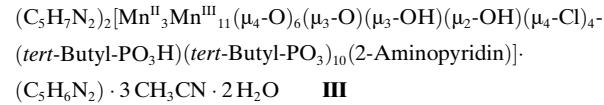
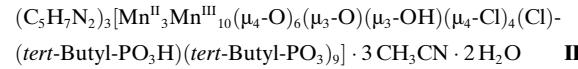
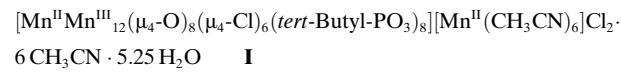


Symmetrievarianten bei vielkernigen Mangan-Oxo-Clustern mit hohem Spinzustand: supramolekulare Synthese von Kepleraten und chiralen Festkörpern auf Mangan-Basis**

Lei Zhang, Rodolphe Clérac, Pierre Heijboer und Wolfgang Schmitt*

In den vergangenen Jahrzehnten interessierten sich Forscher stets für die Synthese und Charakterisierung von Koordinationsclustern und -käfigen, die einen faszinierenden Teil der supramolekularen Chemie bilden.^[1] Die elektronischen und magnetischen Eigenschaften dieser Nanosysteme hängen oft von ihrer Symmetrie und Geometrie ab, welche die Wechselwirkung zwischen Metallzentren bestimmen.^[2] Mithilfe von supramolekularen Ansätzen können Symmetrie und Zusammensetzung beeinflusst werden, um multifunktionelle Materialien mit einstellbaren, wünschenswerten Eigenschaften zu erhalten.^[3] Anhand von gemischvalenten, mehrkernigen Mn-Koordinationsverbindungen lässt sich der Zusammenhang zwischen Struktur und Eigenschaften vorzüglich untersuchen.^[4] Vor kurzem wurde berichtet, dass der magnetokalorische Effekt (MCE) in symmetrischen Mn-Koordinationsclustern besonders stark ist,^[5] sodass diese Materialien für magnetische Kühlung in der Tieftemperaturtechnik interessant sind.^[6] Die weniger symmetrischen vielkernigen Mn-Spezies verhalten sich dank ihrer hohen magnetischen Anisotropie oft als molekulare Nanomagnete (single-molecule magnets, SMMs) und könnten in der Zukunft in der Datenspeicherung Einsatz finden.^[7] Chirale Mn-Koordinationscluster können daneben magneto-chiralen Dichroismus begünstigen und ferro- und piezoelektrische Eigenschaften hervorrufen, sodass diese Verbindungsklasse für die Entwicklung multifunktioneller Materialien von höchstem Interesse ist.^[8]

Bei unserer Forschung an hybriden Polyoxovanadaten^[9] fiel uns auf, dass Chloridionen über einen Templateffekt den Aufbau von vierkernigen $\{V_4\}$ -Einheiten vermitteln und so den Aufbau einer Reihe vielkerniger Vanadium-Käfige steuern können.^[10] Es gelang uns so, ein bemerkenswertes Keplerat auf Vanadiumbasis herzustellen, in dem ein archimedischer $\{V_{24}\}$ -Käfig ein platonisches $\{Cl_6\}$ -Templat umschließt. Um diese supramolekulare Synthese zu verallgemeinern, untersuchten wir die Selbstorganisation von Mangan-Oxo-Koordinationsclustern durch Komproportionsierungsreaktionen in Phosphonat-stabilisierten Reaktionsgemischen. Wir berichten nun über die Synthesen, Strukturen und Eigenschaften dreier einzigartiger, miteinander verwandter Mangan-Koordinationscluster **I–III**:



In diesen Clustern wird der strukturbestimmende Effekt der Cl^- -Ionen deutlich, die vierkernige, quadratische $\{\text{Mn}_4\}$ -Bausteine stabilisieren. Die Symmetrie dieser Spezies hängt vom Molverhältnis zwischen Cl^- - und *tert*-Butylphosphonat-Liganden ab, sodass sowohl das hochsymmetrische Keplerat **I** als auch das nicht-zentrosymmetrische **II** und sogar das chirale **III** erhalten werden können. Alle diese Komplexe sind in Lösung stabil und haben im Grundzustand dank intramolekularen ferromagnetischen Wechselwirkungen einen hohen Spin.

