint bei Aggregationsprozessen, die zu extrem komplexen molekularen Strukturen führen, gerechtfertigt zu sein. Voraussetzung sollte sein, daß ein im Laufe des Prozesses gebildetes Intermediat dirigierend auf die Folgeprozesse wirkt und daß die komplexe Struktur nicht einfach stufenweise durch den Chemiker synthetisiert werden kann (die Kristallbildung aus einem Keim dagegen ist in diesem Sinne wegen der zugrundeliegenden Translationssymmetieoperation nicht als komplex zu bezeichnen).
- [3] Vgl. K. Wassermann, M. H. Dickman, M. T. Pope, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1513–1516; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1445–1448.
- [4] I. D. Brown in *Structure and Bonding in Crystals*, Vol. II (Hrsg.: M. O'Keeffe, A. Navrotsky), Academic Press, New York, **1981**, S. 1–30.
- [5] Raumgruppe *Cmcm*;  $a=53.317(4)$ ,  $b=31.146(2)$ ,  $c=66.830(4)$  Å,  $V=110979(12)$  Å<sup>3</sup>;  $Z=4$ ; Strukturlösung mit Direkten Methoden,  $R=0.104$  für 22845 unabhängige Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ ); Siemens-axs-SMART-Diffraktometer (173240 Reflexe erhalten bei –100 °C von 1271 Aufnahmen, die jeweils 0.3° in  $\omega$  abdecken,  $2\theta_{\max} = 45^\circ$ ). Die Kristalle, die den Cluster **2** enthalten, wurden, um einen Kristallwasserverlust zu vermeiden, direkt aus der Reaktionslösung entnommen und sofort vermessen, wobei die Messungen mehrerer individueller Kristalle zum gleichen Ergebnis führten. Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-96 gelöst und mit dem Programm SHELXL-93 verfeinert (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1996** und **1993**). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666 (Frau S. Höhler-Schlümm); E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-408508 angefordert werden.
- [6] A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2505–2539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2328–2361, zit. Lit.
- [7] Die Formulierung unter Verwendung der Baueinheiten  $\{\text{Mo}_2\}\{\text{Mo}_8\}\{\text{Mo}_1\}$  ist auch aus folgendem Grund sinnvoll: In dem unter Spannung stehendem Ring **1** können leicht Defekte in den  $\{\text{Mo}_2\}^{2+}$ -Gruppen, z. B. infolge eines Austausches von  $[\text{MoNO}]^{3+} \rightarrow [\text{MoO}]^{4+}$ , erzeugt werden. Wegen der niedrigeren Clusterladung wird die Loslösung der unter sterischer Spannung stehenden  $\{\text{Mo}_2\}^{2+}$ -Einheiten erleichtert, was offensichtlich auch eine Verknüpfung der Ringe zu Ketten-<sup>[8a]</sup> und Schichtstrukturen<sup>[8b]</sup> begünstigt.
- [8] a) A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtmann, F. Peters, C. Menke, J. Meyer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 500–502; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 484–486; b) A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtmann, F. Peters, C. Lu, C. Beugholt, unveröffentlichte Ergebnisse; c) A. Müller, F. Peters, M. T. Pope, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 239–271.
- [9] Die EHMO-Rechnungen basieren auf den Atompositionen der Strukturanalyse, wobei die atomaren Standard-Parameter des Programms benutzt wurden (G. A. Landrum, YAeHMOP 2.0: Yet Another Extended Hückel Molecular Orbital Package; URL: <http://overlap.chem.cornell.edu/yaehmop>). Die Positionen der H-Atome wurden durch Molecular-Modeling-Rechnungen (generisches UFF-plus-Kraftfeld) mit dem Programm CERIUS3.2 (Molecular Simulations, Cambridge **1993**) auf Basis der Bindungsvalenzsummen der Sauerstoffpositionen ermittelt.
