

Molekulares Wachstum eines Kern-Schale-Polyoxometallats**

Xikui Fang,* Paul Kögerler,* Yuji Furukawa, Manfred Speldrich und Marshall Luban

Der selbstorganisierten Bildung großer Metalloxydcluster liegen üblicherweise Kondensationsschritte zugrunde, die thermodynamisch primär durch Ladung und Nukleophilie des im Wachstum begriffenen Clusterfragments angetrieben werden. Auf dem Gebiet der Polyoxometallate (POMs)^[1] konnten zahlreiche Strategien entwickelt werden, um diese grundlegenden Wachstumsprinzipien im Hinblick auf eine strukturell gesteuerte Organisation und gezielte Funktionalisierung mithilfe von Heterometallionen oder organischen Gruppen zu beeinflussen. So bilden POMs mit integrierten 3d- oder 4d-Übergangsmetallkationen eine umfangreiche Klasse molekularer Materialien,^[2] von molekularen Magneten^[3] bis zu Oxidationskatalysatoren.^[4] Insbesondere Polyoxowolframcluster stellen hierbei sowohl strukturell stabile als auch redoxstabile Gerüststrukturen zur Verfügung; diese leiten sich häufig von molekularen Baugruppen ab, meist archetypischen Strukturfragmenten vom Keggin-, Dawson- oder Lindqvist-Typ.^[5] Zusätzliche Heterometallkationen, die an diese Gruppen koordinieren oder diese verknüpfen, bestimmen maßgeblich die Reaktivität und die elektronischen wie magnetischen Eigenschaften der resultierenden Addukte.^[6] Beispiele hierfür sind die sphärischen {M₇₂L₃₀}-Keplerat-Cluster, die als Polymolybdate (M = Mo) wie auch als -wolframate (M = W) mit verschiedensten Heterometallbrücken (L = V, Cr, Fe, ...) realisiert wurden^[7] und deren L₃₀-Spinpolytope molekulare Analoga von Kagomé-Gittern repräsentieren. Zudem lassen sich an ihnen unter Erhaltung ihrer Grundstruktur Folgereaktionen, von Redoxreaktionen^[8] über den partiellen Austausch der Brückeneinheiten^[9] bis hin zu Kondensationsreaktionen zu ein- und zweidimensionalen Netzwerken,^[10] untersuchen, die alle zu Änderungen

der magnetischen Eigenschaften führen. Jüngst entwickelte Einzelmolekülmagnet-POMs^[3] können möglicherweise auch in der molekularen Spintronik oder dem Quantencomputing^[11] Verwendung finden.

Dennoch bleibt der gezielte Aufbau großer Metalloxydcluster ein fernes Ziel: Wegen der Bildung und Spaltung zahlreicher, teils labiler Metall-Sauerstoff-Bindungen lassen sich die genauen Reaktionsprodukte nicht vorhersagen. Die zugehörigen Reaktionsmechanismen der Selbstorganisation in wässriger Lösung sind unzureichend aufgeklärt und nicht kompatibel mit den in der Koordinationschemie etablierten Ansätzen, wie dem Einsatz molekularer Tektone mit exakt definierten Verknüpfungsmodi beim rationalen Aufbau von z. B. supramolekularen Aggregaten^[12] oder porösen Metallorganischen Gerüsten (MOFs).^[13]

Wir postulieren hier, dass sich diese Beschränkungen durch kinetische Kontrolle konkurrierender Reaktionen teilweise umgehen lassen können, wie anhand der templat-induzierten Synthese des 4.3 nm großen Mangan(III)-polyoxowolframs [Mn^{III}₄₀P^V₃₂W^{VI}₂₂₄O₈₈₈]¹⁴⁴⁻ (**1**) veranschaulicht wird. Die Synthese von **1** geht von dem metastabilen, sechsfach-lakunären Phosphowolframat [α -H₂P₂W₁₂O₄₈]¹²⁻ ({P₂W₁₂}) aus, das aus der Dawson-Grundstruktur [α -P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻ ({P₂W₁₈}) durch Abbau im basischen Medium erhalten wird.^[14] {P₂W₁₂} wird in einem 1:1-HOAc/LiOAc-Puffer gelöst. Diese sauren Bedingungen begünstigen die Transformation von {P₂W₁₂} in das reifenförmige Tetramer {P₈W₄₈}.^[15] Nach Zugabe von [Mn₁₂O₁₂(OAc)₁₆·(H₂O)₄·4H₂O·2HOAc]^[16] einer häufig verwendeten Quelle für Mn^{III}-Ionen in der Synthese von molekularen Magneten,^[17] bilden sich langsam schwarze Kristalle von K₅₆Li₇₄H₁₄·ca.680H₂O (**1a**) in einer Gesamtausbeute von 27 %.