Durch die Reaktion von $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, KMnO_4 und *tert*-Butyl- PO_3H_2 im Molverhältnis 10:1:5 mit Et_3N in CH_3CN wurde **I** in Form roter Kristalle erhalten. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ergab als Raumgruppe $Pm\bar{3}a$ (kubisch, Nr. 223). Neben $\{\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_{12}\}$ -Koordinationsclustern $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_{12}(\mu_4\text{-O})_8(\mu_4\text{-Cl})_6(\text{tert-Butyl-PO}_3)_8]$ (**1**) weist die Struktur auch isolierte, oktaedrische $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$ -Komplexe auf.^[11] Abbildung 1 zeigt den $\{\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_{12}\}$ -Cluster. Die Kristallpackung der Struktur ist in Abbildung 2 zu sehen. Im Zentrum des Clusters befindet sich ein Mn^{II} -Atom, das von acht $\mu_4\text{-O}^{2-}$ -Oxo-Liganden in kubischer Anordnung umgeben ist. Über diese Oxo-Liganden ist das zentrale Mn^{II} -Atom mit 12 Mn^{III} -Atomen verknüpft, was die $\{\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_{12}\}$ -

[*] Dr. L. Zhang, P. Heijboer, Dr. W. Schmitt
School of Chemistry & CRANN, University of Dublin
Trinity College, Dublin 2, (Irland)
E-Mail: schmittw@tcd.ie

Dr. R. Clérac
CNRS, CRPP, UPR 8641, Centre de Recherche Paul Pascal
Equipe „Matiériaux Moléculaires Magnétiques“
115 avenue du Dr. Albert Schweitzer, 33600 Pessac (Frankreich)

Dr. R. Clérac
Univ. Bordeaux, CRPP, UPR 8641, 33600 Pessac (Frankreich)

[**] Die Autoren danken der Science Foundation Ireland (SFI; 06/RFP/CHE173 und 08/IN.1/I2047), IRCSET (Forschungsstipendium für L.Z.), der Universität Bordeaux, der ANR (NT09_469563, Project AC-MAGnets), der Région Aquitaine, der GIS Advanced Materials in Aquitaine (COMET Project) und dem CNRS für finanzielle Unterstützung. Ebenfalls danken wir Dr. Martin Feeney für seine Hilfe bei den ESI-MS-Analysen und Prof. M. Evangelisti für seine freundliche Unterstützung bei den MCE-Rechnungen.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201107358> zu finden.

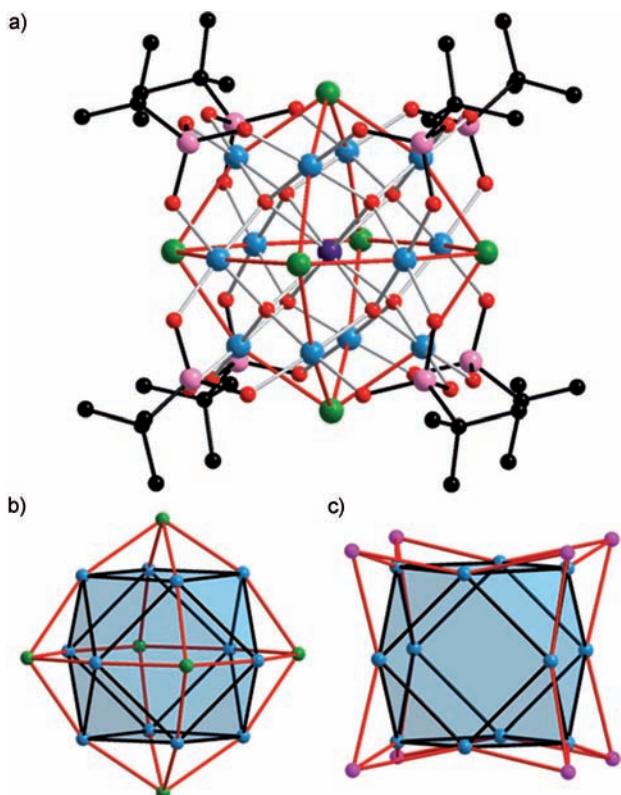


Abbildung 1. a) Kristallstruktur von Cluster **1**. Polyederdarstellung des $\{Mn_{12}\}$ -Kuboktaeders aus der Struktur von **1**, mit b) sechs quadratischen Flächen, überkappt von je einem Cl-Atom, und c) 8 dreieckigen Flächen, überkappt von je einer Phosphonat-Gruppe (nur P-Atome sind dargestellt.) Farben: Mn^{II} violett, Mn^{III} hellblau, P rosa, Cl grün, C schwarz.