- [10] In diesem Zusammenhang sei die wichtige Reduktion wässriger Molybdatlösungen mit Hydroxylamin erwähnt, die seit ca. 100 Jahren bekannt,<sup>[11a]</sup> aber häufig mißverständlich beschrieben worden ist. Sie führt bevorzugt zur Bildung von  $[\text{MoNO}]^{3+}$ -Einheiten<sup>[11b]</sup> und im allgemeinen zu mehrkernigen Molybdaten.<sup>[11c–d]</sup> Dabei kann Hydroxylamin neben der Bildung der  $[\text{MoNO}]^{3+}$ -Gruppe auch andere Mo-Zentren reduzieren.<sup>[11a]</sup> Die  $[\text{MoNO}]^{3+}$ -Gruppen können durch Molybdatfragmente,<sup>[11a, 11d]</sup> aber auch durch Sulfid/Poly sulfidionen<sup>[11e]</sup> verknüpft werden, wobei sich in beiden Fällen mehrkernige Chalkogenomolybdate bilden. Interessanterweise wurde der „große“ rote Polyoxomolybdatecluster  $[\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{12-}$  schon 1931 synthetisiert und charakterisiert.<sup>[11e]</sup> Dagegen ist die Struktur des bei der Reaktion zwischen Molybdat und Hydroxylamin anfangs anfallenden gelben Niederschlags – offensichtlich auch ein Polyoxomolybdat mit „(NO)“-Gruppen aber ohne reduzierte Mo-Zentren – noch nicht

- aufgeklärt.<sup>[11f]</sup> Unsere vorliegende Untersuchung zeigt nun, daß Hydroxylamin nicht grundsätzlich notwendig ist, um den Typ der hier angesprochenen Ringspezies herzustellen, wobei die sukzessive Substitution von  $[\text{MoNO}]^{3+} \leftrightarrow [\text{MoO}]^{4+}$  wie oben angedeutet für den Reaktionsablauf wesentliche Folgen haben kann.<sup>[8]</sup>
- [11] a) K. von der Heide, K. A. Hoffmann, *Z. Anorg. Chem.* **1896**, *12*, 279–292; V. Kohlschlüter, K. A. Hoffmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1898**, *307*, 323; Übersicht: E. Lassner, *J. Less Common. Met.* **1968**, *15*, 143–150; b) siehe z.B.: A. Müller, S. Sarkar, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 189–190; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 183–184; *ibid.* **1977**, *89*, 479–480 bzw. **1977**, *16*, 468–469; A. Müller, W. Eltzner, S. Sarkar, H. Böggel, P. J. Aymonino, N. Mohan, U. Seyer, P. Subramanian, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *503*, 22–36, zit. Lit.; c) siehe z.B.: A. Müller, W. Eltzner, H. Böggel, S. Sarkar, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 555–556; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 535–536; A. Müller, W. Eltzner, N. Mohan, *ibid.* **1979**, *91*, 158–159 bzw. **1979**, *18*, 168–169; d) P. Gouzerh, Y. Jeannin, A. Proust, F. Robert, *ibid.* **1989**, *101*, 1377–1378 bzw. **1989**, *28*, 1363–1364; S. Zhang, Y. Wei, Q. Yu, M. Shao, Y. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6440–6441, zit. Lit.; e) W. F. Jakob, B. Jezowska, *Roczniki Chem.* **1931**, *11*, 229–253; f) K. Wieghardt, G. Backes-Dahmann, W. Swiridoff, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1221–1224; A. Müller, W. Eltzner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] Die Bestimmung der Formel und Ladung extrem großer, insbesondere gemischtvalenter und protonierter Cluster wie **2** durch Ein-kristallröntgenstrukturanalyse ist generell ein Problem, vor allem, wenn weitere geladene Strukturbausteine (relativ geringe Mengen Kationen sowie kleine Anionen in großen Hohlräumen) und sehr viele Kristallwassermoleküle wegen Fehlordnungen röntgenographisch nicht lokalisierbar sind. Formel und Ladung können gegebenenfalls nur mit Hilfe der