1a kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten je Zelle. Die asymmetrische Einheit umfasst das gesamte Polyanion **1** nebst weitgehend fehlgeordneten Kristallwassermolekülen und Gegenionen, die knapp ²/₃ des Elementarzellenvolumens (etwa 67000 Å³) ausfüllen. Die Lösung und Verfeinerung der Struktur von **1a** erreicht aus der Proteinkristallographie bekannte Dimensionen und berücksichtigt etwa 1500 unabhängige Atome mit mehr als 7500 Parametern im finalen Modell (*R*₁ = 0.0953, *wR*₂ = 0.2228).^[18]

Die Einkristallstruktur von **1a** (Abbildung 1) zeigt ein Kern-Schale-Clusteraggregat, das formal aus insgesamt 16 vom Dawson-Typ abgeleiteten Baugruppen aufgebaut ist und als [(P₈W₄₈O₁₈₄){(P₂W₁₄Mn₄O₆₀)(P₂W₁₅Mn₃O₅₈)₂}]¹⁴⁴⁻ formuliert werden kann. Mit 224 W-Zentren ist es das größte bekannte Polyoxowolframat (Durchmesser der Van-der-Waals-Oberfläche: 43/43/34 Å). **1** enthält einen zentralen {P₈W₄₈}-Kern, der in eine Schale aus 12 Mn-substituierten Dawson-Einheiten eingegliedert vorliegt. Das komplette 16-Dawson-Aggregat ist annähernd S₄-symmetrisch, und die nichtkris-

[*] Dr. X. Fang, Prof. Dr. Y. Furukawa, Prof. Dr. M. Luban
US DOE Ames Laboratory
und
Department of Physics and Astronomy
Iowa State University
Ames, Iowa 50011 (USA)
Fax: (+1) 515-294-0689
E-Mail: xfang@ameslab.gov

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

[**] Wir danken Gordon Miller (Iowa State University) für röntgenographische Messzeit und Peter Müller (Massachusetts Institute of Technology) für hilfreiche Diskussionen zur Strukturverfeinerung. Das Ames Laboratory wird von der Iowa State University für das U.S. Department of Energy betreut (Vertragsnr. DE-AC02-07CH11358).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201008225> zu finden.

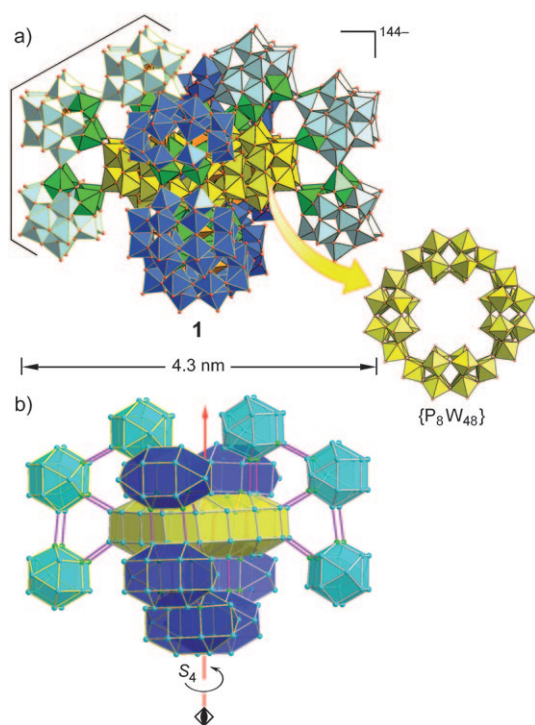


Abbildung 1. a) Die Polyederdarstellung von **1** zeigt das zentrale, reifenförmige $\{P_8W_{48}\}$ -Fragment (gelb) und die vier Dawson-Trimere, hier durch verschiedene Kanten- und (blaue) Flächenfarbe unterschieden; die äußere Grenze eines der Trimere ist hervorgehoben. Mn^{III} -Gruppen (grüne Oktaeder) verknüpfen diese Wolframat-Baugruppen. b) W/Mn-Metallgerüst in gleicher Perspektive mit violett hervorgehobenen Mn-O=W-Bindungen und Lage der S_4 -Achse.