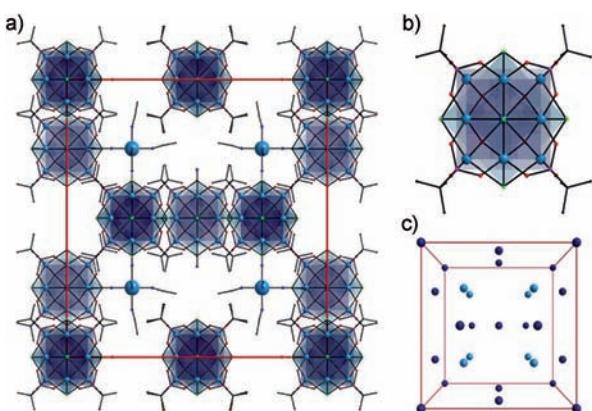


Abbildung 2. a) Kristallpackung der Struktur **I**, Ansicht entlang der kristallographischen *c*-Achse. b) Polyederdarstellung der verschachtelten $\{Mn_{12}\} \subset \{P_8\} \subset \{Cl_6\}$ -Anordnung in **1**. c) Vereinfachte Darstellung (nur Zentralatome) der Kristallpackung von **1** (dunkelblaue Kugeln) und $[Mn^{II}(CH_3CN)_6]^{2+}$ -Komplex (hellblaue Kugeln) in der Elementarzelle der Struktur **I**.

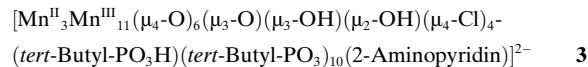
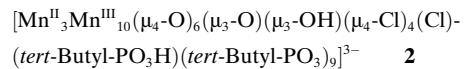
Struktur ergibt, wobei die 12 Mn^{III}-Atome die 12 Ecken eines Kuboktaeders besetzen. Die sechs quadratischen Flächen dieses Polyeders sind mit je einem μ_4 -Cl⁻-Liganden überkappt. Über den 8 dreieckigen Flächen befindet sich je ein

vollständig deprotonierter *tert*-Butylphosphonat-Ligand, der drei Mn^{III}-Atome in $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_3$ -Anbindung verbrückt. Die Mangan-Oxidationsstufen wurden durch Bindungsvalenzsummenanalyse (BVSA) unter Berücksichtigung der Koordinationsumgebungen zugewiesen. Alle Mn^{III}-Atome sind tetragonally verzerrt oktaedrisch koordiniert; der Jahn-Teller-Effekt erklärt die großen axialen Cl-Mn-Cl-Abstände.

Die hochsymmetrische $\{4^6,3^8\}$ -Kuboktaederkachelung in **1** ist für einen archimedischen Körper charakteristisch. Mathematisch kann dieser Körper durch Abstumpfung der 8 Ecken eines Würfels oder der sechs Ecken eines Oktaeders erzeugt werden, wobei die neuen Ecken jeweils in der Mitte der alten Kanten liegen.^[12] Daher kann dieses Polyeder als rektifizierter Würfel oder als rektifiziertes Oktaeder eingeordnet werden. In **1** sind die quadratischen Flächen durch sechs Cl⁻-Liganden in oktaedrischer Anordnung und die dreieckigen Flächen durch 8 Organophosphonat-liganden in kubischer Anordnung stabilisiert (Abbildung 1b,c). Im Unterschied zu den Polyoxovanadatsystemen, bei denen die Cl⁻-Ionen im Inneren hohler Strukturen liegen, liegen die Cl⁻-Ionen hier außen am Cluster an.

I ist somit das erste Keplerat auf Manganbasis: ein Oxo-Cluster, der ineinander verschachtelte platonische ($\{Cl_6\}$ -Oktaeder und $\{P_8\}$ -Würfel) und archimedische ($\{Mn_{12}\}$ -Kuboktaeder) Körper enthält.^[2d,13] Seit Müller den Begriff vor rund 10 Jahren einführt, wurden Keplerate wegen ihrer faszinierenden Strukturen und der daraus sich ergebenden physikalischen Eigenschaften eingehend erforscht.^[14] Besonders Untersuchungen an magnetischen „Quanten“-Kepleraten brachten neue Erkenntnisse zum Verständnis der magnetischen Frustration und wie sich diese auf die Ausrichtung einzelner Spins in diesen hochsymmetrischen Clustern auswirkt.^[14a]

