

Im Rahmen der beschriebenen Untersuchungen wurden äußerst aktive Nickelkatalysatoren für die Grignard-Kreuzkupplung von Arylchloriden bei Raumtemperatur und mit geringen Katalysatormengen entwickelt. Weiterhin wurde eine modifizierte Methode zur Herstellung von Imidazoliumsalzen in hohen Ausbeuten bei einfacher Aufarbeitung vorgestellt. Diese ermöglicht nun das effiziente Screening von N-heterocyclischen Carbenen als Liganden in High-Throughput-Ansätzen.

## Experimentelles

[Ni(acac)<sub>3</sub>] (7.7 mg, 0.03 mmol), einer der Liganden **1–3** (0.03 mmol) und das Arylchlorid (1 mmol) werden unter Stickstoff in einem Schlenk-Rohr eingewogen. Nach Zugabe von 1 mL THF und dem internen Standard Diethylenglycoldi-n-butylether (50 mg) wird die Suspension 5 min gerührt, bevor die Reaktion bei Raumtemperatur durch tropfenweise Zugabe des Grignard-Reagens (1.5 mmol, ca. 1M in THF) gestartet wird. Um die Reaktion abzubrechen, wird 1 mL Methanol zugegeben. Die Ausbeute wird durch GC/MS-Analyse bestimmt.

Eingegangen am 21. Dezember 1999 [Z14437]

- [1] a) K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374–4376; b) R. J. P. Corriu, J. P. Masse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 144.
- [2] Übersichtsartikel: a) W. A. Herrmann in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), WILEY-VCH, Weinheim, **1996**, S. 764–765; b) M. Kumada, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 669–679.
- [3] Übersichtsartikel: a) L. Pu, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2405–2494; b) E.-i. Negishi, F. Liu in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, S. 1–48.
- [4] Übersichtsartikel: R. Stürmer, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3509–3510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3307–3308.
- [5] J. Huang, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9889–9892.
- [6] B. H. Lipshutz, T. Tomioka, P. A. Blomgren, J. A. Sclafani, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *296*, 164–169.
- [7] Übersichtsartikel: a) B. Janedeit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2648–2689; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2476–2514; b) R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **1999**, 1611–1616; c) K. D. Shimizu, M. L. Snapper, A. H. Hoveyda, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1885–1889.
- [8] Insgesamt wurden mehr als 350 Metall-Ligand-Kombinationen getestet.
- [9] Die Vorteile der <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie liegen unter anderem in der hohen Empfindlichkeit, im großen Resonanzbereich, in der Möglichkeit, auf deuterierte Lösungsmittel zu verzichten, in der kommerziellen Erhältlichkeit geeigneter, fluorierter Substrate und in der Inertheit der C-F-Bindung.
- [10] Übersichtsartikel: a) J. Burdeniuc, B. Jedlicka, R. H. Crabtree, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 145–154; b) J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373–431.
- [11] Details über die Ligandsynthese, die Reaktionsbedingungen, die Resultate des Screenings, die verwendeten Liganden sowie die Produktverteilung finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [12] Übersichtsartikel: W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256–2282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162–2187.
- [13] a) A. J. Arduengo III (Du Pont), US-A 5077414, **1991** [*Chem. Abstr.* **1992**, *116*, P106289e]; b) W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Goofen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627–1636.
- [14] Übersichtsartikel zur Anwendung von Imidazoliumsalzen als ionische Flüssigkeiten: a) P. Wasserscheid, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, im Druck; b) T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2083.
- [15] G. Smith, J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *198*, 199–214.
- [16] a) P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, T. Gelbach, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **1999**, *18*, 3228–3233; b) A. J. Arduengo III, S. F. Gamper, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4391–4394.