tallographische S_4 -Achse stimmt mit der C_4 -Achse des zentralen $\{P_8W_{48}\}$ -Rings überein. Die äußere Schale besteht aus vier identischen Einheiten aus je drei Dawson-Bausteinen, die durch die S_4/C_2 -Achse ineinander überführt werden (Abbildung 1 b). Jedes dieser Dawson-Trimere ist an eine der $\{P_2W_{12}\}$ -Untereinheiten des $\{P_8W_{48}\}$ -Kerns gebunden. Zwei koplanare Trimere (hellblau in Abbildung 1) binden an die obere $\{P_8W_{48}\}$ -Hälfte, zwei senkrecht hierzu orientierte Trimere (dunkelblau) an die untere Hälfte, was die sterische Abstoßung zwischen diesen Gruppen minimiert. Der zentrale hydrophile $\{P_8W_{48}\}$ -Hohlraum ist ausschließlich mit Solvensmolekülen und Gegenionen, nicht aber mit Mn-Zentren gefüllt.

Abbildung 2 veranschaulicht die Verknüpfung innerhalb einer der Trimereinheiten. Die drei Dawson-Untereinheiten (A, B und C) entstehen aus dem $\{P_2W_{12}\}$ -Anion, in dem drei (B, C) oder vier (A) der fehlenden W-Positionen durch Mn-Ionen besetzt sind und die verbleibenden der sechs lakunären Positionen durch W-Zentren rekonstituiert werden. Benachbarte Dawson-Einheiten sind über zwei parallele Mn-O=W-Brücken, d.h. zwei Ecken, verknüpft. Das Muster aus alternierenden zweifachen Brücken zwischen den Einheiten B und C geht auf kristallographische Fehlordnung der Mn/W-Zentren in diesen Brücken mit Besetzungsfaktoren im Verhältnis 50:50 zurück, ein Szenario, das auch für analoge Dawson-Dimere^[19] und -Trimere^[20] bekannt ist. Bindungswertsummen (BVS)^[21] und die für d^4 -High-Spin-Zentren charakteris-

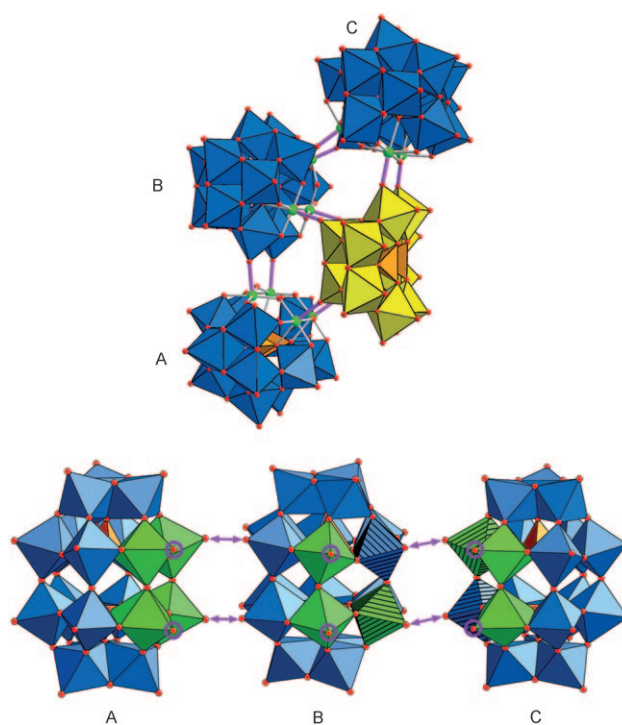


Abbildung 2. Oben: Struktur eines Dawson-Trimers (blau), an ein $\{P_2W_{12}\}$ -Fragment (gelb) des zentralen $\{P_8W_{48}\}$ -Rings angebunden. Die verbrückenden Mn-O(=W)-Bindungen (violett) zwischen den drei Dawson-Einheiten (A, B und C) und $\{P_2W_{12}\}$ entsprechen den JT-Achsen der Mn^{III} -Zentren (grüne Kugeln). Unten: Verknüpfung zwischen den drei Dawson-Einheiten. Doppelpfeile weisen auf die O-Zentren, die an dem (formalen) Kondensationsprozess beteiligt sind, in dem benachbarte Dawson-Einheiten über doppelte Mn-O=W-Brücken verbunden werden. Schraffierte Oktaeder: fehlgeordnete Mn/W-Zentren. Über die umkreisten O-Zentren binden die Dawson-Einheiten an den $\{P_8W_{48}\}$ -Ring (Phosphat: orange).

