



# Selbstorganisation eines riesigen tetraedrischen 3d-4f-Einzelmolekülmagneten innerhalb eines Polyoxometallatsystems

Masooma Ibrahim,\* Valeriu Mereacre, Nicolas Leblanc, Wolfgang Wernsdorfer, Christopher E. Anson und Annie K. Powell\*

Professor Manfred Scheer zum 60. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** Ein tetraedrisches heterometallisches Polyoxometallat (POM)  $[Dy_{30}Co_8Ge_{12}W_{108}O_{408}(OH)_{42}(OH_2)_{30}]^{56-}$ , das Einzelmolekülmagnet(SMM)-Verhalten zeigt, wird beschrieben. Das Riesemolekül enthält die größte Zahl an 4f-Ionen aller bisher beschriebenen POM und ist das erste POM mit zwei verschiedenen 3d-4f- und 4f-Koordinationsclustern im selben POM-Netzwerk.

Supramolekulare Selbstorganisation ist eine Synthesestrategie, die auf dem Erreichen eines lokalen Energieminimums in einer molekularen Anordnung basiert. Dies kann zu spektakulären Strukturen führen, die auf keine andere Weise erreichbar sind.<sup>[1,2]</sup> Polyoxometallate (POMs) sind anionische, nanoskopische Metall-Sauerstoff-Cluster von Übergangsmetallen in hohen Oxidationsstufen wie  $Mo^{VI}$ ,  $W^{VI}$  und  $V^V$ , die sich ebenfalls durch Selbstorganisation bilden. Ein gezielte POM-Synthese kann durch sorgfältige Variation der Synthesebedingungen, wie z. B. der Konzentration der Reaktanten, des Lösungsmittels, des pH-Werts, der Gegenionen und der Temperatur, erreicht werden.<sup>[3]</sup> Es gibt ein steigendes Interesse an der Verwendung von POMs als „Superliganden“ für vielkernige Übergangsmetallcluster aufgrund deren potentiellen Anwendung in der Katalyse, als magnetische Materialien und in biologischen Systemen.<sup>[4]</sup> Ein besonders faszinierendes Anwendungsgebiet betrifft die Umschließung größerer Aggregate von 3d-Übergangsmetallen.<sup>[5]</sup> Die Herstellung vielkerniger lanthanoidhaltiger POMs erweist sich als schwierig, da Lanthanoidionen variable und üblicherweise höhere Koordinationszahlen als 3d-Kationen haben und aufgrund der geringen Energiedifferenz der verschiedenen Koordinationsgeometrien schwächere stereochemische Prä-

ferenzen zeigen.<sup>[6]</sup> Obwohl schon viele ausschließlich 3d-<sup>[4,5]</sup> oder 4f-substituierte<sup>[7–12]</sup> POMs beschrieben wurden, gibt es nur sehr wenige heterometallische 3d-4f-Systeme, und in noch weniger sind die 3d- und 4f-Kerne miteinander verbunden,<sup>[13–25]</sup> sondern eher räumlich und magnetisch voneinander getrennt. Die starke Oxophilie der 4f-Ionen gegenüber POMs kann die Bildung von 3d-4f-Aggregaten und deren „Einfang“ durch POM-Superliganden behindern. Zudem schränkt die Größe der 4f-Ionen üblicherweise deren Fähigkeit ein, als Linker zwischen lakunaren POM-Einheiten zu agieren und so polymere oder ungewöhnlich große POM-Anordnungen zu erzeugen.<sup>[7–12, 26–28]</sup> Erfolgreiche Versuche, 3d-4f-Cluster in einem POM-Netzwerk zu erzeugen, erforderten eine Anzahl verschiedener Synthesestrategien, wie die Verwendung vorgeformter heterometallischer Cluster als Ausgangsstoff für die Reaktion mit lakunaren Spezies<sup>[15, 16]</sup> oder die Zugabe von Koliganden zur Unterstützung der Bildung von 3d-4f-POM-Systemen.<sup>[17, 24]</sup> In einem weiteren Ansatz wurden 3d-substituierte Dimere vom Weakley-Typ mit 4f-Ionen zur Reaktion gebracht, um die labilen, äußeren  $M(H_2O)$ -Gruppen in POMs vom Sandwich-Typ ( $[M_4(H_2O)_2(GeW_9O_{34})_2]^{n-}$  mit  $M = Mn^{II}, Cu^{II}$ ) zu ersetzen.<sup>[18, 19]</sup> Dadurch blieb die Bildung von anisotropen High-Spin-3d-4f-haltigen POMs eine schwierige Aufgabe für Chemiker, der wir uns gerne annahmen.

