

# Ein aus Keggin-Einheiten aufgebautes, kettenartiges Heteropolyanion: Synthese und Struktur von $(\text{ET})_8[\text{PMnW}_{11}\text{O}_{39}]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}^{**}$

José Ramón Galán-Mascarós, Carlos Giménez-Saiz, Smaïl Triki, Carlos J. Gómez-García, Eugenio Coronado\* und Lahcène Ouahab

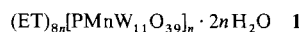
Die seit über einem Jahrhundert wohl bekannten Heteropolyanionen der allgemeinen Formel  $[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]^{q-}$  ( $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}, \text{Nb}, \text{V}$  etc.;  $\text{X} = \text{Si}, \text{P}, \text{B}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}$  etc.) bilden eine wichtige und große Klasse anorganischer Verbindungen<sup>[1]</sup>, die in den letzten Jahren für mehrere Forschungsgebiete wegen ihrer topologischen und elektronischen Vielseitigkeit zunehmend an Interesse und Bedeutung gewonnen hat<sup>[2]</sup>. Trotz der vielen bekannten Polyoxoanionen ist die Zahl der Strukturtypen relativ klein. Die meisten von ihnen sind diskrete, Cluster-ähnliche Einheiten von definierter Größe und Struktur. Man kann sie als molekulare Ausschnitte aus der Struktur von Metalloxiden betrachten, die aus abgeschlossenen und hochsymmetrischen Netzwerken von über Ecken, Kanten oder Flächen verknüpften  $\text{Mo}_x$ -Polyedern (üblicherweise Oktaedern und Tetraedern) bestehen.

Der zuerst beschriebene und am besten bekannte dieser Strukturtypen ist das Keggin-Polyoxoanion<sup>[3]</sup>. Es ist aus vier  $\text{M}_3\text{O}_{13}$ -Gruppen ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ), die ein zentrales Heteroatom tetraedrisch umgeben, aufgebaut. Jede  $\text{M}_3\text{O}_{13}$ -Gruppe besteht aus drei kantenverknüpften Oktaedern und einem allen dreien gemeinsamen Sauerstoffatom, das auch zur Koordinationssphäre des zentralen Heteroatoms gehört. Entfernt man ein, zwei oder drei M-Atome aus der Keggin-Struktur, so erhält man Keggin-Polyoxometallate mit einer, zwei oder drei vakanten Positionen<sup>[4]</sup>. Diese „unvollständigen“ Keggin-Strukturen können im allgemeinen leicht wieder vervollständigt werden, da sie stabile Komplexe mit d-Übergangsmetallatomen bilden. Die sich ergebenden mono-<sup>[5]</sup>, di-<sup>[6]</sup> und trisubstituierten<sup>[7]</sup> Keggin-Polyoxoanionen weisen jedoch in allen Fällen diskrete Molekülstrukturen auf.

Ausgedehnte Strukturen wurden bei Heteropolyanionen nur sehr selten beobachtet. In diesen Strukturen sind die Metall-Heteroatome (hauptsächlich Seltenerdmetalle) mit den äußeren Sauerstoffatomen der Polyoxoanion-Liganden verknüpft und ergeben so Kettenstrukturen, in denen sich die Polyoxoanionen und die Metall-Kationen abwechseln. Beispiele für diesen Typ sind die Komplexe, die sich aus  $[\text{UMo}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$  und  $\text{Th}^{4+}$ -Ionen<sup>[8]</sup>,  $[\text{Mo}_8\text{O}_{27}]^{6-}$  und  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen<sup>[9]</sup> sowie  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$  und  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen<sup>[10]</sup> bilden. In keiner der Strukturen aller Arten von Keggin-Anionen oder von deren Derivaten wurde jedoch das Auftreten von polymeren Verbindungen nachgewiesen<sup>[11]</sup>.