tische, tetragonale Jahn-Teller(JT)-Verzerrung der Koordinationspolyeder weisen für alle Mn-Zentren in den Dawson-Trimern die formalen Oxidationsstufe +III aus. Auch XPS-Daten mit nur zwei Mn-2p-Banden bei 646.8 ($2p_{3/2}$) und 658.1 eV ($2p_{1/2}$) bestätigen eine einheitliche Oxidationsstufe aller Mn-Zentren.

Ein interessanter Aspekt des Aufbaus von **1** ist der mögliche Templateffekt des zentralen $\{P_8W_{48}\}$ -Reifens, dessen äußere Oberfläche als Ausgangspunkt für die Clusteraggregation infrage kommt, obgleich Wachstumsschritte an intakten POM-Clusteroberflächen nur selten beobachtet werden. Deren terminale M=O-Gruppen sind wegen der p-d- π -Bindung zwischen frühen Übergangsmetallionen in ihren höheren Oxidationsstufen und den Sauerstoffzentren stark gebunden, was die Nukleophilie dieser Oxidogruppen senkt und zusätzliche koordinative Bindungen an diese O-Zentren meist zu labil für weitere Aufbauprozesse macht. Hier könnte sich der doppelte Mn-O=W-Brückenschlag als geeigneter Ansatz erweisen, die Schwäche der axialen Mn-O-Bindungen zu kompensieren: Die 40 Mn^{III} -Ionen in **1** sind an 20 Mn-O=W-Brücken über ihre axial JT-gestreckten Bindungen (ca. 2.2 Å) beteiligt, während sie über vier äquatoriale Mn-O-Bindungen (ca. 1.9 Å) fest in ihren Dawson-Einheiten ver-

ankert sind. Die Doppelbrücken bilden somit das strukturelle Rückgrat des Clusterverbands **1**.^[22]

Um das molekulare Wachstum zu **1** zu erklären, postulieren wir drei zeitgleich verlaufende Reaktionen, die unter den gewählten Bedingungen mit etwa denselben Geschwindigkeiten ablaufen (Abbildung 3):

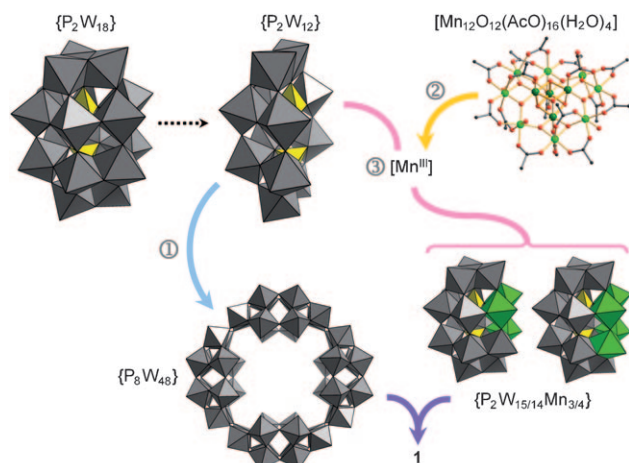


Abbildung 3. Postulierte Reaktionsschritte bei der Bildung von **1**.

- 1) Die gut dokumentierte Bildung der D_{4h} -symmetrischen Ringstruktur $[H_7P_8W_{48}O_{184}]^{33-}$ ($\{P_8W_{48}\}$) ausgehend von $\{P_2W_{12}\}$.^[15]
- 2) Die Zersetzung von $[Mn^{III/IV}_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4]$ in wässriger Lösung und, damit einhergehend, die Freisetzung von Mn^{III} -Intermediaten.
- 3) Die Integration der Mn^{III} -Ionen in $\{P_2W_{14}Mn_4\}$ - und $\{P_2W_{15}Mn_3\}$ -Intermediate vom Dawson-Typ, die über $Mn-O=W$ -Brücken an die Außenfläche des $\{P_8W_{48}\}$ -Rings sowie an ein oder zwei angrenzende Dawson-Einheiten kondensieren.

