

Transkriptionsfaktors beteiligt ist.^[31] In diesem Zusammenhang ist wichtig anzumerken, daß Ets-1 einen N-terminalen Methioninrest aufweist^[32] und somit ein potentiell MetAP-2-Substrat darstellt.

Eingegangen am 29. März,
veränderte Fassung am 21. Juni 1999 [Z13221]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3228–3231

Stichwörter: Angiogenese • Antibiotika • Antisense-Wirkstoffe • Tumorthherapie

- [1] J. Folkman, H. Brehm in *Inflammation: Basic Principles and Clinical Correlates* (Hrsg.: J. I. Gallin, I. M. Goldstein, R. Snyderman), 2. Aufl., Ranen, New York, **1992**, S. 821–839.
- [2] J. Folkman, *New Engl. J. Med.* **1971**, 285, 1182–1186.
- [3] a) J. Folkman, *Nat. Med.* **1995**, 1, 27–31; b) J. Folkman, *New Engl. J. Med.* **1995**, 333, 1757–1763.
- [4] S. Brehm, *Angiogenesis* **1998**, 2, 9–20.
- [5] A. Giannis, F. Rübsam, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 606–609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 588–590.
- [6] W. Risau, *Nature* **1997**, 386, 671–674.
- [7] R. Haubner, D. Finsinger, H. Kessler, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1440–1456; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1374–1389.
- [8] H. P. Hammes, M. Brownlee, A. Jonczyk, A. Sutter, K. T. Preissner, *Nat. Med.* **1996**, 2, 529–533.
- [9] C. M. Storgard, D. G. Stupack, A. Jonczyk, S. L. Goodman, R. I. Fox, D. A. Chersesh, *J. Clin. Invest.* **1999**, 103, 47–54.
- [10] a) J. Folkman, Y. Shing, *J. Biol. Chem.* **1992**, 267, 10931–10934; b) L. K. Shawver, K. E. Lipson, T. A. T. Fong, G. McMahon, G. D. Plowman, L. M. Strawn, *Drug Discov. Today* **1997**, 2, 50–63; H. A. Augustin, *Trends Pharm. Sci.* **1998**, 19, 216–222.
- [11] G. Neufeld, T. Cohen, S. Gengrinovitch, Z. Poltorak, *FASEB J.* **1999**, 13, 9–22.
- [12] D. Hanahan, *Science* **1997**, 277, 48–50.
- [13] J. Dittmer, A. Nordheim, *Biochim. Biophys. Acta* **1998**, 1377, F1–F11.
- [14] N. Wernert, *Virchows Arch.* **1997**, 430, 433–443.
- [15] N. Wernert, M. B. Raes, P. Lassalle, M. P. Dehouck, B. Gosselin, B. Vandeburgh, D. Stehelin, *Am. J. Pathol.* **1992**, 140, 119–127.
- [16] N. Wernert, F. Gilles, V. Fafeur, F. Bouali, M. B. Raes, C. Pyke, T. Dupressoir, G. Seitz, B. Vandeburgh, D. Stehelin, *Cancer Res.* **1994**, 54, 5683–5688.
- [17] C. Iwasaka, K. Tanaka, M. Abe, Y. Sato, *J. Cell Physiol.* **1996**, 169, 522–531.
- [18] K. Wakiya, A. Begue, D. Stehelin, M. Shibuya, *J. Biol. Chem.* **1996**, 271, 30823–30828.
- [19] R. Crum, S. Szabo, J. Folkman, *Science* **1985**, 230, 1375–1378.
- [20] P. Noguez-Hellin, M. R. Le Meur, J. L. Salzmänn, D. Klatzmänn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, 93, 4175–4180.
- [21] I. Bolon, V. Gouyer, M. Devouassoux, B. Vandeburgh, N. Wernert, D. Moro, C. Brambilla, E. Brambilla, *Am. J. Pathol.* **1995**, 147, 1298–1310.
- [22] R. Bicknell, C. E. Lewis, N. Ferrara, *Tumour Angiogenesis*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [23] D. R. Edwards, G. Murphy, *Nature* **1998**, 394, 527–528.
- [24] D. Ingber, T. Fujita, S. Kishimoto, K. Sudo, T. Kanamaru, H. Brehm, J. Folkman, *Nature* **1990**, 348, 555–557.
- [25] Das p51-Ets-1-Protein ist das „full-length“-c-ets-1-Transkript, während das p39-Ets-1-Protein einer Spleiß-Variante entspricht, der das Exon VII fehlt; siehe: R. J. Fisher, S. Koizumi, A. Kondoh, J. M. Mariano, G. Mavrothalassitis, N. K. Bhat, T. S. Papas, *J. Biol. Chem.* **1992**, 267, 17957–17965.
- [26] Die Behandlung eines bereits metastasierten Cervix-Carcinoms einer 49-jährigen Patientin mit TNP-470 führte zu der bei dieser Erkrankung selten beobachteten kompletten Remission: A. P. Kudelka, C. F. Versaegen, E. Loyer, *New Engl. J. Med.* **1998**, 338, 991–992.
- [27] a) N. Sin, L. Meng, M. Q. W. Wang, J. J. Wen, W. G. Bornmann, C. M. Crews, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, 94, 6099–6103; b) E. C.