Die Koordination der Cl⁻-Liganden und die Geometrie von **1** lassen schließen, dass das verwendete Halogenid-Ion beträchtlichen Einfluss auf Symmetrie und Struktur des Mn-Koordinationsclusters hat, vergleichbar dem Templateffekt im Polyoxovanadat-System.^[10] Es erschien uns daher plausibel, dass die Symmetrie über die Halogenidkonzentration in der Reaktionsmischung zu beeinflussen ist. Senken der Cl⁻-Konzentration (Molverhältnis 4:1 bzw. 2:1 zwischen Cl⁻ und *tert*-Butyl-PO₃) ergab in der Tat zwei weniger symmetrische, strukturverwandte Komplexe, **II** und **III**. Die Strukturen ihrer Clusterkerne, **2** und **3**



ähneln **1** und sind ebenfalls durch 8 Organophosphonatliganden, die die Ecken eines Würfels besetzen, stabilisiert (Abbildung 3). Es sind jedoch nur vier μ_4 -Cl⁻ vorhanden, die vierkernige Mn^{III}-Quadratate überkappen. Daher fehlt eine der mit Mn^{III} besetzten Ecken des originalen Kuboktaeders. Das zentrale Mn^{II}-Atom ist mit den 11 Mn^{III}-Zentren über sechs μ_4 -O²⁻-Oxo-, einen μ_3 -O²⁻-Oxo- und einen μ_3 -OH-Hydroxo-Liganden verbunden. Im Cluster **2** sind zwei zusätzliche

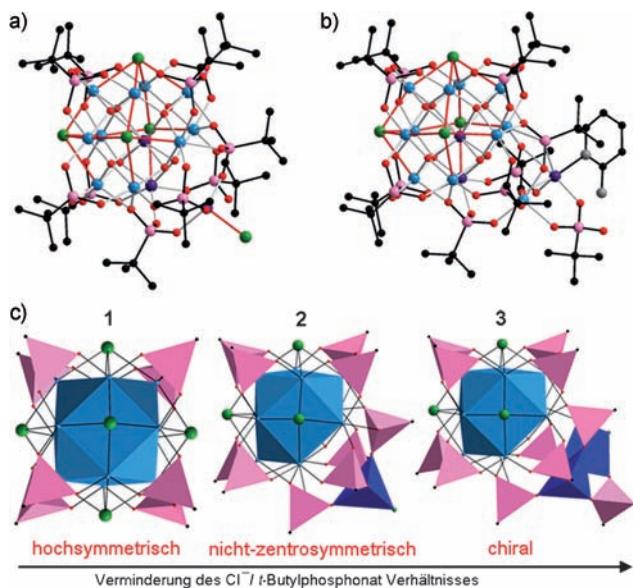


Abbildung 3. Strukturen von a) 2 und b) 3. c) Symmetrieverlust von 1–3 in Polyederdarstellung. Farben: Mn^{II} violett, Mn^{III} hellblau, P rosa, Cl grün, C schwarz. Die zusätzlich außen am Clusterkern anhängenden Gruppen, ein Mn^{II}-Atom in 2 und eine zweikernige {Mn^{II}-OH-Mn^{III}}-Einheit in 3, sind dunkelblau markiert.

Phosphonatliganden vorhanden, die ein weiteres Mn^{II}-Atom mit dem Clusterkern verbinden. In 3 verbinden drei zusätzliche Phosphonatgruppen eine zweikernige {Mn^{II}-OH-Mn^{III}}-Einheit mit dem Kern.

Die relativ unübliche achtfache Koordination des Mn^{II} wie in 1–3 kommt bisweilen in größeren Koordinationsclustern vor.^[15] Es gibt z.B. eine {Mn^{II}₉Mn^{III}₁₂}-Struktur, in der 8 μ₄-O²⁻-Liganden 12 Mn^{III}-Atome mit einem Mn^{II}-Zentrum verknüpfen. Allerdings sind in diesem Fall die 12 Atome in der Form eines Ikosaeders, also eines platonischen Körpers angeordnet, anders als in 1.^[15a] Die weniger symmetrisch koordinierten Mn^{II}-Atome im Zentrum von 2 und 3 erinnern ebenfalls an Mn^{II}-Atome in bekannten Koordinationsclustern, in denen allerdings die Mn^{II}-Zentren eher als Verbindungsglieder zwischen den beiden Hälften hantelförmiger Cluster dienen.^[15d,e]

Wie unsere Experimente zeigen, ist die Halogenidkonzentration ein geeignetes Werkzeug, mit dem die Symmetrie der Koordinationscluster beeinflusst werden kann. Die Symmetrie von 1 kann mittels der Schoenflies-Symbolik als O_h³ beschrieben werden. Diese O_h-Symmetrieelemente wird in 2 gebrochen, denn nur die C_{2h}-Symmetrieelemente, die durch das zusätzliche Mn^{II}-Zentrum laufen, bleiben erhalten (Abbildung 3c). Die Symmetrie von 3 ist wegen der unsymmetrischen zweikernigen Einheit noch niedriger: 3 ist chiral, denn nur C₂-Symmetrieelemente sind noch vorhanden.