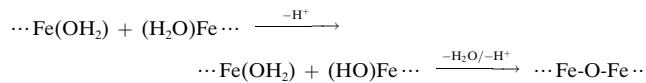
## Vernetzung ikosaedrischer starker molekularer Magnete $\{Mo_{72}^{VI}Fe_{30}^{III}\}$ zu Schichten – eine Festkörperreaktion bei Raumtemperatur\*\*

Achim Müller,\* Erich Krickemeyer, Samar K. Das, Paul Kögerler, Sabyasachi Sarkar, Hartmut Bögge, Marc Schmidtmann und Shatarupa Sarkar

*Professor Heinrich Vahrenkamp zum 60. Geburtstag gewidmet*

Die gezielte Herstellung nanostrukturierter Materialien und Baueinheiten ist eine aktuelle Herausforderung in der Chemie. Dies gilt insbesondere für die Vernetzung solcher Einheiten zu zwei- und dreidimensionalen (2D- bzw. 3D-) Strukturen. Hierbei sind vorausplanbare Eigenschaften von besonderen Interesse, die z. B. mit den Stichwörtern Mesoporosität (in Form wohldefinierter Hohlräume oder Kanäle), Elektronen- und Ionentransport und (High-Spin-)Nanomagnete (einschließlich ihrer Schaltbarkeit) beschreibbar sind.<sup>[1]</sup> Nach der gelungenen Synthese nanostrukturierter ikosaedrischer sowie kugelförmiger Cluster vom Keplerattyp – z. B. solcher mit dem Metallzentrengerüst  $\{(Mo)Mo_5\}_{12}Fe_{30}^{III}$  **1a**<sup>[2]</sup> mit 30 prinzipiell schaltbaren High-Spin-Fe<sup>III</sup>-Zentren – sind wir nun in der Lage, diese „starken“ molekularen Magneten zu vernetzen. Die Verknüpfung der ikosaederförmigen Gebilde – sicherlich auch ein kristallographisch interessantes Problem (siehe unten) – erfolgt in sehr einfacher Weise als Festkörperreaktion bei Raumtemperatur.

Die oben genannten Cluster **1a** in der Verbindung **1a** · ca. 150 H<sub>2</sub>O, in der die Fe-Zentren H<sub>2</sub>O-Liganden aufweisen, verknüpfen sich nach dem bekannten anorganischen Kondensationsotyp der Polykationenbildung bei niedriger Aktivierungsenergie<sup>[3]</sup> (Schema 1). Die sich dabei über mehrere



Schema 1.

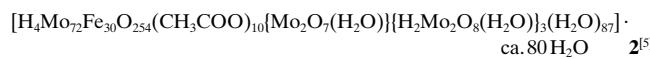
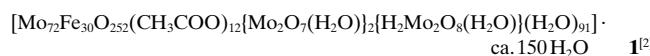
Stufen letztendlich bildende Verbindung **2** weist eine Schichtstruktur auf und wurde charakterisiert durch Elementaranalysen, thermogravimetrische Messungen (zur Bestimmung des Kristallwassergehaltes), Bindungsvalenzsummen(BVS)-Rechnungen,<sup>[4]</sup> spektroskopische Methoden (IR-,

[\*] Prof. Dr. A. Müller, E. Krickemeyer, Dr. S. K. Das, Dipl.-Chem. P. Kögerler, Prof. Dr. S. Sarkar, Dr. H. Bögge, M. Schmidtmann, Sh. Sarkar  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität Postfach 100 131, 33501 Bielefeld (Deutschland)  
Fax: (+49) 521-106-6003  
E-mail: a.mueller@uni-bielefeld.de

[\*\*] Wir danken den Herren M. Baumann, C. Kuhlmann und S. Q. N. Shah für ihre Mithilfe und Prof. A. X. Trautwein sowie Dr. V. Schünemann (Universität Lübeck) für die Messung des <sup>57</sup>Fe-Mößbauer-Spektrums. S.S. (Department of Chemistry, IIT Kanpur, Indien) dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für die Finanzierung des Aufenthaltes in Bielefeld.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Raman-, UV/Vis- und  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektroskopie), magnetoochemische Untersuchungen und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.<sup>[5]</sup>



Bei der in der Raumgruppe *Cmca* kristallisierenden Verbindung **2** ist jede Clustereinheit des Typs **1a** mit vier weiteren über Fe-O-Fe-Brücken (Fe-Fe 3.79(4) Å) kovalent zu einer zweidimensionalen Schicht verknüpft (Abbildung 1). Die