Angesichts der hohen Reaktivität der $\{P_2W_{12}\}$ -Gruppen^[23] sind diese plausible Reaktanten für die initiale Reaktion mit Mn^{III} (gegenüber etwa der Koordination an $\{P_8W_{48}\}$ -Ringe). Ihre Selbstzerstörung im Reaktionsmedium ist wahrscheinlich die Quelle der zusätzlichen ein bzw. zwei Wolframat-Gruppen in den resultierenden $\{P_2W_{14}Mn_4\}$ - bzw. $\{P_2W_{15}Mn_3\}$ -Gruppen.

Auf Basis der experimentellen Beobachtungen lässt sich jedoch keine präzise Reihenfolge ableiten, nach der die primären und sekundären Baugruppen über $Mn-O=W$ -Brücken zur endgültigen Struktur verknüpft werden, in der nun vier gebogene $\{P_2W_{14}Mn_4\}\{P_2W_{15}Mn_3\}_2$ -Dawson-Trimere den zentralen $\{P_8W_{48}\}$ -Ring umgeben und damit das $(\{P_2W_{14}Mn_4\}\{P_2W_{15}Mn_3\}_2)_4\{P_8W_{48}\}$ -Polyanion **1** komplettieren; entscheidend ist hier wahrscheinlich die Templatfunktion von $\{P_8W_{48}\}$, die möglicherweise auch die Bildung der zahlreichen $Mn-O=W$ -

Brücken katalysiert. Diese nach außen gerichtete Erweiterung des $\{P_8W_{48}\}$ -Ringclusters steht im Gegensatz zu allen bekannten 3d-funktionalisierten $\{P_8W_{48}\}$ -Derivaten, in denen die Heterometallionen im zentralen Hohlraum angebunden werden und dabei magnetisch interessante Aggregate bilden, z. B. $\{Cu^{II}_{20}\}$,^[24] $\{V^{IV}_{12}\}$,^[25] $\{Fe^{III}_{16}\}$ ^[26] oder $\{Co^{II}_{10}\}$,^[27] in seltenen Fällen resultieren auch dreidimensionale Netzwerkstrukturen.^[28] Wichtig für den externen Wachstumsprozess dürfte die hinreichend langsame Freisetzung von Mn^{III} -Intermediaten sein, die eine schnelle Reaktion mit allem verfügbaren $\{P_2W_{12}\}$ verhindert und dadurch die konkurrierende Reaktion zu $\{P_8W_{48}\}$ ermöglicht. Gleichzeitig werden so hohe Konzentrationen von Mn^{II} -Kationen (aus der Disproportionierung $2Mn^{III} \rightarrow Mn^{II} + Mn^{IV}$) vermieden; in **1a** konnten keine Mn^{II} -Kationen im Kationengitter nachgewiesen werden.

Die gemessene magnetische Suszeptibilität zeigt intramolekulare antiferromagnetische Kopplung zwischen den Mn^{III} -Spinzentren. Die hohe Zahl an Spinzentren und die strukturelle Komplexität der Mn_{40} -Unterstruktur in **1** bedingen mehrere vereinfachende Annahmen, um die magnetischen Daten mit einer angemessenen Zahl an Parametern modellieren zu können. Das Mn_{40} -Spinpolytop in **1** kann in vier identische, unabhängige Mn_{10} -Einheiten aus jedem der $(\{P_2W_{14}Mn_4\}\{P_2W_{15}Mn_3\}_2)$ -Trimere unterteilt werden, bestehend aus einem Mn_4 -Rechteck und zwei Mn_3 -Dreiecken (Abbildung 4). In einem Heisenberg-Modell charakterisieren drei Austauschenergien die $Mn \cdots Mn$ -Kopplung zwischen benachbarten Spinzentren: J_1 (Austausch vermittelt über $\mu-O$ -, $O-P-O$ - und $O-W-O$ -Pfade; $Mn \cdots Mn$: ca. 3.5 Å), J_2 (ein $\mu-O$ -Pfad; ca. 3.7 Å) und J_3 (ein $O-W-O$ -Pfad; ca. 5.0 Å). Die

