

Einzelmolekülmagnet aus Hexadecacobalt(II)-haltigem Polyoxometallat**

Masooma Ibrahim, Yanhua Lan, Bassem S. Bassil, Yixian Xiang, Andreas Suchopar,
Annie K. Powell* und Ulrich Kortz*

Polyoxometallate (POMs) gehören zu einer außergewöhnlichen Klasse anorganischer Verbindungen mit immens vielfältigen Strukturen und Zusammensetzungen; ihre Anwendungsmöglichkeiten umfassen so unterschiedliche Felder wie Katalyse, chemische Analytik, Magnetismus, Nanotechnologie und Medizin.^[1] Insbesondere lückenreiche Heteropolywolframate vom Keggin- und Wells-Dawson-Typ ermöglichen als diamagnetische, anorganische Liganden die Einkapselung unterschiedlichster vielkerniger Metall-Oxo-Architekturen. Beispiele für solche in struktureller, katalytischer und magnetischer Hinsicht interessanten POMs sind die Mn-haltigen Derivate $\{\text{Mn}_{14}\text{W}_{36}\}$,^[2a] die Fe-haltigen Derivate $\{\text{Fe}_9\text{W}_{12}\}$,^[3a] $\{\text{Fe}_{13}\text{W}_{36}\}$,^[3b,c] $\{\text{Fe}_{16}\text{W}_{48}\}$,^[3d] $\{\text{Fe}_{28}\text{W}_{48}\}$,^[3e] die Ni-haltigen Derivate $\{\text{Ni}_9\text{W}_{27}\}$,^[4a] $\{\text{Ni}_8/\text{Ni}_9\text{W}_{18}\}$,^[4b] $\{\text{Ni}_{12}\text{W}_{35}\}$ ^[4c] und $\{\text{Ni}_{20}\text{W}_{34}\}$ ^[4d] sowie die Cu-haltigen Derivate $\{\text{Cu}_{14}\text{W}_{36}\}$ ^[5a] und $\{\text{Cu}_{20}\text{W}_{48}\text{X}\}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).^[5b,c] Einige Übergangsmetallhaltige Polyoxomolybdate sind ebenfalls bekannt, wie $\{\text{Fe}_{30}\text{Mo}_{72}\}$ ^[6a] und $\{\text{V}_{30}\text{Mo}_{72}\}$ ^[6b] sowie $\{\text{Co}_{16}\text{Mo}_{16}\}$ (zwei radförmige Strukturen aus 16 Cobaltzentren in Form von vier Tetrameren).^[7]

Die Verbindungsklasse der Cobalt-haltigen POMs wurde von Baker und Pope erschlossen.^[8a,b] Inzwischen wurde über eine große Zahl von POM-basierten Co^{II}-Komplexen mit 2 bis 16 Cobaltzentren berichtet.^[7,9] So beschrieb unsere Gruppe ein Nonacobalt-haltiges Polyanion, an das im Festkörper sechs Co^{II}-Ionen „Antennen“-artig gebunden sind,^[10a] sowie über einige Polyoxowolframate, die eine kleinere Zahl

an Cobaltionen enthalten.^[10] Erst kürzlich wurde gezeigt, dass $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ ^[9a] ein hydrolyse- und oxidationsbeständiger Homogenkatalysator für die Oxidation von Wasser ist.^[11]

Während des letzten Jahrzehnts wurden viele derartige Koordinationskomplexe mit mehrkernige Übergangsmetalleinheiten mit interessanten elektronischen und magnetischen Eigenschaften hergestellt.^[12] Ebenso sind auch einige Coballderivate mit 2 bis 32 Metallzentren bekannt.^[13] Es ist eine Herausforderung, insbesondere unter milden Synthesebedingungen, mehrkernige magnetische Einheiten durch diamagnetische POM-Liganden einzukapseln. Nun ist es uns jedoch gelungen, das tetramere 36-Wolframato-8-Phosphat $[(\text{Co}_4(\text{OH})_3\text{PO}_4)_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_4]^{28-}$ (**1**) mit 16 Cobalt(II)-Zentren herzustellen (Abbildung 1).

