

PO₄^{3−}-vermittelter Aufbau eines Polyoxometallat-Superclusters**

Xikui Fang und Paul Kögerler*

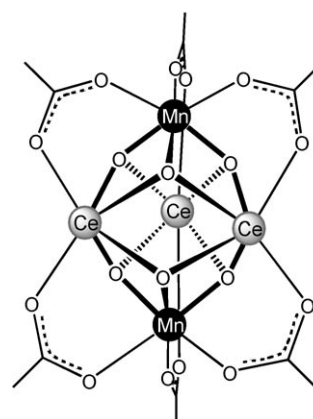
Während die Chemie diskreter und verknüpfter vielkerniger Metallkomplexe stetige Entwicklungsschritte verzeichnet, bleibt das Verständnis der zugrundeliegenden Aggregationsprozesse und ihrer Antriebskräfte eine zentrale Herausforderung.^[1] Die Notwendigkeit, chemische und physikalische Eigenschaften solcher Systeme wirkungsvoll zu kontrollieren – etwa zur Nutzung in der Katalyse,^[2] in bioinspirierten Prozessen^[3] oder als funktionelle molekulare Materialien^[4] –, hat zu einem beträchtlichen Interesse an zunehmend rationaleren Synthesestrategien mit genau definierten kontrollierbaren Reaktionsparametern geführt.^[4b,5] In diesem Kontext versprechen insbesondere templatbasierte Methoden sowohl verbesserte Kontrolle als auch ausgeprägteres mechanistisches Verständnis: Nuklearität und Geometrie des resultierenden templatisierten Aggregats hängen weitgehend ab von Größe, Form, Ladung, stereoelektronischen und koordinativen Präferenzen des Templats.^[6]

Besonders der Templateffekt von Anionen wird in zunehmendem Maße in der organischen/koordinativen supramolekularen Chemie untersucht, motiviert durch die Relevanz in vielen chemischen und biologischen Prozessen.^[7] Solche Templatsysteme können durch Ausnutzung einer Reihe nichtkovalenter Wechselwirkungen gebildet werden, die von Van-der-Waals- und Wasserstoffbrückenbindungen zu stärkeren koordinativen Metall-Ligand-Bindungen reichen. Dabei kann zwischen kinetischer (das Template kann vom Aggregat abstrahiert werden) und thermodynamischer (das Template wird integraler Bestandteil des Produkts) Templatierung unterschieden werden,^[8] wobei letzteres Szenario für anionische Template im Bereich der Polyoxometallat(POM)-Chemie überwiegt. So können etwa verschiedene Anionen in die zentralen Hohlräume diskreter Polyoxovanadate eingeschlossen werden, wodurch templatisierte Wirt-Gast-Komplexe von beeindruckender struktureller Komplementarität entstehen.^[9] Die strukturbestimmende Rolle von anionischen Spezies in der Kondensation von Polyoxothiometal-laten wurde auch ausführlich durch Sécheresse und Mitarbeiter illustriert.^[10] Die gleiche Gruppe berichtete auch über die

Synthese eines Cu-basierten Polyoxowolframats auf Basis eines Halogenid-Templats.^[11]

