

**PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-vermittelter Aufbau eines Polyoxometallat-Superclusters\*\***

Xikui Fang und Paul Kögerler\*

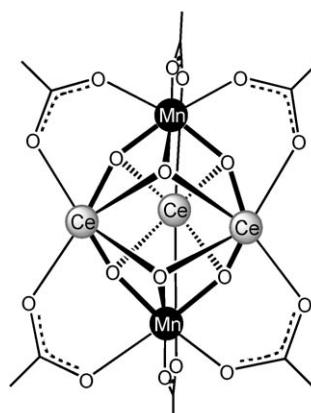
Während die Chemie diskreter und verknüpfter vielkerniger Metallkomplexe stetige Entwicklungsschritte verzeichnet, bleibt das Verständnis der zugrundeliegenden Aggregationsprozesse und ihrer Antriebskräfte eine zentrale Herausforderung.<sup>[1]</sup> Die Notwendigkeit, chemische und physikalische Eigenschaften solcher Systeme wirkungsvoll zu kontrollieren – etwa zur Nutzung in der Katalyse,<sup>[2]</sup> in bioinspirierten Prozessen<sup>[3]</sup> oder als funktionelle molekulare Materialien<sup>[4]</sup> –, hat zu einem beträchtlichen Interesse an zunehmend rationaleren Synthesestrategien mit genau definierten kontrollierbaren Reaktionsparametern geführt.<sup>[4b,5]</sup> 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 Templat.<sup>[6]</sup>

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.<sup>[7]</sup> Solche Templatensysteme können durch Ausnutzung einer Reihe nichtkovalerter Wechselwirkungen gebildet werden, die von Van-der-Waals- und Wasserstoffbrückenbindungen zu stärkeren koordinativen Metall-Ligand-Bindungen reichen. Dabei kann zwischen kinetischer (das Templat kann vom Aggregat abstrahiert werden) und thermodynamischer (das Templat wird integraler Bestandteil des Produkts) Templatisierung unterschieden werden,<sup>[8]</sup> 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 templatierte Wirt-Gast-Komplexe von beeindruckender struktureller Komplementarität entstehen.<sup>[9]</sup> Die strukturbestimmende Rolle von anionischen Spezies in der Kondensation von Polyoxothiomimetallaten wurde auch ausführlich durch Sécheresse und Mitarbeiter illustriert.<sup>[10]</sup> Die gleiche Gruppe berichtete auch über die

Synthese eines Cu-basierten Polyoxowolframats auf Basis eines Halogenid-Templats.<sup>[11]</sup>

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 lakanaren 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  $\text{K}_{36}\text{Na}_{11}\text{I}\cdot106\text{H}_2\text{O}$  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.<sup>[12]</sup> Hier erweitern wir diese Strategie und zeigen, wie ein kompletter Ligandaustausch 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.<sup>[13]</sup> 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  $\text{Ce}_3\text{Mn}_2$ -Bipyramide. Jede der sechs Ce-Mn-Kanten wird durch eine  $\mu_2$ -Acetatgruppe überbrückt. Die Verbindung  $\text{K}_{36}\text{Na}_{11}\text{I}\cdot106\text{H}_2\text{O}$



**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 Acetatliganden.

[\*] 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  $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$  umgesetzt wurde. Selbst nach einigen Wochen konnten nur einige wenige rote Kristalle isoliert und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.<sup>[14]</sup> Aus der daraus abgeleiteten Molekülstruktur ist der Grund für die geringe Ausbeute erkennbar.