Eine weitere Anregung ist die Entwicklung des Gebiets der 3d-4f-Koordinationscluster und ihrer Bedeutung für den molekularen Magnetismus,<sup>[29, 30]</sup> insbesondere für die Einzelmolekülmagnete (single molecule magnets; SMMs). SMMs sind Moleküle, die eine langsame Relaxation ihrer Magnetisierung unterhalb einer Blocking-Temperatur ( $T_B$ ) aufweisen. Die rationale Synthese von SMMs mit hohen  $T_B$ -Werten ist eine interessante Herausforderung für Syntheschemiker.<sup>[31]</sup> Kürzlich wurde eine Strategie zur Vereinigung von 3d- und 4f-Ionen im selben Molekül entwickelt. Diese Verbindungen weisen gemischte Relaxationspfade auf.<sup>[32]</sup> Die 3d-Ionen besitzen einen signifikanten Spin (S), und 4f-Ionen wie  $Dy^{III}$ ,  $Tb^{III}$  und  $Ho^{III}$  tragen eine signifikante Anisotropie bei, die zur Hinderung von Spin-Inversion erforderlich ist. Das Gebiet der POM-basierten SMMs ist relativ neu; nur wenige SMMs wurden bis heute veröffentlicht, und das  $[ErW_{10}O_{36}]^{9-}$  Polyanion stellt das erste Beispiel (2008) eines POM mit SMM-Eigenschaften dar.<sup>[32]</sup>

Wir haben eine systematische Untersuchung durchgeführt, um neue Wege für die Herstellung von heterometallischen, durch POM-Liganden stabilisierten 3d-4f-Clustern zu

[\*] Dr. M. Ibrahim,<sup>[†]</sup> Dr. N. Leblanc, Prof. A. K. Powell  
Institut für Nanotechnologie, Karlsruher Institut für Technologie  
76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Deutschland)  
E-Mail: masooma.ibrahim@kit.edu  
annie.powell@kit.edu

Dr. V. Mereacre, Dr. C. E. Anson, Prof. A. K. Powell  
Institut für Anorganische Chemie, Karlsruher Institut für Technologie  
Engesserstraße 15, 76131 Karlsruhe (Deutschland)  
Prof. W. Wernsdorfer  
Institut Néel CNRS/UJF UPR2940  
25 Rue des Martyrs BP 166, 38042 Grenoble cedex 9 (Frankreich)

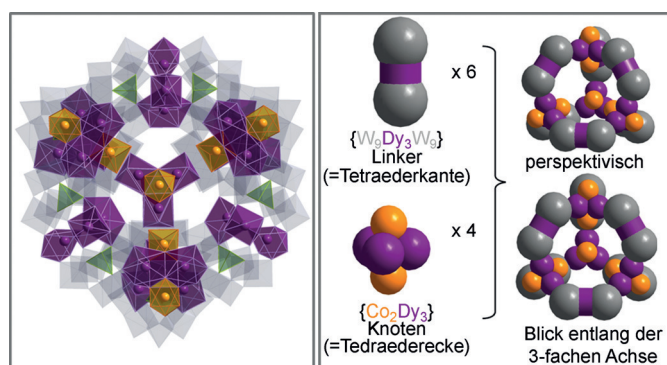
[†] Ständige Adresse: University of Balochistan  
87300, Quetta (Pakistan)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201504663> zu finden.

finden, auch mit der Aussicht zur Entwicklung neuer Arten von Clustern, die SMM-Verhalten zeigen. Hier berichten wir über die Herstellung und Eigenschaften des 3d-4f-Nano-cluster-Polyanions  $[(\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2\text{Dy}^{\text{III}}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})]_6[\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-OH})_6(\text{OH}_2)_6]_4^{56-}$  (**1**), das 30  $\text{Dy}^{\text{III}}$ , 8  $\text{Co}^{\text{II}}$  und 108  $\text{W}^{\text{VI}}$ -Metallzentren je polyanionischer Clustereinheit enthält und SMM-Eigenschaften zeigt.