Hier beschreiben wir die Bildung einer großen heterochiralen POM-Architektur, $[\{\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}\}_6\{\text{Ce}_3\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O})_4(\mu_2\text{-OH})_2\}_3(\mu_2\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PO}_4)]^{47-}$ (**1**), ausgehend von mehreren molekularen Komponenten, nämlich dreifach lakunaren Derivaten des Dawson-Polyanions $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$. Die Konstruktion dieses hoch negativ geladenen POM-Aggregats wird bemerkenswerterweise durch ein sehr viel kleineres Phosphat-Anion vermittelt. Der als Salz $\text{K}_{36}\text{Na}_{11}\text{1}\cdot 106\text{H}_2\text{O}$ isolierte Komplex entstand im Rahmen unserer Versuche, die magnetischen Eigenschaften vorgefertigter diskreter Metallcarboxylatcluster durch Koordination an Polyoxoanionen oder den Austausch konkurrierender Liganden zu modifizieren. Wir konnten jüngst zeigen, dass sich verbrückende organische Liganden in einem Mn-Carboxylat-Cluster teilweise durch Polyoxoanionen ersetzen lassen, ohne dass sich der magnetische Clusterkern dadurch in seiner Konnektivität ändert.^[12] Hier erweitern wir diese Strategie und zeigen, wie ein kompletter Ligandenaustausch durch Polyanionen erreicht werden kann und in einem rein anorganischen magnetischen Cluster resultiert. Darüber hinaus offenbarte sich ein unerwarteter Templateffekt, infolge dessen sich die vorgebildeten Baugruppen zu einem Supercluster, d. h. einem „Cluster aus Clustern“, organisieren.

Die Synthese von **1** basiert auf einer heterometallischen Vorstufe, dem Koordinationskomplex **2** (Schema 1), der kürzlich von Christou und Mitarbeitern publiziert wurde.^[13] Der zentrale $[\text{Ce}^{\text{IV}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu_3\text{-O})_6]^{8+}$ -Kern des Komplexes **2** bildet eine nahezu D_{3h} -symmetrische trigonale Ce_3Mn_2 -Bipyramide. Jede der sechs Ce-Mn-Kanten wird durch eine μ_2 -Acetatgruppe überbrückt. Die Verbindung $\text{K}_{36}\text{Na}_{11}\text{1}\cdot 106\text{H}_2\text{O}$



Schema 1. Vereinfachte Darstellung der fünfkernigen Struktur der Ausgangsverbindung $[\text{Ce}^{\text{IV}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}_2\text{O}_6(\text{O}_2\text{CMe})_{7.5}(\text{NO}_3)_3]\cdot (\text{HO}_2\text{CMe})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2$ (**2**). Der Anschaulichkeit halber sind nur verbrückende Acetatgruppen gezeigt, nicht jedoch chelatisierende Nitrat- und terminale Wasser- und Acetaliganden.

[*] Dr. X. Fang, Prof. Dr. P. Kögerler
Ames Laboratory, Iowa State University, Ames, Iowa 50011 (USA)
E-Mail: kogerler@ameslab.gov
Prof. Dr. P. Kögerler
Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen
52074 Aachen (Deutschland)
E-Mail: paul.koegerler@ac.rwth-aachen.de

[**] Wir danken Gordon Miller für den gewährten Zugang zu einem Röntgendiffraktometer. Ames Laboratory wird von der Iowa State University für das U.S. Department of Energy betrieben (DE-AC02-07CH11358).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200802491> zu finden.

fiel anfänglich nur in sehr geringer Ausbeute (<0.1 %) an, wenn **2** mit dem Dawson-Polyoxowolframat [α -P₂W₁₅O₅₆]¹²⁻ umgesetzt wurde. Selbst nach einigen Wochen konnten nur einige wenige rote Kristalle isoliert und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.^[14] Aus der daraus abgeleiteten Molekülstruktur ist der Grund für die geringe Ausbeute erkenntlich.

Die Kristallstrukturanalyse weist das Anion **1** als einen Hexa-Dawson-Komplex mit kristallographischer C₂-Symmetrie aus (Abbildung 1). **1** kann in drei konzentrische Struk-

turen unter den gewählten Reaktionsbedingungen hingegen unwahrscheinlich, in Übereinstimmung mit der geringen Ausbeute. Die gezielte Zugabe von Phosphat in einer entsprechend variierten Synthese erhöht die Gesamtausbeute von **1** in der Tat auf 20 % (siehe Abschnitt Experimentelles).