Trotz reger Forschungsarbeit an Mangan-Koordinationskomplexen ist ihr Verhalten in Lösung nur lückenhaft aufgeklärt. Daher untersuchten wir Lösungen dieser drei Manganverbindungen durch Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS). Wie in Abbildung 4a zu sehen ist, kann das Signal bei *m/z* 1079.0 der Spezies {1+H₂O}²⁻ zugewiesen werden, die Signale bei *m/z* 1101.1 und 1155.1 entsprechen den Spezies {2-Cl₅}²⁻ bzw. {2-Cl₂+H}²⁻, und das Signal bei *m/z* 1222.0 passt auf die Spezies {3-Cl₃-H-(2-Aminopyridin)}²⁻. Diese Experimente bestätigen, dass die Strukturen der Cluster 1–3 auch in Lösung erhalten bleiben. Im Fall von 1 bestätigt das Massenspektrum, dass die 6 Chloridionen selbst in Lösung am Cluster koordiniert bleiben. Interessanterweise wurde auch die Chiralität von 3 in Lösung beobachtet, indem einzelne Einkristalle in Methanol gelöst und mittels Circular dichroismus-Spektroskopie (CD) untersucht wurden (Abbildung 4b). Auch über Zeiträume länger als zwei Wochen sind diese Lösungen stabil und ihre Chiralität bleibt erhalten.

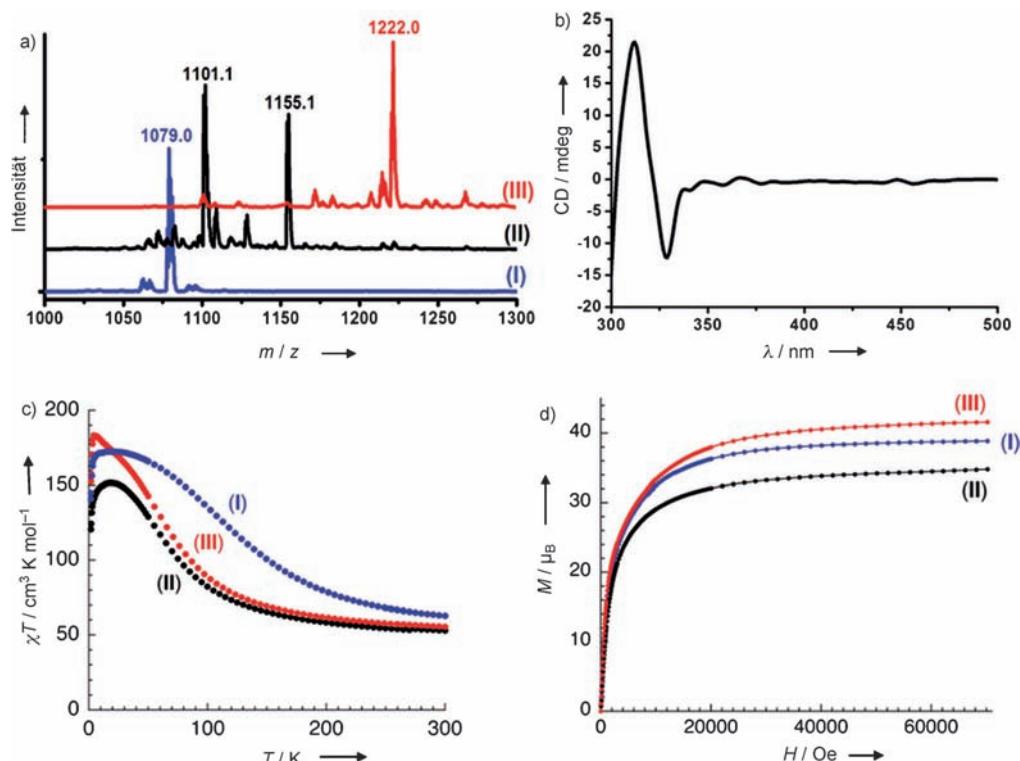


Abbildung 4. a) Negativ-Modus-ESI-Massenspektren von I (blau), II (schwarz), und III (rot) in Acetonitril-Lösung. b) CD-Spektrum einer methanolischen Lösung von III. c) Temperaturabhängigkeit von χT für I (blau), II (schwarz) und III (rot) bei 1000 Oe (χ ist die molare Suszeptibilität M/H pro Komplex). d) Feldstärkeabhängigkeit der Magnetisierung M von I (blau), II (schwarz) und III (rot) bei 2 K.