- Griffith, Z. Su, B. E. Turk, S. P. Chen, Y. H. Chang, Z. C. Wu, K. Biemann, J. O. Liu, *Chem. Biol.* **1997**, 4, 461–471; c) E. C. Griffith, Z. Su, S. Niwayama, C. A. Ramsey, Y.-H. Chang, J. O. Liu, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1998**, 95, 15183–15188.
- [28] S. Liu, J. Widom, C. W. Kemp, C. M. Crews, J. Clardy, *Science* **1998**, 282, 1324–1327.
- [29] R. A. Bradshaw, W. W. Brickey, K. W. Walker, *Trends Biochem. Sci.* **1998**, 23, 263–267.
- [30] J. Taunton, *Chem. Biol.* **1997**, 4, 493–496.
- [31] L. F. Fleischman, A. M. Pilaro, K. Murakami, A. Kondoh, R. J. Fischer, T. S. Papas, *Oncogene* **1993**, 8, 771–780.
- [32] D. K. Watson, M. J. McWillis, P. Lapis, J. A. Lautenberger, C. W. Schweifert, T. S. Papas, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1988**, 85, 7862–7866.
- [33] R. K. Jain, K. Schlenger, M. Höckel, F. Yuan, *Nat. Med.* **1997**, 3, 1203–1208.
- [34] P. Chomczynski, *Biotechniques* **1993**, 15, 532–534.

Archimedische Synthese und magische Zahlen: Größenvariation von Molybdän-Sauerstoff-Riesenkugeln vom Keplerattyp**

Achim Müller,* Sabyasachi Sarkar,
Syed Qaiser Nazir Shah, Hartmut Bögge,
Marc Schmidtman, Shatarupa Sarkar, Paul Kögerler,
Björn Hauptfleisch, Alfred X. Trautwein und
Volker Schünemann

Professor Sir Harold Kroto gewidmet

Es war sicherlich ein Traum mancher Chemiker, nach vorgegebenem Plan die Größe einfacher molekularer Gebilde gleichen Typs zu variieren („Sizing“). Dies sollte sich z. B. bei einem kugelförmigen Gebilde über eine verschiedenartige Verknüpfung von Pentagonen realisieren lassen. Pentagone spielen in der Kultur- und Geistesgeschichte der Menschheit, aber auch in vielen Bereichen der modernen Naturwissenschaft, eine bedeutende Rolle – beginnend bei den Pythagoräern, dann über Archimedes, Kepler und interessanterweise Dürer bis zu Goethes Faust und schließlich bei Weyl und Penrose.^[1, 2] Für den Chemiker sind Pentagone

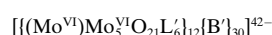
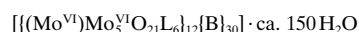
[*] Prof. Dr. A. Müller, Prof. Dr. S. Sarkar,^[+]
Dipl.-Chem. S. Q. N. Shah, Dr. H. Bögge, M. Schmidtman,
Sh. Sarkar,^[+] Dipl.-Chem. P. Kögerler, Dipl.-Chem. B. Hauptfleisch
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 100 131, D-33501 Bielefeld
Fax: (+49) 521-106-6003
E-mail: a.mueller@uni-bielefeld.de
Prof. Dr. A. X. Trautwein, V. Schünemann
Institut für Physik
Medizinische Universität
Ratzeburger Allee 160, D-23562 Lübeck

[+] Ständige Adresse:
Department of Chemistry
IIT Kanpur 208 016 (Indien)

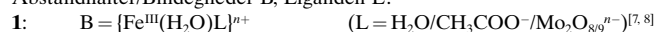
[**] Wir danken den Herren E. Krickemeyer, C. Kuhlmann, F. Peters sowie Dr. S. K. Das für ihre Mithilfe. Prof. S. Sarkar dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für die Finanzierung eines mehrmonatigen Aufenthalts in Bielefeld.

besonders attraktive, aber bisher noch nicht beherrschbare Baueinheiten. Wir sahen es nun als eine besondere Herausforderung an, kugelförmige Gebilde (die symmetrischsten Gebilde im Euklidischen Raum) aus Pentagonen im Sinne der frühen Erkenntnis von Archimedes von Syrakus^[2] herzustellen. Hier berichten wir erstmals über die Möglichkeit, durch Variation der Verknüpfungsart von Pentagonen, d.h. mit verschiedenen Abstandhaltern oder Bindegliedern (Linkern) unterschiedlich große molekulare Riesenkugeln vom Keplerattyp aufzubauen.^[3–5] Die Bindeglieder spannen übrigens einen Archimedischen Körper mit ikosaedrischer Symmetrie auf.^[13]

Die gelbe Verbindung **1** wurde durch Umsetzung des $\{Mo_{132}\}$ -Clusteranions **2a**,^[5] d.h. eines Keplerats, das die $\{(Mo)Mo_5\}$ -Typ-Pentagone enthält, mit $FeCl_3$ in hoher Ausbeute hergestellt. Die Reaktion basiert im wesentlichen



Abstandhalter/Bindeglieder B, Liganden L:



darauf, daß die Ligandaqua- Fe^{III} -Polyeder die $\{Mo_2^V\}$ -Bindeglieder von **2a** substituieren. **1** wurde charakterisiert durch Elementaranalyse (einschließlich cerimetrischer Titration zum Ausschluß der Gegenwart von Mo^V - und Fe^{II} -Zentren), thermogravimetrisch (zur Bestimmung des Kristallwassergehaltes), magnetochemisch, spektroskopisch (IR-, Raman-, UV/Vis-, ESR- sowie ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie), röntgenstrukturanalytisch und durch Bindungswertsummen(BVS)-Berechnungen (u.a. zur Unterscheidung von terminalen Sauerstoff- und H_2O -Positionen).^[6–9] Die Ausgangsverbindung, das Keplerat-Anion **2a**, ist ebenfalls sehr einfach und in hoher Ausbeute zugänglich.^[5, 10]