Die Kristallstrukturanalyse weist das Anion **1** als einen Hexa-Dawson-Komplex mit kristallographischer  $C_2$ -Symmetrie aus (Abbildung 1). **1** kann in drei konzentrische Struk-

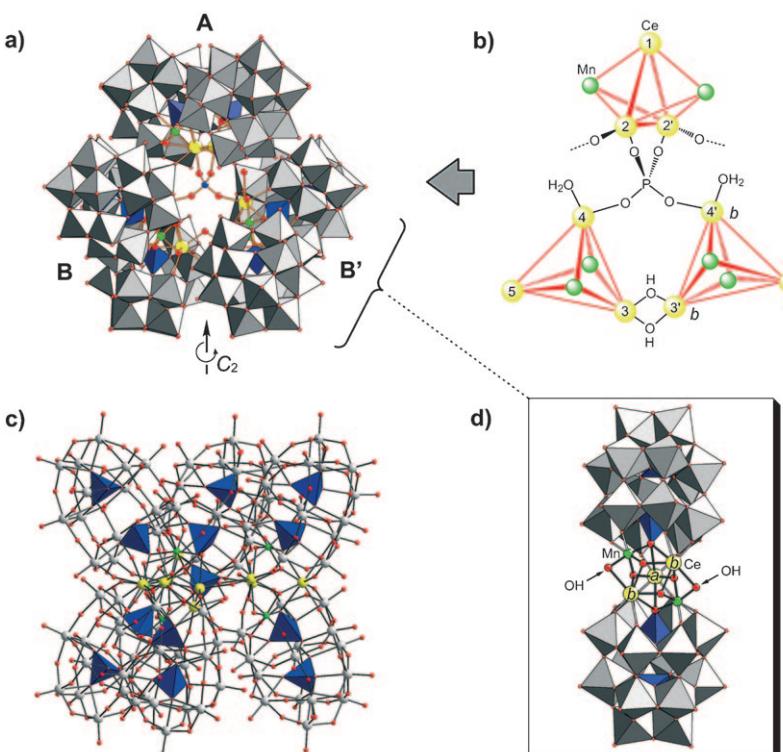
turen unterteilt werden, die zentrale Phosphat-Templatgruppe, umgeben von drei verknüpften Pseudodimeren (**A**, **B** und **B'**). Durch die Phosphateinheit führt eine kristallographische  $C_2$ -Achse (die **B** und **B'** ineinander überführen). Farbcodierung: W grau, Mn grün, Ce blau, P rot, O rot. b) Konnektivitäten der  $\{\text{Ce}^{\text{IV}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}_2\}$ -Untereinheiten und der zentralen Phosphateinheit aus gleicher Perspektive. c) Seitenansicht des Komplexes im Kugel-Stab-Modell unter Hervorhebung aller  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gruppen (blaue Tetraeder). d) Strukturdetails eines Dawson-Dimerbausteins; zwei Typen von Ce-Zentren (**a** und **b**) werden unterschieden.

ist 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  $\text{PO}_4^{3-}$ -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 ineinander greifend verbundenen Dawson-Pseudodimeren (**A**, **B** und **B'**) zusammensetzt. Die drei Dimere gleichen gewinkelten Propellerflügeln, wodurch die durch die Anbindung an das zentrale  $\text{PO}_4^{3-}$  bewirkte sterische Abstoßung minimiert wird.

Innerhalb des Pseudodimers (Abbildung 1d) liegt ein  $\{\text{Ce}^{\text{IV}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}_2\}$ -Clusterkern zwischen zwei Dawson-Einheiten eingebunden in einer Sandwich-Konformation vor. Obwohl der ursprüngliche fünfkernige  $\{\text{Ce}_3\text{Mn}_2\}$ -Kern von **2** hier erhalten ist, sind seine peripheren Acetatliganden gänzlich durch die Koordinationsliganden an die Dawson-Anionen ersetzt. Jede Dawson-Einheit überdeckt eine  $\text{Ce}_2\text{Mn}$ -Dreiecksfläche und ersetzt formal zwei Acetatgruppen, die die entsprechenden Ce-Mn-Paare überbrücken. Zusätzlich binden  $\mu_2\text{-OH}$ -Gruppen<sup>[16]</sup> 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  $\{\text{Ce}_3\text{Mn}_2\}$ -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.<sup>[17]</sup>

Die drei  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ -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 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 Phosphateinheit als auch für die direkte Dimer-Dimer-Verbrückung verant-