Die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen wurden anhand mikrokristalliner Pulverproben untersucht (Abbildung 4c,d sowie S16–S18 in den Hintergrundinformationen). Für Proben von **I**, **II** und **III** beträgt das Produkt χT bei Raumtemperatur 62.7, 52.9 bzw. 55.5 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$. Wird die Temperatur gesenkt, so steigen diese Werte. χT erreicht für **I** bei 22 K 172.4 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$, für **II** bei 19 K 151.6 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ und für **III** bei 4 K 183.0 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$. Diese Temperaturabhängigkeit ist offenbar auf starke ferromagnetische Wechselwirkungen innerhalb der Cluster zurückzuführen. Bemerkenswerterweise sind solch starke ferromagnetische Austauschwechselwirkungen in gemischvalenten Mn-Koordinationsclustern mit mehr als vier Mn-Atomen selten.^[4b–d, 5, 7b,c, 16] Passt man den Kurvenverlauf der magnetischen Suszeptibilität oberhalb 150, 80 und 90 K an das Curie-Weiss-Gesetz an, so erhält man folgende Konstanten, die das ferromagnetische Verhalten bezeichnen: für **I**, $C = 45.5 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ und $\theta = +83 \text{ K}$; für **II**, $C = 45.1 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ und $\theta = +45 \text{ K}$; und für **III**, $C = 47.1 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ und $\theta = +47 \text{ K}$. Diese Curie-Weiss-Konstanten stimmen gut mit den theoretisch zu erwartenden Werten 44.75, 43.125 bzw. 46.125 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ (für $g = 2$) überein.

Die Feldstärkeabhängigkeit der Magnetisierung wurde im Temperaturbereich 1.8–15 K untersucht (Abbildungen S16–S18). Bei 2 K (Abbildung 4d) wird die Sättigungsmagnetisierung bei einer Flussdichte von 7 T fast erreicht, die Magnetisierung beträgt dann 38.8 μ_B (**I**), 34.8 μ_B (**II**) bzw. 41.5 μ_B (**III**). Die komplexen Geometrien der Cluster begünstigen also Grundzustände mit hohem Spin. Im Fall von **I** stehen die Sättigungsmagnetisierung ($\approx 39 \mu_B$) und der χT -Wert bei 20 K (172.4 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$) unter Berücksichtigung der isolierten $[\text{Mn}^{II}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$ -Einheiten mit Spin 5/2 im Einklang mit einem Grundzustandsspin $S_T = 35/2$. **II** und **III** weisen nach diesen Daten einen Grundzustandsspin $\geq 35/2$ auf.

Koordinationscluster mit hohem Grundzustandsspin und hoher Symmetrie weisen oft einen starken magnetokalorischen Effekt (MCE) auf ($-\Delta S_m$ bis über 40 $\text{JKg}^{-1} \text{K}^{-1}$), was sie als Materialien für magnetische Tieftemperaturkühlung interessant macht.^[5a, 6c, 17] Unsere supramolekulare Synthese ermöglicht es uns, hochsymmetrische Mn-Oxo-Cluster und verwandte Strukturen mit niedrigerer Symmetrie herzustellen, sodass wir den Zusammenhang zwischen Struktur und magnetokalorischen Eigenschaften erkunden können. Das Fehlen eines phasenverschobenen χ'' -Signals bei Wechselstrom-Suszeptibilitätsuntersuchungen sowie die Magnetisierungsmessungen und die daraus sich ergebenden Diagramme von M als Funktion von H/T (Abbildung 4d und S16–S18) weisen darauf hin, dass die Materialien **I** bis **III** magnetisch nur schwach anisotrop sind, wie auch wegen ihrer Strukturen zu erwarten ist. Bei $\Delta H = 7 \text{ T}$ zeigt **I** einen mäßigen magnetokalorischen Effekt: $-\Delta S_m$ erreicht bei 3.5 K 12.0 $\text{JKg}^{-1} \text{K}^{-1}$. **II** und **III** haben niedrigerere $-\Delta S_m$ -Maxima: sie erreichen bei 2.5 bzw. 5.5 K 7.5 bzw. 8.7 $\text{JKg}^{-1} \text{K}^{-1}$.

