

Elektronisch kontrollierbare Spinkopplung in Polyoxomolybdat-Clustern des Keplerat-Typs**

Bogdan Botar, Arkady Ellern, Raphael Hermann und Paul Kögerler*

Ihre strukturelle und funktionelle Vielfalt weist Polyoxometallate (POMs)^[1] als ideale Modellplattform für eine Reihe von Anwendungen aus, die eine systematische Variation der elektronischen molekularen Eigenschaften verlangen (homogene Katalyse, molekularer Magnetismus usw.).^[2,3] Von größter Bedeutung ist hierbei die Wechselwirkung itineranter und lokalisierten d-Elektronen in solchen Systemen, die etwa die Elektronenspeichereigenschaften, optischen Anregungen oder magnetischen Wechselwirkungen berühren, die jedoch bislang – ebenso wie die Bildungsmechanismen der komplexeren POMs – wenig verstanden sind. Besonders nanodimensionierte Polyoxomolybdate bilden ein weites Spektrum an gemischtvalenten Mo^{V/VI}-Clustern mit einer primär durch die relative Verknüpfung (Ecken, Kanten oder Flächen) der MoO_n-Polyeder vorgegebenen Lokalisierung bzw. Delokalisierung der 4d-Elektronen (Robin-Day-Klasse I bis III). Zudem kann in diese Strukturen eine Vielzahl ungewöhnlicher Spinpolytope aus 3d^[4] oder 4f-Ionen^[5] integriert werden, wobei diese hierbei POM-Bausteine verbinden bzw. ersetzen, d.h. Strukturausschnitte mit charakteristischer Konnektivität, die die Strukturchemie der Polyoxomolybdate und -wolframate kennzeichnen.^[6] Dies resultiert in vielen erstmalig in Molekülen beobachteten magnetischen Phänomenen, u.a. Spinphasen- und metamagnetische Übergänge als Konsequenz hochsymmetrischer Spinfrustration.^[7]

Eine besondere Stellung nehmen die magnetisch funktionalisierten Varianten struktureller Polyoxomolybdat-Archetypen ein, die durch Müller und Mitarbeiter identifiziert wurden. Im Keplerat-Strukturtyp, in dem 30 ein- oder zweikernige Linkergruppen 12 pentagonale C_{5v}-symmetrische {(Mo)Mo₅}-Bausteine zu einem sphärischen Cluster mit an nähernder I_h-Symmetrie kombinieren,^[8] können durch ma-

gnetische Linkergruppen wie Fe³⁺,^[9] Cr³⁺,^[10] oder VO²⁺,^[11] Spin-Ikosidodekaeder aufgespannt werden, d.h. molekulare Analoga zu Kagome-Netzen.^[12] Während ein schrittweiser Austausch der Spinzentren ein besonderer Vorteil der Chemie der Polyoxomolybdate ist (im Vergleich zu z.B. mehrkernigen klassischen Koordinationskomplexen),^[13,14] existieren jedoch noch keine Ansätze zur Kontrolle der durch die diamagnetischen POM-Fragmente vermittelten intramolekularen Austauschenergien.^[15]

Die Reaktion von bei geeignetem pH im Gleichgewicht vorliegenden größeren Polyoxomolybdat(V/VI)-Einheiten mit multivalenten Heterometallzentren konnten wir als eine mögliche Synthesemethode für Keplerat-Strukturen identifizieren. Dieser Ansatz resultierte in Keplerat-Clustern wie {Mo₇₂Mo₈V₂₂},^[16] {Mo₇₂V₁₅Fe₇Mo₈} und {Mo₇₂V₁₁Fe₁₁Mo₈},^[14] die generell als kinetische Produkte durch Ausfällen nach Zugabe von KCl innerhalb von Minuten bis wenigen Stunden erhalten werden. Wir zeigen hier für ein analoges Reaktionssystem, wie ausgehend von Raman-Zeitprofilen von Molybdat-basierten sauren wässrigen Reaktionslösungen eine neue {Mo₇₂Fe₃₀}-Keplerat-Spezies mit partiell reduzierten {(Mo)Mo₅}-Baueinheiten (Robin-Day-Klasse III) identifiziert werden konnte, in der die 4d-Elektronendichte auf den weiterhin diamagnetischen POM-Fragmenten den magnetischen Austausch stark beeinflusst. Ein repräsentativer Vertreter dieser Spezies mit 16 4d-Elektronen pro Clusteranion wurde als K₁₃Na₃{VO(H₂O)₅]₃[{Mo₆O₂₁(H₂O)₃(SO₄)₁₂-(Fe(H₂O)₂)₃₀]·120H₂O·6K₂SO₄ (**1**) (=K₁₃Na₃{VO(H₂O)₅]₃·**1**·120H₂O·6K₂SO₄) isoliert und seine Bildung spektroskopisch analysiert.