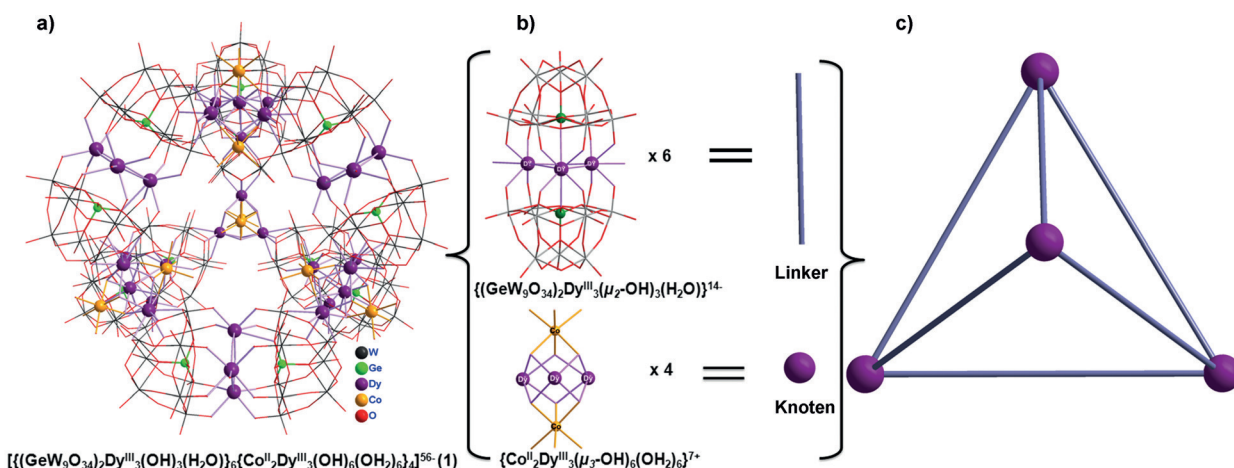
Das Polyanion **1** wurde als das hydrierte gemischte Cesium-Natrium-Cobalt-Salz  $\text{Cs}_{14}\text{Co}_6\text{Na}_{30}[(\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2\text{Dy}^{\text{III}}_3(\mu_2\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})]_6\{\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-OH})_6(\text{OH}_2)_6\}_4 \cdot \approx 370\text{H}_2\text{O}$  (**CsCoNa-1**) isoliert. Die Synthese erfolgte über einen direkten Selbstorganisationsprozess in wässriger Lösung. Nicht alle Gegenkationen bzw. Kristallwassermoleküle konnten in der Kristallstruktur lokalisiert werden, da diese in großer Entfernung vom Cluster stark fehlgeordnet sind. Dennoch ist die oben beschriebene Formel in guter Übereinstimmung mit den mikroanalytischen Daten. Das Polyanion **1** ist mit Abstand das größte diskrete heterometallische Polyoxowolframat und enthält die höchste Anzahl an Dysprosium-Kernen aller bisher veröffentlichten POMs. Es weist eine in der POM-Chemie neue Topologie auf, die beschrieben werden kann als hohler Riesentetraeder. Der Aufbau dieses stark negativ geladenen, riesigen POM-Aggregats basiert auf der Kombination zweier verschiedener struktureller Komponenten. Die erste verkörpert ein Sandwich-Motiv aus der POM-Chemie, die zweite ein Hydroxo-verbrücktes 3d-4f-Aggregat, bekannt aus der Chemie der Koordinationscluster.

Die Struktur von **1** (Abbildung 1) ist zusammengesetzt aus sechs anionischen Bausteinen vom Sandwich-Typ, in denen eine trigonal planare  $\{\text{Dy}^{\text{III}}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{OH}_2)\}^{6+}$ -Einheit zwischen zwei trilakunaren  $[\text{A}-\alpha\text{-GeW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ -Anionen geschichtet ist. Ähnliche dreikernige Lanthanoidstrukturen wurden in einigen lanthanoidhaltigen POMs vom Sandwich-Typ beobachtet,<sup>[44]</sup> doch ist üblicherweise ein Carbonat-Anion in der dreikernigen Anordnung eingeschlossen.<sup>[44c-h]</sup> Die  $\{(\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2\text{Dy}^{\text{III}}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})\}$ -Einheiten sind über vier kationische trigonal-bipyramidale 3d-4f- $\{\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-OH})_6(\text{OH}_2)_6\}^{7+}$ -Koordinationscluster verknüpft. Somit verbindet jede dimere Untereinheit zwei  $\{\text{Co}_2\text{Dy}_3\}$ -Cluster (Abbildung 1 und S1 in den Hintergrundinformationen (SI)),



**Abbildung 1.** Links: Polyederdarstellung von **1**. Farbcode:  $\text{WO}_6$ -Oktaeder grau,  $\text{GeO}_4$ -Tetraeder grün,  $\text{CoO}_6$  orange,  $\text{DyO}_x$  violett. Rechts: Aufbau der Riesentetraeder-Topologie des Polyanions **1** durch die  $\{\text{W}_9\text{Dy}_3\text{W}_9\}$ - und  $\{\text{Co}_2\text{Dy}_3\}$ -Bausteine.