Analysendaten bestimmt werden, die allerdings wegen der geringen Mengen der zusätzlichen Strukturbausteine und des großen und möglicherweise schwankenden Kristallwassergehalts ungenau sein könnten. Die isolierte Verbindung mit dem Cluster **1** nimmt z.B. neben  $\text{NH}_4^+$ -Ionen geringe Mengen an  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen auf. Die reale Ladung von **1** sollte – 14 und damit etwas geringer sein als früher angegeben. In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, daß die BVS-Mittelwerte für die 70 (**1**) und 80 (**2**) Mo-Zentren der peripheren unvollständigen Doppelkuben, die aus jeweils 4 Mo-Zentren der  $[\text{Mo}_8]$ -Einheiten, einer  $[\text{Mo}_1]$ -Einheit sowie 6 O-Zentren aufgespannt werden, für sechs analoge Strukturen bei 5.60 liegen, wobei die absoluten Abweichungen für die 56 bzw. 64 äußersten Ringpositionen  $\pm 0.05$  und für die 14 bzw. 16 äquatorialen Positionen ( $[\text{Mo}_1]$ -Einheiten)  $\pm 0.10$  betragen. Dies entspricht formal 28 (für **1**) und 32 (für **2**) Mo<sup>V</sup>-Zentren und stimmt mit den Folgerungen aus den EHMO-Berechnungen überein. Das Problem der Ladungsbestimmung wurde kürzlich auch von Pope und Mitarbeitern<sup>[3]</sup> in einer wichtigen Veröffentlichung über ein großes Polyoxowolframat aufgezeigt, wobei die Bestimmung der Anionenladung bei dieser Verbindung einfacher war, da die Oxidationsstufen der Metallzentren eindeutig sind.
- [13] Die IR-Spektren der großen Cluster (Typ  $[\text{Mo}_{36}]^{[6]}$ ,  $[\text{Mo}_{57}]^{[6]}$  und bedingt auch  $[\text{Mo}_{154}]^{[1a-c]}$ ) können durch Superposition schwach gekoppelter charakteristischer Schwingungen verschiedener  $[\text{Mo}_m\text{O}]$ -Fragmente modelliert werden.<sup>[14b]</sup> Dies vereinfacht den Nachweis funktioneller Gruppen, kompliziert jedoch die Unterscheidung von Spezies mit verschiedener Zahl dieser Fragmente wie bei **1** und **2**.
- [14] a) A. Müller, J. Meyer, E. Krickemeyer, E. Diemann, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1296–1299; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1206–1208; b) A. Müller, M. Ohm, H. Böggel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] A. Müller, E. Diemann, B. Hollmann, H. Ratajczak, *Naturwissenschaften* **1996**, *83*, 321–322.
- [16] Die pinakoidalnen Platten weisen im Kristallverband den kleineren der erwähnten Ringtypen auf, wobei Ringe mit den Zusammensetzungen  $[\text{Mo}_2]_{14}[\text{Mo}_8]_{14}[\text{Mo}_1]_{14}$  und  $[\text{Mo}_2]_{13}[\text{Mo}_8]_{14}[\text{Mo}_1]_{14}$  im Verhältnis 1:1 vorliegen. Strukturdaten: Raumgruppe  $P\bar{1}$ ;  $a = 31.007(2)$ ,  $b = 32.818(2)$ ,  $c = 47.325(3)$  Å;  $\alpha = 90.59(1)^\circ$ ,  $\beta = 90.11(1)^\circ$ ,  $\gamma = 96.70(1)^\circ$ ;  $V = 47826$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ;  $R = 0.110$  für 57819 unabhängige Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ ). Die rautenförmigen Platten enthalten im Kristallverband  $[\text{Mo}_{176}]$ -Cluster mit einer anderen Packung sowie einem wesentlich höheren Kristallwassergehalt (ca. 600 H<sub>2</sub>O). Strukturdaten: Raumgruppe  $P2_1/n$ ;  $a = 29.205(2)$ ,  $b = 64.040(4)$ ,  $c = 74.622(3)$  Å;  $\beta = 99.81(1)^\circ$ ;  $V = 137522$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $R = 0.192$  für 63952 unabhängige Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ ).