**Abbildung 1.** Strukturaspekte des Polyanions **1**. a) Die Frontalansicht zeigt die zentrale Phosphateinheit, umgeben von drei verknüpften Pseudodimeren (**A**, **B** und **B'**). Durch die Phosphateinheit führt eine kristallographische  $C_2$ -Achse (die **B** und **B'** ineinander überführen). Farbcodierung: W grau, Mn grün, Ce blau, P rot, O rot. b) Konnektivitäten der  $\{\text{Ce}^{\text{IV}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}_2\}$ -Untereinheiten und der zentralen Phosphateinheit aus gleicher Perspektive. c) Seitenansicht des Komplexes im Kugel-Stab-Modell unter Hervorhebung aller  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gruppen (blaue Tetraeder). d) Strukturdetails eines Dawson-Dimerbausteins; zwei Typen von Ce-Zentren (**a** und **b**) werden unterschieden.

turmotive unterteilt werden, die zehn primäre Komponenten aufweisen: sechs dreifach lückenreiche  $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ -Dawson-Anionen, drei  $[\text{Ce}_3\text{Mn}_2\text{O}_6(\text{OH})_2]^{6+}$ -Kerngruppen und eine zentrale  $\text{PO}_4^{3-}$ -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 Phosphateinheit. Als mögliche Quelle wurden in der Ausgangsverbindung  $\text{Na}_{12}[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  vorhandene Phosphateinheiten ausgemacht.<sup>[15]</sup> Die Bildung von  $\text{PO}_4^{3-}$  in situ durch teilweise Dissoziation von  $[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$

wortlich. Zunächst bindet die templatisierende  $\mu_4\text{-PO}_4^{3-}$ -Gruppe die drei Dimere über tetraedrische Koordination an vier *b*-Ce-Zentren ( $\text{Ce}2$ ,  $\text{Ce}2'$ ,  $\text{Ce}4$  und  $\text{Ce}4'$ ): 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  $\text{Ce}2$  und  $\text{Ce}2'$  über Ce-O=W-Brücken an die beiden anderen Dimere gebunden (Ce-O: 2.515 Å). Die symmetrieequivalenten Dimere B und B' sind über zwei  $\mu_2\text{-OH}$ -Gruppen zwischen  $\text{Ce}3$  und  $\text{Ce}3'$  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 Ligandaustausch bewirkten Verzerrung, wobei die zweizählige Achse durch *a*-Ce verläuft und den *b*-Ce-*b*-Ce-Vektor schneidet (Abbildung 1d). Durch diese Symmetrierniedrigung existieren die individuellen Dimerbausteine als zwei Enantiomere  $\Lambda$  und  $\Delta$ .<sup>[18]</sup> 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 ( $\Delta\Delta\Delta$ )-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  $\text{Ce}4$  und  $\text{Ce}4'$  in der Kristallstruktur von **1**. Infolge des labilen Bindungscharakters der  $\text{H}_2\text{O}$ -Ce-Bindungen werden einige der  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden dann gegen stärker koordinierende  $\text{PO}_4^{3-}$ -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  $\text{Mn}^{IV}$ -( $S=3/2$ )-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  $g_{iso}=1.98$ .

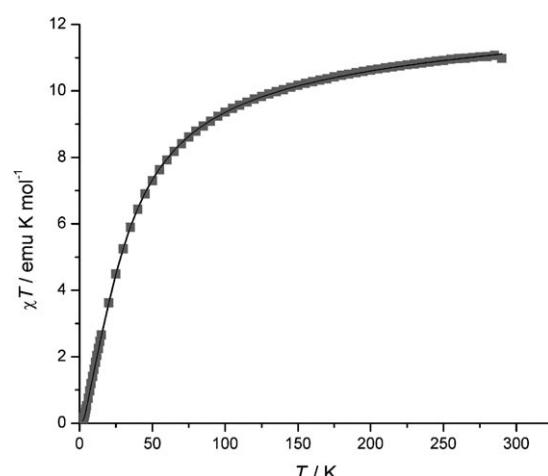


Abbildung 2.  $\chi T$  als Funktion der Temperatur für  $\text{K}_{36}\text{Na}_{11}\cdot\mathbf{1}\cdot106\text{H}_2\text{O}$  bei 0.1 Tesla (Messdaten: graue Quadrate; beste erzielte Anpassung an isotropes Heisenbergmodell: schwarze Kurve).