In dieser Zuschrift berichten wir über die Synthese und Struktur der ersten Verbindung, die eine Kette von Keggin-Polyoxoanionen enthält,  $(\text{ET})_8[\text{PMnW}_{11}\text{O}_{39}]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , wobei

ET der organische Donor Bis(ethyldithio)tetrathiafulvalen ist. Diese Verbindung erhielten wir im Rahmen unserer Untersuchungen von radikalischen Hybridmaterialien, die aus leitenden organischen Donoren und magnetischen anorganischen Polyoxoanionen gebildet werden<sup>[12, 14b]</sup>. Einkristalle der Titelverbindung **1** wurden durch elektrochemische Oxidation von



ET in Gegenwart von monosubstituierten Keggin-Anionen  $[\text{PMn}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$  (kurz  $\text{PMnW}_{11}$ ) hergestellt. Ihre Struktur<sup>[13]</sup> ist mit jenen der  $\alpha_1$ - und  $\alpha_2$ -Phasen der Radikalsalze  $(\text{ET})_8[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot (\text{Solvens})_n$  ( $\text{X} = \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, (\text{H})_2, \text{B}^{3+}, \text{Si}^{4+}$ )<sup>[14]</sup> verwandt. Sie besteht aus alternierenden Schichten des organischen Donors in der  $\alpha$ -Packungsvariante<sup>[15]</sup> und des anorganischen Polyoxometallats. Die Gitterkonstanten der Elementarzelle und die Molekülpackung der anorganischen Schichten von **1** unterscheiden sich jedoch von denen der  $\alpha_1$ - und  $\alpha_2$ -Phasen, so daß wir diese neue Struktur lieber als  $\alpha_3$ -Phase bezeichnen.

Das hervorstechendste Merkmal dieser neuen  $\alpha_3$ -Phase **1** besteht in der Tatsache, daß die Undecawolframato-Komplexe von  $\text{Mn}^{2+}$  über gemeinsame Sauerstoffatome zu Ketten verbunden sind, die entlang der *c*-Achse verlaufen (Abb. 1). Diese

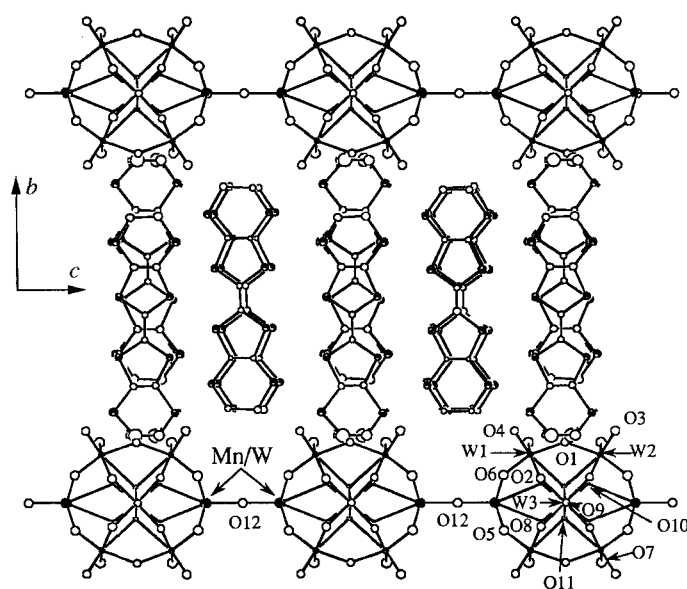


Abb. 1. Struktur des Radikalsalzes **1**, die die auf Deckung stehenden und dimerisierten ET-Ketten sowie die Ketten des Keggin-Polyoxometallats zeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: W1-O1 1.92(2), W1-O2 1.90(1), W1-O4 1.69(2), W1-O6 1.84(2), W1-O7 1.88(2), W1-O10 2.40(2), W1-O11 2.56(3), W2-O1 1.92(2), W2-O3 1.71(2), W2-O5 1.84(2), W2-O7 1.92(2), W2-O8 1.91(2), W2-O10 2.38(2), W2-O11 2.53(2), Z-O5 2.02(2), Z-O6 2.02(2), Z-O10 2.60(2), Z-O12 1.969(2), W3-O2 1.88(2), W3-O8 1.88(2), W3-O9 1.76(2), W3-O11 2.41(2), W1-W2 3.541(1) [Symmetriecode  $-x, y, -z$ ], W1-W3 3.573(1), W1-Z 3.576(1), W2-W3 3.569(1), W2-Z 3.581(2) [Symmetriecode  $-x, -y, -z$ ], Z-Z 3.939(3) [Symmetriecode  $-x, -y, -z-1$ ], W1-P 3.567(1), W2-P 3.572(1), W3-P 3.544(1), Z-P 3.631(2);  $Z = 0.5 \text{ Mn} + 0.5 \text{ W}$ .

