

# Planare $\{Mn_{19}(OH)_{12}\}^{26+}$ -Einheit in einem 60-Wolframato-6-silicat-Polyanion\*\*

*Bassem S. Bassil, Masooma Ibrahim, Rami Al-Oweini, Marie Asano, Zhenxing Wang, Johan van Tol, Naresh S. Dalal,\* Kwang-Yong Choi, Rosa Ngo Biboum, Bineta Keita, Louis Nadjo und Ulrich Kortz\**

Polyoxometallate (POMs) sind diskrete Metall-Oxo-Anionen der frühen Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen (z.B. W<sup>VI</sup>, Mo<sup>VI</sup>, V<sup>V</sup>) und werden gewöhnlich in wässriger Lösung synthetisiert.<sup>[1]</sup> Die meisten klassischen POMs basieren auf kanten- und eckenverknüpften MO<sub>6</sub>-Oktaedern. Dagegen ist die kürzlich entdeckte POM-Unterkategorie der Edelmetallate durch quadratisch-planare MO<sub>4</sub>-Addenda-Einheiten charakterisiert (M = Pd<sup>II</sup>, Au<sup>III</sup>).<sup>[2]</sup> Lakunare (nicht komplett) POMs können als mehrzählige anorganische Liganden angesehen werden und sind daher gute Kandidaten für die Einkapselung von großen, mehrkernigen Metall-Oxo-Fragmenten von d- und f-Blockelementen, die möglicherweise zu Verbindungen mit interessanten magnetischen Eigenschaften führen.<sup>[3]</sup>

Ein wegweisendes Ergebnis in diesem Bereich war die Synthese von  $[Mn_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4O_{12}]$  (**Mn<sub>12</sub>**) 1980 durch Lis, für das Gatteschis Gruppe 13 Jahre später ein Einzelmolekülmagnet(SMM)-Verhalten nachgewiesen hat.<sup>[4]</sup>

In den beiden letzten Dekaden wurden viele mehrkernige, auf Übergangsmetallen basierende Koordinationskomplexe mit interessanten elektrischen und magnetischen Eigenschaften hergestellt,<sup>[5]</sup> wobei mehrkernige Mangankomplexe am häufigsten untersucht wurden, darunter welche mit 84 Mangan-Ionen.<sup>[4,6]</sup> Bis heute sind nur einige wenige mehrkernige Mangan-Oxo-POMs bekannt, z.B.  $\{[XW_9O_{34}]_2[Mn^{III}_4Mn^{II}_2O_4(H_2O)_4]\}^{12-}$  (X = Si, Ge)<sup>[7a]</sup> und  $[Mn^{III}_{13}Mn^{II}O_{12}(PO_4)_4(PW_9O_{34})]^{31-}$ .<sup>[7b]</sup>

Hier berichten wir über die Synthese, die Struktur und die magnetischen Eigenschaften des 19 Mangan(II)-Zentren enthaltenden 60-Wolframato-6-silicats  $[Mn_{19}(OH)_{12}(SiW_{10}O_{37})_6]^{34-}$  (**1**), das als das hydrathaltige Natriumsalz  $Na_{34}[Mn_{19}(OH)_{12}(SiW_{10}O_{37})_6] \cdot 115H_2O$  (**Na-1**) isoliert wurde.

