

VIP Polyoxometallate Very Important Paper

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2025, 64, e202418864

doi.org/10.1002/anie.202418864

Redox-Selbstequilibrung in molekularen Vanadiumoxid-Mischungen ermöglicht Multi-Elektronenspeicherung

Moritz Remmers⁺, Boris Mashtakov⁺, Stefan Repp, Alexandra Stefanie Jessica Rein, Ke Wang, Montaha Anjass, Zhengfan Chen, Luca M. Carrella, Eva Rentschler, und Carsten Streb*

Abstract: Polyoxometallate (POM) sind ideale Komponenten für die reversible Multielektronenspeicherung in der Energietechnik. Bislang werden in den meisten Redox-Anwendungen nur einzelne POM-Spezies verwendet, was die Anzahl der Elektronen, die innerhalb eines bestimmten Potenzialfensters gespeichert werden können, begrenzt. Hier berichten wir, dass eine spontane Redox-Selbstequilibrung während der Clustersynthese zur Bildung von zwei strukturell verwandten Polyoxovanadaten führt, die anschließend zu Ko-Kristallen aggregieren. Dies führt zu Systemen mit deutlich erhöhter Redox-Reaktivität. Das gemischte POM-System wurde durch nichtwässrige Selbstassemblierung einer Vanadat-Vorstufe in Gegenwart von Mg^{2+} gebildet, was zu zwei gemischtvalenten ($V^{IV/V}$) Spezies führte, $[(MgOH)V_{13}O_{33}Cl]^{4-}$ ($=\{MgV_{13}\}$) und der Di-Vanadium-funktionalisierten Spezies $[V_{14}O_{34}Cl]^{4-}$ ($=\{V_{14}\}$), die in einer 1:1-Molstöchiometrie ko-kristallisieren. Experimentelle Daten zeigen, dass $\{MgV_{13}\}$ im nativen Zustand um drei Elektronen und $\{V_{14}\}$ um fünf Elektronen reduziert ist. Elektrochemische Untersuchungen in Lösung zeigen, dass das System reversibel bis zu vierzehn Redoxübergängen (vorläufig zwölf 1-Elektronen-Prozesse und zwei 2-Elektronen-Prozessen zugeordnet) im Potenzialbereich zwischen $-2,15$ V und $+1,35$ V (gegen Fc^+/Fc) durchlaufen kann. Die Studie zeigt, wie hochgradig redoxaktive, wohldefinierte Mischungen aus gemischtvalenten molekularen Metalloxiden durch Redox-Selbstequilibrung während der Synthese zugänglich gemacht werden können, was neue Möglichkeiten für die molekulare Energiespeicherung eröffnet.

Molekulare Metalloxide, so genannte Polyoxometallate (POM), sind einzigartige funktionelle Moleküle, die aufgrund ihrer abstimmbaren Struktur und Reaktivität großes Interesse auf sich gezogen haben.^[1] POM werden in verschiedenen Bereichen von Wissenschaft und Technik eingesetzt, von Biomedizin und Therapeutika^[2–4] bis hin zu molekularer Elektronik,^[5,6] supramolekularen Verbindungen^[7,8] und Katalyse.^[9]

Eine Schlüsselfunktion von POMs ist ihre Fähigkeit, mehrere Elektronen reversibel zu speichern und freizusetzen, was sie zu idealen molekularen Komponenten für Energieumwandlungs- und Speicherungstechnologien macht.^[10,11] Im Allgemeinen verschiebt jedes einem POM-Cluster hinzugefügte Elektron das Reduktionspotenzial zu negativeren Werten.^[12] Die elektrochemische Potenzialdifferenz zwischen zwei reversiblen Ein-Elektronen-Übergängen in POMs liegt üblicherweise im Bereich von $\sim 0,4$ V bis $0,6$ V (siehe SI, Abschnitt 2.11). Darüber hinaus wird die

maximale Gesamtzahl der Elektronen, die pro Clustereinheit gespeichert werden können, durch den Clustertyp (d. h. die Anzahl und Art der vorhandenen Metallzentren) sowie durch die elektrochemischen Stabilitäten des Clusters, des Lösungsmittels und des Leitsalzes bestimmt.

Für die meisten Anwendungen im Bereich der Energiespeicherung (Batterien, Redox-Flow-Batterien, Solarenergiespeicher usw.) ist die Erhöhung der Anzahl der gespeicherten Elektronen ein wichtiger Entwicklungsfaktor.^[13,14]

Angeregt durch diese Herausforderungen haben sich bahnbrechende Arbeiten darauf konzentriert, wie die Elektronenspeicherung in POMs maximiert werden kann. Irle, Yoshikawa, Awaga und Mitarbeiter zeigten, dass die Integration von POM in Lithium-Ionen-Batterieelektroden die reversible Speicherung von bis zu 24 Elektronen auf dem Keggin-Polyoxowolframat $[PMo_{12}O_{40}]^{n-}$ ($n=3-27$) ermöglicht.^[17,18] Die Pionierarbeit von Symes, Poblet, Nyman und Cronin auf dem Gebiet der Redoxchemie von POM in Lösung hat gezeigt, dass die super-reduzierten Dawson-

[*] M. Sc. M. Remmers,⁺ M. Sc. B. Mashtakov,⁺ M. Sc. Z. Chen, Dr. L. M. Carrella, Prof. Dr. E. Rentschler, Prof. Dr. C. Streb
Department Chemie
Johannes Gutenberg Universität Mainz
Duesbergweg 10–14, 55128 Mainz, Deutschland
E-mail: carsten.streb@uni-mainz.de
Dr. S. Repp, M. Sc. A. S. J. Rein, M. Sc. K. Wang, Dr. M. Anjass
Institut für anorganische Chemie I
Universität Ulm
Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm, Deutschland

Dr. M. Anjass
Department Chemie
University of Sharjah
P. O. Box 27272, 500001 Sharjah, United Arab Emirates

[†] Diese Autoren haben gleichermaßen beigetragen.

© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

Polyoxowolframate $[P_2W_{18}O_{62}]^{n-}$ ($n=6-24$) in Gegenwart von ladungsausgleichenden Li^+ - oder H^+ -Gegenionen in wässrigen Medien bis zu 18 Elektronen pro Cluster reversibel speichern können. Das System wurde für die elektrochemische on-demand Wasserstoffherzeugung weiterentwickelt.^[19,20]

Polyoxovanadate (POV) sind in letzter Zeit aufgrund ihrer einzigartigen strukturellen und elektronischen Vielseitigkeit^[21-25] in Verbindung mit außergewöhnlichen Redox-Eigenschaften in den Mittelpunkt der Aufmerksamkeit gerückt.^[11,26,27] In einer Reihe herausragender Berichte haben Matson und Mitarbeiter gezeigt, dass Derivate von Alkoxid-funktionalisierten Lindqvist-POVs $[V_6O_7(OR)_{12}]$ ($R=Me, Et$) mehrere (protonengekoppelte) Elektronenübertragungen durchführen können, was die Energiespeicherung in nichtwässrigen POV-basierten Redox-Flow-Batterien ermöglicht.^[28-30] Außerdem haben einige von uns vor kurzem gezeigt, wie die Metallfunktionalisierung in Dodecavanadat-Derivaten genutzt werden kann, um die Anzahl und die Position der Redoxübergänge einzustellen.^[31-33] Während sich diese Studien in erster Linie auf Energietechnologien konzentrierten, ist es erwähnenswert, dass gemischtvalente POVs auch in den Bereichen molekularer Magnetismus und Spintronik als potenzielle Komponenten für Datenspeichersysteme auf großes Interesse gestoßen sind. Bei der Betrachtung der Verwendung von POMs für die Speicherung und den Transport von mehreren Elektronen besteht eine Gemeinsamkeit darin, dass in diesen Studien in der Regel jeweils nur eine POM-Clusterart verwendet wird. Die kombinierte Verwendung von zwei oder mehr Arten zur Maximierung der Elektronenspeicherkapazität wurde dagegen bisher noch nicht untersucht. Dies könnte auf Probleme im Zusammenhang mit Inkompatibilitäten zwischen den Spezies zurückzuführen sein, einschließlich Redoxreaktionen zwischen den Clustern, abweichende chemische Stabilität oder Löslichkeitsbereiche.

Hier schlagen wir ein Konzept zur Überwindung dieser Herausforderungen vor, indem wir Designer-Elektronenspeicher-materialien entwickeln, bei denen zwei individuelle POV-Cluster synthetisiert und selektiv aus einer gemeinsamen Reaktionslösung kristallisiert werden. Wichtig ist, dass die Clusterbildung und das Redox-Gleichgewicht innerhalb der Reaktionslösung erreicht werden, wodurch sichergestellt wird, dass keine chemischen Unverträglichkeiten für die beiden angestrebten Clusterspezies entstehen. Dieser Ansatz führt zu einer 1:1-Mischung aus zwei POVs mit dem in Abbildung 1 gezeigten formalen Aufbau, bei der die Kombination der einzelnen Redox-Prozesse an beiden Clustern zu bis zu vierzehn Redox-Übergängen im Potenzialbereich zwischen $-2,15$ V und $+1,35$ V (gegenüber Fc^+/Fc) führt. Mechanistische Studien erklären die Clusterbildung, die Clusterstabilität und den Mechanismus der Ladungsspeicherung. Diese Erkenntnisse geben Aufschluss darüber, wie physikalische und elektronische Strukturen zusammenwirken, um technologisch wichtige Redox-Eigenschaften zu erzeugen.

Zur Entwicklung des gemischten Clustersystems bauten wir auf früheren Studien einiger von uns auf, in denen wir die Mono- oder Di-Metall-Funktionalisierung des Dodeca-

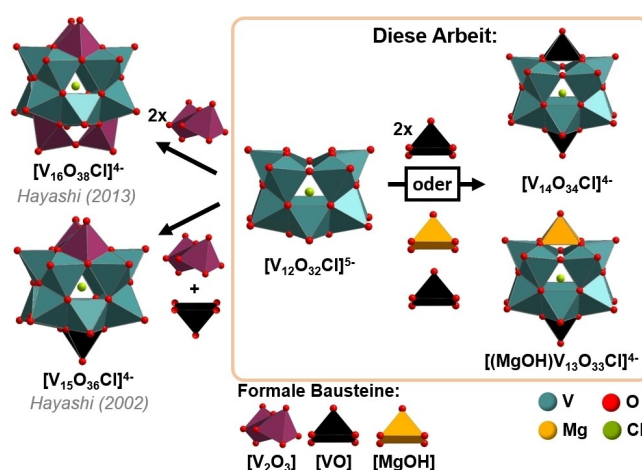


Abbildung 1. Formales Aufbauschema und Strukturvergleich des Mischcluster-Ko-Kristalls **1** im Vergleich zu den strukturell verwandten, literaturbekannten Spezies $(nBu_4)_4[V_{16}O_{38}Cl]$ und $(nBu_4)_4[V_{15}O_{36}Cl]$ ^[15,16] Man beachte, dass **1** synthetisch unter Verwendung von $[V_{10}O_{26}]^{4-}$ als Vanadat-Vorstufe gewonnen wird.

vanadat-Clusters $(NMe_2H_2)_2[V_{12}O_{32}Cl]^{3-}$ ($=\{V_{12}\}$) erforscht hatten.^[33-37]