Insbesondere in pH-Bereichen, in denen verschiedene Strukturtypen wie Keplerat-Kugelcluster und Molybdänblau-Ringcluster koexistieren, sind solche Reaktionslösungen komplex zusammengesetzt.^[17] Mittels Resonanz-Raman-Spektroskopie (die Erregerlinie bei 1064 nm erfasst Mo^{VI}→Mo^V-IVCT-Übergänge) können jedoch die dominanten reduzierten Molybdat-Spezies erfasst und zeitaufgelöst verfolgt werden (Abbildung 1). Die Zugabe von Vanadylsulfat und einem Überschuss an Eisen(II)-sulfat zu einer ange säuerter Molybdat-Lösung (pH 1.8) führt innerhalb von 5–10 Minuten zu einer dunkelblauen Lösung, deren Raman-Spektrum zwischen 200 und 500 cm⁻¹ ein für Molybdänblau-Ringcluster charakteristisches Bandenmuster zeigt.^[18] Auch nach einer Reaktionszeit von 24 h verbleibt dieses Spektrum nahezu unverändert. Zu diesem Zeitpunkt führt die Zugabe eines großen Überschusses an KCl zur schnellen Ausfällung von Keplerat-Spezies, die daher im Gleichgewicht mit Molybdänblau-Ringspezies vorliegen müssen. Dieses kristallin anfallende Produkt wurde spektroskopisch und kristallographisch als Keplerat-Cluster {Mo₇₂Mo^V_xFe^{III}_yV^{IV}_z} identifiziert,

[*] Dr. B. Botar, Prof. Dr. P. Kögerler
Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich
52425 Jülich (Deutschland)

Fax: (+49) 2461-61-2620
E-Mail: p.koegerler@fz-juelich.de

Dr. A. Ellern
Dept. of Chemistry, Iowa State University, Ames, IA 50011 (USA)

Dr. R. Hermann
Dept. of Physics, Université de Liège, 4000 Sart-Tilman (Belgien)

Prof. Dr. P. Kögerler
Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen
52074 Aachen (Deutschland)
Fax: (+49) 241-80-92642
E-Mail: paul.koegerler@ac.rwth-aachen.de

[**] Wir danken Dr. M. T. Sougrati für Hilfe bei der Aufnahme der Mößbauer-Spektren.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200903541> zu finden.

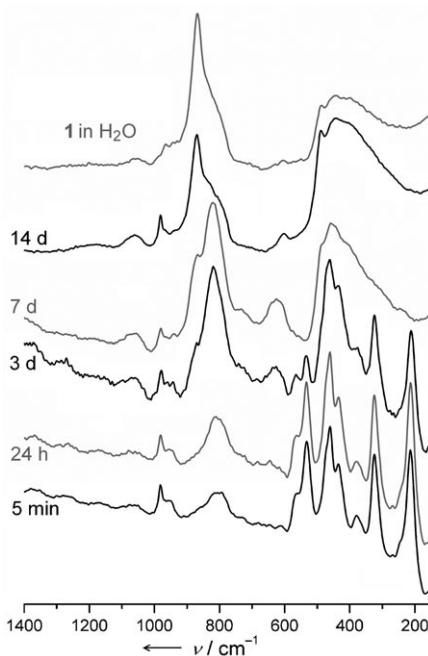


Abbildung 1. Zeitprofil der Bildung von **1a**, im Vergleich das Raman-Spektrum einer Lösung von **1** in H_2O ($\lambda_e = 1064 \text{ nm}$). Gezeigt sind die (Resonanz-)Raman-Spektren der Reaktionslösung nach 5 Minuten, 1, 3, 7 und 14 Tagen.

in denen $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ -, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ - und $[\text{MoO}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ -Gruppen statistisch über die 30 Linkerpositionen der Keplerat-Sphären verteilt sind.