Die Einkristallröntgenbeugung<sup>[8]</sup> ergab, dass das Polyanion **1** aus einem kationischen  $[Mn_{19}(OH)_{12}]^{26+}$ -Verbund (**Mn<sub>19</sub>**) besteht, der durch sechs dilakunare  $[\alpha\text{-}SiW_{10}O_{37}]^{10-}$ -Einheiten stabilisiert ist, wobei eine Struktur mit  $S_6$ -Punktsymmetrie resultiert (Abbildung 1 oben). Unseres Wissens repräsentiert **1** momentan das manganhaltige POM mit der größten Zahl an Metallzentren. Alle 19 Mn<sup>II</sup>-Ionen liegen in einer Ebene und bilden eine hexagonale Struktur aus eckenverknüpften MnO<sub>6</sub>-Oktaedern. Aus Bindungsvalenzsummen(BVS)-Rechnungen (Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen) folgt, dass die Mn<sup>II</sup>-Ionen in der Mn<sub>19</sub>-Einheit insgesamt über zwölf  $\mu_3$ -Hydroxobrücken verbunden sind.<sup>[9]</sup> Jede einzelne planare Mn<sub>19</sub>-Nanoschicht (Abbildung 1 unten) wird durch sechs dilakunare  $[\alpha\text{-}SiW_{10}O_{37}]^{10-}$ -Einheiten über  $\mu_4$ -,  $\mu_3$ - und  $\mu_2$ -Oxo-Brücken fixiert. Das zentrale Mn<sup>II</sup>-Ion der Mn<sub>19</sub>-Einheit liegt hexakoordiniert in Form eines regulären Oktaeders mit durchschnittlichen Mn-O-Bindungslängen von 2.21(4) Å vor. Dieses Mn<sup>II</sup>-Ion ist mit sechs umgebenden Mn<sup>II</sup>-Ionen über sechs Hydroxogruppen verbrückt, was ein kompaktes Mn<sub>7</sub>-Kernfragment ergibt, das der Anderson-Evans-Struktur<sup>[10]</sup> ähnelt. Dieses Fragment weist außerdem die hexagonal dichtest gepackte Brucit-Struktur auf, wobei die Mn<sup>II</sup>-Ionen in den oktaedrischen Lücken sitzen. Diese Art von Mn<sub>7</sub>-Einheit wurde bereits in diversen Koordinationskomplexen beobachtet.<sup>[5,6a,11]</sup>

Interessanterweise sind alle sechs äußeren Mn<sup>II</sup>-Ionen siebenfach koordiniert, jedes mit vier „normalen“ (ca. 2.1–2.2 Å) und drei längeren Mn-O-Bindungen (ca. 2.4–2.6 Å). BVS-Rechnungen ergaben einen kombinierten Beitrag von ca. 1.5 Bindungsvalenzen durch die vier kürzeren Bindungen und 0.5 durch die längeren Bindungen, was zur erwarteten Gesamtbindungswertigkeit von 2.0 für jedes der sechs Mn<sup>II</sup>-Ionen führt (Tabelle S1). Eine siebenfache Koordination ist

[\*] Dr. B. S. Bassil,<sup>[+]</sup> M. Ibrahim,<sup>[+]</sup> R. Al-Oweini, M. Asano, 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>

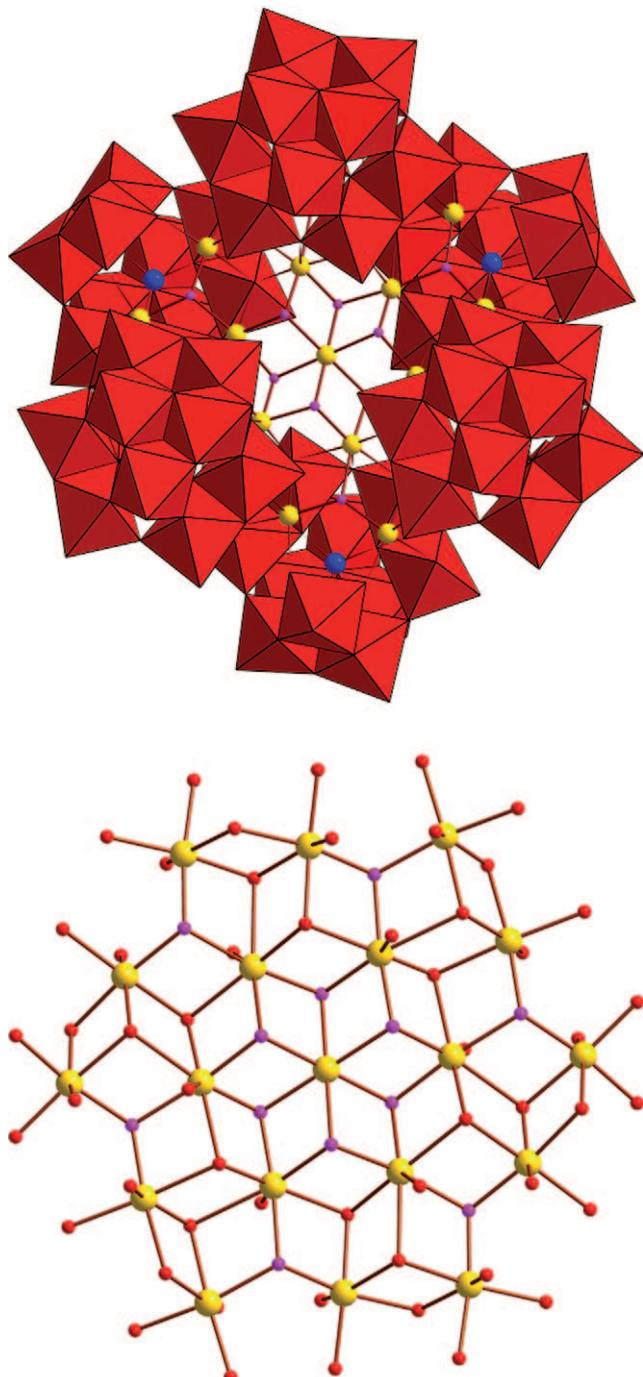
Z. Wang, Dr. J. van Tol, Prof. N. S. Dalal  
Department of Chemistry and Biochemistry  
National High Magnetic Field Laboratory (NHMFL)  
Florida State University, Tallahassee, FL 32306 (USA)  
E-Mail: dalal@chem.fsu.edu