verbrückenden Sauerstoffatome verbinden jeweils zwei einander in den Keggin-Ionen gegenüberliegende Positionen, die von  $\text{Mn}^{2+}$ - und  $\text{W}^{6+}$ -Ionen mit einem Besetzungsfaktor von jeweils 0.5 eingenommen werden (wir benennen diese Position Z)<sup>[16]</sup>. Vom strukturchemischen Standpunkt aus gesehen ist es interessant, daß das Mn-Atom auf zwei der zwölf Metallatom-Plätze lokalisiert ist, was für diesen Typ von Heteropolyanionen recht ungewöhnlich ist. In vielen kristallinen Salzen der monosubstituierten

[\*] Prof. Dr. E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, Dr. S. Triki, Dr. C. J. Gómez-García  
Departamento de Química Inorgánica  
Universidad de Valencia  
Dr. Moliner 50, E-46100 Burjassot (Spanien)  
Telefax: Int. + 6-3864322  
Dr. L. Ouahab  
Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire,  
Université de Rennes (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Ministerio de Educación y Ciencia (CICYT) und der Generalitat de Catalunya (CIRIT) (Projekt QFN93-4510), der Europäischen Union (Network on New Molecular Conductors und Postdoktoranden-Stipendium an C. J. G.), der Caja de Ahorros del Mediterráneo und dem Centre National de la Recherche Scientifique gefördert. S. T. dankt dem CICYT für ein Postdoktoranden-Stipendium. ET = Bis(ethyldithio)tetrathiafulvalen.

tuerten Keggin-Anionen  $\text{XMW}_{11}$  ist das Metallatom M wegen der kubischen Kristallstruktur vollständig fehlgeordnet<sup>[17]</sup>. Die niedrigere Symmetrie von **1** (monoklin) ermöglicht es, das Mn-Atom zu lokalisieren und die Verzerrungen im Polyanion zu ermitteln. Die Struktur des Keggin-Ions in **1** ist entlang der *c*-Achse gestreckt, was an den P-Metall-Abständen zu erkennen ist; diese steigen von 3.54–3.57 Å (für P-W) auf 3.63 Å (für P-Z) an (siehe Abb. 1). Vom chemischen Standpunkt aus ist das Auftreten des Kettenpolymers mit einer Verschiebung des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls verbunden, das in einer Keggin-Einheit an ein Mn-Zentrum und in einer anderen an ein endständiges, an ein W-Atom gebundenes O-Atom koordiniert ist. Wir haben festgestellt, daß die Mn-Verbindung die einzige Verbindung der Reihe  $(\text{ET})_8[\text{XMW}_{11}]$  ( $\text{XM} = \text{PMn}^{2+}$ ,  $\text{PNi}^{2+}$ ,  $\text{PCo}^{2+}$ ,  $\text{SiCr}^{3+}$ ,  $\text{SiFe}^{3+}$ ) ist, die das polymere kettenartige Anion enthält. Die anderen Verbindungen zählen zur  $\alpha_2$ -Phase, die diskrete Keggin-Anionen aufweist<sup>[18]</sup>. Ein möglicher Grund für diesen Unterschied könnte der im Vergleich zu den anderen Kationen größere Radius der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen sein. Im Falle von Mangan kann dann die Verbrückung mit einer geringeren Veränderung der Gitterkonstanten erreicht werden (*c* wird beim Übergang von der  $\alpha_2$ - zur  $\alpha_3$ -Phase um etwa 1 Å verkleinert).