Noch mehr überrascht die strukturelle Rolle, die dem einzelnen Phosphat-Ion bei der Bildung der Clusterstruktur **1** zukommt. Das zentrale PO₄³⁻-Fragment steuert die Kondensation des mehr als 30 Å im Durchmesser messenden POM-Gerüsts in **1**, und das gesamte Komplexanion kann

daher als phosphatbindender Makrocyclus verstanden werden (Abbildung 1a), der sich aus drei ineinandergreifend verbundenen Dawson-Pseudodimeren (A, B und B') zusammensetzt. Die drei Dimere gleichen gewinkelten Propellerflügeln, wodurch die durch die Anbindung an das zentrale PO₄³⁻ bewirkte sterische Abstoßung minimiert wird.

Innerhalb des Pseudodimers (Abbildung 1d) liegt ein {Ce^{IV}₃Mn^{IV}₂}-Clusterkern zwischen zwei Dawson-Einheiten eingebunden in einer Sandwich-Konformation vor. Obwohl der ursprüngliche fünfkernige {Ce₃Mn₂}-Kern von **2** hier erhalten ist, sind seine peripheren Acetatliganden gänzlich durch die Koordination an die Dawson-Anionen ersetzt. Jede Dawson-Einheit überdacht eine Ce₂Mn-Dreiecksfläche und ersetzt formal zwei Acetatgruppen, die die entsprechenden Ce-Mn-Paare überbrücken. Zusätzlich binden μ_2 -OH-Gruppen^[16] an beide Seiten und ersetzen dadurch die verbleibenden beiden Acetatbrücken. Der Ligandenaustausch geht einher mit einer signifikanten und für die Koordination und den Raumbedarf der Dawson-Liganden nötigen Verzerrung der Kerngeometrie. Der Mn...Mn-Abstand im {Ce₃Mn₂}-Kern nimmt dabei von 4.78 Å in **2** auf 4.94 Å in **1** zu; die Ce...Ce- und Ce...Mn-Abstände unterscheiden sich ebenfalls deutlich.^[17]

Die drei Ce^{IV}-Zentren eines jeden Dimers liegen in zwei unterschiedlichen Koordinationsumgebungen vor (Abbildung 1d). Die als *a*-Ce bezeichnete Position koordiniert direkt an beide Dawson-Einheiten und ist achtfach koordiniert und koordinativ abgesättigt. Die Koordinationsumgebung der zwei verbleibenden neunfach koordinierten *b*-Ce-Zentren ist jedoch nicht durch POM-Liganden abgeschlossen; jede *b*-Ce-Position bindet an zwei zusätzliche O-Donoren. In **1** liegen alle drei *a*-Ce-Positionen (Ce1, Ce5 und Ce5') im Außenbereich der Struktur, wohingegen die sechs koordinativ nicht abgesättigten *b*-Ce-Positionen (Ce2, Ce3, Ce4, Ce2', Ce3' und Ce4') auf den zentralen Hohlraum des Aggregats weisen (Abbildung 1b). Diesen *b*-Ce-Zentren kommt dadurch eine entscheidende strukturbildende Funktion zu, die die Aggregation der drei Pseudodimere erst ermöglicht, denn diese Zentren zeichnen sowohl für die Koordination der zentralen Phosphatgruppe als auch für die direkte Dimer-Dimer-Verbrückung verant-