Prof. K.-Y. Choi  
Department of Physics, Chung-Ang University, Seoul (Südkorea)

R. Ngo Biboum, Dr. B. Keita, Prof. L. Nadjo  
Laboratoire de Chimie Physique  
Université Paris-Sud 11, Orsay Cedex (Frankreich)

[+] Diese Autoren haben gleichrangig zu dieser Arbeit beigetragen.  
[\*\*] U.K. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG-KO-2288/3-2), der Jacobs University und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung. M.I. dankt dem DAAD und der Higher Education Commission von Pakistan für ein Doktorandenstipendium und der Universität von Balochistan, Quetta, Pakistan, für die Erlaubnis, das Promotionsstudium an der Jacobs University durchzuführen. Das NHMFL wird durch Florida und die NSF-Kooperationsvereinbarung DMR 0654118 unterstützt. K.-Y.C. dankt der Korea NRF (Förder-Nr. 2009-0093817) für die finanzielle Unterstützung. Abbildung 1 wurde mithilfe von Diamond Version 3.2 (© Crystal Impact GbR) erzeugt.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201007617> zu finden.



**Abbildung 1.** Oben: Kombinierte Kugel-Stab/Polyeder-Darstellung von 1. Unten: Kugel-Stab-Darstellung der  $\text{Mn}_{19}$ -Oxo-Hydroxo-Einheit in 1. Protonierte Sauerstoffatome sind rosa. Farbkennzeichnung:  $\text{WO}_6$  rote Oktaeder, Si blaue Kugeln, Mn gelbe Kugeln.

für  $\text{Mn}^{II}$  nicht ungewöhnlich und wurde bereits früher in der Koordinationschemie beobachtet.<sup>[12]</sup> Die  $\text{Mn}_7$ -Einheit selbst ist umgeben von einem Ring aus zwölf  $\text{Mn}^{II}$ -Ionen, die alle hexakoordiniert sind, und zwar verzerrt oktaedrisch mit  $\text{Mn}-\text{O}$ -Bindungslängen von  $2.02(3)$ – $2.37(2)$  Å. Diese zwölf äußeren  $\text{Mn}^{II}$ -Ionen sind als sechs kantenverknüpfte Paare angeordnet, die jeweils die lückenare Stelle einer der sechs  $[\alpha\text{-SiW}_{10}\text{O}_{37}]^{10-}$ -Einheiten besetzen. Aus der thermogravi-

metrischen Analyse von Na-1 folgten 115 Kristallwassermoleküle (Abbildung S1), in Einklang mit dem Ergebnis der Elementaranalyse (siehe unten).

Es ist erwähnenswert, dass 2001 die Gruppe von Westin ebenfalls über eine planare magnetische  $\text{Mn}_{19}$ -Einheit berichtete; sie befindet sich in dem Oxo-Alkoxid-Komplex  $[\text{Mn}_{19}\text{O}_{12}(\text{moe})_{14}(\text{moeH})_{10}]$  ( $\{\text{Mn}_{19}\text{org}\}$ ; Abbildung S2). Diese Verbindung wurde unter Schutzgas durch Reaktion von  $\text{MnCl}_2$  mit Kaliummethoxyethoxid in Toluol/ $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$  synthetisiert.<sup>[13]</sup> Die  $\text{Mn}_{19}$ -Einheit in  $\{\text{Mn}_{19}\text{org}\}$  ist der in 1 in der Tat sehr ähnlich, aber sie ist nicht identisch mit ihr. Die magnetischen Eigenschaften von  $\{\text{Mn}_{19}\text{org}\}$  wurden von der Gatteschi-Gruppe mithilfe der Monte-Carlo-Methode modelliert.<sup>[14]</sup> Ferner synthetisierte die Powell-Gruppe einen durch chelatisierende NOOO-Liganden stabilisierten  $\text{Fe}_{19}$ -haltigen Koordinationskomplex.<sup>[5b]</sup>