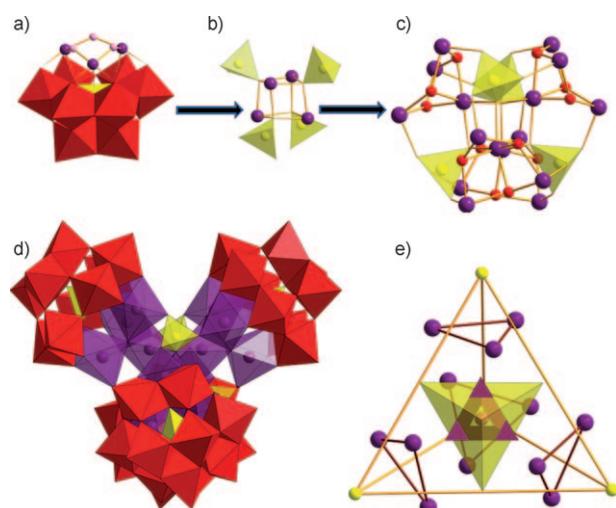


Abbildung 1. Die Bausteine von **1**: a) $[(\text{Co}(\text{OH}))_3(\text{A}-\alpha-\text{PW}_9\text{O}_{34})]^{6-}$, b) $\{\text{Co}_4(\text{PO}_4)_4\}^{4-}$, c) $\{\text{Co}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{PO}_4)_4\}^{8+}$, d) Polyanion **1** und e) tetraedrische Strukturmotive in **1**, gebildet durch Verbindung der vier P-Atome in den Heteropolyoxometallaten, der vier P-Atome der Phosphatbrücken, der vier zentralen Co-Atome sowie der vier Co₃-Dreiecke. Farbcodes: WO₆: rote Oktaeder, CoO₆: violette Oktaeder, PO₄: gelbe Tetraeder, Co: violette Kugeln, P: gelbe Kugeln, O: rote Kugeln. Protionierte Sauerstoffatome sind rosa dargestellt. Erzeugt mit Diamond Version 3.2c (Copyright Crystal Impact GbR).

[*] M. Ibrahim,^[+] Dr. B. S. Bassil, Y. Xiang, A. Suchopar, Prof. U. Kortz
Jacobs University, School of Engineering and Science
Postfach 750561, 28725 Bremen (Deutschland)
Fax: (+49) 421-200-3229
E-Mail: u.kortz@jacobs-university.de
Homepage: <http://www.jacobs-university.de/ses/ukortz>

Dr. Y. Lan, Prof. A. K. Powell
Institut für Anorganische Chemie
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Engesserstraße 15, Geb. 30.45, 76131 Karlsruhe (Germany)
E-Mail: annie.powell@kit.edu

[+] Permanente Adresse: University of Balochistan
Post code 87300, Quetta (Pakistan)

[**] U.K. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG-KO-2288/9-1) für die Forschungsunterstützung. Y.L. dankt für ein Stipendium des Jacobs University Nanofun Research Center. M.I. dankt dem DAAD und der Higher Education Commission in Pakistan für ein Promotionsstipendium sowie der Universität von Balochistan, Quetta (Pakistan), für die Erlaubnis, das Doktorstudium an der Jacobs University durchzuführen. Y.L. und A.K.P. danken für die Unterstützung durch das DFG-Centrum für Funktionelle Nanostrukturen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201100280> zu finden.

genbeugungsanalyse von **1a** ergab, dass **1a** aus einer zentralen $\{\text{Co}_4\text{O}_4\}$ -Cubaneinheit besteht, die von vier jeweils dreifach Co^{II} -substituierten Keggin-Fragmenten $[(\text{Co(OH})_3(A-\alpha-\text{PW}_9\text{O}_{34})]^{6-}$ und vier Phosphatgruppen umhüllt ist; dies führt zu einer Anordnung mit idealisierter T_d -Symmetrie. Einige andere tetramere Anordnungen, bestehend aus 3d-Metallhaltigen Keggin-Wolframatophosphaten, überdacht durch Phosphat-Ionen, sind ebenfalls bekannt, wie $\{\text{Fe}_{13}\text{W}_{36}\}$ ^[3b,c] und $\{\text{Mn}_{14}\text{W}_{36}\}$.^[2a]