während jede  $\{\text{Co}_2\text{Dy}_3\}$ -Untereinheit durch drei dimere Keggin-Einheiten koordiniert ist, was in einer Anordnung mit idealer  $T_d$ -Symmetrie resultiert (Abbildung 2c). Zwei Dy-Kerne in den  $\{\text{Dy}_3\}$ -Einheiten haben eine reguläre trigonal prismatische Koordinationsgeometrie durch zwei verbrückende Hydroxo-Liganden und vier terminale Oxido-Liganden der lakunaren Flächen der Polyoxowolframate mit Dy-O-Bindungslängen im Bereich von 2.201(115)–2.373(18) Å. Das dritte Dy in jedem Dreieck hat einen zusätzlichen Aqua-Liganden ( $\text{Dy-OH}_2 > 2.5$  Å), der seine Koordinationsumgebung zu überkappt trigonal-prismatisch erweitert. Der Grad der Protonierung der Hydroxo-Brücken wurde durch Bindungswertsummen(BVS)-Überlegungen festgestellt,<sup>[45]</sup> mit berechneten Ladungen an den Sauerstoffen zwischen 1.1 und 1.5. Die Dy-O(H)-Dy-Winkel sind im Bereich von 146.9(9)–154.5(8)°. Die heterometallischen kationischen 3d-4f-Untereinheiten  $\{\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-OH})_6(\text{OH}_2)_6\}^{7+}$  sind verwandt mit der  $\{\text{Ce}^{\text{IV}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}_2\}$ -Einheit in  $[\{\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}\}_6\{\text{Ce}_3\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O})_4(\mu_2\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PO}_4)\}]^{47-}$ .<sup>[15]</sup> Jede besteht aus zwei  $\text{Co}^{\text{II}}$ - und drei  $\text{Dy}^{\text{III}}$ -Ionen, die einen trigonal-bipyramidalen Kern bilden, mit den  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Kationen an den apikalen Positionen. Die Metallzentren sind verknüpft über sechs  $\mu_3\text{-OH}$ -Gruppen (bestätigt durch BVS-Analyse,<sup>[45]</sup> mit Ladungen für

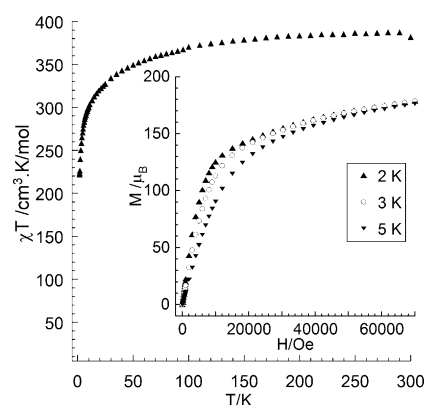


**Abbildung 2.** a) Kombinierte Drahtmodell/Kugel-Stab-Darstellung von **1**:  $[(\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2\text{Dy}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})]_6\{\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-OH})_6(\text{OH}_2)_6\}_4^{56-}$  (**1**). b) Bausteine von **1**. Die tetraedrischen Einheiten in **1** entstehen durch Verknüpfung der sechs  $\{(\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2\text{Dy}^{\text{III}}_3(\mu_2\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})\}^{14-}$ -Einheiten über vier heterometallische  $\{\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-OH})_6(\text{OH}_2)_6\}^{7+}$ -Einheiten. c) Riesentetraedrische Geometrie von **1**. Farbcode: W grau, Co orange, Dy violett, Ge grün.

Sauerstoff im Bereich 1.10–1.14) über jede dreieckige  $\{\text{Dy}_2\text{Co}\}$ -Fläche. Jedes  $\text{Dy}^{\text{III}}$  hat eine achtfach koordinierte, verzerrt quadratisch-antiprismatische Geometrie, zusammengesetzt aus vier Sauerstoff-Donoren aus  $\mu_3$ -Oxo-Liganden und vier Oxido-Brücken um eine quadratische  $\text{W}_4$ -Fläche einer  $[\text{GeW}_9\text{O}_{34}]_{10}$ -Einheit und Dy-O-Bindungslängen im Bereich 2.320(17)–2.470(17) Å. Die Co-Kerne besitzen eine verzerrt oktaedrische Geometrie von drei  $\mu_3$ -OH-Gruppen und drei terminalen Wassermolekülen mit Co-O-Bindungslängen zwischen 2.076(16)–2.121(17) Å. Die Dy-O-Dy- und Dy-O-Co-Bindungswinkel sind im Bereich von 102.9(7)° und 104.6(6)°. Diese Anordnung aus vier  $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{Dy}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-OH})_6(\text{OH}_2)_6\}^{7+}$ - und sechs  $\{(\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2\text{Dy}^{\text{III}}_3(\mu_2\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})\}^{14-}$ -Untereinheiten resultiert in einem riesigen, hohlen, tetraedrischen Heterometallcluster mit einer Seitenlänge von ca. 3.2 nm (Abbildung 2 a) und einer zentralen Kavität von etwa 1.3 nm Durchmesser. Die mittig auf den Flächen gelegenen Öffnungen (teilweise durch  $\text{Cs}^+$ -Ionen verschlossen) von ca. 1.0 nm führen zu der zentralen Kavität.  $\text{Na}^+$ -Ionen verbinden die Riesentetraeder innerhalb des Kristalls. Die übrigen Gegenkationen und Wassermoleküle sind stark fehlgeordnet.