Eine Reihe von Faktoren spielen bei der Synthese des Polyanions 1 eine signifikante Rolle: die Art des reagierenden Salzes, das Mengenverhältnis der Reaktanten, der pH-Wert, die Temperatur und das Lösungsmittel. Die Synthese von 1 ist nur erfolgreich, wenn das Natriumsalz der trilakunaren Vorstufe  $[\text{A}-\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$  verwendet wird und keine weiteren Gegenkationen während der Reaktion zugegen sind. Ein zusätzliches Wolframatom wird *in situ* in  $[\text{A}-\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$  eingefügt, wahrscheinlich als Folge einer partiellen Zersetzung der lückenaren POM-Vorstufe in Lösung. Interessanterweise ergab die Zugabe von einem Äquivalent Natriumwolframat, egal zu welchem Zeitpunkt der Reaktion, nie das Polyanion 1.

Die Synthese von 1 setzt sich aus zwei Schritten zusammen. Im ersten Schritt werden die  $\text{Mn}^{II}$ -Ionen mit der trilakunaren Vorstufe  $[\text{A}-\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$  bei Raumtemperatur und pH 8 rund 30 min umgesetzt, und im zweiten Schritt wird Natriumphosphat zugegeben und der pH-Wert auf 8 gehalten, wonach die Lösung ungefähr eine Stunde moderat erwärmt wird. Die genauen Bedingungen beider Schritte sind essenziell für die erfolgreiche Synthese von 1: Wird die Reaktion direkt im Phosphatpuffer durchgeführt, entsteht kein 1; das Gleiche gilt bei pH-Werten < 7 oder > 9; bei steigender Temperatur in Schritt 2 verbessert sich die Ausbeute, doch bei Temperaturen über 70°C bildet sich ein nichtidentifiziertes schwarzbraunes Nebenprodukt; Schritt 2 scheint nur im Natriumphosphatpuffer zu funktionieren, denn es gelang uns nicht, das Polyanion 1 durch Zugabe von  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{NaCl}$  anstelle von  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  zum Reaktionsgemisch bei auf 8 eingestelltem pH-Wert zu synthetisieren. All dies verdeutlicht, wie schwierig es ist, die POM-Bildungsmechanismen komplett zu verstehen.

Wir haben auch die elektrochemischen Eigenschaften von 1 in wässriger Lösung untersucht (siehe die Hintergrundinformationen für Details). Die wesentlichsten Ergebnisse sind: Die Reduktion von 1 in einem pH-5-Medium lieferte zwei gut definierte W-Wellen bei  $-0.850$  und  $-0.960$  V gegen die Standardkalomelelektrode (Abbildung S3). Mit potentialkontrollierter Coulometrie ließ sich zeigen, dass bereits die dem ersten W-Redoxpaar zugeordnete reduzierte Form in der Wasserstoffbildung aktiv ist. Im ersten Schritt wird  $\text{Mn}^{II}$  in Einklang mit Literaturangaben<sup>[15a]</sup> über  $\text{Mn}^{III}$  zu  $\text{Mn}^{IV}$  oxidiert. Durch potentialkontrollierte Coulometrie wurde

nachgewiesen, dass alle Manganzentren elektroaktiv sind und die Oxidationsstufe +2 haben.