Das Polyanion **1** kann auch als eine tetraedrische $\{\text{Co}_4(\text{PO}_4)_4\}^{4-}$ -Einheit beschrieben werden, die an ihren Ecken vier $[(\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH})_3(A-\alpha-\text{PW}_9\text{O}_{34})]^{6-}$ -Gruppen trägt. Die vier Co^{II} -Ionen in der Cubaneinheit sind über drei μ_3 -OH-Gruppen der $[(\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH})_3(A-\alpha-\text{PW}_9\text{O}_{34})]^{6-}$ -Einheit und drei μ_4 -O-Atome der PO_4 -Brücken koordiniert. Die drei „äußer“ Sauerstoffatome jeder Phosphatgruppe verbinden drei $[(\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH})_3(A-\alpha-\text{PW}_9\text{O}_{34})]^{6-}$ -Fragmente über drei P-O(Co)-Bindungen. Alle 16 Co^{II} -Ionen in **1** weisen eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie mit Co-O-Bindungslängen von 2.053(19) bis 2.364(19) Å auf. Protonierte Sauerstoffatome wurden anhand von Bindungsvalenzsummen (BVS) identifiziert.^[14] Alle 12 μ_3 -Sauerstoffatome in **1**, die Co-Ionen verbrücken, sind einfach protoniert, während die Phosphat-Sauerstoffatome nicht protoniert sind; diese Beobachtung bestätigt die Summenformel $[(\text{Co}_4(\text{OH})_3\text{PO}_4)_4(A-\alpha-\text{PW}_9\text{O}_{34})_4]^{28-}$ für das Polyanion. Die Gesamtladung von **1** beträgt somit 28– und wird im Festkörper durch 22 Natrium- und 6 Rubidium-Kationen ausgeglichen. Die Zuordnung dieser Formel beruht auf drei unterschiedlichen Analysemethoden, nämlich Einkristall-Röntgenbeugung, Elementaranalyse und thermogravimetrische Analyse (TGA). Die letztere Methode zeigt die Anwesenheit von 76 Molekülen Kristallwasser pro Formeleinheit in **1a** an (siehe Abbildung S2).

Seit 2002 das erste Beispiel beschrieben wurde, sind Cobalt-basierte Einzelmolekülmagnete (SMMs) ein heiß diskutiertes Thema,^[13b] wenn auch seitdem nur über einige wenige andere Spezies berichtet wurde.^[13e,g,h] POMs haben ein großes Potenzial bei der Stabilisierung von mehrkernigen magnetischen Metall-Oxo-Aggregaten, einschließlich Einzelmolekülmagnet-Baugruppen, wie erst kürzlich demonstriert wurde.^[15] Interessanterweise können sogar Monolanthanoid-haltige Heteropolywolframate Eigenschaften von Einzelmolekülmagneten zeigen.^[16]

Wir haben magnetische Messungen an polykristallinen Proben von **1a**, dispergiert in Apiezon-Fett, durchgeführt. Die magnetische Suszeptibilität bei einem angelegten DC-Feld von 1000 Oe im Temperaturbereich von 1.8 bis 300 K ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Bei 300 K ist der experimentell erhaltene χT -Wert von **1a** ($47.28 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) weit aus höher als der „Spin-only“-Wert ($30.0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) für 16 High-spin(HS)- Co^{II} -Ionen ($S=3/2$, $g=2$, $C=1.875 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$), was auf einen starken Orbitalbeitrag der Co^{II} -Ionen hindeutet.