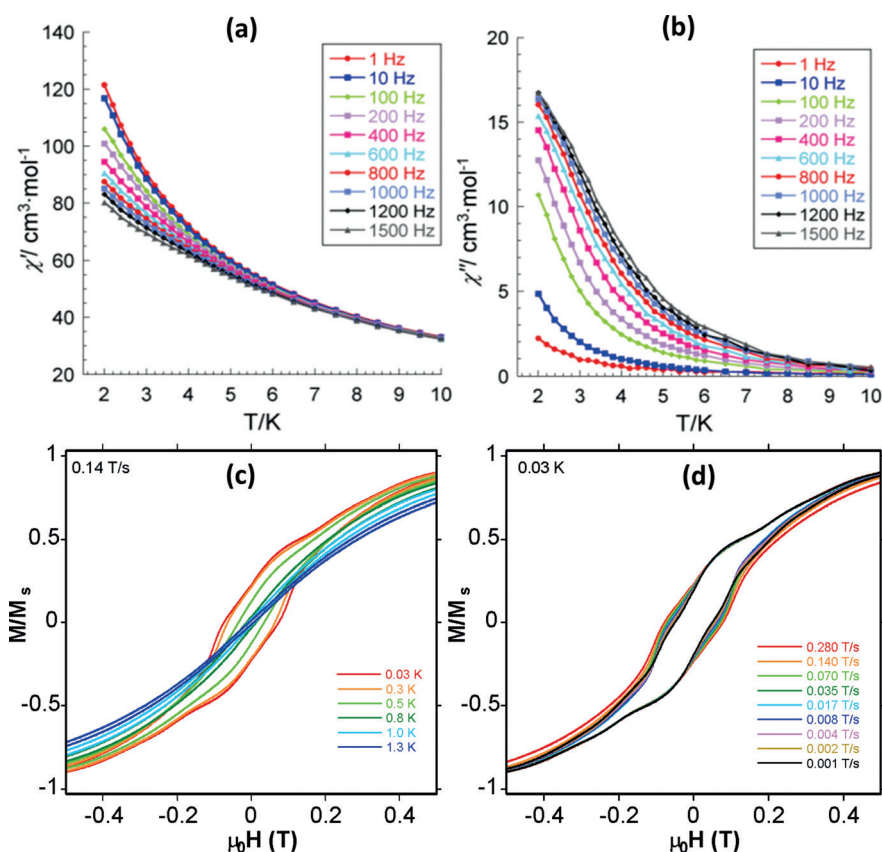
Suszeptibilitätsmessungen bei statischem Feld (direct current, dc) des Polyanions **CsCoNa-1** wurden unter einem Magnetfeld von 100 Oe zwischen 300 und 1.8 K durchgeführt. Die Auftragung  $\chi T$  gegen  $T$  ( $\chi$ : molare magnetische Suszeptibilität) ist in Abbildung 3 dargestellt. Bei 300 K ist der experimentell bestimmte  $\chi T$ -Wert für **CsCoNa-1** ( $383.0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ) pro Molekül niedriger als der erwartete Wert von  $451.4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  für 30  $\text{Dy}^{\text{III}}$ -Ionen ( $S=5/2$ ,  $L=5$ ,  $^6H_{15/2}$ ,  $g=4/3$ ) und 14  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Ionen ( $S=3/2$ ,  $g=2$ ), was wahrscheinlich aus schwachen antiferromagnetischen Wechselwirkungen innerhalb der Moleküle resultiert. Beim Absenken der Temperatur bleibt  $\chi T$  bis ca. 120 K fast konstant, danach sinkt  $\chi T$  bis auf  $222.1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  bei 1.8 K. Dieser allmähliche Rückgang mit sinkender Temperatur kann von der Depopulation der Subniveaus, der hohen Anisotropie der paramagnetischen Metallkerne und/oder schwachen antiferromagnetischen Wechselwirkungen stammen. Die Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei sehr niedrigen Temperaturen zeigt einen relativ schnellen Anstieg der Magnetisierung unterhalb 10000 Oe und dann einen allmählichen Anstieg ohne klare Sättigung bis zu einem Feld von 70000 Oe auf einen Wert von  $178.7 \mu_B$  (Abbildung 3, Einschub). Dieses Verhalten weist auf eine signifikante Anisotropie innerhalb des Systems hin.