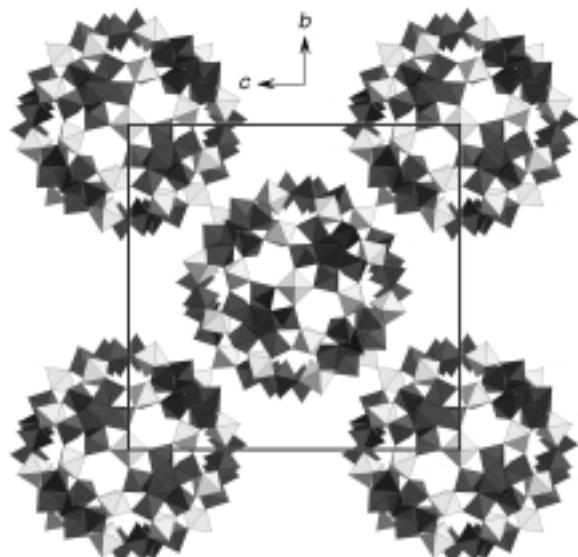


Abbildung 1. Struktur einer Schicht von **2** in Polyederdarstellung.

geometrischen Parameter jeder einzelnen (Cluster-)Baueinheit von **2** stimmen – der Erwartung entsprechend – gut mit denen im diskreten Cluster **1a** überein.<sup>[2, 5]</sup> Ein bemerkenswertes Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist – abgesehen von der einfachen Synthese von **2** – die Verknüpfung von Riesenkugeln in einer Festkörperreaktion sowie die Packung ikosaederförmiger Einheiten zu einer 2D-Struktur. Zur Problematik der Packung von ikosaederförmigen Gebilden gibt es in der klassischen Kristallographie wegen der nicht vorhandenen  $C_5$ -Achsen zahlreiche interessante Untersuchungen,<sup>[6]</sup> wobei die Parkettierung von **2** im vorliegenden Fall durch die kovalente Verknüpfung der ikosaedrischen Einheiten über O-Atome – d.h. den dadurch bedingten Symmetriebruch – ermöglicht wird. Die gefundene Elektronenstruktur und der Magnetismus können für die Materialforschung von Interesse sein, da die nanostrukturierte zu **1a** analoge Baueinheit der Schichtstruktur mit jeweils 30 (prinzipiell schaltbaren) High-Spin- $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentren der stärkste bekannte molekulare Paramagnet ist. Das Vorliegen der 26  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentren, die nicht unmittelbar an der Verknüpfung beteiligt sind, folgt übrigens nicht nur aus der Strukturbestimmung, sondern auch aus dem gemessenen Magnetismus. Der  $\chi_{\text{mol}}T$ -Wert von 112.9 emu K mol<sup>-1</sup> bei Raumtemperatur entspricht nahezu dem theoretischen Wert von 113.7 emu K mol<sup>-1</sup> für 26 unkorrelierte  $S = \frac{5}{2}$ -Zentren.<sup>[7]</sup>

Die weiteren vier  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentren (pro Cluster-Einheit) der Fe-O-Fe-Brücken sind offensichtlich so stark gekoppelt – übrigens eine typische Situation für  $\mu$ -oxoverbrückte lineare Zweikern- $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexe<sup>[8]</sup> –, dass sie zum ermittelten Paramagnetismus nicht deutlich beitragen. Ein geeignetes Modellsystem für die in **2** vorliegenden  $(\text{H}_2\text{O})(\text{O})_4\text{Fe}(\mu\text{-O})\text{Fe}(\text{O})_4(\text{OH}_2)_2$ -Gruppen ist der kürzlich beschriebene Komplex  $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}(\mu\text{-O})\text{Fe}(\text{OH}_2)_5]^{4+}$ , dessen  $\chi_{\text{mol}}T$ -Wert aufgrund der starken Kopplung nur ca. 0.35 emu K mol<sup>-1</sup> pro  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentrum bei Raumtemperatur beträgt.<sup>[9]</sup> Aus einer Auftragung von  $1/\chi_{\text{mol}}$  gegen  $T$  wurde durch Extrapolation die infolge der antiferromagnetischen Kopplung negative Weiss-Temperatur von  $\Theta = -21.1$  K erhalten. Im  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektrum von **2** zeigt sich der Unterschied gegenüber **1** hauptsächlich durch eine nur schwach angedeutete Asymmetrie der beiden Hauptpeaks und des Quadrupol-Dubletts ( $\delta_1 = 0.51$  und  $\Delta E_Q = 0.65$  mm s<sup>-1</sup>).