Der χT -Wert für **1a** wird sukzessive kleiner mit sinkender Temperatur und erreicht ein gerundetes Minimum von $40.38 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 45 K. Bei weiterer Abkühlung steigt der χT -Wert schnell an, erreicht ein Maximum von $48.24 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 5 K und fällt dann scharf ab auf

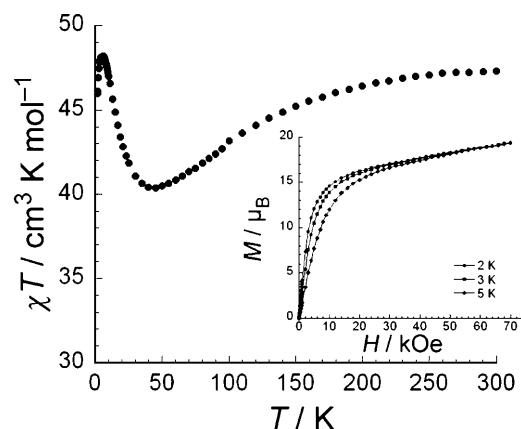


Abbildung 2. Temperaturabhängigkeit des Produkts χT für **1a** bei 1000 Oe (χ ist die molare Suszeptibilität, definiert als M/H). Einschub: Feldabhängigkeit der Magnetisierung von **1a** bei den angegebenen Temperaturen.

$45.97 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 1.8 K. Die Abnahme von χT oberhalb von 45 K liegt offenbar an der Spin-Bahn-Kopplung der Co^{II} -Ionen, während das Verhalten unterhalb von 45 K auf eine ferromagnetische Kopplung zwischen den Co^{II} -Ionen hinweist. Der letzte Rückgang von χT unterhalb von 5 K hat wahrscheinlich mit der magnetischen Anisotropie zu tun, da alle Co^{II} -Ionen durch diamagnetische POM-Fragmente abgeschirmt werden und somit keine intermolekularen antiferromagnetischen Wechselwirkungen möglich sind. Die Feldabhängigkeit der Magnetisierung von **1a** bei niedrigen Temperaturen zeigt einen abrupten Anstieg der Magnetisierung bis zum Erreichen von ca. $15 \mu_B$ bei 10 kOe, was in Übereinstimmung mit ferromagnetischen Wechselwirkungen ist. Oberhalb von 10 kOe verläuft der Anstieg der Magnetisierungskurve bis zum Erreichen von $19.3 \mu_B$ linear, aber ohne eine Sättigung zu erreichen, auch nicht bei 70 kOe (Einschub in Abbildung 2). Dies könnte auf eine magnetische Anisotropie hindeuten, was auch durch die fehlende Überlagerung der $M-H/T$ -Kurven gestützt wird (siehe Abbildung S3). Der experimentell erhaltene $(\chi T)_{\max}$ -Wert von $48.24 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 5 K deutet auf einen durchschnittlichen g -Faktor von 2.3 hin und stimmt überein mit 16 ferromagnetisch gekoppelten Co^{II} -Ionen und einem effektiven Spin von $1/2$, der zu einem Spin-Grundzustand von $S=8$ führt. Dieses Ergebnis ist konform mit der Tieftemperatur-Feldabhängigkeit der Magnetisierung (siehe Abbildung 2), wo eine Magnetisierung von $19.3 \mu_B$ erreicht wird, übereinstimmend für 16-HS- Co^{II} -Ionen mit einem effektiven Spin von $1/2$ für jedes Co^{II} -Zentrum und einem g -Faktor von 2.4, und deutet somit zusätzlich auf eine magnetische Anisotropie der Co^{II} -Ionen hin.

Die dynamischen Eigenschaften von **1a** wurden ebenso mit temperatur- und frequenzabhängigen AC-Suszeptibilitätsmessungen untersucht. Die Frequenzabhängigkeit der In-Phase- und Außer-Phase-Komponenten zeigt sich durch eine langsame Relaxation der Magnetisierung in einem DC-Nullfeld unterhalb von 6 K (siehe Abbildung 3a,b). Darüber hinaus wurden frequenzabtastende Suszeptibilitätsmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen (Abbildung 3c,d) durchgeführt, und sowohl Form als auch Frequenzabhängigkeit