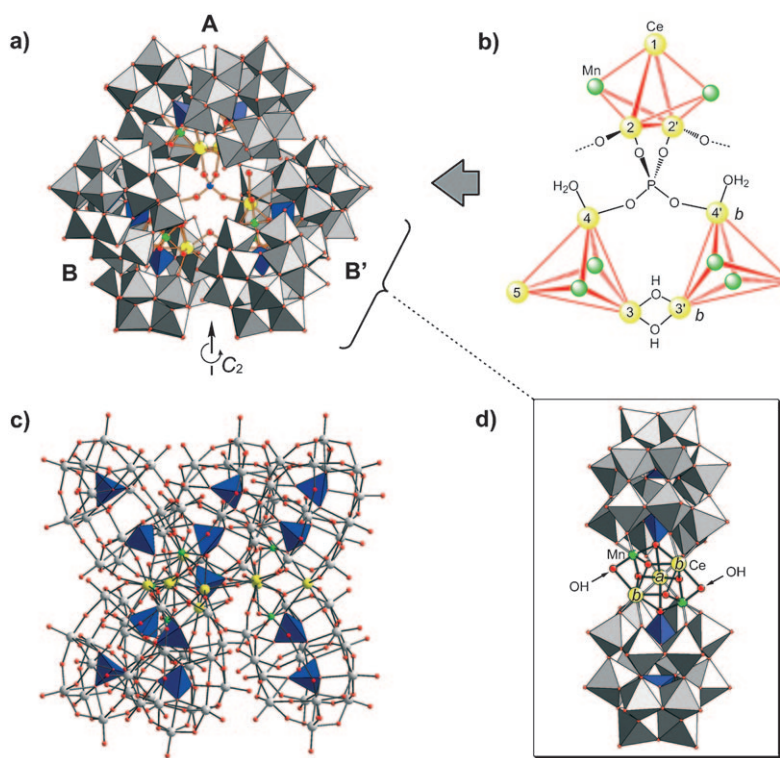


Abbildung 1. Strukturaspekte des Polyanions **1**. a) Die Frontalansicht zeigt die zentrale Phosphat-Templatgruppe, umgeben von drei verknüpften Pseudodimeren (A, B und B'). Durch die Phosphateinheit führt eine kristallographische C₂-Achse (die B und B' ineinander überführt). Farbcodierung: W grau, Mn grün, Ce gelb, P blau, O rot. b) Konnektivitäten der {Ce^{IV}₃Mn^{IV}₂}-Untereinheiten und der zentralen Phosphateinheit aus gleicher Perspektive. c) Seitenansicht des Komplexes im Kugel-Stab-Modell unter Hervorhebung aller PO₄-Gruppen (blaue Tetraeder). d) Strukturdetails eines Dawson-Dimerbausteins; zwei Typen von Ce-Zentren (*a* und *b*) werden unterschieden.

tur motive unterteilt werden, die zehn primäre Komponenten aufweisen: sechs dreifach lakunare [α -P₂W₁₅O₅₆]¹²⁻-Dawson-Anionen, drei [Ce₃Mn₂O₆(OH)₂]⁶⁺-Kerngruppen und eine zentrale PO₄³⁻-Gruppe.

Das Vorliegen eines zentral integrierten Phosphatanions in **1** überrascht, da in der Synthese zunächst kein freies Phosphat eingesetzt wurde. Dennoch bestätigten alle Strukturparameter eindeutig die Existenz einer eingeschlossenen Phosphatgruppe. Als mögliche Quelle wurden in der Ausgangsverbindung Na₁₂[P₂W₁₅O₅₆]₁₈H₂O vorhandene Phosphat-Verunreinigungen ausgemacht.^[15] Die Bildung von PO₄³⁻ in situ durch teilweise Dissoziation von [P₂W₁₅O₅₆]¹²⁻

wortlich. Zunächst bindet die templatisierende $\mu_4\text{-PO}_4^{3-}$ -Gruppe die drei Dimere über tetraedrische Koordination an vier *b*-Ce-Zentren (Ce2, Ce2', Ce4 und Ce4'): zwei aus dem Dimer A und je eines aus B und B' (mittlerer Ce-O-Abstand: 2.247 Å). Darüber hinaus sind die Dimereinheiten über die *b*-Ce-Zentren verbrückt: Dimer A ist über Ce2 und Ce2' über Ce-O=W-Brücken an die beiden anderen Dimere gebunden (Ce-O: 2.515 Å). Die symmetrieäquivalenten Dimere B und B' sind über zwei $\mu_2\text{-OH}$ -Gruppen zwischen Ce3 und Ce3' verknüpft (mittlerer Ce-O-Abstand: 2.364 Å).