Im Zusammenhang mit der Verknüpfung der Clustereinheiten ist Folgendes bemerkenswert: Wenn die gerade abfiltrierten, d.h. nicht getrockneten Kristalle (Typ I, Raumgruppe  $P2_1/n$ ), die beim Trocknen in **2** übergehen, unmittelbar einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse unterworfen werden, sind noch die diskreten, d.h. noch nicht kovalent verknüpften Cluster vom  $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}_{12}\text{Fe}_{30}^{\text{III}}$ -Typ nachweisbar, was sich in entsprechend langen Fe-Fe-Abständen (Abbildung 2) zwischen den Clustereinheiten manifestiert.

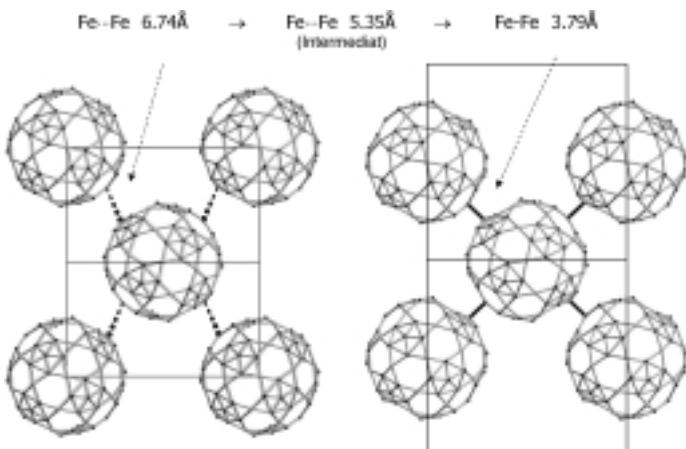
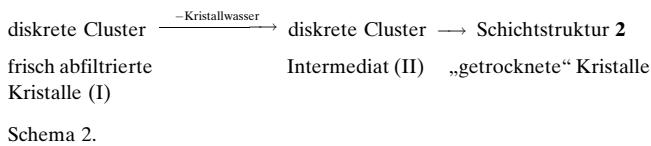


Abbildung 2. Wire-Frame-Darstellung des Metallzentrengerüstes der Clustereinheiten in **2** mit angedeuteter kovalenter Verknüpfung (rechts). Der im Text skizzierte Umwandlungsprozess im Festkörper zu **2** erfolgt nach Schema 1 und 2.<sup>[10]</sup> Die Reaktion verläuft ausgehend von den diskreten Clustereinheiten, die in den gerade abfiltrierten und nicht getrockneten Kristallen (Typ I; links) vorliegen, über ein Intermediat II (Mitte) mit ebenfalls diskreten Einheiten im Zustand größtmöglicher Annäherung, aber ohne kovalente Verknüpfung.

Interessante Aspekte der „Umwandlung“ der diskreten kugelförmigen Cluster im Festkörper bei Raumtemperatur entsprechend Schema 2 (siehe hierzu auch Abbildung 1 und 2) sind 1) die „beobachtbare“ fortschreitende Annäherung und letztendliche kovalente Verknüpfung der diskreten Cluster beim Trocknungsprozess, was sich durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen<sup>[10]</sup> anhand des abnehmenden Kugelabstands eindeutig nachweisen lässt, und 2) der beobachtete



Wechsel zu einer Raumgruppe höherer Symmetrie nach der kovalenten Verknüpfung, der einem Ordnungsvorgang entspricht.