Hier zeigen wir, wie unter nichtwässrigen Synthesebedingungen die gleichzeitige Bildung und Redox-Equilibration von zwei eng verwandten $\{V_{12}\}$ -Derivaten erreicht werden konnte, was den Zugang zu gemischten Ko-Kristallen ermöglichte, die eine reversible Mehrelektronenaufnahme und -abgabe zeigen. Die Titelverbindung **1** wurde durch Reaktion der gemischtvalenten Vorstufe $(nBu_4N)_4[V^{IV}_2V^V_8O_{26}]$ ($= (nBu_4N)_4\{V_{10}\}$)^[38,39] mit der Magnesium- und Chloridquelle $MgCl_2$ (wasserfrei) in Acetonitril bei $75^\circ C$ synthetisiert. Die Diffusion von Diethylether in die grüne Reaktionslösung ergab tiefgrüne Kristalle von **1**, die für die Röntgeneinkristallbeugung geeignet waren (Ausbeute: 70 % bezogen auf V). Die Zusammensetzung und Reinheit der Verbindung wurde durch ATR-IR- UV/Vis/NIR- und EPR-Spektroskopie, hochauflösende Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI MS), thermogravimetrische Analyse (TGA) und Einkristall-Röntgenbeugung bestätigt (siehe SI).

Die Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse ergab, dass **1** in der monoklinen Raumgruppe C2 mit den Zellachsen $a=23,189(4)$ Å, $b=23,197(4)$ Å, $c=17,660(3)$ Å und den Winkeln $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=90,089(6)$ kristallisiert (kristallografische Details siehe SI, Abschnitt 3).^[40]

Die Strukturanalyse der kristallographischen Daten zeigt, dass **1** aus einer 1:1-Mischung von zwei $\{V_{12}\}$ -Derivaten besteht, d. h. der gemischten magnesium- und vanadium-funktionalisierten Spezies $[(MgOH)V_{13}O_{33}Cl]^{4-}$ ($=\{MgV_{13}\}$) und der di-vanadiumfunktionalisierten Spezies $[V_{14}O_{34}Cl]^{4-}$ ($=\{V_{14}\}$). Beide Cluster, $\{MgV_{13}\}$ und $\{V_{14}\}$, sind unseres Wissens bisher noch nicht beschrieben worden. Für das Ladungsgleichgewicht enthält jede Einheitszelle zwei Clustereinheiten und acht nBu_4N^+ -Kationen. Die Menge der nBu_4N^+ -Kationen in der Masse wurde durch CHN-Elementaranalyse und TGA überprüft (siehe SI, Abschnitt 2.3).

Das molare Verhältnis von $\{\mathbf{V}_{14}\}$: $\{\mathbf{MgV}_{13}\}$ in der Masse von **1** wurde durch optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) analysiert, was ein Mg:V-Atomverhältnis von 1,17: 27 ergab (berechnet: 1,0:27,0 für ein molares Verhältnis von $\{\mathbf{MgV}_{13}\}$ und $\{\mathbf{V}_{14}\}$ von 1:1). Das Vorhandensein der Mg–OH-Gruppe in **1** wurde durch ATR-IR-Spektroskopie bestätigt, bei der ein schwaches, charakteristisches Signal bei 3460 cm^{-1} nachgewiesen wurde (Abbildung 2a).^[41] Das Vorhandensein der beiden Clusterspezies $\{\mathbf{MgV}_{13}\}$ und $\{\mathbf{V}_{14}\}$ wurde auch durch hochauflösende Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI MS) im Negativ-Ionen-Modus beobachtet (siehe Abbildung 2c, d).

Zum Beispiel wurde die $\{\mathbf{MgV}_{13}\}$ -verwandte Spezies $(n\text{Bu}_4\text{N})[\text{HMgV}_{12}\text{O}_{32}\text{Cl}]^-$ bei $1667,69\text{ m/z}$ (calcd: $1667,73\text{ m/z}$) beobachtet, während die $\{\mathbf{V}_{14}\}$ -Spezies

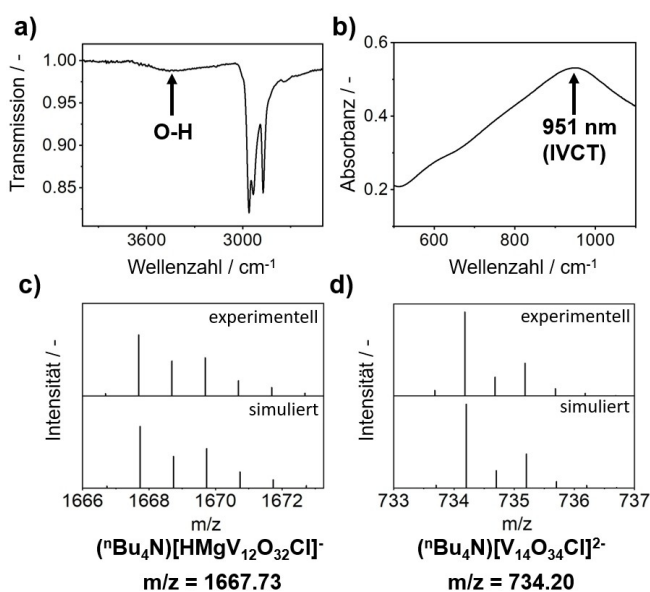


Abbildung 2. Charakterisierung von **1**. a) ATR-IR-Spektroskopie, die das Vorhandensein von O–H-Schwingungen zeigt; b) UV/Vis/NIR-Spektroskopie, die charakteristische V(IV/V) Intervallenz Charge Transfer (IVCT)-Übergänge zeigt; c), d) simulierte und beobachtete Isotopenmuster aus hochauflösenden ESI-MS-Analysen, die das Vorhandensein von $\{\mathbf{MgV}_{13}\}$ und $\{\mathbf{V}_{14}\}$ anzeigen.