- [17] Anmerkung bei der Korrektur (30. März 1998): Das hier erhaltene Reaktionsgemisch ist noch relativ komplex, was sich aber vor dem Hintergrund relativiert, daß Generationen von Chemikern vergebens versucht haben, Kristalle aus Lösungen von Molybdänblau zu isolieren. Inzwischen ist es uns jedoch darüber hinaus gelungen, Synthesemethoden zu entwickeln, mit denen man innerhalb weniger Tage reine, kristalline Substanzen ohne amorphe Anteile isolieren kann. Es handelt sich um die hier angesprochenen Cluster des Typs  $[\text{MO}_{154}](R=0.057!)$  und  $[\text{Mo}_{176}]$ , die neben H<sub>2</sub>O- auch MeOH-Liganden aufweisen (unveröffentlichte Ergebnisse).
- Rastertunnelmikroskopisch beobachteter Ausdruck von Chiralität durch achirale coadsorbierte Moleküle in chiralen Monoschichten\*\***
- Steven De Feyter, Petrus C. M. Grim, Markus Rücker, Peter Vanoppen, Christian Meiners, Michel Sieffert, Suresh Valiyaveetil, Klaus Müllen und Frans C. De Schryver\*
- Seit der Entdeckung der Spaltung des Natriumammonium-Salzes von racemischer Weinsäure in enantiomorphe Kristalle durch Pasteur vor 150 Jahren<sup>[1]</sup> sind Chemiker vom Konzept der Chiralität fasziniert. Die Entwicklung der Rastersondentechniken wie der Rastertunnelmikroskopie (STM)<sup>[2]</sup> und der Rasterkraftmikroskopie (AFM)<sup>[3]</sup> ermöglichen die lokale Untersuchung von Monoschichten. Über die direkte Beobachtung supramolekularer Chiralität in zwei Dimensionen mit Rastersondentechniken wurde jedoch nur wenig berichtet. Eine spontane Brechung der chiralen Symmetrie durch achirale Moleküle in einem Langmuir-Blodgett(LB)-Film wurde von Viswanathan et al. mit AFM festgestellt.<sup>[4]</sup> Enantiomorphe Monoschichtdomänen aus achiralen flüssigkristallinen,<sup>[5]</sup> achiralen Purin-<sup>[6]</sup> oder Didodecylbenzolmolekülen<sup>[7]</sup> auf Graphit wurden mit STM beobachtet. Eckhardt et al. berichteten über die mit AFM verfolgte Trennung chiraler Phasen in Monoschichtkristallen aus racemischen Amphiphilen in LB-Filmen.<sup>[8]</sup> Die direkte Beobachtung enantiomorpher Monoschicht-Kristalle aus flüssigkristallinen Enantiomeren sowie der Bildung coexistierender enantiomorpher Domänen aus einem Racemat mittels STM wurde von Stevens et al. beschrieben.<sup>[9]</sup> Die spontane Spaltung in zwei
- [\*] Prof. Dr. F. C. De Schryver, Dr. S. De Feyter, Dr. P. C. M. Grim  
Dr. M. Rücker, P. Vanoppen  
Laboratory of Molecular Dynamics and Spectroscopy  
Department of Chemistry, Katholieke Universiteit Leuven  
Celestijnenlaan 200 F, B-3001 Heverlee (Belgien)  
Fax: (+32) 16-327-989  
E-mail: Frans.DeSchryver@chem.kuleuven.ac.be  
C. Meiners, M. Sieffert, Dr. S. Valiyaveetil, Prof. Dr. K. Müllen  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
Postfach 3148, D-55021 Mainz
- [\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds voor Wetenschappelijk Onderzoek (FWO) und vom Federale Diensten voor Wetenschappelijke, Technische en Culturele Aangelegenheden (DWTC) gefördert (IUAP-IV-11). S.D.F. dankt dem FWO und P.V. dem Vlaams Instituut voor de Bevordering van het Wetenschappelijk-Technologisch Onderzoek in de Industrie (IWT) für ein Postdoc-Stipendium.