Der Reaktionsablauf nach Schema 1 und 2, der die zu erwartende Verringerung der Elementarzellenvolumina sowie der Zahl der Kristallwassermoleküle mit sich bringt, ist sicherlich ein für die Festkörperphysik und -chemie hochinteressanter Prozess. Bei dem den Kondensationsprozess  $\text{II} \rightarrow \text{2}$  begleitenden Protonentransfer wirken dabei entweder die Clusterspezies oder Kristallwassermoleküle als Akzeptoren. Der Vorgang wird begünstigt durch die thermodynamisch günstige Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen.<sup>[11]</sup>

## *Experimentelles*

Eine Lösung von **1**<sup>[2]</sup> (1.0 g, 0.05 mmol) in H<sub>2</sub>O (100 mL; **1** löst sich nur langsam) wird unter Rühren mit NaCl (0.5 g, 8.6 mmol) versetzt, mit 1M HCl auf einen pH-Wert von ca. 2.0 eingestellt und anschließend in einem offenen Becherglas (250 mL, weite Form) erschütterungsfrei zur Kristallisation stehengelassen. Die ausgefallenen gelben Kristalle von **2** (dünne Platten) werden nach 6 d über eine Glasfritte abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 0.4 g (43 % bezogen auf **1**).

**2:** charakteristische IR-Banden (KBr; 1800–500 cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 1620$  (m,  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ ), 1535 (m,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ ), 1425 (w-m,  $\nu_s(\text{COO})$ ), 971 (m), 948 (m,  $\nu(\text{Mo=O})$ ), 855 (sh), 781 (s), 623 (w-m), 567 cm<sup>-1</sup> (s); charakteristische Raman-Banden (Festkörper;  $\lambda_c = 1064$  nm, 1000–200 cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 950$  (s), 908 (w) ( $\nu(\text{Mo=O})$ ), 835 (s), 510 (m), 370 (m), 238 cm<sup>-1</sup> (w-m); UV/Vis (Festkörperreflexionsspektrum, Verreibung auf Cellulose):  $\lambda \approx 285$  (sh), 370 nm.

Eingegangen am 11. Oktober 1999 [Z14137]

- [1] Siehe z. B. *Chemistry of Advanced Materials* (Hrsg.: L. V. Interrante, M. J. Hampden-Smith), Wiley, New York, **1998**, sowie bezüglich der hier vorgestellten Problematik S. Mengel, *Technologiefrüherkennung, Technologieanalyse, Magnetismus, Band I, Molekulare Magnete*, VDI-Technologiezentrum und bmb+f, Düsseldorf, **1999**.

[2] a) A. Müller, S. Sarkar, S. Q. N. Shah, H. Böggel, M. Schmidtmann, Sh. Sarkar, P. Kögerler, B. Hauptfleisch, A. X. Trautwein, V. Schünemann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3435 – 3439; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3238 – 3241. Bei der zuerst publizierten Riesenkugelverbindung sind die Pentagone über  $\{Mo_2^V\}$ -Abstandhalter verknüpft; b) A. Müller, E. Krickemeyer, H. Böggel, M. Schmidtmann, F. Peters, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3567 – 3571; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3360 – 3363; c) A. Müller, P. Kögerler, C. Kuhlmann, *Chem. Commun.* **1999**, 1347 – 1358.

[3] a) F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6. Aufl., Wiley, New York, **1999**; b) D. T. Richens, *The Chemistry of Aqua Ions*, Wiley, New York, **1997**, S. 372; c) zur Thematik von Kondensationsprozessen, in welchen Aqualiganden unter Wasserabgabe zu Oxo- (oder Hydroxo-) Brücken vernetzen siehe auch W. Schneider, *Comments Inorg. Chem.* **1984**, *3*(4), 205 – 223. Die Arbeit trägt den treffenden Titel „Hydrolysis of Iron(III) – Chaotic Olation versus Nucleation“. Im vorliegenden Fall ist ein chaotischer Ablauf wegen der Kugelform des Eduktes nicht begünstigt.

[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] Kristallstrukturdaten von **2**: Raumgruppe *Cmca*;  $H_{382}Fe_{30}C_{20}Mo_{80}O_{476}$ ;  $M = 17591.96 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $a = 36.815(2)$ ,  $b = 34.403(2)$ ,  $c = 35.056(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 44399(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho = 2.63 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 3.25 \text{ mm}^{-1}$ , *Soc.* **1997**, *119*, 6539 – 6543.