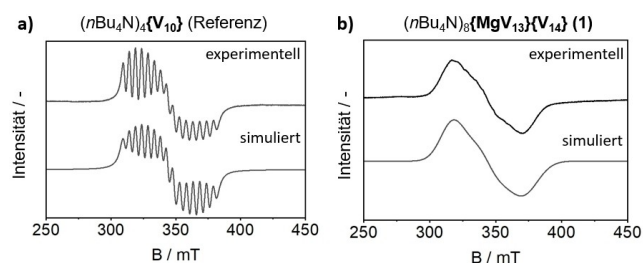


Abbildung 3. Simulierte und experimentelle EPR-Spektren ($T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) von: a) der Referenzverbindung $(n\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{V}_{10}]$ (3 mM in MeCN); b) Verbindung **1** (3 mM in MeCN). Der Vergleich der Spin-Zahlen ergab einen Wert von 1,87 ungepaarten Elektronen für **1**.

$(n\text{Bu}_4\text{N})[\text{V}_{14}\text{O}_{34}\text{Cl}]_2^-$ bei $767,15\text{ m/z}$ (calcd: $767,17\text{ m/z}$) beobachtet wurde.

Insgesamt legen diese Analysen nahe, dass **1** als $(n\text{Bu}_4\text{N})_8[(\text{MgOH})\text{V}_{13}\text{O}_{33}\text{Cl}][\text{V}_{14}\text{O}_{34}\text{Cl}] = (n\text{Bu}_4\text{N})_8\{\mathbf{MgV}_{13}\}\{\mathbf{V}_{14}\}$ angegeben werden kann. Auf der Grundlage dieser ersten Analyse lässt sich vermuten, dass jeder Cluster eine vierfache negative Ladung aufweist. Daraus ergeben sich drei V^{IV} -Zentren für $\{\mathbf{MgV}_{13}\}$ und fünf V^{IV} -Zentren für $\{\mathbf{V}_{14}\}$; Einzelheiten zu den Ladungsberechnungen siehe SI, Abschnitt 2.4. Da die meisten gemischtwertigen POMs eine antiferromagnetische Kopplung aufweisen,^[5,23,42–44] kann man davon ausgehen, dass sowohl $\{\mathbf{MgV}_{13}\}$ als auch $\{\mathbf{V}_{14}\}$ ein ungepaartes Elektron aufweisen. Daher wurde das Vorhandensein von ungepaarten Elektronen in **1** durch EPR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 3). Als Referenzverbindung für den Spin Count diente die gemischt-valente Vorstufe $(n\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{V}_{10}]$ ^[38,39] der zwei isolierte V^{IV} -Zentren aufweist. Man beachte, dass nur das EPR-Spektrum der Referenzverbindung Hyperfeinkopplung zeigt, da die Delokalisierung der Elektronen in **1** zu einer nicht beobachtbaren Hyperfeinkopplung führt.^[45] Ein Vergleich des Spin Counts beider Verbindungen bei gleicher Konzentration und gleichem Probenvolumen ergab 1,87 ungepaarte Elektronen pro Formeleinheit von **1**. Dies steht im Einklang mit unseren früheren Oxidationszustands- und Ladungszuordnungen, die nahelegten, dass sowohl $\{\mathbf{MgV}_{13}\}$ als auch $\{\mathbf{V}_{14}\}$ jeweils ein ungepaartes Elektron aufweisen. Darüber hinaus bestätigte die UV/Vis/NIR-Spektroskopie von **1** in MeCN das Vorhandensein von reduzierten V^{IV} -Zentren, wie die charakteristischen Intervallenz Charge Transfer (IVCT)-Übergänge im Spektralbereich von 500 nm bis 1400 nm zeigen (Abbildung 2b).

Wir interessierten uns für die Mg^{2+} -induzierte Umwandlung der gemischtvalenten $\{\mathbf{V}_{10}\}$ -Vorstufe in Verbindung **1**. Beachten Sie, dass in Abwesenheit von MgCl_2 keine Umwandlung von $\{\mathbf{V}_{10}\}$ in **1** stattfindet. Wir verwendeten UV/Vis/NIR-Spektroskopie, um die Veränderungen der charakteristischen Signale von $\{\mathbf{V}_{10}\}$ (bei $\lambda = 500\text{ nm}$) und **1** (bei $\lambda = 1000\text{ nm}$) zu verfolgen (siehe Abbildung 4a). Wir stellten die Hypothese auf, dass die Reaktion durch die Reaktion von Mg^{2+} mit $\{\mathbf{V}_{10}\}$ ausgelöst werden könnte, möglicherweise durch einen Lewis-Säure-Mechanismus. Daher untersuchten wir die Auswirkungen der $\{\mathbf{V}_{10}\}/\text{Mg}^{2+}$ -Molverhältnissen auf die Umwandlungsrate durch eine Reihe von $[\text{Mg}^{2+}]$ -abhängigen Analysen. Wie Abbildung 4 zeigt, führen steigende Mg^{2+} -Konzentrationen zwischen 0 und 1 molaren Äquivalenten von Mg^{2+} (bezogen auf $\{\mathbf{V}_{10}\}$) zu Gleichgewichten mit abnehmender $\{\mathbf{V}_{10}\}$ -Konzentration (Abbildung 4b) und steigenden Konzentrationen von **1** (Abbildung 4c). Wenn mehr als ~ 1 Äquivalent Mg^{2+} zur Reaktionslösung hinzugefügt wird, gehen die charakteristischen UV/Vis/NIR-Spektralsignaturen von $\{\mathbf{V}_{10}\}$ verloren, und es werden keine weiteren Veränderungen der charakteristischen Signaturen von **1** beobachtet. Diese Daten legen nahe, dass die Umwandlung von $\{\mathbf{V}_{10}\}$ in **1** durch die Anwesenheit von Mg^{2+} angetrieben wird. In früheren Studien wurden ähnliche Beobachtungen gemacht, bei denen Lewis-saure Metalle wie Mg^{2+} ,^[36] Ca^{2+} ,^[32,33] Co^{2+} , Ti^{4+} oder Cu^{2+} ^[46] Umwandlungsprozesse in