Die Struktur der organischen Schichten in **1** entspricht dem  $\alpha$ -Typ der Packung der ET-Moleküle. Wie in anderen  $\alpha_1$ - oder  $\alpha_2$ -Phasen werden diese Schichten aus zwei Arten von ET-Ketten (I und II in Abb. 2) gebildet, die abwechselnd entlang der

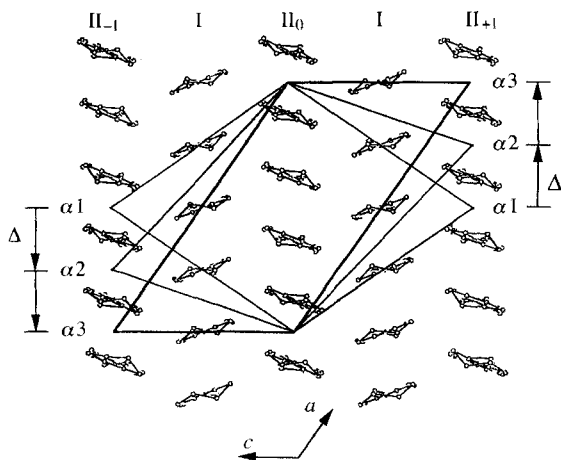


Abb. 2. Struktur der organischen Schicht in der *ac*-Ebene, die den  $\alpha$ -Packungstyp und die Strukturbeziehungen zwischen dieser  $\alpha$ -Phase ( $\alpha_3$ ) und den beiden verwandten Phasen ( $\alpha_1$  und  $\alpha_2$ ) zeigt.

[101]- bzw.  $[\bar{1}01]$ -Richtung verlaufen. In der  $\alpha_3$ -Phase liegen drei kristallographisch unabhängige Moleküle A, B und C vor. Die Ketten vom Typ I sind aus alternierenden B- und C-Molekülen aufgebaut, die ekliptisch zueinander angeordnet sind, wobei die S-S-Abstände in der ET-Kette 4.02 Å betragen. Dagegen bestehen die Ketten vom Typ II aus zickzackförmig angeordneten A-Molekülen, deren S-S-Abstände in und zwischen den Dimeren ähnlich sind (3.79 bzw. 3.90 Å). Jedes Dimer ist um 3.12 Å entlang der [010]-Richtung (also der Richtung der zentralen C=C-Bindung) verschoben, so daß sechs S-Atome auf Deckung mit jenen des benachbarten Dimers stehen. Die kürzesten S-S-Abstände zwischen den Ketten sind mit 3.41(2)–3.55(2) Å deutlich kürzer als jene innerhalb der Ketten, was den zweidimensionalen Charakter der Packung betont. Die ET-Moleküle sind gegenüber der Achse der Ketten gekippt, so daß sich zwischen den ET-Molekülen benachbarter Ketten Diederwinkel von etwa

49° ergeben (in den anderen beiden  $\alpha$ -Phasen betragen diese Winkel etwa 46°). Zwischen den drei  $\alpha$ -Modifikationen besteht eine Strukturbeziehung: Beginnend mit der  $\alpha_1$ -Struktur führen die Verschiebungen der Ketten vom Typ II ( $\text{II}_{+1}$  und  $\text{II}_{-1}$ ) in entgegengesetzte Richtungen bezüglich der mittleren Kette ( $\text{II}_0$ ) zur  $\alpha_{1+1}$ -Struktur (Abb. 2). Diese Verschiebungen erfolgen in der [101]-Richtung und betragen etwa 4 Å (dies entspricht dem ET-ET-Abstand innerhalb der Stapel). Diese Verschiebungen werden von den entsprechenden Verschiebungen im anorganischen Untergitter begleitet, die die Verkürzung des Abstands zwischen den endständigen Sauerstoffatomen (Ot und Ot' in Abb. 3) von benachbarten Keggin-Einheiten bewirken. Somit nehmen die Ot-Ot'-Abstände von 7.95 Å in  $\alpha_1$  auf 3.70 Å in  $\alpha_2$  und auf 0 Å in  $\alpha_3$ , in der benachbarte Keggin-Anionen über eine Sauerstoffbrücke (O12) verbunden sind, ab.