Dass alleine die Keplerat-Clusteranionen und nicht die Ringcluster ausgefällt werden, ist auf die spezifische Affinität der K^+ -Ionen für die Kronenether-ähnlichen $20 \{\text{Mo}_3\text{M}_3\text{O}_6\}$ -Poren in der Kepleratstruktur zurückzuführen.^[16] Wird die Reaktion nach 24 h jedoch nur mit einer geringen Menge KCl umgesetzt (sodass ein Ausfällen unterbleibt), so schlägt die offen aufbewahrte Lösung innerhalb von zwei Wochen von Dunkelblau nach Schwarz um, dabei geht das für Ringspezies typische Bandenmuster in das für reduzierte Keplerat-Polyanionen charakteristische Raman-Spektrum über.^[17] Zugabe von KCl-Lösung führt nun zur Ausfällung der Kepleratverbindung **1**, in der alle 30 Linkerpositionen von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ -Gruppen eingenommen werden. Die ausschließliche Besetzung der Linkergruppen durch $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ bzw. die Abwesenheit von $[\text{O}=\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ - oder $[\text{O}=\text{V}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ -Linkergruppen folgt aus mehreren Beobachtungen: 1) den thermischen Parametern dieser kristallographisch unabhängigen Positionen in der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Raumgruppe $P\bar{1}$); 2) den strukturell eindeutig bestimmten Koordinationsumgebungen mit zwei terminalen Wasserliganden ($\text{Fe}-\text{O}: 1.95(5)-2.10(4) \text{ Å}$) und der Abwesenheit von kürzeren $\text{M}=\text{O}$ -Bindungen; 3) dem elementaranalytisch bestimmten Fe-Anteil in **1**; 4) der Abwesenheit von ferrimagnetischen Charakteristika in der magnetischen Suszeptibilität, die für $[\text{Mo}_{72}\text{Mo}^{\text{V},x}\text{Fe}^{\text{III},y}\text{V}^{\text{IV},z}]$ -Cluster mit gemischten Spinzentren ausgeprägt sind;^[14] 5) den aus der Mößbauer-Spektroskopie folgenden einheitlichen Koordinationsumgebung der Fe^{III} -Zentren; 6) der reduzierten Bandenzahl im Resonanz-Raman-Spektrum der wässrigen Lösung von **1** (im

Vergleich zu $[\text{Mo}_{72}\text{Mo}^{\text{V},x}\text{Fe}^{\text{III},y}\text{V}^{\text{IV},z}]$ -Spektren), die mit der angenäherten I_h -Symmetrie der Keplerat-Sphäre **1a** korreliert.

Die Festkörperstruktur von **1** zeigt diskrete Clusteranionen **1a**, die in ihrem Aufbau dem oxidierten, d.h. $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Mo}^{\text{VI}}$ -basierten Keplerat-Cluster $[\text{Mo}^{\text{VI}}_{72}\text{Fe}^{\text{III}}_{30}\text{O}_{252}(\text{CH}_3\text{COO})_{12}] \cdot [\text{Mo}^{\text{VI}}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_2]\{\text{H}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})\}(\text{H}_2\text{O})_{91}]$ (**2a**) entsprechen (**2** = **2a**·ca. $150 \text{ H}_2\text{O}$).^[9] Die zwölf leicht gewölbten^[19] $[\text{Mo}^{\text{VI}}_{6-n}\text{Mo}^{\text{V},n}\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)]^{(8+n)-}$ -Baueinheiten aus einer zentralen pentagonal-bipyramidalen MoO_7 -Gruppe und fünf an diese äquatorial-kantenverknüpft angebundenen MoO_6 -Oktaeder koordinieren über je zwei äquatoriale Oxo-Gruppen an *trans*- $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^{3+}$ -Gruppen (Abbildung 2). Die so