[9] P. C. Junk, B. J. McCool, B. Moubaraki, K. S. Murray, L. Spiccia, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2363 – 2365; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2224 – 2226.

[10] Der Raumgruppentyp des Intermediates II ( $P2_1/n$ ;  $a = 27.510(2)$ ,  $b = 35.093(2)$ ,  $c = 24.381(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 89.51(1)^\circ$ ,  $V = 23537 \text{ \AA}^3$ ) ist identisch mit dem der direkt nach dem Abfiltrieren vermessenen ( $183(2) \text{ K}$ ) nicht getrockneten Kristalle von **1** ( $a = 26.235(1)$ ,  $b = 34.735(2)$ ,  $c = 28.788(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96.35(1)^\circ$ ,  $V = 26073 \text{ \AA}^3$ ). Bei dem „Annäherungsprozess“ identischer Clustereinheiten entsprechend Schema 2 nimmt der Fe – Fe-Abstand wie in Abbildung 2 gezeigt ab. Beim Intermediat II ist offensichtlich ein Zustand größtmöglicher Annäherung der Clustereinheiten ohne deren kovalente Verknüpfung erreicht. Die Zusammensetzung der diskreten Cluster in Kristallen von **1** und **II** sind selbstverständlich identisch. Sie unterscheiden sich von der Zusammensetzung der Baueinheiten von **2** nur entsprechend der Veränderung ( $H_2O$ -Abspaltung), die durch den Kondensationsprozess nach Schema 1 bedingt ist. Die Frage, ob der Inhalt der Clustereinheiten (Acetat- und Molybdatfragmentliganden) unterschiedlich ist – möglicherweise aufgrund der Öffnung der Cluster **1a** in Lösung –, kann nicht eindeutig beantwortet werden (vgl. Argument in Lit. [5]); die negativ geladenen, zweikernigen Molybdatfragmente  $\{Mo_2O_{80}\}$  dienen der Ladungskontrolle bei der Bildung des neutralen Clusters **1a**.<sup>[2a]</sup> Ein neutraler Cluster dieses Typs ohne diese Fragmente und statt dessen mit entsprechend mehr Acetatliganden sollte auch isoliert werden können.

[11] Anmerkung bei der Korrektur (31. März 2000): In der Zwischenzeit konnten wir ebenfalls einen diskreten Cluster vom Typ  $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ , der nur  $CH_3COO^-$ -Liganden enthält, isolieren, was die Problematik der genauen Formelermittlung verringert.<sup>[5]</sup>

$F(000) = 33\,800$ , Kristallgröße  $0.28 \times 0.24 \times 0.02$  mm<sup>3</sup>. Die getrockneten Kristalle von **2** wurden bei 183(2) K mit einem Bruker-axs-SMART-Diffraktometer vermessen (Dreikreisgoniometer mit 1K-CCD-Detektor, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator; Messung einer Hemisphäre in  $0.3^\circ$  weiten  $\omega$ -Scans in drei Durchgängen mit 606, 435 und 230 Aufnahmen ( $\phi = 0, 88$  und  $180^\circ$ ) bei einem Detektorabstand von 5.00 cm). 111705 Reflexe ( $1.50 < \Theta < 24.97^\circ$ ) wurden erhalten, von denen 19819 unabhängige ( $R(\text{int.}) = 0.1308$ ) in den Verfeinerungen verwendet wurden. Mit dem Programm SADABS wurde eine empirische Absorptionskorrektur auf der Basis symmetriäquivalenter Reflexe durchgeführt. Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-97 gelöst und mit den Programmen SHELXL-93/SHELXL-97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1997 bzw. 1993) zu  $R = 0.045$  für 9308 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$  und einer max./min. Restelektronendichte von  $2.06/-1.17$  e Å<sup>-3</sup> verfeinert. Hinsichtlich der Positionierung der Molybdatligandenfragmente des Typs {Mo<sub>2</sub>O<sub>8g</sub>} und der Acetatliganden gilt wegen der Fehlordnung grundsätzlich das gleiche wie bei **1**,<sup>[2]</sup> wobei allerdings die Fehlordnung im vorliegenden Fall wegen der niedrigeren Symmetrie deutlich geringer ist (Genauigkeit der Bestimmung für beide Strukturelemente etwa  $\pm 1$  in der Formel). Zur Absicherung der präsentierten Aussagen wurden von den Zwischenprodukten mehrfach Kristallstrukturanalysen durchgeführt. Die Positionierung aller H<sub>2</sub>O-Moleküle im Hohlraum der Kugel und im Kristallgitter war aufgrund der Fehlordnung übrigens nicht möglich. Die Strukturgraphiken wurden mit dem Programm DIAMOND 2.1 (K. Brandenburg, Crystal Impact GbR, 1999) angefertigt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-138290“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [6] a) D. R. Nelson, *Sci. Am.* **1986**, 255(2), 32–41; b) D. R. Nelson, B. I. Halperin, *Science* **1985**, 229, 233–238; c) I. Hargittai, M. Hargittai, *Symmetry Through the Eyes of a Chemist*, VCH, Weinheim, **1986**, S. 407, Kap. 9.7.1.1 „Icosahedral Packing“; d) A. Y. Mackay, *Acta Crystallogr.* **1962**, 15, 916–918; e) D. Y. Wales, *Science* **1996**, 271, 925–929; f) H. Hubert, B. Devouard, L. A. J. Garvie, M. O’Keeffe, P. R. Buseck, W. T. Petuskey, P. F. McMillan, *Nature* **1998**, 391, 376–378.