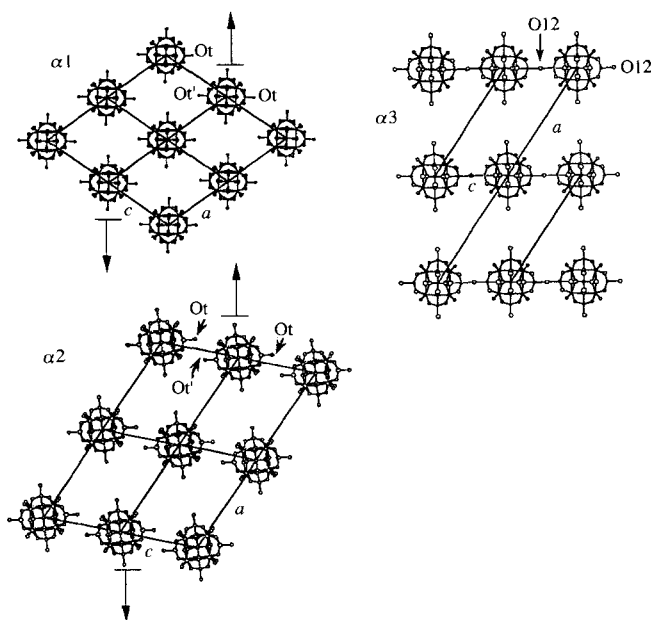


Abb. 3. Struktur des anorganischen Untergitters in der *ac*-Ebene für die drei  $\alpha$ -Phasen.

Die Eigenschaften dieses neuen Salzes sind auch im Hinblick auf die Verwendung von Polyoxometallaten als anorganische Komponenten von organisch-anorganischen Hybridmaterialien mit bemerkenswerten Festkörper-Eigenschaften von Interesse. Tatsächlich ergab die vorläufige physikalische Charakterisierung<sup>[19]</sup>, daß die Verbindung ein magnetischer Halbleiter ( $\sigma \approx 0.1 \text{ Scm}^{-1}$  bei Raumtemperatur) mit schwachen, antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen und dem organischen Spingitter ist<sup>[20]</sup>. In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, daß **1** die erste Verbindung einer großen Klasse von Materialien ist, die aus monosubstituierten Keggin-Anionen und dem organischen Radikal ET gebildet werden; die Keggin-Anionen weisen auf ihrer Oberfläche lokalisierte magnetische Momente auf, die ET-Moleküle enthalten delokalisierte Elektronen. Die vollständige strukturelle und physikalische Charakterisierung dieser Klasse von Radikalsalzen ist derzeit in Arbeit.

#### Experimentelles

$[\text{PM}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{30}]$ : Alle monosubstituierten Keggin-Polyoxometallate  $[\text{PM}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{30}]$  wurden gemäß der folgenden Methode hergestellt: Zu einer Lösung von  $\text{Na}_5\text{H}[\text{PW}_9\text{O}_{34}] \cdot 19\text{H}_2\text{O}$  [21] (3.6 mmol) in 100 mL Wasser wurden 2 mL Eisessig und etwa ein zweifacher Überschuß an Übergangsmetall-Salz (Ace-

tat, Nitrat oder Sulfat) als Festkörper gegeben. Der pH-Wert dieser Lösungen wurde, wenn nötig, mit kleineren Mengen Eisessig auf etwa 5 eingestellt. Die farbigen Lösungen wurden mindestens zwei Stunden am Rückfluß erhitzt, danach heiß durch Papier filtriert. Ein Überschuß an festem  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  wurde zur Lösung unter Rühren gegeben, woraufhin sofort ein farbiger Niederschlag ausfiel, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wurde. Diese Festkörper wurden aus Acetonitril umkristallisiert und bei Raumtemperatur kristallisiert. Nach etwa zwei Tagen wurden die gut ausgebildeten, polyederförmigen Einkristalle isoliert und an Luft getrocknet. Die Anwesenheit des Anions und des  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ -Ions wurde durch Röntgen-Einkristalluntersuchungen und durch IR-Spektren, die für alle Verbindungen sehr ähnlich waren, bestätigt.