Wir haben eine rationale, vielseitig anwendbare Synthese einer Familie gemischvalenter Mangan-Koordinationscluster mit verschiedenen Symmetrien entwickelt. Ein $\{\text{Cl}_6\}$ -Oktaeder stabilisiert dabei sechs eckenverknüpfte $\{\text{Mn}_4\}$ -Quadratene, die in Gegenwart von Phosphonaten durch Selbstorganisation ein $\{\text{Mn}_{12}\}$ -Kuboktaeder bilden. Durch diese Synthe-

semethode haben wir das erste strukturell charakterisierte Keplerat auf Mn-Basis erhalten, welches eine der höchsten bisher in Mn-Koordinationsclustern bekannten Symmetrien aufweist. Der nicht-zentrosymmetrische $\{\text{Mn}^{II}_3\text{Mn}^{III}_{10}\}$ - und der chirale $\{\text{Mn}^{II}_3\text{Mn}^{III}_{11}\}$ -Clusterkern sind durch Senken der Cl^- -Konzentration zugänglich. Diese Cluster sind auch in Lösung lange stabil, wie sich in den ESI-Massenspektren zeigt. Die magnetischen Eigenschaften der Materialien weisen auf starke ferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Mn-Spins und auf einen hohen Grundzustandsspin hin. Es ist anzunehmen, dass sich diese Synthese auf andere Übergangsmetall- und gemischtmetallische Koordinationscluster verallgemeinern lässt und dass die chemisch-physikalischen Eigenschaften dieser faszinierenden metallocsupramolekularen Synthese sich so besser regeln lassen werden.

Eingegangen am 19. Oktober 2010,
veränderte Fassung am 7. Dezember 2011
Online veröffentlicht am 6. Februar 2012

Stichwörter: Chiralität · Koordinationscluster · Magnetismus · Mangan · Supramolekulare Chemie

- [1] Siehe folgende Übersichtsartikel: a) A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2328; b) B. H. Northrop, Y. R. Zheng, K. W. Chi, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1554; c) X. J. Kong, L. S. Long, Z. Zheng, R. B. Huang, L. S. Zheng, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 201; d) D. Fiedler, D. H. Leung, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 351; e) A. Dolbecq, E. Dumas, C. R. Mayer, P. Mialane, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6009.
- [2] a) G. E. Kostakis, A. M. Ako, A. K. Powell, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2238; b) U. Kortz, A. Müller, J. van Slageren, J. Schnack, N. S. Dalal, M. Dressel, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2315; c) L. M. C. Beltran, J. R. Long, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 325; d) *Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self-Assembly to Applications* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, **2001**; e) P. Kögerler, B. Tsukerblat, A. Müller, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 21.
- [3] a) M. Andruh, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3025; b) S. Mukhopadhyay, W. H. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13010; c) T. Glaser, M. Heidemeier, T. Weyhermüller, R. D. Hoffmann, H. Rupp, P. Müller, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6179; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6033.
- [4] a) M. Soler, W. Wernsdorfer, K. Folting, M. Pink, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2156; b) R. T. W. Scott, S. Parsons, M. Murugesu, W. Wernsdorfer, G. Christou, E. K. Brechin, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6698; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6540; c) S. Maheswaran, G. Chastanet, S. J. Teat, T. Mallah, R. Sessoli, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5044; d) A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5048; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4926; e) G. E. Kostakis, A. K. Powell, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *293*, 2686; f) E. K. Brechin, R. A. Coxall, A. Parkin, S. Parsons, P. A. Tasker, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2772; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2700.
- [5] a) M. Manoli, A. Collins, S. Parsons, A. Candini, M. Evangelisti, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11129; b) M. Manoli, R. D. L. Johnstone, S. Parsons, M. Murrie, M. Affronte, M. Evangelisti, E. K. Brechin, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4540; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4456.