Die Verbindung **1**, die in der Raumgruppe $R\bar{3}$ kristallisiert,^[9] weist im Kristallgitter diskrete, neutrale, kugelförmige Cluster **1a** auf (Abbildung 1). Diese enthalten zwölf pentagonale Fragmente des Typs $\{(Mo)Mo_5\}$ oder $\{(Mo)Mo_5O_{21}\}$ mit einer zentralen bipyramidalen MoO_7 -Gruppe. Die zentrale MoO_7 -Bipyramide ist mit fünf MoO_6 -Oktaedern über Kanten verknüpft. Diese Pentagone werden durch Fe^{III} -Polyeder als Abstandhalter so verknüpft, daß das Gesamtgebilde **1a** (annäherungsweise) Ikosaedersymmetrie aufweist und die 102 Metall-Atome sowie ihre nach außen zeigenden (terminalen) Liganden (O oder H_2O) auf zwei konzentrischen Kugelschalen liegen. Jedes Fe -Polyeder ist mit jeweils zwei MoO_6 -Oktaedern zweier benachbarter Pentagone verbunden. Während die Zentren der 12 Pentagone, nämlich die Mo-Positionen der MoO_7 -Bipyramiden, ein Ikosaeder aufspannen, bilden die 30 Fe -Zentren einen der 13 Archimedischen Körper, nämlich ein Ikosidodekaeder mit 20 Dreiecksflächen und 12 Fünfecken (bei dieser Betrachtungsweise sind diesen „offenen elektrophilen“ Fünfecken die 12 nucleophilen $\{(Mo)Mo_5\}$ -Pentagone mit einer Drehung um $360/10 = 36^\circ$ aufgesetzt; siehe Abbildung 1 unten).

Das Raman-Spektrum von **1** in konzentrierter wäßriger Lösung (Erwärmen notwendig!) entspricht ungefähr dem des

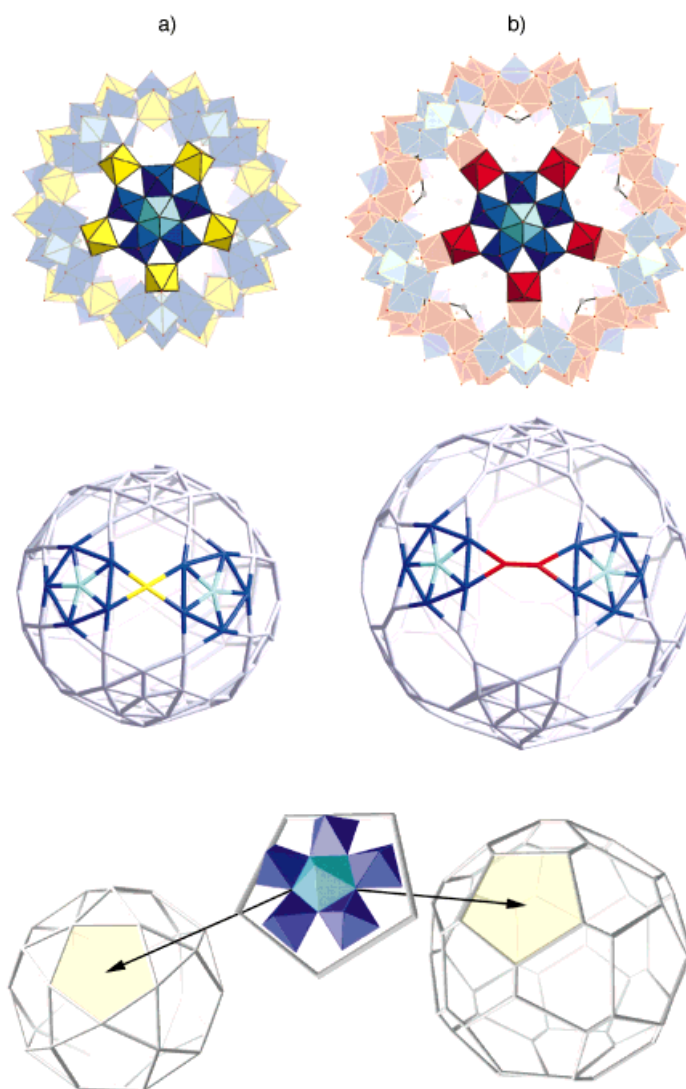


Abbildung 1. Oben: Polyederdarstellung von **1a** (a) und **2a** (b) in Blickrichtung einer C_5 -Achse, wobei fünf der durch (Mo_9O_9) - bzw. $(Mo_3Fe_5O_6)$ -Ringe begrenzten Öffnungen deutlich zu erkennen sind ($\{(Mo)Mo_5\}$ -Einheiten: blau, zentrale MoO_7 -Einheit: türkis; Bindeglieder $\{Fe\}$ bzw. $\{Mo_2^V\}$: gelb bzw. rot). Mitte: Vergleich der kugelförmigen $\{Fe_{30}Mo_{72}\}$ - (**1a**) (a) und $\{Mo_{132}\}$ -Fragmente (**2a**) (b) mit den entsprechenden Basis-Elementen $\{(Mo)Mo_5\}$ und $\{Fe\}$ bei **1a** (a) sowie $\{(Mo)Mo_5\}$ und $\{Mo_2^V\}$ bei **2a** (b) (Farbcode wie oben; Blickrichtung etwa entlang einer C_2 -Achse). Unten: Strukturen der fundamentalen Bindegliedeinheiten (Archimedische Körper) von **1a** und **2a** (mit einem der 12 aufgesetzten $\{(Mo)Mo_5\}$ -Pentagone): Fe_{30} -Ikosidodekaeder (12 Pentagone, 20 Dreiecksflächen) bei **1a** (a) und abgestumpftes $\{Mo_2^V\}_{30}$ -Ikosaeder (12 Pentagone, 20 Hexagone mit trigonaler Symmetrie) bei **2a** (b).