1: Einkristalle von **1** wurden durch elektrochemische Oxidation von ET ( $2.5 \times 10^{-3}$  M in einer Mischung aus wasserhaltigem  $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}/\text{CH}_3\text{CN}$  1:1) in Gegenwart des  $\text{Bu}_4\text{N}$ -Salzes des Polyoxoanions ( $3 \times 10^{-3}$  M in einer Mischung aus wasserhaltigem  $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}/\text{CH}_3\text{CN}$  1:1) erhalten. Die Oxidation wurde in einer U-förmigen Zelle mit Pt-Elektroden (1 mm Durchmesser), die durch eine Glasfritte getrennt waren, durchgeführt. Die Stromstärke wurde auf 0,6  $\mu\text{A}$  festgelegt und nach zwei Wochen auf 1,25  $\mu\text{A}$  erhöht. Nach fünf Wochen wurden die glänzenden schwarzen Kristalle von **1** vorsichtig isoliert, mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  gewaschen und an Luft getrocknet. Die Reinheit der Einkristalle wurde durch chemische Analyse überprüft; diese ergab ein Mn/W-Verhältnis von 1:11.

Eingegangen am 3. Januar,  
veränderte Fassung am 18. März 1995 [Z 7602]

**Stichworte:** Festkörperstrukturen · Fulvalene · Keggin-Anionen · Polyoxometallate

- [1] a) M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, 1983; b) M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* 1991, 103, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 34.
- [2] *Polyoxometalates: from Platonic Solids to Anti-retroviral activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, 1994.
- [3] a) J. F. Keggin, *Nature* 1933, 131, 908; b) *Proc. R. Soc. London, A* 1934, 144, 75.
- [4] a) P. Souchay, *Ann. Chim.* 1945, 20, 73; b) J. Fuchs, A. Thiele, R. Palm, *Z. Naturforsch. B* 1981, 36, 544.
- [5] a) L. C. W. Baker, V. S. Baker, K. Eriks, M. T. Pope, M. Shibata, O. W. Rollins, J. H. Fang, L. L. Koh, *J. Am. Chem. Soc.* 1966, 88, 2329; b) C. Tourné, G. Tourné, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, 4, 1124; c) T. J. R. Weakley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 341; d) F. Zonneville, C. M. Tourné, G. M. Tourné, *Inorg. Chem.* 1982, 21, 2742; *ibid.* 1982, 21, 2750; e) T. J. R. Weakley, *Acta Crystallogr. Sect. C* 1984, 40, 16.
- [6] C. J. Gómez-García, E. Coronado, P. Gómez-Romero, N. Casañ-Pasor, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 89.
- [7] a) Q. Lun-yu, Z. Bao-jian, P. Jun, L. Jing-fu, *Transition Met. Chem. (London)* 1988, 13, 183; b) P. Jun, Q. Lun-yu, C. Ya-guang, *Inorg. Chim. Acta* 1991, 183, 157; c) L. Jingfu, F. Ortega, P. Sethuraman, D. E. Katsoulis, C. E. Costello, M. T. Pope, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1992, 1901; d) K. Wassermann, H. J. Lunk, *Acta Crystallogr. Sect. C* 1994, 50, 348.
- [8] V. N. Molchanov, I. C. Tatjanina, E. A. Torchenkova, L. P. Kazansky, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 93.
- [9] T. Yamase, H. Naruke, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1991, 285.
- [10] Wir haben die Kette  $(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\}_2)^{16-}$  erhalten, bei der das Poly-anion  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$  durch zwei  $\text{Co}^{2+}$ -Atome verbunden ist. C. Giménez-Saiz, J. R. Galán-Mascarós, S. Triki, E. Coronado, L. Ouahab, *Inorg. Chem.* 1995, 34, 524.
- [11] Wir haben kürzlich erfahren, daß T. J. R. Weakley und H. T. Evans für die  $\text{Et}_3\text{NH}^+$ -Salze der Anionen  $\text{PCoW}_{11}$  und  $\text{AsCoW}_{11}$  polymere Strukturen ermittelt haben. Die Präzision der Strukturbestimmung ist in diesen Fällen aber durch eine erhebliche Fehlordnung der  $\text{Et}_3\text{NH}^+$ -Ionen und  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle sowie auch durch partielle Fehlordnung der W- und Co-Atome, die an den Brücken beteiligt sind, vermindert (persönliche Mitteilung).
- [12] a) Siehe E. Coronado, C. J. Gómez-García in Lit. [2]; b) E. Coronado, C. J. Gómez-García, *Comments Inorg. Chem.*, im Druck.