Ein zusätzlicher interessanter Aspekt der Aggregatstruktur **1** ist ihre Chiralität. Im Unterschied zum D_{3h} -symmetrischen $\{\text{Ce}_3\text{Mn}_2\}$ -Kern in **2** ist jede Dimereinheit in **1** annähernd C_2 -symmetrisch infolge der durch den Ligandenaustausch bewirkten Verzerrung, wobei die zweizählige Achse durch *a*-Ce verläuft und den *b*-Ce-*b*-Ce-Vektor schneidet (Abbildung 1 d). Durch diese Symmetrierniedrigung existieren die individuellen Dimerbausteine als zwei Enantiomere Λ und Δ .^[18] Interessanterweise liegen die drei in einem Molekül **1** enthaltenen Dimere in zwei enantiomeren Konfigurationen vor, was **1** zu einer seltenen heterochiralen POM-Spezies macht; die aggregierte Molekülstruktur weist entweder ein ($\Lambda\Delta\Delta$)- oder ein ($\Delta\Lambda\Lambda$)-Ensemble auf, wobei Dimer A das enantiomere Gegenstück zu B und B' darstellt. Insgesamt kristallisiert der Komplex als Racemat in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/c$.

Obwohl sich die drei Dimere in lokaler Symmetrie und Chiralität unterscheiden, sind die internen geometrischen Parameter nahezu identisch, was die Bildung der Dimere als erste Reaktionsintermediate nahelegt. Entsprechend erfolgt die Bildung des Aggregats **1** vermutlich schrittweise. Zunächst führt Polyanionen-Ligandenaustausch von **2** zu den Sandwich-Dimeren. In diesem Ausgangszustand sind die freiliegenden Koordinationspositionen der *b*-Ce-Positionen wahrscheinlich durch zwei Wasserliganden besetzt. Auf dieses Szenario deuten auch die verbleibenden Wasserliganden an Ce4 und Ce4' in der Kristallstruktur von **1**. Infolge des labilen Bindungscharakters der H_2O -Ce-Bindungen werden einige der H_2O -Liganden dann gegen stärker koordinierende PO_4^{3-} -Gruppen ausgetauscht, wodurch die Aggregation der Dimerbausteine vermittelt wird. In einem letzten Schritt wird die aggregierte Struktur durch weitere Brückenfunktionen stabilisiert, deren Ausbildung eine Abspaltung bzw. Deprotonierung der verbleibenden Wasserliganden an den Ce-Zentren vorangeht. Die dadurch entstehende Struktur wird zudem durch starke intramolekulare Wasserstoffbrücken verstärkt (siehe die Hintergrundinformationen).

Basierend auf der gemessenen magnetischen Suszeptibilität (2.0–290 K, 0.1 Tesla) kann das Clusteraggregat **1** als aus drei unabhängigen, antiferromagnetisch gekoppelten Mn^{IV} - ($S=3/2$)-Dimeren bestehend aufgefasst werden, wodurch ein Singlett-Grundzustand resultiert. Obwohl die Geometrien der $\{\text{Ce}_3\text{Mn}_2\}$ -Kerncluster der Dimere A und B sich geringfügig unterscheiden, reproduziert ein einfaches, auf drei identischen Mn-Mn-Kopplungen beruhendes Modell die gemessenen Werte mit hoher Genauigkeit: Ein entsprechendes isotropisches Heisenberg-Modell, beschrieben durch $\mathbf{H} = -2J\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2$, ergibt eine nahezu perfekte Anpassung an die Messdaten (Abbildung 2) mit $J = -5.1 \text{ cm}^{-1}$ und $g_{\text{iso}} = 1.98$.