Festkörpers. (Wegen partieller Deprotonierung der H_2O -Liganden an den Fe -Zentren reagiert die Lösung interessanterweise sauer.) Die nur schwach gelbe Farbe korreliert mit der Anwesenheit der im sichtbaren Bereich nicht oder nur schwach absorbierenden Polyoxomolybdat(VI)-Teilstrukturen und Fe^{III} -Zentren (die Bande bei ca. 370 nm entspricht der von $[Fe(H_2O)_6]Cl_3$). Die magnetischen Messungen zeigen ebenfalls die Anwesenheit eines starken molekularen Magneten mit High-spin- Fe^{III} -Zentren, zwischen denen es schwache antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen gibt. Der gemessene $\chi_{mol}T$ -Wert von $130 \text{ emu K mol}^{-1}$ bei

Raumtemperatur entspricht 30 nahezu unkorrelierten Zentren mit $S=5/2$ – dies ist übrigens die größte in einem diskreten Cluster bisher gefundene Zahl an paramagnetischen Zentren. Auch das ^{57}Fe -Mößbauer-Spektrum (4.2 K, $\delta = 0.52 \pm 0.01 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 0.70 \pm 0.01 \text{ mm s}^{-1}$) bestätigt die Anwesenheit von Fe^{III} -Zentren in schwach verzerrter Oktaederumgebung von O-Atomen.

Bemerkenswert ist die Struktur des kugelförmigen Gebildes **1a** (und entsprechend natürlich die von **2a**), da es wie erwähnt gerade aus den 12 für kugelförmige polyedrische Gebilde charakteristischen Pentagonen konstruiert werden kann (siehe Abbildung 1 unten). Da in **2a** Pentagonen im Vergleich zu **1a** über die größeren, ein abgestumpftes Ikosaeder bildenden Zweikern-Abstandhalter verknüpft sind, kommt es zu der bemerkenswerten Aufweitung des hier verwandten kugelförmigen Gebildes relativ zu **1a**, das entsprechend 20 relativ große Öffnungen aufweist, die durch (Mo_9O_9) -Ringe gebildet werden (Abbildung 1). Während von den Platonischen Körpern das Ikosaeder der Kugelgestalt am nächsten kommt, kann man z.B. durch Kombination von Sechsecken und 12 Fünfecken der Kugelform näher kommen. Allgemein lassen sich optimal kugelförmige polyedrische Gebilde (Pseudo-Ikosaeder) aus genau 12 Fünfecken und bestimmten Sätzen von Sechsecken konstruieren. Die Zahlen der Ecken, Kanten und Flächen, E , K bzw. F , betragen dabei im Einklang mit dem Polyedersatz von Euler $E = 20T$, $K = 30T$ und $F = 10T + 2$ (der letzte Wert entspricht der magischen Zahl in Tabelle 1), wobei die sogenannte Triangulationszahl T ($T = h^2 + hk + k^2$) nach Caspar und Klug zur Einteilung von kugelförmigen und zu **1a** und **2a** strukturell ähnlichen Viren benutzt wird.^[5, 11] $60T$ entspricht der Zahl der Proteine (in der strengen Form des Begriffs Quasiäquivalenz sollte ein $T = n$ -Virus n Konformationen des Capsidproteins enthalten). Da es interessanterweise Beziehungen zwischen T (oder der sogenannten magischen Zahl $10T + 2$) einerseits sowie der Zahl der Baueinheiten der hier betrachteten kugelförmigen Cluster andererseits gibt (Ta-

belle 1), ist man geneigt, einem entsprechenden Aristoteles-Zitat folgend von Pythagoräischer Harmonie zu sprechen (siehe Lit. [11]).

Der geometrische Zusammenhang zwischen den folgenden fünf Körpern mit Ikosaedersymmetrie ist hier besonders interessant: dem Dodekaeder, dem Ikosaeder, den beiden daraus ableitbaren abgestumpften (Archimedischen) Körpern und dem (Archimedischen) Ikosidodekaeder (Abbildung 2 und 3). Dies aus folgenden Gründen: 1) Man kann formal die 12 Pentagonen von **1a** sowohl dem Ikosaeder (nämlich seinen Ecken) als auch dem Dodekaeder ($T=1$) zuordnen (nämlich seinen Flächen). 2) In **2a** bilden die 30 Abstandhalter des Typs $\{\text{Mo}_2^{\text{VI}}\}$ ein (verzerrtes) abgestumpftes Ikosaeder ($T=3$)^[5] und in **1a** die 30 Fe^{III} -Abstandhalter ein Ikosidodekaeder. 3) Die beiden zuletzt genannten Archimedischen Körper unterscheiden sich dadurch, daß „vorkommende“ Fünfecke entweder „kondensiert“ (wie in **1a**) oder „isoliert“ sind (wie in **2a**).^[12] Bemerkenswerterweise entsteht das Strukturmotiv der beiden Archimedischen Körper im Sinne des Titels durch die Pentagoneneinheiten.