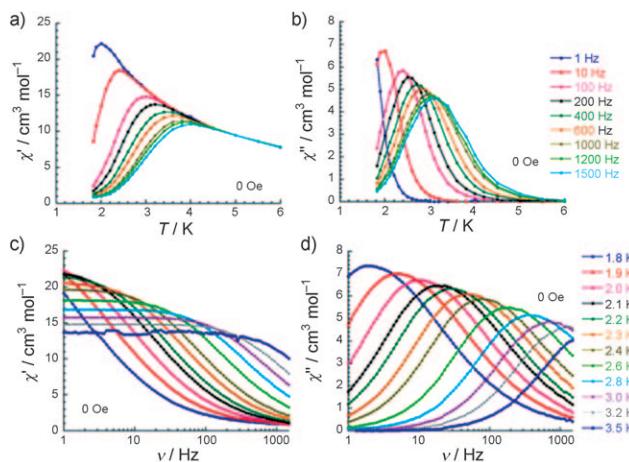


Abbildung 3. Temperaturabhängigkeit der In-Phase- (a) und Außer-Phase-Komponenten (b) der AC-Suszeptibilität bei unterschiedlichen Frequenzen und die Frequenzabhängigkeit der In-Phase- (c) und Außer-Phase-Komponenten (d) der AC-Suszeptibilität bei unterschiedlichen Temperaturen für **1a** bei einem DC-Nullfeld.

keit zeigen an, dass es sich bei der Verbindung um einen Einzelmolekülmagnet handelt. Die Relaxationszeit von **1a**, hergeleitet aus den Daten bei 1.8 und 3.2 K, folgt einem aktivierten Verhalten mit einer Energielücke Δ von 26.1 K und einem präexponentiellen Faktor τ_0 von 3.5×10^{-8} s (siehe Abbildung 4). Diese Parameter befinden sich in den selben Regionen wie jene für Cobalt(II)-SMMs, über die bereits berichtet wurde.^[13g,h] Die Anpassung der Daten unter Anwendung eines verallgemeinerten Debye-Modells^[17] führt zu $\alpha = 0.10\text{--}0.39$ (siehe Einschub in Abbildung 4 sowie Tabelle S1), was beweist, dass in **1a** ein einziger Relaxationsvorgang mit einer moderaten Breite in der τ -Verteilung vorherrscht.

Zudem wurde die Frequenzabhängigkeit der AC-Suszeptibilität bei 1.8 K in einem angelegten DC-Feld gemessen (siehe Abbildung S4). Mit ansteigendem Feld ist die Relaxationsrate $1/\tau$ nur geringfügig vom Nullfeld bis 2000 Oe

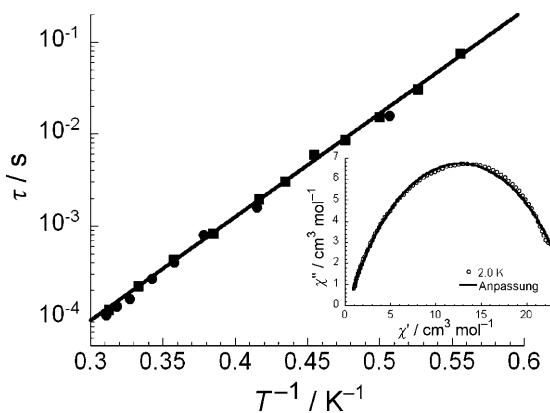


Abbildung 4. Auftragung von τ gegen $1/T$ für **1a**, erhalten von AC-Suszeptibilitäten zwischen 1.8 und 3.2 K mit einem DC-Nullfeld (■ und ● sind experimentelle Daten; die durchgehende Linie ist ein Angleich nach dem Arrhenius-Gesetz). Einschub: Cole-Cole-Plot bei 2.0 K (○ sind experimentelle Daten; die durchgehende Linie ist ein Angleich nach dem verallgemeinerten Debye-Modell). Siehe Text für Details.

versetzt, was anzeigt, dass es keinen merkbaren Quanten-Tunneleffekt oberhalb von 1.8 K gibt.