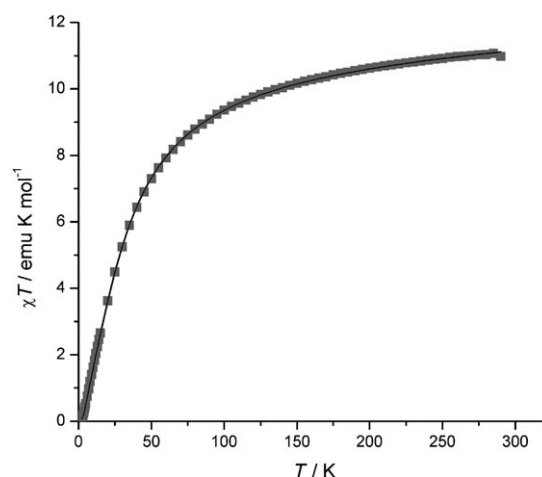


Abbildung 2. χT als Funktion der Temperatur für $\text{K}_{36}\text{Na}_{11}\text{1.106H}_2\text{O}$ bei 0.1 Tesla (Messdaten: graue Quadrate; beste erzielte Anpassung an isotropisches Heisenbergmodell: schwarze Kurve).

Diese Austauschenergie ist trotz der weiteren Mn··Mn-Abstände in **1** (4.94 gegenüber 4.78 Å) signifikant höher als die für **2** publizierte (-0.4 cm^{-1}).^[13] Diese Diskrepanz kann zurückgeführt werden auf 1) die Verzerrung des $\{\text{Ce}_3\text{Mn}_2\}$ -Kerns, die in geringeren Mn-O-Ce-Bindungswinkeln näher an 90° resultiert, und 2) auf die Gegenwart von zwei zusätzlichen μ_2 -Hydroxogruppen in jedem $\{\text{Ce}_3\text{Mn}_2\}$ -Kern, die das Superaustausch-Netzwerk erweitern.

Untersuchungen an wässrigen Lösungen deuten darauf hin, dass der aggregierte Komplex, alsbald gebildet, in Lösung stabil ist. Er dissoziiert nicht in Dimere und steht auch nicht im Gleichgewicht mit diesen, wobei das Phosphattemplat freigesetzt würde; nach Zugabe von CaCl_2 wird kein ausgefälltes $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ beobachtet. Auch kann die Phosphatgruppe in **1** in Lösung nicht durch andere tetraedrische Oxoanionen wie SO_4^{2-} oder ClO_4^- ausgetauscht werden. Wie erwartet beeinflussen die zahlreichen paramagnetischen Mn^{IV} -Zentren in **1** die Relaxation der verschiedenen benachbarten Phosphorkerne stark. ^{31}P -NMR-Spektren entsprechender Lösungen weisen nur ein einziges aufgeweitetes Signal bei $\delta = -13.9 \text{ ppm}$ ($\Delta\nu_{1/2} = 89.1 \text{ Hz}$) auf, das den abgeschirmten, von den Mn-Zentren am weitesten entfernten (distalen) P-Zentren in den Dawson-Einheiten zugeschrieben wird, vergleichbar einer verwandten Mn^{IV} -Dawson-Struktur.^[12] Die Signale der zentralen und der den Mn-Zentren benachbarten P-Zentren sind zu aufgeweitet, um beobachtet werden zu können (Abbildung 1 c). Dass alle sechs distalen P-Zentren in der NMR-Zeitskala äquivalent erscheinen, ist auf ihre sehr ähnliche Umgebung und auf ein gewisses Maß an struktureller Flexibilität des Makrocyclus in Lösung zurückzuführen. Die ^{31}P -NMR-Messungen registrierten kein freies Phosphat.

Unsere Untersuchung demonstriert – und bestätigt damit frühere Arbeiten –, dass Ligandenaustausch mit Polyanionen eine vielseitige Methode ist, um zu neuartigen molekülbasierten magnetischen Materialien an der Schnittstelle zwischen Polyoxometallaten und Metallcarboxylatclustern zu gelangen. Die Synthese von **1** kann als repräsentatives Beispiel für die templatgesteuerte Bildung großer Cluster aufgefasst werden. Die hier vorgestellten Ergebnisse unterstreichen

chen auch die Wichtigkeit der gezielten Kontrolle koordinativ ungesättigter Positionen („coordination number residuum“) und labiler Bindungen zur Steuerung der Aggregation intermediärer Cluster. Diesen Konzepten wird in der Konstruktion zunehmend komplexer und funktionell ausgefeilter POM-Oligomere oder Aggregate daher wachsende Bedeutung zukommen. Angesichts dieses Potenzials werden kleine anorganische Anionen als strukturbestimmender als bisher angenommen diskutiert werden müssen.