Diese Austauschenergie ist trotz der weiteren Mn···Mn-Abstände in **1** (4.94 gegenüber 4.78 Å) signifikant höher als die für **2** publizierte ( $-0.4\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[13]</sup> 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  $\mu_2$ -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, als bald 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  $\text{CaCl}_2$  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  $\text{SO}_4^{2-}$  oder  $\text{ClO}_4^-$  ausgetauscht werden. Wie erwartet beeinflussen die zahlreichen paramagnetischen  $\text{Mn}^{IV}$ -Zentren in **1** die Relaxation der verschiedenen benachbarten Phosphorkerne stark.  $^{31}\text{P}$ -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  $\text{Mn}^{IV}$ -Dawson-Struktur.<sup>[12]</sup> Die Signale der zentralen und den Mn-Zentren benachbarten P-Zentren sind zu aufgeweitet, um beobachtet werden zu können (Abbildung 1c). 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  $^{31}\text{P}$ -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 molekularen 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 intermedierer Cluster. Diesen Konzepten wird in der Konstruktion zunehmend komplexer und funktionell ausfeilter POM-Oligomere oder Aggregate daher wachsende Bedeutung zu kommen. Angesichts dieses Potenzials werden kleine anorganische Anionen als strukturbestimmender als bisher angenommen diskutiert werden müssen.

## Experimentelles

**1:** Festes  $\text{Na}_{12}[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ <sup>[19]</sup> (1.16 g, 0.27 mmol) wird in eine Lösung von **2** (0.2 g, 0.13 mmol) in  $\text{H}_2\text{O}$  (40 mL) eingebracht. Die entstehende Suspension wurde intensiv für wenige Minuten gerührt, wobei sich eine klare Lösung bildet. Eine wässrige Lösung von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (0.1M, 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  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  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, 1400–500 cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 1088(s), 1059(m), 1015(sh), 941(s), 913(s), 878(sh), 820(s), 743(s, br), 524(m), 453(w), 416 cm<sup>-1</sup>(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. Hasenkopf, 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  $\text{K}_{36}\text{Na}_{11}\mathbf{1} \cdot 106\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{H}_{224}\text{Ce}_{9}\text{K}_{36}\text{Mn}_6\text{Na}_{11}\text{O}_{468}\text{P}_{13}\text{W}_{90}$ ,  $T = 173(2)\text{ K}$ ,  $M = 27914.11\text{ g mol}^{-1}$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 23.516(4)$ ,  $b = 41.631(7)$ ,  $c = 44.508(8)$  Å,  $V = 43166(13)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 25.499\text{ mm}^{-1}$ , 135 264 Reflexe, 31 135 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.1141$ ). Max./min. Elektronenrestdichten: 5.53/–3.79 e Å<sup>–3</sup>. Die Verfeinerung konvergierte zu  $R(F_o) = 0.0782$ ,  $wR(F_o^2) = 0.1721$  und 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  $\text{CaCl}_2$ -Lösung führt zur sofortigen Ausfällung von  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Dagegen bewirkt die Zugabe des als Reinstoff isolierbaren monolakunaren 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  $\text{PO}_4^{3-}$ -Ionen sind.
- [16] Bindungsvalenzsummen wurden zur Bestimmung der Protierunggrade (Oxo, OH oder  $\text{OH}_2$ ) 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  $\Lambda$  und  $\Delta$  unterschieden werden. Entlang der zweizähligen Achsen betrachtet werden die Pseudodimere nach dem Drehsinn der beiden gewinkelten Polyoxoanion-Liganden als  $\Delta$  (im Uhrzeigersinn) und  $\Lambda$  (gegen den Uhrzeigersinn) bezeichnet (siehe die Hintergrundinformationen).
- [19] R. Contant, *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 106.