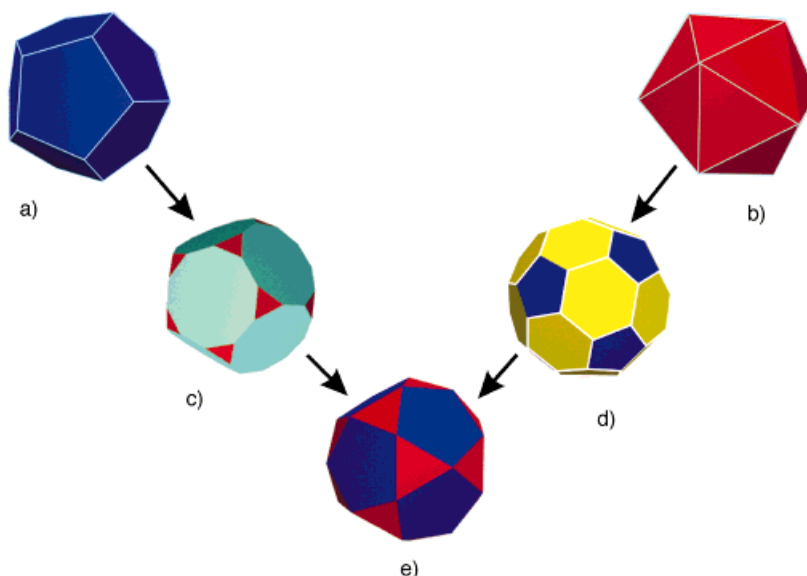


Abbildung 2. Beziehungen zwischen verwandten Körpern mit Ikosaedersymmetrie, dem Dodekaeder (a) und Ikosaeder (b), den beiden entsprechenden abgestumpften Archimedischen Körpern (c und d entsprechend dem $\{\text{Mo}_2^{\text{VI}}\}_{30}$ -Fragment von **2a**) sowie dem Archimedischen Ikosidodekaeder (e; entsprechend dem $\{\text{Fe}_{30}\}$ -Fragment von **1a**).^[13] Interessant ist, daß sich die Körper in (d) und (e) durch einen verschiedenen „Abstumpfungsgrad“ und auch in ihrer Größe vergleichbar etwa der Darstellung in Abbildung 1a und 1b unterscheiden.

Tabelle 1. Beziehungen zwischen den sogenannten magischen Zahlen $10T + 2$ für sphärische Viren und Struktureinheiten von polyedrischen sphärischen Gebilden vom Keplerattyp, speziell mit 12 Pentagonen und einem aus den Abstandhaltern gebildeten Archimedischen Körper.

Magische Zahl	Cluster/Molekül	Triangulationszahl
$10T + 2$	$\{\text{Mo}_{132}\}$ (20 Hexagone)	$T = [h, k] = h^2 + hk + k^2$
12	12 zentrale $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Pentagone (Ikosaeder-Struktur)	1 [1, 0]
32	32 Flächen des $\{\text{Mo}_2^{\text{VI}}\}_{30}$ -(Abstandhalter-)Polyeders (abgestumpftes Ikosaeder)	3 [1, 1]
42	42 (12 + 30) Baugruppen ^[a] (und Clusterladung)	4 [2, 0]
72	72 Mo^{VI} -Zentren (und negative Ladung der 12 Pentagone ^[b])	7 [2, 1]
132	132 Mo-Atome	13 [3, 1]

[a] 12 $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ -Einheiten + 30 $\{\text{Mo}_2^{\text{VI}}\}$ - bzw. 30 $\{\text{Fe}\}$ -Abstandhalter. [b] $\{(\text{Mo}^{\text{VI}})\text{Mo}_3^{\text{VI}}\text{O}_{21}\}^{6-}$.

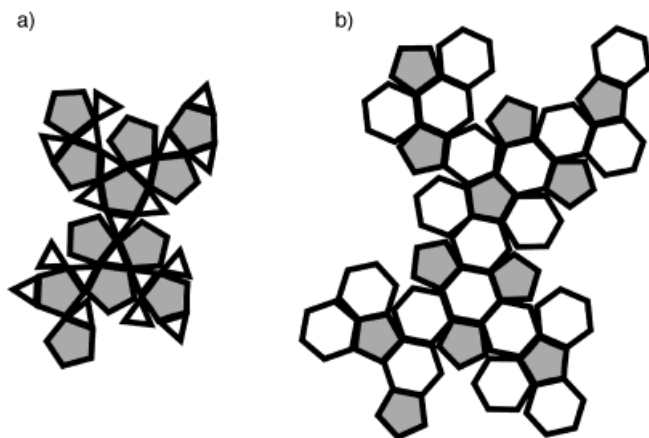


Abbildung 3. Die Netzaufwicklung a) des Ikosidodekaeders und b) des „Ikosaedron truncum“ (siehe Angaben bei Dürer^[1a]) zur Verdeutlichung des Zusammenhangs zwischen den beiden Archimedischen Körpern von Abbildung 2d und 2e, die von den Abstandhaltern aufgespannt werden.

Experimentelles

1: Eine orangerote Lösung von $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.1 g, 4.1 mmol) und $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.1 g, 8.1 mmol) in 75 mL H_2O wird unter Rühren mit dem NH_4^+ -Salz von **2a**^[5] (1.4 g, 0.05 mmol) versetzt und in einem offenen 100-mL-Erlenmeyer-Kolben (Weithals) 24 h weiter kräftig gerührt. Nach Ansäuern (1 mL 1M HCl) und Zugabe von NaCl (2.0 g) wird das Reaktionsgemisch kurz unter Rühren auf 95 °C erhitzt und heiß filtriert. Aus dem goldgelben Filtrat fallen nach Abkühlung auf 20 °C innerhalb von 2–3 d gelbe, rautenförmige Kristalle von **1** aus (vgl. auch die dem Habitus entsprechende Raumgruppe $R\bar{3}1$), welche über eine Glasfritte abgesaugt, zweimal mit wenig Eiswasser gewaschen (zur Entfernung von anhaftendem NaCl) und an der Luft getrocknet werden. Ausbeute: 0.5–0.6 g (33–39 % bezogen auf **2a**). Charakteristische IR-Banden für **1** (KBr-Preßling): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 1620$ (m, $\delta(\text{H}_2\text{O})$), 1533 (m, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$), 1406 (s-m, $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$), 968 (m, $\nu(\text{Mo}=\text{O})$), 854 (m), 778 (s), 623 (m), 568 (s), 438 (m); charakteristische Raman-Banden ($\lambda_{\text{e}} = 1064$ nm): $\tilde{\nu} = 950$ (s), 908 (w) ($\nu(\text{Mo}=\text{O})$), 835 (s), 510 (m), 445 (w), 370 (m), 238 (m-w); UV/Vis (Cellulose-Verreibung/Reflexion): λ [nm] = ca. 370 nm. Unter entsprechenden Bedingungen erfolgten die IR- und UV/Vis-Messungen von **2** und nicht wie in Lit. [5] irrtümlicherweise angegeben.