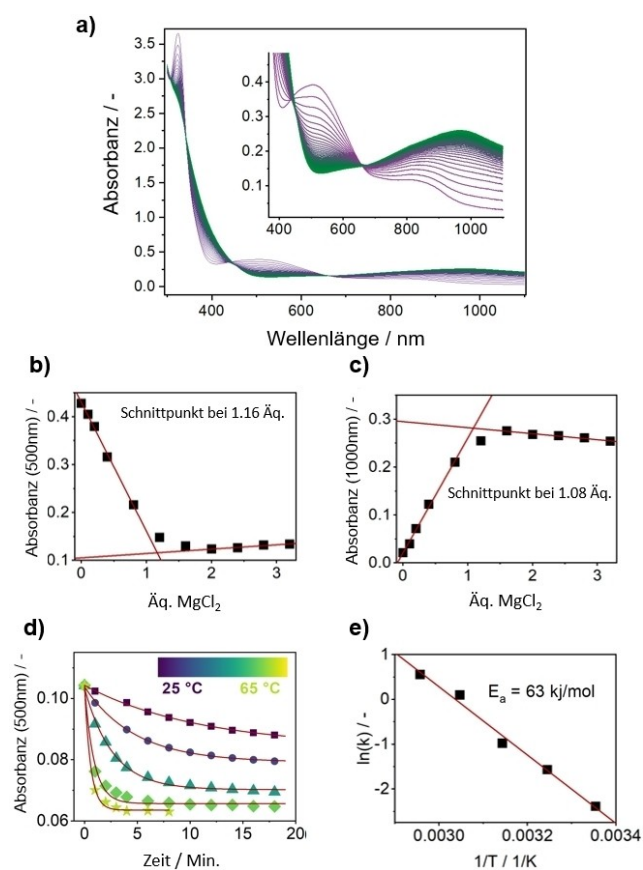


Abbildung 4. a) Zeitraster-UV/Vis/NIR-Spektroskopie der Umwandlung von $\{V_{10}\}$ in **1** in Zeitintervallen von 1 min. Drei isobestische Punkte bei $\lambda_1 = 665$ nm, $\lambda_2 = 446$ nm und $\lambda_3 = 340$ nm weisen auf einen direkten Umwandlungsprozess hin. Bedingungen: $T = 35^\circ\text{C}$, Küvettenweglänge 10,0 mm, $[\{V_{10}\}] : [\text{MgCl}_2 \text{ (wasserfrei)}] = 1 : 1,2$, $[\{V_{10}\}] = 230 \mu\text{M}$. b) Abnahme der $\{V_{10}\}$ -Konzentration in Abhängigkeit von der $[\text{Mg}^{2+}]$ -Konzentration, gezeigt durch die charakteristische $\{V_{10}\}$ -Extinktion bei $\lambda = 500$ nm; die Proben wurden vor der Messung 1 h lang äquilibriert; c) Zunahme der Konzentration von **1** in Abhängigkeit von der Mg^{2+} -Konzentration, gezeigt durch die charakteristische Extinktion von **1** bei $\lambda = 1000$ nm; die Proben wurden vor der Messung 1 h lang äquilibriert. d) Kinetische Kurven und monoexponentielle Anpassungen der $\{V_{10}\}$ -zu-**1**-Umwandlung (beobachtet durch Verfolgung der Abnahme der $\{V_{10}\}$ -Konzentration bei $\lambda = 500$ nm) bei Temperaturen zwischen 25°C und 65°C . Bedingungen: $\Delta T = 10^\circ\text{C}$, Küvettenweglänge 2,0 mm, $[\{V_{10}\}] : [\text{MgCl}_2 \text{ (wasserfrei)}] = 1 : 2,2$, $[\{V_{10}\}] = 500 \mu\text{M}$. e) Arrhenius-Diagramm basierend auf den in e) gezeigten kinetischen Verläufen.

Polyoxovanadaten, insbesondere in organischen Lösungsmitteln, ausgelöst haben.

Daher haben wir die Umwandlungsgeschwindigkeitskonstante k bei Temperaturen zwischen 25°C und 65°C bestimmt, um erste thermochemische Daten für die $\{V_{10}\}$ -zu-**1**-Umwandlung zu erhalten. Wie in Abbildung 4d dargestellt, ermöglichte dies ein Arrhenius-Diagramm mit linearem Verhalten, das eine Aktivierungsenergie für die Umwandlung von 63 kJ/mol ergab.

Als Nächstes untersuchten wir die Elektrochemie von **1**, da wir die Hypothese aufstellten, dass das Vorhandensein von $\{\text{MgV}_{13}\}$ - und $\{V_{14}\}$ -Clustern in **1** zu einer erhöhten Redox-Reaktivität und Elektronenspeicherkapazität führen

könnte. Um jegliche Auswirkungen der Oberflächenoxidation der kristallinen Probe zu verhindern (was die mikroskopische Analyse der nativen Kristalle nach der Lagerung an der Luft vermuten ließ), reinigten wir **1** durch Umkristallisation aus Acetonitril unter inerte Atmosphäre und wasserfreien Bedingungen in einer Ar-gefüllten Glovebox (siehe SI, Abschnitt 2.1). Diese Proben wurden für alle elektrochemischen und EPR-Untersuchungen verwendet. Die Elektrochemie wurde unter inerte Ar-Atmosphäre in einer Glovebox durchgeführt (Einzelheiten siehe SI, Abschnitte 2.11 und 2.12).