- [6] a) Y. Z. Zheng, M. Evangelisti, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3776; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3692; b) Y. Z. Zheng, M. Evangelisti, R. E. P. Winpenny, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 99; c) G. Karotsis, M. Evangelisti, S. J. Dalgarno, E. K. Brechin, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 10112; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9928; d) G. Karotsis, S. Kennedy, S. J. Teat, C. M. Beavers, D. A. Fowler, J. J. Morales, M. Evangelisti, S. J. Dalgarno, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12983; e) M. Evangelisti, O. Roubeau, E. Palacios, A. Camón, T. N. Hooper, E. K. Brechin, J. J. Alonso, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6736; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6606.
- [7] a) E. E. Moushi, C. Lampropoulos, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou, A. J. Tasiopoulos, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16146; b) T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 902; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 884; c) M. D. Godbole, O. Roubeau, R. Clérac, H. Kooijman, A. L. Spek, E. Bouwman, *Chem. Commun.* **2005**, 3715.
- [8] a) G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, *Nature* **1997**, *390*, 493; b) C. M. Liu, R. G. Xiong, D. Q. Zhang, D. B. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4044.
- [9] a) J. M. Breen, W. Schmitt, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7010; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6904; b) C. I. Onet, L. Zhang, R. Clérac, B. J. Denis, M. Feeney, T. McCabe, W. Schmitt, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 604; c) J. M. Breen, L. Zhang, R. Clement, W. Schmitt, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 19.
- [10] L. Zhang, W. Schmitt, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11240.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **I**: kubisch, Raumgruppe $Pm\bar{3}n$, $C_{224}H_{450}Cl_{32}Mn_{56}N_{48}O_{137}P_{32}$, $a=b=c=28.423(3)$ Å, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $V=22962(4)$ Å³, $Z=2$, $T=200(2)$ K, $M=11210.46$, $\rho=1.601$ g cm⁻³, Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda=0.71073$ Å). $R_1=0.0618$, 202 Parameter, 2741 unabhängige Reflexe ($I>2\sigma(I)$), $\omega R_2=0.1987$ (alle 5047 Reflexe, GOF=1.065); Kristallstrukturanalyse von **II**: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $C_{61}H_{126}Cl_5Mn_{13}N_9O_{40}P_{10}$, $a=15.631(3)$, $b=27.563(5)$, $c=27.949(6)$ Å, $\beta=97.34(3)^\circ$, $V=11943(4)$ Å³, $Z=4$, $T=200(2)$ K, $M=2826.90$, $\rho=1.567$ g cm⁻³, Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda=0.71073$ Å). $R_1=0.0724$, 1218 Parameter, 13777 unabhängige Reflexe ($I>2\sigma(I)$), $\omega R_2=0.1855$ (alle 21023 Reflexe, GOF=1.019); Kristallstrukturanalyse von **III**: monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $C_{70}H_{141}Cl_4Mn_{14}N_{11}O_{44}P_{11}$, $a=16.047(3)$, $b=24.775(5)$, $c=16.994(3)$ Å, $\beta=103.82(3)^\circ$, $V=6561(2)$ Å³, $Z=2$, $T=200(2)$ K, $M=3092.59$, $\rho=1.559$ g cm⁻³, Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda=0.71073$ Å). $R_1=0.0603$, 1347 Parameter, 14127 unabhängige Reflexe ($I>2\sigma(I)$), $\omega R_2=0.1471$ (alle 18290 Reflexe, GOF=0.985). CCDC 832684 (**I**), 832685 (**II**) und 832686 (**III**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [12] B. Moulton, J. Lu, A. Mondal, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **2001**, 863.
- [13] a) A. Müller, *Nature* **2007**, *447*, 1035; b) A. Müller, P. Kögerler, A. W. M. Dress, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 222, 193.
- [14] a) 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; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6106; b) 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; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3857; c) X. J. Kong, Y. P. Ren, L. S. Long, Z. Zheng, R. B. Huang, L. S. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7016.
- [15] a) S. Nayak, Y. Lan, R. Clérac, C. E. Anson, A. K. Powell, *Chem. Commun.* **2008**, 5698; b) T. C. Stamatatos, A. Vinslava, K. A. Abboud, G. Christou, *Chem. Commun.* **2009**, 2839; c) C. Christmas, J. B. Vincent, J. C. Huffman, G. Christou, H.-R. Chang, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 934; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 915; d) Lit. [4d]; e) C. H. Ge, Z. H. Ni, C. M. Liu, A. L. Cui, D. Q. Zhang, H. Z. Kou, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 675.
- [16] a) T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4240; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4134; b) S. Nayak, L. M. C. Beltran, Y. Lan, R. Clérac, N. G. R. Hearn, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Dalton Trans.* **2009**, 1901; c) E. E. Moushi, T. C. Stamatatos, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou, A. J. Tasiopoulos, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5049.
- [17] a) M. Evangelisti, F. Luis, L. J. de Jongh, M. Affronte, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2534; b) M. Evangelisti, E. K. Brechin, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4672.