Es wurde darüber hinaus eine neue, sehr intensive Oxidationswelle bei positivem Potential beobachtet (Abbildung S4). Diese Welle wird meist der Sauerstoffbildung (OER) aus Wasser zugeordnet.<sup>[15a]</sup> Bedenkt man die sehr unterschiedlichen in der Literatur beschriebenen Versuchsbedingungen, dann sind die kinetischen Parameter für **1** in Bezug auf die OER sehr konkurrenzfähig: 1) Die Linearität bei Überspannungen von 330 bis 600 mV ist gut (Abbildung S4), was akzeptabel zu zwei kürzlich erhaltenen bemerkenswerten Ergebnissen passt, einmal für Nanoröhren, die mit einem Ru-haltigen POM dekoriert wurden,<sup>[15b]</sup> und einmal für einen Katalysator, der Phosphat und Co<sup>II</sup> enthielt;<sup>[15c]</sup> 2) dagegen liegt die Steigung der Tafel-Linie ((135 ± 10) mV) zwischen den auf Basis dieser Arbeiten abgeschätzten Werten (310<sup>[15b]</sup> bzw. 83 mV<sup>[15c]</sup>), was gleichbedeutend damit ist, dass die OER-Kinetiken von **1** besser sind als die des Ru-haltigen POM; 3) die Austauschstromdichte  $i_0$  in A cm<sup>-2</sup> ( $\lg i_0 = -6.8 \pm 0.2$ ) passt gut zu analogen Werten aus der Literatur.<sup>[15c,d]</sup> Die Effizienz von **1** könnte auf seinen multiplen μ-Hydroxo/Oxo-verbrückenden Einheiten beruhen, welche – in Analogie zum in der Natur vorkommenden CaMn<sub>4</sub>O<sub>4</sub>-Cluster, der bei niedriger Überspannung Wasser oxidiert – die benachbarten Metallzentren verbinden.

Die magnetischen Eigenschaften der Mn<sub>19</sub>-Einheit im Polyanion **1** sind offensichtlich von Interesse, da diese Struktur ein Zwischending zwischen einem unendlichen, zweidimensionalen, Spin-frustrierten dreieckigen Gitter und einem kleinen molekularen Komplex mit einem wohldefinierten Spingrundzustand darstellt. Spin-frustrierte dreieckige Gitter zeigen eine Vielzahl an Phasenübergängen und magnetischen Strukturen.<sup>[16,17]</sup> Wie bereits erwähnt, wurden die magnetischen Eigenschaften von Westins Koordinationskomplex {Mn<sub>19</sub>org} untersucht, aber die EPR-Messungen wurden wegen Sättigungseffekten als etwas problematisch beschrieben.<sup>[14]</sup> Ausführliche Monte-Carlo-Simulationen der magnetischen Suszeptibilität ergaben, dass die magnetischen Eigenschaften von {Mn<sub>19</sub>org} durch starke antiferromagnetische Wechselwirkungen ( $J = -24$  K) zwischen den sieben zentralen Mn<sup>II</sup>-Ionen dominiert werden und dass das System einen  $S = 5/2$ -Grundzustand hat. Die Rolle der zwölf peripheren Mn<sup>II</sup>-Ionen erwies sich als weniger wichtig.

Wir wollten die magnetischen und EPR-Eigenschaften der Mn<sub>19</sub>-Einheit in **1** untersuchen und mit denen von {Mn<sub>19</sub>org} vergleichen, um so festzustellen, ob die anorganischen Liganden in **1** die magnetischen Eigenschaften der Mn<sub>19</sub>-Einheit verändern. Dazu führten wir ausführliche EPR-Messungen über einen Frequenzbereich von 54–432 GHz und einen Temperaturbereich von 3–285 K durch und ermittelten die magnetische Suszeptibilität bei 1.8–300 K und die Magnetisierung in einem angelegten Feld von 0–7 T. Die SQUID-Daten lieferten einen  $\chi_m T$ -Wert von 85.04 emu K mol<sup>-1</sup> bei Raumtemperatur, nahe dem erwarteten Wert (83.125 emu K mol<sup>-1</sup> mit  $g_{av} = 2$ ) für 19 ungekoppelte Mn<sup>II</sup>-Ionen ( $S = 5/2$ ). Bei Temperaturerniedrigung verringerte sich der  $\chi_m T$ -Wert allmählich als Folge antiferromagnetischer Wechselwirkungen. Bei den niedrigsten Temperaturen entspricht der Spinzustand ungefähr einem Gesamtspin von

$S = 5/2$  für die Mn<sub>19</sub>-Einheit (Abbildung S5). Allerdings konnten die Magnetisierungs- und Suszeptibilitätskurven wegen der Komplexität dieses großen Komplexes mit konkurrierenden Austauschwechselwirkungen nicht in allen Details simuliert werden.