Wechselfeld-Suszeptibilitätsmessungen wurden ohne zusätzliches sta-



**Abbildung 3.** Auftragung von  $\chi T$  gegen  $T$  für **CsCoNa-1** bei einem Feld von 0.01 T. Einschub:  $M$ - $H$ -Kurven für **CsCoNa-1** bei den angegebenen Temperaturen.

tisches Magnetfeld durchgeführt, um die dynamischen Eigenschaften dieses Systems weiter zu untersuchen. Die beobachteten Out-of-Phase-Signale (etwa 15 % der In-Phase-Signale) geben einen klaren Hinweis auf langsame Relaxation der Magnetisierung unterhalb 8 K (Abbildung 4 a,b). Die In-Phase- und Out-of-Phase-Signale sind frequenzabhängig.



**Abbildung 4.** Temperaturabhängigkeit a) der In-Phase- und b) der Out-of-Phase-Komponente der magnetischen Suszeptibilität im Wechselfeld für **CsCoNa-1** ohne konstantes Feld. c) Magnetisierung ( $M$ ) als Funktion des angelegten Felds ( $\mu_0 H$ ) für einen Einkristall von Verbindung **CsCoNa-1**. Die resultierenden Hystereseschleifen sind im Temperaturbereich 1.3–0.03 K bei einer Feldscanrate von  $0.14 \text{ T s}^{-1}$  dargestellt. d) Magnetisierung ( $M$ ) als Funktion des angelegten Felds ( $\mu_0 H$ ) für **CsCoNa-1**; Hystereseschleifen bei den genannten Feldscanraten bei einer konstanten Temperatur von 0.03 K.



Um Relaxation durch Quantentunneln zu unterdrücken, wurden schwache konstante Felder zwischen 500 und 2500 Oe angelegt (Abbildung S6), jedoch ohne Einfluss auf den Relaxationsmodus, was darauf hindeutet, dass der Prozess bei 1.8 K und darüber nicht durch Quanteneffekte beeinflusst wird. Die Relaxationsdynamik wurde außerdem durch Micro-SQUID-Messungen untersucht, die klare Hysterese-Effekte unterhalb 1.3 K bei  $0.14 \text{ T s}^{-1}$  mit sichtbaren Stufen in den  $M$ - $\mu_0 H$ -Kurven erkennen lassen (Abbildung 4c,d). Dies zeigt klar das Vorhandensein langsamer Relaxation der Magnetisierung im Zusammenhang mit dem für ein SMM-System typischen resonanten Quantentunneln sowie der Temperatur- und Scanraten-unabhängigen Natur des Koerzitivfeldes. Daher ist bei Temperaturen unterhalb 0.3 K die Breite der Hystereseschleife im Wesentlichen temperaturunabhängig, was die Existenz einer Quantenordnung nahelegt, in der die Relaxation der Magnetisierung durch Quantentunneln stattfindet.

Zum ersten Mal wurde ein riesiges 3d-4f- und 4f-haltiges heterometallisches Polyoxometallat durch selbstorganisatorische Synthese erhalten. Das Riesenmolekül enthält zwei verschiedene Cluster, eine 3d-4f- $\{\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-OH})_6(\text{OH}_2)_6\}^{7+}$ - und eine 4f- $\{\text{Dy}^{\text{III}}_3(\mu_2\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})\}^{6+}$ -Einheit, die dem System SMM-Eigenschaften verleihen. Die Verbindung enthält die höchste Zahl von 4f-Ionen aller bisher veröffentlichten POMs. Der Schlüssel zur Isolierung dieses 3d-4f-POM war das Auffinden von Reaktionsbedingungen, welche die Bildung der 3d-4f-Bausteine und die Selbstorganisationsreaktion begünstigen.

### Experimentelles

Synthese von **CsCoNa-1**:  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.106 g, 0.445 mmol) wurde in 20 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Anschließend wurde festes  $\text{Na}_{10}[\text{A-}\alpha\text{-GeW}_9\text{O}_{34}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}^{[46]}$  (0.60 g, 0.21 mmol) zugegeben und solange gerührt, bis eine klare pinke Lösung erhalten wurde. Nun wurden 0.30 mL einer 1 M Lösung von  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0.131 g, 0.299 mmol) in kleinen Portionen zugegeben. Die resultierende Mischung wurde 5 Minuten gerührt, und festes  $\text{LiOH}$  (0.008 g, 0.334 mmol) wurde zugegeben, was den pH-Wert der Lösung von 6.3 auf 7.8 erhöhte. Diese Mischung wurde bei  $80^\circ\text{C}$  eine Stunde gerührt. Nach dem Absetzen des neu entstandenen Feststoffs wurde filtriert, und 0.05 mL einer 1 M Lösung von  $\text{CsCl}$  wurde zum Filtrat gegeben. Langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur ergab nach etwa drei Wochen pinkes kristallines **CsCoNa-1**, das durch Filtration isoliert und an der Luft getrocknet wurde. Ausbeute: 70 mg (10% bezogen auf W). IR (2% KBr-Pellet):  $\tilde{\nu} = 938$  (m), 800 (s), 669 (s), 539 (m), 482 (m), 423 (w)  $407 \text{ cm}^{-1}$  (w). Elementaranalyse (%) ber. (gef.): Cs 4.28 (4.13), Na 1.58 (1.46), Co 1.90 (1.86), W 45.72 (45.80), Ge 2.01 (1.94), Dy 11.22 (11.50).