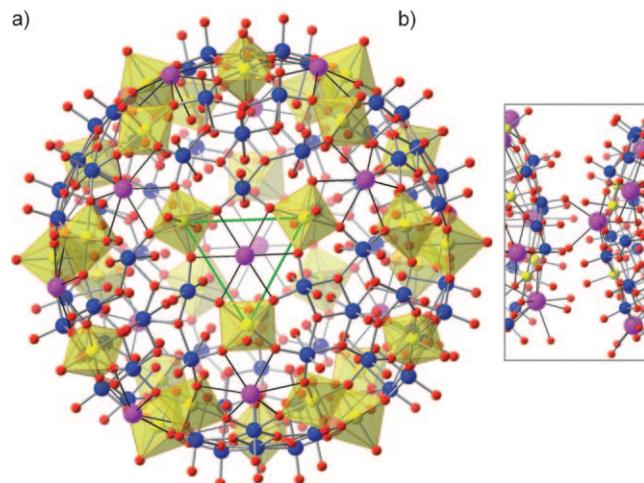


Abbildung 2. a) Struktur von **1a** (Mo: blau, Fe: gelb, O: rot) mit an die $\{\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{O}_6\}$ -Poren koordinierten K^+ -Ionen (violett). Aus Gründen der Übersicht sind die an die innere Kugeloberfläche gebundenen fehlgeordneten 12 Sulfatgruppen sowie die an die K^+ -Ionen koordinierten H_2O -Gruppen nicht gezeigt. Ein Fe_3 -Dreieck ist grün hervorgehoben; b) K^+ -vermittelte Kontakte zwischen zwei benachbarten **1a**-Clusteranionen in der Festkörperstruktur von **1**. Die kürzesten Intercluster- $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ -Abstände betragen 6.63 Å .

gebildeten Fe_3 -Dreiecke sind daher Ausschnitte aus hexagonalen $(-\text{Mo}-\text{O}-\text{M}-\text{O}-)_3 \equiv \text{M}_3\text{Mo}_3\text{O}_6$ -Poren (M: Heterometall, hier: M = Fe); diese sind nahezu isostrukturell zu den Poren der $\{\text{Mo}_5\text{M}_6\}$ -basierten Systeme.^[13] Der mittlere $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ -Abstand in **1a** ist mit 6.38 Å nahezu identisch (< 1 %) zu dem in **2a** (6.44 Å). Jedoch entfallen die in **2a** vorhandenen fehlgeordneten Acetat- und $\{\text{Mo}_2\}$ -Gruppen, und in **1a** binden 12 dreifach-überbrückende und weitgehend fehlgeordnete Sulfat-Liganden an die innere Oberfläche der $\{\text{Mo}\text{Mo}_5\}$ -Baueinheiten. Wie auch für andere hochgeladene Keplerat-Clusteranionen beobachtet (jedoch nicht für das Neutralsystem **2**), koordinieren auch in **1** K^+ -Ionen an die $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{O}_6$ -Poren. Die 30 Eisen(III)-Zentren in **1a** nehmen geringfügig verzerrte oktaedrische Koordinationsumgebungen mit $\text{Fe}-\text{O}$ -Abständen von $1.92(3)$ bis $2.10(4) \text{ Å}$ ein. Der Oxidationszustand + III für alle 30 Fe-Zentren folgt aus den Bindungsvalenzsummen (gemittelt 3.29) und aus Mößbauer-Spektren (Abbildung S5 in den Hintergrundinformationen): Diese weisen bei 298 K ein einzelnes Fe^{III} -Dublett auf, eventuelles Fe^{II} kann bis zu weniger als 3 % atomar ausgeschlossen

werden. Die Kristallpackung von **1** zeigt eine Stapelung der Clusteranionen **1a** entlang [111] zu linearen Ketten, darin benachbarte Cluster binden über Ion-Dipol-Wechselwirkungen zwischen einem an eine $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{O}_6$ -Pore koordinierten K^+ -Ion mit terminalen Oxo-Liganden einer benachbarten $\{\text{Mo}\}\text{Mo}_5$ -Gruppe (Abbildung 2b).