Abbildung S6 zeigt die Spintopologie der Mn<sub>19</sub>-Einheit in **1**. Die 19 austauschgekoppelten Mn<sup>II</sup>-Ionen ( $S = 5/2$ ) bilden ein verzerrtes, endliches zweidimensionales Dreiecks-Spin-Gitter mit 21 leicht unterschiedlichen Austauschwechselwirkungen. Da der Hilbert-Raum von  $6^{19} = 6.09 \times 10^{14}$  enorm ist, kann das magnetische Verhalten der Mn<sub>19</sub>-Einheit mithilfe des klassischen Heisenberg-Modells im Kontinuumslimit  $\hat{H} = J_{ij}S_iS_j$  beschrieben werden. Diese Annahme wurde, wie oben beschrieben, durch unsere EPR-Messungen über einen weiten Temperatur- und Mikrowellenfrequenzbereich komplett bestätigt. Unter allen Bedingungen wurde nur ein einziges, inhomogen verbreitertes Signal beobachtet, ohne Anzeichen von Feinstruktur oder Hyperfeinaufspaltung (Abbildung S7).

Mit steigendem Magnetfeld wird deutlich unterhalb von 7 T ein gradueller Anstieg von Spingrundzustand und  $\langle S_z \rangle$  beobachtet. Selbst bei 1.8 K sind keine Stufen in der Magnetisierung zu erkennen. Daher bleibt es eine unbeantwortete Frage, ob dieses System durch eine Reihe von diskreten Spinzuständen beschrieben werden kann oder ob eine Beschreibung als Kontinuum angemessener ist, ähnlich der Nahordnung in einem unendlichen zweidimensionalen Gitter. Wir möchten darauf hinweisen, dass unsere Daten zur magnetischen Suszeptibilität kein rundes Maximum aufweisen, während bei {Mn<sub>19</sub>org} ein Maximum bei 12 K erhalten wurde. Das Fehlen eines runden Maximums bei **1** zeigt an, dass seine 21 antiferromagnetischen  $J$ -Werte mehr oder weniger kontinuierlich verteilt sind, und somit kontrolliert ein einziges freies Mn<sup>II</sup>-Ion mit  $S = 5/2$  den Magnetismus des Grundzustands. Dies ist der Grund für die Nichtlinearität der Magnetisierungskurve in Abbildung S8B für **1**, die für {Mn<sub>19</sub>org} nicht beschrieben wurde. Ein Vergleich des Magnetismus von **1** und {Mn<sub>21</sub>}<sup>[6a]</sup> ist sehr schwierig, weil die beiden Strukturen sehr unterschiedlich sind: In {Mn<sub>21</sub>} wird eine {Mn<sup>IV</sup><sub>9</sub>O<sub>20</sub>} Schicht durch einen nichtplanaren {Mn<sup>III</sup><sub>12</sub>O<sub>12</sub>} -Ring zusammengehalten, während die {Mn<sub>19</sub>(OH)<sub>12</sub>} -Einheit von **1** ausschließlich aus Mn<sup>II</sup>-Ionen besteht und weitgehend planar ist.

Wir haben hier ein neuartiges diskretes Polyanion **1** vor gestellt, in dem eine kationische, planare {Mn<sub>19</sub>(OH)<sub>12</sub>}<sup>26+</sup>-Einheit in ein 60-Wolframato-6-silikat eingebaut ist. Die Synthese erfolgte durch Reaktion von Mn<sup>II</sup>-Ionen mit [A-α-SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>]<sup>10-</sup> in wässriger Lösung bei Raumtemperatur und einem für Polyanionen sehr ungewöhnlichen pH-Wert von 8. Der planare, magnetische Mn<sub>19</sub>-Cluster in **1** ist beispiellos in der POM-Chemie, und **1** enthält mehr Mangan-Ionen als alle anderen bisher bekannten Polyanionen. Ein Vergleich der magnetischen und der Struktureigenschaften der anorganisch verkappten Mn<sub>19</sub>-Einheit in **1** mit denen der gleichen Einheit im organisch verkappten {Mn<sub>19</sub>org} ergab signifikante Unterschiede. Dies zeigt ein großes Potenzial auf für die Herstellung von polyanionenverkappten Analoga der vielen bekannten mehrkernigen magnetischen Koordinationskomplexe.<sup>[4,6]</sup> Wir haben hier gezeigt, dass es auch möglich ist, un-

erwartet große magnetische Metall-Oxo-Einheiten aus einfachen Metallsalzen herzustellen, ohne dass mehrkernige Koordinationskomplexvorstufen oder cyclische, robuste Polyanionentemplate wie  $\{P_8W_{48}\}^{[18]}$  notwendig sind. Mit der hier beschriebenen Methode haben wir bereits die Polyanionen  $\{Mn_8\}$ ,  $\{Ni_{14}\}$ ,  $\{Cu_{15}\}$  und  $\{Co_{16}\}^{[19]}$  hergestellt, über die wir an anderer Stelle berichten werden.