Zusammenfassend haben wir das 36-Wolframat-8-Phosphat $[\text{Co}_4(\text{OH})_3\text{PO}_4]_4(A-\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_4^{28-}$ (**1**) mit 16 Cobalt(II)-Zentren durch Reaktion der trilakunaren 9-Wolframatophosphat-Vorstufe $A-\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}^{10-}$ mit Co^{II} -Ionen in einem Phosphatpuffer in einer einfachen Eintopfsynthese hergestellt. Das Polyanion **1** wurde in Form des hydratisierten Natrium-Rubidium-Salzes **1a** isoliert, das im Festkörper mithilfe von Einkristall-Röntgenbeugung, FT-IR-Spektroskopie, Thermogravimetrie und Elementaranalyse sowie mit magnetischen Messungen untersucht wurde. Das Polyanion **1** stellt das größte Cobalttaggregat in der Polyoxowolframat-Chemie dar und ist das erste Cobalt-haltige POM, das sich wie ein SMM verhält. Die Synthese von **1** zeigt, dass der Einsatz von einfachen Metallsalzen unter konventionellen Bedingungen zur Bildung von mehrkernigen magnetischen Strukturen führen kann, die von POM-Fragmenten stabilisiert werden. Derzeit untersuchen wir die Wechselwirkung von anderen 3d-Metallionen mit diversen trilakunaren POM-Vorstufen.

Experimentelles

1a: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.39 g, 1.63 mmol) wurde in 20 mL H_2O gelöst. Nach Zugabe von $\text{Na}_9[A-\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}^{[18]}$ (0.58 g, 0.20 mmol) wurde gerührt, bis eine klare violette Lösung erhalten wurde. Unter Aufrechterhaltung des pH von 8 durch Versetzen mit wässr. HCl wurde Na_2PO_4 (0.50 g, 3.0 mmol) in kleinen Portionen hinzugegeben. Die entstandene trübe Lösung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bei Raumtemperatur so lange gelagert, bis sich der violette Niederschlag am Gefäßboden abgesetzt hatte, und anschließend filtriert. Die Zugabe von RbCl -Lösung (1.0 M, 0.55 mL) zum Filtrat resultierte in der Bildung eines Niederschlags. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei 30°C gehalten und dann filtriert. Das klare dunkelviolette Filtrat wurde zur langsamen Verdunstung in einem offenen Gefäß bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach einer Woche begann sich ein dunkelvioletter kristallines Produkt zu bilden. Die Verdunstung wurde so lange fortgesetzt, bis etwa die Hälfte des Lösungsmittels verschwunden war. Das erhaltene Produkt wurde dann durch Filtration isoliert und an der Luft getrocknet. Ausbeute 100 mg (15%).

IR (2 % KBr-Pressling): $\tilde{\nu} = 3468$ (s), 1630 (s), 1088 (w), 1068 (m), 1026 (m), 940 (s), 884 (w), 816 (m), 703 (w), 679 (w), 611 cm^{-1} (w). Elementaranalyse für $\text{Na}_2\text{Rb}_6[\{\text{Co}_4(\text{OH})_3\text{PO}_4\}_4(A-\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_4] \cdot 76\text{H}_2\text{O}$ (**1a**), ber. (gef.): Na 3.94% (3.16%), Rb 4.00% (4.14%), P 1.93% (1.95%), Co 7.35% (7.15%), W 51.57% (51.30%).

Eingegangen am 12. Januar 2011
Online veröffentlicht am 15. April 2011

Stichwörter: Anorganische Synthesen · Cobalt · Einzelmolekülmagnete · Mehrkernkomplexe · Polyoxometallate

- [1] a) M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, 1983; b) M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 56–70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34–48; c) *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1–390 (Themenheft zu Polyoxometallaten; Hrsg.: C. L. Hill); d) B. Hasenkopf, K. Micoine, E. Lacôte, S. Thormbert, M. Malacria, R. Thouvenot, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5001–5013; e) U. Kortz, A. Müller, J. Van Slageren, J. Schnack,