[7] Der Unterschied zwischen **1** und **2** ist auf die vier kovalent verknüpften Fe-Zentren in **1** zurückzuführen.

[8] a) K. S. Murray, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, 12, 1–35; b) D. M. Kurtz, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 585–606; c) H. Weihe, H. U. Güdel, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6539–6543.

[9] P. C. Junk, B. J. McCool, B. Moubaraki, K. S. Murray, L. Spiccia, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2363–2365; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2224–2226.

[10] Der Raumgruppentyp des Intermediates II ( $P2_1/n$ ;  $a = 27.510(2)$ ,  $b = 35.093(2)$ ,  $c = 24.381(1)$  Å,  $\beta = 89.51(1)^\circ$ ,  $V = 23537$  Å $^3$ ) ist identisch mit dem der direkt nach dem Abfiltrieren vermessenen (183(2) K) nicht getrockneten Kristalle von **1** ( $a = 26.235(1)$ ,  $b = 34.735(2)$ ,  $c = 28.788(1)$  Å,  $\beta = 96.35(1)^\circ$ ,  $V = 26073$  Å $^3$ ). Bei dem „Annäherungsprozess“ identischer Clustereinheiten entsprechend Schema 2 nimmt der Fe … Fe-Abstand wie in Abbildung 2 gezeigt ab. Beim Intermediat II ist offensichtlich ein Zustand größtmöglicher Annäherung der Clustereinheiten ohne deren kovalente Verknüpfung erreicht. Die Zusammensetzung der diskreten Cluster in Kristallen von **1** und II sind selbstverständlich identisch. Sie unterscheiden sich von der Zusammensetzung der Baueinheiten von **2** nur entsprechend der Veränderung (H $_2$ O-Abspaltung), die durch den Kondensationsprozess nach Schema 1 bedingt ist. Die Frage, ob der Inhalt der Clustereinheiten (Acetat- und Molybdatfragmentliganden) unterschiedlich ist – möglicherweise aufgrund der Öffnung der Cluster **1a** in Lösung –, kann nicht eindeutig beantwortet werden (vgl. Argument in Lit. [5]); die negativ geladenen, zweikernigen Molybdatfragmente  $\{Mo_2O_{89}\}$  dienen der Ladungskontrolle bei der Bildung des neutralen Clusters **1a**.<sup>[2a]</sup> Ein neutraler Cluster dieses Typs ohne diese Fragmente und statt dessen mit entsprechend mehr Acetatliganden sollte auch isoliert werden können.

[11] Anmerkung bei der Korrektur (31. März 2000): In der Zwischenzeit konnten wir ebenfalls einen diskreten Cluster vom Typ  $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ , der nur CH $_3$ COO $^-$ -Liganden enthält, isolieren, was die Problematik der genauen Formelermittlung verringert.<sup>[5]</sup>