Das Polyanion **1a** repräsentiert damit den ersten partiell reduzierten Keplerat-Cluster mit 30 Fe^{III} -Spinzentren. Bislang bekannte partiell reduzierte Systeme integrieren als Linkerpositionen fehlgeordnete gemischte Spinzentren. Verbindung **1** zeigt einen feld- und temperaturabhängigen Verlauf der magnetischen Suszeptibilität, die im Bereich 2–290 K schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen anzeigt und wie auch **2**^[7a] über 15 K einem nahezu perfekten Curie-Weiss-Verlauf ($\chi = C/(T-\Theta)$) entspricht. Die antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen jeder Fe-Position und ihren vier Nachbarn über -O-Mo-O-Austauschpfade in diesen Fe_{30} -Ikositodekaedern aus zwanzig eckenverknüpften gleichseitigen Fe_3 -Dreiecken bewirkt eine hochsymmetrisch geometrisch frustrierte 120°-Anordnung der quasi-klassischen Spinvektoren.^[7]

Unter der Annahme von reinem Spin-Magnetismus der $s=5/2$ - Fe^{III} -Zentren (${}^6\text{A}_{1g}$) lässt sich die einheitliche Austauschenergie J direkt aus der aus Tieffeldmessungen erhaltenen Weiss-Temperatur Θ ableiten (Abbildung 3).^[7a] Für **1**

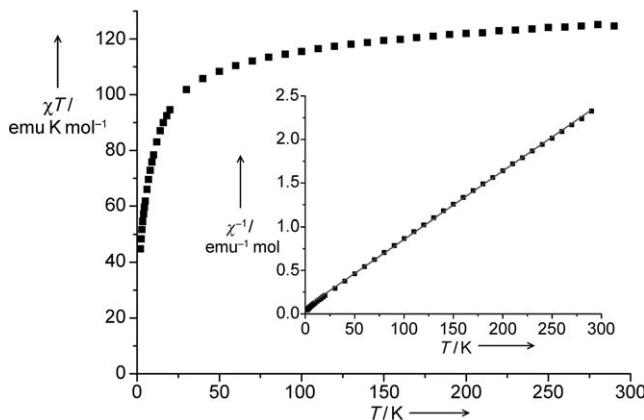


Abbildung 3. Temperaturabhängigkeit von χT und der inversen Suszeptibilität χ^{-1} (Einschub) von **1** bei 0.1 Tesla mit Anpassung eines Curie-Weiss-Terms (> 15 K; graue Linie).

ergibt eine Kleinstfehlerquadrate-Anpassung $C = 128.3 \text{ emu K mol}^{-1}$, was 30 ungekoppelten $s=5/2$ -Zentren mit $g=1.986$ und damit nahezu exakt dem Wert von **2** entspricht. Während für **2** jedoch $\Theta = -21.6 \text{ K}$ bzw. $J/k_{\text{B}} = 1.57 \text{ K}$ gefunden wurde, folgt für **1** $\Theta = -10.4 \text{ K}$ bzw. $J/k_{\text{B}} = -0.76 \text{ K}$, d.h. eine Änderung der Austauschenergie J um knapp 50% – eine für isostrukturelle klassische Koordinationskomplexe bislang nicht erreichte Modifikation. Diese Abnahme in J ist auf die Änderung der Grenzorbitalenergien der Molybdat-Baugruppen durch partielle Reduktion zurückzuführen, was die Überlappung mit den magnetischen Fe(3d)-zentrierten Orbitalen verringert.