### Danksagung

M.I. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG-IB 123/1–1) und der University of Balochistan, Pakistan, für die Möglichkeit, ihre Doktorarbeit und ein Postdoktorat an der Jacobs University und am KIT durchzuführen. N.L. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung. M.I. und A.K.P. danken dem Helmholtz-STN-Programm. V.M. dankt der DFG (TR88) für Förderung. Wir danken Sven Stahl für die TGA-

Messungen. Abbildungen 1 und 2 wurde mit Diamond Version 3.2c erstellt (Copyright Crystal Impact GbR).

**Stichwörter:** Anorganische Synthese · Dysprosium · Einzelmolekülmagnete · Polyoxometallate · Selbstorganisation

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15574–15578  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 15795–15799

- [1] G. M. Whitesides, M. Boncheva, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4769–4774.
- [2] A. Müller, E. Beckmann, H. Bögge, M. Schmidtman, A. Dress, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1162–1167; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1210–1215.
- [3] „Polyoxometalates“: M. T. Pope, U. Kortz in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, Wiley, New York, **2012**.
- [4] O. Oms, A. Dolbecq, P. Mialane, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7497–7536.
- [5] B. S. Bassil, M. Ibrahim, R. Al-Oweini, M. Asano, Z. Wang, J. van Tol, N. S. Dalal, K.-Y. Choi, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjio, U. Kortz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5961–5964; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6083–6087.
- [6] S. A. Cotton, *Lanthanides: Comparison to 3d Metals*, *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, Wiley, New York, **2012**.
- [7] F. Hussain, W. R. Gable, M. Speldrich, P. Kögerler, C. Boskovic, *Chem. Commun.* **2009**, 328–330.
- [8] F. Hussain, F. Conrad, G. R. Patzke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9088–9091; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9252–9255.
- [9] F. Hussain, B. Spingler, F. Conrad, M. Speldrich, P. Kögerler, C. Boskovic, G. R. Patzke, *Dalton Trans.* **2009**, 4423–4425.
- [10] C. Ritchie, E. G. Moore, M. Speldrich, P. Kögerler, C. Boskovic, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7702–7705; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7868–7871.
- [11] C. Ritchie, C. E. Miller, C. Boskovic, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12037–12039.
- [12] C. Ritchie, V. Baslon, E. G. Moore, C. Reber, C. Boskovic, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1142–1151.
- [13] A. Merca, A. Müller, J. van Slageren, M. Läge, B. Krebs, J. *Cluster Sci.* **2007**, *18*, 711–719.
- [14] W. L. Chen, Y. G. Li, Y. H. Wang, E. B. Wang, Z. M. Zhang, *Dalton Trans.* **2008**, 865–867.
- [15] X. K. Fang, P. Kögerler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8123–8126; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8243–8246.
- [16] X. K. Fang, P. Kögerler, *Chem. Commun.* **2008**, 3396–3398.
- [17] B. Nohra, P. Mialane, A. Dolbecq, E. Rivière, J. Marrot, F. Sécherresse, *Chem. Commun.* **2009**, 2703–2705.
- [18] S. Reinoso, J. R. Galán-Mascarós, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 377–379.
- [19] S. Reinoso, J. R. Galán-Mascarós, L. Lezama, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9587–9593.
- [20] S. Reinoso, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6610–6615.
- [21] Z. M. Zhang, Y. G. Li, S. Yao, E. B. Wang, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6475–6479.
- [22] X. J. Feng, W. Z. Zhou, Y. G. Li, H. S. Ke, J. K. Tang, R. Clérac, Y. H. Wang, Z. M. Su, E. B. Wang, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2722–2724.
- [23] A. H. Ismail, B. S. Bassil, G. H. Yassin, B. Keita, U. Kortz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6163–6166.
- [24] H. H. Wu, S. Yao, Z. M. Zhang, Y. G. Li, Y. Song, Z. J. Liu, X. B. Han, E. B. Wang, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 342–346.
- [25] J.-W. Zhao, Y.-Z. Li, F. Ji, Y. Yuan, L.-J. Chena, G.-Y. Yang, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 5694–5706.
- [26] K. Wassermann, M. H. Dickman, M. T. Pope, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1445–1448; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1513–1516.