Experimentelles

1: Festes $\text{Na}_{12}[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}^{[19]}$ (1.16 g, 0.27 mmol) wird in eine Lösung von **2** (0.2 g, 0.13 mmol) in H_2O (40 mL) eingebracht. Die entstehende Suspension wurde intensiv für wenige Minuten gerührt, wobei sich eine klare Lösung bildet. Eine wässrige Lösung von NaH_2PO_4 (0.1 M, 0.4 mL) wird dann zugegeben, und die Reaktionslösung wird eine Stunde gerührt. Festes KCl (0.28 g, 3.8 mmol) wird zugegeben und die Lösung danach 10 min auf 80°C erwärmt. Langsames Verdampfen der Lösung führt nach zwei Wochen zur Bildung roter prismatischer Kristalle (Ausbeute: 0.25 g, 20 % bezogen auf **W**). Ohne Zugabe von NaH_2PO_4 wird nur eine sehr geringe Menge an Kristallen gebildet (Ausbeute kleiner als 0.1 %). Analytische Daten (%), ber.: H 0.8, Na 0.9, P 1.4, K 5.0, Mn 1.2, Ce 4.5, W 59.3; exp.: H 0.9, Na 0.9, P 1.4, K 5.3, Mn 1.3, Ce 4.6, W 61.3. IR (KBr, $1400\text{--}500\text{ cm}^{-1}$): $\tilde{\nu} = 1088(\text{s})$, $1059(\text{m})$, $1015(\text{sh})$, $941(\text{s})$, $913(\text{s})$, $878(\text{sh})$, $820(\text{s})$, $743(\text{s, br})$, $524(\text{m})$, $453(\text{w})$, $416\text{ cm}^{-1}(\text{w})$.