Zusammenfassend lässt sich die hohe Affinität von Polyoxomolybdat-Kepleratclustern für Vanadyl-Linkergruppen

(die auch aus dem konsistent hohen V:M'-Verhältnis in Kepleraten mit gemischten Linkergruppen ersichtlich ist) durch Raman-kontrollierte Reaktionsführung umgehen, was einen vollständigen Austausch durch andere Linkergruppen wie Fe^{III} erlaubt. Wir postulieren, dass die hierbei über zwei Wochen beobachteten Austauschreaktionen mit der langsam partiellen Luftoxidation der Reaktionsintermediate zusammenhängt. Die partielle Reduktion der Molybdat-basierten Baugruppen führt dabei zu unterschiedlichem Super-austauschverhalten der angebundenen Eisen(III)-Zentren bei gleichbleibender Struktur dieser $\{\text{Mo}\}\text{Mo}_5$ -Elektronenreservoirs^[20] und unterstreicht damit die in ihrer Vielseitigkeit einzigartige Chemie, die quasi „am intakten Objekt“, also an der Keplerat-Architektur, machbar ist.

Experimentelles

Kristallstrukturdaten für **1**: $\text{H}_{462}\text{O}_{558}\text{K}_{25}\text{Na}_3\text{S}_{18}\text{V}_3\text{Fe}_{30}\text{Mo}_{72}$, $M = 19753.25 \text{ g mol}^{-1}$. Trikline Elementarzelle, Raumgruppe $\overline{\text{P}1}$ (Nr. 2); $a = 26.45(2)$, $b = 29.96(5)$, $c = 33.93(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 91.58(4)$, $\beta = 93.62(4)$, $\gamma = 94.35(4)^\circ$, $V = 26789(81) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho = 2.453 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 2.86 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 19190$, Kristallabmessungen: $0.30 \times 0.25 \times 0.22 \text{ mm}^3$. Einkristalle von **1** wurden unmittelbar nach der Entnahme aus der Reaktionslösung an einem Cryoloop-Halter befestigt und bei $163(2) \text{ K}$ vermessen (Bruker CCD-1000-Diffraktometer, Mo K_{α}). Aus einem Gesamtsatz von 138749 aufgenommenen Reflexen ($0.77 < \Theta < 20.82^\circ$) stellten sich 55977 Reflexe als unabhängig heraus ($R_{\text{int}} = 0.0748$), $R = 0.0858$ für 34748 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R = 0.1458$ für alle Reflexe; Extrema der letzten Differenz-Fouriersynthese: 3.12 bzw. -2.33 e \AA^{-3} . 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-420735 angefordert werden.

Eingegangen am 30. Juni 2009
Online veröffentlicht am 26. Oktober 2009

Stichwörter:

Clusterverbindungen · Metall-Metall-Wechselwirkungen · Molekularer Magnetismus · Polyoxometallate

- [1] a) *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, **1994**; b) *Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self-Assembly to Applications* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, **2001**; c) *Polyoxometalate Chemistry for Nanocomposite Design* (Hrsg.: T. Yamase, M. T. Pope), Kluwer/Plenum, New York, **2002**; d) D. Long, E. Burkholder, L. Cronin, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 105–121.
- [2] C. L. Hill in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 4 (Hrsg.: A. G. Wedd), Elsevier, Oxford, **2004**, S. 679–759.
- [3] E. Coronado, C. J. Gómez-García, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 273–296.
- [4] A. Müller, P. Kögerler, A. W. M. Dress, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 222, 193–218.
- [5] a) L. Cronin, C. Beugholt, E. Krickemeyer, M. Schmidtmann, H. Böggel, P. Kögerler, T. K. K. Luong, A. Müller, *Angew. Chem. 2002*, 114, 2929–2932; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2805–2808; b) A. Müller, C. Beugholt, H. Böggel, M. Schmidtmann, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3112–3113.
- [6] A. Müller, P. Kögerler, C. Kuhlmann, *Chem. Commun.* **1999**, 1347–1358.