Eingegangen am 5. März 1999 [Z13123]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3238–3241

Stichwörter: Cluster • Käfigverbindungen • Polyoxometallate • Strukturaufklärung • Supramolekulare Chemie

- [1] Pentagone sind für zahlreiche Wissenschaftsbereiche von besonderem Interesse: für den Mathematiker (einer der fünf regelmäßigen Körper ist z.B. entsprechend Euklids berühmten Werk „Elemente“ (Buch XIII), auf das sich übrigens auch Dürer bezieht, daraus aufgebaut), für den Architekten und den Kunsttheoretiker oder *felix aestheticus* (im Sinne der Fullerschen geodätischen Kuppeln und im Zusammenhang mit dem „Goldenen Schnitt“), für den Festkörperphysiker (im Zusammenhang mit den faszinierenden Quasikristallen), für den Virologen (wegen der Struktur sphärischer Viren), für den klassischen Morphologen unter den Biologen (vor allem wegen der zahlreichen Pflanzenblüten mit fünfzähliger Symmetrie), neuerdings sogar für den Kosmologen (wegen eines planetarischen Nebels mit Fullerenstruktur) und natürlich für den Chemiker, der damit gestaltend wirken kann. Pythagoras verband sogar körperliches Wohlbefinden mit dem symbolischen Kennzeichen seiner Schule, nämlich dem Fünfstern, und er wollte – offensichtlich in nicht gerade altruistischer Absicht – die Existenz des abgeleiteten Dodekaeders geheim halten. a) A. L. Mackay, *Crystals and Fivefold Symmetry in Quasicrystals, Networks, and Molecules of Fivefold Symmetry* (Hrsg.: I. Hargittai), VCH,

Weinheim, **1990**, S. 1–18; b) H. W. Kroto, K. Prassides, A. J. Stace, R. Taylor, D. R. M. Walton in *Buckminsterfullerenes* (Hrsg.: W. E. Billups, M. A. Ciufolini), VCH, Weinheim, **1993**, S. 21–57; c) K. Miyazaki, *Polyeder und Kosmos: Spuren einer mehrdimensionalen Welt*, Vieweg, Braunschweig, **1987**, S. 69–75 (Kap.: Fünfecke und Fünfsterner); d) R. Penrose in *Hermann Weyl, 1885–1985: Centenary Lectures* (Hrsg.: K. Chandrasekharan), Springer, Berlin, **1986**, S. 23–52; e) H. S. M. Coxeter, *Regular Polytopes*, Macmillan, New York, **1963** (speziell mit verschiedenen Kapiteln über „historical remarks“); f) H. Weyl, *Symmetry*, Princeton University Press, Princeton, NJ, **1952**, S. 41–80 (Kap.: Translatory, rotational, and related symmetries); g) E. Schröder, *Dürer, Kunst und Geometrie: Dürers künstlerisches Schaffen aus der Sicht seiner >Underweysung<*, Birkhäuser, Basel, **1980**; h) L. Liljas, *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **1986**, 48, 1–36; i) V. I. Arnol'd, *Huygens and Barrow, Newton and Hooke: Pioneers in mathematical analysis and catastrophe theory from evolvents to quasicrystals*, Birkhäuser, Basel, **1990**, S. 62–66 (Kap. 3, § 16: The icosahedron and quasicrystals); j) S. Hildebrandt, A. Tromba, *Kugel, Kreis und Seifenblasen: Optimale Formen in Geometrie und Natur*, Birkhäuser, Basel, **1996**; k) A. Dress, D. Huson, A. Müller in *Muster des Lebendigen: Faszination ihrer Entstehung und Simulation* (Hrsg.: A. Deutsch), Vieweg, Wiesbaden, **1994**, S. 183–202; l) A. Stückelberger, *Einführung in die antiken Naturwissenschaften*, Wiss. Buchgesellschaft, Darmstadt, **1988**, S. 12.