## Experimentelles

Synthese von  $Na_{34}[Mn_{19}(OH)_{12}(SiW_{10}O_{37})_6] \cdot 115H_2O$  (**Na-1**):  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  (0.13 g, 0.63 mmol) wurde in 20 mL  $H_2O$  gelöst. Dann wurde festes  $Na_{10}[A-\alpha-SiW_9O_{34}]^{[20]}$  (0.50 g, 0.20 mmol) zugegeben und so lange gerührt, bis eine klare, gelbe Lösung erhalten wurde. Der pH-Wert des resultierenden Gemisches wurde mit 4 M NaOH auf 8 eingestellt. Die trübe Lösung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde festes  $Na_2PO_4$  (0.50 g, 3.0 mmol) in kleinen Portionen zugegeben, wobei der pH von 8 mit  $HCl_{aq}$  gehalten wurde. Das Gemisch wurde 1 h auf 70°C erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert. Das Filtrat ließ man bei Raumtemperatur in einem offenen Gläschchen stehen. Nach zwei Wochen erschien das Produkt in Form von braunen Kristallen. Die Verdunstung wurde so lange aufrechterhalten, bis sich die Lösung dem Feststoff angenähert hatte. Dann wurde das Produkt abfiltriert und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 0.040 g (6.5%).

IR (2% KBr-Pressling):  $\tilde{\nu} = 988$  (schwach), 945 (mittel), 890 (stark), 790 (stark), 707 (mittel), 650 (mittel), 535  $cm^{-1}$  (mittel), siehe Abbildung S9. Elementaranalyse für **Na-1**, ber. (gef.): Na 4.1 (4.2), Si 0.89 (0.86), Mn 5.54 (5.61), W 58.5% (59.1%).

Eingegangen am 5. Dezember 2010,  
veränderte Fassung am 25. März 2011  
Online veröffentlicht am 17. Mai 2011