- [13] Kristalldaten:  $(\text{ET})_8[\text{PMnW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : glänzend schwarzer, prismatischer Kristall:  $0.15 \times 0.15 \times 0.35$  mm<sup>3</sup>;  $M = 5845.77$ , monoklin,  $I2/m$ ,  $a = 19.927(5)$ ,  $b = 43.384(7)$ ,  $c = 11.199(5)$  Å,  $\beta = 123.06(3)^\circ$ ,  $V = 8114$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.392$  g cm<sup>-3</sup>;  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069$  Å),  $\mu = 88.71$  cm<sup>-1</sup>. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden und sukzessiven Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Die Verfeinerung von 309 Variablen mit anisotropen thermischen Parametern (für Z-, W- und P-Atome) ergab  $R(F) = 0.046$  und  $R_w(F) = 0.064$  unter Nutzung von 3165 absorptionskorrigierten Reflexen mit  $I \geq 5\sigma(I)$ . Auf zwei Metallplätzen wurde eine statistische Fehlordnung von Mn- und W-Atomen festgestellt. Die Verfeinerung der Besetzungsfaktoren konvergierte bei einem Wert von 0.5. Es wurde dann ein fiktives Atom Z in die Verfeinerung eingeführt, dessen Streubeitrag zu jeweils 50% aus jenen des Mn und des W zusammengesetzt wurde. Diese Fehlordnung wurde auch beobachtet, wenn die Verfeinerungen in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe  $Im$  durchgeführt wurden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58931 angefordert werden.
- [14] a) A. Davidon, K. Boubekeur, A. Pénicaud, P. Auban, C. Lenoir, P. Batail, G. Hervé, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1373; b) C. J. Gómez-García, L. Ouahab, C. Giménez-Saiz, S. Triki, E. Coronado, P. Delhaes, *Angew. Chem.* 1994, 106, 234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 223; c) C. J. Gómez-García, C. Giménez-Saiz, S. Triki, E. Coronado, P. Le Magueuez, L. Ouahab, L. Ducasse, C. Sourisseau, P. Delhaes, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [15] J. M. Williams, J. R. Ferraro, R. J. Thorn, K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, M. H. Whangbo, *Organic Superconductors. Synthesis, Structure, Properties and Theory* (Hrsg.: R. N. Grimes), Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, USA, 1992.
- [16] Diese teilweise Fehlordnung wird nicht durch das Symmetriezentrum der Raumgruppe  $I2/m$  verursacht. Tatsächlich bleibt sie bei der Verfeinerung in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe  $Im$ , in der die zwei Metallplätze nicht äquivalent sind, erhalten.
- [17] H. T. Evans, Jr., *Perspect. Struct. Chem.* 1971, 4, 1.
- [18] Der Unterschied zwischen dem Mangan-Undecawolframato-Komplex und den anderen Keggin-Polyanionen wird nur in den festen Radikal-Salzen festgestellt. In den Vorstufen, den Tetrabutylammonium( $\text{TBA}^+$ )-Salzen dieser Polyanionen, liegen die substituierten Keggin-Anionen von Mangan ebenso wie die anderen Verbindungen der Reihe  $\text{XMW}_{11}$  in Form diskreter Einheiten vor. Alle diese  $\text{TBA}^+$ -Salze sind isostrukturell und haben ein kubisches Gitter mit  $a = 17.6$ – $17.7$  Å. Wahrscheinlich liegen die Polyanionen in den nichtwäßrigen Lösungen ebenfalls als diskrete Spezies vor; der Mn-Komplex polymerisiert erst, wenn sich das Gitter ausbildet.
- [19] E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, C. J. Gómez-García, S. Triki, P. Delhaes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, im Druck.
- [20] Das magnetische Moment von ( $6.6 \mu_B$  bei 300 K) nimmt beim Abkühlen etwas ab und erreicht bei tiefen Temperaturen den Wert des isolierten  $\text{Mn}^{II}$ -Ions ( $4.92 \mu_B$  bei 6 K). Diese Ergebnisse unterstützen die Annahme einer geordneten Mn-O-W-Sequenz in der Kette, da keine magnetischen Mn-Mn-Wechselwirkungen festgestellt werden, Mn-O-Mn-Brücken mithin nicht auftreten. Unterhalb von 6 K kreuzt der Verlauf des magnetischen Moments des  $(\text{ET})_8[\text{PMnW}_{11}]$ -Radikalsalzes die Kurve des  $\text{TBA}[\text{PMnW}_{11}]$ -Keggin-Salzes, was auf sehr schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den beiden Untergittern hindeutet.
- [21] R. G. Finke, M. W. Droge, P. J. Domaille, *Inorg. Chem.* 1987, 26, 3886.