- [2] Man liest bei Mackay im Kapitel: „What Is Special about Fivefold Symmetry?“: „Five is, in a sense, the first ‘interesting’ integer in that given five points in space all cannot be identically related to all the others [...]“. Dies hat dann die bekannten Konsequenzen für die Generierung von Strukturen im dreidimensionalen Raum oder in der Fläche (vgl. hierzu das Parkettierungsproblem^[1a]). Schon Archimedes hatte die Bedeutung pentagonaler Muster für die Konstruktion von kugelförmigen Gebilden erkannt (vgl. hierzu das 5. Buch der „Collectiones“ von Pappos, dem letzten berühmten Mathematiker von Alexandria (um 320)).
- [3] Für den Topologen unter den Mathematikern ist besonders interessant, daß die hier vorgestellten relevanten Keplerate gerade die 12 für die Konstruktion optimal kugelförmiger polyedrischer Gebilde wesentlichen Pentagone aufweisen; Pentagone kommen neben einer variablen Zahl von Sechsecken in der magischen Zahl 12 in allen, selbst in den größten kugelförmigen Polyedern wie den Fullerkuppeln vor. Als Keplerat soll eine kugelförmige Spezies definiert werden, bei der ein Teil der auf der Kugel liegenden Atome einen Platonischen Körper aufspannen (z.B. eine, bei der die 12 ein Ikosaeder aufspannenden Zentren von pentagonalen Einheiten auf einer Kugelschale liegen, wobei die Abstandhalter einen relevanten Archimedischen Körper, d.h. einen mit geeigneter Symmetrie, aufspannen (siehe Tabelle 1)). Bei dem ersten publizierten Keplerat liegen 132 Molybdän-Atome etwa auf einer Kugelschale^[5] und bei dem hier beschriebenen 102 Metall-Atome, wobei in beiden Fällen 12 von diesen einen Ikosaeder, d.h. eine Anordnung entsprechend dem frühen Kosmosmodell von Kepler bilden.
- [4] Im Zusammenhang mit der Synthese von **1** ist es wichtig, daß sich die hier verwendeten Fe^{III} -Abstandhalter – neben solchen vom Typ VO^{2+} – besonders gut zur Verknüpfung von nucleophilen Molybdatfragmenten eignen (siehe: A. Müller, W. Plass, E. Krickemeyer, S. Dillinger, H. Bögge, A. Armatage, A. Proust, C. Beugholt, U. Bergmann, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 897–899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 849–851; A. Müller, J. Meyer, E. Krickemeyer, C. Beugholt, H. Bögge, F. Peters, M. Schmidtman, P. Kögerler, M. J. Koop, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1000–1006; A. Müller, W. Plass, E. Krickemeyer, R. Sessoli, D. Gatteschi, J. Meyer, H. Bögge, M. Kröckel, A. X. Trautwein, *Inorg. Chem. Acta* **1998**, 271, 9–12).
- [5] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, F. Peters, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3567–3571; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3360–3363.
- [6] Siehe z.B.: A. Müller, S. Q. N. Shah, H. Bögge, M. Schmidtman, *Nature* **1999**, 397, 48–50; A. Müller, F. Peters, M. T. Pope, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 239–271; A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2505–2539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2328–2361, zit. Lit.
- [7] Aus Elementaranalysen ergibt sich, daß **1a** im Rahmen der Genauigkeit der Meßergebnisse bezüglich der Zahl und Art der Liganden ein

Neutralcluster ist. **1** enthält nämlich zahlreichen Analysenwerten und dem IR-Spektrum zufolge keine Cl^- , Na^+ und NH_4^+ -Ionen, aber 12 CH_3COO^- -Liganden und „zusätzlich“ drei der für eine Neutralität des Clusters erforderlichen negativ geladenen $\text{Mo}_2\text{O}_{8/9}$ -Liganden“-Fragmente mit einer Gesamtladung von -6 . Offensichtlich ist der durch vollständigen Ersatz der in **2a** durch die in **1a** präsenten Abstandhalter entstehende hypothetische, positiv geladene Cluster unter den relevanten Bedingungen nicht stabil. (Das röntgenographisch eindeutig definierte $\{(\text{Mo}^{\text{VI}})\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_{21}\}_{12}\text{Fe}^{\text{III}}_{30}$ -Clusterfragment hat nämlich die Ladung $+18$.) Die $\text{Mo}_2\text{O}_{8/9}$ -Fragmente, die sich aus den $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten der Ausgangsverbindung ableiten und an der Innenseite des Clusters wie H_2O und CH_3COO^- eine Ligandenfunktion wahrnehmen, zeigen sich entsprechend der hochsymmetrischen Raumgruppe stark fehlgeordnet, wobei sich die Besetzungsfaktoren der röntgenographisch gefundenen Mo-Positionen der $\text{Mo}_2\text{O}_{8/9}$ -Fragmente auf gerade ca. sechs auffaddieren. Die zwölf stark fehlgeordneten Acetatliganden konnten übrigens, im wesentlichen wegen der zahlreichen Positionsmöglichkeiten (≥ 120), röntgenographisch nicht eindeutig ermittelt werden. Dies war allerdings möglich in einer verwandten Verbindung (*Cmca*; $a = 36.8148$, $b = 34.4029$, $c = 35.0556$ Å), die in einer niedriger symmetrischen Raumgruppe kristallisiert und bei der die kugelförmigen Gebilde **1a** über Fe-O-Fe-Bindungen zu Schichten verknüpft sind. Hier ließen sich wegen der deutlich geringeren Fehlordnung sowohl die $\{\text{Mo}_2\}$ -Fragmente als auch ein Teil der Acetatliganden auflösen.^[8]

[8] Die $\text{Mo}_2\text{O}_{8/9}$ -„Liganden“-Fragmente haben dort die folgenden Strukturen: $\{(\text{O}_{\text{br}})_2\text{O}=\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Mo}^{\text{VI}}=\text{O}(\text{O}_{\text{br}})_2\}^{2-}$ und $\{(\text{O}_{\text{br}})_2\text{O}=\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}(\text{H}_2\text{O})\text{Mo}^{\text{VI}}=\text{O}(\text{O}_{\text{br}})_2\}^{2-}$ mit oktaedrischer bzw. quadratisch-pyramidalen Koordination der Mo-Zentren, wobei die hier formal als $(\text{O}_{\text{br}})_2$ bezeichneten Atome der $\{\text{Mo}_2\}$ -Liganden wie die H_2O - und CH_3COO^- -Liganden an Mo-Atome der Kugelschale koordiniert sind. Entsprechend wurden in der o.a. Formel alle drei Ligandentypen mit L bezeichnet.