- [27] B. S. Bassil, M. H. Dickman, I. Römer, B. von der Kammer, U. Kortz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6192–6195; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6305–6308.
- [28] S. Reinoso, M. Giménez-Marqués, J. R. Galán-Mascarós, P. Vitoria, J. M. Gutiérrez-Zorrilla, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8384–8388; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8562–8566.
- [29] J.-P. Sutter, M. L. Kahn, *Magnetism: Molecules to Materials*, Wiley, New York, **2001**.
- [30] R. Sessoli, A. K. Powell, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2328–2341.
- [31] G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, *Single-Molecule Magnets*, MRS Bulletin, **2000**.
- [32] K. C. Mondal, A. Sundt, Y. Lan, G. E. Kostakis, O. Waldmann, L. Ungur, L. F. Chibotaru, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7550–7554; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7668–7672.
- [33] M. A. AlDamen, J. Clemente-Juan, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, A. Gaita-Ariño, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8874–8875.
- [34] 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. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5609–5612; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5691–5694.
- [35] M. A. AlDamen, S. Cardona-Serra, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, C. Martí-Gastaldo, F. Luis, O. Montero, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3467–3479.
- [36] J.-D. Compain, P. Mialane, A. Dolbecq, I. M. Mbomekallé, J. Marrot, F. Sécheresse, E. Rivière, G. Rogez, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3077–3081; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3123–3127.
- [37] Q. Wu, Y. G. Li, Y. H. Wang, R. Clérac, Y. Lu, E. B. Wang, *Chem. Commun.* **2009**, 5743–5745.
- [38] X. Fang, M. Speldrich, H. Schilder, R. Cao, K. P. O'Halloran, C. L. Hill, P. Kögerler, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2760–2762.
- [39] M. Ibrahim, Y. H. Lan, B. S. Bassil, Y. X. Xiang, A. Suchopar, A. K. Powell, U. Kortz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4708–4711; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4805–4808.
- [40] C. Ritchie, M. Speldrich, R. W. Gable, L. Sorace, P. Kögerler, C. Boskovic, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7004–7014.
- [41] H. El Moll, A. Dolbecq, J. Marrot, G. Rousseau, M. Haouas, F. Taulelle, R. Guillaume, W. Wernsdorfer, B. Keita, P. Mialane, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3845–3849.
- [42] K. Suzuki, R. Sato, N. Mizuno, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 596–600.
- [43] M. Ibrahim, H. Haider, Y. Lan, B. S. Bassil, A. M. Carey, R. Liu, G. Zhang, B. Keita, W. Li, G. E. Kostakis, A. K. Powell, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5179–5188.
- [44] a) W. H. Knoch, P. J. Domaille, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1577–1584; b) M. H. Alizadeh, H. Eshtiagh-Hosseini, R. Khoshnavazi, *J. Mol. Struct.* **2004**, *688*, 33–39; c) R. Khoshnavazi, R. Sadeghi, L. Bahrami, *Polyhedron* **2008**, *27*, 1855–1859; d) R. Khoshnavazi, S. Tayamon, *J. Coord. Chem.* **2010**, *63*, 3356–3364; e) R. Khoshnavazi, S. Gholamyan, *J. Coord. Chem.* **2010**, *63*, 3365–3372; f) R. Khoshnavazi, L. Bahrami, S. Gholamyan, *J. Mol. Struct.* **2011**, *990*, 57–62; g) R. Khoshnavazi, L. Bahrami, H. Davoodi, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *382*, 158–161; h) R. Khoshnavazi, F. Nicoló, H. A. Rudbari, E. Naseri, A. Aminipour, *J. Coord. Chem.* **2013**, *66*, 1374–1383.
- [45] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 244–247.
- [46] G. Hervé, A. Tézé, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2115–2117.
- [47] Kristallographische Daten für  $\text{Co}_{14}\text{Cs}_{14}\text{Dy}_{30}\text{Ge}_{12}\text{H}_{842}\text{Na}_{30}\text{O}_{850}\text{W}_{108}$ , 43426  $\text{g mol}^{-1}$ ,  $T = 100(2)$  K, trigonal,  $P\bar{3}$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 29.8349(10)$ ,  $c = 48.184(3)$  Å,  $V = 37144(4)$  Å<sup>3</sup>,  $F(000) = 38952$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 3.883 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 21.230 \text{ mm}^{-1}$ ; 290385 Daten, davon 50321 eindeutig,  $R_{\text{int}} = 0.0845$ , 2176 Parameter, finale  $wR_2 = 0.2222$ ,  $S = 1.452$  (alle Daten),  $R_1 = 0.0726$  (35167 mit  $I > 2\sigma(I)$ ), max. diff. Peak/Loch + 6.62, –6.26 e Å<sup>–3</sup> (nahe W). FIZ-CSD-Nummer 429128.

Eingegangen am 28. Mai 2015

Online veröffentlicht am 22. September 2015