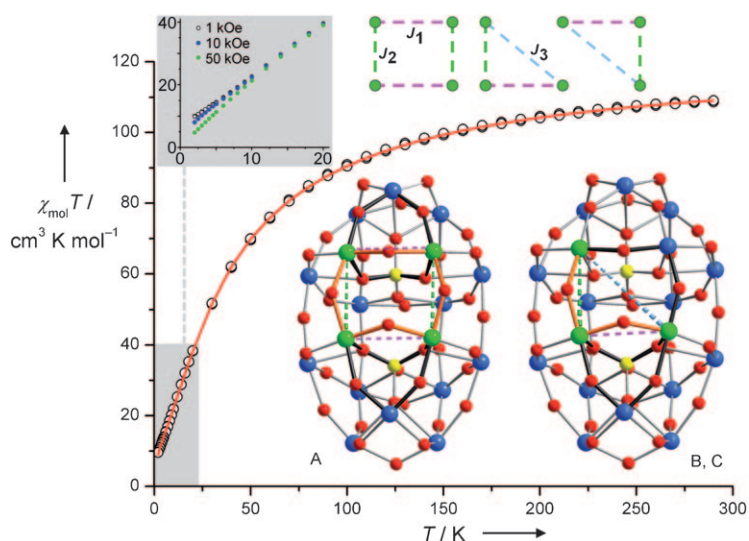


Abbildung 4. Temperaturabhängiger Verlauf von $\chi_{mol} T$ für **1a** bei 0.1 Tesla (Kreise: experimentelle Daten; rote Linie: Anpassung mithilfe eines um einen Molekularfeldterm erweiterten Heisenberg-Hamilton-Operators) sowie feldabhängige Daten, die die unterhalb von 15 K einsetzende magnetische Sättigung zeigen (hellgrau unterlegt). Darunter eine $\{P_2W_{14}Mn_4\}$ - (links) und eine $\{P_2W_{15}Mn_3\}$ -Einheit (rechts) mit hervorgehobenen $Mn-O-Mn$ -Brücken (orange Bindungen) sowie $Mn-O-P-O-Mn$ - und $Mn-O-W-O-Mn$ -Brücken (schwarze Bindungen), die die Austauschpfade J_1 (violett), J_2 (grün) und J_3 (blau, gestrichelt) differenzieren und die darüber im Heisenberg-Kopplungsschema für eine Mn_{10} -Gruppe schematisch zusammengefasst sind (W: blau, O: rot, Mn: grün, P: gelbe Kugeln, endständige O-Zentren sind nicht dargestellt).

Kopplung zwischen den Dreiecken und dem Rechteck ($\text{Mn}\cdots\text{Mn} > 5.2 \text{ \AA}$) wird in einem (rein empirischen) Molekularfeldparameter λ erfasst, definiert als $\chi_{\text{mol}}^{-1} = \chi'_{\text{mol}}^{-1} - \lambda$, wobei χ'_{mol} der aus dem Heisenberg-Modell resultierenden Suszeptibilität entspricht. Mit einem isotropen Spin-Hamilton-Operator auf der Basis von $S = 2\text{-Mn}^{\text{III}}$ -Zentren (d.h. unter Vernachlässigung der Beiträge aus Bahnmomenten und Spin-Bahn-Kopplung der JT-verzerrten MnO_6 -Umgebungen) kann die Suszeptibilität bei 0.1 Tesla mit $J_1 = -2.20 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -2.16 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -1.30 \text{ cm}^{-1}$ und $\lambda = -0.066 \text{ mol cm}^{-3}$ reproduziert werden ($g_{\text{iso}} = 1.995$).^[29] Da verschiedene J_{1-3} -Sätze zu Anpassungen identischer Güte führen, erfolgte eine Anpassung nach kleinsten Fehlerquadraten unter Randbedingungen für das Verhältnis der Austauschenergien J_1/J_2 (1.0–0.9) und J_1/J_3 (1.0–0.5), die sich an Erfahrungswerten für die oben formulierten Austauschpfade orientierten; die erhaltenen Austauschenergien entsprechen denen vergleichbarer Mn^{III} -funktionalisierter POMs. Zu 2 K hin fällt $\chi_{\text{mol}} T$ nicht auf null ab, wie für einen Singulettgrundzustand zu erwarten wäre; dies ist auf die $S = 1$ -Zustände der einzelnen Mn_3 -Gruppen zurückzuführen, die bei 2 K noch nicht völlig durch antiferromagnetische Kopplung zwischen den Dreiecken kompensiert sind. Dieses verbleibende Spinmoment erklärt auch den Abfall von $\chi_{\text{mol}} T$ unterhalb 15 K mit zunehmender Feldstärke infolge magnetischer Sättigung.