[9] Kristallstrukturanalyse von **1**: Raumgruppe $R\bar{3}$, $a = 55.1306(14)$, $c = 60.193(2)$ Å, $V = 158439(8)$ Å³, $Z = 12$, $\rho = 2.346$ g cm⁻³, $\mu = 2.70$ mm⁻¹, $F(000) = 108744$, Kristalldimensionen $0.25 \times 0.25 \times 0.15$ mm³. Kristalle von **1** wurden aus der Mutterlauge entnommen und sofort bei 153(2) K auf einem Bruker-axs-SMART-Diffraktometer (Dreikreis-Goniometer mit 1-K-CCD-Detektor, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator) vermessen. Messung einer Hemisphäre mit 0.3° - ω -Scans in drei Durchgängen mit 606, 435 und 230 Aufnahmen ($\phi = 0, 88$ und 180°) bei einem Detektor-Abstand von 5 cm. 274226 Reflexe ($1.57 < \theta < 24.99^\circ$) wurden erhalten, von denen 61998 unabhängige Reflexe ($R(\text{int}) = 0.0659$) in den Verfeinerungen verwendet wurden. Mit Hilfe des Programms SADABS wurde eine empirische Absorptionskorrektur auf der Basis symmetrieäquivalenter Reflexe durchgeführt. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit den Programmen SHELXS-97 bzw. SHELXL-97 zu $R = 0.082$ für 34204 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$; max./min. Restelektronendichte 2.97 und -3.26 e Å⁻³ (SADABS, SHELXS/L von G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1997; Strukturgraphik mit DIAMOND 2.1 von K. Brandenburg, Crystal Impact GbR, 1999). Es wurden mehrere Kristallindividuen vermessen, bei denen im Inneren der Kugel die gleiche Art und Zahl der sehr stark fehlgeordneten, an die Kugelschale gebundenen $\text{Mo}_2\text{O}_{8/9}$ -Fragmente lokalisiert werden konnten. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-132027“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

[10] Es sollte noch Grundsätzliches zur Synthese von Riesenclustern auf Polyoxomolybdatbasis bemerkt werden: Im Unterschied zur Synthese der Keplerat-Cluster, die ohne großen Aufwand mit hoher Ausbeute möglich ist, machte die Synthese der sich vom Riesenradtyp ableitenden und extrem leicht löslichen Molybdänblau-Verbindungen zumindest früher erhebliche Schwierigkeiten. Diese sind allerdings jetzt ebenfalls leicht zugänglich, nämlich in Gegenwart einer hohen Elektrolytkonzentration, was eine Zerstörung der die Lösung stabilisierenden Hydrathülle bewirkt (A. Müller, M. Koop, H. Bögge, M. Schmidtman, C. Beugholt, *Chem. Commun.* **1998**, 1501; A. Müller,

S. K. Das, V. P. Fedin, E. Krickemeyer, C. Beugholt, H. Bögge, M. Schmidtman, B. Hauptfleisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1187–1192; A. Müller, S. K. Das, H. Bögge, C. Beugholt, M. Schmidtman, *Chem. Commun.* **1999**, 1035–1036; A. Müller, C. Bergholt, M. Koop, S. K. Das, M. Schmidtman, H. Bögge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, im Druck).

[11] H. S. M. Coxeter in *A Spectrum of Mathematics: Essays presented to H. G. Forder* (Hrsg.: J. Butcher), Oxford University Press, Oxford, **1967**, S. 98–107; I. Stewart, *Spiel, Satz und Sieg für die Mathematik*, Birkhäuser, Basel, **1990**, S. 95–114.

[12] Im Zusammenhang mit geometrischen Kenntnissen der Pythagoräer (etwa ab 500 v. Chr.) und den im ersten naturphilosophischen Buch der Geschichte – dem epochalen *Timaios* – niedergeschriebenen Erkenntnissen zeigt sich hier sehr eindrucksvoll, daß sich – bildlich gesprochen – Elementarbausteine der Natur, wie hier die Polygone, im Euklidischen Raum zusammenzufinden haben, um gemeinsam komplexe, speziell auch harmonische und ungewöhnliche Strukturen aufbauen zu können (vgl. z. B. Lit. [1k]).

[13] Mehr über Archimedische Körper in der Chemie findet sich in einem aktuellen Aufsatz: L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1080–1096; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1018–1033.

„Open and Shut“ für Gäste in Molybdän-Sauerstoff-Riesenkugeln, -körben und -rädern mit dem Pentagon als gemeinsamem Strukturelement

Achim Müller,* Sebastian Polarz, Samar K. Das, Erich Krickemeyer, Hartmut Bögge, Marc Schmidtman und Björn Hauptfleisch

In memoriam Frank Hellweg

Die Synthese sehr großer molekularer Behälter^[1] oder Wirtssysteme, die problemorientiert handhabbar sind, stellt eine große Herausforderung dar. Wir berichten hier über die Bildung eines molekularen Riesenkorbes, der durch „Öffnung“ einer Molybdän-Sauerstoff-Riesenkugel („Keplerat“)^[2] entsteht, und über die Option, den Inhalt der entsprechenden Kugeln variabel und gesteuert auszutauschen. Die früher von uns geäußerte Prognose, daß sich – aufbauend auf der Isolierung der ersten molekularen Keplerat-Riesenkugeln^[2] – eine neuartige Supramolekulare Chemie, also eine regelrechte Keplerat-Chemie entwickeln würde,^[2] ist damit bestätigt worden. In diesem Kontext ist eine Art Pythagoräischer Harmonie^[3] von besonderem Interesse, da das Krümmungen bewirkende Strukturelement für kugel- und ringförmige Riesencluster, für die eine gemeinsame Formel $\{\text{Mo}_{11}\}_n$ angegeben werden kann, dasselbe ist.

Die Verbindung **1** mit dem erwähnten molekularen Riesenkorbe **1a** als Anion, die zum Verständnis der unten angesprochenen Austauschreaktionen von Liganden in kugel-

[*] Prof. Dr. A. Müller, Dipl.-Chem. S. Polarz, Dr. S. K. Das, E. Krickemeyer, Dr. H. Bögge, M. Schmidtman, Dipl.-Chem. B. Hauptfleisch
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 100 131, D-33501 Bielefeld
Fax: (+49) 521-106-6003
E-mail: a.mueller@uni-bielefeld.de