Erste elektrochemische Analysen von **1** (0,5 mM) wurden mittels zyklischer Voltammetrie (CV) und Squarewave Voltammetrie (SWV) in wasserfreier, entgaster Acetonitrillösung mit $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (0,1 M) als Grundelektrolyt durchgeführt (Abbildung 5). Alle elektrochemischen Daten wurden mit einer Silber/Silbernitrat-Referenzelektrode aufgezeichnet, und die Potentiale wurden dann auf ein internes Ferrocen/Ferrocenium (Fc^+/Fc) Redoxpaar bezogen. Im Potenzialbereich zwischen $-2,15$ V und $+1,35$ V wies **1** vierzehn Redoxübergänge auf (siehe grüne Markierungen in Abbildung 5). Die Integration der komplexen SWV-Daten

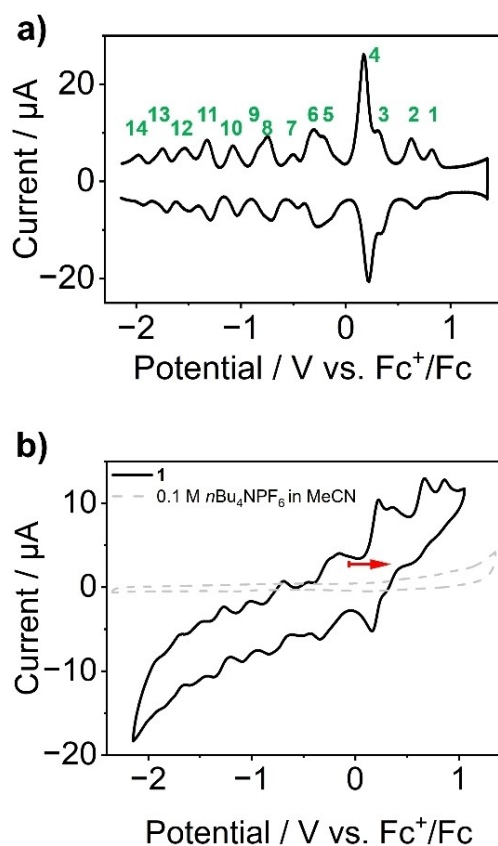


Abbildung 5. a) Squarewave Voltammogramm und b) Zykelvoltammogramm von **1**, das 14 pseudoreversible Redoxübergänge im Scanbereich zwischen $2,15$ V und $+1,35$ V gegen Fc^+/Fc zeigt; Leerlaufpotential und Scanrichtung sind durch den roten Pfeil gekennzeichnet. Bedingungen: wasserfreies, desoxygeniertes Acetonitril mit $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (0,1 M) als Trägerelektrolyt. Scanrate 50 mV s^{-1} , $[\text{1}] = 0,5 \text{ mM}$, Ar-Atmosphäre.

führt zu der vorläufigen Zuordnung, dass es sich bei zwölf Prozessen (Prozesse 1, 2, 5–14) um 1-Elektronentransfers handelt, während zwei Prozesse (Prozesse 3, 4) 2-Elektronentransfers sind (siehe SI, Abschnitt 2.12). Insgesamt deutet dies auf eine Aufnahme/Abgabe von 16 Elektronen durch **1** im gegebenen Potenzialbereich hin. Man beachte, dass die ersten Berechnungen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) für die erste Reduktion von $\{V_{14}\}$ und $\{MgV_{13}\}$ theoretische Redoxpotentiale ergaben, die in enger Übereinstimmung ($\Delta E < 5$ mV) mit den experimentell beobachteten Daten stehen (d.h. Redoxübergänge 8 und 9). Für Einzelheiten siehe SI, Abschnitt 2.15.

Um diese Ergebnisse zu verifizieren und die Redoxaktivität von **1** in der Masse zu bewerten, haben wir die Masselektrolyse (BE) unter den für CV und SWV verwendeten Bedingungen durchgeführt. Unter reduktiven BE-Bedingungen ($E_{red} = -1,45$ V) zeigen die Daten, dass $7,86 \pm 0,82$ Elektronen pro Formeleinheit von **1** (d.h. pro einem $\{MgV_{13}\}$ - und einem $\{V_{14}\}$ -Cluster) aufgenommen werden können, wenn man von der nativen Verbindung ausgeht. Man beachte, dass bei der Massenreduktion keine signifikanten Änderungen der SWV-Daten zu beobachten sind, was darauf hindeutet, dass die strukturelle Integrität der Cluster erhalten bleibt (SI, Abschnitt 2.12). Auch eine Zunahme der charakteristischen IVCT-Übergänge im VIS-NIR-Bereich steht im Einklang mit der zunehmenden Anzahl von V^{IV} -Zentren. Unter oxidativen Bedingungen ($E_{ox} = +1,22$ V) führte BE zur Freisetzung von $8,66 \pm 0,86$ Elektronen pro Formeleinheit von **1**. Dies steht im Einklang mit einer Vier-Elektronen-Oxidation der $\{MgV_{13}\}$ - bzw. $\{V_{14}\}$ -Spezies, was zur vollständigen Entfernung aller V^{IV} -Zentren führt. Dies wird durch die UV/Vis-NIR-Spektroskopie der oxidierten Probe von **1** bestätigt, bei der ein vollständiger Verlust der IVCT-Übergänge im VIS-NIR-Bereich (charakteristisch für delokalisierte V^{IV} -Zentren) beobachtet wurde (SI, Abschnitt 2.12, Abbildung S14). Es ist zu beachten, dass bei der vollständig oxidierten Probe die SWV-Signaturen im Vergleich zur nativen Probe etwas weniger gut definiert sind. Bei einer erneuten Reduktion der Probe auf das Leerlaufpotential OCP ($E_{OCP} = -0,06$ V vs. Fc^+/Fc) wurden jedoch die ursprünglichen SWV-Signale von **1** wiederhergestellt (SI, Abschnitt 2.12, Abbildung S15), was darauf hindeutet, dass die strukturelle Integrität in dieser Probe bei einer erneuten Reduktion erhalten bleibt oder regeneriert wird. Insgesamt deuten die BE-Analysen darauf hin, dass eine reversible Aufnahme und Abgabe von bis zu 16 Elektronen pro Formeleinheit von **1** im Potenzialbereich zwischen 1,08 V und 1,07 V gegen Fc/Fc^+ möglich ist (für Einzelheiten siehe SI, Abschnitt 2.12). Dies stimmt mit den Daten überein, die bei der Integration der SWV-Daten beobachtet wurden, wo 16 Elektronentransfers geschätzt wurden (Abbildung 5 und SI, Abschnitt 2.11). Es ist zu beachten, dass die physikalische Vermischung von zwei chemisch oder strukturell verwandten Polyoxovanadaten zu komplexen Mischungen führt, in denen Redoxreaktionen zwischen den Clustern auftreten können, die zu einem (teilweisen) Abbau oder einer Umlagerung der Cluster führen können. Daher ist die Redox-Equilibrierung wäh-