**Stichwörter:** Elektrochemie · Magnetische Eigenschaften ·  
Mangan · Polyoxometallate · Strukturaufklärung

- [1] a) A. Müller, S. Roy, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *245*, 153–166; b) E. Coronado, P. Day, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5419–5448; c) L. Cronin in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 7 (Hrsg.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier, Amsterdam, **2004**, S. 1–57; d) B. Hasenkopf, K. Micoine, E. Lacôte, S. Thorimbert, M. Malacria, R. Thouvenot, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5001–5013; e) den Polyoxometallaten gewidmete Ausgabe mit U. Kortz als Gastherausgeber: *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 34; f) D.-L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1780–1803; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1736–1758.
- [2] a) E. V. Chubarova, M. H. Dickman, B. Keita, L. Nadjo, F. Misserque, M. Mifsud, I. W. C. E. Arends, U. Kortz, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9685–9689; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9542–9546; b) N. V. Izarova, N. Vankova, T. Heine, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjo, U. Kortz, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1930–1933; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1886–1889; c) N. V. Izarova, N. Vankova, A. Banerjee, G. B. Jameson, T. Heine, F. Schinle, O. Hampe, U. Kortz, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7975–7980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7807–7811; d) M. Barsukova, N. V. Izarova, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjo, V. Ramachandran, N. S. Dalal, N. S. Antonova, J. J. Carbó, J. M. Poblet, U. Kortz, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9076–9085; e) M. Barsukova-Stuckart, N. V. Izarova, G. B. Jameson, V. Ramachandran, Z. Wang, J. van Tol, N. S. Dalal, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjo, U. Kortz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2688–2692; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2639–2642.
- [3] a) E. Coronado, C. Giménez-Saiz, C. J. Gómez-García, V. Laukhin, *Nature* **2000**, *408*, 447–449; b) E. Coronado, C. Giménez-Saiz, C. J. Gómez-García, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1776–1796; c) X. Fang, P. Kögerler, *Chem. Commun.* **2008**, 3396–3398; d) U. Kortz, A. Müller, J. van Slageren, J. Schnack, N. S. Dalal, M. Dressel, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *293*, 2315–2327.
- [4] a) T. Lis, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 2042–2046; b) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141–143.
- [5] Repräsentative Beispiele: a) S. L. Heath, A. K. Powell, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 191–192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 191–193; b) A. K. Powell, S. L. Heath, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, G. Spina, F. Del Giallo, F. Pieralli, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2491–2502; c) E. K. Brechin, S. G. Harris, A. Harrison, S. Parsons, A. G. Whittaker, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **1997**, 653–654; 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.
- [6] Repräsentative Beispiele: a) J. T. Brockman, J. C. Huffman, G. Christou, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2616–2618; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2506–2508; b) C. Cañada-Vilalta, M. Pink, G. Christou, *Dalton Trans.* **2003**, 1121–1125; c) Y. Li, W. Wernsdorfer, R. Clérac, I. J. Hewitt, C. E. Anson, A. K. Powell, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2376–2378; d) A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Meireacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5048–5051; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4926–4929; e) J. T. Brockman, T. C. Stamatatos, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9160–9171; f) T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 902–906; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 884–888; g) E. Ruiz, T. Cauchy, J. Cano, R. Costa, J. Tercero, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7420–7426.
- [7] a) C. Ritchie, A. Ferguson, H. Nojiri, H. N. Miras, Y. Song, D. 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) Q. Wu, Y. Li, Y. Wang, E. Wang, Z. Zhang, R. Clérac, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1606–1612.
- [8] Kristalldaten und Details der Röntgenbeugungsexperimente werden in den Hintergrundinformationen erläutert. 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-422363 angefordert werden.
- [9] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 244–247.
- [10] a) J. S. Anderson, *Nature* **1937**, *140*, 850; b) H. T. Evans, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1291–1292; c) H. T. Evans, Jr., *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 2095–2100.
- [11] a) W. Schmitt, E. Baissa, A. Mandel, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3689–3693; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3577–3581; b) J. C. Goodwin, S. J. Teat, S. L. Heath, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4129–4133; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4037–4041.
- [12] Beispiele: a) J. L. Atwood, P. C. Junk, *Polyhedron* **2000**, *19*, 85–91; b) K. R. Fewings, P. C. Junk, D. Georganopoulos, P. D. Prince, J. W. Steed, *Polyhedron* **2001**, *20*, 643–649; c) X. Hao, M. A. Siegler, S. Parkin, C. P. Brock, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 2225–2232; d) D. Braga, M. Gandolfi, M. Lusi, M. Polito, K. Rubini, F. Grepioni, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 919–924.
- [13] I. A. M. Pohl, L. G. Westin, M. Kritikos, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3438–3445.
- [14] N. Lima, A. Canschi, D. Gatteschi, M. Kritikos, D. G. Westin, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2391–2393.

- [15] a) B. Keita, P. Mialane, F. Sécheresse, P. de Oliveira, L. Nadjo, *Electrochim. Commun.* **2007**, *9*, 164–172; b) F. M. Toma, A. Sartorel, M. Iurlo, M. Carraro, P. Parisse, C. Maccato, S. Rapino, B. R. Gonzalez, H. Amenitsch, T. Da Ros, L. Casalis, A. Goldoni, M. Marcaccio, G. Scorrano, G. Scoles, F. Paolucci, M. Prato, M. Bonchio, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 826–831; c) M. W. Kanan, D. G. Nocera, *Science* **2008**, *321*, 1072–1075; d) Y. Surendranath, M. W. Kanan, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16501–16509.
- [16] K. Hikaru, *J. Phys. Condens. Matter* **1998**, *10*, 4707–4754.
- [17] M. F. Collins, O. A. Petrenko, *Can. J. Phys.* **1997**, *75*, 605–655.
- [18] a) S. S. Mal, U. Kortz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3843–3846; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3777–3780; b) S. S. Mal, B. S. Bassil, M. Ibrahim, S. Nellutla, J. van Tol, N. S. Dalal, J. A. Fernández, X. López, J. M. Poblet, R. Ngo Biboum, B. Keita, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11636–11645; c) S. S. Mal, M. H. Dickman, U. Kortz, A. M. Todea, A. Merca, H. Böggel, 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.
- [19] M. Ibrahim, Y. Lan, B. S. Bassil, Y. Xiang, A. Suchopar, A. K. Powell, U. Kortz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4805–4808; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4708–4711.
- [20] *Inorganic Syntheses*, Vol. 27 (Hrsg.: A. P. Ginsberg), Wiley, New York, **1990**, S. 87.