- N. S. Dalal, M. Dressel, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *293*, 2315–2327; f) *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *34*, 5055–5276 (Themenheft zu Polyoxometallaten; Hrsg.: U. Kortz); g) D.-L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1780–1803; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1736–1758.
- [2] Q. Wu, Y. Li, Y. Wang, E. Wang, Z. Zhang, R. Clérac, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1606–1612.
- [3] a) C. P. Pradeep, D. Long, P. Kögerler, L. Cronin, *Chem. Commun.* **2007**, 4254–4256; b) J. Zhao, J. Zhang, S. Zheng, G. Yang, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10944–10946; c) C. Pichon, A. Dolbecq, P. R. Mialane, J. Marrot, E. Rivière, F. Sécheresse, *Dalton Trans.* **2008**, 71–76; d) S. S. Mal, M. H. Dickman, U. Kortz, A. M. Todea, A. Merca, H. Bögge, T. Glaser, A. Müller, S. Nellutla, N. Kaur, J. van Tol, N. S. Dalal, B. Keita, L. Nadjo, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1186–1195; e) B. Godin, Y. Chen, J. Vaissermann, L. Ruhlmann, M. Verdaguer, P. Gouzerh, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3132–3135; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3072–3075.
- [4] a) J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 55–63; b) C. Pichon, P. Mialane, A. Dolbecq, J. Marrot, E. Rivière, B. S. Bassil, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjo, F. Sécheresse, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11120–11128; c) H. Zhang, Y. Li, Y. Lu, R. Clérac, Z. Zhang, Q. Wu, X. Feng, E. Wang, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10889–10891; d) S. T. Zheng, J. Zhang, J. M. Clemente-Juan, D.-Q. Yuan, G.-Y. Yang, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7312–7315; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7176–7179.
- [5] a) P. Mialane, A. Dolbecq, J. Marrot, E. Rivière, F. Sécheresse, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3647–3650; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3523–3526; b) S. S. Mal, U. Kortz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3843–3846; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3777–3780; c) S. S. Mal, B. S. Bassil, M. Ibrahim, S. Nellutla, J. van Tol, N. S. Dalal, J. A. Fernández, X. López, M. J. Poblet, R. Ngo Biboum, B. Keita, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11636–11645.
- [6] a) A. Müller, S. Sarkar, S. Q. N. Shah, H. Bögge, M. Schmidtmann, S. Sarkar, P. Kögerler, B. Hauptfleisch, A. X. Trautwein, V. Schünemann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3435–3439; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3238–3241; b) A. Müller, A. M. Todea, M. Dressel, J. van Slageren, H. Bögge, M. Schmidtmann, M. Luban, L. Engelhardt, M. Rusu, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3925–3929; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3857–3861.
- [7] a) C. du Peloux, A. Dolbecq, P. Mialane, J. Marrot, E. Riviere, F. Sécheresse, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2521–2523; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2455–2457; b) Y. Ma, Y. G. Li, E. B. Wang, Y. Lu, X. Xu and X. L. Bai, *Transition Met. Chem.* **2006**, *31*, 262–267.
- [8] a) L. C. W. Baker, T. P. McCutcheon, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4503–4510; b) L. C. W. Baker, V. E. S. Baker, K. Eriks, M. T. Pope, M. Shibata, O. W. Rollins, J. H. Fang, L. L. Koh, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2329–2331.
- [9] a) T. J. R. Weakley, H. T. Evans, Jr., J. S. Showell, G. F. Tourné, C. M. Tourné, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 139–140; b) T. J. R. Weakley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1406–1407; c) C. M. Tourné, G. F. Tourné, F. Zonnevijlle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 143–155; d) J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 221–223; e) M. D. Ritorto, T. M. Anderson, W. A. Neiwert, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 44–49; f) J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, J. R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, C. J. Gómez-García, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2689–2694; g) L. Lisnard, P. Mialane, A. Dolbecq, J. Marrot, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. Keita, P. de Oliveira, L. Nadjo, F. Sécheresse, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3525–3536.