rend der Synthese ein wirksamer Weg, um diese nachteilige Reaktion zu vermeiden (siehe SI, Abbildung S17).

Insgesamt haben wir gezeigt, dass die Redox-Equilibrierung von strukturell verwandten, aber chemisch unterschiedlichen Polyoxovanadat-Clustern ein neuer und praktikabler Syntheseweg ist, um elektroaktive Verbindungen mit bemerkenswerter reversibler Redox-Reaktivität zu erhalten. Insbesondere die Selbstaggregation und Ko-Kristallisation von zwei Vanadiumoxid-Clustern, $\{MgV_{13}\}$ und $\{V_{14}\}$, führt zu einem ungewöhnlichen System, in dem die Redox-Ereignisse der beiden Spezies eng aufeinander abgestimmte Redox-Übergänge ermöglichen, so dass bis zu 16 Elektronen in einem Potenzialbereich von $\sim 3,5$ V gespeichert werden können. In Zukunft wird dieser neue Materialdesign-Ansatz zur Entwicklung von Hochleistungselektrolyten für nichtwässrige Redox-Flow-Batterien eingesetzt werden.

Hintergrundinformationen

Die Autoren haben zusätzliche Referenzen in dem Hintergrundinformationen angegeben.^[47–65]

Danksagung

Die Autoren bedanken sich für die finanzielle Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft DFG (Cluster of Excellence EXC2154, POLiS, Projektnummer: 390874152, und Projektnummer 389183496). M.A. dankt dem Land Baden-Württemberg für ein Margarete-von-Wrangell-Stipendium. C. S. bedankt sich für die Förderung durch das European Research Council ERC (ERC-CoG „SupraVox“, Projektnummer: 101002212) sowie für die finanzielle Unterstützung durch die Johannes Gutenberg-Universität Mainz, die rheinland-pfälzische Forschungsinitiative SusInnoScience und das Gutenberg Forschungskolleg. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

The data that support the findings of this study are openly available in Zenodo.org at 10.5281/zenodo.13002159, reference number 13002159.

[1] L. Cronin, A. Müller, (guest eds.), special POM themed issue, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7325–7648.

[2] L. S. Van Rompuy, T. N. Parac-Vogt, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2019**, *58*, 92–99.