Eingegangen am 28. Mai 2008

Online veröffentlicht am 18. September 2008

Stichwörter: Cer · Mangan · Phosphat · Polyoxometallate · Templateffekt

- [1] *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 7 (Hrsg.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier, Oxford, **2004**.
- [2] a) M. E. Davis, *Nature* **2002**, *417*, 813; b) P.-G. Lassahn, V. Lozan, G. A. Timco, P. Christian, C. Janiak, R. E. P. Winpenny, *J. Catal.* **2004**, *222*, 260.
- [3] a) V. K. Yachandra, K. Sauer, M. P. Klein, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2927; b) R. Manchanda, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 1.
- [4] a) M. W. Cooke, G. S. Hanan, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1466; b) D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, New York, **2006**.
- [5] R. E. P. Winpenny, *Adv. Inorg. Chem.* **2001**, *52*, 1.
- [6] a) R. W. Saalfrank, I. Bernt, E. Uller, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2482; b) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, B. Kneisel, D. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10956; c) J. S. Fleming, K. L. V. Mann, C.-A. Carraz, E. Psillakis, J. C. Jefferey, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1315; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1279; d) R. Wang, Z. Zheng, T. Jin, R. J. Staples, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1929; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1813; e) X. Lin, D. M. J. Doble, A. J. Blake, A. Harrison, C. Wilson, M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9476; f) A. J. Tasiopoulos, W. Wernsdorfer, B. Moulton, M. J. Zaworotko, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15274; g) G. J. T. Cooper, G. N. Newton, P. Kögerler, D.-L. Long, L. Engelhardt, M. Luban, L. Cronin, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1362; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1340.
- [7] a) P. D. Beer, P. A. Gale, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 502; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 486; b) R. Vilar, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1498; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1460.
- [8] a) D. H. Busch, A. L. Vance, A. G. Kolchinski in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: J.-P. Sauvage, M. W. Hosseini), Pergamon, New York, **1996**, S. 1–42; b) G. Seeber, B. E. F. Tiedemann, K. N. Raymond, *Top. Curr. Chem.* **2006**, *265*, 147.
- [9] A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2328.
- [10] E. Cadot, F. Sécheresse, *Chem. Commun.* **2003**, 2189, zit. Lit.
- [11] P. Mialane, A. Dolbecq, J. Marrot, E. Rivière, F. Sécheresse, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3647; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3523.
- [12] X. Fang, P. Kögerler, *Chem. Commun.* **2008**, 3396.
- [13] a) A. J. Tasiopoulos, T. A. O'Brien, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 349; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 345; b) A. J. Tasiopoulos, P. L. Milligan, Jr., K. A. Abboud, T. A. O'Brien, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9678.
- [14] Röntgenstrukturdaten für $\text{K}_{36}\text{Na}_{11}\cdot 106\text{H}_2\text{O}$: $\text{H}_{224}\text{Ce}_9\text{K}_{36}\text{Mn}_6\text{Na}_{11}\text{O}_{468}\text{P}_{13}\text{W}_{90}$, $T = 173(2)\text{ K}$, $M = 27914.11\text{ g mol}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 23.516(4)$, $b = 41.631(7)$, $c = 44.508(8)\text{ Å}$, $V = 43166(13)\text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 25.499\text{ mm}^{-1}$, 135 264 Reflexe, 31 135 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.1141$). Max./min. Elektronenrestdichten: $5.53/-3.79\text{ e Å}^{-3}$. Die Verfeinerung konvergierte zu $R(F_o) = 0.0782$, $wR(F_o^2) = 0.1721$ und $\text{GOF} = 1.088$ mit $I > 2\sigma(I)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-419470 angefordert werden.
- [15] a) Die Reinheit des eingesetzten Polyoxowolframats $\text{Na}_{12}[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ beträgt nur ca. 90 %, die genaue Identität und Zusammensetzung der Verunreinigungen sind nicht bekannt, siehe: B. J. Hornstein, R. G. Finke, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2720; b) folgender einfacher Test zeigte uns, dass Phosphat tatsächlich als Verunreinigung vorliegt: Zugabe von $\text{Na}_{12}[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ zu einer verdünnten CaCl_2 -Lösung führt zur sofortigen Ausfällung von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Dagegen bewirkt die Zugabe des als Reinstoff isolierbaren monolacunaren Derivats $\text{K}_{10}[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ keinen Niederschlag, entsprechende Lösungen bleiben auch nach Wochen klar. Diese Ergebnisse deuten auch darauf hin, dass die lakunaren Phosphowolfram-Liganden wahrscheinlich keine Quelle für freie PO_4^{3-} -Ionen sind.
- [16] Bindungswertsummen wurden zur Bestimmung der Protonierungsgrade (Oxo, OH oder OH_2) der Sauerstoffgruppen und der Oxidationszahlen der Ce- und Mn-Zentren in **1** genutzt, siehe die Hintergrundinformationen.
- [17] Für einen detaillierten strukturellen Vergleich der $\{\text{Ce}_3\text{Mn}_2\}$ -Kerne in **2** und **1** siehe die Hintergrundinformationen.
- [18] Die für die Dimerbausteine in **1** gewählten Chiralitätsbezeichnungen folgen den IUAC-Konventionen für Tris-Chelatkomplexe, wo Enantiomere durch die Präfixe Λ und Δ unterschieden werden. Entlang der zweizähligen Achsen betrachtet werden die Pseudodimere nach dem Drehsinn der beiden gewinkelten Polyoxoanion-Liganden als Δ (im Uhrzeigersinn) und Λ (gegen den Uhrzeigersinn) bezeichnet (siehe die Hintergrundinformationen).
- [19] R. Contant, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 106.