## [WL(NO)(O)(CH<sub>3</sub>)] – ein ungewöhnlicher Nitrosylwolfram-Komplex\*\*

Jochen Böhmer, Karl Wieghardt\* und Bernhard Nuber

Kürzlich haben wir über den ersten einkernigen Nitrosyl-(oxo)molybdän(II)-Komplex,  $[\text{MoL}(\text{NO})(\text{O})(\text{OH})]$  ( $L = 1,4,7$ -Triisopropyl-1,4,7-triazacyclononan), berichtet<sup>[1]</sup>, der den starken  $\pi$ -Acceptorliganden NO und den starken  $\pi$ -Donorliganden  $\text{O}^{2-}$  in *cis*-Stellung an dasselbe Metall-Ion gebunden enthält. Dieser 18e-Komplex gehört zum Verbindungstyp  $\{\text{M}-\text{NO}\}^4$ , die terminale  $\text{Mo}=\text{O}$ - und die  $\text{Mo}=\text{NO}$ -Bindungen sind sehr kurz und haben beide Doppelbindungscharakter. Ein synergistisches Bindungsmodell wurde beschrieben, in dem die leeren  $\pi^*$ -Orbitale des Nitrosylliganden durch Elektronendichte aus den gefüllten p-Orbitalen des Oxoliganden besetzt werden, wodurch die N-O-Bindung geschwächt wird<sup>[1]</sup>. Wir berichten hier über eine ungewöhnliche metallorganische Variante dieser neuen Verbindungsklasse<sup>[2]</sup>.

Die Nitrosylierung von  $[\text{WL}(\text{CO})_3]^{[3]}$  mit  $\text{NaNO}_2$  und konzentrierter HCl in Methanol ergibt nach Zugabe von  $\text{KPF}_6$  gelbe, luftstabile Kristalle von  $[\text{WL}(\text{NO})(\text{CO})_2]\text{PF}_6$  **1**. Wird **1** in wasserfreiem THF unter anaeroben Bedingungen mit  $\text{LiAlH}_4$  reduziert (Schema 1), so entsteht eine blaue Lösung, aus der

[\*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dr. J. Böhmer  
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie  
Stiftstraße 34–36, D-45470 Mülheim an der Ruhr  
Telefax: Int. + 208/3063951

Dr. B. Nuber  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.