- [10] a) B. S. Bassil, S. Nellutla, U. Kortz, A. C. Stowe, J. van Tol, N. S. Dalal, B. Keita, L. Nadjo, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2659–2665; b) U. Kortz, N. K. Al-Kassem, M. G. Savelieff, N. A. Al Kadi, M. Sadakane, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4742–4749; c) B. S. Bassil, U. Kortz, A. S. Tigan, J. M. Clemente-Juan, B. Keita, P. De Oliveira, L. Nadjo, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9360–9368; d) B. S. Bassil, M. H. Dickman, M. Reicke, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjo, *Dalton Trans.* **2006**, 4253–4259; e) N. H. Nsouli, A. H. Ismail, I. S. Helgadottir, M. H. Dickman, J. M. Clemente-Juan, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5884–5890; f) B. S. Bassil, M. Ibrahim, S. S. Mal, A. Suchopar, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjo, S. Nellutla, J. van Tol, N. S. Dalal, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4949–4959.
- [11] Q. Yin, J. M. Tan, C. Besson, Y. V. Geletii, D. G. Musaev, A. E. Kuznetsov, Z. Luo, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, *Science* **2010**, 328, 342–345.
- [12] Ausgewählte aktuelle Beispiele: a) M. Murrie, H. Stoeckli-Evans, H. U. Güdel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2011–2014; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1957–1960; b) M. Murugesu, C. E. Anson, A. K. Powell, *Chem. Commun.* **2002**, 1054–1055; c) M. Murugesu, R. Clérac, C. E. Anson, A. K. Powell, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7269–7271; d) M. Murugesu, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6836–6840; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6678–6682; e) T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 902–906; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 884–888; f) E. E. Moushi, C. Lampropoulos, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou, A. J. Tasiopoulos, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16146–16155; g) T. C. Stamatatos, D. Foguet-Albiol, W. Wernsdorfer, K. A. Abbouda, G. Christou, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 274–276.
- [13] a) E. K. Brechin, S. G. Harris, A. Harrison, S. Parsons, A. G. Whittaker, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **1997**, 653–654; b) E. C. Yang, D. N. Hendrickson, W. Wernsdorfer, M. Nakano, L. N. Zakharov, R. D. Sommer, A. L. Rheingold, M. Ledezma-Gairaud, G. Christou, *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 7382–7384; c) G. Aromí, A. S. Batsanov, P. Christian, M. Helliwell, A. Parkin, S. Parsons, A. A. Smith, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5142–5161; d) G. N. Newton, G. J. T. Cooper, P. Kögerler, D. L. Long, L. Cronin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 790–791; e) K. W. Galloway, A. M. Whyte, W. Wernsdorfer, J. Sanchez-Benitez, K. V. Kamenev, A. Parkin, R. D. Peacock, M. Murrie, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7438–7442; f) Y. Bi, X.-T. Wang, W. Liao, X. Wang, X. Wang, H. Zhang, S. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11650–11651; g) F. Klöwer, Y. Lan, J. Nehrkorn, O. Waldmann, C. E. Anson, A. K. Powell, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7413–7422; h) M. Murrie, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1986–1995, zit. Lit.
- [14] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 244–247.
- [15] a) C. Ritchie, A. Ferguson, H. Nojiri, H. N. Miras, Y. F. Song, D. L. Long, E. Burkholder, M. Murrie, P. Kögerler, E. K. Brechin, L. Cronin, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5691–5694; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5609–5612; b) J.-D. Compain, P. Mialane, A. Dolbecq, I. M. Mbomekalle, J. Marrot, F. Sécheresse, E. Rivière, G. Rogez, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3123–3127; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3077–3081.
- [16] a) M. A. Al Damen, J. Clemente-Juan, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, A. Gaita-Ariño, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8874–8875; b) B. S. Bassil, M. H. Dickman, B. von der Kammer, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2452–2458.
- [17] a) H. Miyasaka, R. Clérac, K. Mizushima, K. Sugiura, M. Yamashita, W. Wernsdorfer, C. Coulon, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8203–8213; b) R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12837–12844; c) M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, W. Wernsdorfer, K. Nakata, K. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3090–3099.
- [18] *Inorganic Syntheses*, Vol. 27 (Hrsg.: A. P. Ginsberg), Wiley, New York, **1990**, S. 100.