^7Li - und ^1H -Festkörper-NMR-spektroskopische Messungen charakterisieren die magnetischen Eigenschaften von **1** aus einer komplementären mikroskopischen Perspektive. Die ^7Li -NMR-Spektren wurden bei nahezu Nullverschiebung ($K = (0.01 \pm 0.02) \%$) aufgenommen; die Halbwertsbreiten wachsen mit abnehmender Temperatur von $T = 250 \text{ K}$ (ca. 7.7 Oe) bis zu $T = 1.6 \text{ K}$ (ca. 117 Oe); siehe Hintergrundinformationen. Eine ähnliche Linienverbreiterung mit abnehmender Temperatur zeigen auch ^1H -NMR-Spektren. Da die ^7Li - und ^1H -NMR-Halbwertsbreiten primär von den Dipolfeldern der Mn-Spinzentren abhängen, lässt die Verbreiterung bei tiefen Temperaturen auf nichtverschwindende Mn-Spinmomente schließen. Die NMR-spektroskopischen Befunde sind daher konsistent mit bei der experimentellen Basistemperatur von 1.6 K noch nicht kompensierten $S = 1$ -Spins der Mn_3 -Dreiecke.

Zusammenfassend verdeutlicht die Bildung des $\{\text{Mn}_{40}\text{W}_{224}\}$ -Polyanions **1** das Synthesepotenzial für die Erweiterung bekannter POM-Basisstrukturen, das sich aus der kombinierten Nutzung von supramolekularem Templateffekt und kinetischer Konkurrenz ergibt. Die komplexe Festkörperstruktur **1a** verdeutlicht, wie verschiedene archetypische Baugruppen über ein Netzwerk aus Mn-O-W -Doppelbrücken verbunden werden können, womit die inhärente Labilität der Koordination an W=O -Gruppen auf Clusteroberflächen überwunden werden kann. Der Templateffekt des zentralen $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ -Bausteins in **1** reflektiert ein verbreitetes Charakteristikum beim kontrollierten molekularen Wachstum von POM-Riesenclustern.^[30] Die aus der Bildung von **1a** abgeleiteten Synthesestrategien sind prinzipiell übertragbar auf eine Vielzahl von anderen POM-Architekturen, sodass wir noch einen größeren Spielraum für molekulares Wachstum ausgehend von bekannten Polyoxometallat-Riesenclustern sehen.

Eingegangen am 28. Dezember 2010
Online veröffentlicht am 15. April 2011

Stichwörter: Clusterverbindungen · Magnetische Eigenschaften · Polyoxometallate · Templatsynthesen