- [3] F. de Azambuja, J. Moons, T. N. Parac-Vogt, *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 1673–1684.
- [4] A. Bijelic, M. Aureliano, A. Rompel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 2980–2999.
- [5] M. Moors, J. Warneke, X. Lopez, C. de Graaf, B. Abel, K. Y. Monakhov, *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 3377–3389.
- [6] E. Coronado, *Nat. Rev. Mater.* **2019**, *5*, 87–104.
- [7] M. Stuckart, K. Y. Monakhov, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 4364–4376.
- [8] A. Misra, K. Kozma, C. Streb, M. Nyman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 596–612.
- [9] S. Wang, G. Yang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 4893–4962.
- [10] A. Sartorel, M. Bonchio, S. Campagna, F. Scandola, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2262–2280.
- [11] M. Anjass, G. A. Lowe, C. Streb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 7522–7532.
- [12] T. Ueda, *ChemElectroChem* **2018**, *5*, 823–838.
- [13] D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 1069–1081.
- [14] Z. Li, Y. C. Lu, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2002132.
- [15] Y. Hayashi, N. Miyakoshi, T. Shinguchi, A. Uehara, *Chem. Lett.* **2001**, *30*, 170–171.
- [16] N. Kato, Y. Hayashi, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 11804–11811.
- [17] Y. Nishimoto, D. Yokogawa, H. Yoshikawa, K. Awaga, S. Irle, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9042–9052.
- [18] H. Wang, S. Hamanaka, Y. Nishimoto, S. Irle, T. Yokoyama, H. Yoshikawa, K. Awaga, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4918–4924.
- [19] J. J. Chen, M. D. Symes, L. Cronin, *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 1042–1047.
- [20] J.-J. Chen, L. Vilà-Nadal, A. Solé-Daura, G. Chisholm, T. Minato, C. Busche, T. Zhao, B. Kandasamy, A. Y. Ganin, R. M. Smith, I. Colliard, J. J. Carbó, J. M. Poblet, M. Nyman, L. Cronin, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 8951–8960.
- [21] C. Streb, “Structure and Bonding in Molecular Vanadium Oxides: From Templates via Host–Guest Chemistry to Applications.” in: *Polyoxometalate-Based Assemblies and Functional Materials. Structure and Bonding*, Vol 176 (guest ed: Y.-F. Song). Springer, Cham, **2017**, pp. 31–47.
- [22] K. Y. Monakhov, M. Moors, P. Kögerler, “Perspectives for Polyoxometalates in Single-Molecule Electronics and Spintronics”, in *Advances in Inorganic Chemistry*, Vol. 69 (Eds.: R. van Eldik, L. Cronin), Academic Press, Amsterdam, **2017**, pp. 251–286.
- [23] K. Yu Monakhov, W. Bensch, P. Kögerler, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 8443–8483.
- [24] D. Gatteschi, L. Pardi, A. L. Barra, A. Müller, *Molec. Engin.* **1993**, *3*, 157–169.
- [25] W. G. Klemperer, T. A. Marquart, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 49–51.
- [26] S. Chakraborty, B. E. Petel, E. Schreiber, E. M. Matson, *Nanoscale Adv.* **2021**, *3*, 1293–1318.
- [27] K. R. Proe, E. Schreiber, E. M. Matson, *Acc. Chem. Res.* **2023**, *2021*, 12.
- [28] L. E. VanGelder, T. R. Cook, E. M. Matson, *Comm. Inorg. Chem.* **2019**, *39*, 51–89.
- [29] L. E. VanGelder, A. M. Kosswattaarachchi, P. L. Forrestel, T. R. Cook, E. M. Matson, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 1692–1699.
- [30] L. E. VanGelder, E. M. Matson, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 13874–13882.
- [31] M. H. Anjass, K. Kastner, F. Nägele, M. Ringenberg, J. F. Boas, J. Zhang, A. M. Bond, T. Jacob, C. Streb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14749–14752.
- [32] S. Greiner, B. Schwarz, C. Streb, M. Anjass, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 13435–13441.
- [33] S. Greiner, B. Schwarz, M. Ringenberg, M. Dürr, I. Ivanovic-Burmazovic, M. Fichtner, M. Anjass, C. Streb, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4450–4455.
- [34] K. Kastner, J. T. Margraf, T. Clark, C. Streb, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12269–12273.
- [35] K. Kastner, J. Forster, H. Ida, G. N. Newton, H. Oshio, C. Streb, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7686–7689.
- [36] S. Repp, M. Remmers, A. Stefanie, J. Rein, D. Sorsche, D. Gao, M. Anjass, M. Mondeshki, L. M. Carrella, E. Rentschler, C. Streb, *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 5563.
- [37] N. Arya, T. Philipp, S. Greiner, M. Steiner, C. Kranz, M. Anjass, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202306170.
- [38] A. Bino, S. Cohen, C. Heitner-Wirguin, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 429–431.
- [39] K. Okaya, T. Kobayashi, Y. Koyama, Y. Hayashi, K. Isobe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 5156–5163.
- [40] Deposition Number 2369209 (for **1**) contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service.
- [41] A. Kondo, R. Kurosawa, J. Ryu, M. Matsuoka, M. Takeuchi, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 10937–10947.
- [42] P. Kögerler, B. Tsukerblat, A. Müller, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 21–36.
- [43] A. Müller, P. Kögerler, A. W. M. Dress, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *222*, 193–218.
- [44] J. Wang, C. Näther, P. Kögerler, W. Bensch, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 4399–4404.
- [45] O. Linnenberg, P. Kozłowski, C. Besson, J. Van Leusen, U. Englert, K. Y. Monakhov, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 2342–2350.
- [46] T. Kobayashi, S. Kuwajima, T. Kurata, Y. Hayashi, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *420*, 69–74.
- [47] Y. Cao, J.-J. J. Chen, M. A. Barteau, *J. Energy Chem.* **2020**, *50*, 115–124.
- [48] L. E. VanGelder, A. M. Kosswattaarachchi, P. L. Forrestel, T. R. Cook, E. M. Matson, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 1692–1699.
- [49] N. Fay, A. M. Bond, C. Baffert, J. F. Boas, J. R. Pilbrow, D.-L. Long, L. Cronin, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3502–3510.
- [50] S. Greiner, B. Schwarz, M. Ringenberg, M. Dürr, I. Ivanovic-Burmazovic, M. Fichtner, M. Anjass, C. Streb, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4450–4455.
- [51] O. Linnenberg, M. Moors, A. Solé-Daura, X. López, C. Bäumer, E. Kentzinger, W. Pyckhout-Hintzen, K. Yu Monakhov, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 10419–10429.
- [52] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [53] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [54] L. J. Bourhis, O. V. Dolomanov, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2015**, *71*, 59–75.
- [55] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1995**, *51*, 33–38.
- [56] T. Ueda, K. Kodani, H. Ota, M. Shiro, S.-X. Guo, J. F. Boas, A. M. Bond, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 3990–4001.
- [57] R. L. Belford, N. D. Chasteen, H. So, R. E. Tapscott, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4675–4680.
- [58] Q. Chen, D. P. Goshorn, C. P. Scholes, X. L. Tan, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4667–4681.
- [59] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magnet. Res.* **2006**, *178*, 42–55.
- [60] K. J. Laidler, *J. Chem. Educ.* **1984**, *61*, 494.
- [61] V. W. Day, W. G. Klemperer, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5959–5961.
- [62] V. W. Day, W. G. Klemperer, D. J. Maltbie, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2991–3002.
- [63] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.
- [64] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [65] Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G.

Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Nor-

mand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

Manuskript erhalten: 30. September 2024

Akzeptierte Fassung online: 25. Oktober 2024

Endgültige Fassung online: 16. November 2024