- [7] a) A. Müller, M. Luban, C. Schröder, R. Modler, P. Kögerler, M. Axenovich, J. Schnack, P. Canfield, S. Bud'ko, N. Harrison, *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 517–521; b) V. O. Garlea, S. E. Nagler, J. L. Zarestky, C. Stassis, D. Vaknin, P. Kögerler, D. F. McMorrow, C. Niedermayer, D. A. Tennant, B. Lake, Y. Qiu, M. Exler, J. Schnack, M. Luban, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 024414; c) C. Schröder, R. Prozorov, P. Kögerler, M. D. Vannette, X. Fang, M. Luban, A. Matsuo, K. Kindo, A. Müller, A. M. Todea, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 224409.
- [8] a) A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtmann, F. Peters, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3567–3571; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3359–3363; b) A. Müller, *Nature* **2007**, *447*, 1035.
- [9] A. Müller, S. Sarkar, S. Q. N. Shah, H. Bögge, 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.
- [10] A. M. Todea, A. Merca, H. Bögge, J. van Slageren, M. Dressel, L. Engelhardt, M. Luban, T. Glaser, M. Henry, A. Müller, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6218–6222; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6106–6110.
- [11] a) A. Müller, A. M. Todea, J. van Slageren, M. Dressel, H. Bögge, M. Schmidtmann, M. Luban, L. Engelhardt, M. Rusu, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3925–3929; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3857–3861; b) B. Botar, P. Kögerler, C. L. Hill, *Chem. Commun.* **2005**, 3138–3140.
- [12] a) I. Rousochatzakis, A. M. Läuchli, F. Mila, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 094420; b) S. K. Pati, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.* **2008**, 4683–4693.
- [13] A. Müller, W. Plass, E. Krickemeyer, R. Sessoli, D. Gatteschi, J. Meyer, H. Bögge, M. Kröckel, A. X. Trautwein, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *271*, 9–12.
- [14] B. Botar, P. Kögerler, A. Müller, R. Garcia-Serres, C. L. Hill, *Chem. Commun.* **2005**, 5621–5623.
- [15] Der jüngst publizierte Ansatz zur Synthese von $\{(W^{VI})_72(V^{IV})_{30}\}$ -basierten Kepleratclustern, etwa dem $[Mo_{72}(Mo_2)_{30}]$ -Analogon $[(W^{VI})_6O_{21}(H_2O)_5(CH_3COO)_{0.5}]_{12}[Mo^{V_2O_4}(CH_3COO)]_{30}]^{48-} = \{W_{72}(Mo_2)_{30}\}$ (C. Schäffer, A. Merca, H. Bögge, A. M. Todea, M. L. Kistler, T. Liu, R. Thouvenot, P. Gouzerh, A. Müller, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 155–159; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 149–153), legt nahe, dass auch magnetische $\{W^{VI}_{72}M_{30}\}$ -Varianten existieren. Tatsächlich konnte jüngst das $\{W^{VI}_{72}V^{IV}_{30}\}$ -Analogon zu $[Mo_{72}V_{30}]^{11+}$ isoliert werden (mit verringerten V···V-Abständen), siehe A. M. Todea, A. Merca, H. Bögge, T. Glaser, L. Engelhardt, R. Prozorov, M. Luban, A. Müller, *Chem. Commun.* **2009**, 3351–3353; in diesem Fall wird ebenfalls ein verringrigerter (über O-W-O-Brücken vermittelter) magnetischer Austausch beobachtet.
- [16] A. Müller, B. Botar, H. Bögge, P. Kögerler, A. Berkle, *Chem. Commun.* **2002**, 2944–2945.
- [17] B. Botar, P. Kögerler, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5336–5337.
- [18] A. Müller, C. Serain, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 2–10.
- [19] Der Abstand des Schwerpunkts der fünf äquatorialen MoO_6 -Gruppen zur zentralen siebenfach koordinierten Mo-Position entspricht mit 0.35–0.37 Å der Wölbung der $\{(Mo)Mo_5\}$ -Gruppen in **2a**.
- [20] Zu den Elektronenspeichereigenschaften: A. Müller, S. Q. N. Shah, H. Bögge, M. Schmidtmann, P. Kögerler, B. Hauptfleisch, S. Leiding, K. Wittler, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1677–1679; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1614–1616.