- [1] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, **1983**.
- [2] a) D.-L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1780–1803; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1736–1758; b) A. Proust, R. Thouvenot, P. Gouzerh, *Chem. Commun.* **2008**, 1837–1852.
- [3] a) C. Ritchie, A. Ferguson, H. Nojiri, H. Miras, Y.-F. Song, D.-L. Long, E. Burkholder, M. Murrie, P. Kögerler, E. Brechin, L. Cronin, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5691–5694; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5609–5612; b) M. A. AlDamen, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, C. Mart-Gastaldo, A. Gaita-Ario, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8874–8875.
- [4] a) N. Mizuno, K. Kamata, K. Yamaguchi, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 876–893; b) 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.
- [5] M. T. Pope in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 4, Elsevier, Oxford, **2004**, S. 635–678.
- [6] a) K. Wassermann, M. H. Dickman, M. T. Pope, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1513–1516; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1445–1448; b) B. S. Bassil, M. H. Dickman, I. Römer, B. von der Kammer, U. Kortz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6305–6308; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6192–6195; c) A. Müller, P. Kögerler, C. Kuhlmann, *Chem. Commun.* **1999**, 1347–1358.
- [7] a) P. Kögerler, B. Tsukerblat, A. Müller, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 21–36; b) A. M. Todea, A. Merca, H. Bögge, T. Glaser, L. Engelhardt, R. Prozorov, M. Luban, A. Müller, *Chem. Commun.* **2009**, 3351–3353.
- [8] B. Botar, A. Ellern, R. Hermann, P. Kögerler, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9244–9247; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9080–9083.
- [9] B. Botar, A. Ellern, M. T. Sougrati, P. Kögerler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5071–5074.
- [10] A. Müller, S. K. Das, E. Krickemeyer, P. Kögerler, H. Bögge, M. Schmidtman, *Solid State Sci.* **2000**, *2*, 847–854.
- [11] S. Bertaina, S. Gambarelli, T. Mitra, B. Tsukerblat, A. Müller, B. Barbara, *Nature* **2008**, *453*, 203–207.
- [12] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, 2. Aufl., Wiley, Hoboken, **2009**.
- [13] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388–2430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375.
- [14] R. Contant, J. P. Ciabrini, *J. Chem. Res. Synop.* **1977**, 222.
- [15] R. Contant, A. Tézé, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4610–4614.
- [16] T. Lis, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 2042–2046.
- [17] A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2169–2173; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2117–2121.
- [18] Kristallstrukturdaten für **1a**: $\text{H}_{1374}\text{K}_{56}\text{Li}_{74}\text{Mn}_{40}\text{O}_{1568}\text{P}_{32}\text{W}_{224}$, $M = 73547.20 \text{ g mol}^{-1}$. Triklone Elementarzelle, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2); $a = 35.486(3)$, $b = 36.650(3)$, $c = 54.863(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 80.738(1)$, $\beta = 83.694(2)$, $\gamma = 73.209(1)^\circ$, $V = 67268(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 19.775 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 50.70^\circ$. Bei $173(2) \text{ K}$ wurden auf einem Bruker-APEX-CCD-Diffraktometer insgesamt 681 413 Reflexe aufgenommen, davon 245 793 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.1536$). Die Verfeinerung mit 7582 Parametern konvergierte zu $R_1 = 0.0953$, $wR_2 = 0.2228$ und $\text{GOF} = 1.013$ mit $I > 2\sigma(I)$; $\rho(\text{max./min}) = 5.13/-3.12 \text{ e \AA}^{-3}$. 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-422376 angefordert werden.
- [19] a) Z. Zhang, Y. Li, Y. Wang, Y. Qi, E. Wang, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7615–7622; b) S. Yao, Z. Zhang, Y. Li, E. Wang, *Dalton Trans.* **2009**, 1786–1791.
- [20] S. G. Mitchell, S. Khanra, H. N. Miras, T. Boyd, D.-L. Long, L. Cronin, *Chem. Commun.* **2009**, 2712–2714.
- [21] W. Liu, H. H. Thorp, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4102–4105.
- [22] Die W-O-Bindungen in den Mn–O=W-Brücken sind mit 1.69–1.76 Å nur minimal länger als die Bindungen der terminalen W=O-Gruppen.
- [23] a) A. S. Assran, N. V. Izarova, U. Kortz, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2684–2686; b) Z.-M. Zhang, S. Yao, Y.-G. Li, Y.-H. Wang, Y.-F. Qi, E. Wang, *Chem. Commun.* **2008**, 1650–1652; c) S. Yao, Z. Zhang, Y. Li, E. Wang, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3884–3889.
- [24] S. S. Mal, U. Kortz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3843–3846; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3777–3780.
- [25] A. Müller, M. T. Pope, A. M. Todea, H. Bögge, J. van Slageren, M. Dressel, P. Gouzerh, R. Thouvenot, B. Tsukerblat, A. Bell, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4561–4564; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4477–4480.
- [26] 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. Najio, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1186–1195.
- [27] S. G. Mitchell, D. Gabb, C. Ritchie, N. Hazel, D.-L. Long, L. Cronin, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 36–39.
- [28] S. G. Mitchell, C. Streb, H. N. Miras, T. Boyd, D.-L. Long, L. Cronin, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 308–312.
- [29] M. Speldrich, H. Schilder, H. Lueken, P. Kögerler, *Israel J. Chem.* **2011**, *51*, 215–227.
- [30] a) X. Fang, P. Kögerler, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8243–8246; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8123–8126; b) H. N. Miras, G. J. T. Cooper, D.-L. Long, H. Bögge, A. Müller, C. Streb, L. Cronin, *Science* **2010**, *327*, 72–74.